

# Química Inorgânica Avançada (IQU-708)

## Química de Coordenação – Aula 4



Roberto B. Faria

[faria@iq.ufrj.br](mailto:faria@iq.ufrj.br)

[www.iq.ufrj.br/~faria](http://www.iq.ufrj.br/~faria)



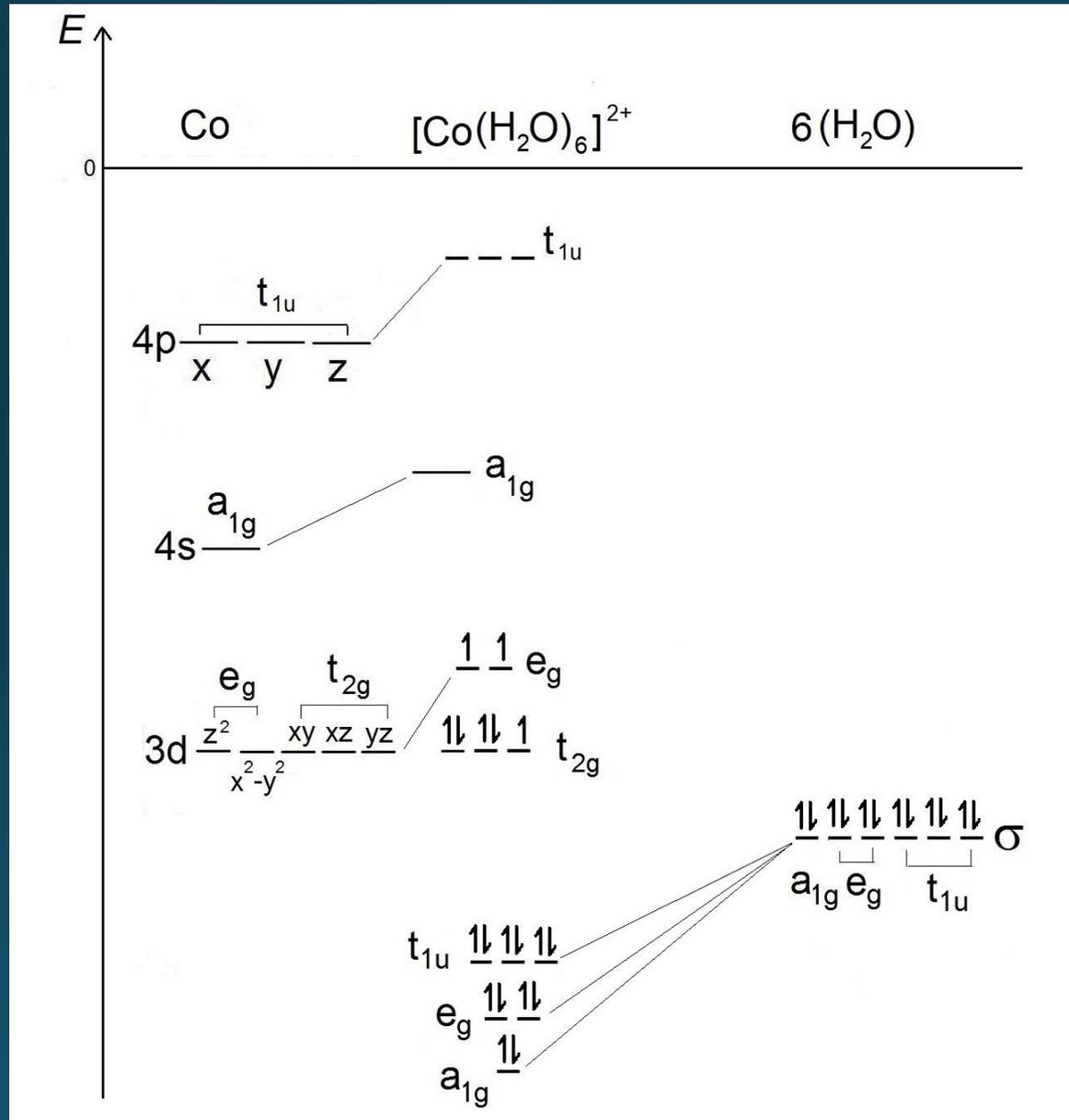
