



TÓPICOS EM QUÍMICA INORGÂNICA

Profa. Sílvia Dias

TÓPICOS DA DISCIPLINA

- 1) Compostos organometálicos
- 2) Bioinorgânica
- 3) Mecanismos de reações inorgânicas

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.

INTRODUÇÃO

É um ramo velho e novo da química.

velho: 1^o composto organometálico preparado há 260 anos.

novo: há 75 anos foi reconhecido como ramo da química.

É a disciplina que lida com compostos que contêm ao menos uma ligação direta metal-carbono (definição antiga).

DEFINIÇÃO DO PERIÓDICO “ORGANOMETALLICS”

Composto no qual existe uma interação ligante (iônica ou covalente, localizada ou deslocalizada) entre um ou mais átomos de C de um grupo ou molécula orgânica e um átomo metálico (ou átomos) dos elementos representativos, transição, lantanídeos ou actinídeos. Seguindo a longa tradição, derivados orgânicos dos metalóides (B, Si, Ge, As e Te) serão incluídos nesta definição.

<https://pubs.acs.org/journal/orgnd7>

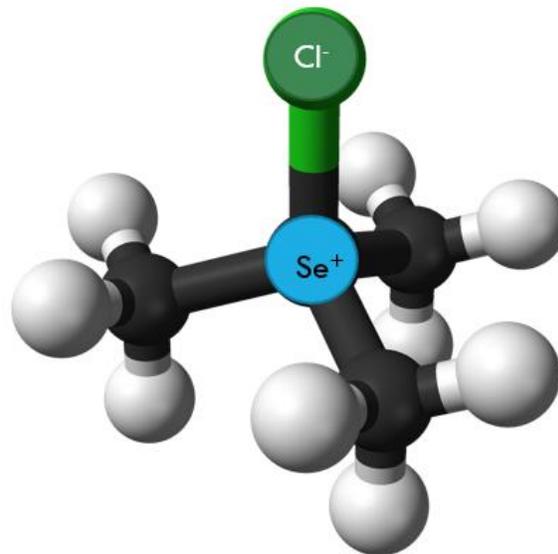
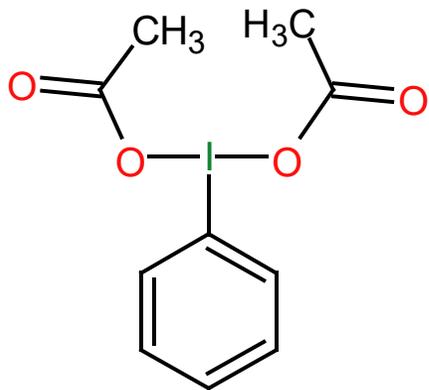
Uma outra inclusão na definição de compostos organometálicos indica que o elemento inorgânico envolvido possui eletronegatividade menor que o carbono (2.55).

Os derivados orgânicos dos elementos mais eletronegativos tais como, F (4.00), O (3.47), Cl (3.16), N (3.04) e Br (2.96) são considerados como partes da química orgânica, embora os termos “organofluor”, “organocloro” sejam comuns.

S (2.58), Se (2.85) e I (2.66) possuem uma química orgânica extensiva, com eletronegatividades próximas ao C.

Geralmente, se esses elementos (S^{2-} , Se^{2-} e I^-) estão em estados de oxidação negativos, seus derivados orgânicos são considerados compostos orgânicos.

No entanto, derivados orgânicos contendo esses elementos em estados de oxidação positivos (e.g., $(CH_3)_3SeCl$, $C_6H_5I(O_2CCH_3)_2$) são virtualmente compostos metalóides.

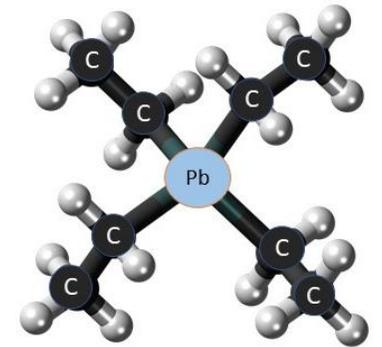
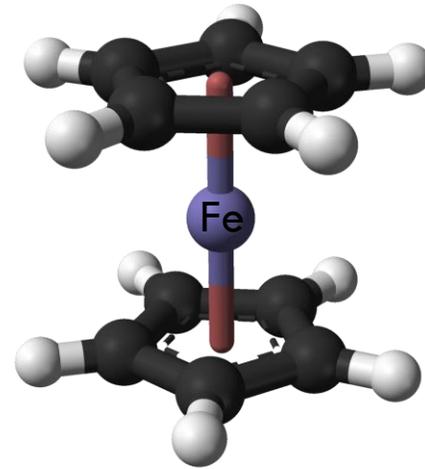


