

TEORIA ISOLOBAL, COMO UMA FERRAMENTA PARA O ESTUDO DA FRAGMENTAÇÃO MOLECULAR E DE REAÇÕES DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

*Vanderlei Inácio de Paula **

RESUMO

A analogia isolobal entre os orbitais de fronteira dos radicais orgânicos e fragmentos inorgânicos, tem-se demonstrado como uma poderosa ferramenta para o estudo da química dos complexos inorgânicos e organometálicos, através da descrição da estrutura e planejamento da estratégia sintética.

Palavras-chave: Analogia isolobal; orbitais de fronteira; complexos inorgânicos; organometálicos.

ABSTRACT

The isolobal analogy between the orbital frontier of the organic radicals and inorganic fragments, has demonstrated to be a powerful tool for the study of the chemistry of the inorganic compounds and organometallic, through the description of the structure and planning of the synthetic strategy.

Key words: The Isolobal analogy; frontier orbital; inorganic complexes; organometallics.

INTRODUÇÃO

Ligações entre os metais de transição e moléculas orgânicas com formação dos compostos organometálicos foram relatadas pela primeira vez na literatura em 1827, por Zeise, utilizando sais de platina ($K[(C_2H_4)PtCl_3]$). (SPESSARD, 1996) Após 1950, os compostos organometálicos começaram a ser aplicados em reações orgânicas como catalisadores, despertando interesse em várias áreas de pesquisa, rendendo um grande número de publicações e prêmios, como o Nobel. O primeiro prêmio Nobel concedido para pesquisas em organometálicos foi para K. Ziegler e G. Natta, em 1963, pelo uso de catalisadores organometálicos obtidos a partir de tetracloreto de titânio e cloreto de dietilalumínio, usados na polimerização de alquenos. (KAMINSKY, 1998) O segundo prêmio foi para G. Wilkinson e E. O. Fisher, em 1973, pelo trabalho com metalocenos (compostos "sanduíches"). Outro prêmio Nobel foi concedido a K. Fukui e R. Hoffmann, em 1982, pelos trabalhos sobre modelos teóricos de ligação e reatividade com compostos orgânicos e organometálicos. (JONES, 2002).

* Mestre em Química Inorgânica, na área de Catálise/Organometálicos pela UNICAMP, Doutorando na área de Química Inorgânica IQ-UNICAMP. Professor da área de química do curso de Tecnologia em Controle de Processos Químicos, Ensino Técnico Profissionalizante de Química e Ensino Médio das Escolas Padre Anchieta.

1. TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

A teoria do orbital molecular é formada pela adição conjunta dos orbitais atômicos através de “superposição”, ou melhor, da coincidência da simetria e valência dos orbitais atômicos. A combinação dos orbitais atômicos que resulta na diminuição da energia de ligação é chamada de orbital ligante, e o aumento da energia para formação das ligações é chamado de orbital antiligante. (ATKINS, 2001)

A constituição da molécula de H_2 envolve dois orbitais atômicos de H (1s) que resulta na formação dos níveis de energia ligante(1s) e antiligante(1s*), como demonstrado no diagrama energético da figura 1.

Os orbitais desocupados (livres) de baixa energia (LUMO) e os orbitais ocupados de alta energia (HOMO) constituem os orbitais de fronteira na molécula, sendo estes envolvidos diretamente nas ligações químicas. (CRABTREE, 1994).

