

Aula 13

AULA PRÁTICA: ESTUDO DA ESTABILIDADE DE COMPLEXOS

META

Apresentar alguns tipos de reações observadas nos compostos de coordenação;
Mostrar como pode ser determinada a constante de formação de íons complexos;

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
Saber como pode ser determinada a constante de formação de íons complexos;
Conhecer os principais tipos de reações observadas nos compostos de coordenação;

PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos da química de coordenação;
Saber a estereoquímica dos compostos de coordenação;
Compreender as teorias de ligação nos compostos de coordenação.

Anne Souza

INTRODUÇÃO

A seguir será descrita um roteiro de atividade prática que poderá ser desenvolvido no laboratório e que relacionam os assuntos teóricos vistos. Os objetivos desta prática são de estudar as reações de complexação e interpretar o deslocamento do respectivo equilíbrio químico; Bem como calcular a constante de estabilidade destes complexos.

As propriedades dos compostos de coordenação são determinadas conjuntamente pelo íon metálico e pelos ligantes. Muitos complexos apresentam-se lábeis em solução, trocando rapidamente os ligantes coordenados pelas moléculas do solvente ou por outros ligantes. Esses complexos sempre se apresentam na forma termodinamicamente mais estável em solução. Por outro lado, muitos dos complexos denominados inertes devem sua existência unicamente à lentidão com que se dissociam, só trocando lentamente os ligantes em solução.

Para desenvolvimento desta aula serão necessários alguns materiais, reagentes, vidrarias e similares. Antes de iniciar a prática separe todos os materiais que serão utilizados. Procure estudar previamente a prática e pesquisar sobre as reações que serão executadas.

Materiais:

Tubos de ensaio; estante para tubos de ensaios; conta-gotas; bastão de vidro; balança; espátula; vidro de relógio; pisseta; cubeta; espectrofotômetro;

Reagentes e indicadores:

Tiocianato de potássio 15 mM (em KNO₃ 0,5 M); Nitrato de potássio 0,5 M; Cloreto de Ferro (III) 20 mM (em KNO₃ 0,5 M); Sulfato de cobre 0,5 M; EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) 0,5 M; água destilada; amônia concentrada; ácido clorídrico concentrado.

Procedimento:

Parte A - Determinação da constante de estabilidade do complexo [Fe-SCN]²⁺

- Misture num tubo de ensaio 1 ml de solução 15 mM em tiocianato com 1 ml de solução 20 mM que contem o íon ferro (III) e 8 ml de KNO₃ (0,5 M);
- Em um espectrofotômetro, determine o valor de absorbância desta solução a 450 nm;
- Prepare também uma solução em que o tiocianato é substituído por nitrato de potássio 0,5 M.
- Use como branco a solução de KNO₃ 0,5 M.

Parte B - Estudo Comparativo de estabilidade de complexos de Cu (II) com diferentes ligantes:

Prepare as seguintes soluções tendo o cuidado de anotar a cor dos complexos formados:

- 1) 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais 2 ml de água destilada;
- 2) 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais 15 gotas de HCl concentrado;
- 3) 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais 15 gotas de HCl concentrado + 4 ml de água destilada;
- 4) 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais gotas de amônia (anote o n° de gotas);
- 5) 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais 15 gotas de HCl concentrado mais gotas de NH₃ concentrado, até não haver alteração de cor;
- 6) 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais gotas da solução de EDTA 0,5 M até não haver alteração de cor (anote o número de gotas);
- 7) 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais 10 gotas de HCl concentrado mais igual número de gotas utilizadas em 6) de EDTA;
- 8) 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais de gotas de amônia (igual n° ao utilizado em 4) mais gotas de EDTA até mudança de cor;

CONCLUSÃO

Através da atividade prática pretende-se que tenha sido possível fazer uma correlação com os assuntos teóricos vistos nesta aula, pois os objetivos desta são de estudar as reações de complexação e interpretar o deslocamento do respectivo equilíbrio químico, bem como calcular a constante de estabilidade destes complexos.



RESUMO

Muitos complexos apresentam-se lábeis em solução, trocando rapidamente os ligantes coordenados pelas moléculas do solvente ou por outros ligantes. Esses complexos sempre se apresentam na forma termodinamicamente mais estável em solução. Por outro lado, muitos dos complexos denominados inertes devem sua existência unicamente à lentidão com que se dissociam, só trocando lentamente os ligantes em solução.

A atividade prática relaciona os conteúdos teóricos vistos. Através desta atividade pretende-se estudar as reações de complexação e calcular a constante de estabilidade destes complexos.



PRÓXIMA AULA

Compostos organometálicos – parte I.



