



# COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Profa. Sílvia Dias

# BIBLIOGRAFIA

- 1) Elschenbroich, C. H., Salzer, A.; “Organometallics. A Introduction”, VCH, New York, 1992.
- 2) Haiduc, I., Zuckerman, J. J.; “Basic Organometallic Chemistry”, WdeG, New York, 1985.
- 3) Crabtree, R.H. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 5th edition, Wiley, 2009.
- 4) Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L.; “Inorganic Chemistry”, 4th edition, Harper Collins College Publishers, 1993.

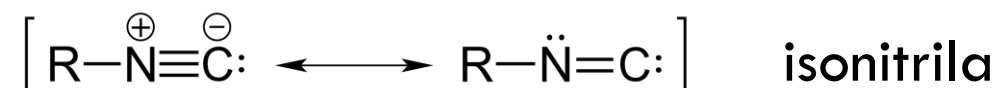
Há uma grande variedade na química organometálica dos metais de transição (MT). Principais **fatores**:

Diversas possibilidades para a formação de ligações metal-carbono. Para os elementos representativos é raro usar os orbitais  $nd$  em adição aos orbitais  $ns$  e  $np$  nas ligações químicas.

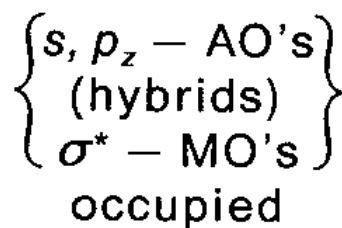
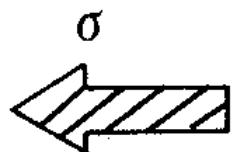
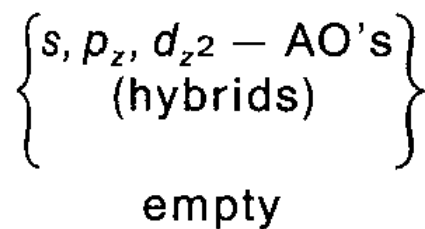
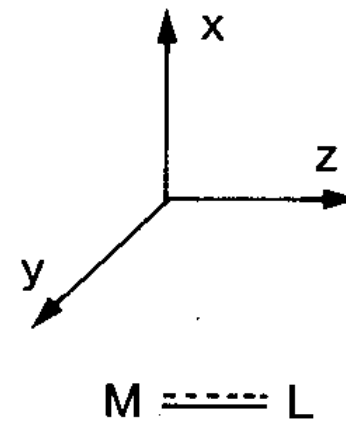
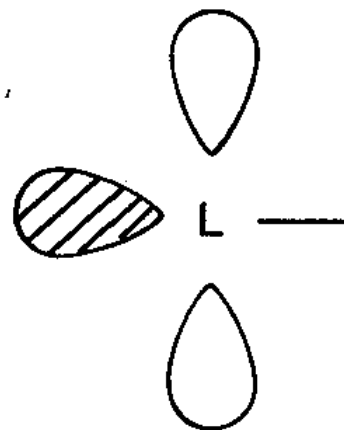
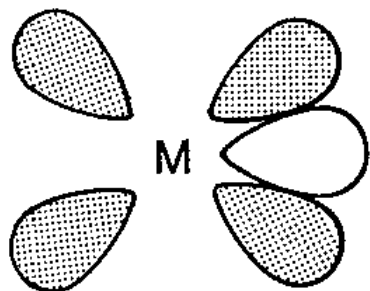
M.T.  $\Rightarrow$   $(n-1)d$ ,  $ns$ ,  $np$  orbitais de valência.

A ocupação parcial destes orbitais faz com que os MT apresentem propriedades elétron-doador e elétron-aceptor  $\Rightarrow$  sinergismo  $\sigma$ -doador/ $\pi$ -aceptor.

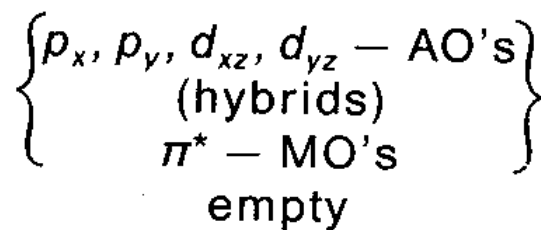
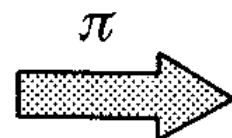
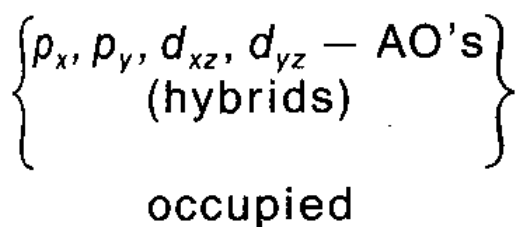
**Ligantes** com propriedades doador-aceptor tais como **CO**, **isonitrilas**, **carbenos**, **olefinas** e **arenos** permitem considerável variação da ordem de ligação M-L.



