

Capítulo VI Introdução aos Compostos de Coordenação

Em 1893, Alfred Werner publicou uma teoria que forneceu as bases para toda a química de coordenação moderna. Para que se possa ter uma idéia da perspicácia do trabalho de Werner, vamos nos lembrar que o elétron, responsável por todas as ligações químicas, só foi descoberto e aceito com o constituinte universal da matéria em 1901. Portanto à época de Werner, não existia qualquer conceito moderno de ligação química. Os resultados obtidos por Werner foram repetidos e confirmados por ele mesmo e por muitos outros cientistas por inúmeras vezes. A partir daquele momento, este campo da química não parou mais de ser investigado e de evoluir. Isto é refletido, por exemplo, nas várias revistas especializadas que só publicam, todo ano, milhares de trabalhos relacionados à química de coordenação.

Mas que características dos compostos de coordenação se destacam para que haja tanto interesse em seu comportamento? Nos primeiros trabalhos, tentava-se entender e/ou buscar novos compostos que com novas cores, geometrias, estados de oxidação do metal, número de coordenação do metal. Posteriormente, com o aprofundamento dos modelos teóricos necessários para explicar o comportamento destes compostos, começou-se a buscar e/ou descobriu-se, por exemplo, compostos que apresentam propriedades magnéticas interessantes, atividade biológica, aplicações como medicamentos e como catalisadores. Isto são apenas alguns exemplos dos interesses que esta área da química pode despertar. A Figura VI.1 faz um destaque destes fatores.



Figura VI.1 Algumas motivações para o estudo de compostos de coordenação.

Para ilustrar algumas situações, vejamos o exemplo de algumas gemas (pedras preciosas ou semi-preciosas), ilustradas na Figura VI.2. Basicamente, a cor vermelha do Rubi, a cor azul da safira e a cor verde da esmeralda são devidas a presença de cátions de metais de transição “rodeados” por átomos de oxigênio. Uma representação simplificada desta situação está colocada na figura VI.2. Assim, a cor é a somatória de algumas propriedades da configuração eletrônica dos respectivos metais, influenciada pelo ambiente (número, tipo e disposição geométrica) dos oxigênios sobre esta distribuição eletrônica. Isto é muito similar ao que acontece nos compostos de coordenação. A maioria dos compostos são coloridos, e sua cor também pode ser explicada pela influência da **esfera de coordenação** sobre a distribuição eletrônica do metal.

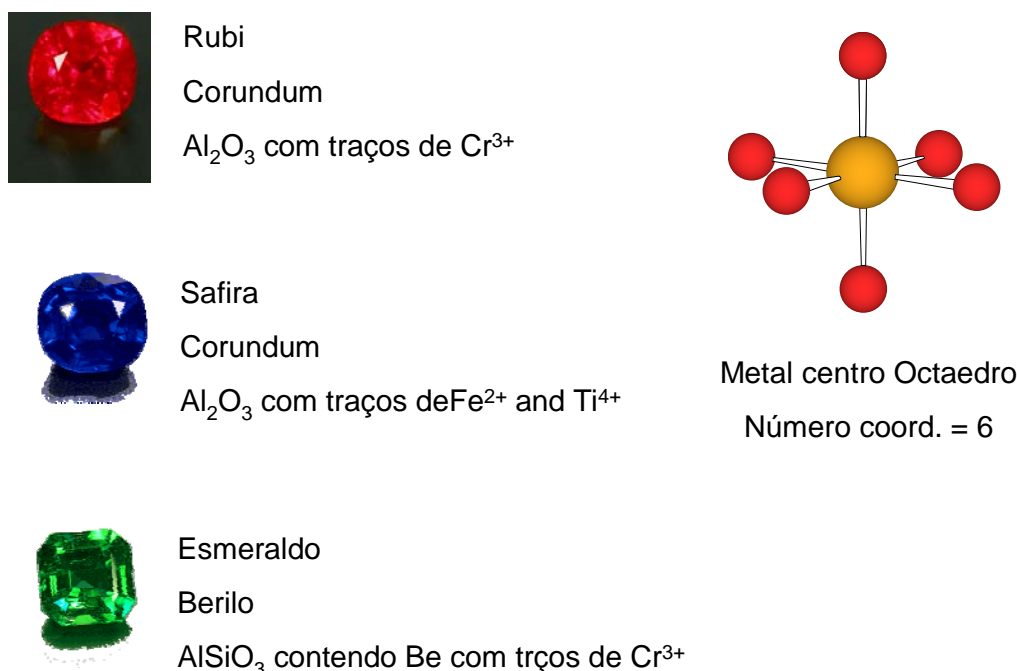
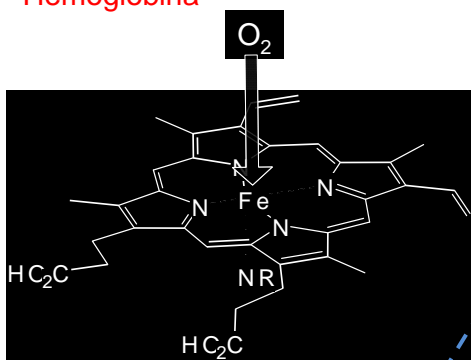


Figura VI.2 - Ilustração de algumas gemas e relação de sua coloração com a presença de metais em interstícios (espaços octaédricos).

Outro exemplo interessante, é a respiração e o transporte de oxigênio (O_2) no organismo dos mamíferos. A principal forma de transporte desta molécula (O_2) é através da hemoglobina, cuja estrutura está representada de forma simplificada na Figura VI.3, no canto inferior esquerdo. A cadeia orgânica está representada na forma de cilindros. A direita está uma “ampliação” desta figura que mostra em destaque a fórmula estrutural de um dos sítios ativos da hemoglobina. Este sítio ativo é na verdade um composto de coordenação de Fe(II) , que apresenta as condições necessárias e favoráveis para a ligação da molécula de oxigênio, como representado na Figura e o seu posterior transporte através do organismo.

Hemoglobina



Transporta oxigênio no Sangue

Complexo de Fe-porfirina

Fe(II) está octaedicamente coordenado

Número de coordenação = 6

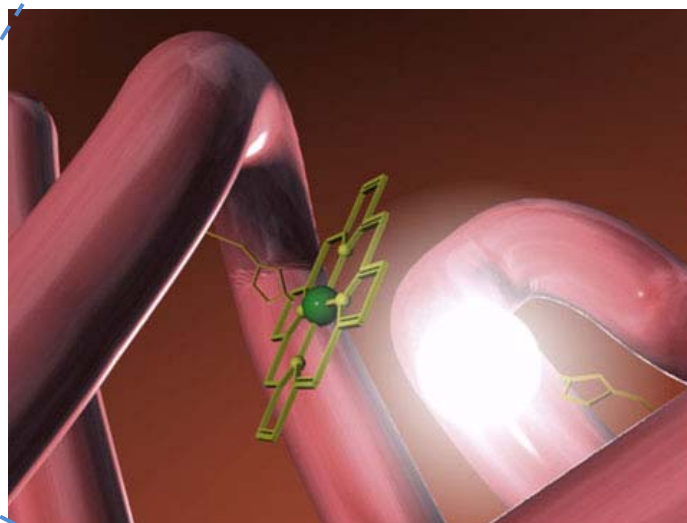
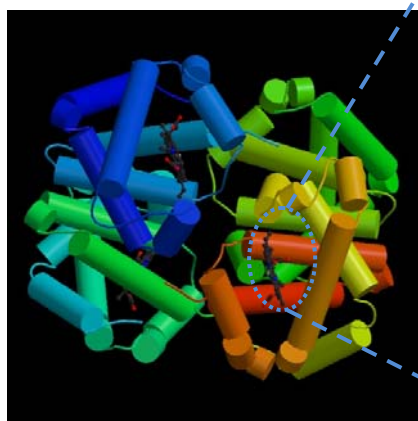
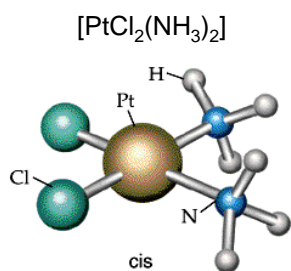


Figura VI.3 - Representação da hemoglobina com ênfase para o sítio ativo para transporte do oxigênio molecular.

Ainda dentro dos interesses em se estudar compostos de coordenação é interessante falar sobre um complexo sintetizado pela primeira vez a mais de cem anos. Este complexo tem sua estrutura representada na Figura VI.4.

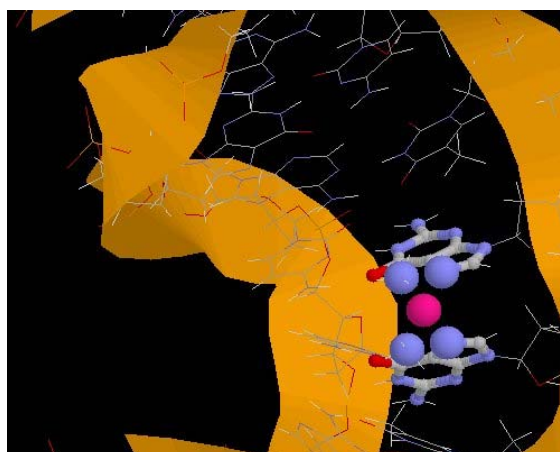
Cis-platina



Quadrado plano de Pt(II)

Nº coord. = 4

Isômero cis



Um dos primeiros compostos de platina usado como remédio anti-cancer
(Platinol-AQ)

Figura VI.4 - Complexo de platina utilizado em alguns casos de tratamento de câncer.

Este complexo, como se descobriu depois, ajudava a combater determinados tipos de câncer. Na verdade, a forma ativa do complexo é o seu **isômero cis**. Este complexo é capaz de interagir em certas porções do DNA e impedir a reprodução das células.

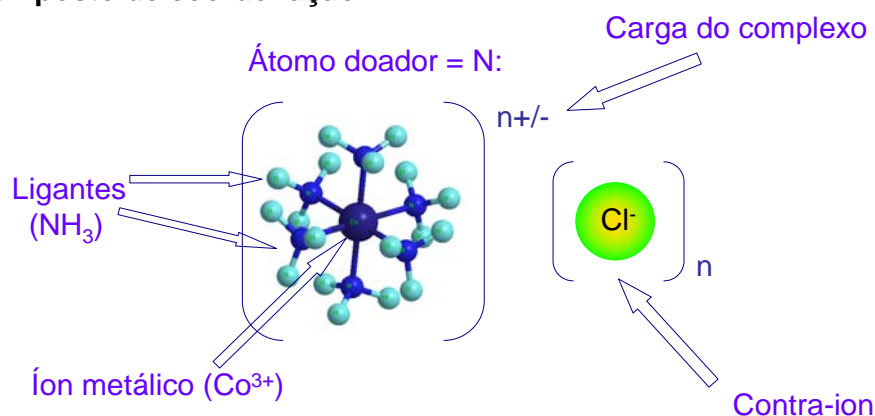
Pelo exposto, é possível ter uma noção da amplitude deste campo da química e por consequência o interesse em seu estudo.

