



LIGANTES DE ORGANOMETÁLICOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Profa. Sílvia Dias

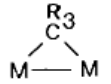
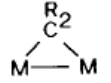
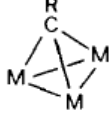
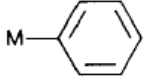

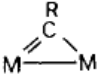
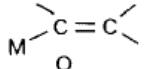
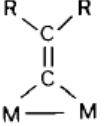
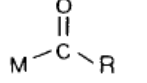
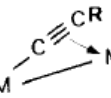
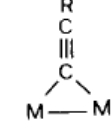
BIBLIOGRAFIA

- 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.

1) LIGANTES DOADORES σ

A tabela abaixo lista os ligantes orgânicos mais importantes que contêm ao menos 2 átomos de C, os quais se coordenam ao metal de transição através de ligações σ .

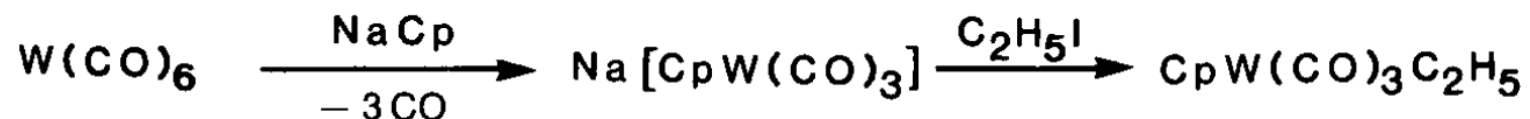
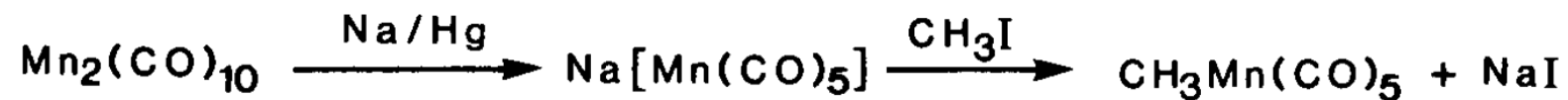
Dependendo da capacidade do ligante para formar ligações múltiplas, a ligação σ pura (M–C simples) pode ser aumentada com vários graus de interação π (M–C múltipla).

Carbon Hybridization	Ligand	
	terminal	bridging
sp ³	M—CR ₃ Alkyl	 3-Center μ_2 -alkyl
		 μ_2 -Alkylidene
		 μ_3 -Alkylidyne
sp ²	 Aryl	 3-Center μ_2 -aryl
	M=CR ₂ Carbene or alkylidene	 μ_2 -Alkylidyne
	 Vinyl	 μ_2 -Vinylidene
	 Acyl	
sp	M \equiv CR Carbyne or alkylidyne	 $\mu_2(\sigma, \pi)$ - Alkynyl
	M—C \equiv CR Alkynyl	
	M=C=CR ₂ Vinylidene	 3-Center μ_2 -alkynyl

PREPARAÇÃO DE ALQUIL E ARIL DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Vários métodos preparativos (1-12) para organometálicos representativos são aplicáveis à metais de transição também. Métodos adicionais 13-15 usam complexos metálicos em baixos estados de oxidação como materiais de partida ($L = CO, PR_3, \text{olefina, etc.}$); complexos deste tipo não existem para elementos representativos.

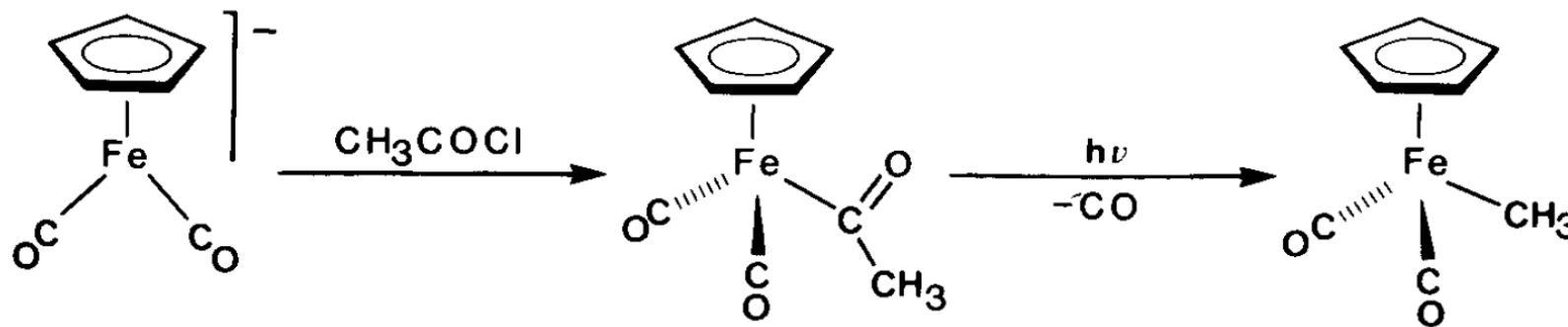
(13) ÂNION CARBONILATO + HALETOS DE ALQUILA “ALQUILAÇÃO METALATO”



Uma reação lateral comum é a eliminação de HX a partir de RX, causada pelo ânion carbonilado nucleofílico.

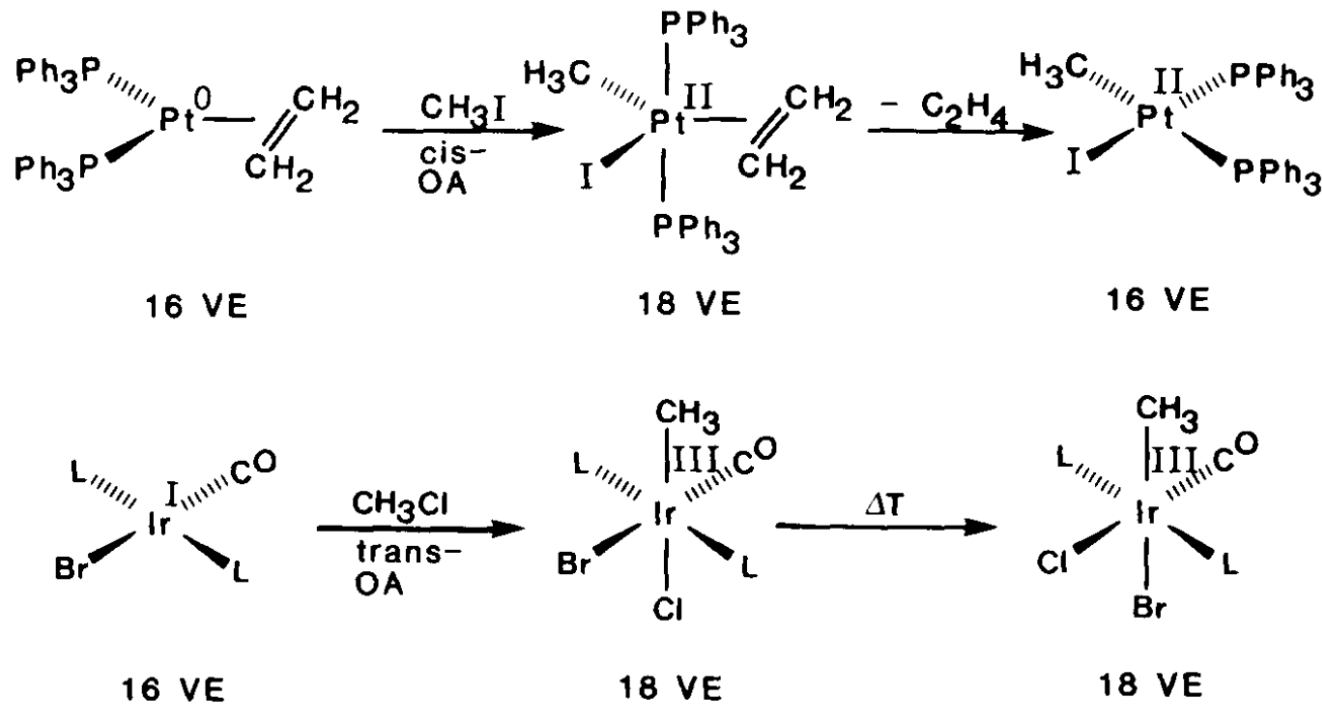
ÂNION CARBONILATO + HALETOS DE ACILA “ACILAÇÃO METALATO”

Muitos acilcomplexos metálicos eliminam uma molécula de CO sob aquecimento ou após irradiação fotoquímica. Esta reação é reversível.



