

Química de Coordenação (IQG-241)  
Química Inorgânica II (IQG-364)  
QAT - Química - Licenciatura



Aula 10

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



21/06/2024

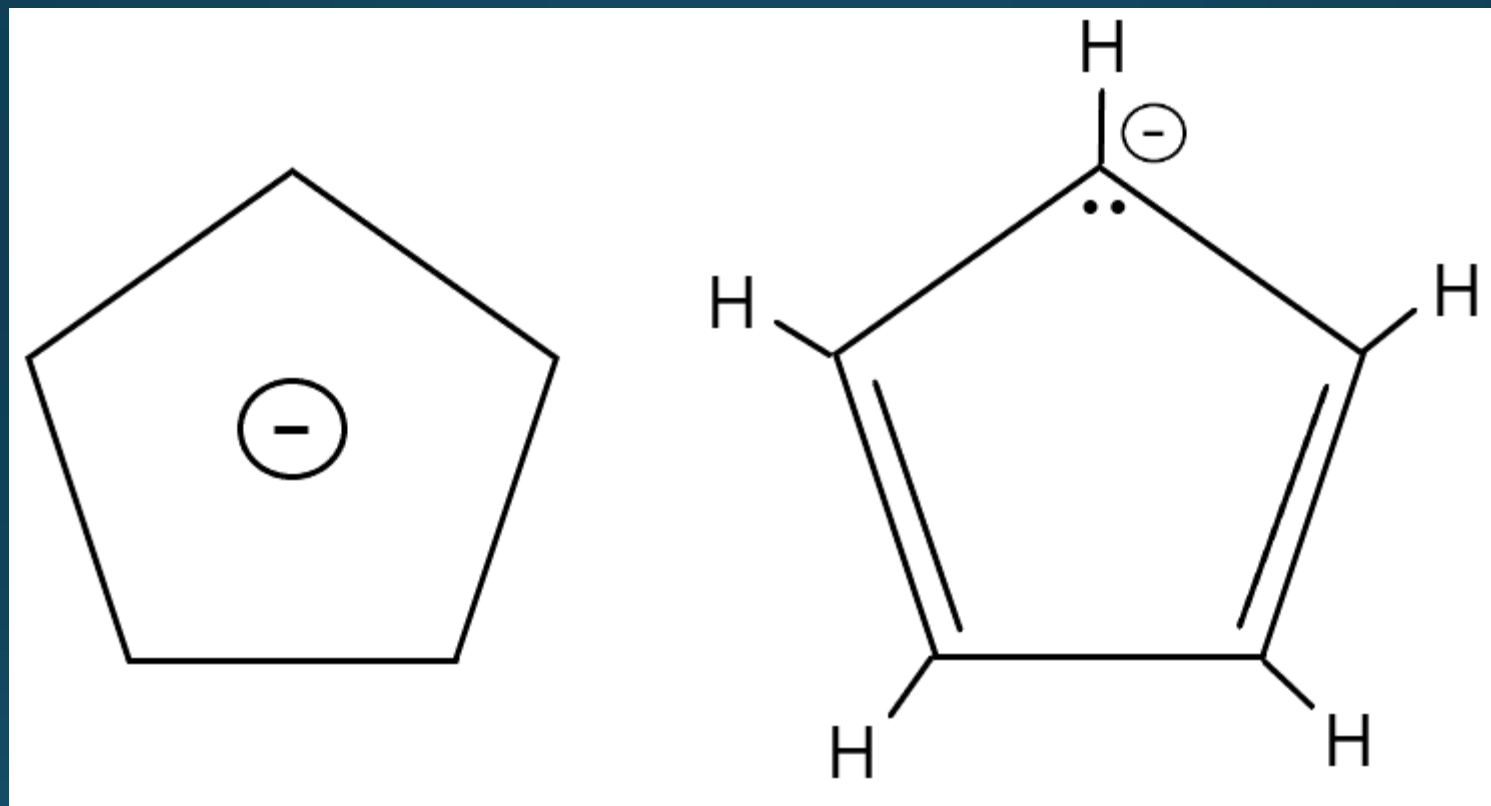
# Organometálicos

# Organometálicos

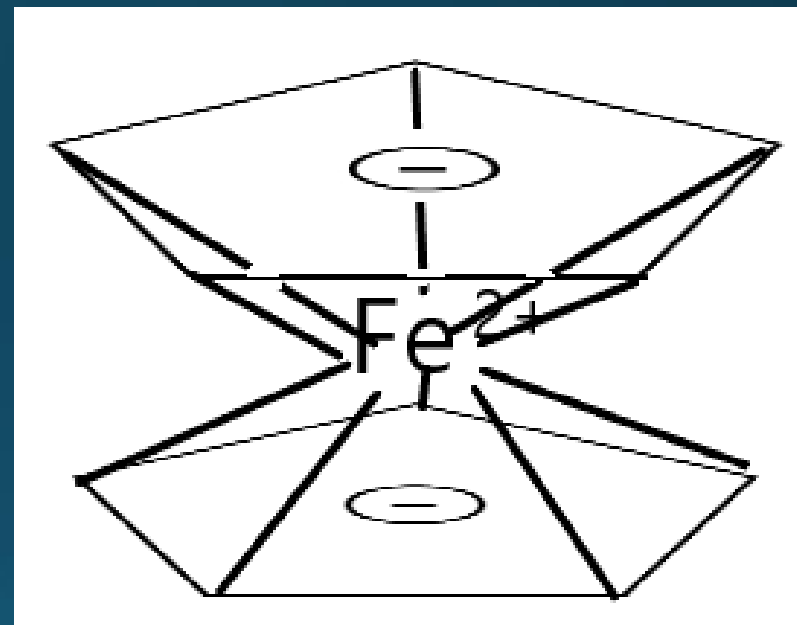
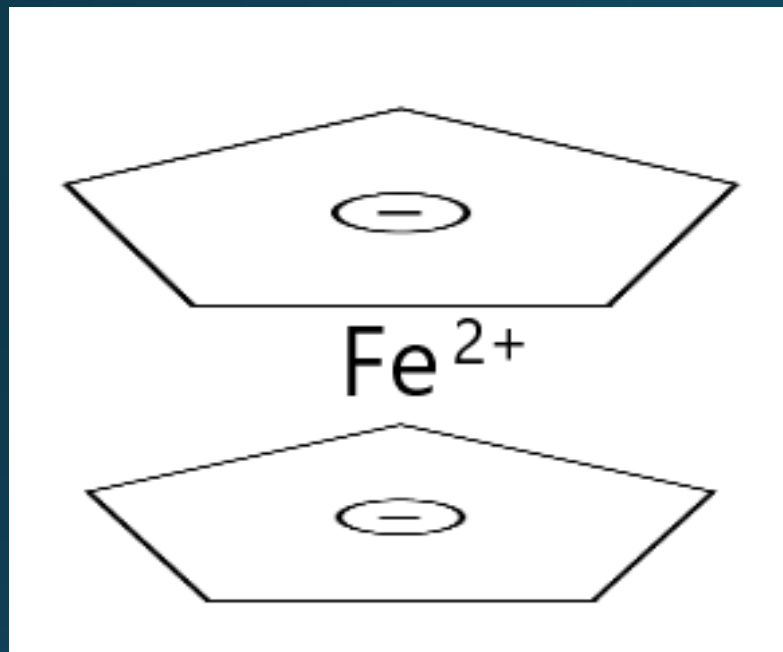
- São compostos que possuem ligação carbono-metal
- Ex.:  $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- Mas as carbonilas também são consideradas compostos de coordenação
- Assim como os complexos com cianeto, como o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

- Um exemplo típico é o ferroceno,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  ou  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$
- $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$  é o ligante ciclopentadienila, abreviado como Cp
- Nome sistemático do ferroceno:  
bis( $\eta^5$ -ciclopentadienila)ferro(II)
- $\eta^5$  indica a **hapticidade** do ligante, ou seja, todos os seus cinco átomos de carbono estão ligados ao Fe

# ânion $\eta^5$ -ciclopentadienila



## Ferroceno (rutenoceno, osmoceno)



Estes metalocenos, são também chamados de *compostos sanduíche*

# Metalocenos

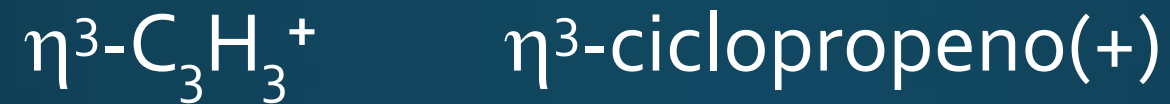
São compostos com um metal entre dois anéis de carbono, planos.  
São geralmente aromáticos (contêm  $4n+2$  elétrons  $\pi$ ;  $n = 0, 1, 2, 3\dots$ )

Ligantes com 6 elétrons  $\pi$

$\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4^{2-}$	$\eta^4\text{-ciclobutadieno(2-)}$
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$	$\eta^5\text{-ciclopentadienila(-)}$
$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$	$\eta^6\text{-arenos}$
$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^+$	$\eta^7\text{-ciclo-heptatrienila(+)}$

# Metalocenos

Ligantes com 2 elétrons  $\pi$



Ligantes com 10 elétrons  $\pi$





## Síntese de complexos com o ligante $\eta^5$ -ciclopentadienila(-)

1) Síntese do ciclopentadieneto de sódio, seguida de reação com halogenetos de metais de transição

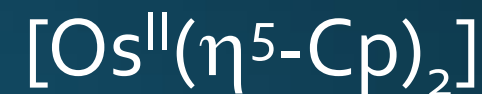
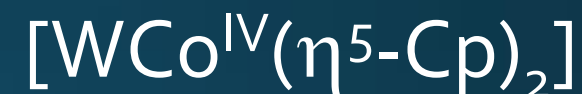
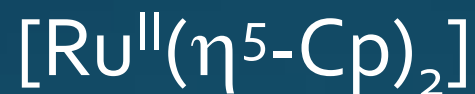
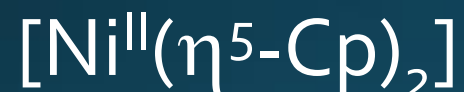
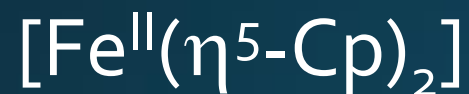
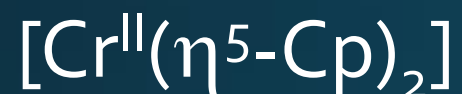
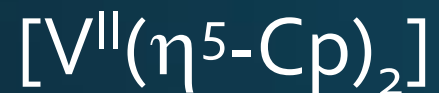


## Síntese de complexos com o ligante $\eta^5$ -ciclopentadienila(-)

2) Desprotonação do ciclopentadieno por KOH e reação *in situ* com halogenetos de metais de transição



# Exemplos de complexos com o ligante $\eta^5$ -ciclopentadienila(-)

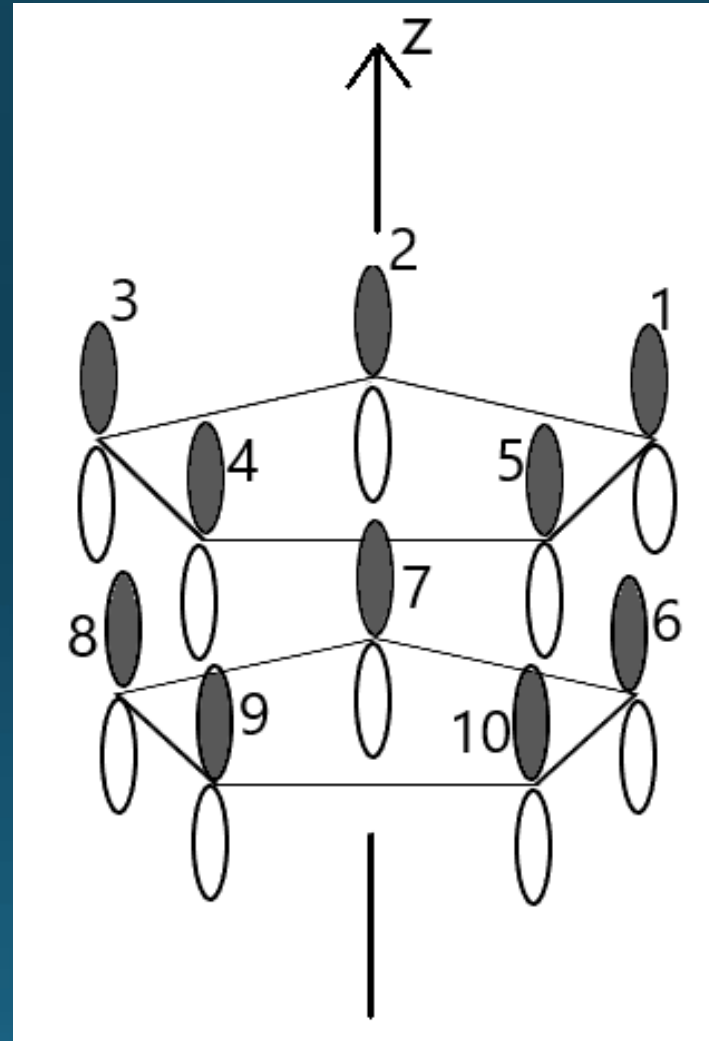


# Metalocenos angulares com o ligante $\eta^5$ -ciclopentadienila(-)



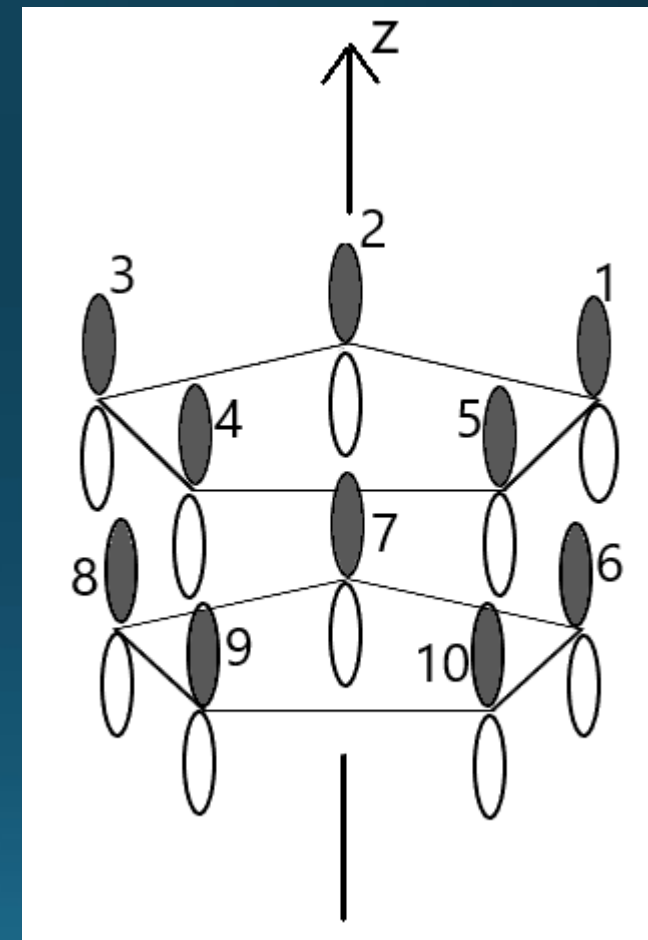
Ver figuras no arquivo em separado.

