

# Aula 15

## COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS – PARTE II

### **META**

Apresentar a estrutura e métodos de síntese de alguns compostos organometálicos;  
Apresentar algumas aplicações dos compostos organometálicos;

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
Conhecer a estrutura e métodos de síntese de alguns compostos organometálicos;  
Conhecer algumas aplicações dos compostos organometálicos;

### **PRÉ-REQUISITOS**

Compreender a notação e nomenclatura de compostos organometálicos  
Compreender a regra dos 18/16 elétrons aplicada aos compostos organometálicos;

**Anne Souza**

## INTRODUÇÃO

Nesta aula serão apresentados a estrutura, métodos de síntese e algumas aplicações de alguns compostos organometálicos.

Um grande número de ligantes são encontrados nos compostos organometálicos, com muitos modos diferentes de ligação. Uma vez que a reatividade do átomo metálico e dos ligantes é afetada pela ligação M-L é importante analisar alguns ligantes em detalhe.

Os dados discutidos na aula anterior sugerem que provavelmente há um grande número de compostos organometálicos com 16 ou 18 elétrons de valência. Desta forma, examinaremos algumas das diferentes classes de compostos, uma vez que eles permitem uma visão sobre as estruturas e as propriedades de muitos de outros compostos que deles podem ser derivados. Iniciaremos o texto discutindo sobre as carbonilas metálicas, depois consideraremos alguns compostos do tipo sanduíche e por último alguns *clusters* metálicos.

## COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS: ESTRUTURA E MÉTODOS DE SÍNTESE

### Carbonilas do bloco *d*:

O monóxido de carbono (grupo carbonila) é o ligante mais comum da química organometálica. Ele tipicamente estabiliza baixos estados de oxidação do metal, havendo muitos compostos com o metal no estado de oxidação zero, como em  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  e  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

A Figura 1 mostra o diagrama de orbitais moleculares para o CO, destacando o HOMO ( $3\sigma$ ) e LUMO ( $2\pi^*$ ), que tem caráter ligante e antiligante, respectivamente.

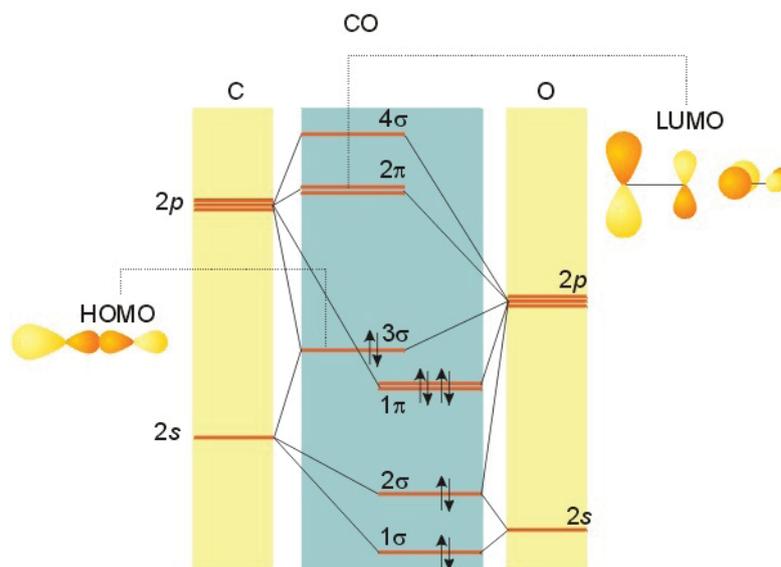


Figura 1. Diagrama de orbitais moleculares para o CO. Fonte: Shriver, 2008.

O orbital  $3\sigma$  do CO tem um lóbulo que se projeta para fora do carbono, podendo atuar como um doador  $\sigma$  sigma (Figura 2a). Os orbitais  $2\pi^*$  do CO tem simetria semelhante a alguns dos orbitais  $d$  do metal, podendo sobrepor-se a estes. A interação  $\pi$  conduz a deslocalização dos elétrons dos orbitais  $d$  ocupados no átomo metálico para os orbitais  $2\pi^*$  vazios do ligante CO, de forma que o ligante também atua como um receptor  $\pi$  (Figura 2b). Quanto mais forte a ligação metal-carbono, mais fraca a ligação C-O. Este tipo de ligação  $\pi$  é algumas vezes chamado de retroligação  $\pi$ .