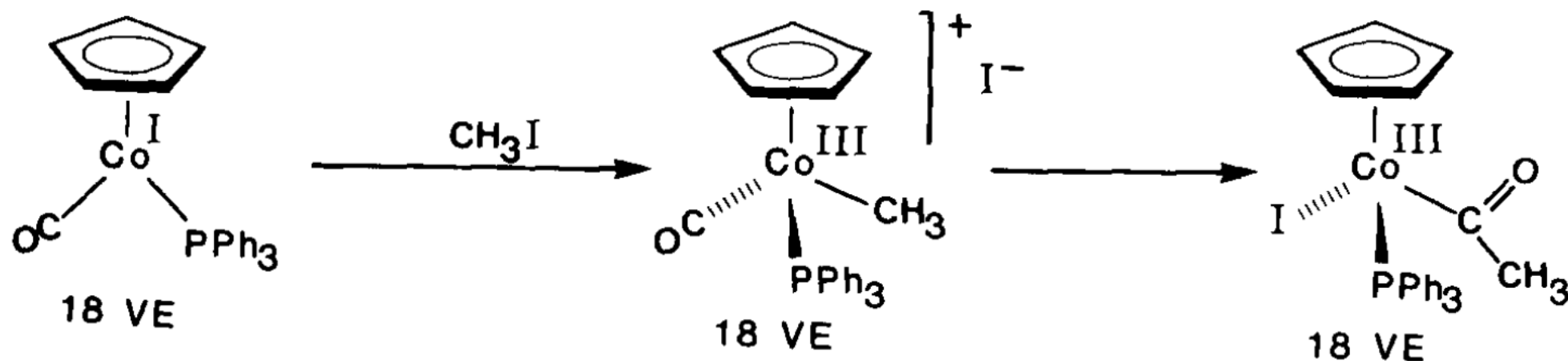
(14) COMPLEXO METÁLICO ($16 e^-$) + HALETO DE ALQUILA “ADIÇÃO OXIDATIVA”

Complexos com configurações d^8 ou d^{10} aumentam o estado de oxidação formal e o número de coordenação do metal em +2.



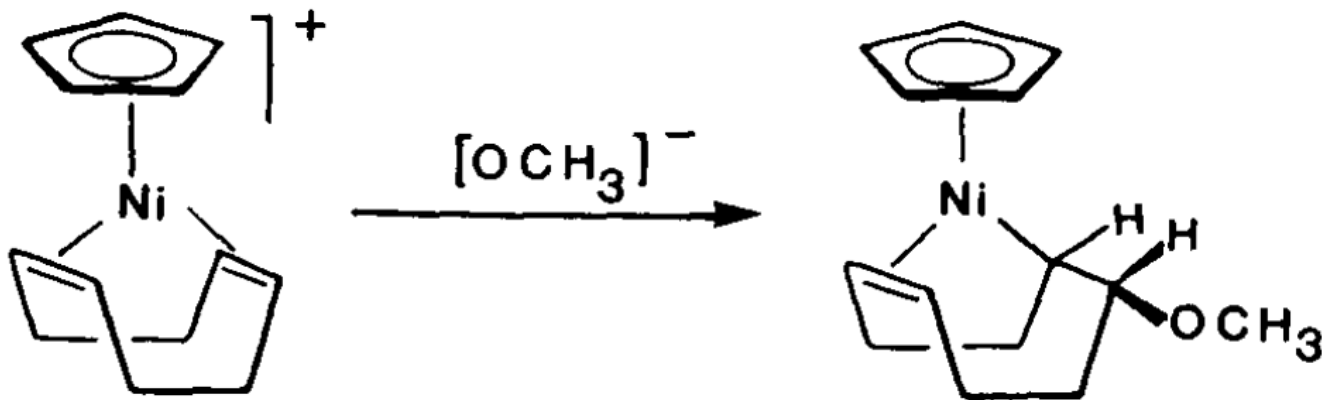
Adição cis ou trans

Este tipo de reação também é observada para complexos de $18e^-$ com um metal básico.

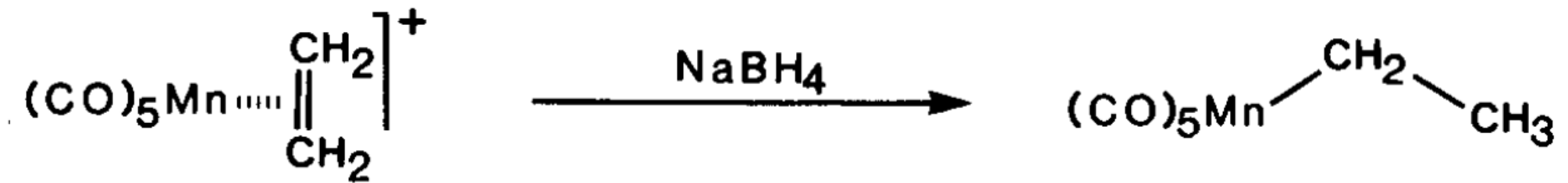


Complexos com alta densidade eletrônica no átomo central e a tendência a aumentar seus números de coordenação são as vezes referidos como “bases metálicas”.

(15) COMPLEXO OLEFÍNICO + NUCLEÓFILO “ADIÇÃO”



Sob adição nucleofílica à um ligante η^2 , um rearranjo π/σ é observado.



PROPRIEDADES SELECIONADAS DE ORGANOMETÁLICOS σ DE METAIS DE TRANSIÇÃO

1) Estabilidade termodinâmica versus Liabilidade Cinética

Tentativas iniciais de se preparar alquil- ou aril- binários de metais de transição tipo dietilferro ou dimetilníquel mostraram que tais complexos não poderiam ser feitos sob condições normais de laboratório, embora eles possivelmente existissem como solvatos à baixas temperaturas. Compostos conhecidos com ligações σ MT-C invariavelmente contêm ligantes adicionais (Ex.: C_5H_5 , CO, PR_3 , X).

Exemplos adicionais: $\text{CpFe(CO)}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{Mn(CO)}_5$. Isto conduz a suposição que ligações MT-C , geralmente são mais fracas que MRep-C , hipótese que hoje não é válida. Uma comparação das constantes de força para as frequências de estiramento M-C mostram que MRep-C e MT-C são de forças comparáveis:

$\text{M(CH}_3)_4$	Si	Ge	Sn	Pb	Ti
K(M-C)/Ncm^{-1}	2,93	2,72	2,25	1,90	2,28

Dados termoquímicos para organometálicos de transição apontam para a mesma direção e a energia de M-σ C está entre 120-350 kJ mol⁻¹.