# Interactions\*:



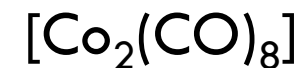
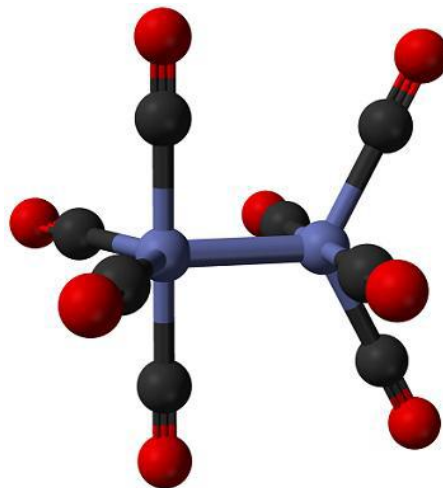
“bonding”



“backbonding”

Além disso, é possível a formação de ligações múltiplas metal-metal com ou sem ligantes pontes adicionais (clusters) e o metal passa a ter a habilidade de mudar seu número de coordenação (juntamente com a reatividade da ligação  $\sigma$  M-C  $\Rightarrow$  Catálise organometálica.

Os compostos organometálicos de metais de transição são geralmente neutros e solúveis em solventes orgânicos.



# A REGRA DOS 18 ELÉTRONS DE VALÊNCIA

A regra dos 18 elétrons de valência (Sidgwick, 1927) está baseada no formalismo das ligação de valência com ligações localizada  $M-L$ . Esta afirma que organometálicos de MT termodinamicamente estáveis são formados quando a soma dos elétrons  $d$  do  $M$  mais os elétrons doados pelo ligante é igual a 18 (próximo gás nobre em relação ao metal  $\Rightarrow$  “Regra do gás nobre”). Esta regra nos ajuda a decidir se um dado complexo organometálico de metal de transição tem probabilidade de ser estável.

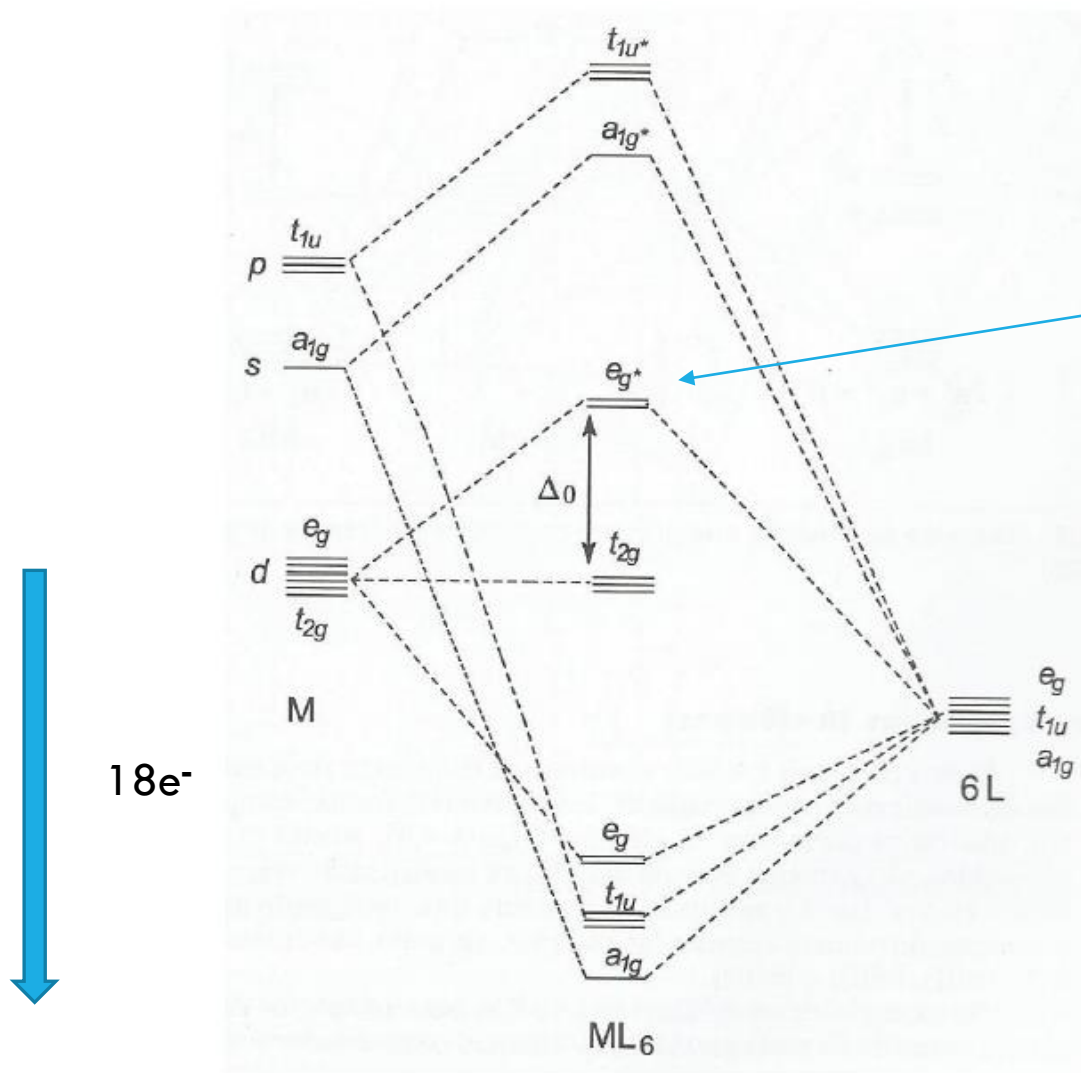
A regra dos 18 elétrons se aplica para complexos de metais de transição de baixa valência.