AUTOAVALIAÇÃO

1. Qual é a diferença entre um composto inerte e um composto lábil?
2. Apresente as reações químicas observadas na atividade prática.
3. Escreva as reações observadas nos ensaios 1 a 8 da atividade prática e compare qualitativamente as estabilidades relativas dos vários complexos formados. Veja se a sua previsão está de acordo com os valores das constantes de estabilidade dos complexos de Cu (II).
4. Apresente o resultado da parte A - Determinação da constante de estabilidade do complexo $[\text{Fe-SCN}]^{2+}$
5. Apresente o resultado da parte B - Estudo Comparativo de estabilidade de complexos de Cu (II) com diferentes ligantes.

REFERÊNCIAS

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. 4ª. Ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.

BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination Chemistry**, Editorial Reverté, 1978.

FARIAS, R. F.; OLIVEIRA, O. A.; BEZERRA, C. W. B.; OLIVEIRA, A. B.; AIROLDI, C.; MAIA, E.C.P.; DEMICHELI, C. P.; SALLES, M. R.; GONÇALVES, N. S.; MACHADO, S. P. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. Campinas: Editora Átomo, 2005.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 1976.

Aula 14

COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS – PARTE I

META

Apresentar os compostos organometálicos e os aspectos das ligações;
Apresentar as fórmulas e nomes de compostos organometálicos;

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
Conhecer os compostos organometálicos e os aspectos das ligações;
Compreender a notação, nomenclatura e estrutura dos compostos organometálicos;

PRÉ-REQUISITOS

Conhecer as funções inorgânicas e suas nomenclaturas;
Saber os conceitos de ácidos e bases de lewis e de usanovich;
Compreender as teorias que explicam as ligações químicas.

Anne Souza

INTRODUÇÃO

Nesta aula serão apresentados alguns conceitos básicos acerca dos compostos organometálicos e serão descritas características gerais, notação, nomenclatura e algumas propriedades.

Os compostos organometálicos que combinam metais de transição com moléculas orgânicas são conhecidos desde a segunda metade do século XIX, porém a compreensão detalhada acerca da natureza e estrutura destes só ocorreu nos séculos seguintes com o advento de técnicas de caracterização mais avançadas, como por exemplo, a difração de raios-X.

O interesse nos compostos organometálicos tem crescido bastante, pelo fato de constituírem catalisadores de grande valor, ou intermediários importante em sínteses.

Os compostos organometálicos são compostos que apresentam pelo menos uma ligação carbono-metal. O carbono é aquele proveniente de um grupo orgânico ou molécula e o metal seria um átomo metálico do grupo principal, de transição, lantanídeo ou actinídeo.

De uma forma mais generalizada pode-se dizer que a química de organometálicos trata dos compostos em que um grupo orgânico se encontra ligado, através de um carbono, a um átomo menos eletronegativo do que o carbono. Como exemplo tem-se os compostos organometálicos apresentados na Figura 1.

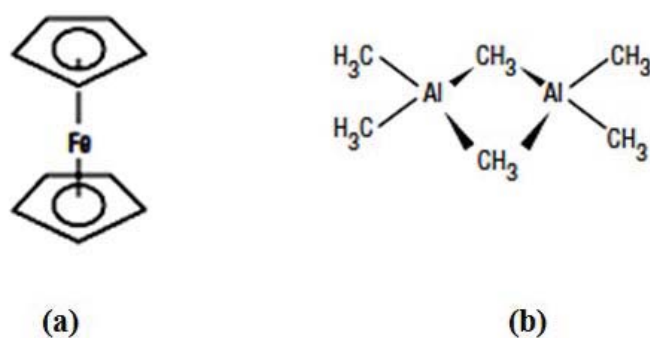


Figura 1. Exemplos de compostos organometálicos: (a) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ e (b) $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$.

Um dos primeiros compostos organometálicos sintetizado foi $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$ conhecido como o sal de Zeise. Muitos cientistas também contribuíram para o desenvolvimento da química dos organometálicos, dentre eles podemos destacar E. O. Fischer e G. Wilkinson que ganharam o Prêmio Nobel em 1973 pelas suas contribuições.

Muitos organometálicos dos elementos representativos apresentam propriedades semelhantes às dos compostos de hidrogênio que contêm esses elementos pelo fato das eletronegatividades do carbono e do hidrogênio ser muito próximas. Isso faz com que as polaridades das ligações M-C e M-H sejam semelhantes, tendo, como consequência, similaridades nas propriedades químicas desses dois grupos de substâncias. Verifica-se, por

exemplo, que, tanto os hidretos quanto os organometálicos dos alcalinos menos eletronegativos são extremamente reativos.

Os organometálicos que contém metais do bloco *d* geralmente seguem a regra dos 18 ou dos 16 elétrons, embora existam exceções, até mesmo entre os compostos de carbonila, que são os de comportamento mais uniforme.