Note que usamos, por exemplo, termos como “esfera de coordenação” que deve ser novo para você. Assim, para que possamos ganhar entendimento de algumas características de tais compostos, é necessário que se conheça a definição de alguns termos.

Portanto, para o estudo deste assunto, vamos inicialmente apresentar o significado de termos que fazem parte do linguajar da área, como por exemplo, número de coordenação, esfera de coordenação, etc. Vamos posteriormente fazer uma “viagem” analisando exemplos de complexos com vários números de coordenação e suas geometrias mais comuns. Finalizaremos este tópico com algumas informações básicas sobre como dar nome e escrever as fórmulas químicas de compostos de coordenação (também chamados de *complexos*).

Uma definição de complexo está na Figura VI.5, que mostra um cátion metálico

O que é um composto de coordenação?



Complexo: átomo ou íon (cátion) metálico central rodeado por uma série de **ligantes**

Ligantes: Íons (ânions) ou moléculas que podem ter existência independente e tem pelo menos um **átomo doador**

Átomo doador: átomo ligado diretamente ao íon central, que apresenta pares de elétrons que possam ser compartilhados.

Figura VI.5 – Representação da fórmula estrutural de um complexo de coordenação

coordenado (ligado) a uma série de ligantes. Já para ligante, o termo “existência independente” pode ser exemplificado como no caso da amônia, que na figura apresentada está ligada ao metal e por isso atuando como ligante. Porém a substância amônia pode ser usada em várias outras aplicações, como por exemplo na formação do hidróxido de amônio.

Para ser considerado um ligante clássico, substância deve ter pelo menos um átomo com par de elétrons livres, que possa ser compartilhado com o metal, formando uma ligação química, como representado na Figura VI.5. Neste caso, cada molécula de amônia tem um átomo doador com um par de elétrons livres. Neste caso estamos falando do nitrogênio ($:\text{NH}_3$).

Muitas vezes, também se pode encarar um complexo como o resultado da formação de uma base de Lewis com um ácido de Lewis, como representado na Figura VI.6. Neste caso, temos a amônia como a base de Lewis (ela contém o par de elétrons) reagindo com o íon Co^{3+} , o ácido de Lewis

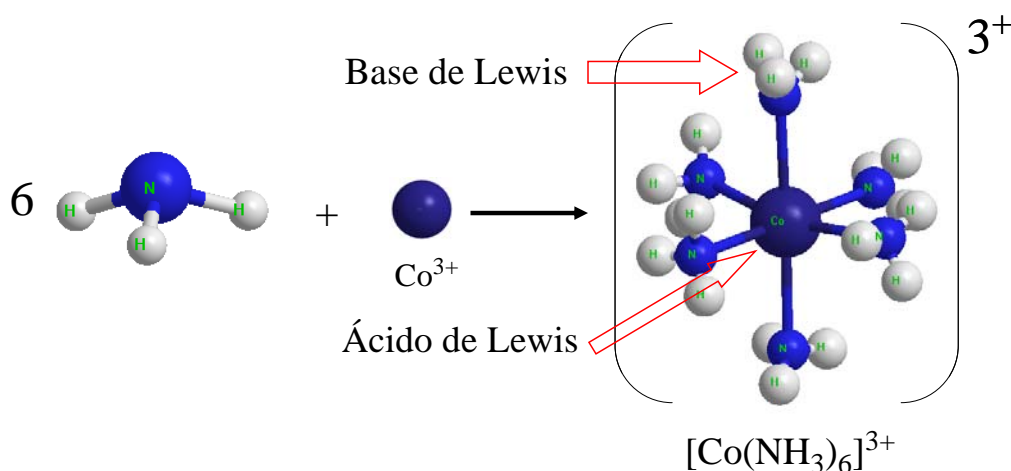


Figura VI.6 - Representação da reação ácido – base de Lewis para a formação de um complexo.

Complexos também podem ser classificados como de esfera interna e externa. Quando se tem um complexo de esfera interna, todos os ligantes estão diretamente coordenados ao metal, como por exemplo no complexo $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)_5]$, representado na Figura VI.7, à direita. Na mesma figura, à esquerda, está o resultado de uma associação eletrostática formando o complexo de esfera externa $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$. Note a diferença: neste caso o SO_4^{2-} não atua como ligante (ele é apenas o contra-íon para o equilíbrio de cargas) enquanto no primeiro caso, ele faz parte da esfera de coordenação (atuando como ligante).

Complexos de Esfera Interna e Externa

Complexos de esfera interna ligantes estão diretamente ligados ao íon central

Complexos de esfera externa produto da associação eletrostática de um íon complexo com um contra-íon



$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6][\text{SO}_4]$: complexo esfera externa $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)_5]$: complexo esfera interna

Figura VI.7 - Representação de complexos de esfera externa e interna respectivamente.

Um função dos ligantes presentes na esfera de coordenação, uma outra definição se torna importante: a de NÚMERO DE COORDENAÇÃO (NC). Podemos defini-la da seguinte forma:

“Número de átomos doadores diretamente ligados ao elemento central”.

Desta forma podemos destacar os NC para complexos já mostrados neste item:

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2] \rightarrow \text{NC} = 4$, veja figura 4.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightarrow \text{NC} = 6$, veja figura 6.

$[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)_5] \rightarrow \text{NC} = 6$, veja figura 7.

Muitas vezes, em função da forma como se escreve a fórmula química, nem sempre fica evidente a existência ou composição da esfera de coordenação. Veja alguns exemplos na Figura 8.

A formulação do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o “cloreto de cobalto hexahidratado”, dá a impressão de ser um sal simples, sem qualquer relação com a existência de ligantes e portanto de uma esfera de coordenação. Porém este complexo pode ser mais adequadamente formulado como $[\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cuja fórmula estrutural está representado na Figura 8. Para muitas reações e características da substância, não há necessidade de se conhecer se há ou não a presença de uma esfera de coordenação, porém para outras situações esta informação é crucial. Por exemplo, a cor desta substância é

devida aos ligantes presentes formando a esfera de coordenação. Quando há alteração da esfera de coordenação, há também alteração da coloração da substância. Isso mesmo, a natureza e características da esfera de coordenação (associada à configuração eletrônica do cátion) determinam, na maioria dos casos a coloração dos compostos de coordenação.

Outro exemplo é o cloreto férrico (FeCl_3). Este composto no estado cristalino apresenta íons Cl^- em ponte (unindo cátions ferro) de forma que se tem, ao redor de cada cátion metálico, uma esfera de coordenação formada por seis íons Cl^- ($\text{NC} = 6$).

Outro exemplo típico é o resultado da dissolução de muitos sais de metais de transição em água. É comum escrever-se que o resultado desta dissolução é um cátion hidratado [Ex.: $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$]. Porém neste caso, e na maioria dos outros cátions de metais de transição, o que se tem realmente é a formação de uma esfera de coordenação contendo seis moléculas de água, portando com $\text{NC} = 6$. Novamente: a cor de muito destes cátions dissolvidos em água é devido à presença desta esfera de coordenação (e depende também da estrutura eletrônica do metal, claro), como representado na Figura VI.8.

Número de Coordenação nem sempre fica evidente pela formulação

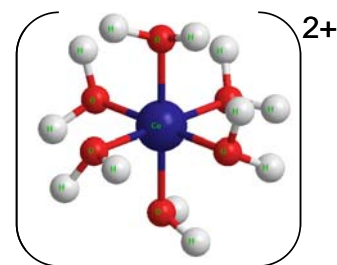
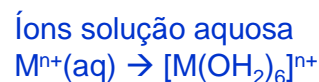
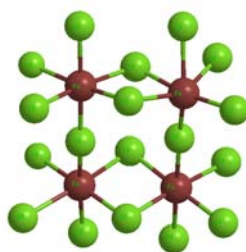
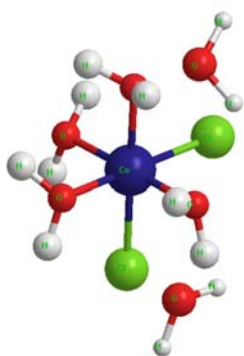
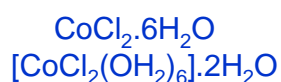


Figura VI.8 - Representação da fórmula química de alguns compostos e sua relação com a esfera e o número de coordenação.

Agora, compare o complexo, por exemplo, o complexo da Figura VI.4 com o da Figura 6. Entre outras diferenças, está a diferença no número de coordenação destes complexos (4 para o complexo de platina e 6 para o de Co). Realmente, podemos ter números de coordenação que podem variar de 2 a 9, ou até números de coordenação maiores. Muitos fatores contribuem para isto. Porém, vamos inicialmente analisar a questão de uma perspectiva geral, ou seja, olhando características que favorecem a formação de números de coordenação mais elevados e a que favorecem a formação de números de coordenação menores. Um resumo destas características gerais está colocado

na Figura VI.9. Vamos inicialmente notar, que um mesmo íon metálico pode apresentar números de coordenação diferentes. Por exemplo, são comuns para íons Co^{2+} números de coordenação 4 e 6. Isto não significa que estes íons podem apresentar somente estes números de coordenação. De fato eles também podem apresentar outros números de coordenação.

Voltemos a análise de três características mais gerais que influenciam no número de coordenação, relacionadas na Figura VI.9:

1. Volume do elemento (cátion) central: está relacionada com o espaço disponível para acomodar ligantes a uma distância mínima que permita a formação de ligações químicas.
2. Também relacionado à questão de ocupação do espaço. Cada ligante ocupa um determinado espaço da esfera de coordenação do metal.
3. As interações eletrônicas estão relacionadas às configurações eletrônicas do metal, como por exemplo a relação entre o número de elétrons de valência e o número de orbitais de valência vazios disponíveis para a formação da ligação química. Relacionada também à tendência que alguns ligantes tem de formar com o metal, ligações químicas que tem caráter de dupla ligação.