Departamento de Química Inorgânica



# Evidências experimentais das ligações $\pi$

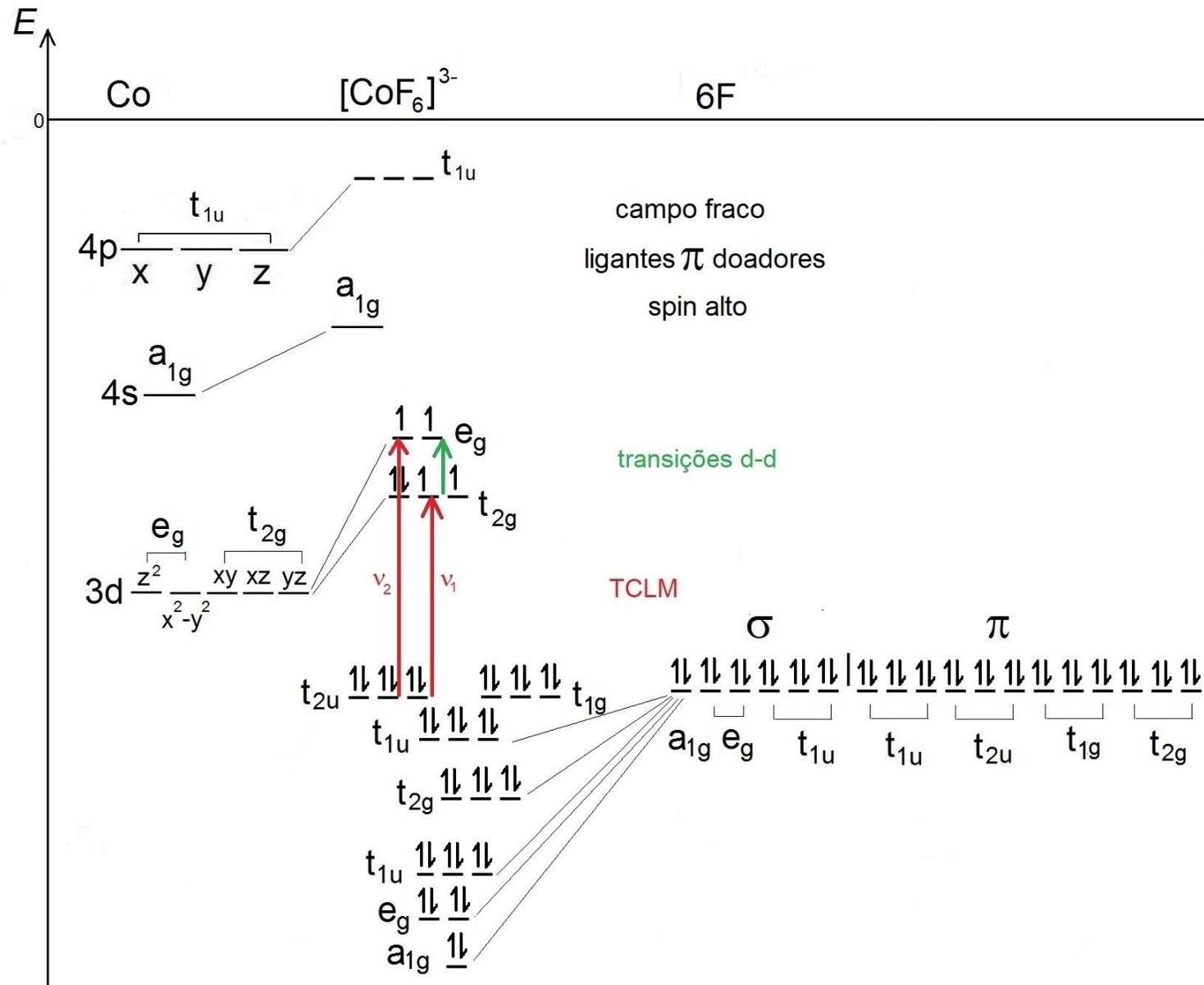
As ligações  $\pi$ , só podem ser entendidas no contexto da Teoria de Orbitais Moleculares.