A distinção entre os compostos organometálicos e os complexos podem ser listadas como: os complexos normalmente são carregados, com uma contagem de elétrons *d* variável e são solúveis em água; os compostos organometálicos frequentemente são neutros, com uma contagem fixa de elétrons *d* e são solúveis em solventes orgânicos. A maioria dos compostos organometálicos tem propriedades muito mais próximas dos compostos orgânicos do que dos sais inorgânicos, e muitos deles tem baixos pontos de fusão (alguns são líquidos a temperatura ambiente). Os cianocomplexos, como o íon complexo hexacianoferrato(II), possuem ligações M-C (Fe-C) mas suas propriedades se assemelham mais as dos complexos e por isto eles não são considerados como organometálicos.

A LIGAÇÃO NOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Existe uma grande variedade de compostos organometálicos e dentre estes existem compostos nos quais as ligações metal-carbono são predominantemente iônicas, outros em que prevalece a covalência (descritas através das ligações do tipo sigma (σ) ou sigma (σ) e pi (π)) e outros em que as ligações também são covalentes, mas não podem ser descritas pelos modelos clássicos.

Com base nestas características, os compostos organometálicos podem ser classificados como: iônicos, moleculares deficientes em elétrons, poliméricos, moleculares ricos em elétrons e compostos em que os átomos centrais seguem a regra dos 16/18 elétrons (como também a regra do número atômico efetivo).

A ligação nos compostos organometálicos de elementos dos blocos *s* e *p* são relativamente simples e frequentemente é descrita de forma adequada apenas por ligações sigma (σ). Por outro lado, os metais do bloco *d* apresentam muitos compostos organometálicos com muitos modos diferentes de ligação.

Diferentemente dos compostos de coordenação, os compostos organometálicos de metais do bloco *d* normalmente tem poucas configurações eletrônicas estáveis e frequentemente eles tem um total de 16 ou 18 elétrons de valência em torno do átomo metálico.

COMPOSTOS IÔNICOS

Os compostos organometálicos dos metais muito eletropositivos são usualmente iônicos. Este grupo é tipicamente constituído por compostos formados entre Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr e Ba com íons carbânio (que são ânions de hidrocarbonetos, como CH_3^- , CH_3CH_2^- ou C_5H_5^-).

Esses compostos são insolúveis em solventes de hidrocarbonetos, muito reativos ao ar, à água e a outros meios de reatividade semelhante.

COMPOSTOS COM LIGAÇÕES SIGMA (σ)

Os organocompostos de metais de pequena eletropositividade e dos elementos não metálicos apresentam tipicamente ligação predominantemente covalente do tipo sigma (σ). Neste caso, as regras normais de valência se aplicam.

COMPOSTOS COM LIGAÇÕES NÃO CLÁSSICAS

Em muitos compostos organometálicos há um tipo de ligação entre o metal e o carbono que não pode ser explicada através das concepções da ligação iônica ou da ligação covalente clássica por compartilhamento de pares de elétrons. Os exemplos incluem os compostos poliméricos, os compostos deficientes em elétrons, e a maioria dos compostos de metais do bloco d. Nestes casos, frequentemente é utilizado a teoria dos orbitais moleculares para descrever de forma adequada a ligação.

A seguir descrevemos alguns destes compostos organometálicos e a contagem de elétrons de valência para estabelecimento da formação de compostos estáveis.

a) Compostos que seguem a regra dos 18/16 elétrons ou regra do número atômico efetivo:

A regra do número atômico efetivo (NAE) foi baseada nas idéias de Lewis (teoria do octeto) e foi sistematizada por Sidgwick em 1920. Sidgwick considerou os ligantes como sendo bases de Lewis e os metais como sendo ácidos de Lewis, e definiu a soma dos elétrons doados pelos ligantes mais os elétrons do metal, como sendo o número atômico efetivo (NAE) deste último.

A regra do número atômico efetivo (NAE) diz que quando se forma um composto do tipo organometálico, por exemplo, há adição de ligantes até que o número de elétrons do átomo metálico central mais o número de elétrons cedidos pelos ligantes seja igual ao número de elétrons do gás nobre seguinte.

Embora seja possível através da regra do número atômico efetivo prever corretamente o número de ligantes em alguns compostos, essa indicação

freqüentemente não se verifica. A tendência em adquirir a configuração do gás nobre é um fator importante, mas não uma condição necessária para a formação de um composto, pois é necessária também a formação de uma estrutura simétrica qualquer que seja o número de elétrons envolvidos. Existem alguns compostos organometálicos de metais do bloco d em que a regra do NAE se aplica: algumas carbonilas, nitrosilas metálicas e alguns organometálicos com outros ligantes, que apresentamos alguns exemplos a seguir.