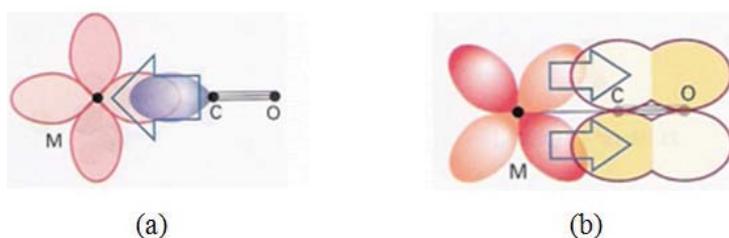


Figura 2. Ilustração das ligações (a) sigma ( $\sigma$ ) e (b) pi ( $\pi$ ) do CO. Fonte: Shriver, 2008.

A ligação do CO com um metal  $d$  é considerada como um resultado sinérgico de ambas as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ : a retroligação  $\pi$  do metal para o CO aumenta a densidade eletrônica no CO, o que por sua vez, aumenta a capacidade do CO em formar uma ligação  $\sigma$  com o átomo metálico.

A estabilização do metal e baixos estados de oxidação é devido a deslocalização dos elétrons dos orbitais  $d$  do metal para os orbitais antiligantes vazios do CO.

A maioria dos metais  $d$  formam carbonilas estáveis, exceto Pd e Pt (só a frio) e Cu, Ag e Au (não são conhecidas carbonilas metálicas neutras).

As carbonilas dos elementos do quarto período, dos Grupos 6 a 10 obedecem à regra dos 18 elétrons. Elas tem, de modo alternado 1 ou 2 átomos metálicos e um número decrescente de ligantes CO.

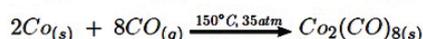
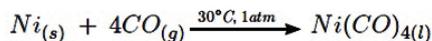
São usadas como precursores para outros organometálicos, em síntese orgânica e como catalisadores industriais.

## SÍNTESE DE CARBONILAS METÁLICAS DO BLOCO $d$

Os dois métodos principais para síntese de carbonilas metálicas do bloco  $d$  são: a reação direta do metal com monóxido de carbono e a redução de sais ou de complexos metálicos na presença do monóxido de carbono.

a) Combinação direta:

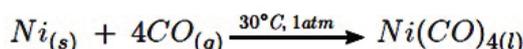
Algumas carbonilas metálicas podem ser sintetizadas por reação direta do metal com monóxido de carbono, mas a maior parte das que podem ser formadas desta forma requerem altas pressões e temperaturas. Exemplos:



A reação direta é inviável para a maioria dos outros metais do bloco *d*; em vez disso emprega-se a carbonilação redutiva ou redução de sais ou de complexos metálicos na presença do monóxido de carbono.

b) Carbonilação redutiva:

Consiste na redução de sais ou de complexos metálicos na presença do monóxido de carbono. Os agentes redutores podem ser metais ativos como alumínio e sódio, H<sub>2</sub>, CO ou alquilaluminídeos. Exemplos:



## ESTRUTURA DAS CARBONILAS METÁLICAS DO BLOCO *d*

As carbonilas metálicas simples em geral têm formas bem definidas, simples e simétricas que correspondem aos ligantes CO ocupando posições mais distantes. Logo, as hexacarbonilas do grupo 6 são octaédrica, o pentacarbonilferro(0) é bipiramidal trigonal e o tetracarbonilníquel(0) é tetraédrico.

A espectroscopia de infravermelho é amplamente utilizada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos carbonílicos, uma vez que sinais separados são observados para ligantes CO não equivalentes. A maioria das bandas do estiramento do CO ocorre no intervalo de 2100 a 1700 cm<sup>-1</sup>. Em um grupo linear OC-M-CO somente uma banda no infravermelho é observada na região de estiramento do CO. A espectroscopia de infravermelho é útil para distinguir CO terminal (MCO) do CO unido por ponte dois metais e CO unido por ponte três metais, Figura 3.