# Ligações $\pi$ nos compostos de coordenação



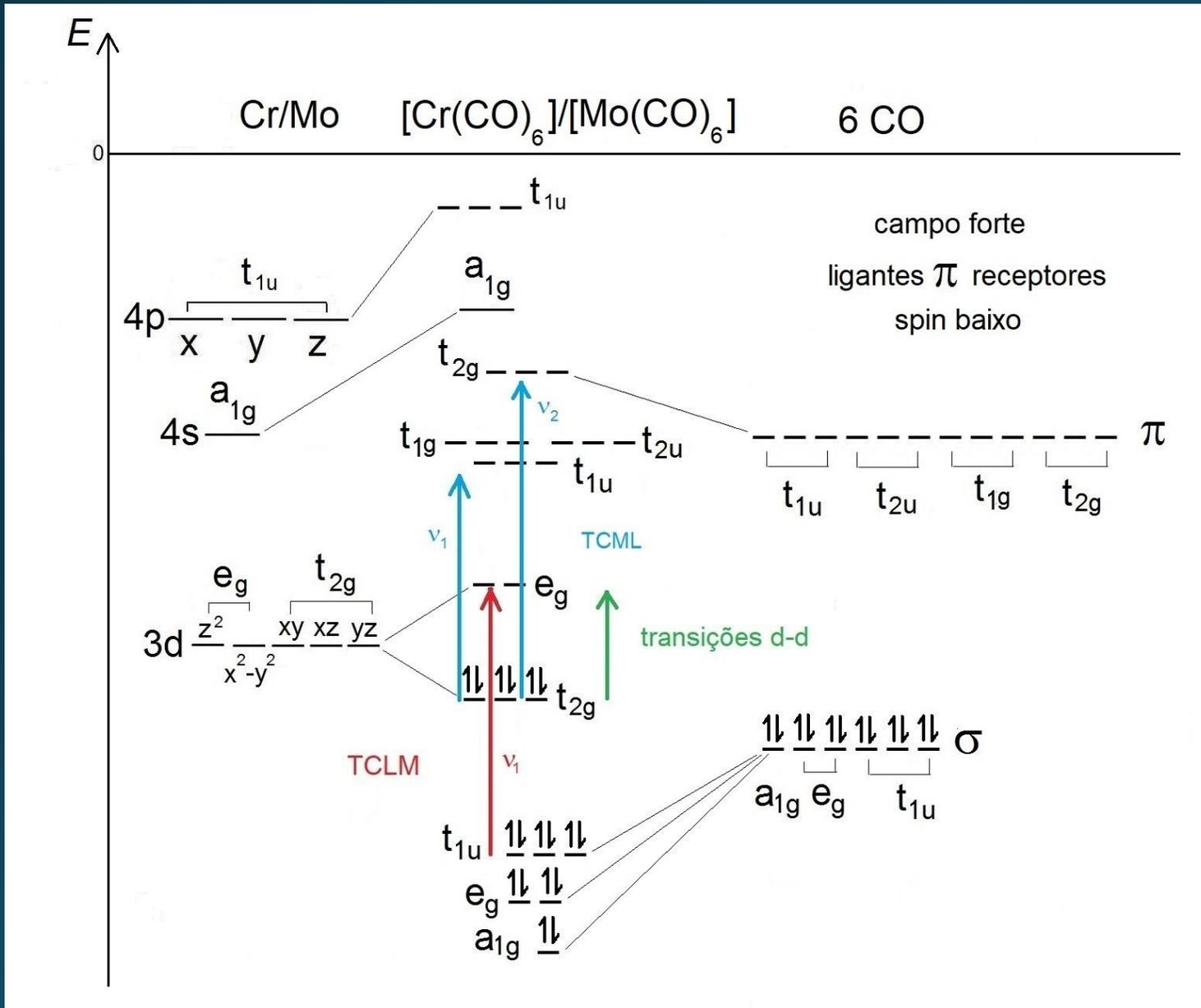
Simetria  $O_h$   
Ligantes sem sistema  $\pi$

