

Química Inorgânica Avançada (IQU-708)

Química de Coordenação – Aula 4



Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria



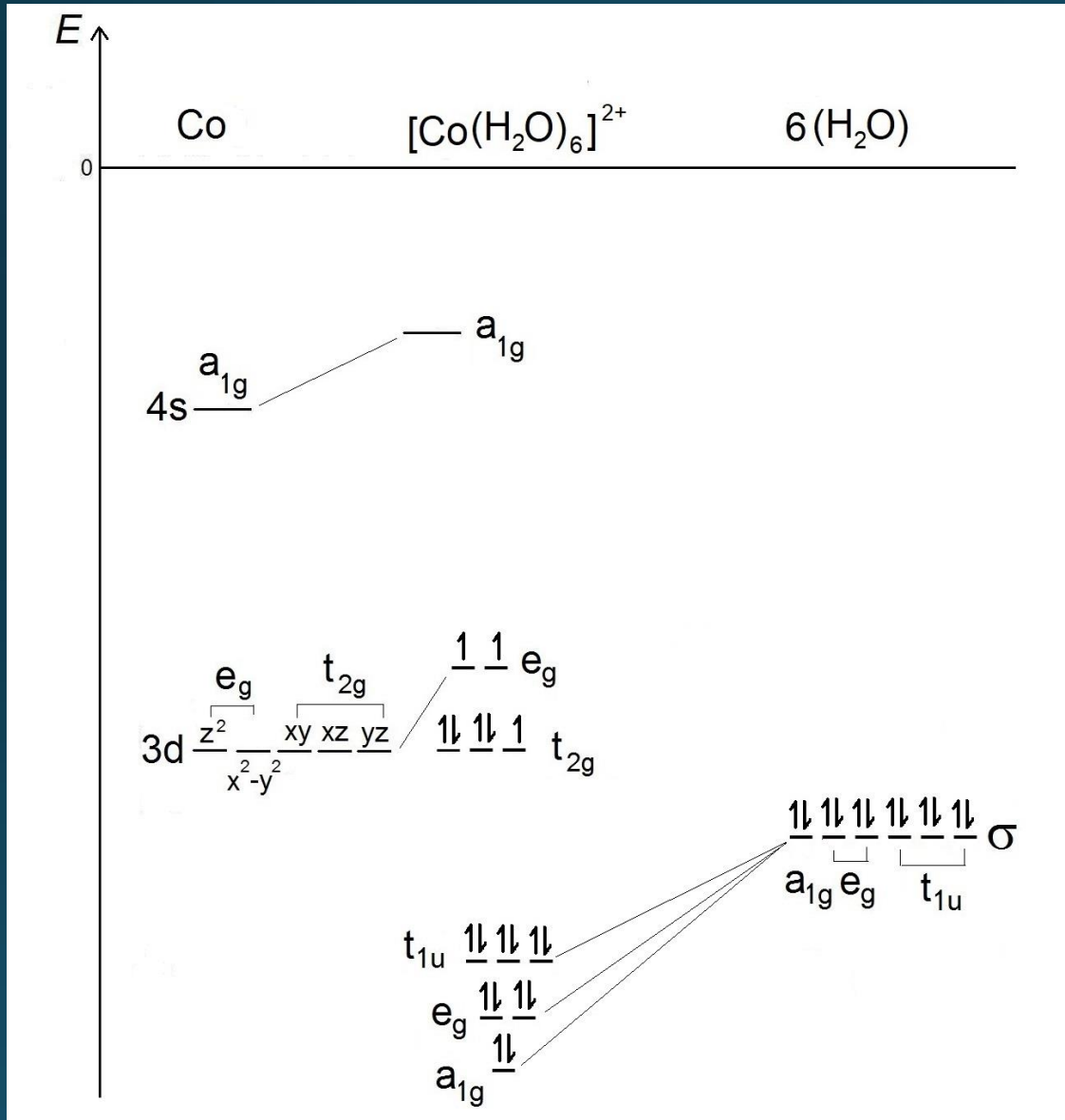
Departamento de Química Inorgânica