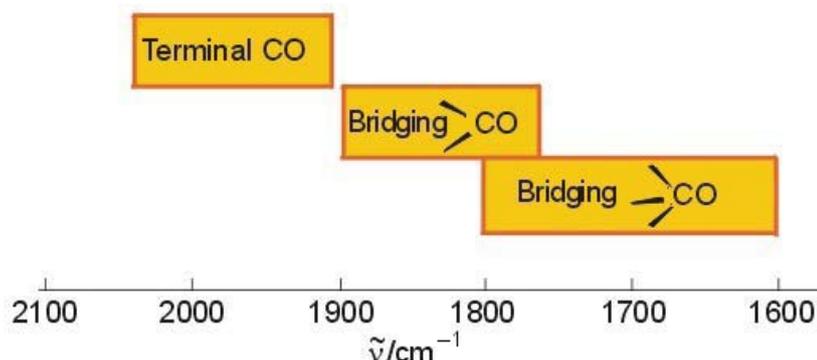


Figura 3. Regiões de frequências típicas do infravermelho para o CO terminal, CO unido por ponte dois metais ou CO unido por ponte três metais. Fonte: Shriver, 2008.

## METALOCENOS OU COMPOSTOS DO TIPO SANDUÍCHE

Os metallocenos são compostos em que um metal está situado entre anéis de carbono planos, como ilustrado na Figura 4. Como esta estrutura lembra um sanduíche, na descoberta destes compostos, estes também foram chamados de compostos do tipo sanduíche. A descoberta do composto estável denominado de ferroceno,  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , em 1951 despertou um imenso interesse por compostos organometálicos do bloco d.

Como nos metallocenos temos um metal entre dois anéis de carbono, podemos considerar como metallocenos os compostos de  $\eta^4$ -ciclobutadieno,  $\eta^5$ -ciclopentadienil,  $\eta^6$ -arenos, e  $\eta^8$ -ciclooctatrieno. Como todos os comprimentos de ligação C-C nestes ligantes quando ligados são idênticos, logo todos podem ser tratados como tendo configuração aromática.

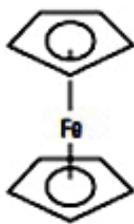


Figura 4. Ferroceno,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

A visão dos orbitais moleculares da ligação nos metallocenos simples mostra que os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) não são nem fortemente ligantes e nem fortemente antiligantes. Portanto, são possíveis compostos que não obedecem a regra dos 18 elétrons. Desvios da regra dos 18 elétrons levam a mudanças significativas nos comprimentos das ligações M-C. A Tabela 1 mostra exemplos de metallocenos com suas contagens de elétrons e o comprimento da ligação M-C.

Tabela 1. Contagens de elétrons e o comprimento da ligação M-C para alguns metallocenos.

Complexo	Elétrons de valência	Configuração eletrônica	Comprimento da ligação M–C/pm
$[\text{V}(\eta^5\text{-Cp})_2]$	15	$e'_2{}^2 a_1{}^1$	228
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-Cp})_2]$	16	$e'_2{}^3 a_1{}^1$	217
$[\text{Mn}(\eta^5\text{-Me-C}_5\text{H}_4)_2]^*$	17	$e'_2{}^3 a_1{}^2$	211
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})_2]$	18	$e'_2{}^4 a_1{}^2$	206
$[\text{Co}(\eta^5\text{-Cp})_2]$	19	$e'_2{}^4 e'_1{}^1 a_1{}^2$	212
$[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})_2]$	20	$e'_2{}^4 e'_1{}^2 a_1{}^2$	220

Fonte: Shriver, 2008.

Além dos compostos metallocenos simples, há muitas outras estruturas relacionadas. Estas são chamadas de compostos sanduíche angulares (Figura 5a), compostos “meio sanduíche” (Figura 5b) e compostos de “três andares” (Figura 5c), ou resumidamente como metallocenos angulares.