Número de coordenação comum para alguns íons metálicos			
Cu^+	2, 4		
Ag^+	2		
Au^+	2, 4	Al^{3+}	4, 6
		Sc^{3+}	6
		Cr^{3+}	6
Fe^{2+}	6	Fe^{3+}	6
Co^{2+}	4, 6	Co^{3+}	6
Ni^{2+}	4, 6	Au^{3+}	4
Cu^{2+}	4, 6	Pt^{4+}	6
Zn^{2+}	4		
Pt^{2+}	4		

Dependem: Volume Elto. central
Volume dos ligantes
Interações eletrônicas

Elevados: Eltos da esquerda dos períodos
Eltos mais pesado dos grupos
Ligantes pequenos

Baixos: Eltos da direita dos períodos
Eltos mais leves dos grupos
Ligantes volumosos
Ligações múltiplas

Figura VI.9 - Números de coordenação de alguns metais do bloco *d*

Vamos usar estas idéias de forma simplificada para explicar como eles favorecem a formação de complexos de metais do bloco *d* com números de coordenação elevados ou baixos.

Veja, como destacado na Figura VI.9, que números de coordenação elevados são favorecidos para elementos à esquerda de um período, para os elementos mais pesados de um grupo ou ainda por ligantes pouco volumosos. Vamos analisar cada uma destas tendências.

Inicialmente lembre-se como varia o raio atômico (ou para cátions com mesmo número de oxidação) ao longo de um período: o raio *diminui da esquerda para a direita* na tabela periódica (isto é uma consequência do aumento da carga nuclear efetiva ao longo do período), ou seja, elementos da esquerda do período são maiores que os da direita. Assim, um cátion pode apresentar uma esfera de coordenação mais volumosa o que permitiria acomodar um número maior de ligantes a uma distância adequada (a distância suficiente para que ocorra a formação da ligação química). Veja uma representação simplificada deste efeito na Figura VI.10.

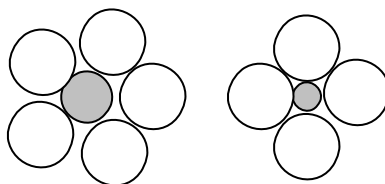


Figura 10 - Representação mostrando que cátions metálicos maiores podem acomodar um número de ligantes maior em sua esfera de coordenação. Círculo central representa o metal e os laterais representam os ligantes.

A mesma explicação pode ser utilizada quando se compara elementos do mesmo grupo. Lembre-se que o raio dos elementos aumenta de cima para baixo por causa do aumento do número de camadas. Na mesma linha de raciocínio, fica claro que se um ligante é pequeno, um número maior deles pode ser acomodado dentro da esfera de coordenação.

Além disso, o número de elétrons de valência para os elementos (ou para seus respectivos cátions, considerando o mesmo número de oxidação) aumenta da esquerda para a direita e por consequência diminuem-se os orbitais livres disponíveis. Lembre-se que um complexo pode ser encarado como o resultado de uma reação ácido – base de Lewis: neste caso o ligante (base de Lewis) deve ter pares de elétrons disponíveis para serem compartilhado com o metal e este por sua vez deve ter orbitais vazios (de energia baixa o suficiente) para receber tais pares de elétrons para que se forme a ligação metal – ligante. Os orbitais de menor energia são os orbitais do último sub-nível de valência (normalmente orbitais *d* para os cátions de metais de transição). Os elementos que apresentam orbitais vazios em maior quantidade são justamente os elementos da esquerda

de um período (já que eles têm poucos elétrons de valência). Relacionado a isso está o fato de que se o ligante se ligar ao metal somente através de uma ligação simples, tipo sigma, um maior número de ligações pode ser teoricamente atingido.

Fatores opostos aos mencionados acima, logicamente favorecem números de coordenação menores. Assim, metais menores (à direita de um período, ou os mais leves de um grupo); um número maior de elétrons de valência e por conseqüência um número menor de orbitais de valência vazios (ocorre também para os elementos da direita de um período!); ligantes volumosos e ligantes que formam ligações com caráter de dupla ligação com o metal (utilizam um orbital para a ligação sigma e um para a ligação pi) favorecem números de coordenação menores.

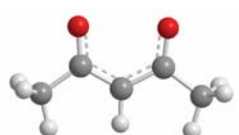
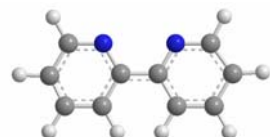
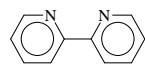
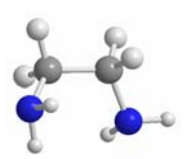




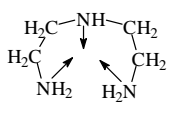
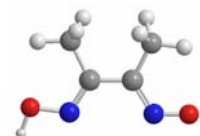
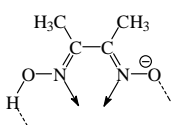
Finalmente devemos ressaltar que isto são tendências gerais, e que existem muitas formas de “forçar” a obtenção de complexos com números de coordenação que estão em sentido oposto a estas tendências. Porém isso está fora do objetivo deste material.

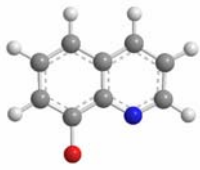
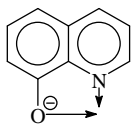

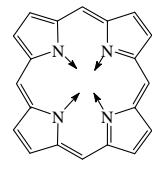
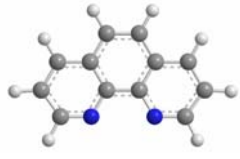
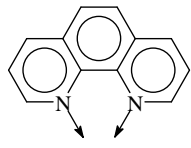
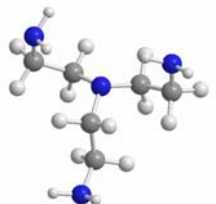
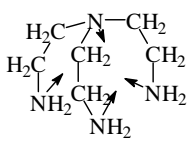
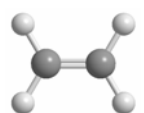
Como se nota, muitas vezes já nos referimos aos ligantes e até já produzimos uma definição para os mesmos. Mas quais são as espécies que podem atuar como ligantes? Respondendo: existem muitas e variadas possibilidades. Na Tabela VI.1 apresentamos algumas muito comuns. Em alguns casos, juntamente com a fórmula química apresentamos a fórmula estrutural destas espécies. Também para alguns casos estão apresentadas abreviações comumente utilizadas quando se refere a um determinado tipo de ligante. Por exemplo, “en” representa etilenodiamina. Por fim, na última coluna estão colocada uma classificação em termos do número de átomos doadores. A letra M representa significa que um ligante tem apenas um átomo doador (é um ligante monodentado). A letra B uma espécie que tem dois átomos doadores, a letra T três destes átomos, as letras TT quatro. Após cada uma destas letras, entre parênteses, está colocado qual é o átomo doador (ou quais são os átomos doadores) daquele ligante.

Ligantes com dois ou mais átomos doadores que se coordenam simultaneamente a um centro metálico, normalmente são chamados de *quelantes*, e o complexo de *quelato*.

Existem alguns ligantes que apresentam dois átomos doadores porém, em função de determinados fatores, como por exemplo no caso de uma molécula linear como tiocianato (SCN⁻), apresentam dois átomos doadores, porém somente um deles pode se coordenar ao centro metálico de cada vez. Neste caso, estes ligantes são chamados de *ambidentados*.

Tabela VI.1 – Ligantes comuns em compostos de coordenação.

Nome	Fórmula	Abreviatura	Classificação*
	$(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)^-$		
acetilacetato		acac	B(O)
Amina	NH_3		M(N)
Aqua	OH_2		M(O)
2,2 bipyridina	 	bipy	B(N)
Bromo	Br^-		M(Br)
Carbonato	CO_3^{2-}		M(O) ou B(O)
Carbonil	CO		M(C)
Cloro	Cl^-		M(Cl)
Ciano	CN^-		M(C)
Etilenodiamina	 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	en	B(N)
Hidreto	H^-		M
Hidroxo	OH^-		M(O)
Oxo	O^{2-}		M
Oxalato	 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ox	B(O)
Nitrito	 NO_2^-		M(O)
Nitro	NO_2^-		M(N)
Tiocianato	 SCN^-		M(S)
Isotiocianato	NCS^-		M(N)
Azido	N_3^-		M ou B (N)
Dietilenotriamina	 	dien	T(N)
Dimetilgloximato	 	dmg	B(N)

8-hidroxiquinolinato			oxinato	B(N,O)
porfirino			porfirino	TT(N)
1,10-fenantrolina			phen	B(N)
Tris(2-aminoetil)amina			tren	TT(N)
eteno		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ elétrons em lig. Múltiplas podem se comportar como par de elétrons		M(C=C)

* M = monodentado, B = bidentado, T = Tridentado, TT = tetradentado. As letras entre parenteses mostram o átomo doador.

Nomenclatura: Terminação “o” → ligantes com carga negativa

Terminação “ina” -> para hidretos como NH_3 , PH_3 , etc.

Ligantes ambidentados: mais de um átomo doador potencial, Ex.: SNC^- .

Ligantes Quelantes: Apresentam mais de um átomo doador e quando complexados normalmente formam um anel que inclui o íon central.

Já tendo conhecimento básico de alguns conceitos, vamos começar uma “viagem” envolvendo complexos de vários números de coordenação e as geometrias mais comuns associadas a eles.

VI.1 – Números de Coordenação e Geometrias

É comum que complexos tenham a disposição dos ligantes de sua esfera de coordenação descrita, dependendo do caso, segundo uma forma ou então segundo uma geometria regular. Realmente pode-se ter em vários casos, ligantes dispostos segundo uma geometria desta natureza, mas na prática é mais comum que tais ligantes estejam dispostos de tal forma que seu conjunto apenas se aproxime da forma de uma geometria regular, devido a fatores como volume dos ligantes, diferentes comprimentos de ligação, etc. Fatores como estes impedem a formação de uma geometria perfeita e então pode-se dizer que o complexo apresente uma geometria distorcida. Como o nosso interesse neste material é dar ênfase no número de coordenação e nas suas geometrias, não discutindo muitos detalhes estruturais, mesmo que um complexo não apresente geometria perfeita, ele será mencionado com base na respectiva figura geométrica. Por exemplo, vamos considerar que o complexo $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ apresenta uma disposição de ligantes que estão nos vértices de um quadrado, formando uma geometria quadrado-plana mesmo sabendo que isto não é real porque os ligantes tem volumes e comprimentos de ligações diferentes, e que por conseqüência os mesmos não podem estar dispostos de tal forma a formar um quadrado perfeito. Comecemos nossa viagem!