Esta ligação pode ser:

covalente: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

π -dativa: $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$

iônica: $\text{Na}^+\text{C}_2\text{H}_5^-$

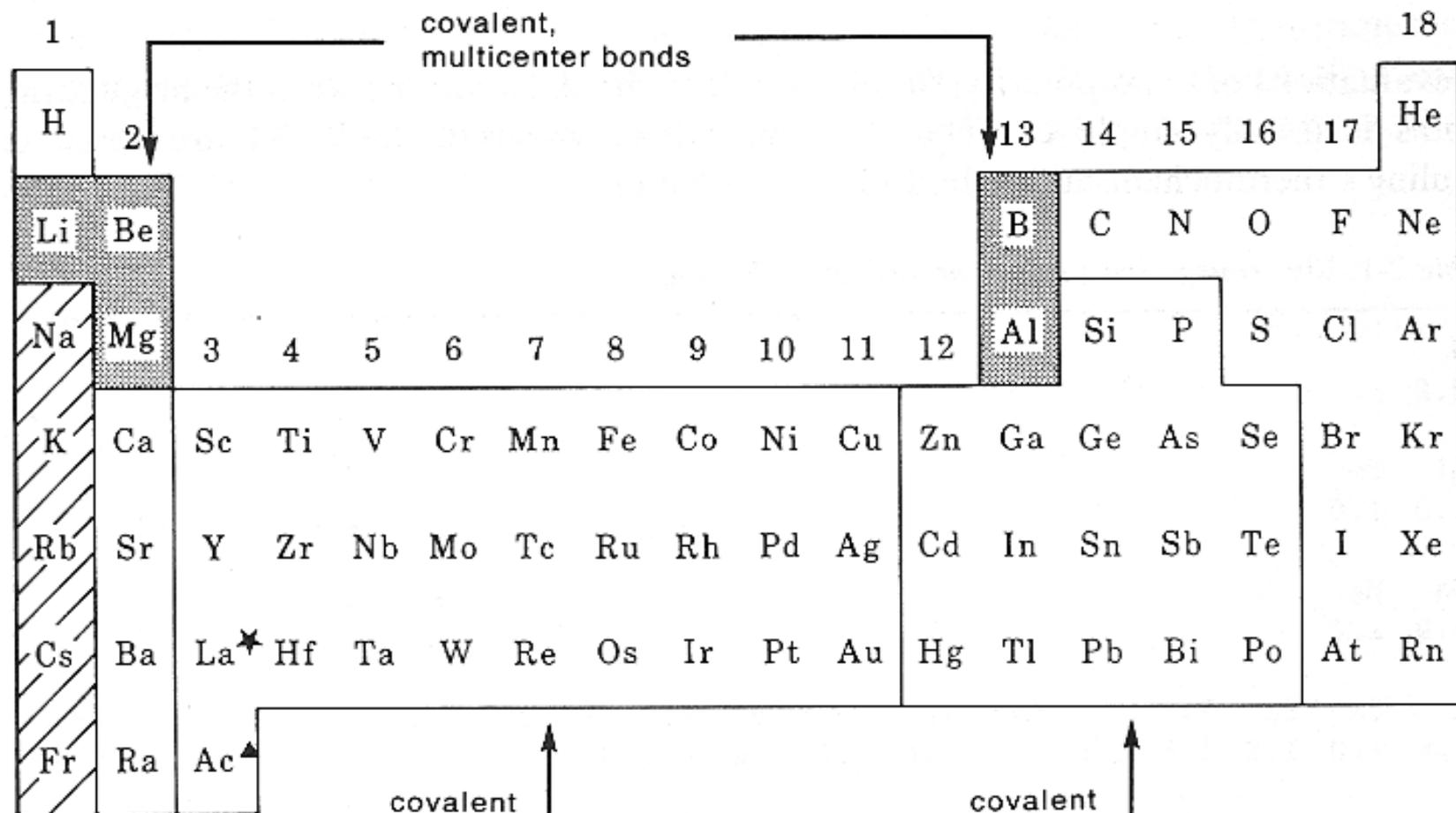


Similaridades entre os compostos de hidrogênio e os alquilas dos elementos representativos (covalente/iônico).