# CONVENÇÕES:

A distribuição intramolecular de elétrons tem que assegurar que a **carga total do complexo permanece inalterada**.

O metal possui **1 orbital  $s$ , 3 $p$  e 5 $d$** . Se eles forem usados para ligações ou permanecem não ligantes, nós ainda possuímos **9 orbitais no complexo** e assim necessitamos de **18 elétrons para preenchê-los**.

O diagrama a seguir mostra que **18 elétrons preenchem orbitais moleculares até o nível  $d\pi$**  e deixa os orbitais  **$d\sigma$  vazios**. Esta configuração é análoga à apresentada pelos elementos do grupo 18.



A partir de 18e<sup>-</sup> o complexo começa a preencher orbitais moleculares anti-ligantes.

Diagrama de níveis de energia para complexos octaédricos.



Uma avaliação de exemplos a seguir mostra como as carbonilas do 1º período seguem a regra dos 18 elétrons:

Cada metal contribui com o mesmo número de elétrons do seu grupo, cada CO contribui com 2 elétrons do seu par isolado.

Qualquer retro-ligação  $\pi$  não faz diferença para a contagem de elétrons do metal. No átomo do metal livre, este tem um orbital atômico para cada par de elétrons  $d\pi$  que este venha a usar para retro-ligação; no complexo ele ainda tem um orbital molecular preenchido, agora deslocalizado sobre o metal e o ligante.

Fatores estéricos e eletrônicos ocasionam uma não obediência da regra dos 18 elétrons por alguns complexos.

Nos casos em que começamos com  $n^\circ$  ímpar de elétrons no metal, nós **nunca** podemos alcançar um  $n^\circ$  par (18 elétrons), adicionando 2 elétrons ligantes como no CO.

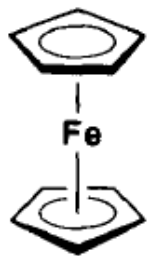
Em cada caso, o sistema resolve o problema de um modo. Na  $V(CO)_6$ , o complexo tem **17 elétrons**, mas **facilmente ele se reduz ao ânion  $V(CO)_6^-$** .

Diferentemente, o fragmento  $Mn(CO)_5$ , também com **17 elétrons**, **prefere se dimerizar**, provavelmente porque como espécie pentacoordenada, **ainda possui espaço disponível para fazer uma ligação metal-metal (#2 no próximo slide)**.

No fragmento de **17 elétrons  $Co(CO)_4$** , a **dimerização ocorre via uma ligação M-M**, mas **1 par de CO se move para a posição ponte**. Este movimento não causa diferença na contagem de elétrons pois o CO ponte possui 1 elétron para cada metal e então uma ligação M-M é ainda requerida para se obter 18 elétrons (**#3 no próximo slide**).