# Orbitais moleculares do sistema $\pi$ do ligante $\eta^5$ -ciclopentadienila(-), $D_{5h}$



# Orbitais moleculares do sistema $\pi$ do ligante $\eta^5$ -ciclopentadienila(-), $D_{5h}$

$D_{5h}$	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_2'$	1	1	1	-1	1	1	1	-1
$E_1'$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0
$E_2'$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0
$A_1''$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$A_2''$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
$E_1''$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0
$E_2''$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0



# Orbitais moleculares do sistema $\pi$ do ligante $\eta^5$ -ciclopentadienila(-), $D_{5h}$

Aplicando as operações de simetria do grupo  $D_{5h}$  aos 10 orbitais  $p_z$  dos átomos de carbono dos dois ligantes ciclopentadienila(-), obtém-se a representação redutível apresentada na primeira linha da tabela abaixo.

Esta representação redutível pode ser decomposta nas representações irreduzíveis indicadas abaixo.\*

$D_{5h}$	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$
10 $p_z(C)$	10	0	0	0	0	0	0	2
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1
$E_1'$	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0
$E_2'$	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0
$A_2''$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
$E_1''$	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0
$E_2''$	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0

\*Uma possibilidade é usar o programa em Python apresentado por Dias e Faria (Practical Decomposition of Irreducible Representations: Applications to Molecular Vibrations and Molecular Orbitals. *J. Chem. Educ.* 97(8):2332-2337 (2020)). DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00435>

# Orbitais moleculares do sistema $\pi$ do ligante $\eta^5$ -ciclopentadienila(-), $D_{5h}$

Conferindo a decomposição da representação redutível

$D_{5h}$	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$
10 $p_z(C)$	10	0	0	0	0	0	0	2
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1
$E_1'$	2	$2 \times 0,309$	$2 \times (-0,809)$	0	2	$2 \times 0,309$	$2 \times (-0,809)$	0
$E_2'$	2	$2 \times (-0,809)$	$2 \times 0,309$	0	2	$2 \times (-0,809)$	$2 \times 0,309$	0
$A_2''$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
$E_1''$	2	$2 \times 0,309$	$2 \times (-0,809)$	0	-2	$-2 \times 0,309$	$-2 \times (-0,809)$	0
$E_2''$	2	$2 \times (-0,809)$	$2 \times 0,309$	0	-2	$-2 \times (-0,809)$	$-2 \times 0,309$	0

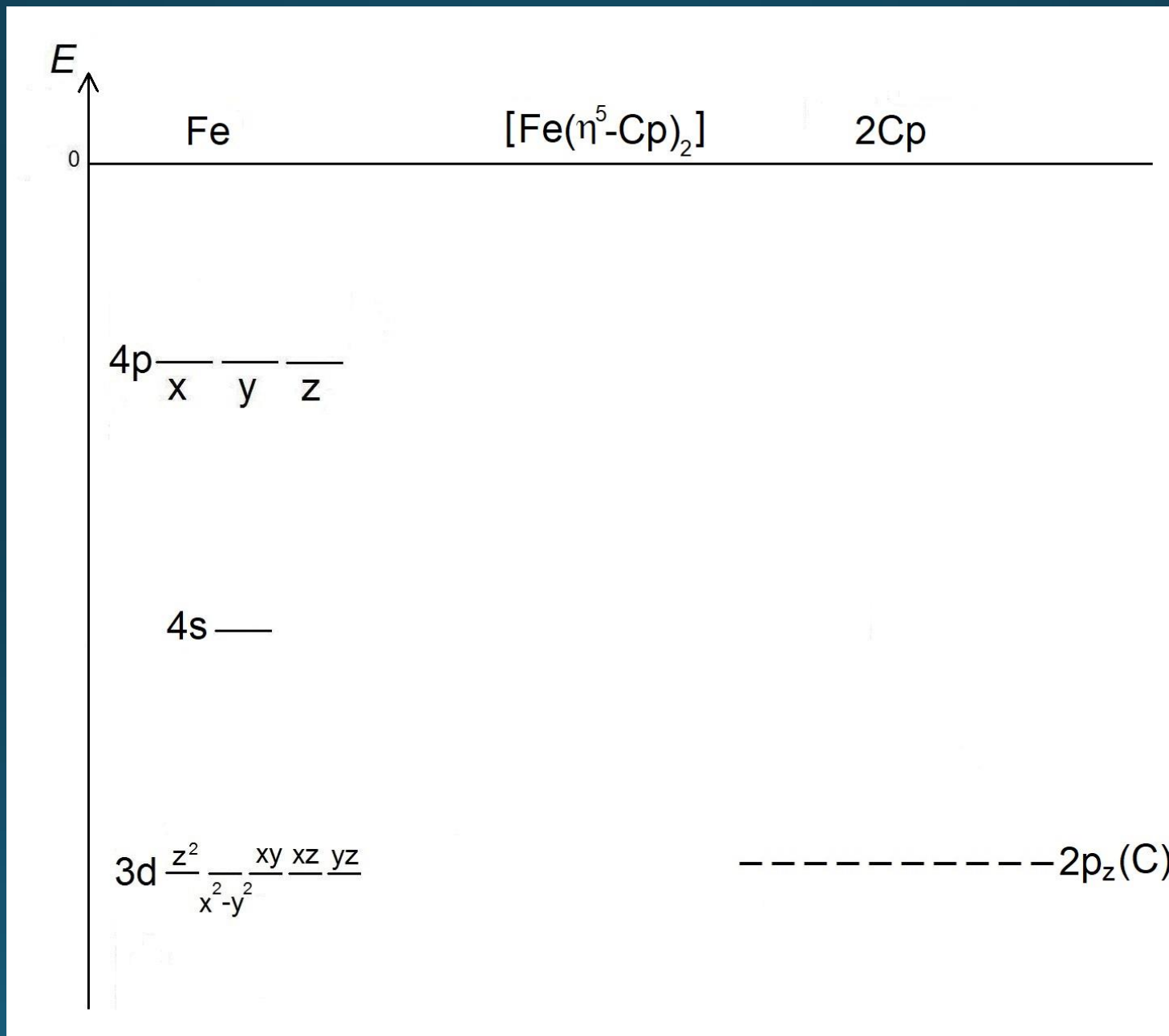


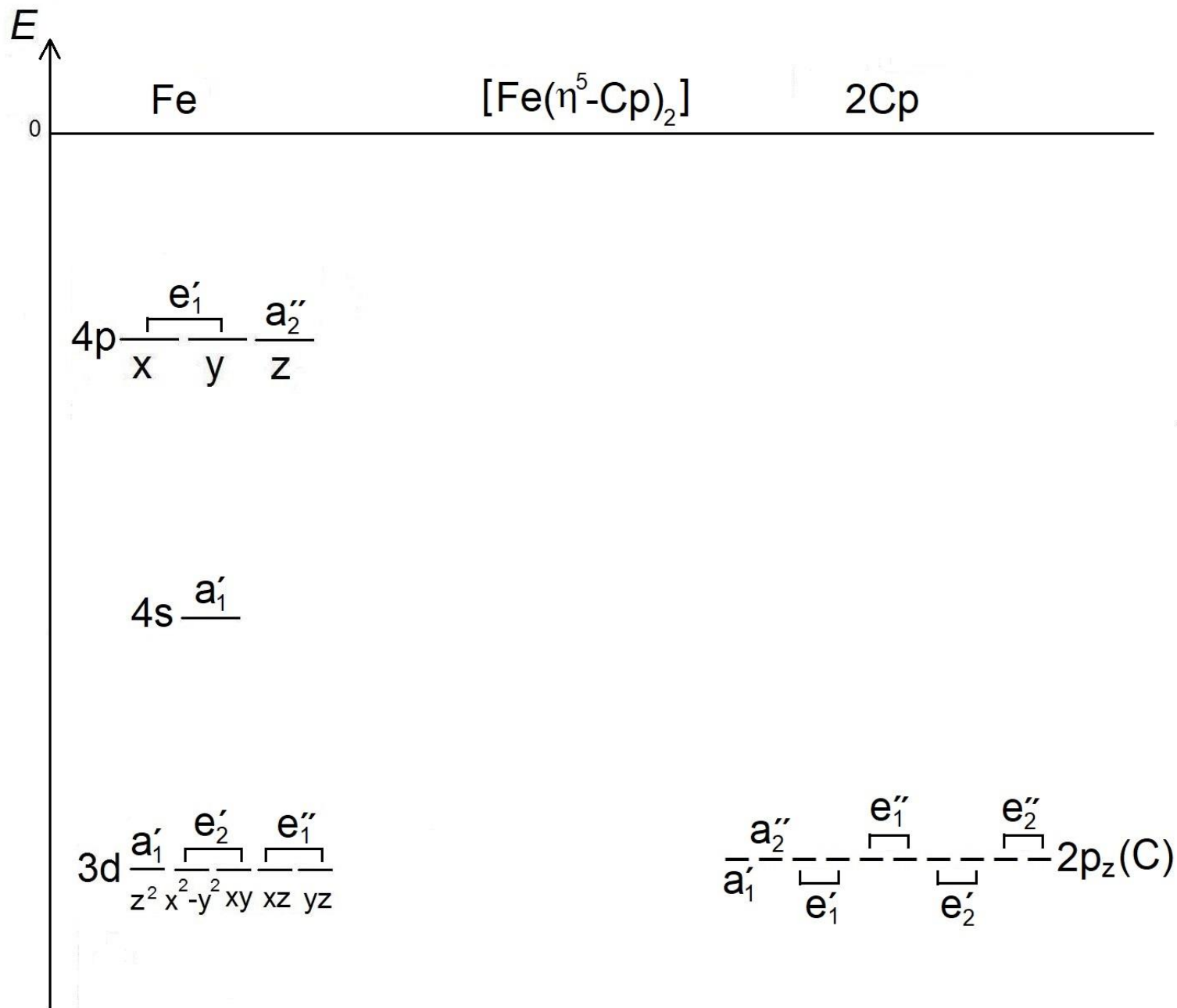
# Orbitais moleculares do sistema $\pi$ do ligante $\eta^5$ -ciclopentadienila(-), $D_{5h}$

Conferindo a decomposição da representação redutível

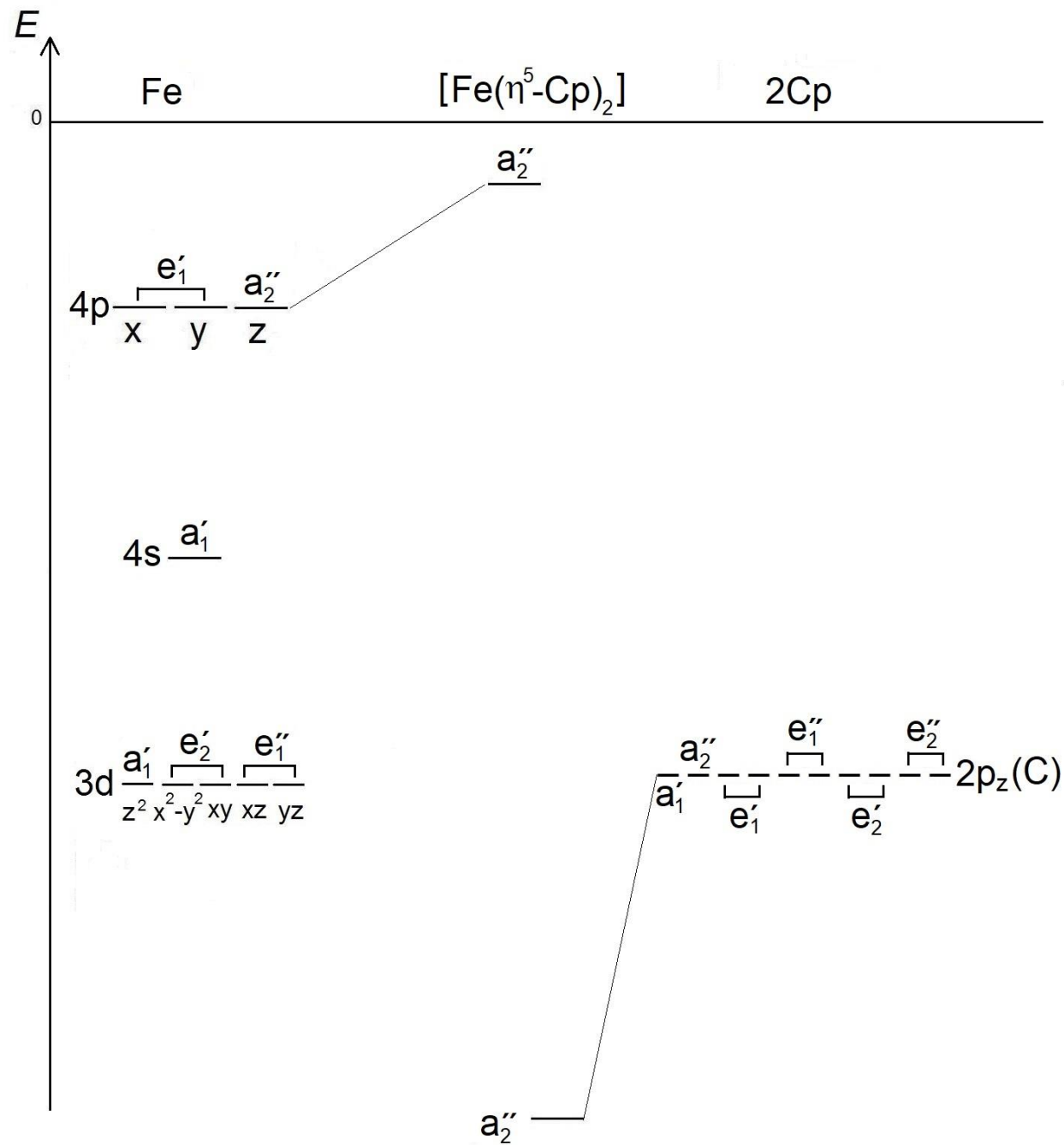
$D_{5h}$	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$
10 $p_z(C)$	10	0	0	0	0	0	0	2
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1
$E_1'$	2	0,618	-1,618	0	2	0,618	-1,618	0
$E_2'$	2	-1,618	0,618	0	2	-1,618	0,618	0
$A_2''$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
$E_1''$	2	0,618	-1,618	0	-2	-0,618	1,618	0
$E_2''$	2	-1,618	0,618	0	-2	1,618	-0,618	0