Em parte se deve a eletronegatividade similar do H e do C o que resulta em forças e polaridades das ligações similares (Pauling: H = 2,2; C = 2,5).

A química dos organometálicos engloba os derivados orgânicos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, os metais de não-transição (representativos dos grupos III-V), metais de transição (elementos do bloco d, lantanídeos e actinídeos) e alguns não-metais (ou metalóides) tais como B, Si, Sb e Te.

Em geral, a química dos compostos organometálicos representativos é governada pelo grupo a que o metal pertence, enquanto que para elementos de transição, o que domina é a natureza do ligante.



↑
ionic

↑
covalent
M-C σ -bonds
as well as M-C π -bonds

↑
covalent
mainly E-C σ -bonds
rarely E-C π -bonds

★ Lanthanoids
▲ Actinoids

M-C bond predominantly

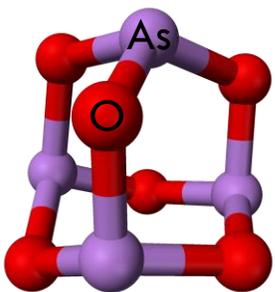
ionic
covalent

DESIGNAÇÃO DAS LIGAÇÕES DOS TIPOS σ , π , δ

Overlap	Number of nodal Planes including the Bond Axis	Bond Type	Example
	0	σ	$\text{B}-\text{CH}_3$
	1	π	$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CR}_2$
	2	δ	$[\text{R}_4\text{Re}\equiv\text{ReR}_4]^{2-}$

DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO E TENDÊNCIAS ATUAIS NA QUÍMICA DE ORGANOMETÁLICOS

(1760) O berço da química organometálica foi uma farmácia militar em Paris. Cadet trabalhava com tintas a base de sais de Co. Em suas preparações, ele usava minerais de Co que continham As:



$\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{CH}_3\text{COOK} \rightarrow$ líquido fulmegante de Cadet: cacodyloxide (derivado do grupo dimetilarsênico). O produto era de fato uma mistura de tetrametildiarsina ($\text{Me}_2\text{As}-\text{AsMe}_2$) e o óxido de dimetilarsenoso ($(\text{Me}_2\text{As})_2\text{O}$).

(1827) Síntese do sal de Zeise: $\text{Na}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$, 1° complexo com olefina e nascimento da química organometálica de transição.

(1840) Bunsen continua os estudos dos cacodil compostos, nomeados por ele de “alcarsinas”. A fraqueza das ligações As-As nas moléculas do tipo $\text{R}_2\text{As}-\text{AsR}_2$ gera uma série de derivados como o $(\text{CH}_3)_2\text{AsCN}$ cujo sabor foi testado por Bunsen.

O nome “cacodil” foi dado por causa do odor podre.

SÍNTESE DO SAL DE ZEISE

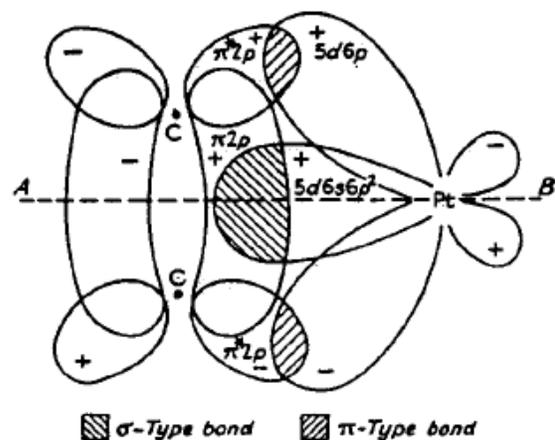


Figure 1. Orbitals used in the combination of ethylene and platinum (from ref 15; reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry).