# Ligações $\pi$ nos compostos de coordenação



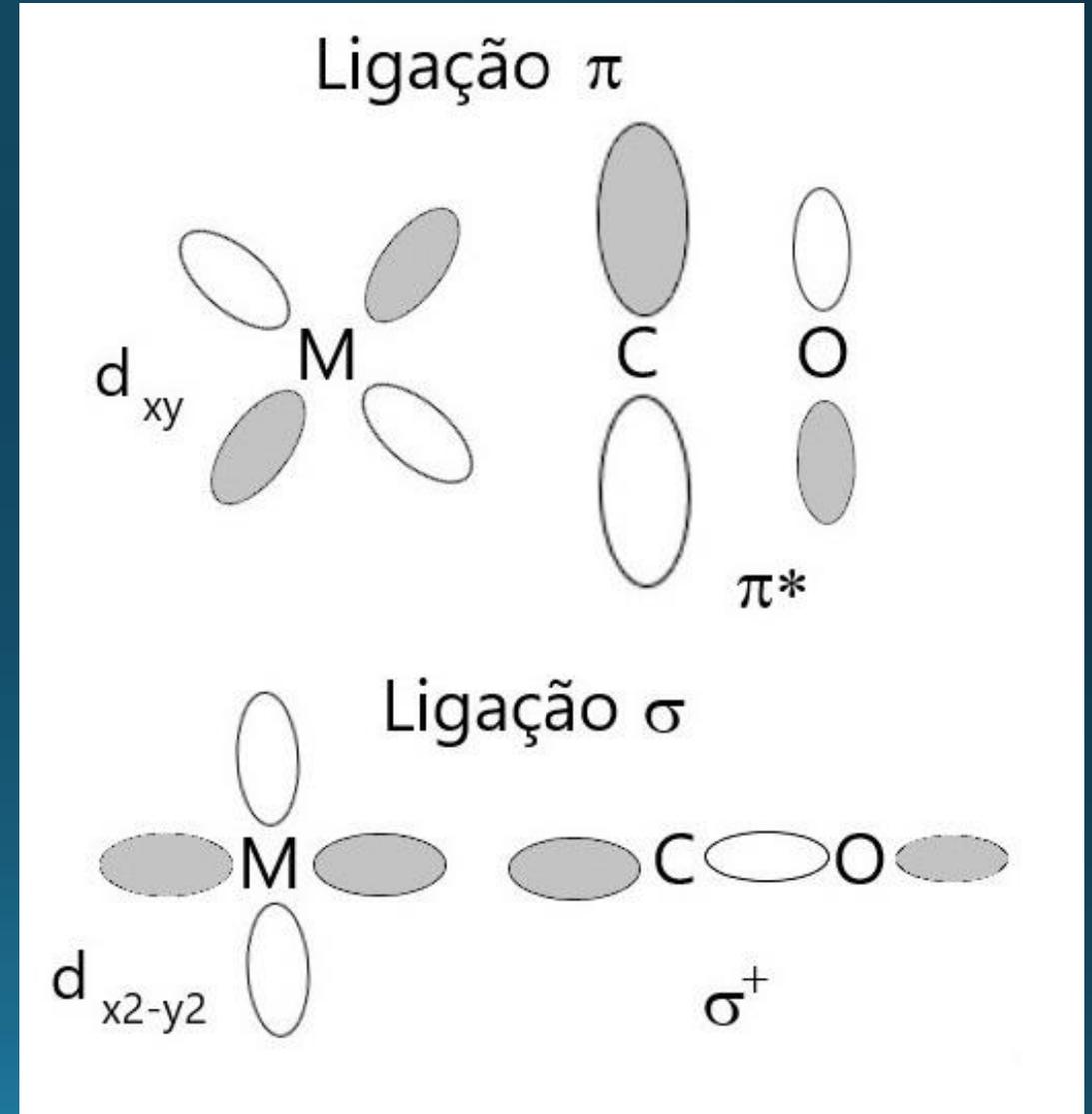
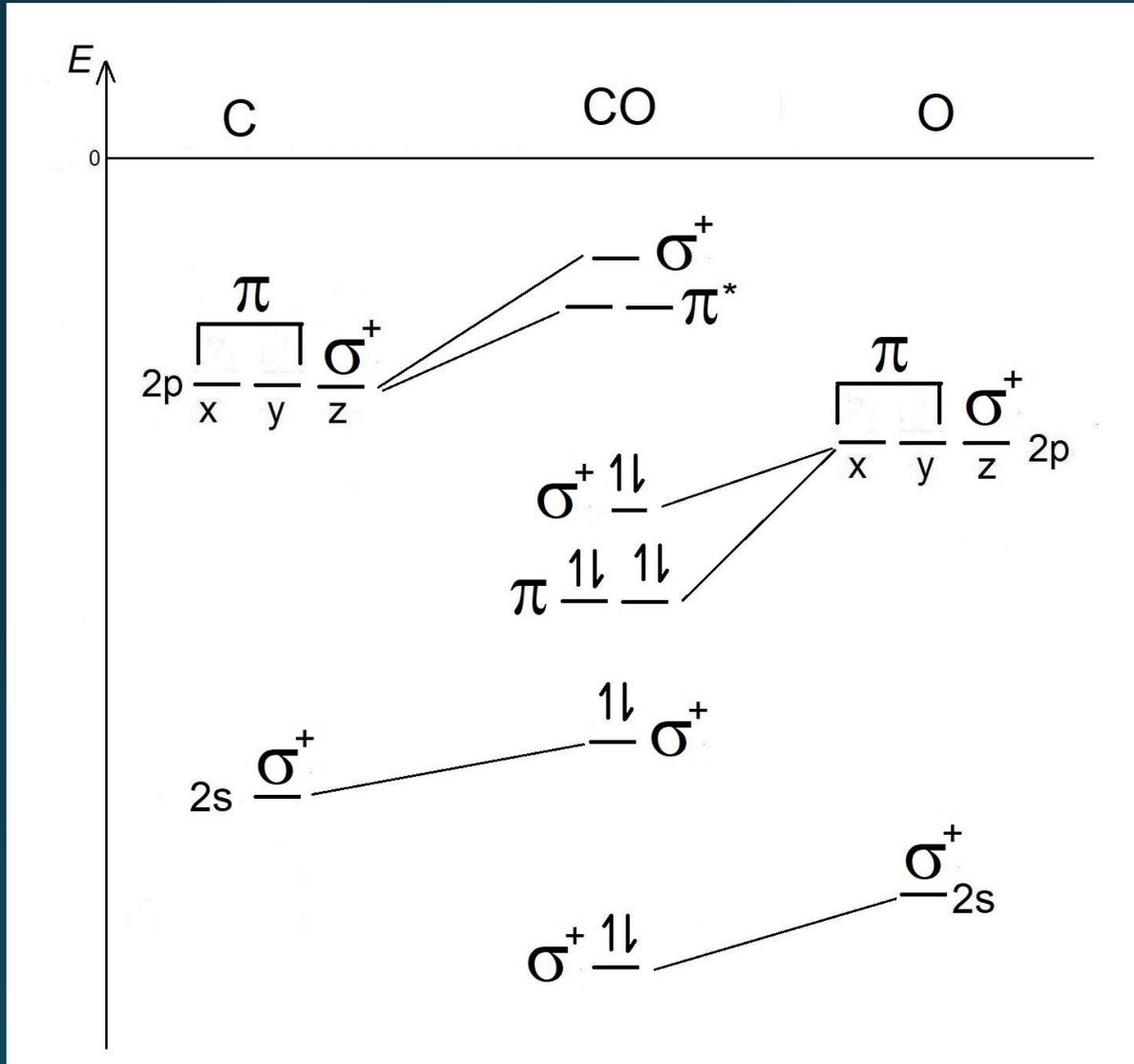
Simetria  $O_h$   
Ligantes de campo fraco