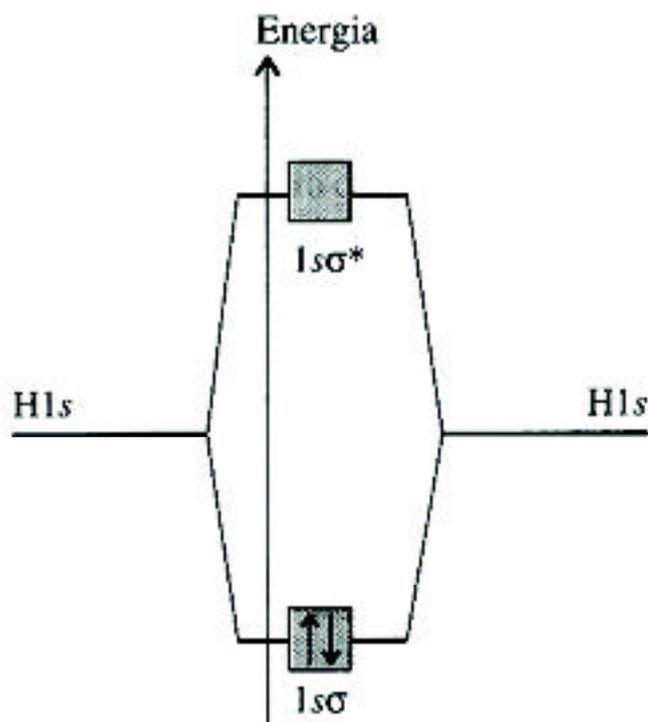


Figura 1: Os dois elétrons da molécula H_2 ocupam o orbital molecular de menor nível de energia (ligante).

2. TEORIA ISOLOBAL

Proposta por Hoffmann (1982), a analogia entre os orbitais de fronteira dos radicais orgânicos CH_3 , CH_2 e CH , com fragmentos organometálicos, trouxe importante contribuição para o entendimento da formulação de compostos organometálicos e clusters. A comparação dos radicais de moléculas orgânicas simples com fragmentos de complexos inorgânicos simplifica o uso da teoria dos orbitais moleculares. (CASS, 2004)

Os orbitais de fronteira de um fragmento genérico ML_5 , figura 2, podem ser comparados com o único orbital de fronteira do radical metila, CH_3 , figura 3. O radical metila, CH_3 , contém sete elétrons, apresentando seis elétrons nos três orbitais sp^3 , o quarto orbital apresenta-se com um único elétron, sendo similar ao orbital de fronteira dos fragmentos de complexos metálicos (ML_5), que contém 17 elétrons. O radical CH_3 e o fragmento $\text{Mn}(\text{CO})_5$ são considerados como isolobais, pois possuem em comum um orbital de fronteira com somente um elétron. (HOFFMANN, 1982).

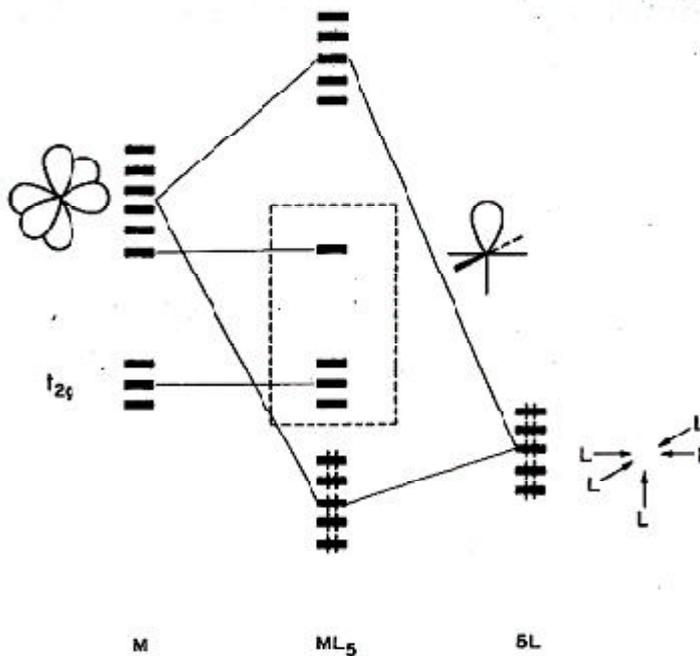


Figura 2: Indicação dos orbitais de fronteira de um complexo ML_5 .