- ① The intramolecular partitioning of the electrons has to ensure that the total complex charge remains unchanged:

Di(cyclopentadienyl)iron  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ :



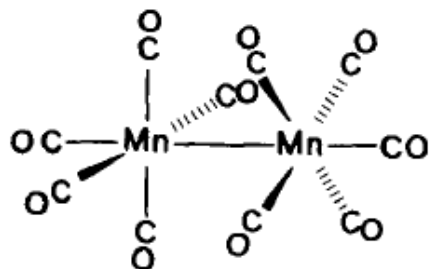
$2(\text{C}_5\text{H}_5^-)$	$12e$
$\text{Fe}^{2+}$	$6e$
$18e$	

or:

$2(\text{C}_5\text{H}_5 \cdot)$	$10e$
$\text{Fe}^0$	$8e$
$18e$	

- ② A metal-metal bond contributes *one* electron to the count on each metal:

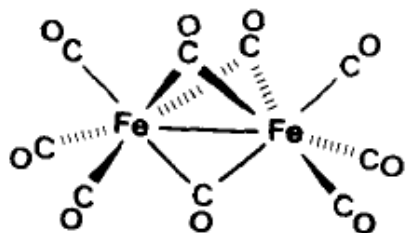
Decacarbonyldimanganese  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$



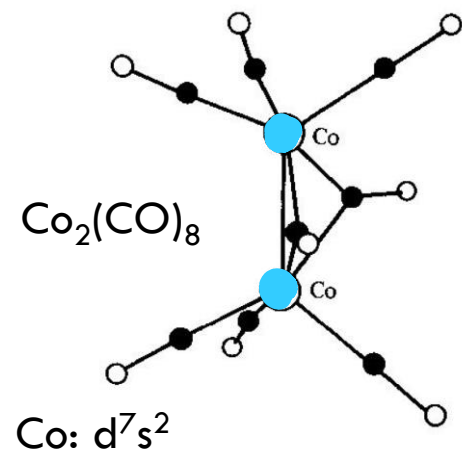
$5(\text{CO})$	$10e$
$\text{Mn}^0$	$7e$
$\text{Mn}-\text{Mn}$	$1e$
$18e$	

- ③ The electron pair of a bridging carbonyl ligand donates *one electron to each* of the bridged metals:

Noncarbonyldiiron  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

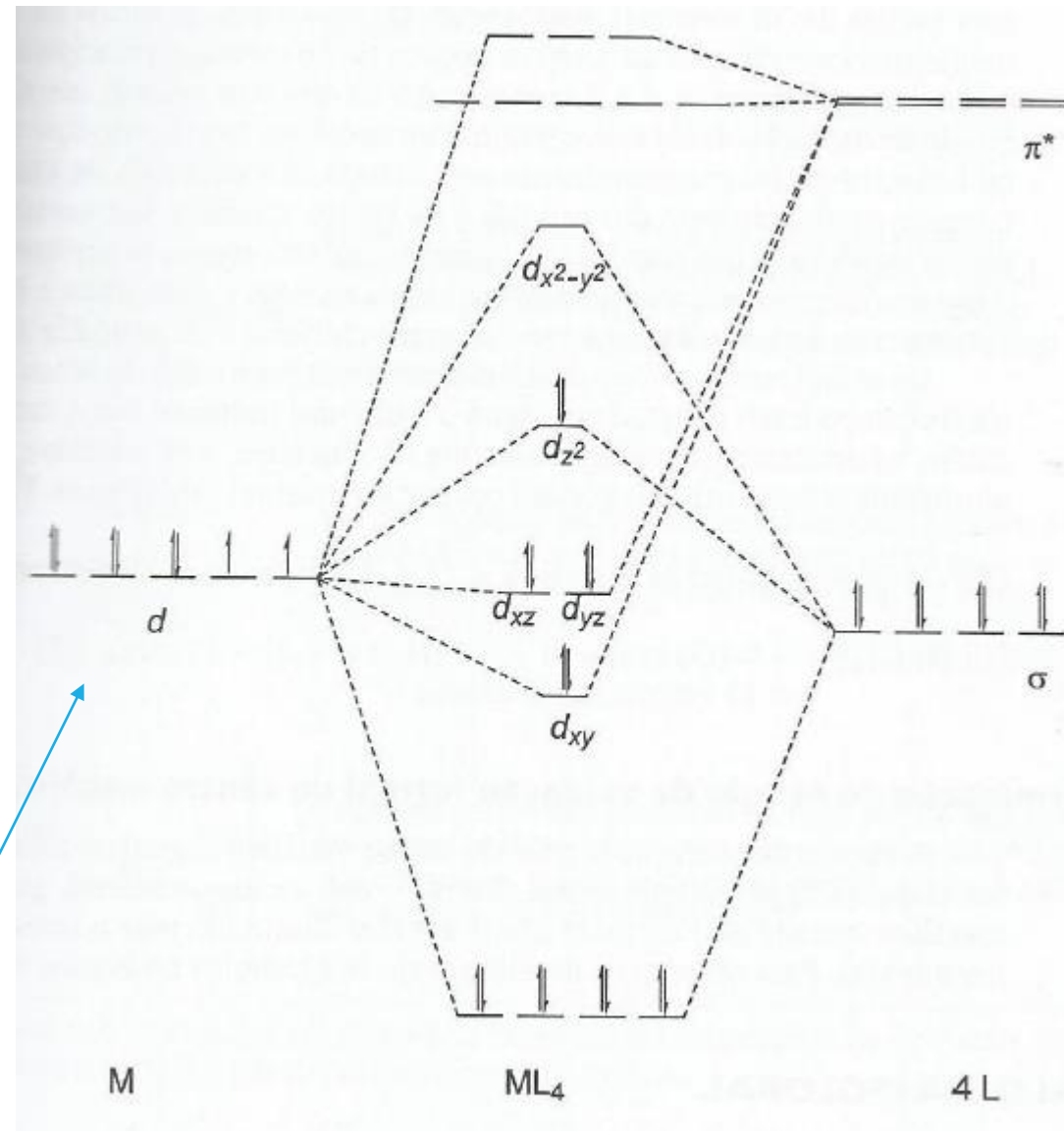


$3(\text{CO})$	$6e$
$3(\mu\text{-CO})$	$3e$
$\text{Fe}^0$	$8e$
$\text{Fe}-\text{Fe}$	$1e$
$18e$	



Complexos organometálicos com outras geometrias (tetraédrica, piramidal, quadrática e bipiramidal trigonal) também apresentam tendência a obdecer a regra dos  $18e^-$ .

A configuração de  $18e^-$  pode não ser alcançada alcançada para metais do início da série de transição e para metais com configuração  $d^8$  (estes frequentemente apresentam  $16e^-$ ).

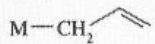
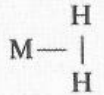

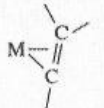
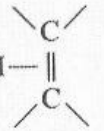
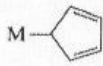

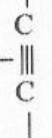





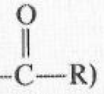


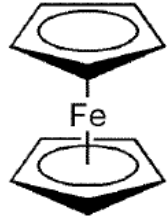
# CONTAGEM DE ELÉTRONS

Existem dois métodos populares para contagem de elétrons:

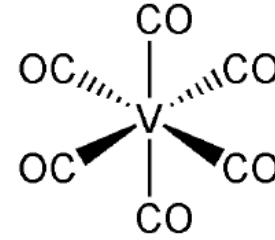
**Método do átomo neutro:** os ligantes e os átomos metálicos possuem carga neutra. Contagem: soma dos elétrons de valência do metal mais os elétrons doados pelos ligantes.

**Método do estado de oxidação:** para complexos nos quais o metal não está em um estado de oxidação zero e os ligantes podem ser considerados como iônicos.

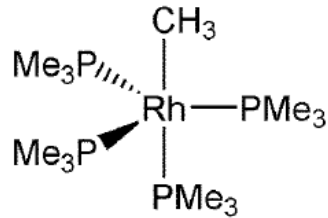
	Neutral atom electron count	Oxidation state electron count		Neutral atom electron count	Oxidation state electron count
<b>Terminal ligands</b>			Alkoxide (M—OR)	1	2
Carbonyl (M—CO)	2	2	Thiolate (M—SR)	1	2
Thiocarbonyl (M—CS)	2	2	Carbene = alkylidene (M=CR <sub>2</sub> )	2	4
Phosphine (M—PR <sub>3</sub> )	2	2	Carbyne = alkylidyne (M≡CR)	3	6
Amine (M—NR <sub>3</sub> )	2	2			
Dinitrogen (M—N≡N)	2	2	$\eta^1$ -Allyl 	1	2
Dihydrogen 	2	2	$\eta^3$ -Allyl 	3	4
			$\eta^3$ -Enyl 	3	4
Alkene 	2	2	$\eta^1$ -Cyclopentadienyl 	1	2
			$\eta^5$ -Cyclopentadienyl 	5	6
Alkyne* 	2	2	$\eta^6$ -Benzene 	6	6
			$\eta^7$ -Cycloheptatrienyl 	7	6
Isocyanide (M—CNR)	2	2	$\eta^8$ -Cyclooctatetraenyl 	8	10
Nitrosyl, bent (M—  )	1	2	<b>Bridging ligands</b>		
Nitrosyl, linear (M—N≡O)	3	2	Carbonyl [M—(CO)—M]	2	2
Halogen (M—X)	1	2	Halogen (M—X—M)	3	4
Hydrogen (M—H)	1	2			
Alkyl (M—R)	1	2	Alkyne 	4	4
Acyl (M—  —R)	1	2	Hydrogen (M—H—M)	1	2
Aryl (M—Ph)	1	2	Alkyl [M—(CR <sub>3</sub> )—M]	1	2
Amide (M—NR <sub>2</sub> )	1	2	Amide [M—(NR <sub>2</sub> )—M]	3	4
Phosphide (M—PR <sub>2</sub> )	1	2	Phosphide [M—(PR <sub>2</sub> )—M]	3	4
			Alkoxide [M—(OR)—M]	3	4