22/01/2022

Evidências experimentais das ligações π

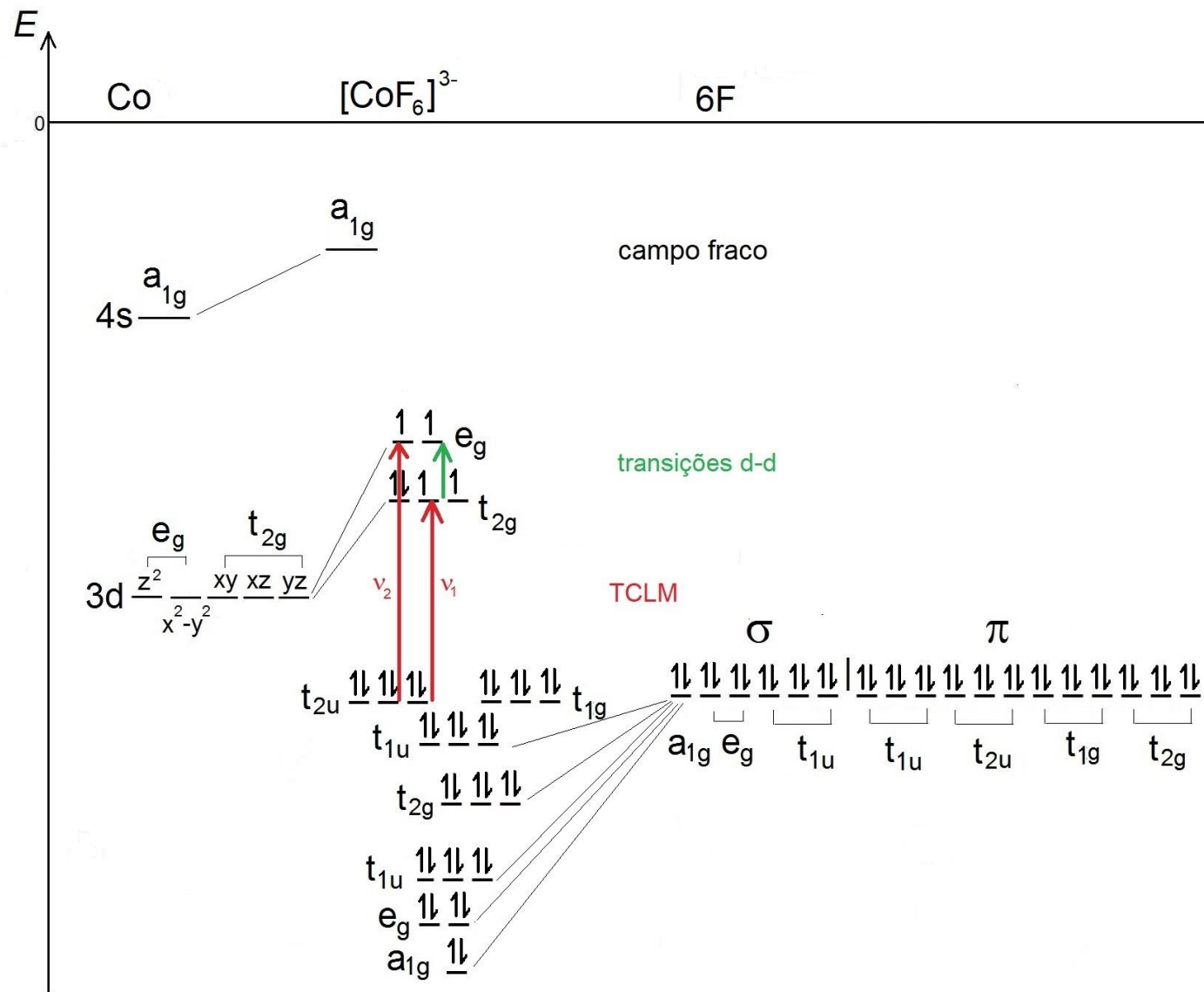
As ligações π , só podem ser entendidas no contexto da Teoria de Orbitais Moleculares.