# Orbitais moleculares do sistema $\pi$ do ligante $\eta^5$ -ciclopentadienila(-), $D_{5h}$

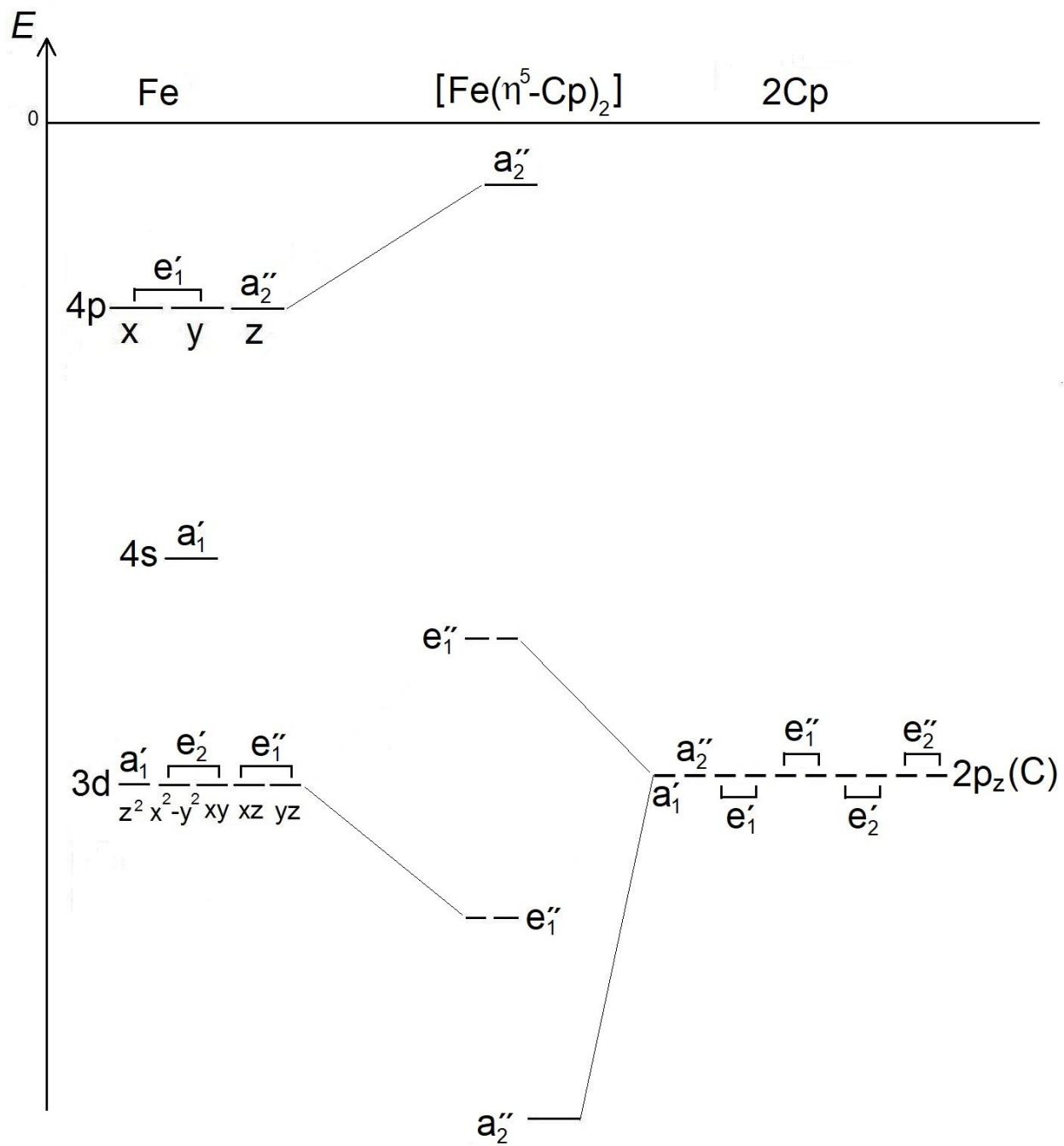




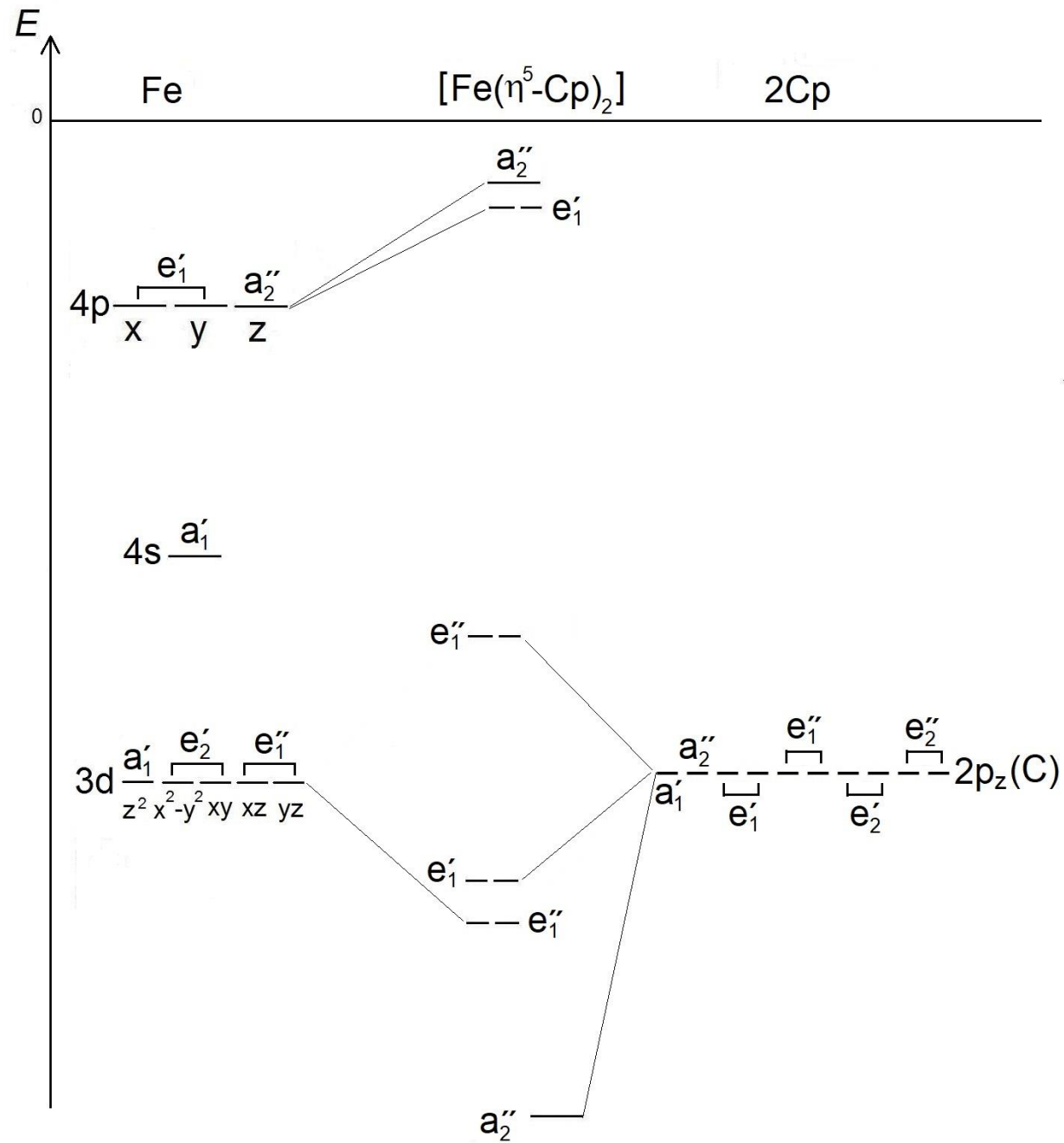
Atribuindo as representações irreduzíveis dos orbitais atômicos do Fe (encontradas na tabela de caracteres do grupo de pontos  $D_{5h}$  e do Cp que acabamos de determinar.



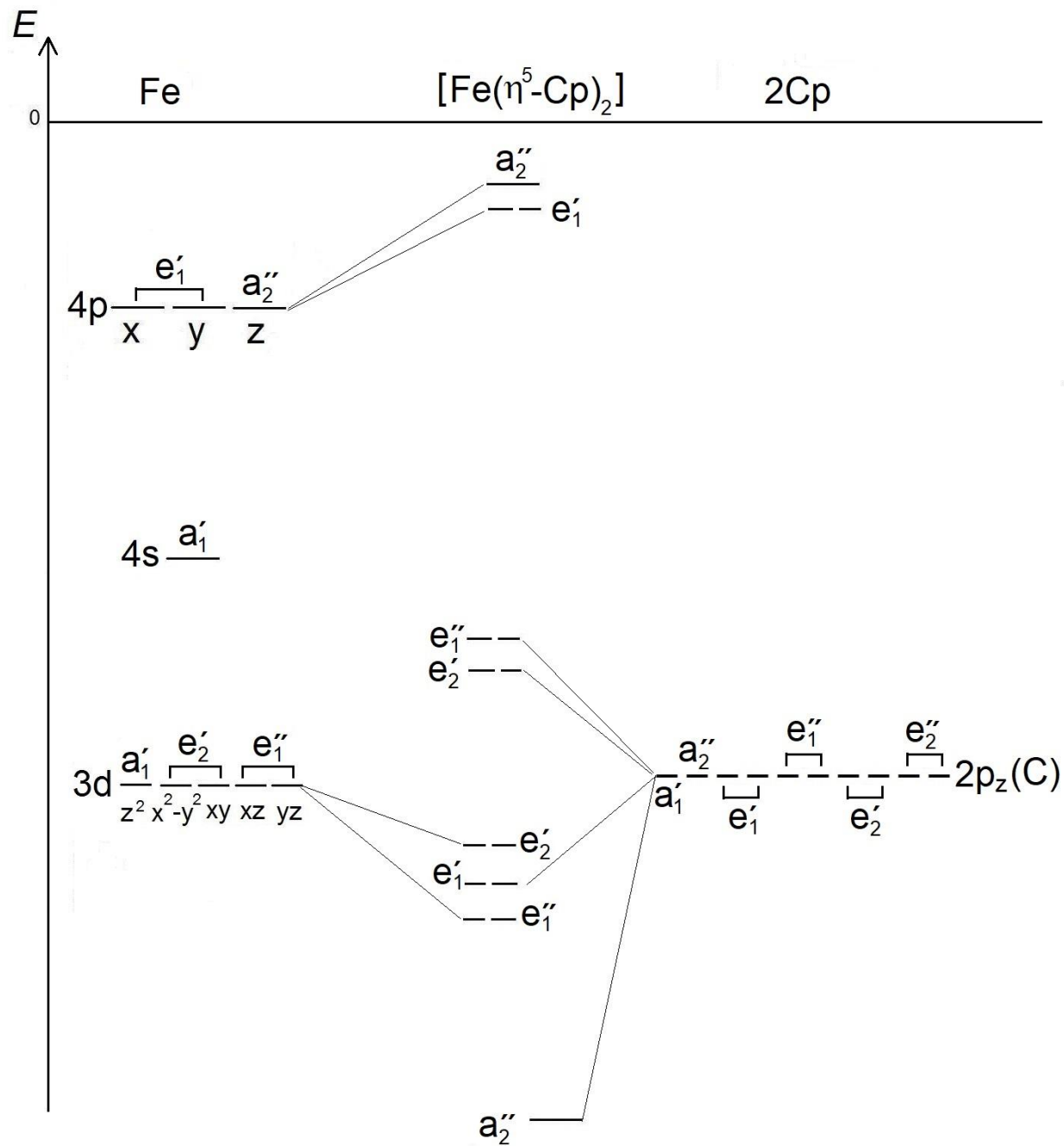
Considerando apenas os orbitais  $a_2''$