- **Número de Coordenação 2**

Este número de coordenação é mais comum para íons de elementos grupos 11 e 12 como Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II). Alguns exemplos de complexos com estes íons: $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$ e $[\text{CuCl}_2]^-$.

Todos estes complexos tem *forma* (não se pode falar em geometria neste caso) linear, com o metal no centro, como está representado na figura VI.11.



Figura VI.11 – Forma linear típica de complexos com $\text{NC} = 2$

- **Número de Coordenação 3**

Este é um número de coordenação pouco comum, ou seja existem poucos complexos com este número de coordenação. Da mesma forma que o caso anterior, este NC também é mais comum para os mesmos íons d^{10} dos grupos 11 e 12: Cu(I), Ag(I), Hg(II), Au(I).

Alguns exemplos: $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$; $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]^+$; $[\text{Pt}(\text{P}(\text{Ph}_3)_3)_3]$, etc.

A geometria de todos esses complexos é chamada de *trigonal plana*, ou seja, os átomos doadores estão dispostos em cada um dos vértices de um triângulo.

Na Figura VI.12 está mostrada a geometria trigonal plana ao redor do íon Cu(I). Ela é enfatizada pelas linhas pontilhadas. Neste momento vale fazer duas observações:

1. As linhas pontilhadas não representam ligações químicas. Elas estão representadas apenas para destacar a posição dos átomos doadores dos ligantes formando um triângulo ao redor do íon cobre.
2. Como já comentamos na introdução deste assunto, nem sempre a fórmula química deixa claro como está a esfera de coordenação do metal. Este é um exemplo: em uma primeira observação considerando-se somente tal fórmula, $K[Cu(CN)_2]$, poderia se imaginar que o número de coordenação seria de dois. Porém um dos ligantes CN^- forma ponte entre os centros metálicos (representada neste caso por uma seta para evidenciar a formação da ponte), resultando no referido número de coordenação.

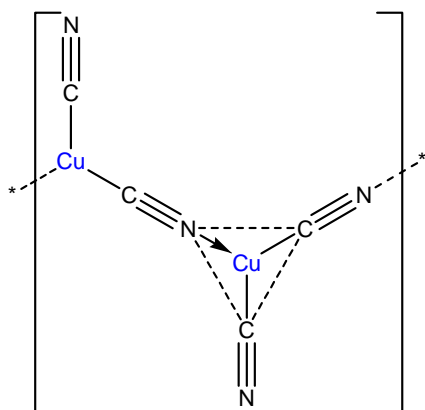


Figura VI.12: Fórmula estrutural de $K[Cu(CN)_2]$, enfatizando a ponte formada por um dos ligantes e geometria trigonal plana ao redor dos íons Cu(I)

Vale comentar aqui, que números de coordenação 2 e 3 são números de coordenação baixos. Observe que eles ocorrem mais comumente quando os íons metálicos centrais pertencem aos grupos dos elementos 11 e 12, ou seja os menores elementos do bloco d e os mais ricos em elétrons, seguindo a tendência geral, como já havíamos comentado na introdução deste tópico.

• Número de Coordenação 4

Para este número de coordenação duas geometrias são comuns: a Tetraédrica *Tetraédrica* (Td) e a *Quadrado Plana* (QP) (Figura 12). Dentre elas, a mais comum é a Td para íons cujo metal central tem configuração d^0 , d^1 , d^2 , d^5 a d^{10} (exceto d^8). Não se conhecem com d^3 ; para d^4 somente com ligantes volumosos.

Alguns exemplos de complexos com geometria Td.: $[\text{MnO}_4]^-$ (d^0); $[\text{RuO}_4]^-$ (d^1); $[\text{FeO}_4]^{2-}$ (d^2); $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ (d^5); $[\text{FeI}_4]^{2-}$ (d^6); $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (d^7); $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ (d^8); $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, distorcido (d^9); $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ (d^{10}).

Quando o metal tem configuração d^8 , como no caso de Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II), Au(III) a geometria mais comum é a quadrado – plana. Isto é uma questão da energia de estabilização de campo ligante, como será discutido posteriormente. Complexos de Ni(II) podem ou não ser quadrado – planos, dependendo do ligante.

Ex.: $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$; Ex.: $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$, etc.

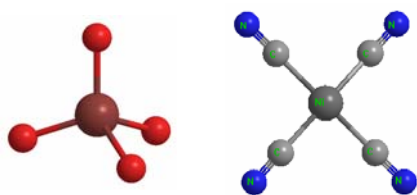


Figura VI.13 – Representação da fórmula estrutural dos complexos $[\text{NiBr}_4]^{2-}$, Td e do complexo $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$, QP.

• Número de Coordenação 5

Para este número de coordenação duas geometrias são comuns: *Bipirâmide Trigonal (BPT)* e *Pirâmide de Base Quadrada (PBQ)* Na figura VI.14 estão representadas as estruturas de dois compostos: $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ (BPT) e $[\text{VO(acac)}_2]$ (PBQ).

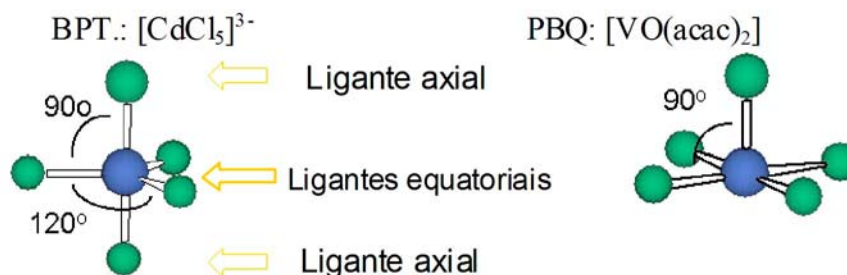


Figura VI.14 - Fórmula estrutural dos complexos $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ e $[\text{VO(acac)}_2]$, enfatizando suas geometrias

Diferente do caso de $\text{NC} = 4$, onde a geometria mais comum é a Td, aqui não há uma “preferência”. Isso porque a diferença na energia de estabilização para as duas estruturas é relativamente pequena. Assim, é comum encontrarmos complexos BPT, PBQ, e ainda muitas outras estruturas que são altamente distorcidas, ou seja, estão entre uma BPT e um PBQ. Esta baixa barreira de energia potencial entre estas duas estruturas pode ser evidenciada por duas situações:

1. Pela pseudo – rotação de Berry que ocorre para o complexo $[\text{Fe(CO)}_5]$ mostrada na figura VI.15. Este complexo é líquido à temperatura ambiente, e por isso é passível de sofrer este mecanismo que mostra o comportamento

fluxional do complexo. Este mecanismo dinâmico está operando constantemente à temperatura ambiente, e pode ser evidenciado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C . A temperatura ambiente já fornece energia suficiente para vencer a barreira de energia potencial entre as duas estruturas. Em um “ciclo” deste mecanismo, a molécula passa, movendo dois ligantes axiais como mostrado na Figura, de uma estrutura BPT para uma estrutura PBQ. Com o movimento de dois outros ligantes da base, a estrutura PBQ é convertida em uma BPT e o ciclo recomeça.

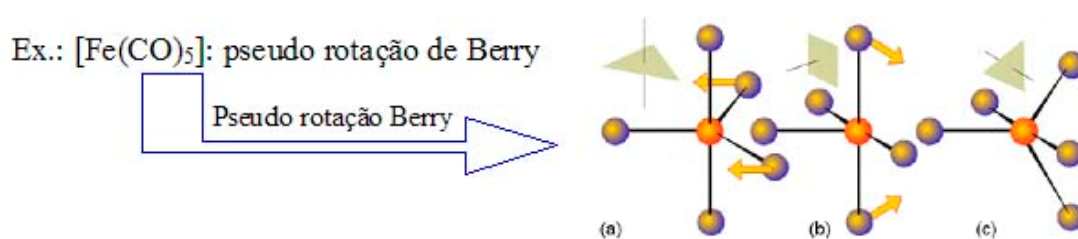


Figura VI.15 - Pseudo Rotação de Berry para complexo $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

- Em determinados casos, o mesmo composto de coordenação pode cristalizar-se com geometrias diferentes. Por exemplo, na substância $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$, o anion complexo de níquel $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, tem aproximadamente metade de suas moléculas com geometria BPT e a outra metade como PBQ.

- Número de Coordenação 6**

Dentre todos os números de coordenação conhecidos, número de coordenação seis é o mais comum. Além disso, a partir dele você pode “construir” geometrias como a PBQ e a QP. É Por isso, que muitos exemplos nos diversos livros disponíveis trazem compostos com este número de coordenação.

Duas geometrias surgem para este NC: a *octaédrica* (O_h) e a *prisma – trigonal* (PT). Indiscutivelmente, a octaédrica é mais comum. Como estamos falando da geometria mais comum para o NC mais comum, a geometria octaédrica é a mais comum entre os compostos simples.

Veja apenas alguns exemplos de espécies com geometria O_h : $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{n+}$, para íons d^1 a d^{10} ; $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, etc. Veja Figura VI.16 a representação de fórmula estrutural de complexo tipo $\text{M}(\text{OH}_2)_6^{n+}$.

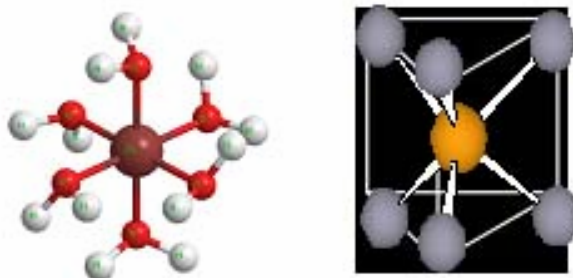


Figura VI.16 – Estruturas Octaédrica e Prima – trigonal.

A geometria prisma trigonal é muito menos comum. Casos importantes onde ela ocorre são para metais em elevados estados de oxidação, tais que a configuração eletrônica destes íons seja d^0 , d^1 ou d^2 e basicamente com dois tipos de ligantes: (CH_3^-) e ligantes ditiolatos (Figura VI.17). Os íons metálicos como Zr(IV), Hf(IV), Mo(IV), W(IV), Re(VI) e Ta(VI), resultando em complexos como o $[\text{Zr}(\text{CH}_3)]^{2-}$ e $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_3]$, representados na Figura 17.