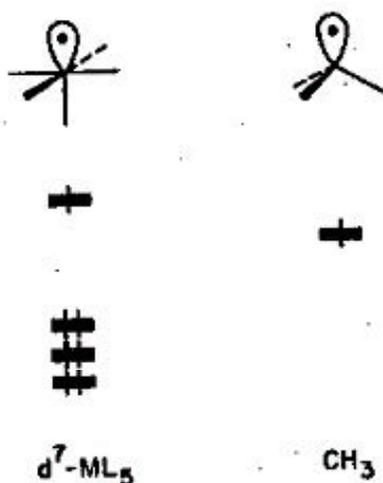


Figura 3: Comparação dos orbitais de fronteira de um complexo ML_5 , com o radical metila, CH_3 .

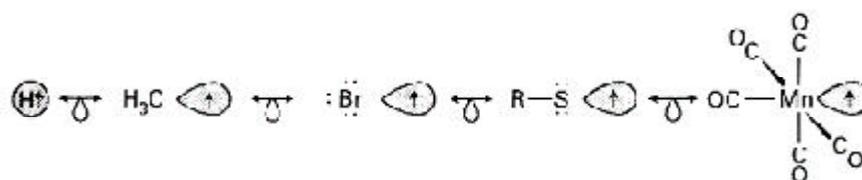


Figura 4: Fragmentos ou radicais isolobais, semelhantes a orbitais de fronteira.

O diradical CH_2 e o fragmento ML_4 apresentam analogia isolobal devido às semelhanças dos orbitais de fronteira, apresentando dois orbitais de fronteira com um elétron cada, como demonstrado na figura 5.

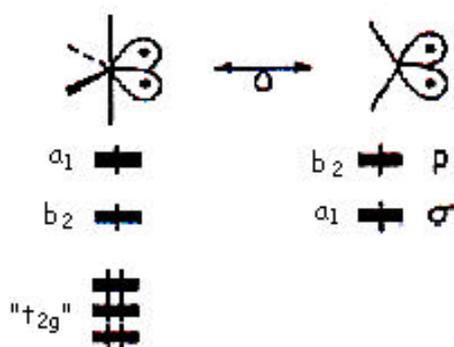


Figura 5: Orbitais de fronteira do fragmento ML_4 e do diradical, metileno, CH_2 .

Outros compostos isolobais ao diradical metileno estão representados abaixo na figura 6.

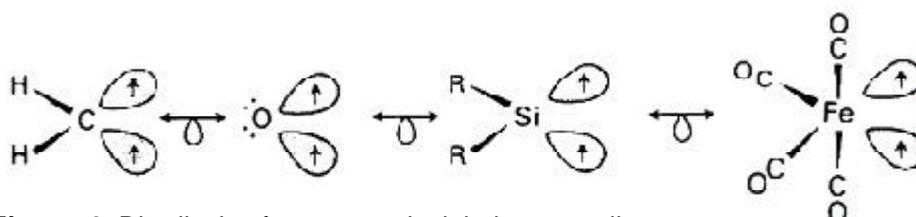


Figura 6: Diradical e fragmentos isolobais ao metileno.

O triradical orgânico metino, CH, apresenta isolobalidade com os fragmentos metálicos ML_3 , ambos fragmentos e radicais possuem três orbitais de fronteira com um elétron cada. A similaridade em número e simetria do triradical CH e fragmento ML_3 está representada na figura 7.