# Ligações $\pi$ nos compostos de coordenação



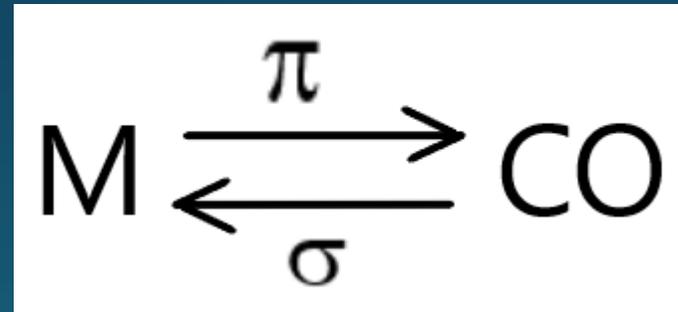
Simetria  $O_h$   
Ligantes de campo forte

# Ligações $\pi$ nos compostos de coordenação



# Ligações $\pi$ nos compostos de coordenação

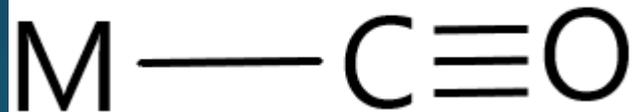
- A ligação  $\sigma$  ocorre por doação de densidade eletrônica do ligante para o metal.
- A ligação  $\pi$  ocorre por doação de densidade eletrônica do metal para o ligante (retrodoação  $\pi$ ).



# Ligações $\pi$ nos compostos de coordenação

## Ligação $\pi$ fraca

- Temos apenas a ligação  $\sigma$  do ligante para o metal
- A ligação tripla no CO permanece intacta



# Ligações $\pi$ nos compostos de coordenação

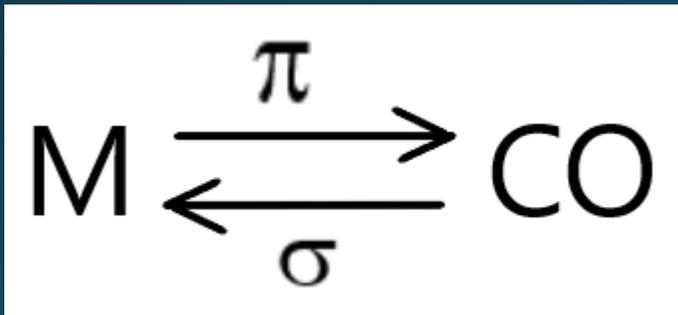
## Ligação $\pi$ forte

- A retroligação  $\pi$  transfere densidade eletrônica do metal para o ligante CO
- O ligante CO recebe densidade eletrônica nos orbitais antiligantes  $\pi^*$
- A ordem de ligação entre o carbono e o oxigênio se reduz de 3 para um valor menor, mais próximo de 2.



# Ligações $\pi$ nos compostos de coordenação

- Retroligação  $\pi$  fraca  $\Rightarrow$  ligação tripla forte no CO
- Retroligação  $\pi$  forte  $\Rightarrow$  ligação tripla muda para ligação dupla no CO