Composto	E (M σ C/kJ mol ⁻¹)
Cp ₂ TiPh ₂	330
Ti(CH ₂ Ph) ₄	260
Zr(CH ₂ Ph) ₄	310
TaMe ₅	260
WMe ₆	160
(CO) ₅ MnMe	150
(CO) ₅ ReMe	220
CpPtMe ₃	160

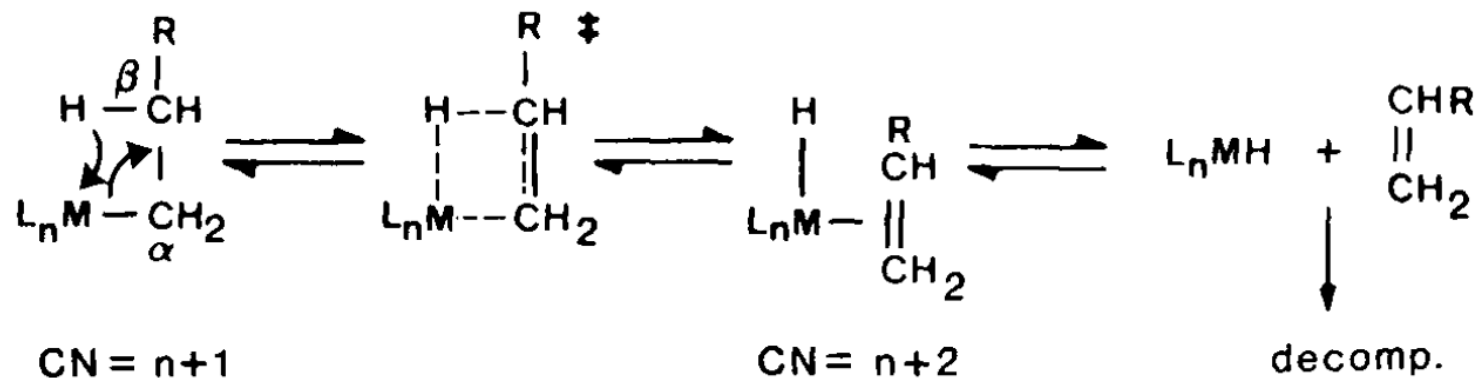
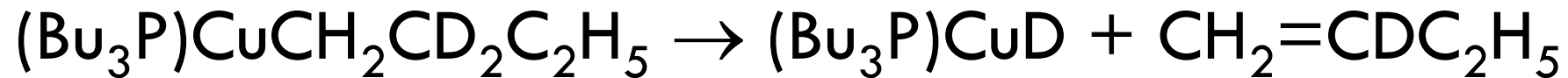
A respeito das ligações $MT-C$, pode-se afirmar que:

- ❖ A ligação $MT-C$ é mais fraca que $MT-X$ ($X = F, O, Cl, N$);
- ❖ Sua energia (em contraste à $MRep-C$) aumenta com o aumento do n° atômico;
- ❖ Efeitos estéricos devem ser considerados (Ex.: $TaMe_5$, WMe_6).
- ❖ Além disso, hoje em dia se sabe que as dificuldades em se manusear alquil binários de metais de transição não é devido particularmente à baixa estabilidade termodinâmica, mas à alta reatividade cinética.

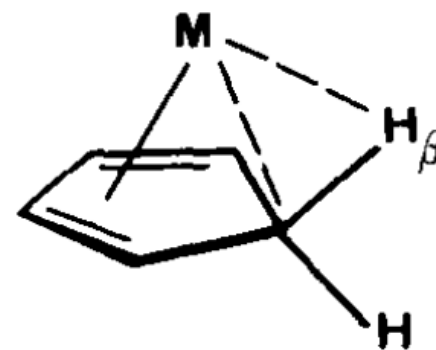
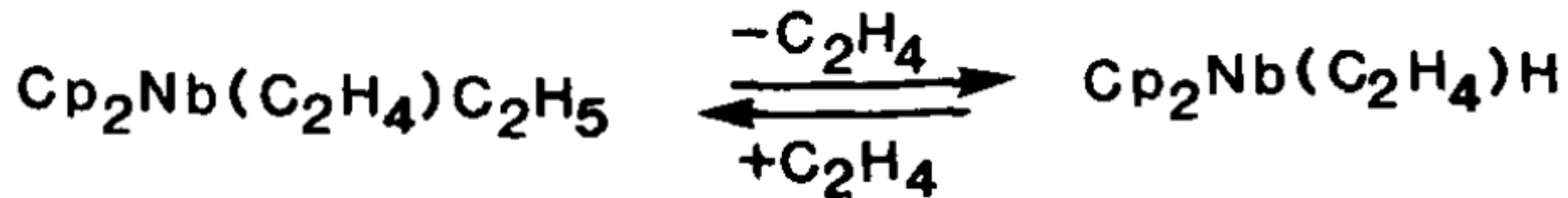
Uma estratégia efetiva para preparar tais compostos é bloquear possíveis caminhos de decomposição.

Um mecanismo de decomposição geral envolve eliminação β , resultando em um hidreto metálico e uma olefina.

Prova experimental para este mecanismo é fornecido pela formação de deutereto de cobre na seguinte termólise:



β -eliminação pode também ser reversível:



Neste contexto, a fácil perda do H do η^4 -Cp complexo é compreendida. Esta reação procede via a formação do intermediário de um hidreto de Cp [$\text{C}-\text{H} \rightarrow \text{M}$ (3c-2e)].

A β -eliminação pode ser suprimida, ou seja, os compostos σ alquil de metais de transição se tornam inertes, quando:

- ❖ A formação de uma olefina é estericamente ou energeticamente desfavorável.
- ❖ O ligante orgânico não apresenta H na posição β .
- ❖ O átomo central está coordenativamente saturado.

COMPLEXOS PERFLUOROCARBONO- σ DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Organometálicos de metais de transição do tipo R_F-M com ligantes perfluorinados, em comparação com os correspondentes R_H-M complexos, freqüentemente apresentam elevada estabilidade térmica atribuída à combinação de fatores termodinâmicos e cinéticos.



destilado à $91^\circ C$



decompõe à $-30^\circ C$

PREPARAÇÃO

Haletos de perfluoroacila reagindo com íons carbonilatos prontamente formam perfluoroacil-metal complexo, dos quais os derivados de perfluoroalquila são facilmente preparados por descarbonilação:

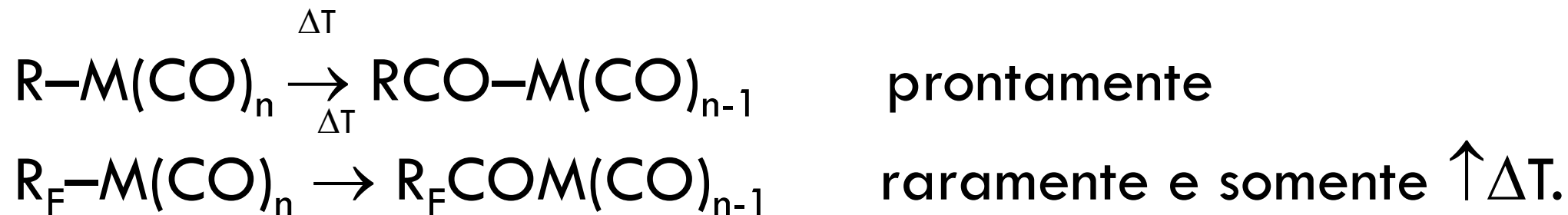


Os cloretos de perfluoroalquilas são não-reativos; os correspondentes iodetos em reações com ânions de carbonilas metálicas apresentam polaridade reversa $R_F^{\delta-}-I^{\delta+}$

$R_F^{\delta-}\sigma M^{\delta+}$: A alta carga parcial $M^{\delta+}$ cria orbitais contraídos no M , assim elevando o overlap $M-C$.