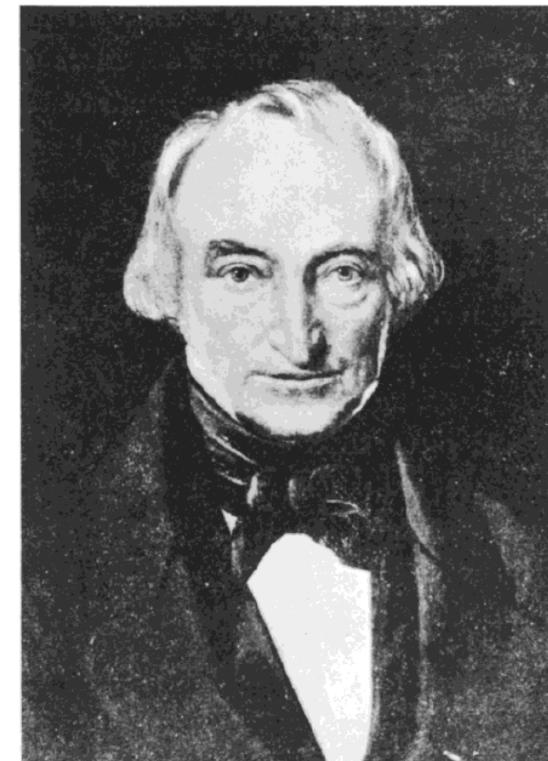


Figure 5. William Christopher Zeise (by permission, Edgar Fahs Smith Collection, University of Pennsylvania).

Seyferth, D. *Organometallics* 20 (2001) 2-6.

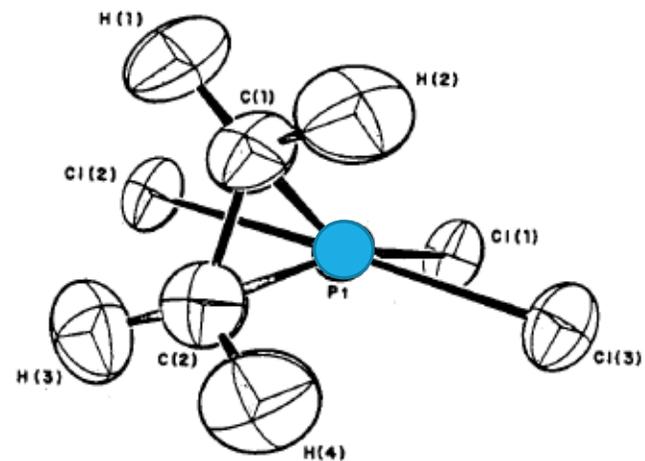


Figure 3. Molecular geometry of the Zeise anion, $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$ (from ref 18).

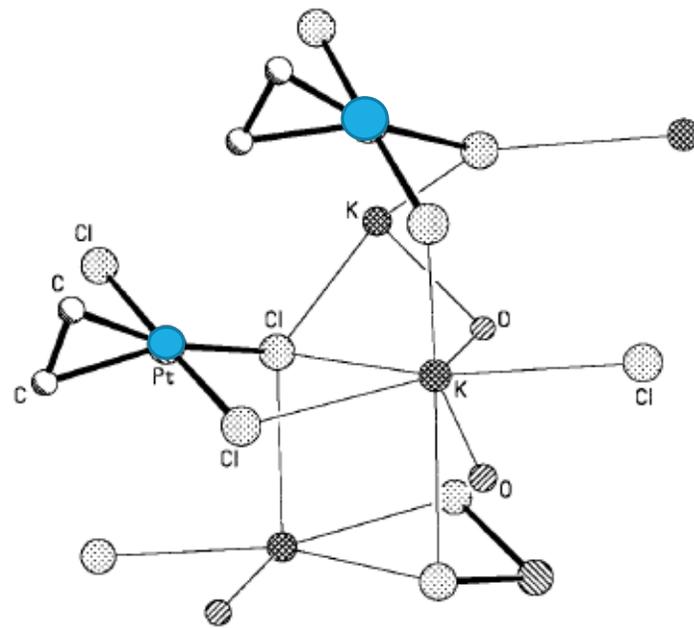
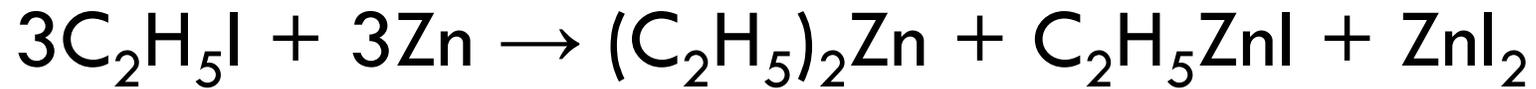


Figure 4. Structure of Zeise's salt, $K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$.

(1849) Frankland tenta a preparação de um “radical etila”:



(1849/50) Síntese de compostos alquilzinco e a preparação de derivados orgânicos de Hg, Sn, Sb, Pb, Cd, Al, Mg e outros elementos representativos (até 1870) → ligações covalentes σ (M-C).

Ele também desenvolveu o uso de reagentes de organozinco na síntese orgânica e introduziu o termo “organometálico” no vocabulário da química e usou suas propriedades quando formulou sua teoria de valência.