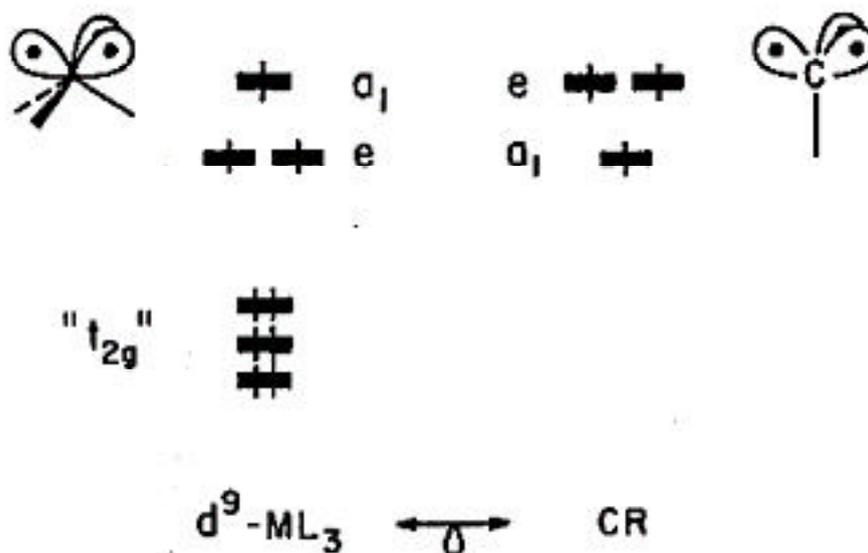


Figura 7: Orbitais de fronteira do fragmento ML_3 e do triradical, metino, CH.

Outros grupos de compostos que são isolobais ao metino, CH, são representados na figura 8.

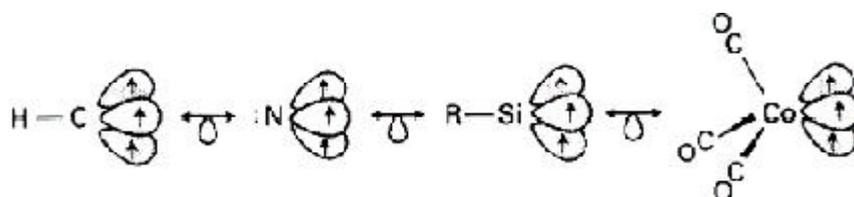


Figura 8: Representação da isolobalidade dos fragmentos e triradicais em relação ao metino, CH.

Os fragmentos e triradicais isolobais podem ser combinados indicando formações de vários compostos; dessa maneira radicais metila, CH_3 , podem se combinar para formar etano (figura 9A), já o fragmento $\text{Mn}(\text{CO})_5$ pode se combinar com outro fragmento idêntico formando um dímero $(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (figura 9B). Outro caso similar acontece com o $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, formando o dímero $\text{Co}_2(\text{CN})_{10}^{6-}$. Fragmentos metálicos e radicais orgânicos com a mesma semelhança podem ser combinados formando espécies como o complexo organometálico da figura 9C. As estruturas representadas na figura 9 são relatadas na literatura.

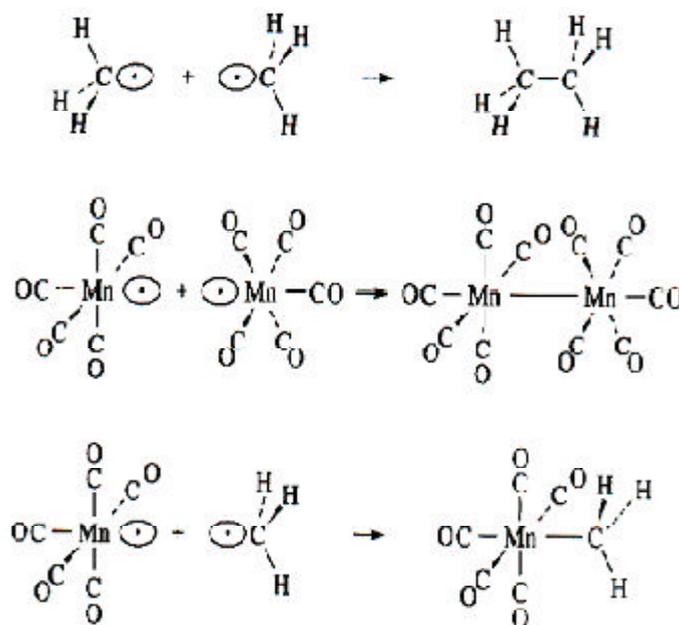


Figura 9: Combinações de fragmentos isolobais resultando em outros complexos.

Com os fragmentos de complexos metálicos é possível esperar várias combinações e fazer previsões de novos compostos. O complexo de $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($d^8 \text{ML}_4$) e o radical CH_2 são análogos isolobais, apresentando possibilidades de sobreposições de seus orbitais para formação das espécies, como o complexo carbeno¹ de ferro ($\text{H}_2\text{C}=\text{Fe}(\text{CO})_4$), o etileno, ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) e o dímero $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$. A imaginação da estrutura do complexo dimérico de ferro, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, aponta para a formação de ligação $\text{Fe}=\text{Fe}$, porém não há estabilidade para essa estrutura a temperatura ambiente. (CASS, 2004).