Ligações π nos compostos de coordenação



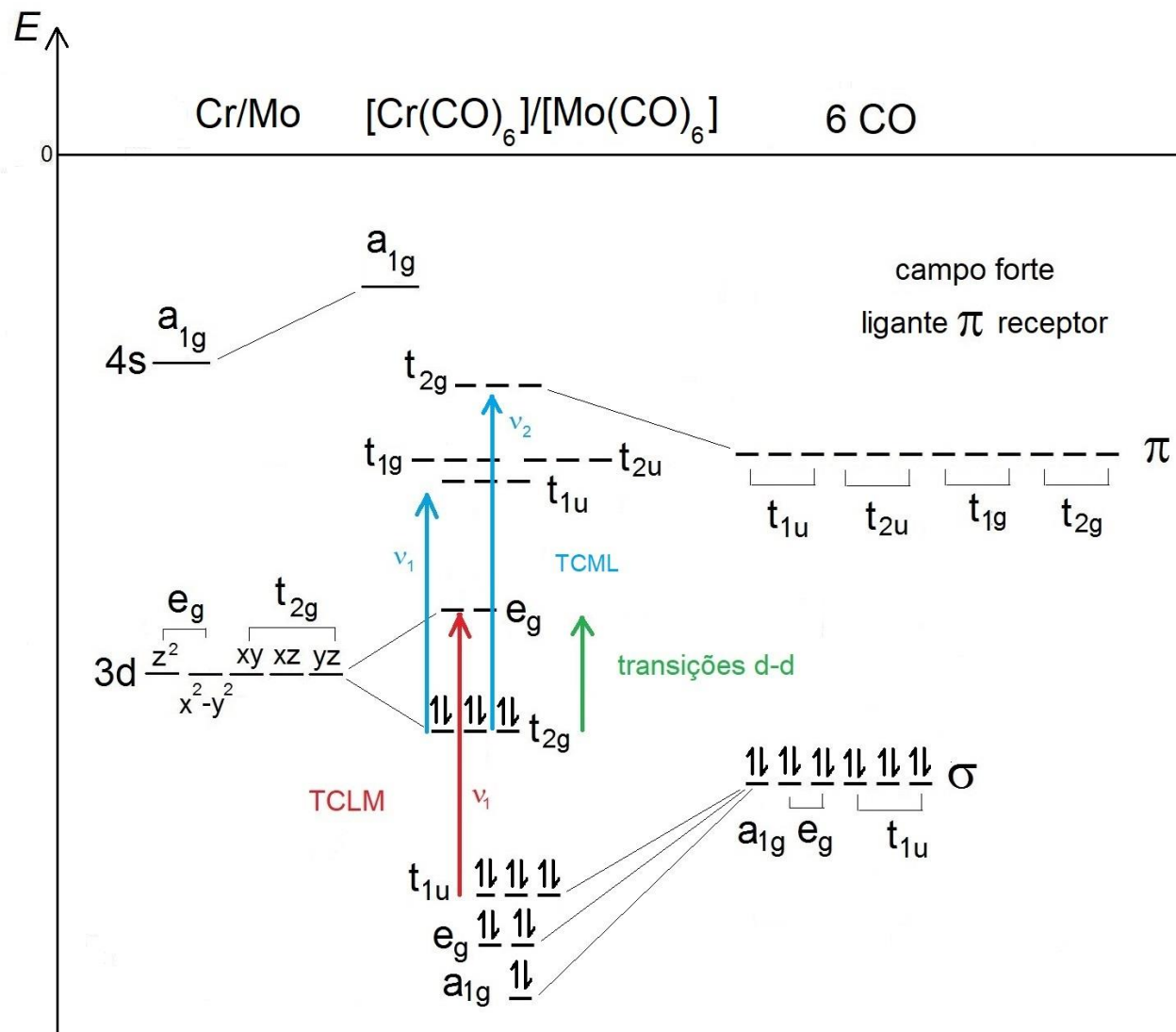
Simetria O_h
Ligantes sem sistema π