Os metallocenos angulares ocorrem com várias contagens de elétrons e geometrias. As suas estruturas podem ser sistematizadas em termos de um modelo no qual três orbitais do metal projetam-se em direção a face aberta do fragmento  $L_2M$  angular, onde  $L$  = ligante ciclopentadienil por exemplo.

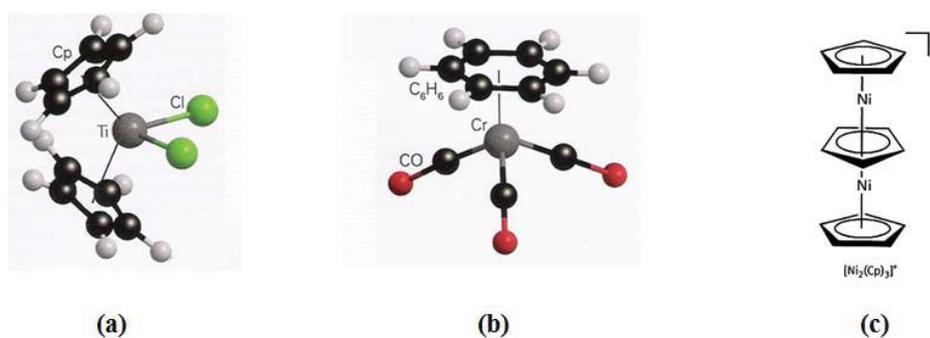


Figura 5. Compostos sanduíche angulares(a), compostos “meio sanduíche”(b) e compostos de “três andares”(c). Fonte: Shriver, 2008.

## COMPOSTOS DO TIPO CLUSTERS METÁLICOS

Os clusters incluem todos os compostos organometálicos com ligação metal-metal que formam estruturas cíclicas triangulares ou maiores. Esta definição exclui os compostos com ligação M-M lineares e os compostos em gaiola, nos quais vários átomos metálicos são mantidos juntos por ligantes em ponte.

São conhecidas muitas carbonilas metálicas com os elementos dos Grupos 6 a 10 que formam clusters. A Figura 6 mostra alguns exemplos.

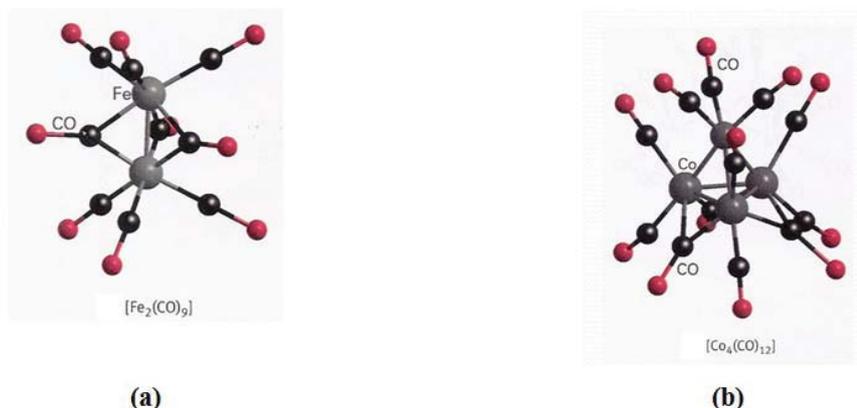


Figura 6. Clusters metálicos:  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  (a) e  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$  (b). Fonte: Shriver, 2008.

A regra do número atômico efetivo pode ser utilizada para identificar o número de elétrons para os clusters com menos de seis átomos metálicos. Nestes casos, na contagem dos elétrons de valência do cluster há que se observar as ligações M-M.

## ALGUMAS APLICAÇÕES DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

A seguir serão apresentados alguns processos catalisados por compostos organometálicos. Para isso, escolhemos a síntese do ácido acético. Antes disso, porém, faremos uma breve análise sobre os catalisadores. Começamos definindo catalisadores como substâncias que conduzem as reações por mecanismos de energias de ativação mais baixas, fazendo aumentar as suas velocidades, sem serem consumidos durante o processo. Assim, durante o ciclo catalítico (que é o mecanismo da reação do início até o final), o catalisador interage com os reagentes, converte-os em produtos e se regenera na fase final do processo.