(1863) Friedel and Crafts preparam vários organoclorosilanos R_nSiCl_{4-n} a partir da reação de $SiCl_4$ com ZnR_2 .

(1868) Schutzenberger obtém $[Pt(CO)Cl_2]_2$, primeira carbonila metálica.

(1890) Mond: $Ni(CO)_4$ usado em processo comercial para refino de Ni; Fundador da ICI (Imperial Chemical Industries). Causa: rápida corrosão de válvulas de Ni usadas no processo industrial Solvay.

The Mond Process

Nickel carbonyl, a gas formed from carbon monoxide and metallic nickel.

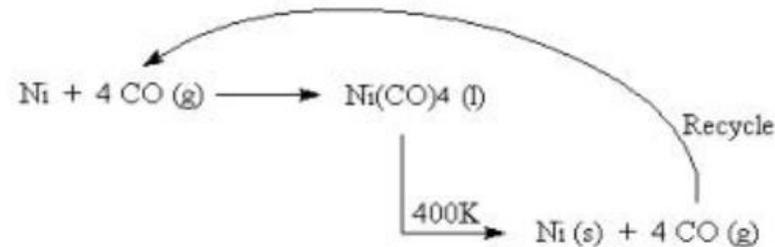


Scientific Serendipity

In 1890 Ludwig Mond, was investigating the rapid corrosion of nickel valves used in apparatus for the **Solvay process***, and discovered $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

In contrast to many nickel compounds which are usually green solids, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ is a colourless, volatile, toxic liquid with a very "organic character".

He used it as the basis of a method to purify nickel, called the "**Mond process**".



Ni reacts with CO (leaving the impurities behind), to form $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

The $\text{Ni}(\text{CO})_4$ is passed through a tower filled with nickel pellets at a high velocity and 400 K.
Pure Ni plates out on the pellets.

* A commercial process for the manufacture of Na_2CO_3 . NH_3 and CO_2 are passed into a sat'd $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ solution to form soluble $(\text{NH}_4)(\text{HCO}_3)$, which reacts with the NaCl to form soluble NH_4Cl and solid NaHCO_3 if the reactor temperature is maintained below 15°C . The NaHCO_3 is filtered off and heated to produce Na_2CO_3 .

(1899) Barbier substituiu Mg por Zn em reações com iodetos de alquila, o que foi mais explorado pelo estudante de Barbier, Grignard (Prêmio Nobel 1912). Embora menos sensível que ZnR_2 , $RMgX$ é um reagente de transferência de grupo alquila muito mais potente.

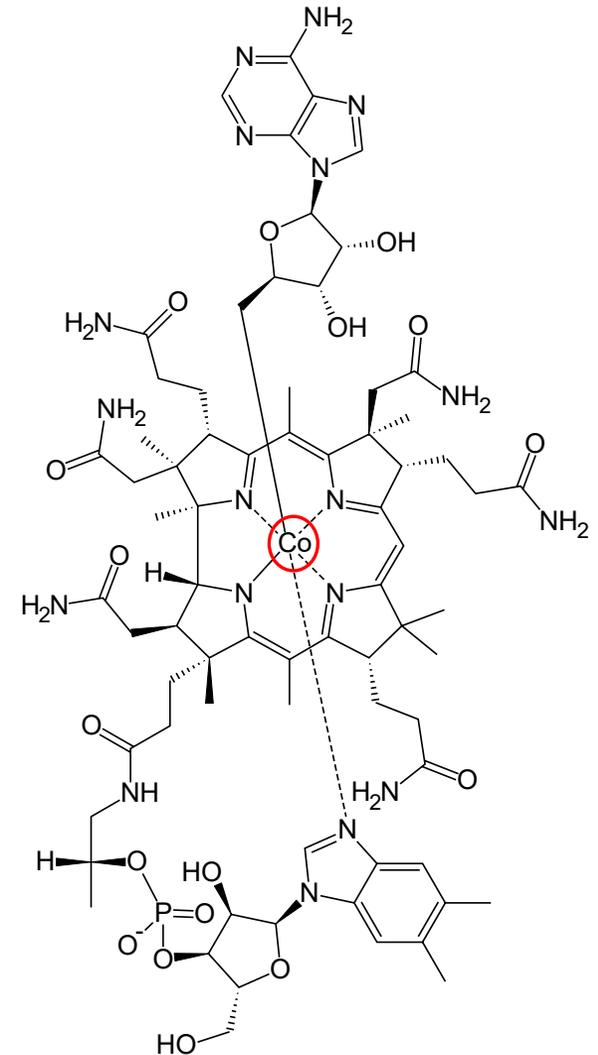
(1870-1950): investigação de derivados σ não-transição (síntese e aplicações como reagentes em preparações orgânicas). Grignard, Schlenk, Kipping, Gilman, Ziegler, Rochow, Nesmeyanov. Uso de tetraetilchumbo como aditivo da gasolina; silicones; carbonilas metálicas; alquilalumínios como intermediários em síntese de polímeros.