A analogia isolobal somente indica a possibilidade de formação de espécies, porém não garante se estas vão ter estabilidades cinéticas, termodinâmicas e nem prevê a formação de espécies que possam vir a ser mais estáveis. No caso do complexo dimérico de ferro, não há previsão sobre o comportamento das carbonilas na formação da espécie mais estável.

A estrutura dimérica de ferro mencionada estável está na forma de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, contendo carbonilas ligadas em ponte (figura 10). As carbonilas em ponte da estrutura dimérica podem ser substituídas pelos seus análogos isolobais, como CH_2 , CF_2 , SiMe_2 , GeMe_2 , RGa ($\text{R} = \text{Cp}$, alquil, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, RIn ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)) (BARTHEL, 2001) e $[\text{TlFe}(\text{CO})_4]$ (WHITMIRE, 2000). O complexo de Níquel apresenta reatividade semelhante ao complexo de ferro, $[\text{Ni}_2\text{Cp}_2(\text{m-CO})_2]$, sofrendo também substituições das carbonilas ligadas em ponte por ligantes InR e GaR ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$). (UHL, 2001)

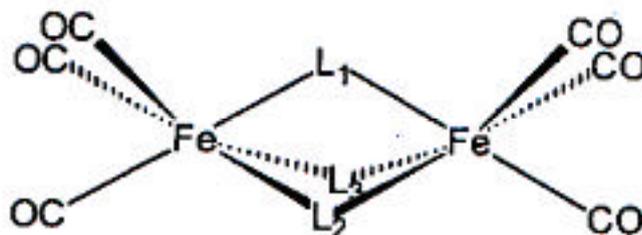


Figura 10: Estrutura dimérica de ferro, $\text{Fe}(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_{3-n}(\mu\text{-L})_n$.

3. CLUSTER

A formação de cluster metálico pode ser entendida fazendo uso da analogia isolobal com relação às estruturas dos compostos orgânicos. Geralmente as comparações são realizadas com estruturas cíclicas, assim o ciclopropano, que é constituído de CH_2 , é relacionado com fragmentos isolobais como o $\text{Os}(\text{CO})_4$, podendo formar espécies com estruturas similares às cadeias orgânicas, apresentando como um misto entre fragmentos orgânicos e inorgânicos e estruturas totalmente inorgânicas, figura 11. (HOFFMANN, 1982).

¹ Carbeno, referido no texto, é relativo ao estado tripleto, apresentando os elétrons desemparelhados.

O fragmento $Rh_2(\mu-CO)_2(\eta^5-C_5H_5)_2$ é comparado ao etileno, pois sua fragmentação forma espécies que são isolobais a dois grupos CH_2 , podendo ser considerado análogo isolobal ao etileno. Os fragmentos $Rh(CO)_2^-$, PtL_2 ($L = PR_3$, $L_2 = cod$), $M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$) são também análogos isolobais ao diradical CH_2 , permitindo a junção dos fragmentos a complexos análogos ao etileno, para a formação de estruturas cíclicas, por método semelhante a uma simples reação de adição, como expostas na figura 12. (BERGAMO, 1998).

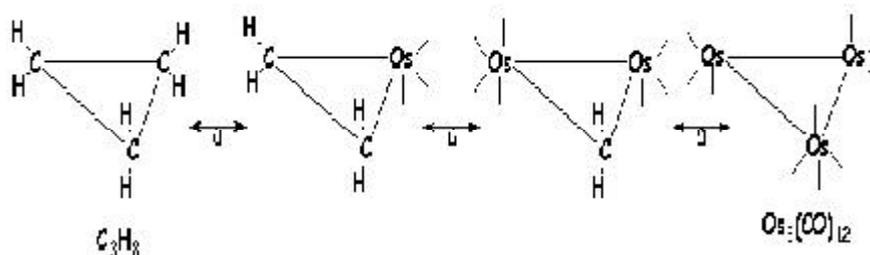


Figura 11: Estruturas orgânicas e inorgânicas apresentando analogia isolobal entre os grupos CH_2 e $Os(CO)_4$.