CARBONILAS METÁLICAS

Diversos compostos de carbonilas metálicas têm considerável interesse. Quase todos os metais do bloco d formam compostos com o monóxido de carbono atuando como ligante. Nesses compostos, destacam-se três aspectos:

- a) i) O CO funciona como base de Lewis, estabelecendo ligações muito fortes com os metais;
- b) ii) Nesses compostos os metais geralmente apresentam estados de oxidação baixos, podendo ser positivos, zero e, até, negativos;
- c) iii) Na maioria desses compostos, os metais obedecem a regra do número atômico efetivo.

Exemplo: Considere o composto $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Neste composto, o átomo de níquel possui 28 elétrons, de modo que a espécie central é o Ni^0 com 28 elétrons. O gás nobre seguinte, ao níquel, é o criptônio (Kr), com 36 elétrons. A adição de quatro pares de elétrons dos quatro ligantes CO leva ao número atômico efetivo do Ni^0 , no composto $\text{Ni}(\text{CO})_4$ igual a: $28 + (4 \times 2) = 36$.

Como cada carbonila fornece dois elétrons para o átomo central, metais com números atômicos ímpares só atingem a configuração de um gás nobre e se estabilizam, nas seguintes situações:

- i) Pela formação de dímeros. Exemplos: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ e $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Figura 2).

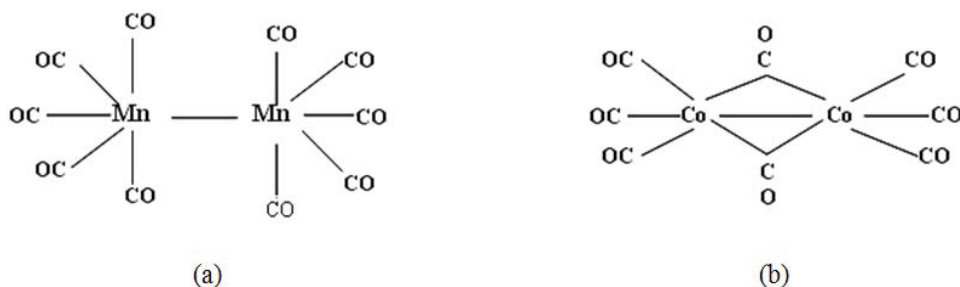


Figura 2. Estrutura das carbonilas metálicas (a) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ e (b) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Ao contar os elétrons percebe-se que ambos compostos apresentam 36 elétrons no total conforme podemos visualizar:

| | |
|---|--|
| Mn = 25 elétrons | Co = 27 elétrons |
| 5CO = 10 elétrons | 3CO = 6 elétrons (CO terminal) |
| | 2CO = 6 elétrons (CO em ponte) |
| Mn-Mn = 1 elétron (elétron compartilhado entre os átomos de manganês). | Co-Co = 1 elétron (elétron compartilhado entre os átomos de cobalto) |
| $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} = 36 \text{ elétrons} \rightarrow \text{NAE} = 36$ | $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 36 \text{ elétrons} \rightarrow \text{NAE} = 36$ |

ii) Pela formação de espécies aniônicas:

Exemplos: $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$.

A contagem do número total de elétrons mostra 36 elétrons e a regra do NAE prevê exatamente 36 elétrons para formação de um composto estável:

| |
|---|
| Mn = 25 elétrons |
| 5CO = 10 elétrons |
| Na = 1 elétron |
| $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] = 36 \text{ elétrons} \rightarrow \text{NAE} = 36$ |

iii) Ligando-se a espécies que disponham de elétrons desemparelhados:

Exemplos: $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ e $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]$.

A contagem também mostra 36 elétrons no composto:

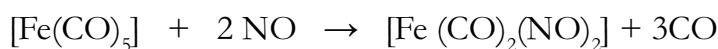
| | |
|---|---|
| H = 1 elétron | Cl = 1 elétron |
| Mn = 25 elétrons | Mn = 25 elétrons |
| | 2CO = 6 elétrons (CO em ponte) |
| 5CO = 10 elétrons | 5CO = 10 elétrons |
| $\text{HMn}(\text{CO})_5 = 36 \text{ elétrons} \rightarrow \text{NAE} = 36$ | $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl} = 36 \text{ elétrons} \rightarrow \text{NAE} = 36$ |

Existe ainda a possibilidade de formação de trímeros e tetrâmeros em compostos deficientes de carbonil.