Considerando os orbitais  $e_1''$

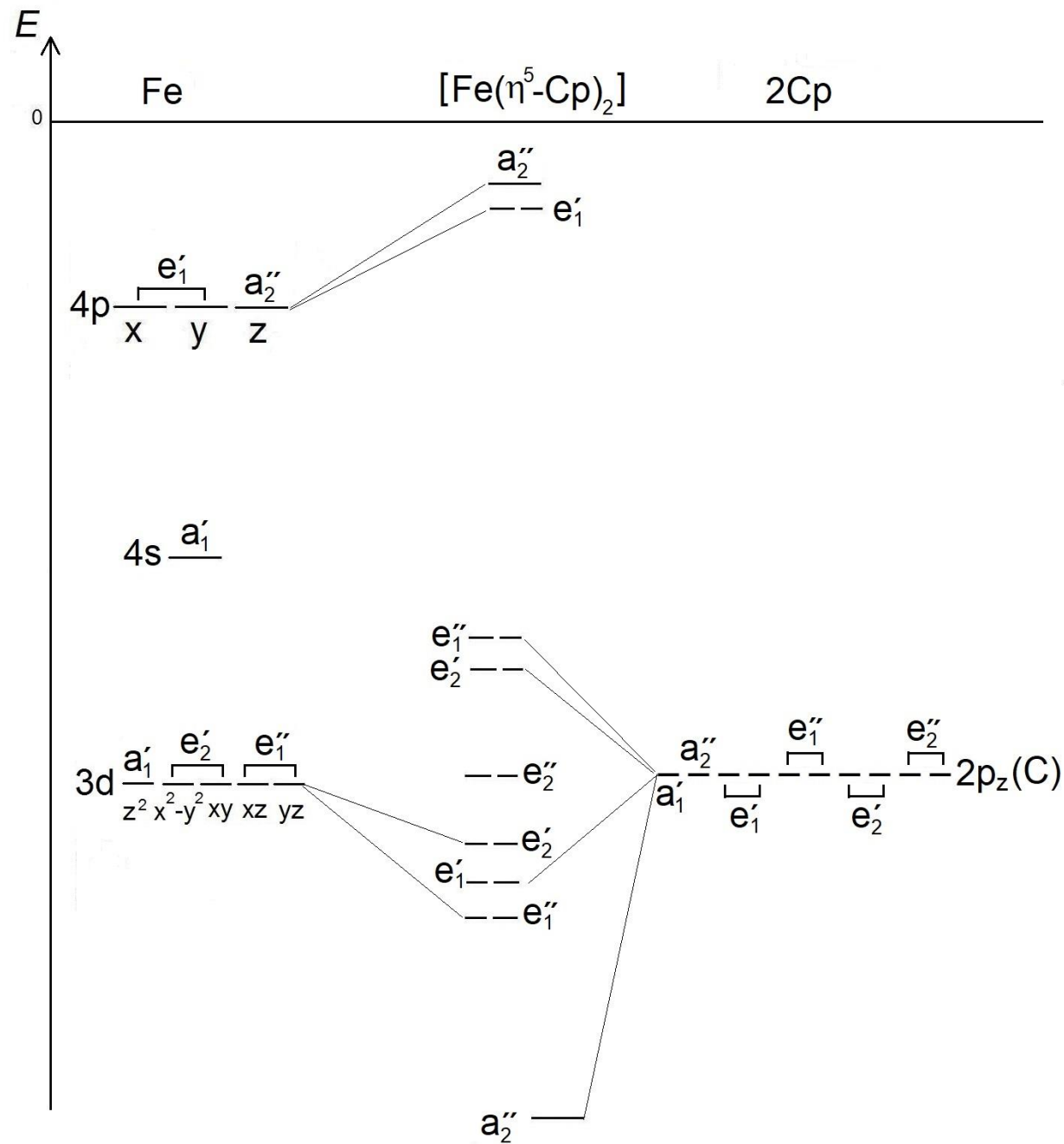


Considerando os orbitais  $e_1'$



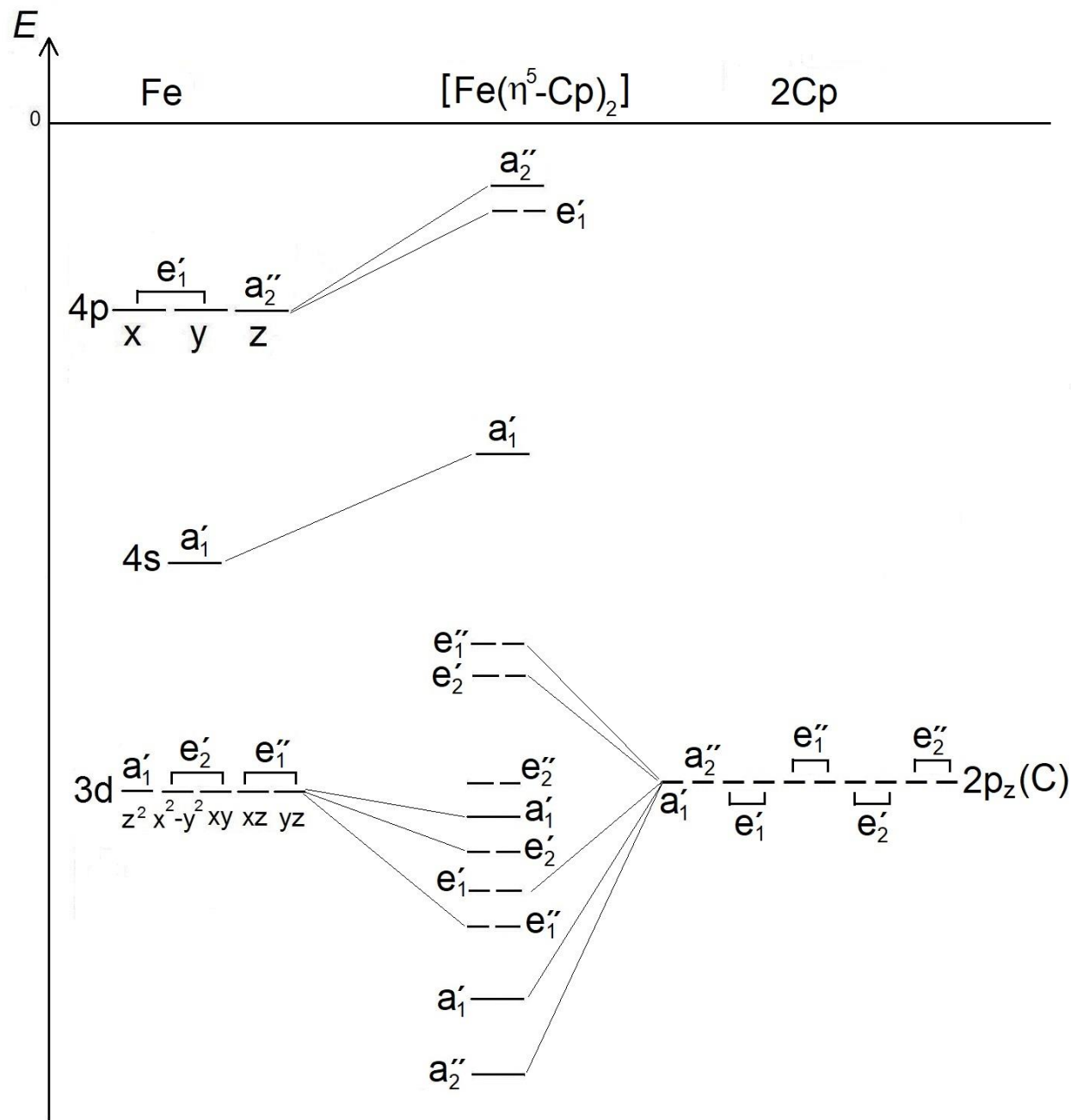
Considerando os orbitais  $e_2'$

Pode-se considerar que os orbitais  $e_2'$  ( $x^2-y^2, xy$ ) que não possuem densidade eletrônica no eixo  $z$ , interagem menos com os orbitais do Cp, do que os orbitais  $e_1''$  ( $xz, yz$ ).

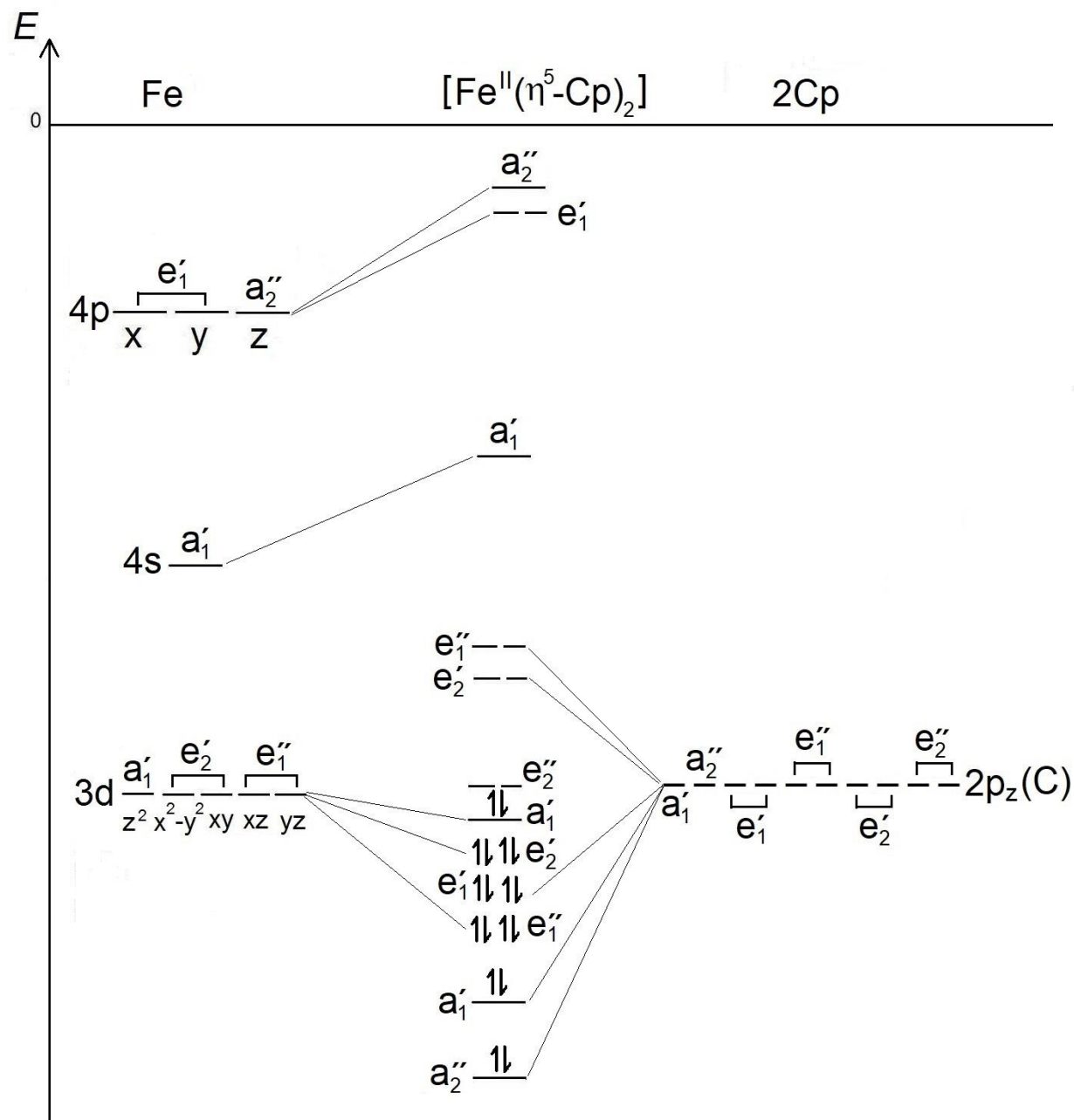


Considerando os orbitais  $e_2''$ , não ligantes



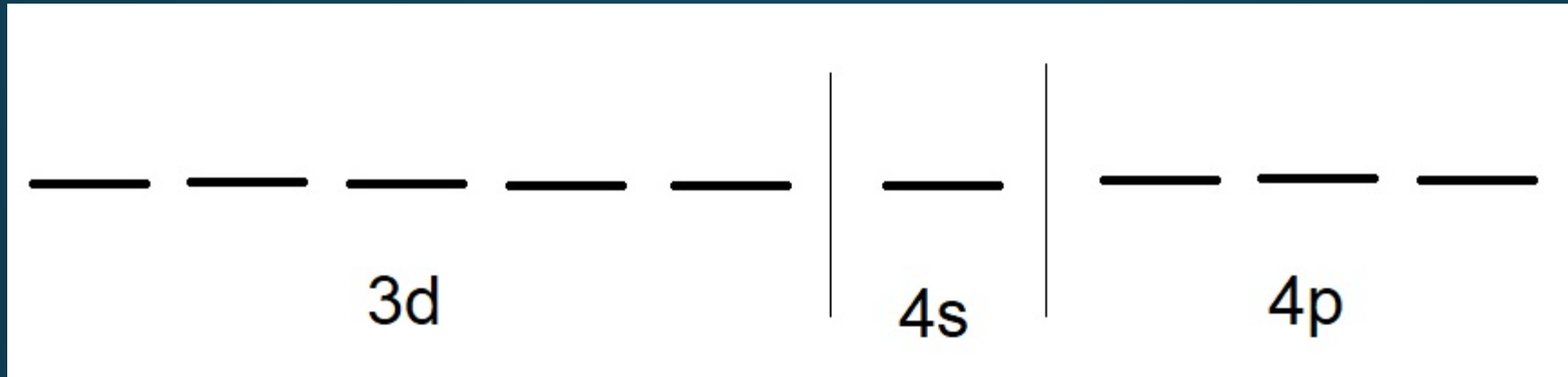


Considerando os orbitais  $a_1'$  que são difíceis de posicionar por serem em número ímpar.