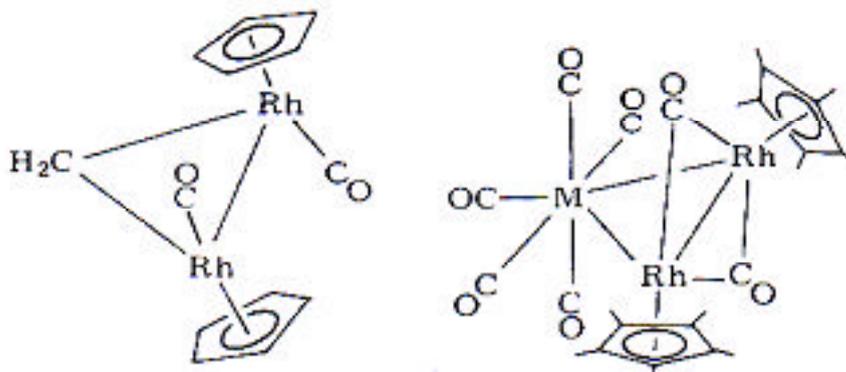


Figura 12: Estruturas análogas contendo metileno e o fragmento $M(CO)_5$ idealizadas por adição ao complexo análogo a etileno, $Rh_2(\mu-CO)_2(\eta^5-C_5H_5)_2$.

Clusters inorgânicos apresentando estruturas análogas ao ciclopentano (BERGAMO, 1998) e cicloexano (BERGAMO, 1999) podem ser idealizadas com o uso do fragmento $ReH(CO)_4$, que é isolobal ao radical CH_2 ; a estrutura inorgânica relacionada ao ciclopentano, formada pela substituição do diradical CH_2 , está indicada na figura 13. A síntese do cluster análogo ao ciclopentano é possível através da abertura de anel de um cluster tri ou tetranucleado, $[Re_3H_2(\mu-H)_2(CO)_{12}]$, das espécies hidreto com fragmentos isolobais ao etileno, como as espécies $[Re_2(\mu-H)_2(CO)_8]$, $[Re_2(CO)_9L]$, onde $L =$ ligante labil (H_2O ; THF).

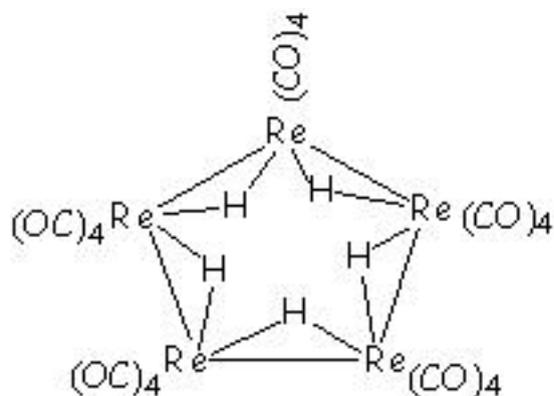


Figura 13: Estrutura inorgânica relacionada ao composto orgânico ciclopentano.

O composto inorgânico similar ao espiro[2,2]pentano (figura14) é conhecido na literatura (STONE,1984) e foi idealizado através da analogia isolobal entre o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ com o diradical CH_2 e o fragmento Sn^{+4} com a espécie C^{+4} .²

Outros cluster contendo a estrutura similar ao espiro[2,2]pentano podem ser obtidos através do complexo de platina, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$, por simples troca dos ligantes etilenos com os análogos isolobais ao mesmo, como o complexo de $\text{Rh}_2(\text{m-CO})_2(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$. A estrutura formada também pode ser entendida por conter platina "nu" (Pt^{+4}), que é isolobal com o carbono (C^{+4}).