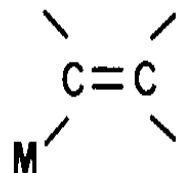
$Ar_F\pi M$: OM π^* nos arenos perfluorosubstituídos conduzem à retro-ligação $Ar\leftarrow M$, assim aumentando a força da ligação $M-C$.

A alta energia de ligação do $M-R_F$ também pode ser responsável pelo fato das inserções de CO nas ligações $M-C$ serem desfavoráveis:

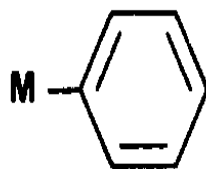


2) LIGANTES DOADORES σ / ACEPTORES π

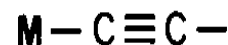
i) Alquenil de Metais de Transiç~o: Complexos contendo elementos estruturais, tais como,



-alkenyl
(vinyl complexes)



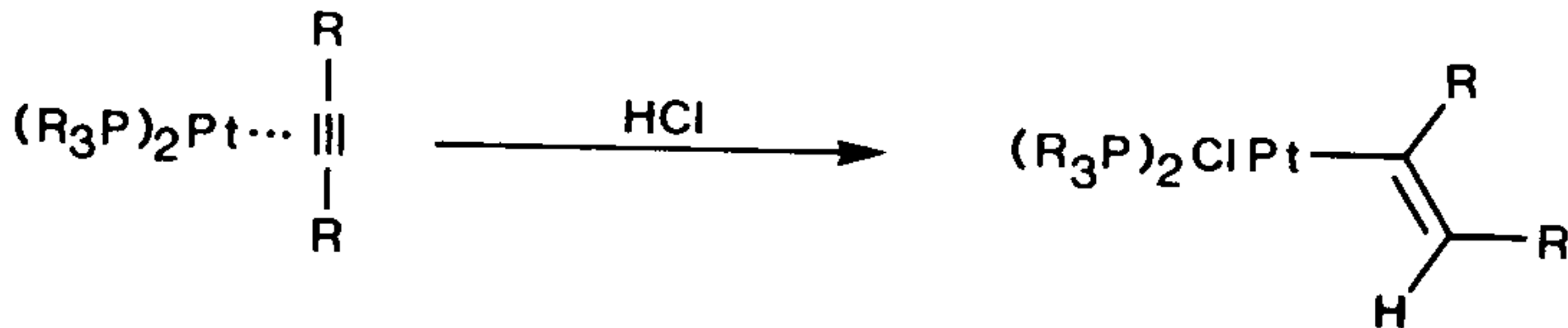
-phenyl
(aryl complexes)



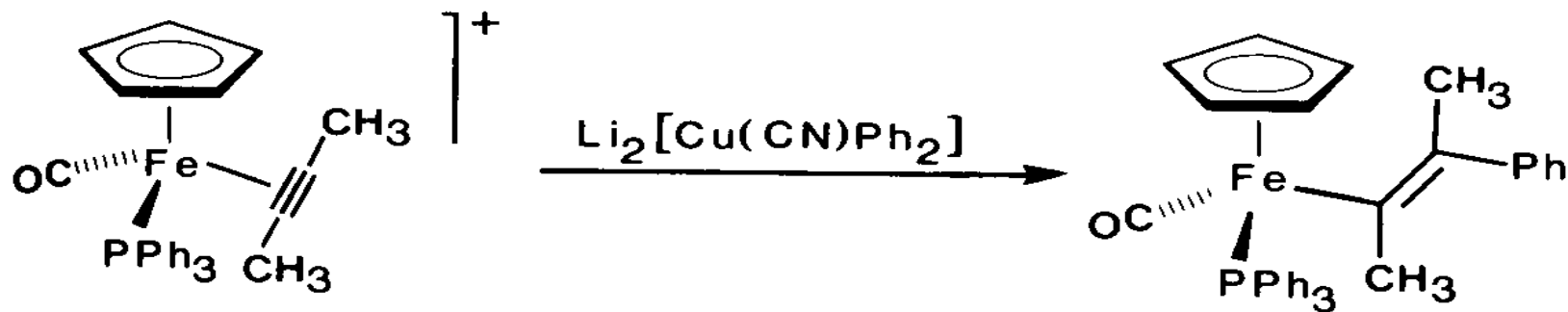
-alkynyl
(acetylide complexes)

Além dos métodos tradicionais de preparação, outro exemplo é a adição oxidativa de HX à η^2 -alquino complexos produzindo σ -vinil complexos.

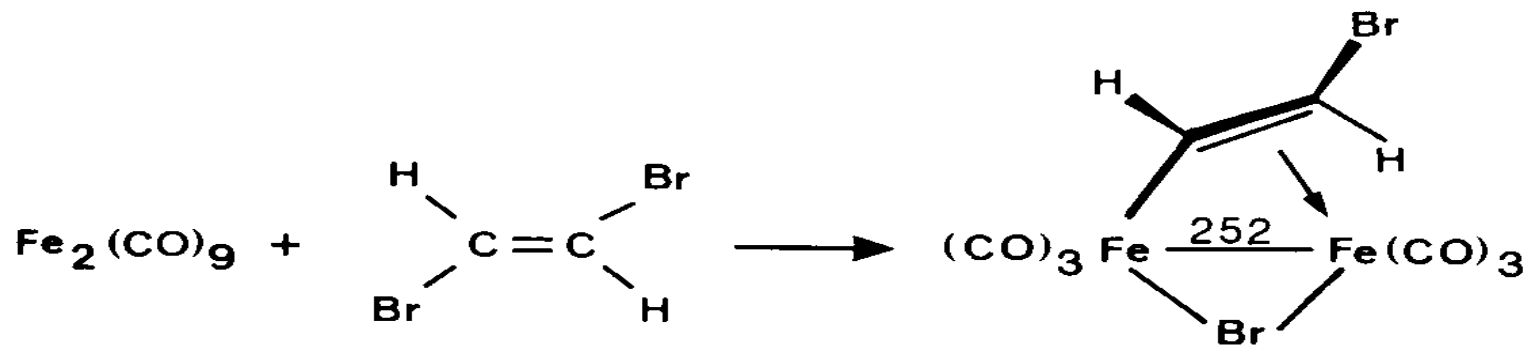
Neste caso, o próton entra cis ao metal, o que pode refletir protonação prévia do metal.



σ -Alquênil de metais de transição também podem ser obtidos por meio de adição nucleofílica à alquino catiônico complexos. A estereoquímica trans do produto indica que o nucleófilo ataca do lado não-coordenado do ligante.



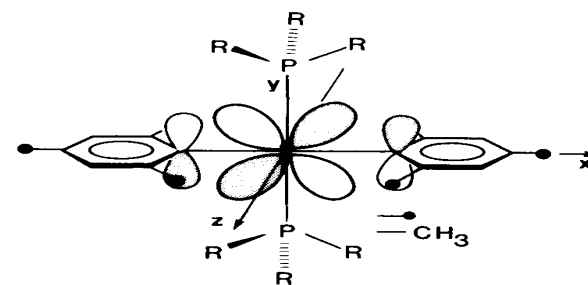
Grupos vinil ocasionalmente atuam como ligantes bidentados σ/π -ponte, como a dupla ligação olefínica que permanece inalterada pela coordenação σ . Alternativamente, isto pode ser considerado como uma coordenação ferroalil ao segundo átomo de Fe.



σ -Aryl complexos de metais de transiç~ao n~ao s~ao necessariamente mais est~aveis que os an~alogos alquil complexos. TiPh_4 se decomp~oe acima de 0°C para produzir TiPh_2 e bifenil. Estabilidade excepcional ~e encontrada nos complexos $(\text{mesityl})_2\text{M}(\text{PR}_3)_2$ $\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$.