12 elétrons dos 2Cp  
 6 elétrons do Fe(II)  
 Total = 18 elétrons

# Regra dos 18 elétrons

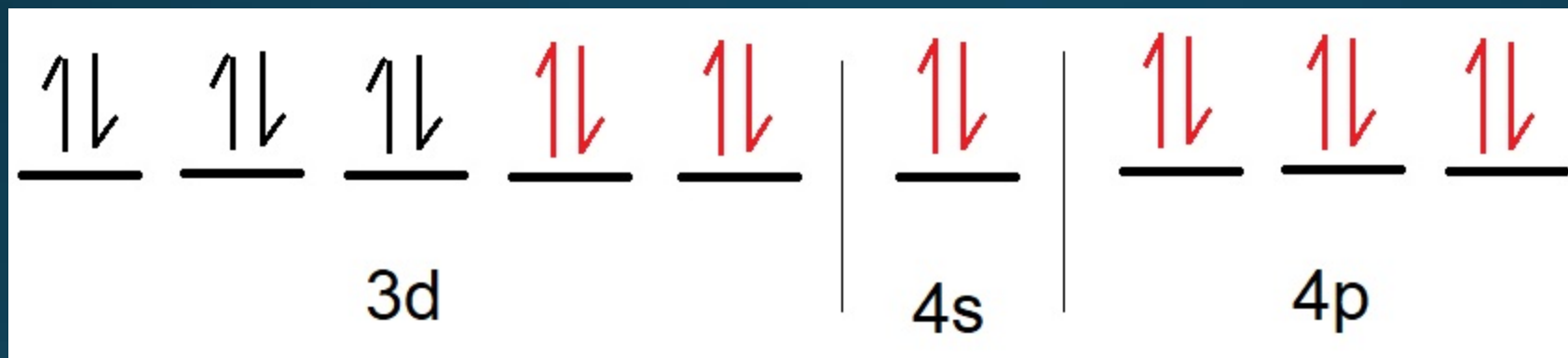


Considerando a teoria de ligação de valência (TLV), um metal de transição tem 5 orbitais d, 3 orbitais p e um orbital s que podem acomodar 18 elétrons.

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[\text{Cr}^0(\text{CO})_6]$  octaedro ( $d^2sp^3$ )

$\text{Cr}^0 = [\text{Ar}] 4s^1 3d^5$

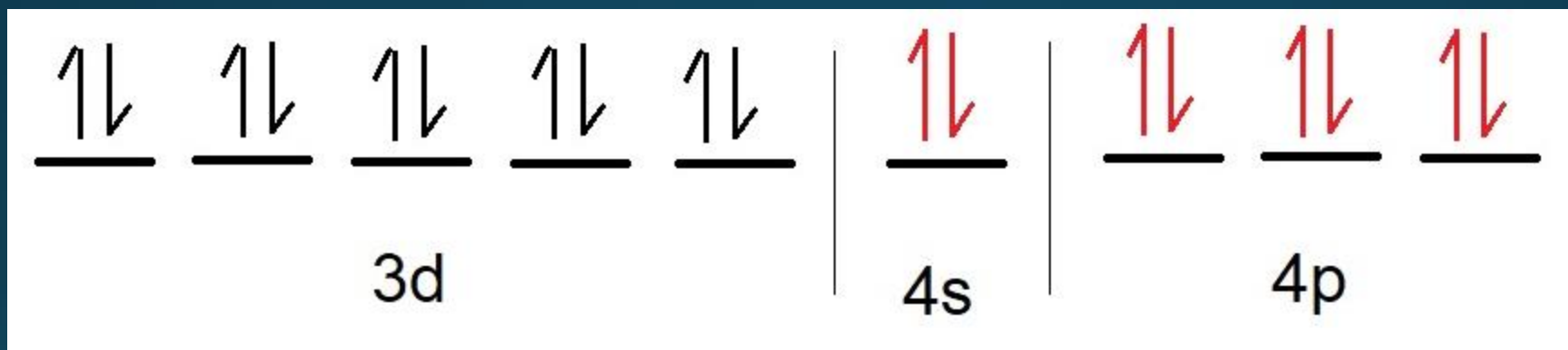


Cada ligante CO doa um par de elétrons para o metal

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

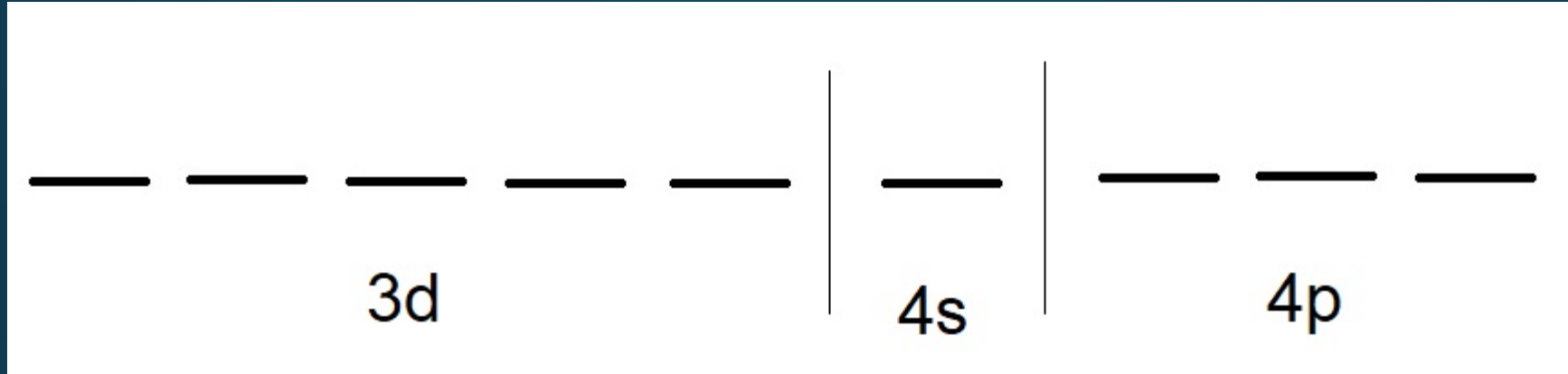
$[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]$  tetraédrico ( $sp^3$ )

$\text{Ni}^0 = [\text{Ar}] 4s^2 3d^8$



Cada ligante CO doa um par de elétrons para o metal

# Regra dos 18, 17 e 16 elétrons

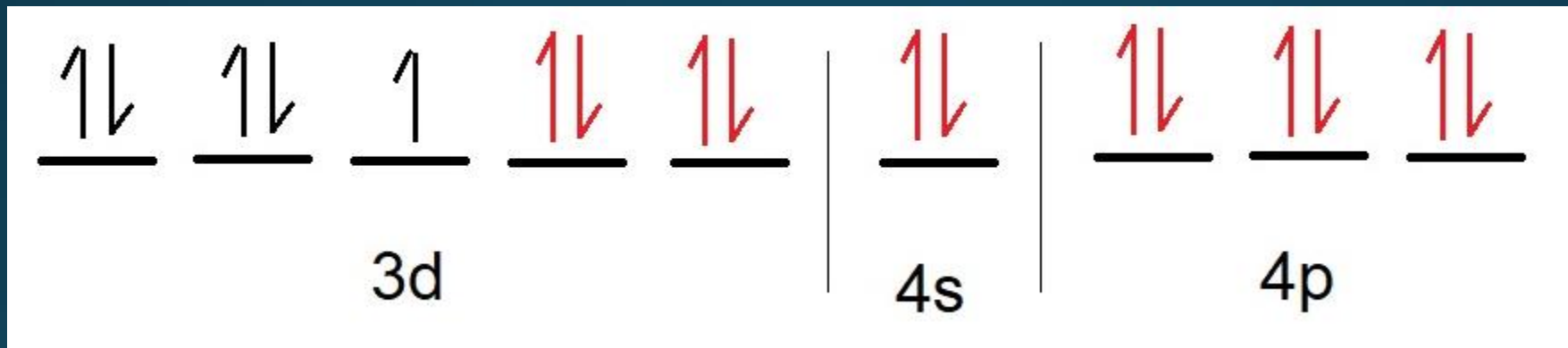


Há vários casos de complexos estáveis com menos de 18 elétrons.

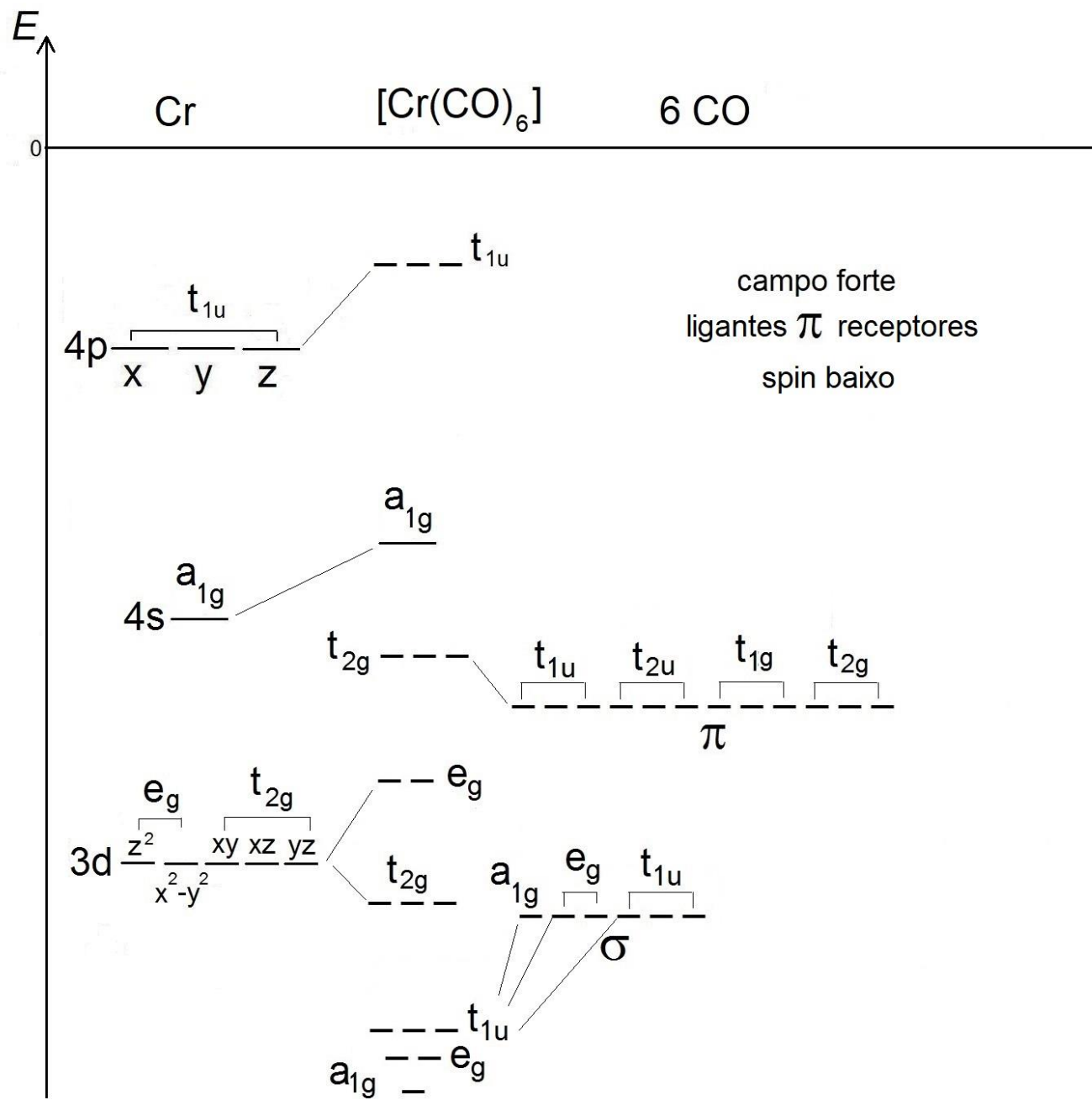
# Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[V^0(CO)_6]$  octaédrico ( $d_2sp^3$ ) com 17 elétrons