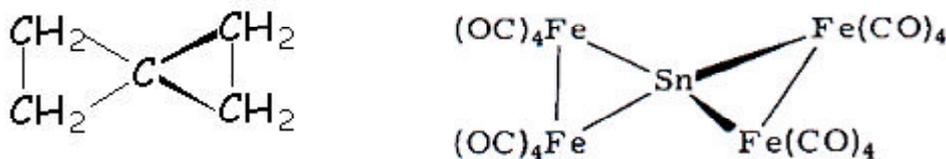


Figura 14: Estruturas do espiro[2,2]pentano e seu análogo isolobal inorgânico.

4. EXTENSÃO DA RELAÇÃO ISOLOBAL

Grupamentos de fragmentos metálicos podem ser ordenados pela analogia dos orbitais de fronteira, possibilitando extrapolar a analogia com os radicais orgânicos através do uso de cargas. Como exemplo têm-se fragmentos do tipo $\text{Cu}(\text{PH}_3)$, $\text{Mn}(\text{CO})_3$, que são análogos isolobais ao radical CH^{2+} , ou seja, apresentam três orbitais de fronteira contendo um elétron em um dos orbitais. Os fragmentos $\text{Ni}(\text{PH}_3)$, $\text{Cr}(\text{CO})_3$ são análogos a espécie CH^{3+} , apresentando três orbitais de fronteira sem nenhum elétron em cada orbital. (EVANS, 1982). Várias relações se encontram na tabela 1.

² Fragmento e radical sem ligantes, apresentando quatro orbitais de fronteira com um elétron cada.

Tabela 1: Relações de fragmentos isolobais com radicais orgânicos.

CH ₃ Mn(CO) ₅ Fe(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅) Mo(CO) ₃ (η ⁵ -C ₅ H ₅)	CH ₂ Fe(CO) ₄ Rh(CO)(η ⁵ -C ₅ Me ₅) Re(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅) Cr(CO)(NO)(η ⁵ -C ₅ H ₅) Cr(CO) ₅ Pt(PMe ₃) ₂ [d] Cu(η ⁵ -C ₅ Me ₅) IrCl(CO) ₂ Fe(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ B ₉ H ₁₁) TaMe(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂	CH Co(CO) ₃ Ni(η ⁵ -C ₅ H ₅) W(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅) [Mn(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅)] [≠] Re(CO) ₂ Rh(η ⁶ -C ₆ H ₆) Re(CO) ₃ Br ₂ Mn(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ B ₉ H ₁₁) TaCl(PMe ₃) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅)
CH ₃ [⊖] Cr(CO) ₅ Mn(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅) BH ₃	CH ₂ [⊖] Mn(CO) ₄ Fe(CO)(η ⁵ -C ₅ H ₅) BH ₂	CH [⊖] Fe(CO) ₃ Rh(η ⁵ -C ₅ H ₅) BH

O uso da tabela 1 permite montar estruturas inorgânicas a partir de estruturas orgânicas, como exemplo o n-heptano, que pode ser montado através dos análogos isolobais a CH₃ e CH₂. Usaram-se cargas para idealizar a cadeia orgânica, como exposta na figura 16. Com o uso da tabela 1, a escolha de análogos isolobais às espécies CH₃, CH₂⁻, CH₂⁺, CH₃⁺ foram respectivamente os fragmentos CpCr(CO)₃, AsMe₂, CpCr(CO)₂ ou Co(CO)₃ e Fe(CO)₄, formando a estrutura inorgânica similar ao n-heptano, mostrada na figura 17.

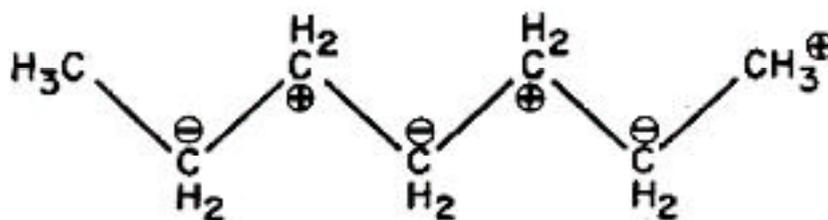


Figura 16: Estrutura idealizada com cargas para o n-heptano.