# Evidências experimentais das ligações $\pi$

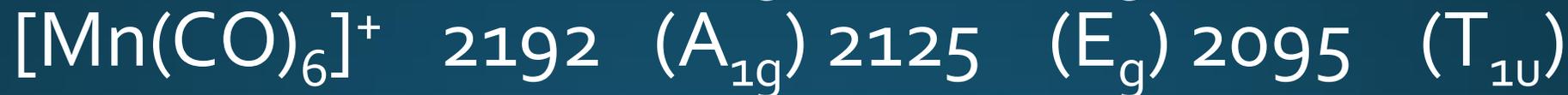
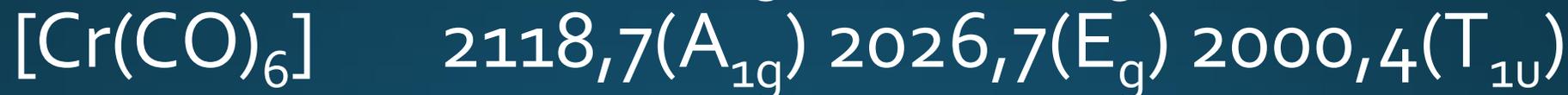
## Frequências vibracionais da carbonila ( $\text{cm}^{-1}$ )

$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1750
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2000
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
CO	2143

Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J.; Armstrong, F. *Química Inorgânica*, 6ª ed., Bookman, 2017. pg. 586

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

Frequências vibracionais da carbonila ( $\text{cm}^{-1}$ )



CO

2155

Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, 6<sup>a</sup> ed., Wiley, 2009. pgs. 132-135.

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

Frequências vibracionais da carbonila ( $\text{cm}^{-1}$ )

$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_3]$	2055 e 2090
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_3]$	1991 e 2040
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPhCl}_2)_3]$	1943 e 2016
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{Cl})_3]$	1885 e 1977
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$	1835 e 1949
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$	1741 e 1838
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dien})]$	1723 e 1883

Ph = fenila

dien =  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

## Frequências vibracionais da carbonila ( $\text{cm}^{-1}$ )

PRINCÍPIO: Os elétrons do sistema  $\pi$  são disputados pelos ligantes em posição *trans* uns aos outros.

$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_3]$	2055 e 2090
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_3]$	1991 e 2040
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPhCl}_2)_3]$	1943 e 2016
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{Cl})_3]$	1885 e 1977
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$	1835 e 1949
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$	1741 e 1838
$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dien})]$	1723 e 1883

- CO é um dos melhores ligantes para formação de ligação  $\pi$
- O Cl é muito eletronegativo e dificulta a doação do par de elétrons do P para o metal
- Piridina e dien são ligantes nitrogenados, bons doadores de par de elétron (bases de Lewis mais fortes que as fosfinas)

Ph = fenila

dien =  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

Facilidade de formação de ligação  $\pi$  com o metal

$\text{NO} > \text{CO}, \text{RNC}, \text{PF}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PCl}_2\text{OR} > \text{PCl}_2\text{R} > \text{PBr}_2\text{R} >$   
 $\text{PCl}(\text{OR})_2 > \text{PClR}_2 > \text{P}(\text{OR})_3 > \text{PR}_3, \text{SR}_2 > \text{RCN} > \text{phen} >$   
alquilaminas, éteres, álcoois

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

## Distâncias de ligação (pm)

PRINCÍPIO: Os elétrons do sistema  $\pi$  são disputados pelos ligantes em posição *trans* uns aos outros.