Os correspondentes alquil e fenil complexos s~ao um tanto l~abeis. Os substituintes orto evitam a rotaç~ao do grupo aril, forç~ando-o a uma conformaç~ao que assegura um overlap ~otimo [$\text{Pt}(d_{xy})$ -aryl(π^*)]. Um papel extra dos substituintes orto al~em de evitar β -eliminaç~ao, pode ser inibir estericamente o ataque de ligantes atrav~es do eixo z.

Elschenbroich, C. H., Salzer, A.;
"Organometallics. A Introduction",
VCH, New York, 1992.

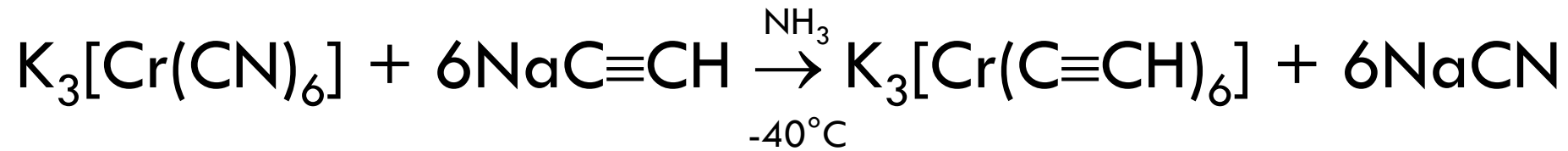


The ortho-substituents prevent rotation of the aryl group, forcing it into a conformation that ensures optimal overlap $\text{Pt}(d_{xy})$ -Aryl(π^). A further role of the ortho-substituents, in addition to preventing β -elimination, may be to sterically inhibit the attack of ligands along the z-axis.*

ii) **Alquinil de Metais de Transição:** Alquinil de metais de transição podem ser considerados como complexos do ligante $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ o qual é isoeletrônico à CN^- , CO e N_2 . Em contraste à CN^- e CO , $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ é fortemente básico. Assim, os complexos de acetileno são facilmente hidrolisados.

Em suas estequiometrias, propriedades de cor e magnetismo, os alquinilmetálicos estão diretamente relacionados aos correspondentes cianeto complexos. O ligante acetilido pode também ser considerado como um pseudohaletos devido a seu comportamento similar na formação de complexos e em reações de precipitação. Por isso, alquinil complexos de metais de transição são frequentemente considerados como parte da clássica química de coordenação ao invés da química de organometálicos.

Suas preparações requerem solventes anidros tipo amônia líquida:

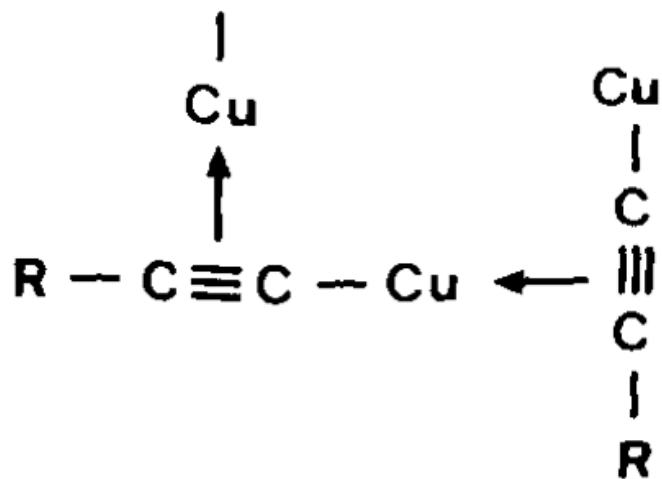
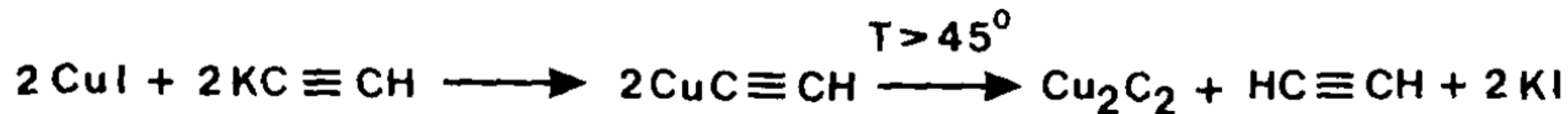


Complexos de acetileno são geralmente bem explosivos, suas estabilidades térmicas decrescem na ordem:



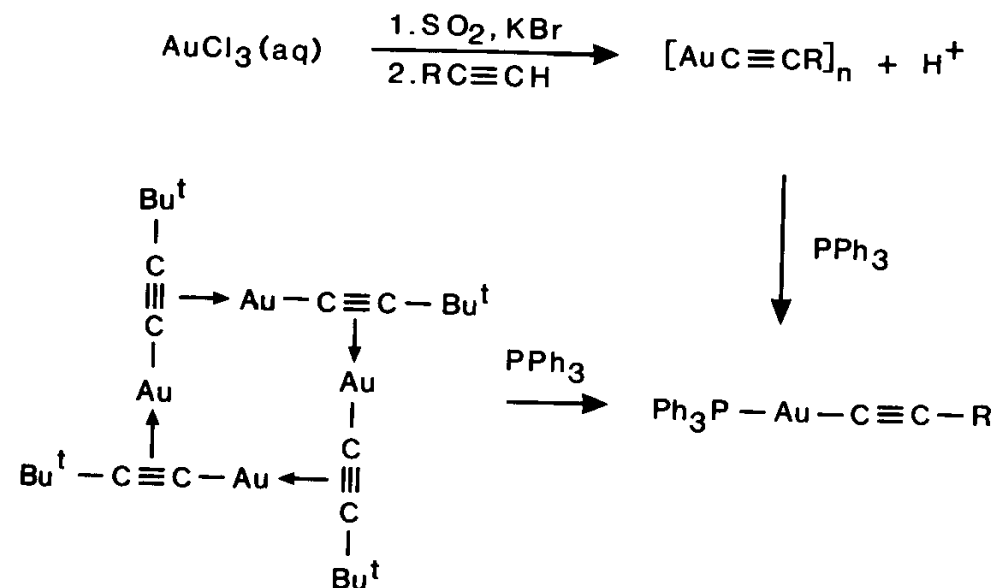
Mais estáveis à hidrólise, mas não menos explosivos que os alquínil monoméricos complexos são os alquínil metálicos poliméricos neutros de Cu^I , Ag^I , Au^I .

Interações adicionais dos átomos de Cu com ligantes alquínil vizinhos dá a cada átomo de Cu o número de coordenação 3 (o alquínil é considerado como um ligante η^2).



A facilidade relativa de despolimerização de alquínil complexos de ouro por bases de Lewis pode estar associada com a relutância do Au(I) à exceder o $NC = 2$.

Como induzido pela fraqueza da ligação ouro-olefina e a não existência de carbonilas de ouro binárias, o sinergismo σ -aceptor/ π -doador é fracamente estabelecido para o íon $Au^I(d^{10})$ “último íon MT”.