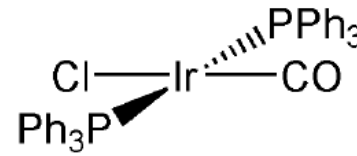
Cp	$2 \times 5e^- = 10e^-$	$2 \times 6e^- = 12e^-$
Fe	$1 \times 8e^- = 8e^-$	$1 \times 6e^- = 6e^-$
Total	$18e^-$	$18e^-$



CO	$6 \times 2e^- = 12e^-$	$6 \times 2e^- = 12e^-$
V	$1 \times 5e^- = 5e^-$	$1 \times 5e^- = 5e^-$
Total	$17e^-$	$17e^-$











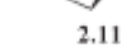


PMe <sub>3</sub>	$4 \times 2e^- = 8e^-$	$4 \times 2e^- = 8e^-$
Me	$1 \times 1e^- = 1e^-$	$1 \times 2e^- = 2e^-$
Rh	$1 \times 9e^- = 9e^-$	$1 \times 8e^- = 8e^-$
Total	$18e^-$	$18e^-$



PPh <sub>3</sub>	$2 \times 2e^- = 4e^-$	$2 \times 2e^- = 4e^-$
CO	$1 \times 2e^- = 2e^-$	$1 \times 2e^- = 2e^-$
Cl	$1 \times 1e^- = 1e^-$	$1 \times 2e^- = 2e^-$
Ir	$1 \times 9e^- = 9e^-$	$1 \times 8e^- = 8e^-$
Total	$16e^-$	$16e^-$



Contagem de elétrons nos modelos iônico e covalente.

Ionic Model			Covalent Model	
$C_5H_5^-$	6e		$C_5H_5^\bullet$	5e
$C_5H_5^-$	6e	Fe	$C_5H_5^\bullet$	5e
$Fe^{2+}$	6e		Fe	8e
	18e	2.7		18e
$Mo^{4+}$	2e	$MoH_4(PR_3)_4$	Mo	6e
$4 \times H^-$	8e	2.8	$4 \times H^\bullet$	4e
$4 \times PR_3$	8e		$4 \times PR_3$	8e
	18e			18e
$Ni^{2+}$	8e		Ni	10e
$2 \times C_5H_5^-$	8e	Ni	$2 \times C_5H_5^\bullet$	6e
	16e			16e
		2.9		
Mo	6e		Mo	6e
$2 \times C_6H_6$	12e	Mo	$2 \times C_6H_6$	12e
	18e			18e
		2.10		
$2 \times Cl^-$	4e		$2 \times Cl$	2e
$Ti^{4+}$	0e	Ti	Ti	4e
$2 \times C_5H_5^-$	12e		$2 \times C_5H_5^\bullet$	10e
	16e			16e
		2.11		
$Co^{3+}$	6e		Co	9e
$2 \times C_5H_5^-$	12e	Co	$2 \times C_5H_5^\bullet$	10e
	18e		Positive charge <sup>d</sup>	-1e
		2.12		18e

Crabtree, R.H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5<sup>th</sup> edition, Wiley, 2009.



A regra dos 18 elétrons de valência não é aplicável para organometálicos dos lantanídeos e actinídeos (elementos f).

Os orbitais ligantes devem ser ocupados, os não ligantes podem ser ocupados e os antiligantes devem estar vazios.

## Divisão em classes para os metais de transição:

Classe I: O desdobramento  $\Delta_o$  é um tanto pequeno para metais **3d** como também para ligantes do canto inferior da série espectroquímica.

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^-$ ,  $F^- < \text{uréia}, OH^- < \text{ox}, O^{2-} < H_2O < NCS^- < py, NH_3 < en < bpy, phen < NO_2^- < CH_3^-, C_6H_5^- < CN^- < CO$ .

$t_{2g}$  é não ligante e pode ser ocupado por 0 a 6 elétrons;

$e_{g^*}$  é fracamente antiligante e pode ser ocupado por 0 a 4e<sup>-</sup>.

Assim, de 12-22 elétrons de valência podem ser acomodados, i.e., a regra dos 18 EV não é obedecida. Devido aos desdobramentos inerentemente pequenos  $\Delta_{tet}$ , complexos tetraédricos também pertencem a esta classe.

Classe II:  $\Delta_o$  é mais largo para os metais 4d e 5d (especialmente em alto estado de oxidação) e para os ligantes  $\sigma$  na região intermediária e superior da série espectroquímica.