$V^0 = [Ar] 4s^2 3d^3$

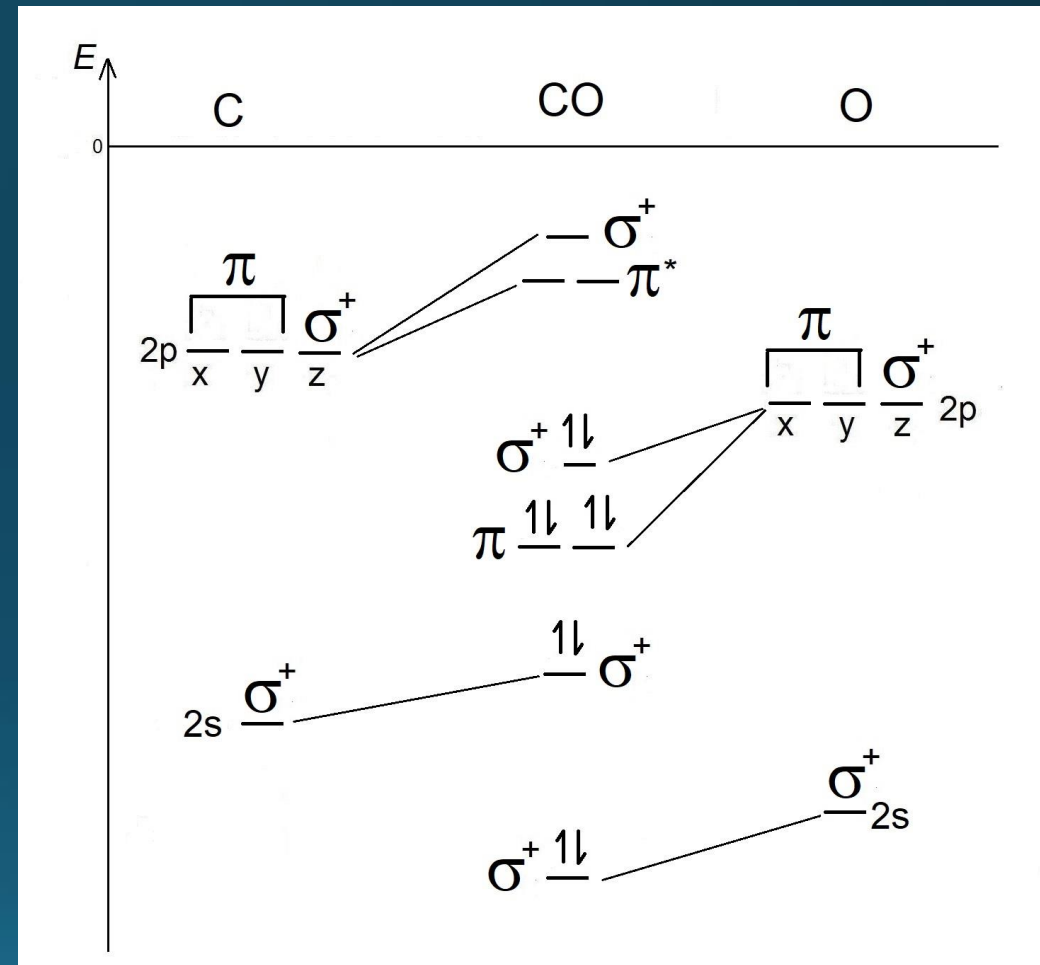
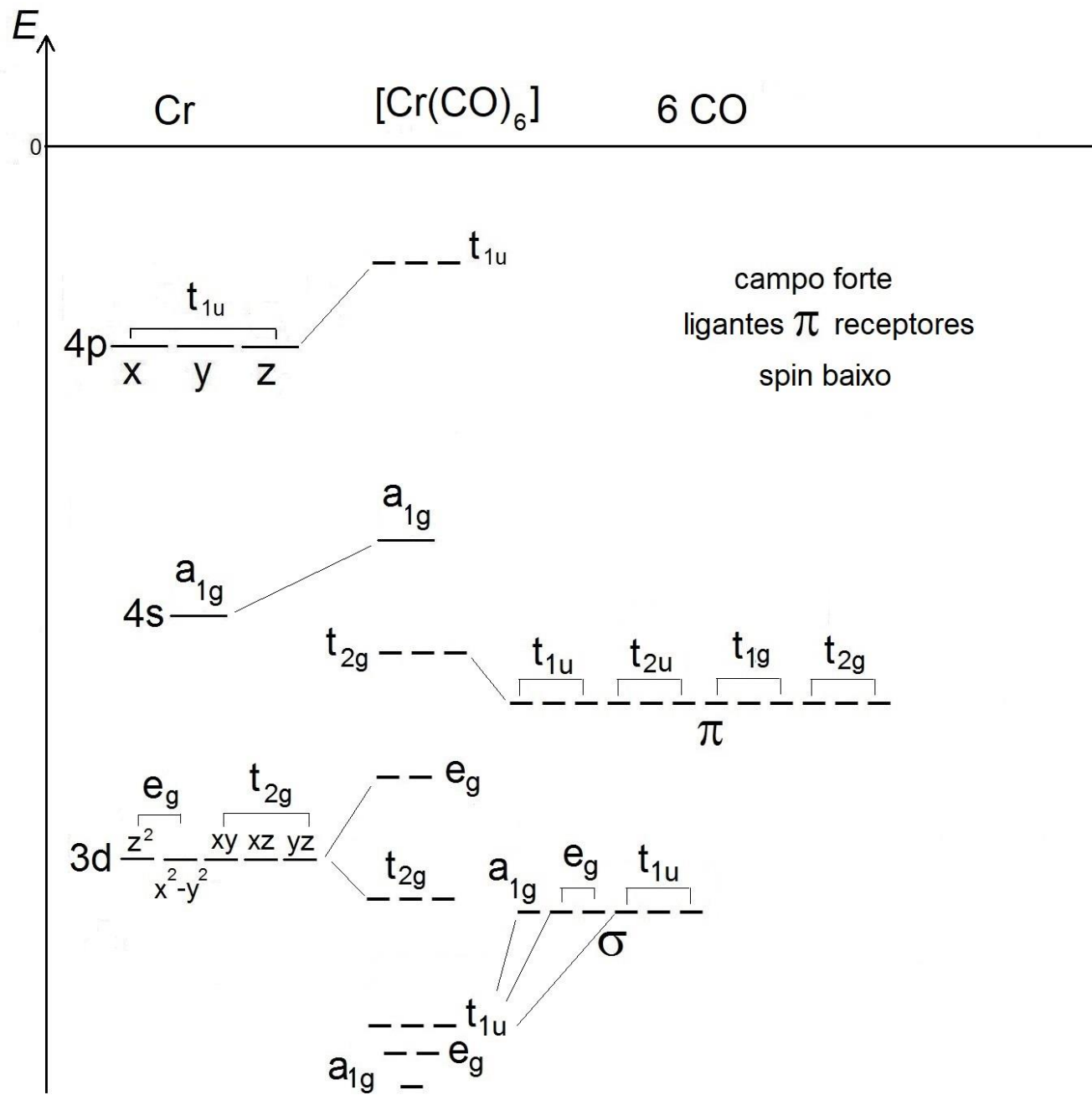


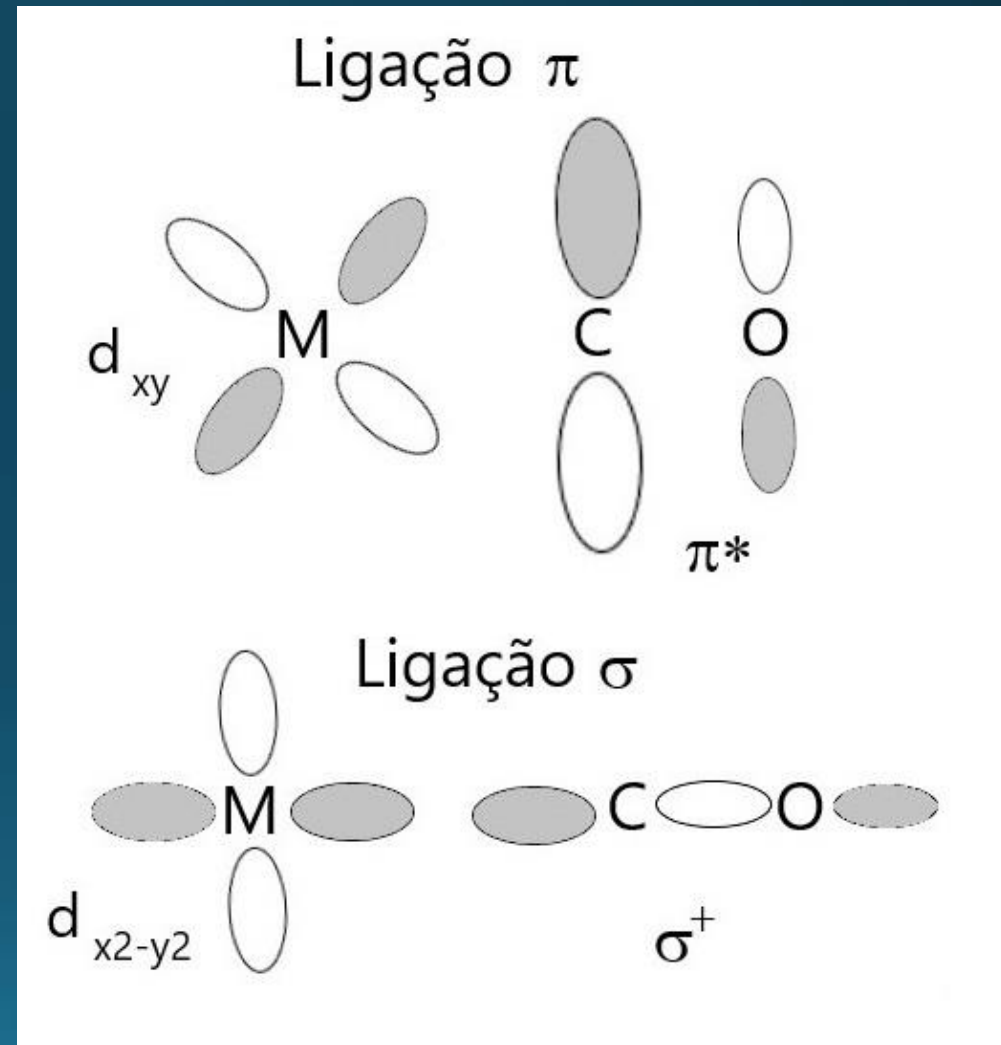
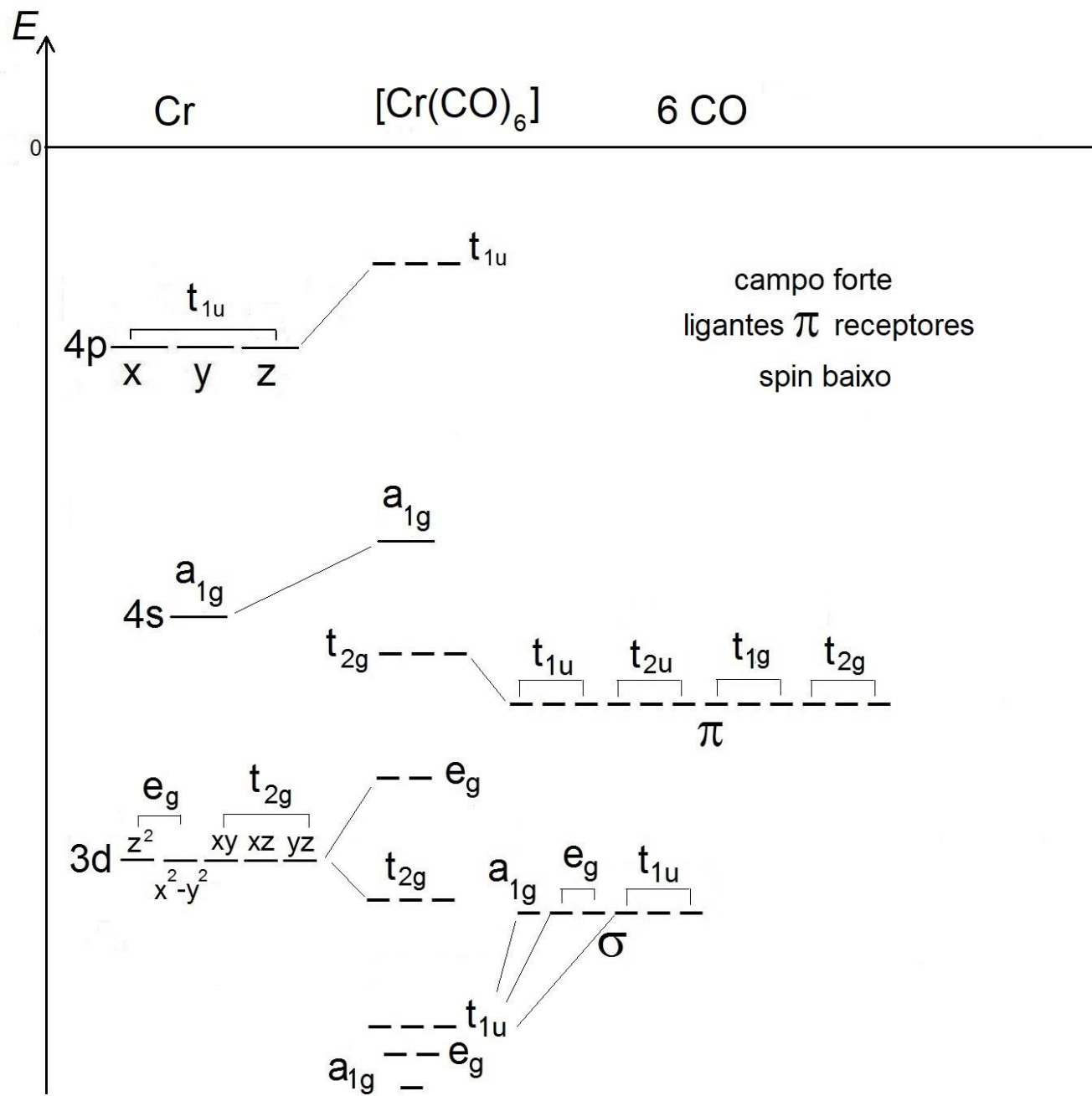
Cada ligante CO doa um par de elétrons para o metal

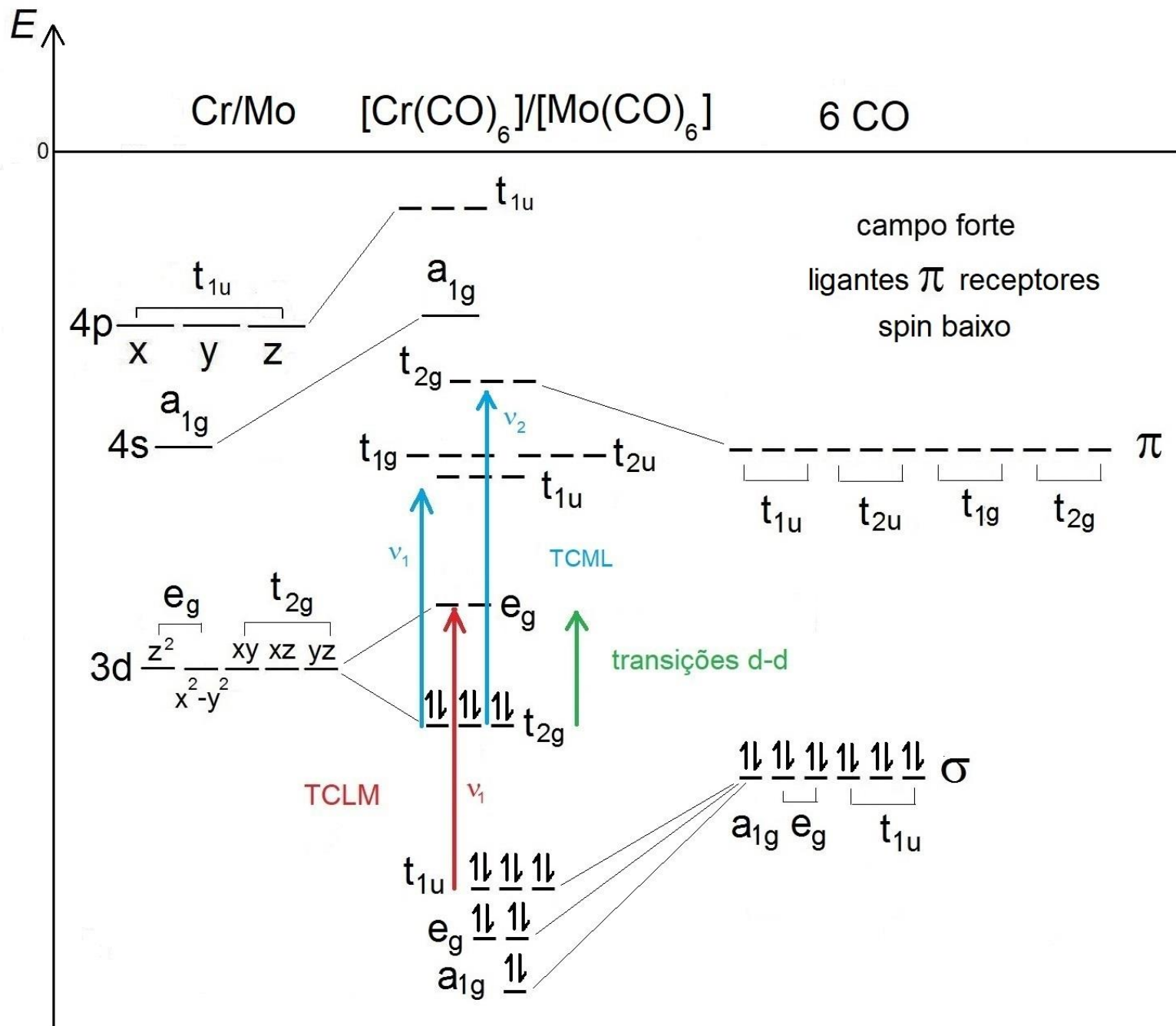


Orbitais Moleculares  
 Simetria octaédrica ( $O_h$ )  
 com ligante de campo forte