(1953-1961) Química Bio-organometálica:
estabelecimento da estrutura cristalina por DRX
da coenzima da vitamina B₁₂ (Nobel 1964 para
Dorothy Crowfoot Hodgkin).

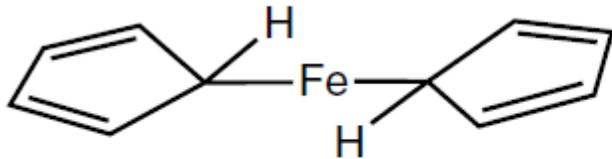
(1961-1972) Woodward: síntese total

(70 etapas)

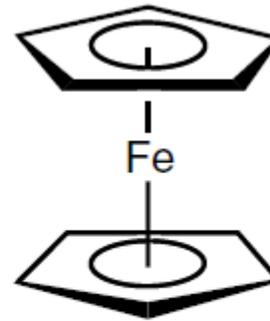
99 co-workers



(1951) Keally, Pauson and Miller reportaram um pó laranja estável que se formava quando passavam ciclopentadieno em tubos de ferro.



FeCp₂ : erroneous σ structure
Pauson, 1951



π -sandwich structure of ferrocene
Wilkinson and Fischer, 1952

$\mu = 0$ e somente um tipo de ν (C-H).

(1973) Prêmio Nobel para Fisher e Wilkinson sobre compostos organometálicos sanduiches.

(1955) Ziegler e Natta descobriram a polimerização de olefinas catalisada por titânio solúvel e compostos de alumínio (Prêmio Nobel em 1963). Eles também realizaram a polimerização estereoespecífica de propileno.

(Prêmio Nobel em 1976) Lipscomb: esclarecimentos experimentais e teóricos sobre estruturas e ligações de boranos;

(Prêmio Nobel em 1979) Brown e Wittig: aplicação de organoboranos e metilenofosforanos em síntese orgânica;

(Prêmio Nobel em 1981) Hoffmann e Fukui: conceitos semi-empíricos de OM de estrutura e reatividade de moléculas orgânicas, inorgânicas e organometálicas, analogia isolobal.

QUÍMICA ORGANOMETÁLICA INDUSTRIAL

- Ziegler-Natta (compostos de organo alumínio e titânio) para polimerização de olefinas.
- organosilício (polímeros de silicone e fluidos).
- tetraetil- e tetrametilchumbo como aditivos antidetonantes para gasolina.
- biocidas de organoestanho e polímeros estabilizadores.

Produção de Compostos Organometálicos:

1. Silicones: 700 000 ton/ano (2016: 7200 mil ton/ano)
2. Alquil-chumbo: 600 000 ton/ano (declínio); 2016: uso Argélia, Yemen e Iraç.
3. Organo-Al: 50 000 ton/ano
4. Organo-Sn: 35 000 ton/ano
5. Organo-Li: 900 ton/ano

Produção de intermediários orgânicos e polímeros via catálise organometálica:

1. Polipropileno: $7,7 \times 10^6$ ton/ano (Ti e Zr)
2. “produtos oxo”: $5,0 \times 10^6$ ton/ano (Co e Rh)
3. Acetaldeído: $2,2 \times 10^6$ ton/ano (Pd)
4. Ácido acético: $1,0 \times 10^6$ ton/ano (Rh)

Hoje em dia o polipropileno é o terceiro termoplástico mais vendido no mundo (abaixo do polietileno de baixa densidade e do PVC), representando vendas físicas em torno de 17 milhões ton/ano com um valor superior a US\$ 11 bilhões/ano .

O acetaldeído é produzido diretamente da oxidação do eteno catalisado por paládio pelo processo Wacker Chemie. A produção mundial desse produto é em torno de 3 milhões ton/ano. Cerca de 85 % do acetaldeído produzido é usado para obter ácido acético e seus derivados (principalmente anidrido acético e acetato de etila).