Essas substâncias são amplamente difundidas na natureza, na forma de enzimas, sendo responsáveis por uma infinidade de processos orgânicos fundamentais para a vida, como a fotossíntese e a respiração, que têm a clorofila e a hemoglobina como catalisadores, respectivamente. Mas, não é só a natureza que faz uso dessas substâncias.

Especialmente, a partir da segunda metade do século XX, as sociedades economicamente mais desenvolvidas passaram a utilizá-las intensamente em seus laboratórios e em suas indústrias, estimando-se que, hoje, cerca de um 1/6 dos produtos industrializados em todo mundo são produzidos por meios catalíticos.

Os processos catalíticos podem ser homogêneos (se o catalisador estiver na mesma fase dos reagentes, todos líquidos ou em solução, por exemplo) ou heterogêneos (se estiver numa fase diferente dos reagentes, o catalisador sólido e os reagentes líquidos ou gasosos).

Dois aspectos importantes para a escolha de um catalisador são a sua seletividade na geração do produto desejado e o seu tempo de vida. Vistas essas questões preliminares, passaremos a analisar os processos catalíticos.

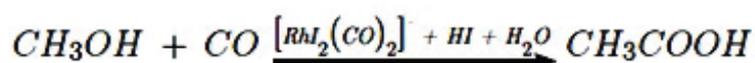
## PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO (OU ÁCIDO ETANÓICO)

Em 1868, Louis Pasteur (1922-1895) demonstrou que o vinagre é produzido naturalmente pela ação de bactérias anaeróbicas sobre o etanol, convertendo-o em ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), que é o principal componente do vinagre.

Apesar dessa forma de produção continuar sendo importante, ela é pouco viável economicamente na produção de ácido acético para uso industrial, que necessita desse ácido concentrado, enquanto o processo natural gera, apenas, soluções diluídas do ácido. Em vista disso, foram desenvolvidos alguns processos catalíticos utilizando elementos do grupo 9 (Co, Rh e Ir) como centros ativos dos catalisadores.

Desses processos, o que foi desenvolvido pela Monsanto, utilizando o ródio como elemento central, demonstrou maior eficiência ocorrendo sob pressões mais baixas nos reatores, razão pela qual é utilizado no mundo todo.

Por esse processo, a produção do ácido acético é feita pela combinação do etanol com o monóxido de carbono, catalisada pelo  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  em solução aquosa de ácido iodídrico, conforme é mostrado na equação:



O ciclo catalítico para essa reação pode ser representado pelo esquema ou mecanismo mostrado na Figura 7.

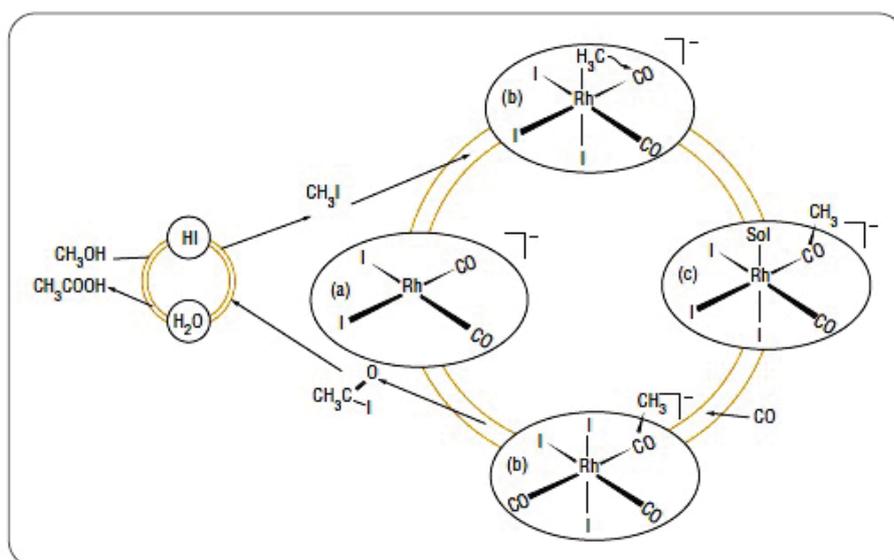
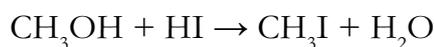
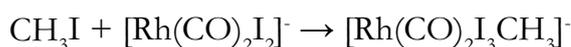


Figura 7. Ciclo catalítico para a produção do ácido acético pelo processo desenvolvido pela Monsanto. Fonte: Shriver, 2003.