NITROSILAS METÁLICAS

O NO pode se ionizar para formar o íon nitrosônio ($^+:\text{N}\equiv\text{O}$), que é um dos poucos ligantes catiônicos conhecidos, e é isoeletrônico com o CO. Como um ligante, o grupo nitrosil, NO, pode ser considerado um doador de três elétrons. As nitrosilas metálicas frequentemente são produzidas através de reações de compostos carbonílicos com o NO, que reagem doando três elétrons, comportando-se, portanto, como base de Usanovich. Como exemplos, podem ser apresentados:

a) O dinitrosildicarbonilferro(0), produzido pela reação de pentacarbonilferro(0) com o NO.



| |
|---|
| Fe = 26 elétrons |
| 2CO = 4 elétrons |
| 2NO = 6 elétrons |
| $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2] = 36 \text{ elétrons} \rightarrow \text{NAE} = 36$ |

b) O tricarbonilnitrosilcobalto(0), produzido pela reação:

| |
|---|
| $[\text{Co}_2(\text{CO})_8] + 2 \text{NO} \rightarrow 2[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})] + 2 \text{CO}$ |
| Co = 27 elétrons |
| 3CO = 6 elétrons |
| NO = 3 elétrons |
| $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})] = 36 \text{ elétrons} \rightarrow \text{NAE} = 36$ |

A regra dos 18 elétrons é equivalente a regra do número atômico efetivo, porém a contagem é para 18 elétrons na camada de valência. A regra se baseia no fato de que na maioria dos compostos organometálicos o metal do bloco d tende a adquirir a configuração de um gás nobre, aceitando elétrons do ligante para completar 18 elétrons na camada de valência.

A grande maioria dos compostos de carbonil (como $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ e $[\text{Mn}(\text{CO})_5]\text{Cl}$) segue a regra dos 18 elétrons, ou seja: a soma dos elétrons da camada de valência do átomo central com os elétrons recebidos dos ligantes ou de outros grupos é igual a 18 elétrons. Nessa situação, o número total de elétrons do átomo central é igual ao número atômico do gás nobre que sucede esse metal. A Tabela 1 ilustra alguns exemplos:

Tabela 1. Exemplos de compostos que seguem a regra dos 18 elétrons.

| | | nº de e ⁻ contribuição do CO | | |
|---|----|---|-------|-----------------|
| $\text{Cr}(\text{CO})_6$ | Cr | 6 | 2 x 6 | 6 + 12 = 18 |
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | Fe | 8 | 2 x 5 | 8 + 10 = 18 |
| $\text{Ni}(\text{CO})_4$ | Ni | 10 | 2 x 4 | 10 + 8 = 18 |
| $(\text{CO})_6\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ | Mn | 7 | 2 x 5 | 7 + 10 + 1 = 18 |
| $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4$ | Co | 9 | 2 x 4 | 9 + 8 + 1 = 18 |

Esse comportamento também é observado em outros organometálicos, principalmente, nos formados pelos elementos do centro da tabela periódica, como é o caso do $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, embora existam muitas exceções, especialmente em compostos dos elementos das extremidades do grupo dos elementos de transição. Para estes, freqüentemente, a estabilidade é alcançada

com os átomos centrais somando 16 elétrons na camada de valência, como acontece no sal de Zeise $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ e no $[IrCl(CO)(P(C_6H_5)_3)_2]$.

Existem ainda exceções às regras dos 16 e dos 18 elétrons, principalmente entre os elementos do início das séries de transição. Fatos como esses, certamente, ocorrem devido a impedimentos estéricos. Ou seja: por falta de espaço para entrada de grupos na esfera de coordenação, suficientes para fornecer os elétrons necessários para alcançar um número de elétrons correspondentes ao gás nobre posterior ao metal, sem sofrerem repulsões muito elevadas. A Tabela 2 ilustra os metais que tipicamente segue a regra dos 16/18 elétrons.

Tabela 2. Exemplos de compostos que seguem a regra dos 18/16 elétrons.

Validade da Regra dos 16/18 elétrons para os compostos organometálicos de metais d

| Geralmente menos de 18 elétrons | | | Geralmente com 18 elétrons | | | 16 ou 18 elétrons | |
|---------------------------------|----|----|----------------------------|----|----|-------------------|----|
| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni |
| Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd |
| La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt |

b) Contagem de elétrons e estados de oxidação:

O conhecimento do número de elétrons de valência, em um átomo metálico central em um composto organometálico, permite prever a estabilidade do composto e sugerir padrões de reatividade.

Dois métodos são usados para a contagem de elétrons: método do ligante neutro (algumas vezes chamado de método covalente) e método da doação de pares de elétrons (algumas vezes denominado de método iônico).

No método do ligante neutro todos os ligantes são tratados como se fossem neutros e eles são classificados de acordo com o número de elétrons que se considera que eles estão doando. Se o composto for carregado adiciona-se ou subtrai-se o número apropriado de elétrons ao total. Devem-se incluir na contagem todos os elétrons de valência do átomo metálico central e todos os elétrons doados pelos ligantes.

Os ligantes são definidos como do tipo L se eles são neutros e doadores de dois elétrons e do tipo X se quando considerados neutros eles são radicais doadores de um elétron (como os átomos de halogênios, H, CH_3).