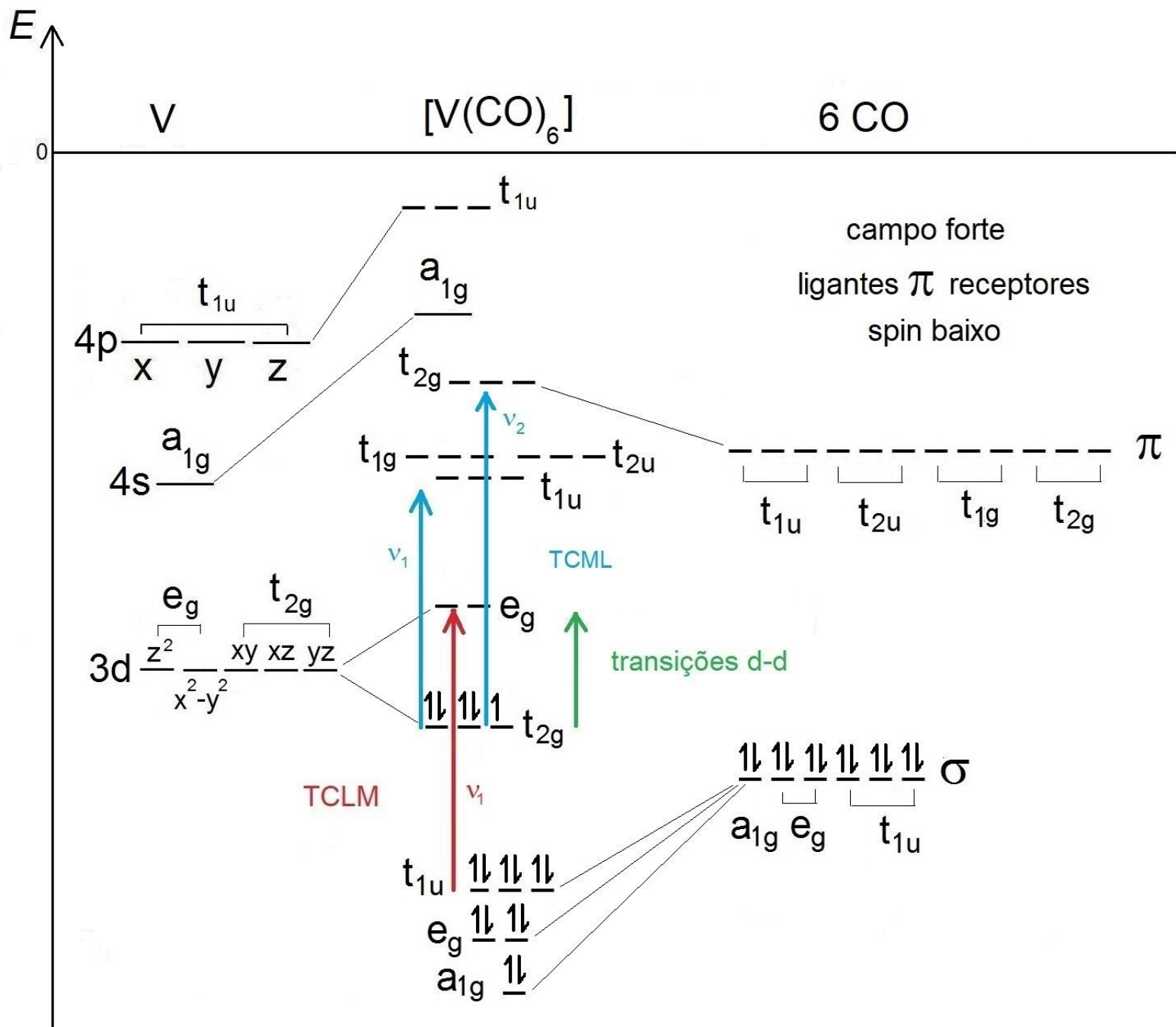








# Orbitais Moleculares [Cr(CO)<sub>6</sub>]



# Orbitais Moleculares $[V(CO)_6]$

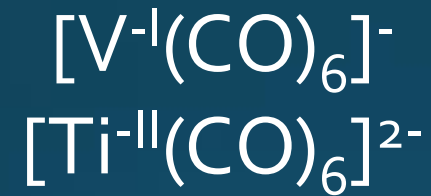
## Regra dos 18 ou 17 ou 16 elétrons

Como se pode perceber, a regra dos 18 elétrons é apenas uma coincidência na contagem dos elétrons para muitos compostos organometálicos estáveis.

Considerando-se os orbitais moleculares, fica claro que pode-se ter mais ou menos do que 18 elétrons.

## Regra dos 18 ou 17 ou 16 elétrons

Complexos com menos de 18 elétrons, possuem orbitais ligantes vazios, facilitando a formação de complexos negativos.



Complexos com mais de 18 elétrons, podem formar complexos positivos, evitando a ocupação dos orbitais não ligantes



## Regra dos 18 ou 17 ou 16 elétrons

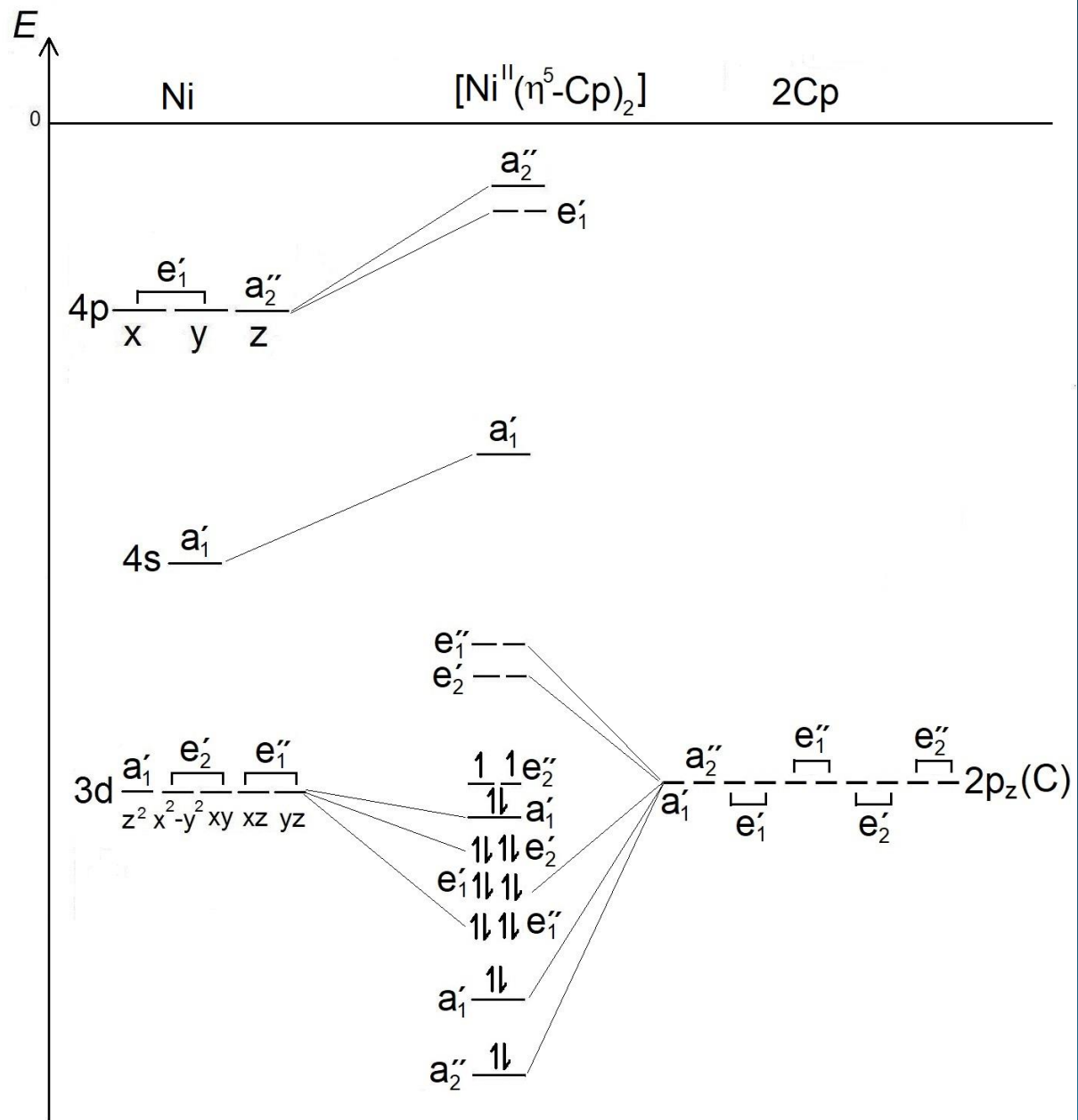
Nos complexos com mais de 18 elétrons, orbitais não ligantes são ocupados, levando a distâncias de ligação maiores e menor estabilidade.

	elétrons	M-C(pm)	$\Delta H_{\text{diss}}$ (kj/mol)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp})_2]$	18	206,4	1470
$[\text{Co}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp})_2]$	19	211,9	1400
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp})_2]$	20	219,6	1320