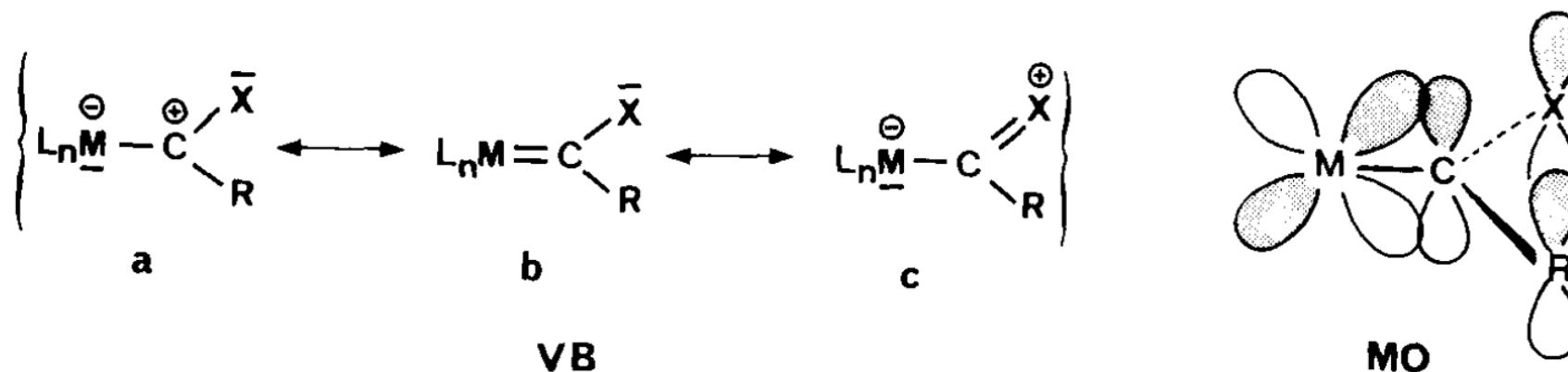
3) CARBENOS COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Compostos contendo **duplas ligações $M-C$** são geralmente chamados carbenos complexos. Se nenhum heteroátomo está diretamente ligado ao átomo de C do carbeno, eles são referidos como metal-alquilideno complexos. Complexos com ligações triplas $M-C$ são designados carbino complexos.

O **1° carbeno** complexo foi preparado em **1964**, e o **1° carbino** complexo em **1973**. Desde então, esta classe de compostos tem se desenvolvido em um importante ramo da química organometálica. (Ex.: Intermediário em metátese de olefinas) e na degradação de clorohidrocarbonetos no fígado catalisada pelo citocromo p-450.

ESTRUTURA E LIGAÇÃO:

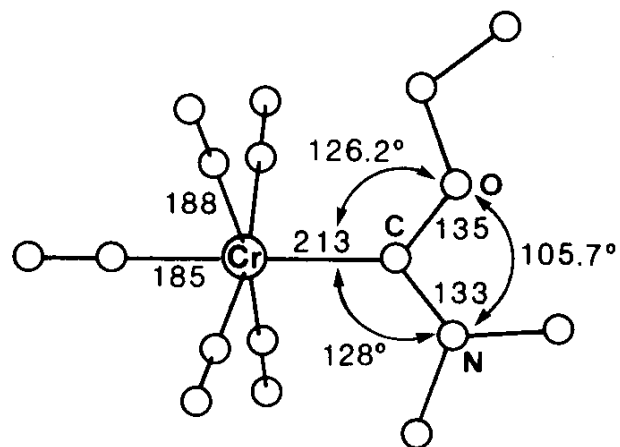
A ligação metal-carbeno pode ser descrita por várias formas de **ressonância**:



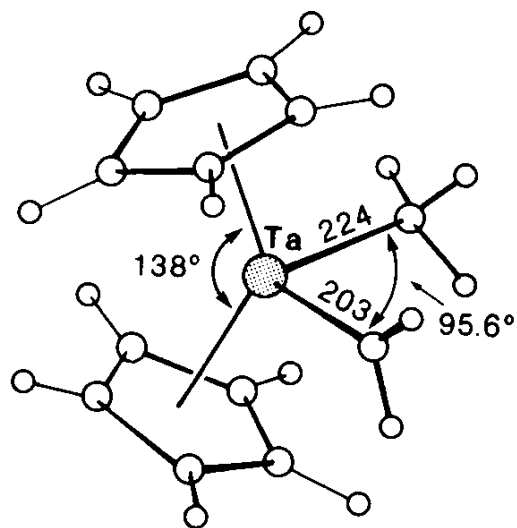
As contribuições relativas das formas de ressonância individuais **a**, **b**, **c** dependem das **propriedades π -doadoras dos substituintes M , X e R** no átomo de **C** do **carbeno**.

De estudos estruturais de vários carbeno complexos, as seguintes características podem ser deduzidas:

- ❖ O carbeno coordenado possui geometria trigonal planar, hibridação sp^2 aproximada.
- ❖ A ligação $M-C$ (carbeno) é significativamente menor que uma ligação $M-C$ simples, mas maior que $M-C(CO)$ de carbonilas metálicas. Isto aponta a importância da forma de ressonância *b* [contribuição $M(d_\pi) \rightarrow C(p_\pi)$].
- ❖ A ligação $C-X$ ($X =$ heteroátomo) é menor que uma ligação simples. A contribuição da forma de ressonância *c* [interação $C(p_\pi) \leftarrow X(p_\pi)$] é dessa forma expressa.



Structure of $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{NMe}_2$. The atoms Cr, C, O, N are coplanar, the O–C–N moiety is staggered with respect to the $\text{Cr}(\text{CO})_5$ unit (Huttner, 1972).



Structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$. This complex allows a comparison of bond parameters of the groups $\text{M}=\text{CH}_2$ and $\text{M}-\text{CH}_3$ in an identical environment (Schrock, 1975).

Características espectroscópicas:



$(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}_2\text{C} = \text{Cr(CO)}_5 : \nu_{\text{CO}} \text{ trans ao carbeno} = 1953 \text{ cm}^{-1}$. Estes dados de IR demonstram que o C do carbeno é um **acceptor π mais fraco e/ou doador σ mais forte que o CO**. Isto está em concordância com o momento de dipolo do $(\text{CO})_5\text{Cr}^{\delta-}-\text{C}^{\delta+}$ de 4 Debye, cuja direção indica uma significativa carga positiva no átomo de C do carbeno (forma de ressonância **a**) e sugere a reatividade eletrofílica deste sítio.

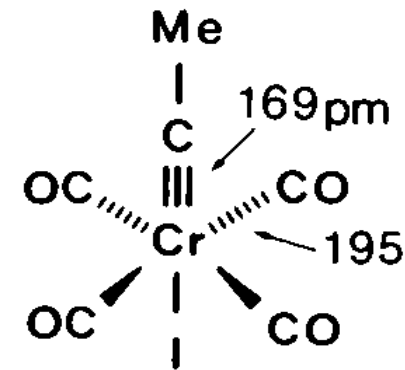
REAÇÕES DE CARBENO COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO:

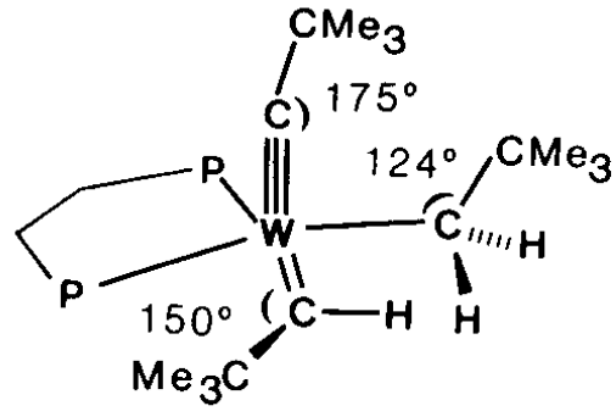
Relativamente inertes, já que o orbital vazio no átomo de C do carbeno pode ser preenchido pela interação π com os pares isolados de elétrons do heteroátomo como também com os orbitais d do metal ocupados. Contudo, este átomo de C do carbeno ainda apresenta caráter eletrofílico e reage com uma variedade de nucleófilos (e.g., aminas e alquil lítio) formando outros carbeno complexos.