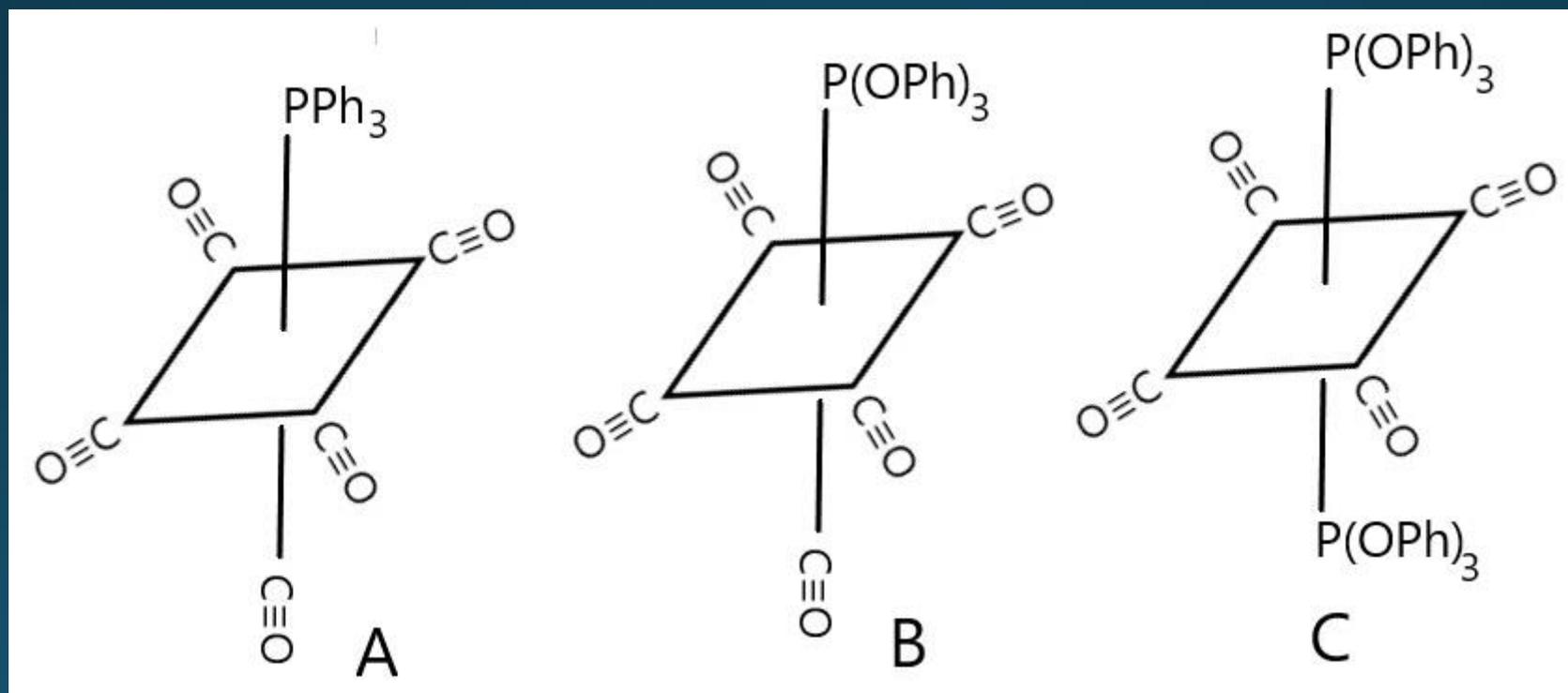
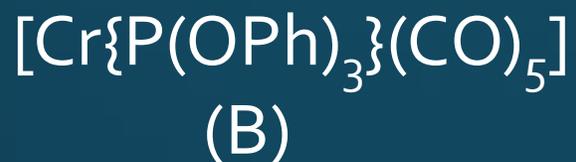
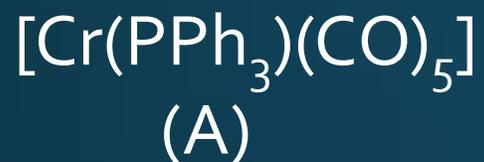
ligação	[Cr(PPh <sub>3</sub> )(CO) <sub>5</sub> ] (A)	[Cr{P(OPh) <sub>3</sub> }(CO) <sub>5</sub> ] (B)	<i>trans</i> -[Cr{P(OPh) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> ] (C)
Cr—P	242,2	230,9	225,2
Cr—CO ( <i>trans</i> ao P)	184,4	186,1	—
Cr—CO ( <i>trans</i> ao CO)	188,0	189,6	187,8
C—O ( <i>trans</i> ao P)	115,4	113,6	—
C—O ( <i>trans</i> ao CO)	114,7	113,1	114,1

PPh<sub>3</sub> = trifenilfosfina

P(OPh)<sub>3</sub> = trifenilfosfito

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

PRINCÍPIO: Os elétrons do sistema  $\pi$  são disputados pelos ligantes em posição *trans* uns aos outros.



# Evidências experimentais das ligações $\pi$

## Distâncias de ligação (pm)

PRINCÍPIO: Os elétrons do sistema  $\pi$  são disputados pelos ligantes em posição *trans* uns aos outros.

ligação	[Cr(PPh <sub>3</sub> )(CO) <sub>5</sub> ] (A)	[Cr{P(OPh) <sub>3</sub> }(CO) <sub>5</sub> ] (B)	<i>trans</i> -[Cr{P(OPh) <sub>3</sub> }(CO) <sub>4</sub> ] (C)
Cr—P	242,2	230,9	225,2
Cr—CO ( <i>trans</i> ao P)	184,4	186,1	—
Cr—CO ( <i>trans</i> ao CO)	188,0	189,6	187,8
C—O ( <i>trans</i> ao P)	115,4	113,6	—
C—O ( <i>trans</i> ao CO)	114,7	113,1	114,1

Facilidade de formação de ligação  $\pi$   
CO > P(OPh)<sub>3</sub> > PPh<sub>3</sub>

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

Facilidade de formação de ligação  $\pi$ :  $\text{CO} > \text{P}(\text{O}\phi)_3 > \text{P}\phi_3$

ligação	$[\text{Cr}(\text{PPh}_3)_5(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_3(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2(\text{CO})_4]$ (C)
Cr—P	<b>242,2</b>	<b>230,9</b>	225,2
Cr—CO ( <i>trans</i> ao P)	184,4	186,1	—
Cr—CO ( <i>trans</i> ao CO)	188,0	189,6	187,8
C—O ( <i>trans</i> ao P)	115,4	113,6	—
C—O ( <i>trans</i> ao CO)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: o fosfito é melhor ligante  $\pi$  que a fosfina.