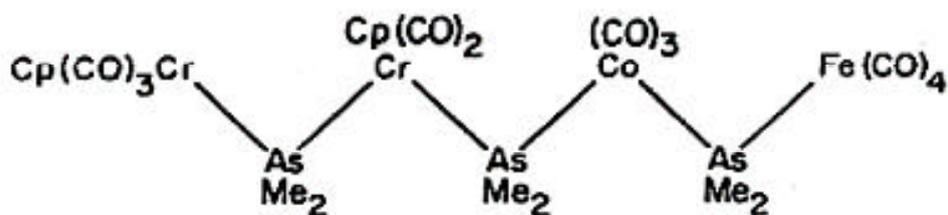


Figura 17: Estrutura inorgânica similar ao n-heptano.

5. CONCLUSÃO

A teoria isolobal apresenta-se como uma poderosa ferramenta para o entendimento da formação dos complexos inorgânicos e organometálicos através de simples analogia dos orbitais dos radicais que constituem as moléculas orgânicas. Com a teoria podem se ter bons indícios da formação dos compostos, porém não há indicação da estabilidade cinética e termodinâmica dos compostos a serem estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química, questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre, 2001, 230-256.
- BARTHEL, A.; MEALLI, C.; UHL, W.; REINHOLD, J. *Organometallics*. 2001, 20, 786.
- BERGAMO, M.; BERINGHELLI, T.; D'ALFONSO, G.; MERCANDELLI, P.; MORET, M.; SIRONI, A.; *Angew. Chem. Ind. Ed.* 1998, 37, 2128.
- BERGAMO, M.; BERINGHELLI, T.; D'ALFONSO, G.; MERCANDELLI, P.; MORET, M.; SIRONI, A.; *Angew. Chem. Ind. Ed.* 1999, 38, 3486.
- CARRIEDO G.A.; HOWARD, J.A.K.; STONE, F.G.A. *J. Organomet. Chem.* 1983, 250, C28.
- CASS, M. E. ; HOLLINGSWORTH, W. E. *J. Chem. Educ.* 2004, 81, 997.
- CHISHOLM, M.H.; CLARK, D. L.; HAMPDEN-SMITH, M. J.; HOFFMANN, D. H.; *Angew. Chem. Ind. Ed.* 1989, 28, 432.

CRABTREE, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals*. John Wiley & Sons, 1994, 8-21.

EVANS, D. G.; MINGOS, D. M. J. *Organomet. Chemistry*. 1982, 232, 171.

HOFFMANN, P.; SCHMIDT, H. R. *Angew. Chem. Ind. Ed.* 1986, 25, 837.

HOFFMANN, R. *Angew. Chem. Ind. Ed.* 1982, 21, 711.

JAMES, A.P.; STONE, F.G.A.J. *Organomet. Chem.* 1986, 310, 47.

JONES, C. J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f* Trad. M.D. Vargas. Porto Alegre, 2002, 19.

KAMIINSKY, W. *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998, 1413.

LICANDRO, E.; MAIORANA, S.; PERCDICCHIA, D.; BALDOLI, C.; CRAIFF, C.; TIRIPICCHIO, A. J. *Organomet. Chem.*, 2001, 617, 399.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C.H. *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1998, 50-102.

SPESSARD, G. O.; MIESSLER, G. L. *Organometallic Chemistry* Prentice Hall, New Jersey, 1996, 3.

STONE F. G. A. *Angew. Chem. Ind. Ed.* 1984, 23, 89.

STONE, F.G.A. *Acc. Chem. Res.* 1981, 14, 318.

STONE, F.G.A. *Pure & Appl. Chem.* 1986, 58, 529.

UHL, W.; MELLE, S.; FRENKING, G.; HARTMANN, M. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 750.

WHITMIRE, K. H.; GUZMAN-JIMENEZ, I. Y.; SAILLARD, J. Y. ; KAHAL, S. *J. Organomet. Chemistry*, 2000, 614, 243.