No método da doação de pares de elétrons considera-se que os ligantes doam elétrons aos pares, fazendo com que alguns ligantes sejam tratados como neutros e outros como carregados. Ligantes neutros como o CO e fosfina são considerados como doadores de dois elétrons, sendo a eles atribuídos o número de oxidação zero. Ligantes como haletos, H e CH_3 são considerados como tendo capturado um elétron do átomo metálico e são

tratados como Cl^- , H^- e CH_3^- (sendo a eles atribuído o número de oxidação -1); Neste estado aniônico eles são doadores de 2 elétrons. Portanto, podemos determinar o número de oxidação do átomo central e determinar o número total de elétrons como segue:

- O número de oxidação do átomo metálico é a carga total do composto menos as cargas dos ligantes;
- O número de elétrons que o metal fornece é o número do seu grupo menos o seu número de oxidação;
- A contagem total de elétrons é a soma do número de elétrons no átomo metálico central com o número de elétrons fornecido pelos ligantes.

A Tabela 3 apresenta o número máximo de elétrons disponível para doação para um metal pelos ligantes mais comuns.

Tabela 3. Ligantes típicos e suas contagens de elétrons.

(a) Método do ligante neutro

| Ligante | Fórmula | Designação | Elétrons doados |
|---|---|----------------------|-----------------|
| carbonila | CO | L | 2 |
| fosfina | PR_3 | L | 2 |
| hidreto | H | X | 1 |
| di-hidrogênio | H_2 | L | 2 |
| grupos η^1 -alquila, η^1 -alquenila, η^1 -alquinila, η^1 -arila | R | X | 1 |
| η^2 -alqueno | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | L | 2 |
| η^2 -alquino | RCCR | L | 2 |
| dinitrogênio | N_2 | L | 2 |
| butadieno | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | L_2 | 4 |
| benzeno | C_6H_6 | L_3 | 6 |
| η^3 -alila | CH_2CHCH_2 | LX | 3 |
| η^5 -ciclopentadienil | C_5H_5 | L_2X | 5 |

(b) Método da doação de pares de elétrons

| Ligante | Fórmula | Elétrons doados |
|---|---|-----------------|
| carbonila | CO | 2 |
| fosfina | PR_3 | 2 |
| hidreto | H^- | 2 |
| di-hidrogênio | H_2 | 2 |
| grupos η^1 -alquila, η^1 -alquenila, η^1 -alquinila, η^1 -arila | R^- | 2 |
| η^2 -alqueno | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | 2 |
| η^2 -alquino | RCCR | 2 |
| dinitrogênio | N_2 | 2 |
| butadieno | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | 4 |
| benzeno | C_6H_6 | 6 |
| η^3 -alila | $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^-$ | 4 |
| η^5 -ciclopentadienil | C_5H_5^- | 6 |

NOMENCLATURA E NOTAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

A nomenclatura dos compostos organometálicos é feita seguindo-se as mesmas regras usadas para nomeação dos demais compostos de coordenação. Porém, como alguns ligantes têm vários modos de ligação, estes precisam ser descritos. Nestes casos usam-se adaptações que expressem a composição e a natureza das ligações M–C e do tipo composto.

Para a nomeação dos compostos organometálicos dos elementos dos blocos s e p normalmente são usados os nomes dos grupos orgânicos (nome do radical) seguidos do nome do metal, tudo escrito em uma única palavra. Por exemplo, o $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$, o NaCH_3 , o $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ e o $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ são denominados, respectivamente, como metilítio, metilsódio, metilboro e metilalumínio.

Os organometálicos de elementos do bloco p também podem receber denominações semelhantes àquelas que são dadas aos compostos orgânicos, tais como: trimetilborano, tetrametilsilano e tetrametilarsenano, respectivamente, para o $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, o $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ e o $\text{As}(\text{CH}_3)_4$.

Se as ligações M–C têm elevado caráter iônico, os compostos podem ser nomeados de forma semelhante aos sais, como são os casos do KCH_3 e do $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$, denominados, respectivamente, como metileto de potássio e naftaleto de sódio.

Quando for conveniente indicar o número de oxidação do elemento metálico, considera-se que o grupo orgânico esteja na forma aniônica. Assim, no $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, para cada radical metil, atribui-se a carga -1 e o nome do composto é dimetilzinco(II).

Para os ligantes que podem fazer mais de uma ligação M–C, deve-se acrescentar o termo hapticidade (η), que é usado para indicar o número de átomos de carbono ligados ao átomo metálico. O ciclopentadieno (C_5H_5), por exemplo, pode ligar-se aos metais através de 1, 3 ou 5 átomos de carbono e, nestes casos, deve-se incluir nas fórmulas a hapticidade correspondente a cada ligante no composto considerado. No $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ a carga de cada C_5H_5 é -1, as moléculas de CO têm carga zero, logo o nome do composto é tetracarbonilbis(ciclopentadienil)ferro(II) ou ainda como (h1-C5H5)2tetracarbonilferro(II).