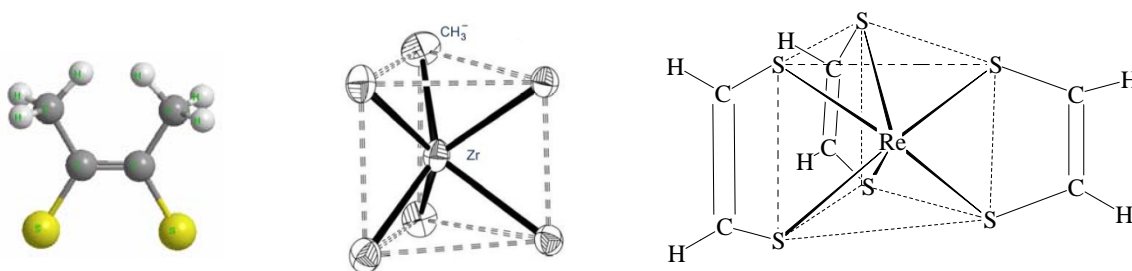


Figura VI.17 Estruturas do ligante (ditiolato) $^{2-}$ e dos complexos $[\text{Zr}(\text{CH}_3)]^{2-}$ e $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_3]$, respectivamente.

Uma explicação simplificada sugere que estas estruturas são favorecidas pelo pequeno tamanho e por atuar somente como s-doador do ligante (CH_3^-). Para os ditiolatos complexos, uma provável interação entre os átomos doadores dos ligantes ditiolatos restrinjam estes complexos a esta geometria.

- **Números de Coordenação Elevados (≥ 7)**

Estes números de coordenação são mais comuns para elementos $4d$, $5d$ e de transição interna, pois estes elementos são mais volumosos e podem acomodar um número maior de ligantes ao seu redor.

Todas as estruturas têm energias similares, portanto não há uma preferida.

- Para o número de coordenação igual a sete: A bipirâmide pentagonal (BPP), o octaedro encapuzado (O_h capuz) e o prisma trigonal encapuzado (PT capuz) são estruturas possíveis.

Exemplos.: a) PT capuz: $[(NH_4)_3][ZrF_7]$; $[NbF_7]^-$.

b) O_h de capuz: $[NbOF_6]^{3-}$; ânion de $[Li(OEt_2)]^+[W(CH_3)_7]^-$

c) BPP pentagonal: $Na_3[ZrF_7]$; $[NbO(ox)_3]^{3-}$ $[Mo(O)(O_2)_2(ox)]^{2-}$

Uma representação de todas estas geometrias e da estrutura do íon $[Mo(O)(O_2)_2(ox)]^{2-}$ e $[NbF_7]^-$ estão colocadas na Figura VI.18. No caso onde apenas as geometrias estão representadas, os átomos metálicos estariam no centro da distribuição e os átomos doadores em cada um dos vértices.

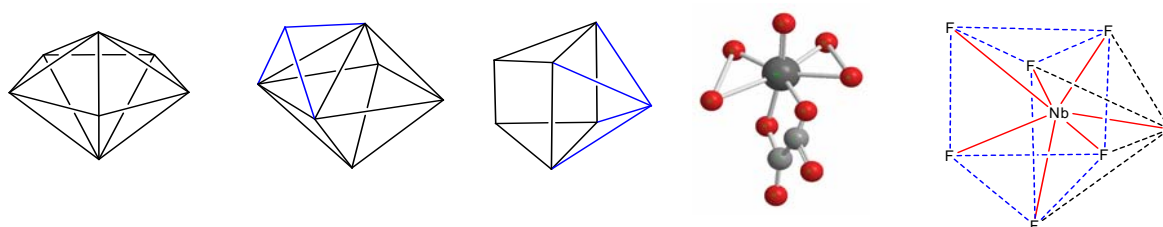


Figura VI.18 – Geometrias bipirâmide pentagonal, octaedro de capuz, prisma trigonal de capuz e fórmulas estruturais das moléculas $[Mo(O)(O_2)_2(ox)]^{2-}$ e $[NbF_7]^-$.

- Para número de coordenação igual a 8 : duas geometrias mais comuns, a saber:

a) antiprisma quadrado, $[Mo(CN)_8]^{3-}$

b) Dodecaedro, $[Zr(ox)_4]^{4-}$

Dependendo do cátions, o complexo $[M(CN)_8]^{3-}$, $M = Mo, W$; $[M(CN)_8]^{4-}$, $M = Mo, W$ podem apresentar geometria dodecaédrica ou antiprisma quadrado. A

Figura VI.19 mostra ilustrações destas geometrias.

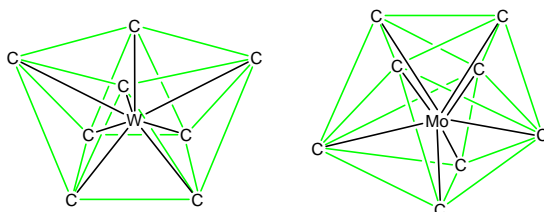


Figura VI.19: Geometrias dodecaédricas e antiprisma quadrado, respectivamente

- Número de Coordenação igual a 9: Importante para metais bloco *d* volumosos e com ligantes pequenos. A geometria mais comum é o prisma trigonal triencapuzado,

mostrado na figura VI.20, em duas posições distintas. O metal estaria no centro da geometria e cada um dos ligantes em um de seus vértices.

Ex.: $[\text{ReH}_9]^{2-}$ e $[\text{TcH}_9]^{2-}$.

Metais bloco *f*: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, M = Y e La; pt tri-encapuzado

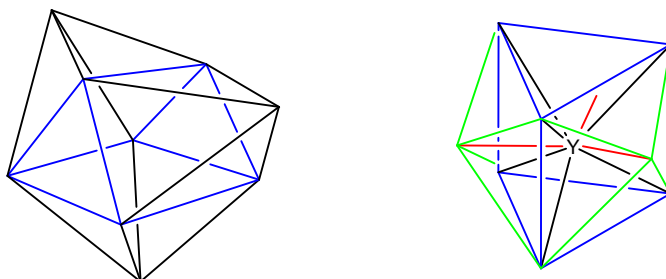


Figura VI.20 – Prisma trigonal triencapuzado

VI.2 – Isomeria em Compostos de Coordenação

Você notou que existe uma série muito grande de possíveis ligantes (alguns exemplos estão na Tabela 1). Existem ligantes mono- e poliatômicos, mono- e polidentados, ambidentados. Os complexos que podem ser formados também podem apresentar esferas de coordenação onde tais ligantes estão arranjados de várias formas, por exemplo com geometrias diferentes e/ou com ligações diferentes. Existem ainda complexos com esfera interna e esfera externa. Em função disto, é possível que um mesmo composto apresente diferentes formas de organização e disposição dos ligantes, resultando em *isômeros*.

Em química, **isômeros** de uma dada molécula podem ser definidos como **espécies contendo a mesma composição estequiométrica e a mesma massa molar (mesma fórmula química), mas que apresentam alguma característica que permite distinguir umas das outras por algum método físico ou químico**. Todos os isômeros moleculares podem ser agrupados em duas classes:

- 1) **Isômeros Estruturais ou de constituição:** distinguidos por diferentes ligações entre seus átomos.
- 2) **Estereoisômeros ou Isômeros de Configuração:** distinguidos pelos diferentes arranjos dos átomos no espaço.

Dentro de cada uma destas classes, vários tipos de isomeria podem estar presentes. Na Figura VI.21 estão resumidos alguns destes tipos de isomerias que são comuns em compostos de coordenação.

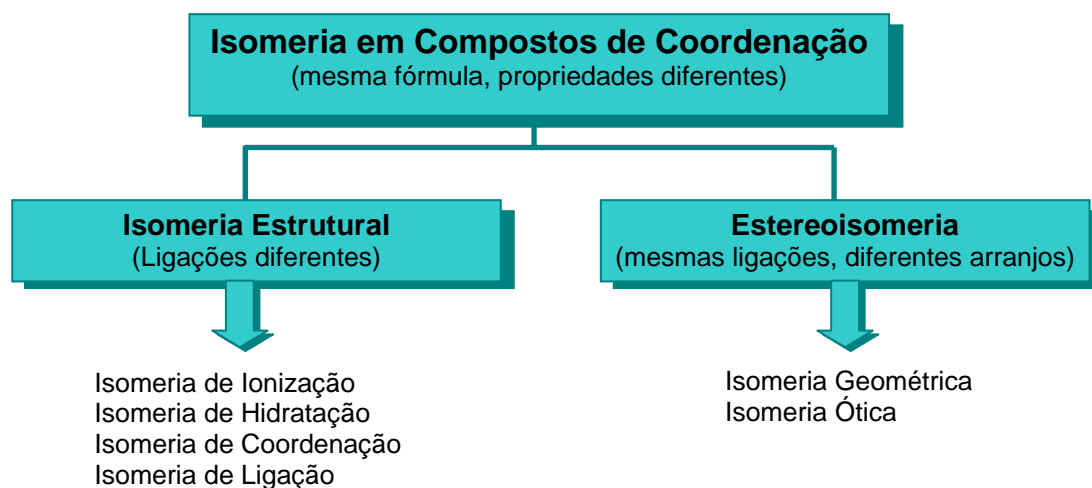


Figura VI.21: Esquema resumindo alguns dos principais tipos de isomeria que ocorrem em compostos de coordenação.

A partir deste momento, vamos começar a dar alguns detalhes de cada um dos tipos de isomeria relacionados na Figura VI.21.

- **Isomeria de Ionização:** Pode ocorrer para complexos com carga (complexos de esfera externa). Neste tipo de isomeria há o intercâmbio entre um dos ligantes da esfera interna com o contra-íon da esfera externa. Veja um exemplo na Figura VI.22.