Ligações π nos compostos de coordenação



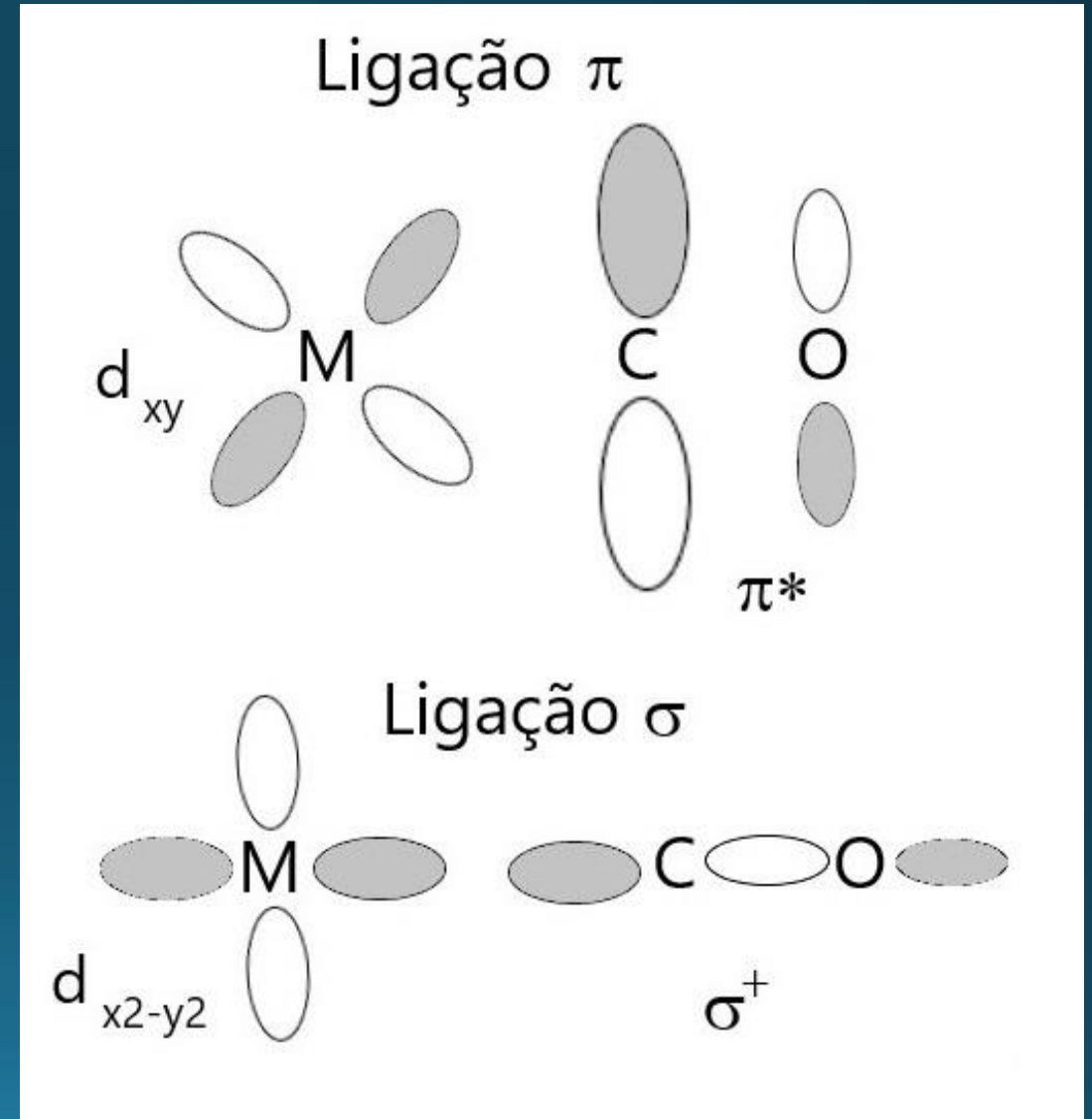
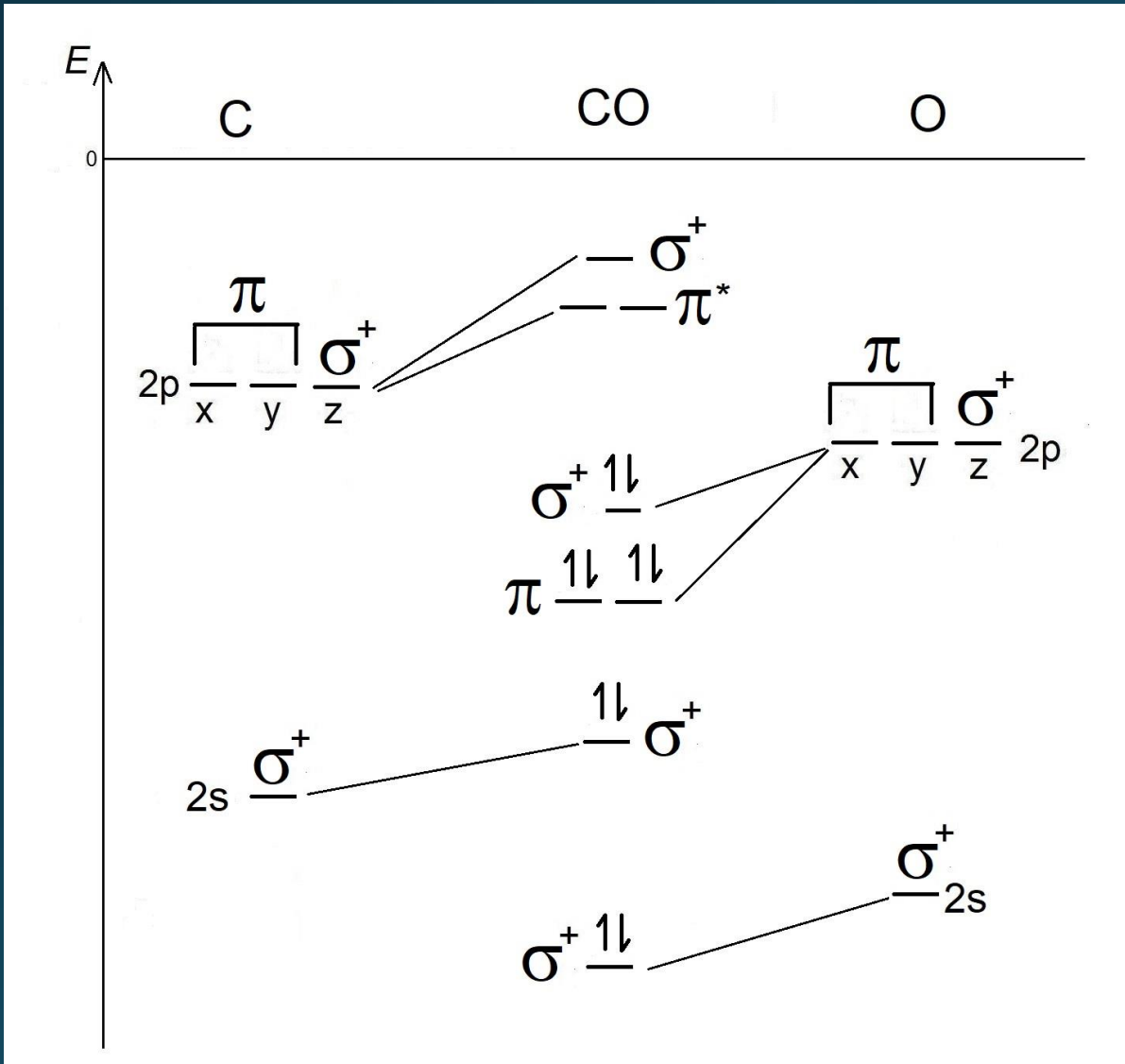
Simetria O_h
Ligantes de campo fraco