20 électrons

# Reatividade de organometálicos

Reações de adição oxidativa

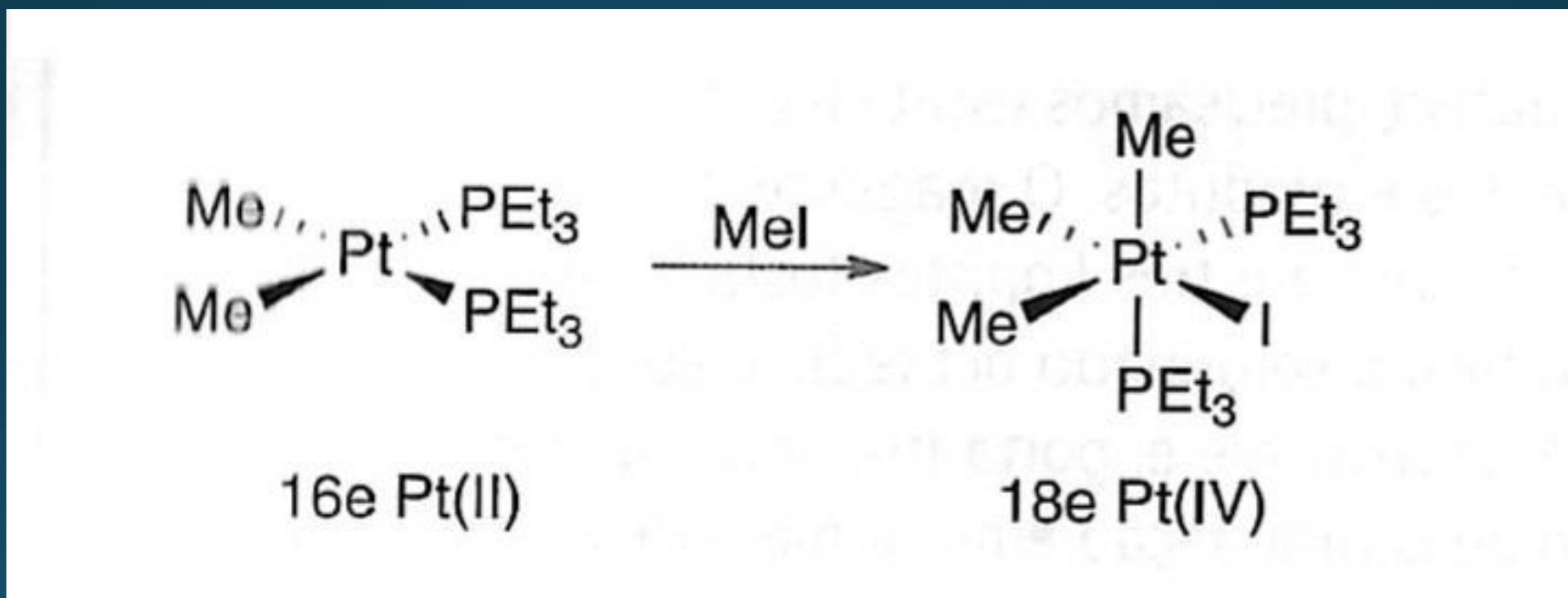
Reações de eliminação redutiva

Reações de inserção migratória 1,1

## Reações de adição oxidativa

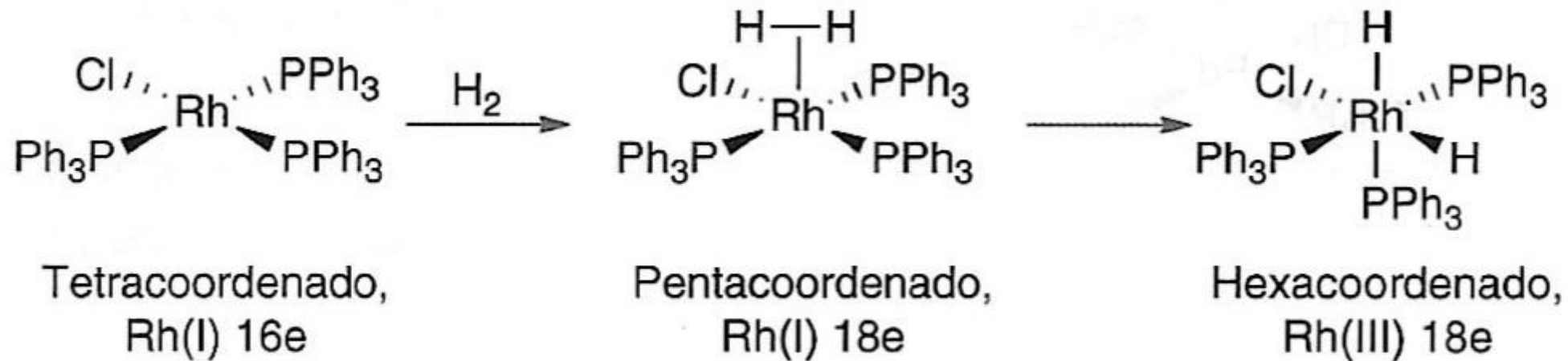
- São reações onde uma molécula X-Y adiciona-se a um composto de coordenação, formando ligações M-X e M-Y
- O metal aumenta o seu número de oxidação em duas unidades.
- $[\text{Fe}^0(\text{CO})_4] + \text{I}_2 \rightarrow \text{cis}-[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_4\text{I}_2]$
- considera-se cada ligante iodo como iodeto(-1)

## Reações de adição oxidativa



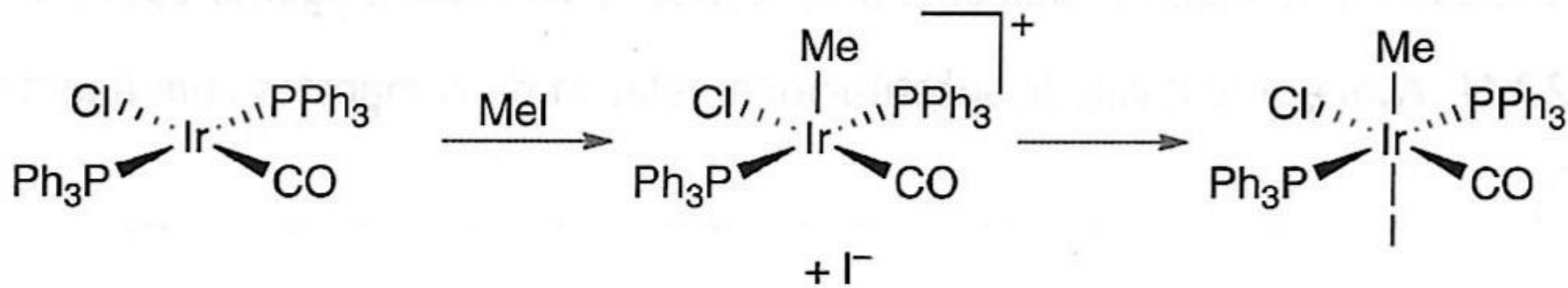
Nesse caso os ligantes metila(-1) e iodeto(-1) resultam em posição *cis*

# Reações de adição oxidativa



Nesse caso os ligantes hidreto(-1) resultam em posição *cis*

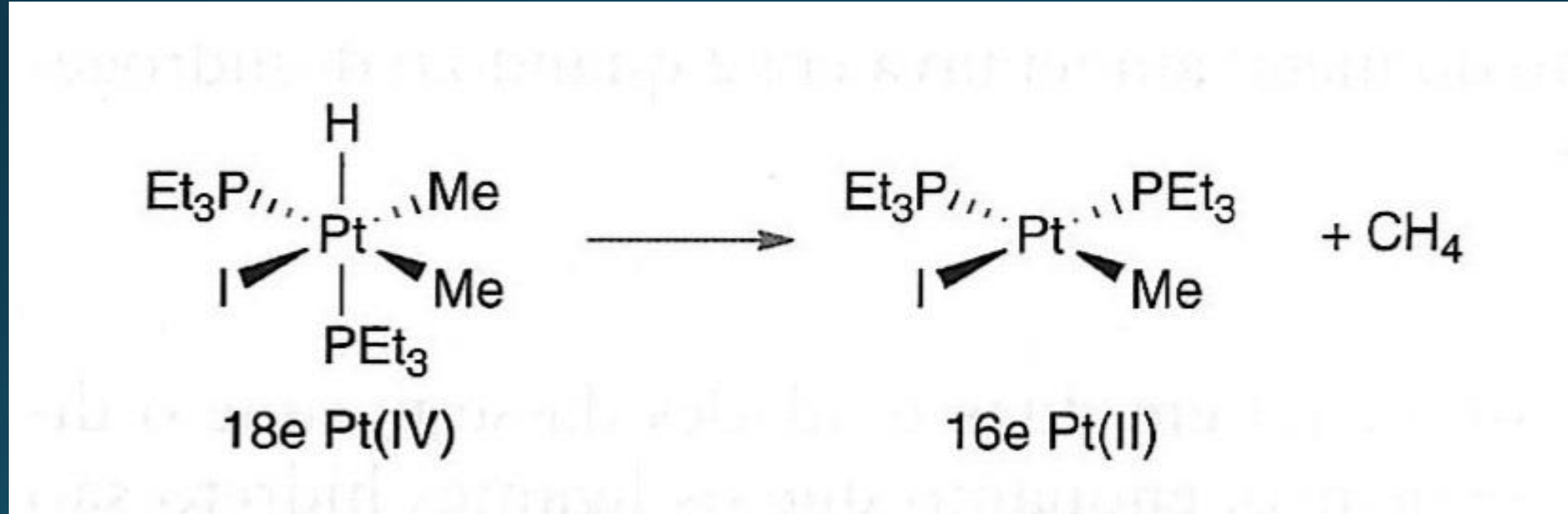
## Reações de adição oxidativa



Nesse caso os ligantes metila(-1) e iodeto(-1) resultam em posição *trans*

## Reações de eliminação redutiva

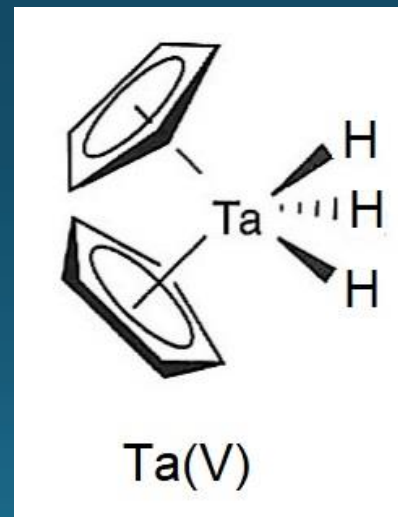
É o inverso das reações de adição oxidativa, mas os ligantes a serem eliminados precisam estar em posição *cis*





## Equilíbrio: adição oxidativa - eliminação redutiva

Essas reações, embora, a princípio reversíveis, possuem uma direção termodinamicamente preferencial.



## Reações de inserção migratória 1,1

São reações em que um ligante neutro, como CO ou uma fosfina, é adicionado a um complexo, mas o produto final mostra que houve a migração de ligante e inserção de um grupo entre o metal e um dos ligantes.



## Reações de inserção migratória 1,1

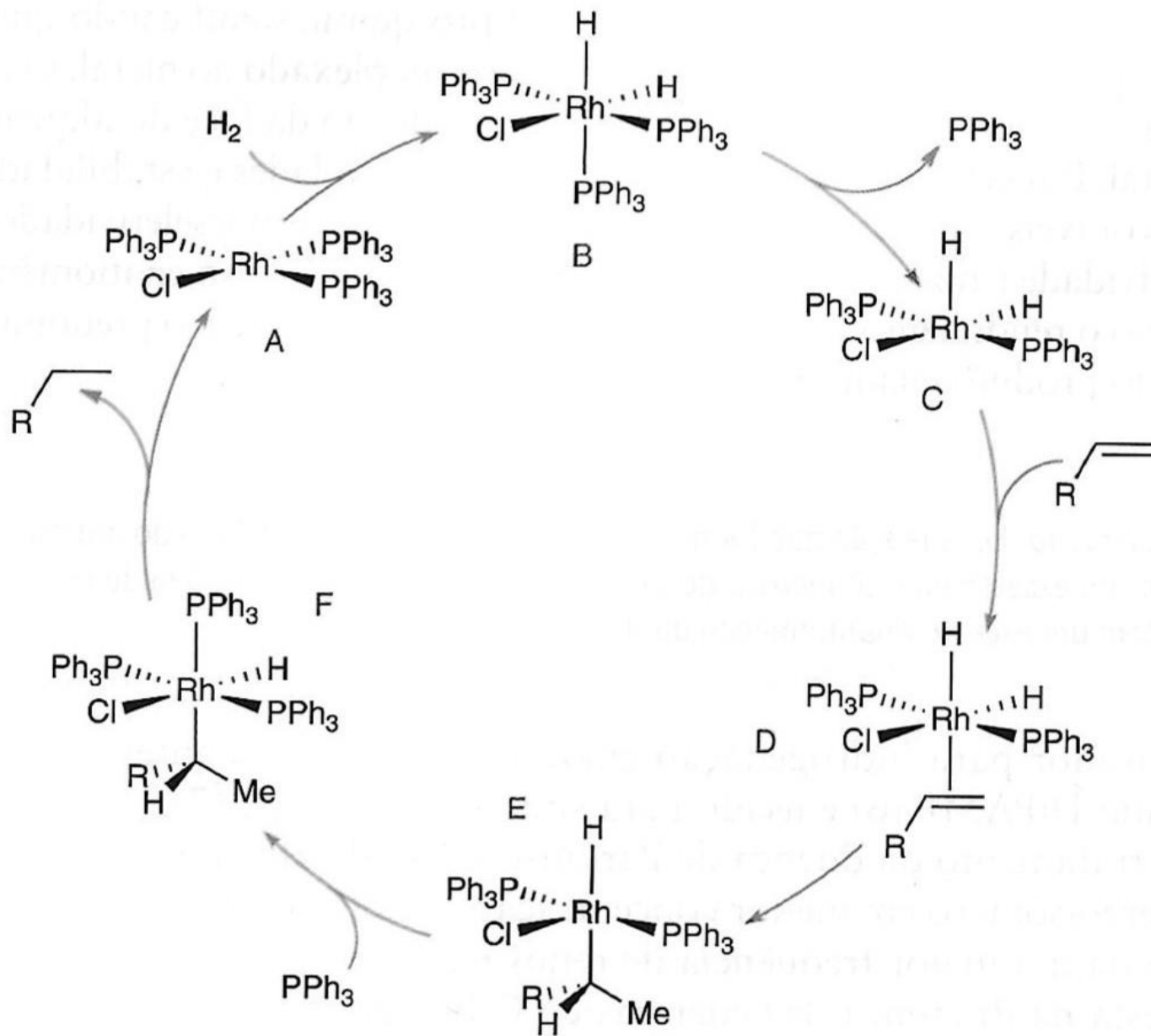


Como se vê, ocorreu migração da metila.

# Catálise e complexos organometálicos

Participação do **catalisador de Wilkinson** na hidrogenação de compostos orgânicos insaturados

$[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ , quadrático plano



A  $\rightarrow$  B

adição oxidativa de  $\text{H}_2$   
 Rh(I)  $\rightarrow$  Rh(III)

C  $\rightarrow$  D  $\rightarrow$  E

inserção migratória

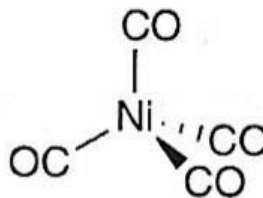
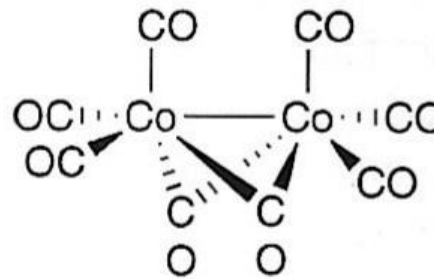
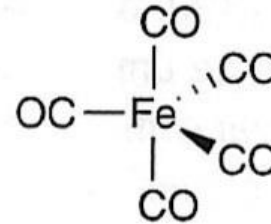
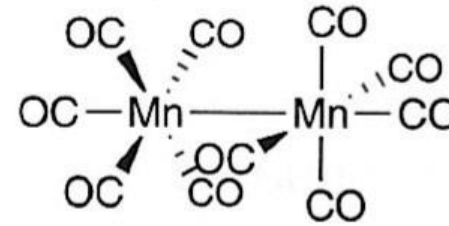
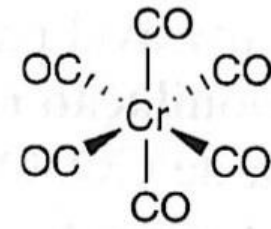
E  $\rightarrow$  F

Reinserção da fosfina  
 liberada em B  $\rightarrow$  C

F  $\rightarrow$  A

Eliminação redutiva  
 Rh(III)  $\rightarrow$  Rh(I)

# Carbonilas metálicas



# Carbonilas metálicas – Simetria tetraédrica - $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]$

Ver Aula 11

Fim