O ciclopentadieno (C_5H_5) pode ligar-se aos metais através de 1, 3 ou 5 átomos de carbono. A Figura 3 mostra duas destas possíveis ligações. Nestes exemplos os nomes dos compostos são: Cloreto de (η^1 -ciclopentadienil) magnésio(II), bis(η^5 -ciclopentadienil)ferro(II) e bis(η^1 -ciclopentadienil) bis(η^5 -ciclopentadienil)titânio(IV).

A Tabela 4 apresenta o número máximo de elétrons disponíveis para doação a um metal por vários ligantes comuns.

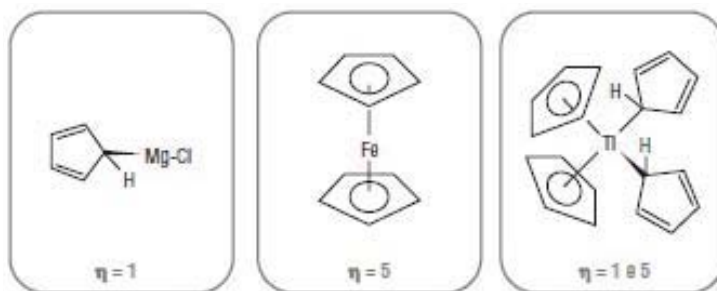


Figura 3. Exemplos de compostos organometálicos com o C_2H_5 .

A recomendação da IUPAC para a fórmula de um composto organometálicos é que seja escrito da mesma forma de um complexo: o símbolo para o metal é escrito em primeiro lugar, seguido pelos ligantes formalmente iônicos, em ordem alfabética. Os ligantes neutros são indicados em ordem alfabética dos seus símbolos químicos. Alguns ligantes podem se ligar a mais do que um átomo metálico no mesmo composto e assim são ditos serem ligantes em ponte. A letra grega μ (mi) é usada para indicar quantos átomos do ligante faz ponte.

Tabela 4. Ligantes orgânicos típicos em compostos organometálicos.

| Fórmula | Nome | Abreviação | Haplicidade (η) | Elétrons disponíveis | Ligação M-C |
|------------------------|-----------------------------------|-----------------|------------------------|----------------------|---|
| $:O=C:$ | Carbonil | | 1 | 2 | M-C=O |
| $\cdot CH_3$ | Metil | Me | 1 | 1 | M-CH ₃ |
| $\cdot CH_2CH_2\cdot$ | Etil | Et | 1 | 1 | M-CH ₂ CH ₃ |
| $H_2C=CH_2$ | Eteno | | 2 | 2 | |
| $\cdot CH(CH_3)_2$ | 1-metiletila Isopropila | ⁱ Pr | 1 | 1 | M-CH(CH ₃) ₂ |
| $H_2C=\dot{C}H_2$ | 2-propenila | Alila | 1 3 | 1 3 | |
| $(CH_3)_2CH\dot{C}H_2$ | 2-metilpropila | ^t Bu | 1 | 1 | M-CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| $(CH_3)_3C\cdot$ | 1,1,1-dimetiletila terc-butila | ^t Bu | 1 | 1 | M-C(CH ₃) ₃ |
| C_4H_6 | 1,3-butadieno | | 1 4 | 1 4 | |
| C_5H_5 | ciclopentadienila | Cp | 1 5 | 1 5 | |
| $\cdot C_6H_5$ | Fenil | | 1 | 1 | |
| C_6H_6 | Benzeno | | 2 6 | 2 6 | |

CONCLUSÃO

Um composto organometálico é aquele que contém pelo menos uma ligação metal-carbono. A ligação metal-carbono em alguns compostos organometálicos são predominantemente iônicas e em outros prevalece a covalência. Para muitos compostos organometálicos de metais do bloco *d*, a ligação não pode ser descrita pelos modelos clássicos, e nestes casos deve-se recorrer à teoria dos orbitais moleculares.

Alguns compostos organometálicos de metais do bloco *d* têm um total de 18 ou 16 elétrons de valência em torno do átomo central, e desta forma seguem a regra dos 18/16 elétrons. A regra dos 18/16 elétrons, embora falhe para muitos compostos, existem algumas classes de substâncias em que ela é bastante útil, especialmente na proposição de estequiometrias e possíveis estruturas. Estas substâncias são as carbonilas e as nitrosilas metálicas.

A notação e nomenclatura dos compostos organometálicos obedecem a um conjunto de regras desenvolvidas pela IUPAC. Para aplicar estas regras é de fundamental importância saber nomear os ligantes e determinar o estado de oxidação da espécie central. Para nomear um composto organometálico, primeiro nomeiam-se os ligantes e depois o elemento central com o respectivo número de oxidação, seguindo as regras estabelecidas.



RESUMO

A química organometálica é a química dos compostos que contém ligações metal-carbono. Esta área tem crescido significativamente nos últimos anos devido às descobertas de novos tipos de reações, novas estruturas dos compostos, e aplicações industriais destes.