$t_{2g}$  é essencialmente não ligante e pode ser ocupado por 0-6 elétrons.

$e_{g^*}$  é fortemente antiligante e assim não mais disponível para ocupação.

Conseqüentemente, a camada de valência contém **18 elétrons ou menos**. Um desdobramento similar de  $\Delta_o$  ( $t_{2g}$ ,  $e_g^*$ ) é também observado para complexos dos metais **3d** com **ligantes que possuem força do campo ligante extremamente alta** (Ex.:  $\text{CN}^-$ ).

Classe III:  $\Delta_o$  é o maior para os ligantes na parte superior da série espectroquímica (bons aceptores  $\pi$ , tipo  $\text{CO}$ ,  $\text{PF}_3$ , olefinas, arenos).

$t_{2g}$  se torna **ligante** devido a interação com **orbitais  $\pi$  dos ligantes** e deve ser ocupado por 6 elétrons.

$e_g^*$  é fortemente antiligante e permanece vazio.

Assim, a regra dos 18 elétrons de valência é obedecida, a menos que razões estéricas impeçam de se alcançar uma camada de  $18e^-$  [ $V(CO)_6 = 17e^-$ ;  $WMe_6 = 12e^-$ ].

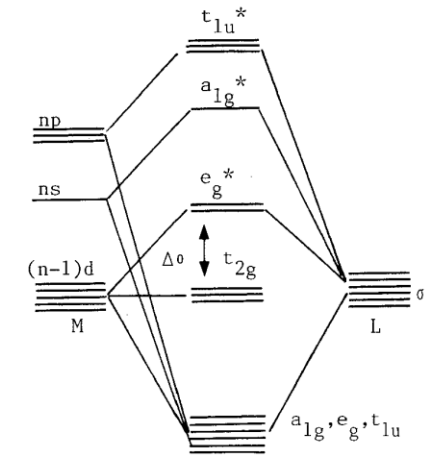
Compostos organometálicos de metais de transição quase que exclusivamente pertencem à classe III.

Typical transition-metal complexes and their assignment to classes I–III

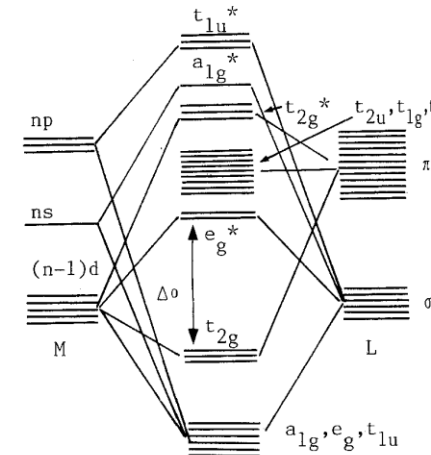
Class I	$n(VE) \cong 18$	
	$n(d)$	$n(VE)$
$TiF_6^{2-}$	0	12
$VCl_6^-$	1	13
$V(C_2O_4)_3^{3-}$	2	14
$Cr(NCS)_6^{3-}$	3	15
$Mn(CN)_6^{3-}$	4	16
$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	5	17
$Co(NH_3)_6^{3+}$	6	18
$Co(H_2O)_6^{2+}$	7	19
$Ni(en)_3^{2+}$	8	20
$Cu(NH_3)_6^{2+}$	9	21
$Zn(en)_3^{2+}$	10	22

Class II	$n(VE) \leq 18$	
	$n(d)$	$n(VE)$
$ZrF_6^{2-}$	0	12
$WCl_6$	0	12
$WCl_6^-$	1	13
$WCl_6^{2-}$	2	14
$TcF_6^{2-}$	3	15
$OsCl_6^{2-}$	4	16
$W(CN)_8^{3-}$	1	17
$W(CN)_8^{4-}$	2	18
$PtF_6$	4	16
$PtF_6^-$	5	17
$PtF_6^{2-}$	6	18
$PtCl_4^{2-}$	8	16

Class III	$n = 18$		
	$n(d)$	$n(L)$	$n(VE)$
$V(CO)_6^-$	6	12	18
$CpMn(CO)_3$	7	11	18
$Fe(CN)_6^{4-}$	6	12	18
$Fe(PF_3)_3$	8	10	18
$Fe(CO)_4^{2-}$	10	8	18
$CH_3Co(CO)_4$	9	9	18
$Ni(CNR)_4$	10	8	18
$Fe_2(CO)_9$	8	10	18
$[CpCr(CO)_3]_2$	6	12	18



Molecular orbital diagram for an octahedral complex (simplified),  $\sigma$ -bonding only



Molecular orbital diagram for an octahedral complex (simplified),  $\sigma$ - and  $\pi$ -bonding

adapted from P. R. Mitchell, R. V. Parish, *J. Chem. Ed.* 46 (1969) 811.