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

Facilidade de formação de ligação  $\pi$ :  $\text{CO} > \text{P}(\text{O}\phi)_3 > \text{P}\phi_3$

ligação	$[\text{Cr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2(\text{CO})_4]$ (C)
Cr—P	242,2	230,9	225,2
Cr—CO ( <i>trans</i> ao P)	<b>184,4</b>	<b>186,1</b>	—
Cr—CO ( <i>trans</i> ao CO)	188,0	189,6	187,8
C—O ( <i>trans</i> ao P)	115,4	113,6	—
C—O ( <i>trans</i> ao CO)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: o fosfito é melhor ligante  $\pi$  que a fosfina

⇒ o fosfito enfraquece mais a ligação metal—CO *trans* a ele

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

Facilidade de formação de ligação  $\pi$ :  $\text{CO} > \text{P}(\text{O}\phi)_3 > \text{P}\phi_3$

ligação	$[\text{Cr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2(\text{CO})_4]$ (C)
Cr—P	242,2	<b>230,9</b>	<b>225,2</b>
Cr—CO ( <i>trans</i> ao P)	184,4	186,1	—
Cr—CO ( <i>trans</i> ao CO)	188,0	189,6	187,8
C—O ( <i>trans</i> ao P)	115,4	113,6	—
C—O ( <i>trans</i> ao CO)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: CO é melhor ligante  $\pi$  que o fosfito

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

Facilidade de formação de ligação  $\pi$ :  $\text{CO} > \text{P}(\text{O}\phi)_3 > \text{P}\phi_3$

ligação	$[\text{Cr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2(\text{CO})_4]$ (C)
Cr—P	242,2	230,9	225,2
Cr—CO ( <i>trans</i> ao P)	184,4	186,1	—
Cr—CO ( <i>trans</i> ao CO)	188,0	189,6	187,8
C—O ( <i>trans</i> ao P)	<b>115,4</b>	113,6	—
C—O ( <i>trans</i> ao CO)	<b>114,7</b>	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: CO é melhor ligante  $\pi$  que a fosfina

Quanto mais forte a ligação metal—CO  $\Rightarrow$  mais fraca a ligação no CO, que tende a passar de tripla para dupla

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

Facilidade de formação de ligação  $\pi$ :  $\text{CO} > \text{P}(\text{O}\phi)_3 > \text{P}\phi_3$

ligação	$[\text{Cr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2(\text{CO})_4]$ (C)
Cr—P	242,2	230,9	225,2
Cr—CO ( <i>trans</i> ao P)	184,4	186,1	—
Cr—CO ( <i>trans</i> ao CO)	188,0	<b>189,6</b>	<b>187,8</b>
C—O ( <i>trans</i> ao P)	115,4	113,6	—
C—O ( <i>trans</i> ao CO)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: CO é melhor ligante  $\pi$  que o fosfito

O complexo C, com 2 fosfitos, disponibiliza mais densidade eletrônica no sistema  $\pi$ , que é atraída pelos CO (mesmo que não sejam *trans* ao fosfito).

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

Facilidade de formação de ligação  $\pi$ :  $\text{CO} > \text{P}(\text{O}\phi)_3 > \text{P}\phi_3$

ligação	$[\text{Cr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2(\text{CO})_4]$ (C)
Cr—P	242,2	230,9	225,2
Cr—CO ( <i>trans</i> ao P)	184,4	186,1	—
Cr—CO ( <i>trans</i> ao CO)	188,0	189,6	187,8
C—O ( <i>trans</i> ao P)	115,4	113,6	—
C—O ( <i>trans</i> ao CO)	<b>114,7</b>	<b>113,1</b>	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: a fosfina é um ligante  $\pi$  mais fraco que o fosfito, liberando mais densidade eletrônica no sistema  $\pi$ , que é atraída pelos CO (mesmo que não sejam *trans* ao fosfito), enfraquecendo mais a ligação C—O

# Evidências experimentais das ligações $\pi$

Facilidade de formação de ligação  $\pi$ :  $\text{CO} > \text{P}(\text{O}\phi)_3 > \text{P}\phi_3$

ligação	$[\text{Cr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2(\text{CO})_4]$ (C)
Cr—P	242,2	230,9	225,2
Cr—CO ( <i>trans</i> ao P)	184,4	186,1	—
Cr—CO ( <i>trans</i> ao CO)	188,0	189,6	187,8
C—O ( <i>trans</i> ao P)	<b>115,4</b>	<b>113,6</b>	—
C—O ( <i>trans</i> ao CO)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: o fosfito é melhor ligante  $\pi$  que a fosfina, enfraquecendo mais a ligação metal—P *trans* ao fosfito, resultando numa ligação C—O mais forte.