A ligação nos compostos organometálicos dos blocos *s* e *p* é relativamente simples e normalmente descrita de forma adequada somente por ligações sigma (σ). Por outro lado, os metais *d* apresentam um grande número de compostos organometálicos com muitos modos diferentes de ligação, e frequentemente tem um total de 18 ou 16 elétrons de valência em torno do átomo central.

Nessa aula também foram apresentadas às regras para se escrever as fórmulas e nomear os compostos organometálicos. Os nomes dos compostos organometálicos de metais do bloco *d* são semelhantes aos dos compostos de coordenação, porém como certos ligantes têm vários modos de ligação estas são descritas pela hapticidade.



ATIVIDADES

1. O que são os compostos organometálicos e no que eles diferem dos complexos de coordenação clássicos?
2. Por que alguns compostos que apresentam a ligação M-C (como por exemplo o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$) não são considerados organometálicos?
3. Verifique se a carbonila de molibdênio $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ obedece a regra do número atômico efetivo (NAE).
4. Determine o número de oxidação e a contagem de elétrons para o composto $[\text{Cr}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{C}_6\text{H}_6)]$.
5. Dê os nomes para os seguintes compostos: (a) $[\text{Ir}(\text{Br})_2(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ e (b) $[\text{Ni}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)(\text{NO})]$?
6. Escreva a notação para os seguintes compostos: (a) Dicarbonilciclopentadienilferrato(0) e (b) Dicarbonilmetiltrifenilfosfinaródio(I)?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. São compostos que apresentam pelo menos uma ligação carbono-metal. O carbono é aquele proveniente de um grupo orgânico ou molécula e o metal seria um átomo metálico do grupo principal, de transição, lantanídeo ou actinídeo.

As diferenças são:

Os complexos normalmente são carregados, com uma contagem de elétrons d variável e são solúveis em água; os compostos organometálicos frequentemente são neutros, com uma contagem fixa de elétrons d e são solúveis em solventes orgânicos;

A maioria dos compostos organometálicos tem propriedades muito mais próximas dos compostos orgânicos do que dos sais inorgânicos, e muitos deles tem baixos pontos de fusão (alguns são líquidos a temperatura ambiente).

2. Porque suas propriedades se assemelham mais as dos complexos do que aos compostos organometálicos e por isto eles não são considerados como organometálicos.

3. Neste composto, o átomo de molibdênio possui 42 elétrons, e é a espécie central. O gás nobre seguinte, ao molibdênio, é o xenônio (Xe) com 54 elétrons. A adição de seis pares de elétrons dos seis ligantes carbonila (CO) leva ao número atômico efetivo do Mo, no complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ igual a:

$42 + (6 \times 2) = 54$. Portanto, este composto de coordenação obedece a regra do número atômico efetivo.

| Complexo | Espécie | Número de elétrons | NAE |
|----------------------------|---------|--------------------|-----|
| $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ | Mo | 42 | 54 |
| | 6CO | 12 | |

4. O ligante C_5H_5 é tratado como C_5H_5^- e doa seis elétrons e o ligante C_6H_6 doa seis elétrons. Para manter a neutralidade, o átomo de cromo deve ter uma carga +1 (e número de oxidação +1) e contribui com $6 - 1 = 5$ elétrons. O número total de elétrons no metal é de $12 + 5 = 17$ e neste composto temos Cr (I). Este composto não obedece a regra dos 18/16 elétrons e provavelmente não é estável.

5. (a) Dibromocarbonilmetilbis(trifenilfosfina)irídio(III).
(b) Ciclopentadienilnitrosilníquel(0).

6. (a) $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$
(b) $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)]$



PRÓXIMA AULA

Compostos organometálicos – parte II



AUTOAVALIAÇÃO

- Defina composto organometálico e os tipos de ligação existente.
- Verifique se os seguintes compostos obedecem a regra dos 18/16 elétrons: (a) $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, (b) $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)]$ e (c) $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$.
- Escreva a notação para os seguintes compostos: (a) Clorometilbis(trifenilfosfina)paládio(II), (b) Ciclopentadieniltetrafenilciclobutadienocobalto(I), (c) Hexacarbonilvanádio(0).

4. Quais hapticidades são possíveis para a interação de cada um dos seguintes ligantes com um único átomo de metal do bloco d, como o cobalto? (a) C_2H_4 , (b) ciclopentadienil, (c) C_6H_6 , (d) ciclooctadieno.
5. Usando a regra dos 18 elétrons como guia, indique o número provável de ligantes carbonila em: (a) $W(\eta^6-C_6H_6)(CO)_n$ e (b) $Rh(\eta^5-C_5H_5)(CO)_n$.
6. Apresente os nomes para os compostos das questões 2 e 5.

REFERÊNCIAS

- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. 4ª. Ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
- HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 1976.