4) CARBINO COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

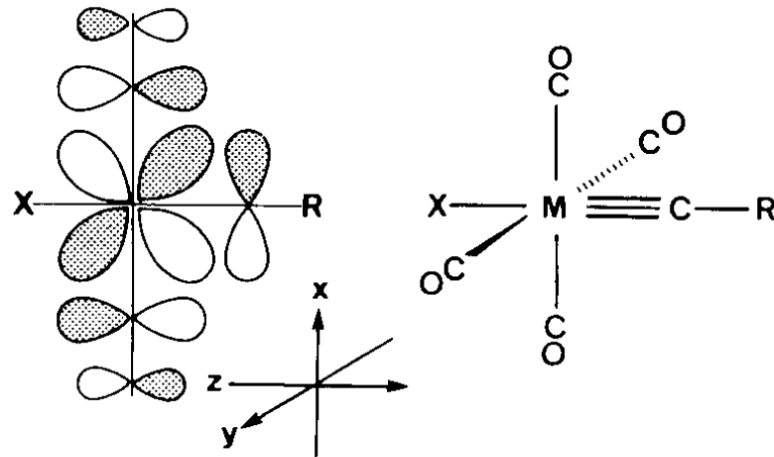
Estrutura e ligação: A ligação $M-C$ (carbino) é usualmente menor que a correspondente $M-C$ (carbonil). O eixo $M\equiv C-R$ é linear ou quase linear.

A ligação $M-C$ nos carbino complexos é melhor descrita como uma combinação de uma ligação σ -doadora e duas π retro-ligações aceptoras:





Structural data for the compound $(\text{dmpe})\text{W}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CHCMe}_3)\text{CCMe}_3$ allow a direct comparison of the lengths of formal $\text{W}-\text{C}$ single, $\text{W}=\text{C}$ double and $\text{W}\equiv\text{C}$ triple bonds (Churchill, 1979): $d(\text{W-alkyl}) = 225 \text{ pm}$; $d(\text{W-alkylidene}) = 194 \text{ pm}$; $d(\text{W-alkylidyne}) = 178 \text{ pm}$.



π -interaction (backbonding) of the $\text{M}(d_{xz})$ orbital with the p_x orbital of the carbyne ligand and two π^* molecular orbitals of two CO ligands. The same interaction occurs in the yz -plane.

5) CARBONILAS METÁLICAS

As carbonilas de metais de transição estão entre as mais conhecidas. Elas são materiais de partida comuns para a síntese de outros complexos metálicos de baixa valência. Além dos ligantes carbonilas poderem ser substituídos por um largo n^o de outros ligantes (bases de Lewis, olefinas, arenos), os grupos CO restantes estabilizam a molécula contra oxidação e decomposição térmica.

Os derivados de carbonilas metálicas possuem um importante papel como intermediários em catálise homogênea.

Os grupos carbonil são também probes (grupos de prova) úteis para determinar a estrutura eletrônica e molecular de espécies organometálicas por métodos espectroscópicos.

Neutral, binary metal carbonyls:

4	5	6	7	8	9	10	11
Ti	V(CO) ₆	Cr(CO) ₆	Mn ₂ (CO) ₁₀	Fe(CO) ₅ Fe ₂ (CO) ₉ Fe ₃ (CO) ₁₂	Co ₂ (CO) ₈ Co ₄ (CO) ₁₂ Co ₆ (CO) ₁₆	Ni(CO) ₄	Cu
Zr	Nb	Mo(CO) ₆	Tc ₂ (CO) ₁₀ Tc ₃ (CO) ₁₂	Ru(CO) ₅ Ru ₃ (CO) ₁₂ Ru ₆ (CO) ₁₈	Rh ₂ (CO) ₈ Rh ₄ (CO) ₁₂ Rh ₆ (CO) ₁₆	Pd	Ag
Hf	Ta	W(CO) ₆	Re ₂ (CO) ₁₀	Os(CO) ₅ Os ₃ (CO) ₁₂	Ir ₄ (CO) ₁₂ Ir ₆ (CO) ₁₆	Pt	Au

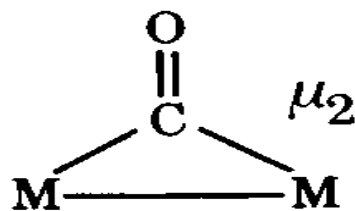
ESTRUTURA E PROPRIEDADES

Variantes de Pontes CO:

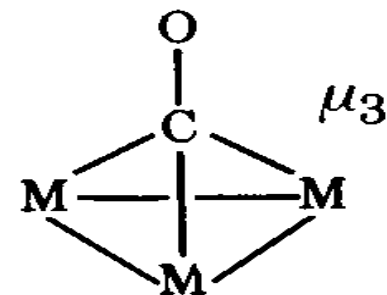
Os **três modos principais** de **coordenação** do ligante CO são:



terminal

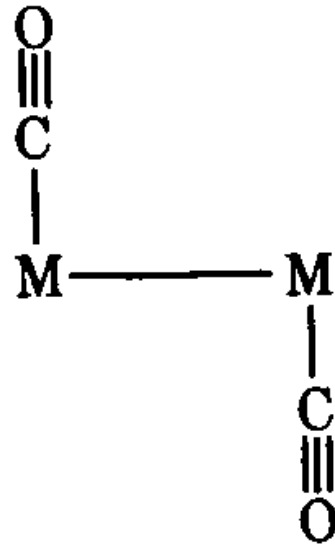
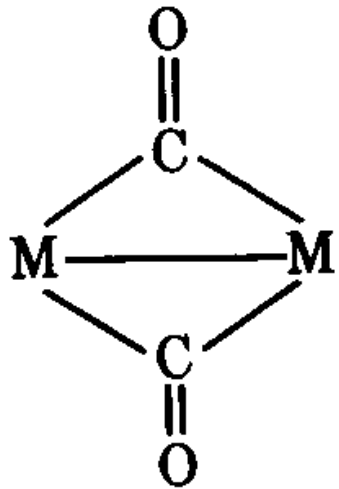


doubly bridging

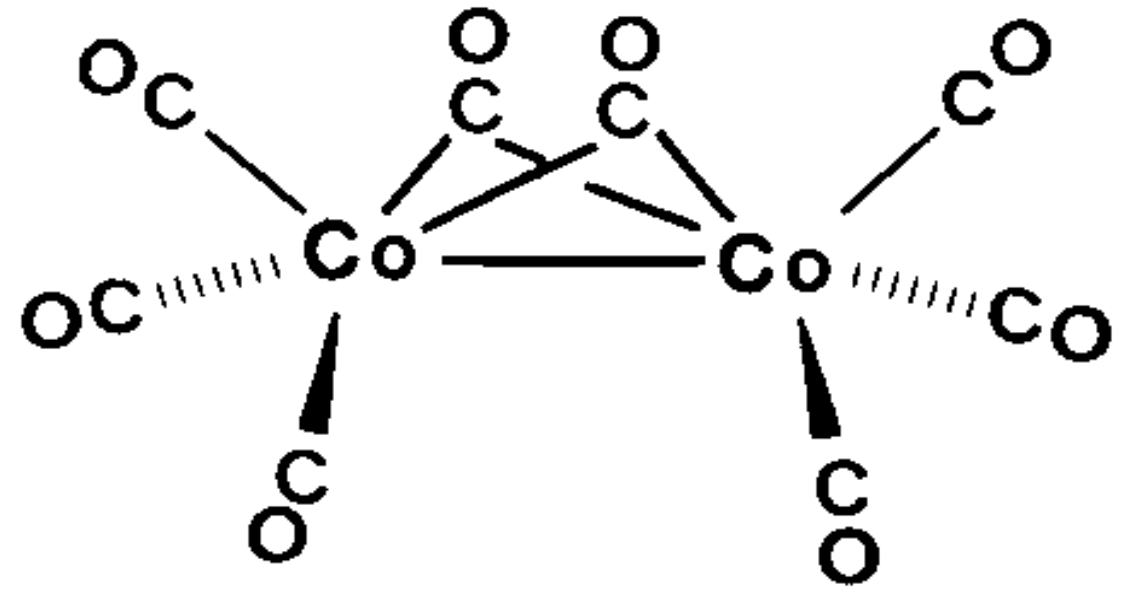


triply bridging

Grupos carbonil com **ponte dupla** são bem comuns, especialmente em clusters; eles **aparecem quase que exclusivamente em conjunção com ligações M–M**:



As pontes CO freqüentemente ocorrem em pares e podem estar em equilíbrio dinâmico com o modo terminal.