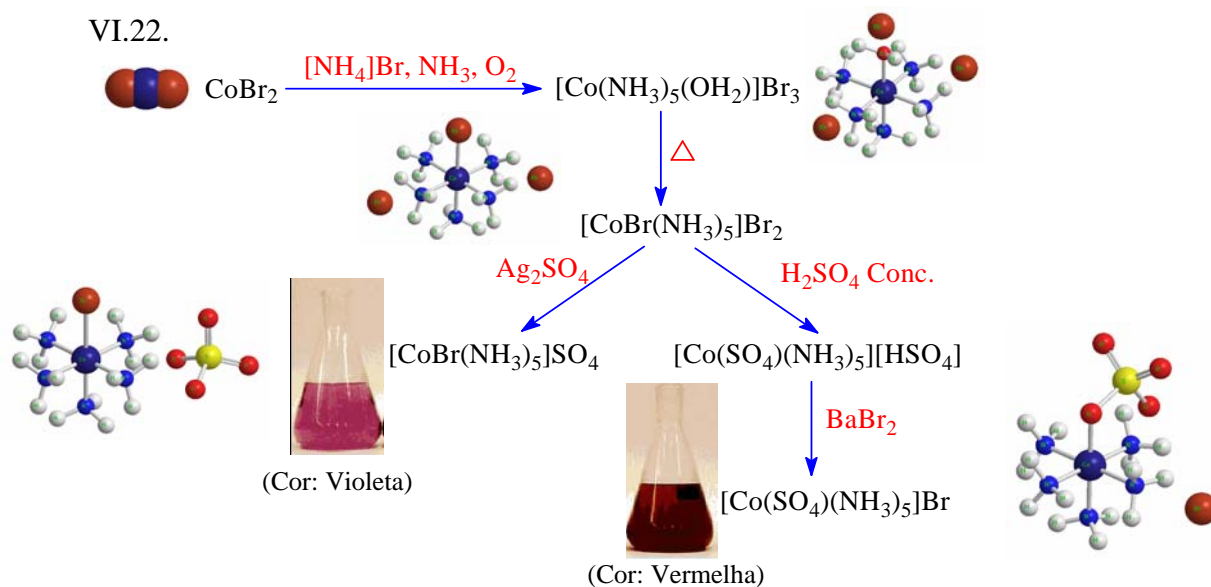


Figura VI.22: Rota de preparação de dois isômeros de ionização de complexos de cobalto.

Os dois isômeros, $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ e $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ podem ser distinguidos pelas suas cores: o primeiro é violeta e o segundo é vermelho. Eles podem ser identificados por métodos químicos ou físicos. Por exemplo, os complexos podem

ser identificados através de testes químicos através da precipitação de sulfatos e brometos iônicos. Um método físico de identificação destes isômeros é a espectroscopia no infravermelho. Sulfato livre (atuando como contra – íon neste caso) dá apenas uma banda devido ao estiramento S-O na região característica, enquanto sulfato atuando como ligante (tendo um dos oxigênios atuando como átomo doador) dá origem a três bandas características.

- **Isomeria de Hidratação:** Aplica-se somente a cristais. Intercâmbio de moléculas de água entre que estão na esfera de coordenação externa (águas de cristalização) com outro ligante da esfera de coordenação interna. A figura VI.23 mostra um exemplo típico deste tipo de isomeria. Quando óxido de cromo(VI) é aquecido em solução aquosa de HCl concentrado, formam-se cristais verdes de $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (duas águas de cristalização). Dissolvendo-se este complexo em água, os íons cloretos são lentamente substituídos por moléculas de água e pode-se isolar o complexo $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (uma água de cristalização), de cor azul esverdeada. Após um tempo maior em solução, há uma substituição completa dos íons cloretos e pode-se isolar um complexo violeta de fórmula $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (apenas água como ligante). Estes isômeros podem ser identificados pelo teste estequiométrico da reação de nitrato de prata, precipitando o cloreto de prata e pesando a massa obtida deste sal.

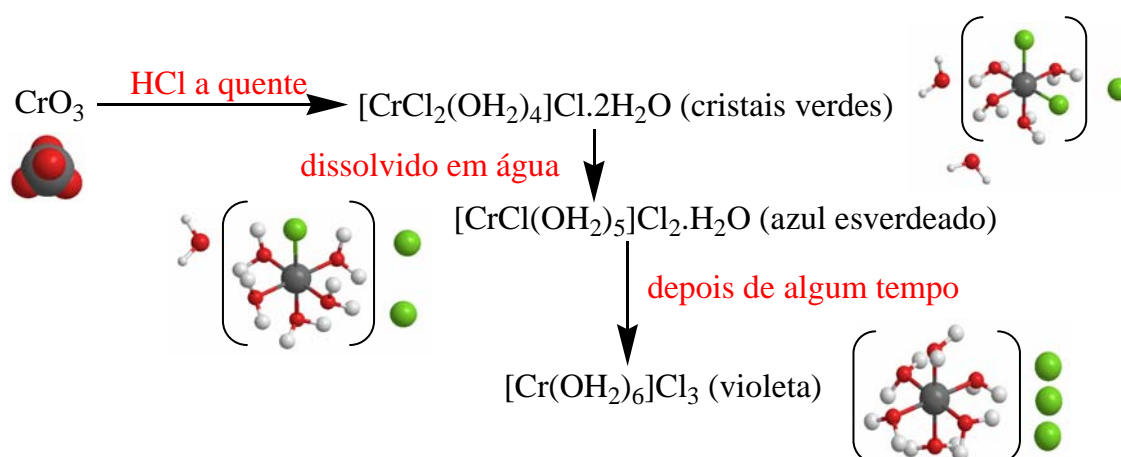


Figura VI.23 – Esquema de síntese de isômeros de hidratação de um complexo de Cr.

- **Isomeria de Coordenação:** Pode ocorrer quando um sal apresenta cátions e complexos; os isômeros originam-se pela possibilidade de troca dos ligantes entre

a esfera de coordenação dos dois (ou mais) centros metálicos. Veja estes dois exemplos:



Compare os ligantes presentes na esfera de coordenação de cada metal. Por exemplo, no caso “a” tem-se no primeiro isômero o cátion $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e o ânion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. No outro isômero, temos como cátion o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e como ânion o $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$.

- Isomeria de Ligação:** Ocorre quando estão presentes na esfera de coordenação ligantes ambidentados (veja Tabela 1), Isso possibilita a formação de complexos que cujo ligante ambidentado pode estar coordenado por determinado átomo doador enquanto outro isômero está coordenado por um átomo doador diferente do mesmo ligante. A Figura VI.24 mostra uma rota possível para se obter dois isômeros de ligação do um complexo de Co(III). O ligante ambidentado neste caso é o $(\text{NO}_2)^-$, que se pode coordenar pelo nitrogênio ou por um dos átomos de oxigênio.

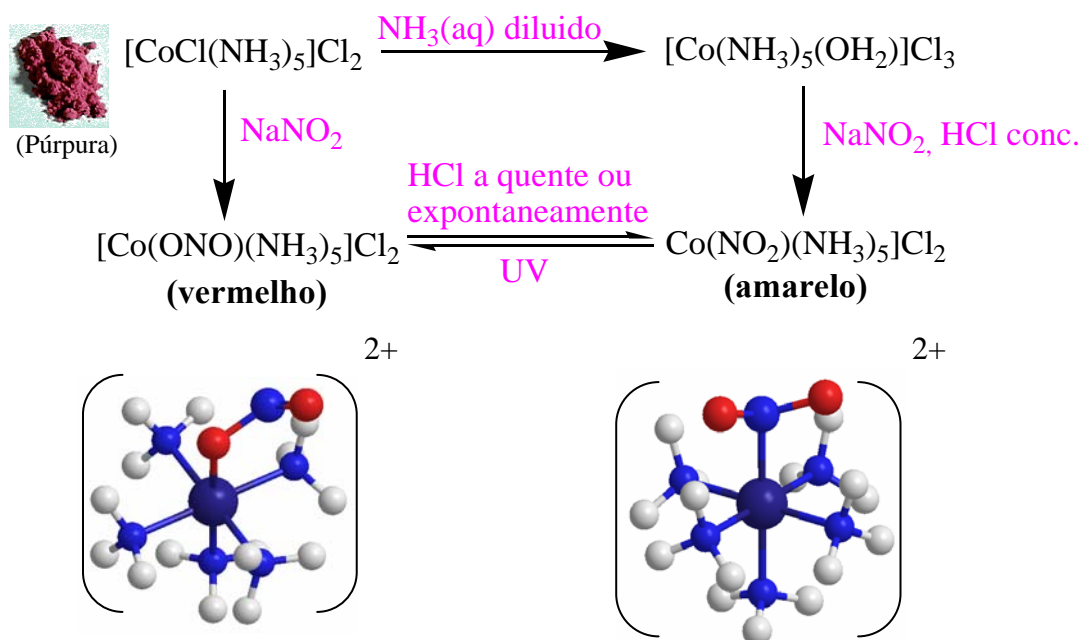


Figura VI.24 – Rota de obtenção de dois isômeros de ligação de um complexo de Co(III).

Os compostos podem ser distinguidos pelas suas cores: o coordenado pelo oxigênio tem cor vermelha, e o coordenado pelo nitrogênio tem cor amarela. A identificação neste caso

pode ser feita, por exemplo, por espectroscopia no infravermelho. Para o complexo com o $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, (coordenado pelo O) o ligante $(\text{NO}_2)^-$ dá duas bandas características em 1065 e 1470 cm^{-1} , enquanto para o complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (coordenado pelo N) têm-se duas bandas em 1310 e 1430 cm^{-1} .

Com isto encerramos a discussão dos tipos de isomeria estrutural que destacamos na Figura VI.21. Lembramos que não esgotamos o assunto, ou seja, ainda existem outros tipos de isomeria que não mencionamos no texto, porém que não serão discutidas aqui. Agora vamos passar a discutir os dois tipos de estereoisomeria que destacamos na Figura VI.21. Como já mencionado, as propriedades que permitem diferenciar estes isômeros estão relacionadas com a diferença na disposição dos ligantes na esfera de coordenação do metal.

- **Isomeria Geométrica:** Há dois tipos de isomeria geométrica importante para compostos de coordenação: a do tipo *cis* – *trans* e a do tipo *fac* – *mer*.
 - a) *cis* – *trans*: pode ocorrer quando se tem complexos quadrado planos de fórmula $[\text{MA}_2\text{B}_2]$ ou para complexos octaédricos de fórmula $[\text{MA}_2\text{B}_4]$, onde M representa um metal, A um tipo de ligante e B um ligante diferente de A. Assim, compostos com estas fórmulas podem apresentar somente duas formas distinguíveis de organização dos ligantes na esfera de coordenação: a organização na forma *cis* e a organização na forma *trans*, ou seja são possíveis apenas dois isômeros geométricos. Um isômero será classificado como *cis* se os dois ligantes iguais estiverem em posições adjacentes na estrutura. Se estes dois ligantes estiverem dispostos em posições diametralmente opostas, o isômero será denominado *trans*. A Figura VI.25 mostra dois exemplos, um complexo quadrado plano e outro para complexo octaédrico.

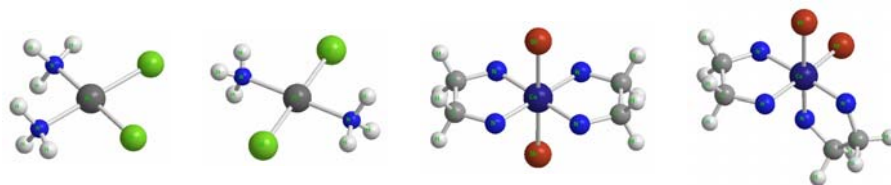


Figura VI.25 – Isômeros Geométricos: *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, *trans*- $[\text{CoBr}_2(\text{en})_2]^+$ e *cis*- $[\text{CoBr}_2(\text{en})_2]^+$, respectivamente.