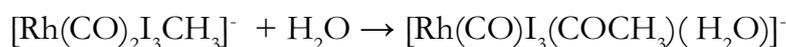
O processo começa com a reação entre o metanol e o ácido iodídrico, formando iodeto de metila e água:



Em seguida o iodeto de metila se combina com o catalisador, que é um complexo organometálico de 16 elétrons gerando um complexo de 18 elétrons:



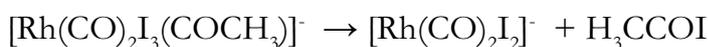
Na etapa seguinte ocorre a migração do grupo CH<sub>3</sub> do complexo de 18 elétrons para um dos grupos CO do catalisador formando um grupo acila (H<sub>3</sub>CCO) e a inserção de uma molécula do solvente:



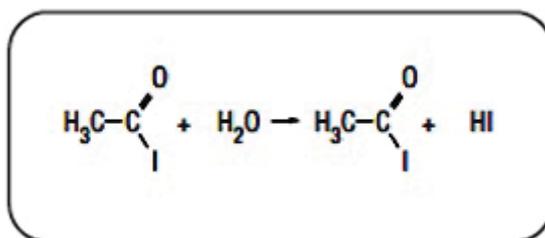
Neste momento, o CO reagente se coordena ao metal, substituindo a água na esfera de coordenação:



A ação do catalisador é encerrada com a eliminação reductiva do iodeto de acetila e a regeneração do catalisador:



A última etapa é a reação do iodeto de acetila com água formando o ácido acético e liberando ácido iodídrico que havia entrado no início da reação:



Os reagentes gastos nessa reação foram o metanol e o monóxido de carbono, enquanto que o catalisador e o ácido iodídrico foram regenerados, podendo iniciar um novo ciclo catalítico após formar cada molécula de CH<sub>3</sub>COOH.

### CONCLUSÃO

Os compostos organometálicos apresentam uma grande variedade de modos diferentes de ligações. Como a reatividade do átomo metálico e dos ligantes em um composto organometálicos é afetada pela ligação M-C, foi abordado nesta aula, com um pouco de mais detalhes, a ligação em um composto organometálico: as carbonilas metálicas.

O grande uso dos compostos organometálicos em síntese é em processos catalíticos, como foi visto na síntese do ácido acético.



### RESUMO

A estrutura, métodos de síntese e algumas aplicações de alguns compostos organometálicos foram apresentados.

Existe um grande número de ligantes nos compostos organometálicos, com muitos modos diferentes de ligação. É importante analisar alguns destes em detalhe, pois o modo de ligação afeta a reatividade do átomo metálico e dos ligantes. A análise foi feita para as carbonilas metálicas, que foi a parte inicial da aula. Em seguida foi visto alguns compostos do tipo sanduíche e por último alguns clusters metálicos.

Os compostos organometálicos apresentam aplicações em destaque em processos catalíticos, como foi visto na síntese do ácido acético.



### AUTOAVALIAÇÃO

1. Explique porque CO é um ligante que pode ser considerado como uma base e também um ácido de Lewis.
2. Apresente uma definição para os orbitais de fronteira HOMO e LUMO.
3. Explique o que é retroligação  $\pi$  ( $\pi$ ).
4. Explique porque nas carbonilas metálicas os metais do bloco d apresentam baixos estados de oxidação (zero na maioria dos casos).
5. Quais os métodos de síntese para obtenção das carbonilas metálicas?
6. O que são metallocenos? Cite exemplos.
7. O que são *clusters*? Cite exemplos.
8. Cite aplicações para compostos organometálicos.

**REFERÊNCIAS**

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. 4<sup>a</sup>. 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.