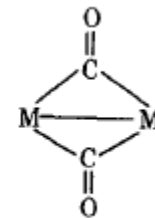
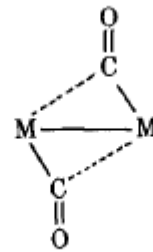
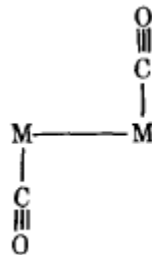


Metais maiores preferem formar terminais



No caso de metais maiores, a distância M–M e o ângulo M–C–M de uma CO ponte são incompatíveis.

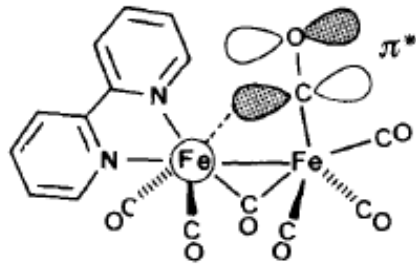
Além de pontes simétricas, grupos μ_2 –CO, semi-pontes assimétricas ocorrem ocasionalmente. Elas podem ser consideradas como intermediários entre carbonilas terminais e pontes.



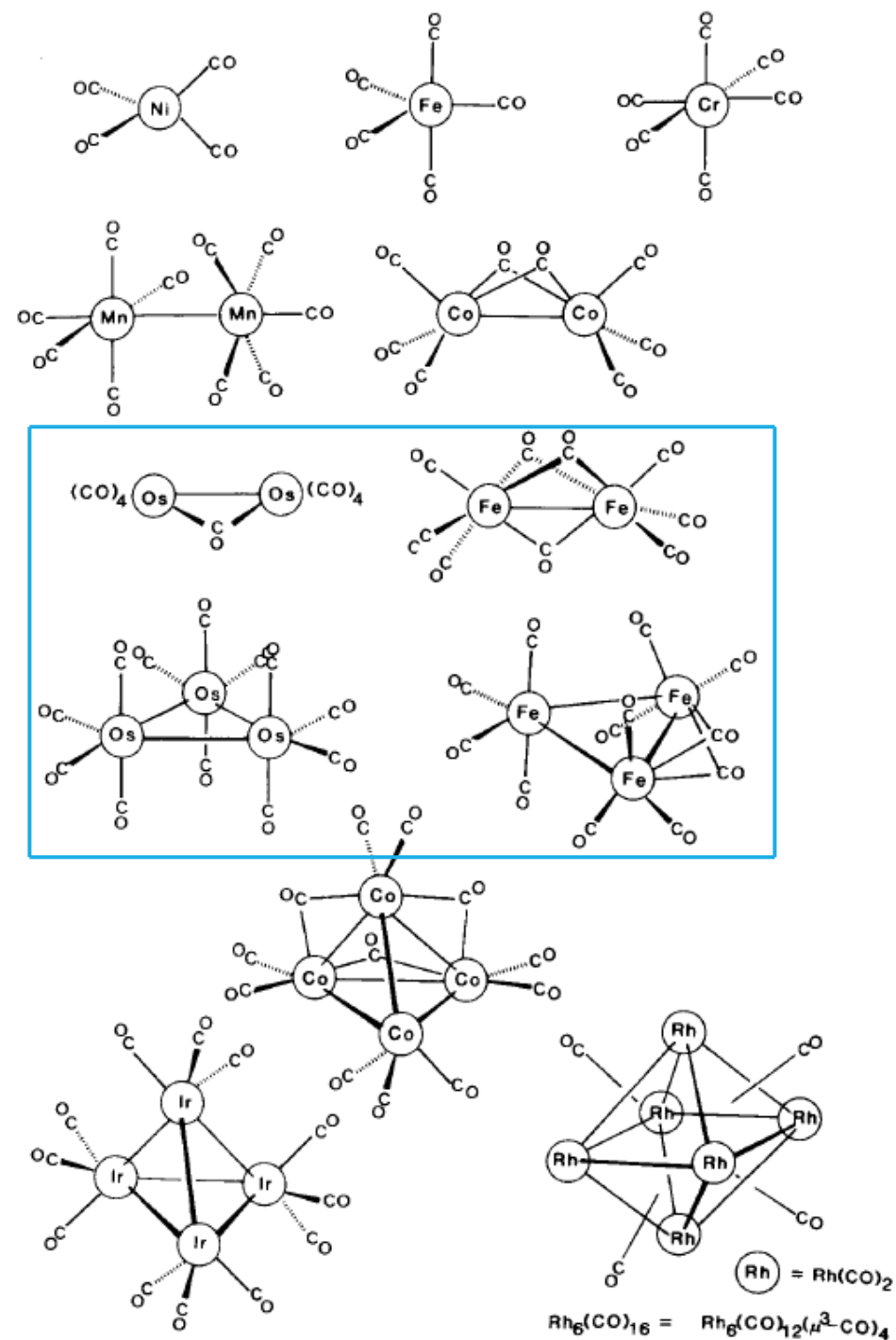
Estrutura de carbonilas binárias:

Elschenbroich, C. H., Salzer, A.; "Organometallics. A Introduction", VCH, New York, 1992.

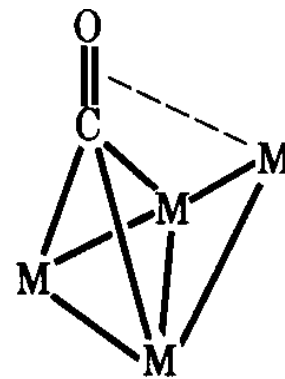
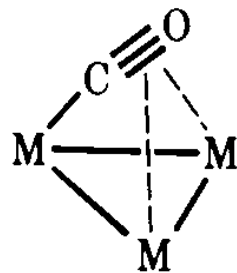
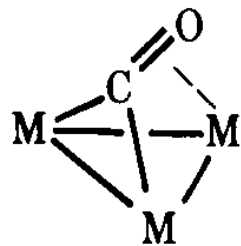
Exemplo de semi-ponte assimétrica:



Substitution of two CO groups in $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ for 2,2'-bipyridyl (bipy) leads to considerable structural change in the bridging region. The superior σ -donor and inferior π -acceptor character of bipy as compared to CO would entail an uneven charge distribution over the Fe atoms. The higher negative charge density on Fe^- may, however, be reduced by means of a **semibridging CO** unit which towards Fe^+ exhibits π -acceptor character exclusively, the σ -donor action being restricted to Fe.



Em outra forma assimétrica, a ponte σ/π , o CO age como um doador de 4 ou $6e^-$ apresentando coordenação lateral a qual não é comum em complexos carbonílicos mononucleares.



ESTRUTURA ELETRÔNICA DA LIGAÇÃO METAL-CO

A descrição da ligação M-CO como um híbrido de ressonância conduz à uma ordem de ligação entre 1 e 2 para M-C, entre 2 e 3 para C-O e à uma pequena separação de carga a qual satisfaz o princípio de eletroneutralidade de Pauling.