- b) *fac* – *mer*: pode ocorrer quando se tem complexos octaédricos de fórmula $[\text{MA}_3\text{B}_3]$. Compostos com fórmula química com esta estequiometria e com

esta geometria podem apresentar somente duas possibilidades de organização dos ligantes na esfera de coordenação: uma forma *fac* (que vem de *facial*) e uma forma *mer* (que vem de *meridiano*). O isômero *fac* tem seus grupos de três ligantes iguais distribuídos nos vértices de uma das faces (triangulares) do octaedro e, por conseqüência o outro grupo forma a face oposta. O isômero *trans*, tem um de seu grupo de três ligantes distribuídos ao longo de uma “linha” (meridiano). Estes são os únicos dois isômeros possíveis para este tipo de isomeria. A Figura VI.26 mostra um exemplo de dois isômeros para um complexo de rutênio.

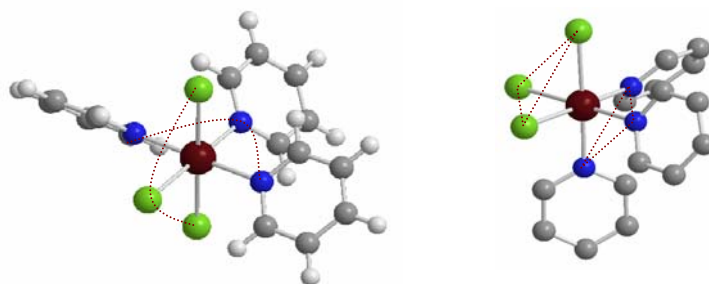


Figura VI.26 – Isômeros geométricos: *mer*-[RuCl₃(py)₃] e *fac*- [RuCl₃(py)₃], respectivamente. Neste caso, “py” representa o ligante piridina. As linhas pontilhadas apenas enfatizam a disposição dos grupos de ligantes. No isômero *fac*, os H do ligante piridina estão omitidos.

- **Isomeria Ótica:** Aqui abordaremos apenas de forma simplificada a idéia de isomeria ótica. Para compostos de coordenação, os casos importantes de complexos que podem apresentar isomeria ótica ocorre para os tris(quelato)complexos, como o [Cr(acac)₃] e o [Co(en)₃]³⁺. Para que complexos como estes apresentem isomeria ótica ele deve apresentar dois isômeros que seriam equivalentes à imagem especular um do outro, e a disposição destes isômeros é tal que se tentássemos sobrepô-los isso não ocorreria de forma idêntica. A figura VI.27 ilustra esse fato.

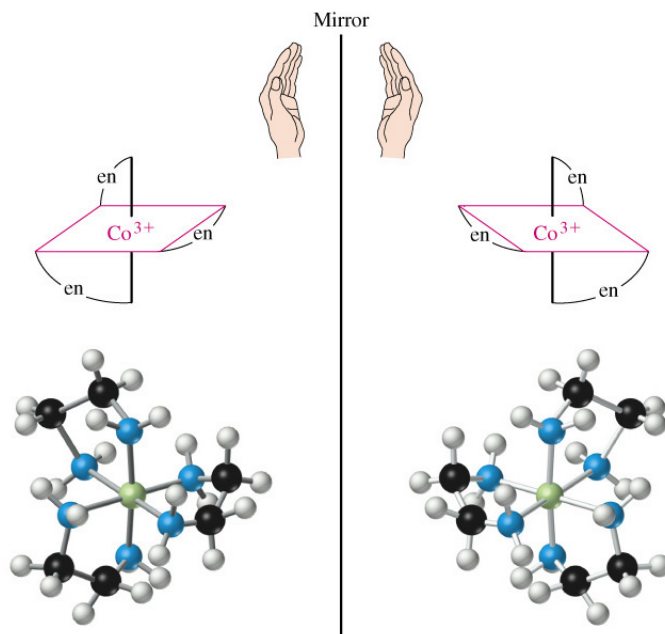


Figura VI.27 – Isômeros óticos do complexo $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

Mentalmente, faça um exercício de deslocar uma imagem em relação à outra, de forma a tentar sobrepô-las. Você verá que a sobreposição não resultará em disposição idêntica de dos átomos dos dois complexos.

Moléculas que apresentam esta característica são ditas **quirais**, ou seja uma molécula é **quiral** se não é possível sua sobreposição com o isômero equivalente à sua reflexão especular.

A maneira de distinguir entre estes dois isômeros é pelo desvio da luz polarizada, utilizando um equipamento chamado polarímetro, como ilustrado na Figura VI.28.

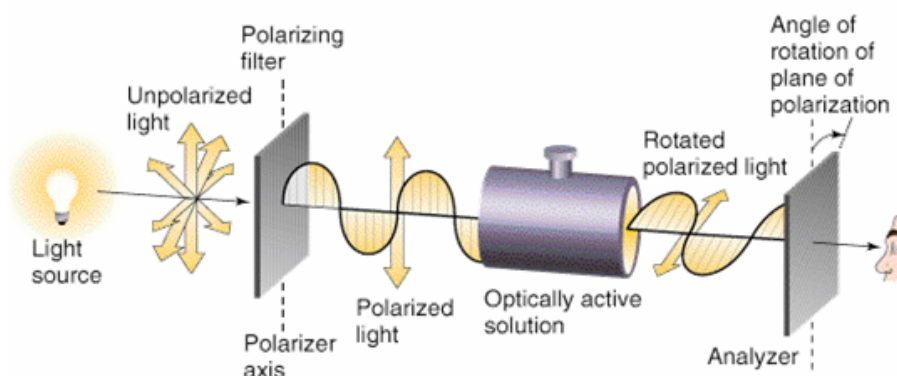


Figura VI.28 – Representação do desvio de luz polarizada por um complexo opticamente ativo, medido em um polarímetro.

Por exemplo, se pudermos isolar cada um dos isômeros, veremos que um desvia a luz polarizada em um sentido e o outro no sentido oposto. Qual o grau de desvio e qual o sentido é uma questão um pouco mais complexa, e depende de alguns fatores, inclusive do comprimento de onda da luz utilizada. Não iremos entrar em detalhes sobre este assunto, pois está além do que pretendemos com este texto.

Assim, desde que estes complexos possam existir, estereoquimicamente falando, por tempo suficiente, eles apresentarão **atividade ótica** (capacidade de desviar o plano da luz polarizada).

Em resumo:

Molécula quiral → isômeros óticos → atividade ótica → desvio
Luz Polarizada

Em relação à isomeria, deve ser percebido que um mesmo complexo pode apresentar concomitantemente vários dos tipos descritos possibilitando, em alguns casos, a existência de muitos isômeros. Vamos analisar o complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$. Ele é um complexo de esfera externa, de fórmula $[\text{MA}_2\text{B}_4]$, com um ligante ambidentado. A partir disso são possíveis os seguintes tipos de isomeria:

- Isomeria de ionização devido à possibilidade de intercâmbio entre o ligante $(\text{NO}_2)^-$ e íon Cl^- .
- Isomeria de ligação devido à possibilidade de $(\text{NO}_2)^-$ estar coordenado pelo N ou pelo O.
- Isomeria geométrica do tipo *cis* – *trans* devido às duas disposições relativas dos ligantes $(\text{NO}_2)^-$.

Assim, é possível a existência de vários isômeros. Vejamos:

- *cis*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$; *trans*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ (ligados pelo O);
- *cis*- $[\text{Co}(\text{ONO})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$; *trans*- $[\text{Co}(\text{ONO})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ (ligados pelo N);
- *cis*- $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2$; *trans*- $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2$;
- *cis*- $[\text{CoCl}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2$; *trans*- $[\text{CoCl}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2$;

Assim, isomeria em compostos de coordenação, pode se tornar bastante complexa, dependendo do caso. Com isso encerramos este tópico. Foi muito útil em vários momentos, como no exemplo dos vários isômeros possíveis, a utilização de fórmulas químicas. Embora talvez você não tenha percebido, foram empregadas algumas regras básicas para manter a homogeneidade na forma de escrever as mesmas. Passaremos a discuti-las a seguir.

VI.3 – Formulação e Nomenclatura de complexos

Pelo que já foi exposto nos dois itens anteriores, fica claro que compostos de coordenação podem apresentar uma diversidade estrutural e de composição muito grande, pois se podem formar complexos com praticamente todos os metais do bloco *d*, utilizando uma diversidade muito grande de ligantes (uma pequena amostra foi colocada na Tabela 1); estes complexos podem assumir geometrias distintas em vários números de coordenação diferentes, além da possibilidade de isômeros. Como consequência, diretrizes para formular e dar o nome para estes compostos são extensas e complexas. Existe um livro editado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) que reúne todas estas diretrizes e recomendações. Por isso, é nosso objetivo detalhar e aprofundar estas recomendações. Nós nos fixaremos apenas em regras mais gerais e básicas tanto para se escrever a fórmula química quando para se escrever o nome de complexos. Vale ressaltar que **são recomendações e não regras**, ou seja elas não são obrigatoriamente seguidas em todas as ocasiões e em todos os países, inclusive muitas vezes por características próprias dos idiomas.

VI.3.1 – Formulação

- Fórmula é colocada entre colchetes, mesmo que o complexo não tenha carga. A idéia é que os colchetes “delimitem” a esfera de coordenação interna do metal.
- Dentro dos colchetes, coloca-se em primeiro lugar o símbolo do metal, seguido pelos ligantes aniônicos depois os neutros.
- Comumente ligantes poliatômicos são colocados entre parênteses.
- Para ligantes com fórmulas complexas, tipicamente os polidentados, é comum usar uma simbologia, em vez da própria fórmula do complexo. Em exemplo é o representação “en” para a etilenodiamina, de fórmula $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.
- Não há espaço entre nenhuma das partes envolvidas.

Você pode avaliar estas recomendações nas várias fórmulas apresentadas ao longo deste tópico.

VI.3.2 – Nomenclatura

- Nomenclatura é seqüencial, sem espaços, como se estivesse escrevendo uma única palavra. Em vários momentos, podem-se usar símbolos e traços em conjunto.
- A quantidade de ligantes é indicada por prefixos colocados para cada tipo de ligantes.