# O CASO PARTICULAR DOS COMPLEXOS DE METAIS COM CONFIGURAÇÕES $d^8$ e $d^{10}$

Para elementos no final da série de transição as configurações de  $16e^-$  ou  $14e^-$  são mais favorecidas em relação a  $18e^-$ .

Ex.:  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ ,  $[\text{AuCl}_4]^- \Rightarrow 16e^-$  ( $d^8$ ,  $dsp^2$ , quadrado plano).

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $\text{R}_3\text{PAuCl} \Rightarrow 14e^-$  ( $d^{10}$ ,  $sp$ , linear).

De acordo com a regra dos  $18e^-$ , um  $n^\circ$  de coordenação 5 deveria ser esperado. Isto é observado para os “primeiros” metais de transição com uma configuração  $d^8$ .

Ex.:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$

# EXPLICAÇÃO QUALITATIVA:

- 1) Princípio da eletroneutralidade de Pauling (1948).
- 2) Caráter aceptor  $\pi$  do ligante.
- 3) Mudança na separação energética entre  $(n-1)d$ ,  $ns$  e  $np$  dentro de uma série de transição.

Os elementos localizados no início de uma série de transição requerem um  $n^\circ$  maior de elétrons, e usualmente não irão alcançar a configuração de gás nobre.

Assim, metal do grupo III formam organometálicos menos estáveis, ou preferem ligantes capazes de doar um grande  $n^\circ$  de elétrons (Ex.: ciclooctatetraeno 8 elétrons).






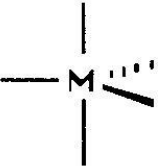
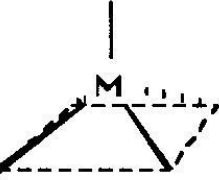
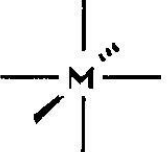
# NÚMERO DE COORDENAÇÃO

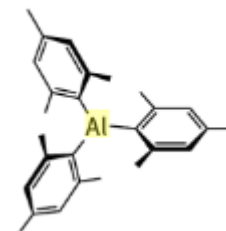
O número de coordenação de um complexo é facilmente definido nos casos em que os ligantes são todos monodentados. Este é simplesmente o n° de ligantes presentes. Ex.:  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  e  $\text{W}(\text{CO})_6$ .

Uma útil generalização é que o n° de coordenação não pode exceder 9 para os metais de transição. Isto é porque o metal somente tem 9 orbitais de valência, e cada ligante precisa do seu próprio orbital.

Em muitos casos o número de coordenação é menor que 9 e alguns dos 9 orbitais ou estão ocupados com pares isolados no metal ou estão envolvidos em retroligações.

**TABLE 2.5 Some Common Coordination Numbers and Geometries**

2 Linear		$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Mn}$
3 Trigonal		$\text{Al}(\text{mesityl})_3$
T-shaped		$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3^+$
4 Square planar		$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$
Tetrahedral		$\text{Ni}(\text{CO})_4$
5 Trigonal bipyramidal		$\text{Fe}(\text{CO})_5$
Square pyramidal		$\text{Co}(\text{CNPh})_5^{2+}$
6 Octahedral		$\text{Mo}(\text{CO})_6$



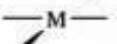
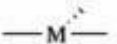

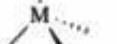









Crabtree, R.H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5<sup>th</sup> edition, Wiley, 2009.



Crabtree, R.H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5<sup>th</sup> edition, Wiley, 2009.

**TABLE 2.6** Some Common Coordination Numbers and Geometries

2	Linear		$(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_2\text{Mn}$
3	Trigonal		$\text{Al}(\text{mesityl})_3$
	T-shaped		$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3^+$
4	Square planar (sq. pl.)		$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$
	tetrahedral (tet)		$\text{Ni}(\text{CO})_4$
5	Trigonal bipyramidal (TBP)		$\text{Fe}(\text{CO})_5$
	Square pyramidal (sq. py.)		$\text{Co}(\text{CNPh})_5^{2+}$
6	Octahedral (oct)		$\text{Mo}(\text{CO})_6$
	Capped octahedron		$\text{ReH}(\text{PR}_3)_5(\text{MeCN})_2^{2+}$
7	Pentagonal bipyramid		$\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$
	Dodecahedral <sup>a</sup>		$\text{MoH}_4(\text{PR}_3)_4$
8	Square antiprism		$\text{TaF}_8^{3-}$
	Tricapped <sup>b</sup> trigonal prism (TTP)		$\text{ReH}_9^{2-}$