Ligações π nos compostos de coordenação



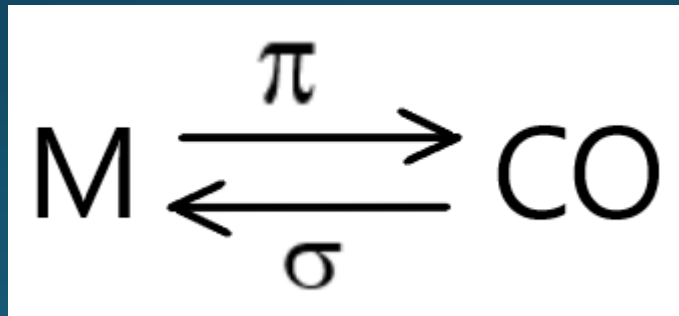
Simetria O_h
Ligantes de campo forte

Ligações π nos compostos de coordenação



Ligações π nos compostos de coordenação

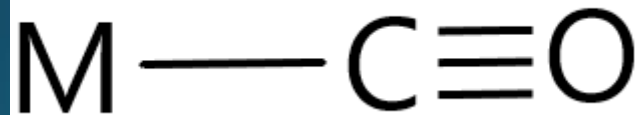
- A ligação σ ocorre por doação de densidade eletrônica do ligante para o metal.
- A ligação π ocorre por doação de densidade eletrônica do metal para o ligante (retrodoação π).



Ligações π nos compostos de coordenação

Ligação π fraca

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



Ligações π nos compostos de coordenação

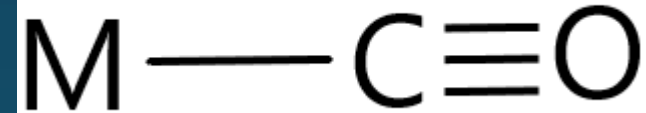
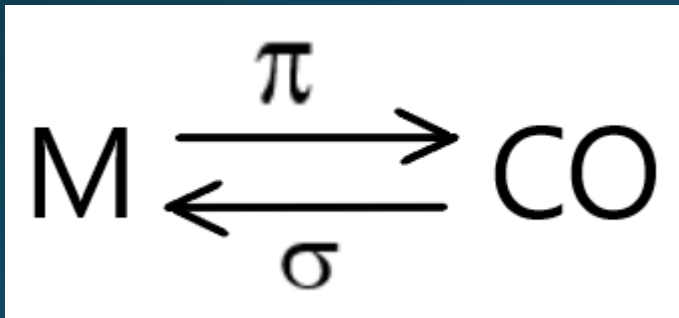
Ligação π forte

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



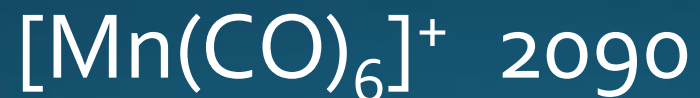
Ligações π nos compostos de coordenação

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



Evidências experimentais das ligações π

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



Evidências experimentais das ligações π

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

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_3]$	1989 e 2041
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}\phi\text{Cl}_2)_3]$	1943 e 2016
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}\phi_2\text{Cl})_3]$	1885 e 1977
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}\phi_3)_3]$	1835 e 1949
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$	1741 e 1838
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dien})]$	1723 e 1883

ϕ = 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 π

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

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

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_3]$	1989 e 2041
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}\phi\text{Cl}_2)_3]$	1943 e 2016
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}\phi_2\text{Cl})_3]$	1885 e 1977
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}\phi_3)_3]$	1835 e 1949
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$	1741 e 1838
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dien})]$	1723 e 1883

- CO é um dos melhores ligantes para formação de ligação π
- 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)

ϕ = 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 π

Facilidade de formação de ligação π 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 π

Distâncias de ligação (pm)

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

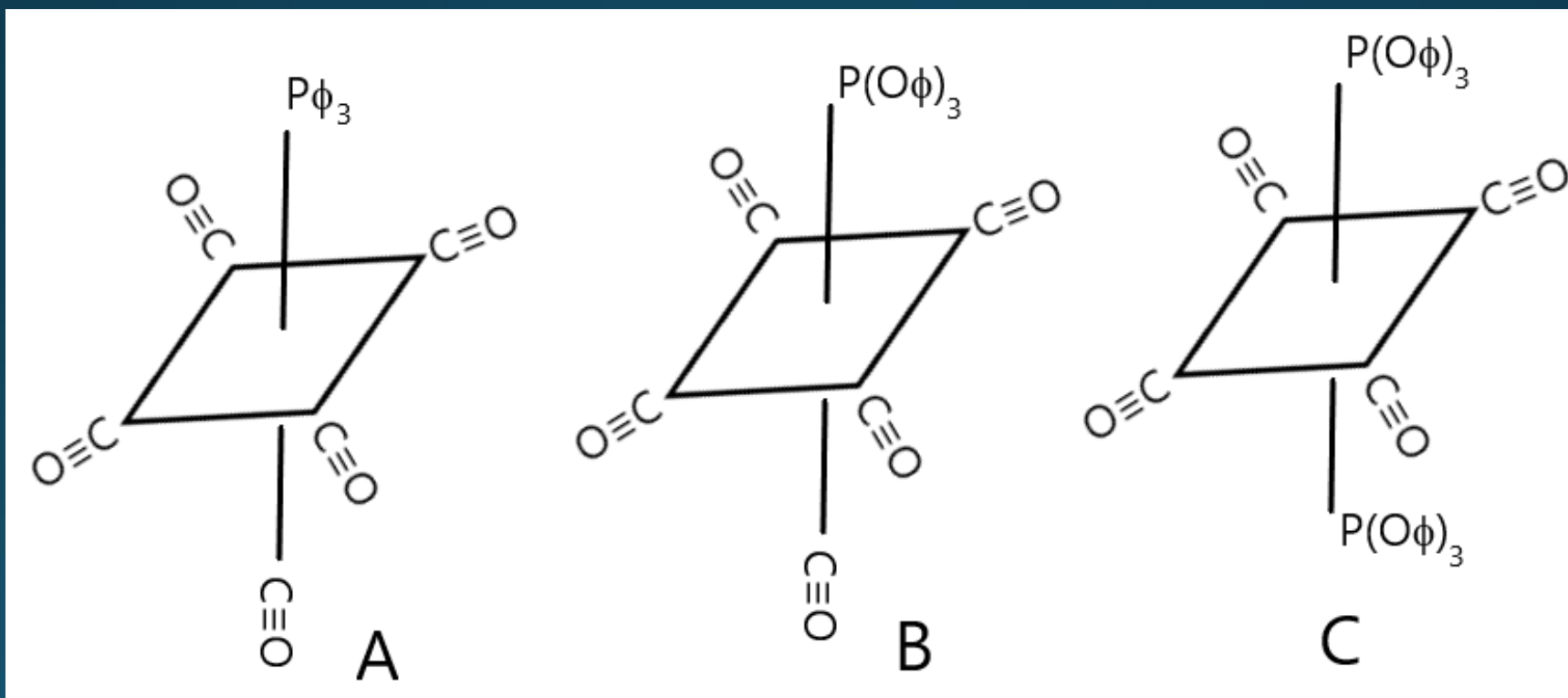
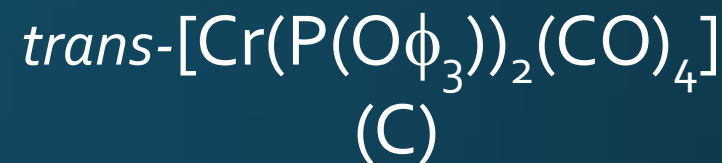
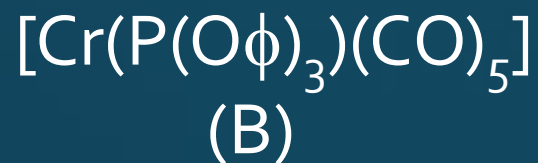
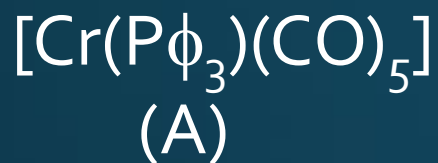
ligação	$[\text{Cr}(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)_2(\text{CO})_4]$ (C)
Cr—P	242,2	230,9	225,2
Cr—CO (<i>trans</i> ao P)	184,4	186,1	—
Cr—CO (<i>trans</i> ao CO)	188,0	189,6	187,8
C—O (<i>trans</i> ao P)	115,4	113,6	—
C—O (<i>trans</i> ao CO)	114,7	113,1	114,1

$\text{P}\phi_3$ = trifenilfosfina

$\text{P}(\text{O}\phi)_3$ = trifenilfosfito

Evidências experimentais das ligações π

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



Evidências experimentais das ligações π

Distâncias de ligação (pm)

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

ligação	$[\text{Cr}(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)_2(\text{CO})_4]$ (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)	114,7	113,1	114,1

Facilidade de formação de ligação π



Evidências experimentais das ligações π

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

ligação	$[\text{Cr}(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi_3))_2(\text{CO})_4]$ (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)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: o fosfito é melhor ligante π que a fosfina.

Evidências experimentais das ligações π

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

ligação	$[\text{Cr}(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi_3))_2(\text{CO})_4]$ (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)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: o fosfito é melhor ligante π que a fosfina

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

Evidências experimentais das ligações π

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

ligação	$[\text{Cr}(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)_2(\text{CO})_4]$ (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)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: CO é melhor ligante π que o fosfito

Evidências experimentais das ligações π

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

ligação	$[\text{Cr}(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi_3))_2(\text{CO})_4]$ (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)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: CO é melhor ligante π 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 π

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

ligação	$[\text{Cr}(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi_3))_2(\text{CO})_4]$ (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)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

Explicação: CO é melhor ligante π que o fosfito

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

Evidências experimentais das ligações π

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

ligação	$[\text{Cr}(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)_2(\text{CO})_4]$ (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)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

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

Evidências experimentais das ligações π

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

ligação	$[\text{Cr}(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_5]$ (A)	$[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)(\text{CO})_5]$ (B)	<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi_3))_2(\text{CO})_4]$ (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)	114,7	113,1	114,1

Ligação mais curta significa ligação mais forte

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