Nº ligantes:	2	3	4	5	6	7	8....
Prefixo:	bi (ou di)	tri	tetra	penta	hexa	hepta	octa...

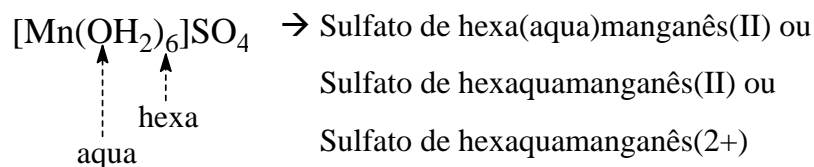
Para ligantes quelantes, é comum usar os seguintes prefixos de quantidade:

Nº ligantes:	2	3	4	5
Prefixo	bis	tris	tetraquis	pentaquis

Todas as vezes que se utilizar estes prefixos é recomendável que o nome do ligantes esteja colocado entre parênteses.

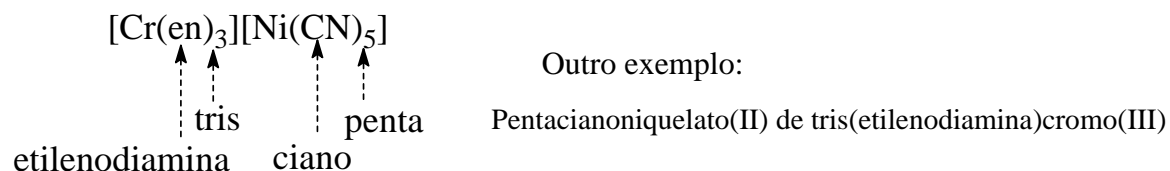
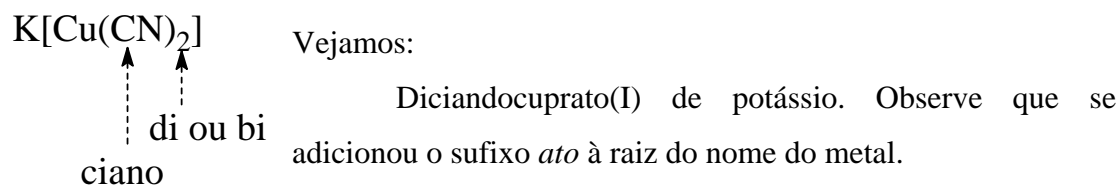
- A nomenclatura inicia-se pelo nome dos ligantes em ordem alfabética (sem se considerar os prefixos de quantidade) seguida pelo nome do metal terminando com parênteses que contém ou o número de oxidação do metal (em algarismos romanos) ou a carga dos complexos (em algarismos comuns, seguido de um sinal positivo ou negativo para indicar a carga).
- O nome do ligante pode ou não ser colocado entre parênteses, para evitar possíveis ambigüidades na interpretação.
- Para complexos que tem carga negativa, o nome do metal deve levar o sufixo “ato”.

Vejam os alguns exemplos, retirados do próprio texto, aplicando as regras de formulação e nomenclatura.



As várias possibilidades estão corretas. A diferença da primeira para a segunda possibilidade é que se o parêntese não é colocado, recomendável contrair o “aa”.

Se estivesse representando a somente a o complexo, e não o sal, como é comum de se fazer, $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, poderíamos escrever “ion hexa(aqua)manganês(II)”.



cis-[CoCl(NO₂)(NH₃)₄]NO₂ : Nitrito de *cis*-tetra(amina)cloronitrocobalto(II).

Note que os ligantes são citados em ordem alfabética, e que neste caso como se trata de um determinado isômero, emprega-se o termo *cis* na nomenclatura.

Até o momento comentamos, expusemos e explicamos várias características relacionadas a compostos de coordenação. Ainda restam muitas outras, entre elas a ligação química e a estrutura eletrônica destes complexos. Passaremos a discutir algumas informações a este respeito no próximo item.

VI.4 – Ligação Química em Compostos de Coordenação

Explicar o comportamento físico-químico dos compostos muitas vezes implica em conhecer a distribuição eletrônica dos complexos a forma como se dá a ligação química entre os átomos. Para compostos de coordenação dois aspectos são muito destacados: a sua cor e o seu comportamento magnético. Em relação ao primeiro caso (cor) além da estrutura eletrônica é necessário certo conhecimento da interação da radiação com a matéria e de métodos espectroscópicos como a espectroscopia no ultravioleta-visível. Isso está além do que pretendemos com este texto introdutório. Porém, certos aspectos do comportamento magnético dos complexos pode ser explicado sem um grande aprofundamento no assunto.

Dentre os vários modelos que explicam ligação química e estrutura eletrônica (por exemplo, Teoria de Ligação de Valência, Teoria de Orbitais Moleculares, Teoria do Campo Ligante, etc), vamos nos ater, especificamente para complexos, em um modelo exposto de forma relativamente simples que é a Teoria do Campo Cristalino. Apesar das simplicidades das premissas que usaremos, ele é bem útil para um texto introdutório permitindo discutir dados sobre o comportamento magnético dos mesmos. Esta teoria aplicada a complexos data da década de 1950.

VI.4.1 – Teoria do Campo Cristalino

Como já mencionado, vamos expor a teoria do campo cristalino (TCC) de forma simplificada, porém os resultados deste modelo ainda serão bastante úteis para se interpretar certos aspectos dos compostos de coordenação.

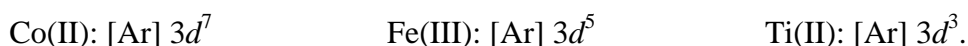
A teoria está baseada em um simples modelo eletrostático: a de que **cargas de mesmo sinal se repelem**. Mas quais seriam estas cargas? Para responder a isso, lembremos que um complexo é basicamente um metal “rodeado” por uma série de

ligantes. Estes ligantes muitas vezes estão dispostos segundo geometrias bem definidas, como é o caso para complexos de geometria octaédrica.

Embora o metal central em um complexo esteja normalmente oxidado, ele “ainda” é composto por um núcleo positivamente carregado no centro de uma distribuição de elétrons (“nuvem” eletrônica) que é negativamente carregada. O ligante por sua vez, compartilha com o metal um par de elétrons (carga negativa) oriundo de seu átomo doador. Aí estão as nossas cargas negativas: os elétrons do metal e o dos ligantes. Cargas de mesmo sinal tendem a se repelir e quanto mais próximas estiverem mais se repelem. Nós vamos considerar que quanto maior esta repulsão maior a energia do meu sistema.

Assim, na TCC, os **ligantes são tratados como se fossem cargas pontuais negativas** (esferas rígidas) interagindo com a distribuição eletrônica da camada de valência do cátion metálico. Nesta suposição, assumimos que as interações metal – ligantes seriam puramente eletrostáticas ou seja, sem sobreposição de orbitais e sem o compartilhamento de elétrons. Mesmo sendo este quadro muito distante da realidade, ele ainda produz resultados que nos ajudam a prever o comportamento dos complexos.

Como nestes compostos de coordenação normalmente o metal está oxidado, e por isso, os *orbitais de valência* do metal que sofrerão estes efeitos de repulsão serão os orbitais *d*. Veja a configuração eletrônica de alguns metais que formam complexos:



Como você já estudou, nós sabemos que há um total de cinco orbitais *d*, cujas nomenclaturas e representações mais comuns indicam sua orientação em relação a um sistema de eixos cartesianos (Veja Figura VI.29):

- Orbital dx^2-y^2 : orientado ao longo dos eixos *x* e *y*.
- Orbital d_z^2 : orientado principalmente ao longo do eixo *z*.
- Orbital d_{xy} : orientado no plano formado pelos eixos *x* e *y*.
- Orbital d_{xz} : orientado no plano formado pelos eixos *x* e *z*.
- Orbital d_{yz} : orientado no plano formado pelos eixos *y* e *z*.

Se colocássemos um metal no centro de uma distribuição esférica de carga negativa e aplicássemos a idéia chave da TCC teríamos que todos os orbitais sofreriam igual repulsão com a esfera de carga negativa e por conseqüência a energia dos mesmos aumentaria igualmente, como representado na Figura VI.30.

Não existe, em uma situação real, um número de ligantes (cargas negativas) que se distribuam de forma esférica ao redor do metal. Complexos reais podem apresentar

ligantes dispostos em posições definidas formando geometrias. Se por exemplo dispusermos seis ligantes (cargas pontuais negativas) exatamente sobre os três eixos cartesianos, a uma mesma distância do cruzamento dos eixos, teremos formado uma geometria octaédrica.

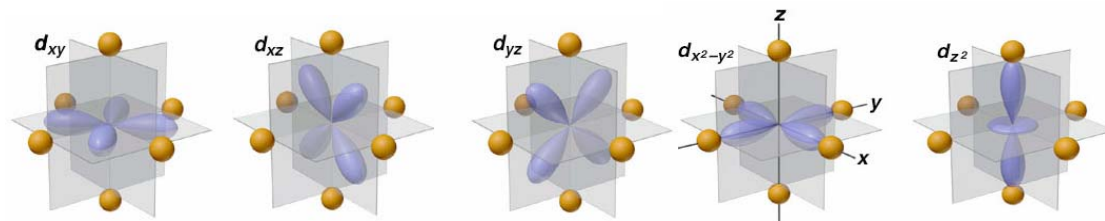


Figura VI.29 – Orientação relativa dos orbitais d no centro de uma distribuição octaédrica de ligantes (cargas pontuais negativas)

Você pode notar da Figura VI.29 que devido à orientação dos orbitais d e a disposição dos ligantes, há interações que são mais diretas e outras que são menos diretas entre os orbitais e os ligantes. Como consequência disso, o modelo prevê que aqueles orbitais que sofrem uma interação mais direta com os ligantes (dx^2-y^2 e d_z^2) sentirão uma repulsão maior (sua energia será aumentada) em relação à hipotética distribuição esférica de cargas negativas, enquanto para aqueles orbitais que sofrem menor interação (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) terão sua energia diminuída em relação à distribuição esférica de cargas.

Assim, o modelo diz que os orbitais de valência do metal em um ambiente octaédrico se desdobrarão em dois grupos, um de maior energia contendo dois orbitais e um de menor energia contendo três orbitais (Figura VI.30). A série de maior energia é denominada e_g e a de menor energia contendo três orbitais (Figura VI.30). A série de maior energia é denominada e_g e a de menor energia contendo três orbitais (Figura VI.30). A série de maior energia é denominada e_g e a de menor energia contendo três orbitais (Figura VI.30). A série de maior energia é denominada e_g e a de menor energia contendo três orbitais (Figura VI.30).

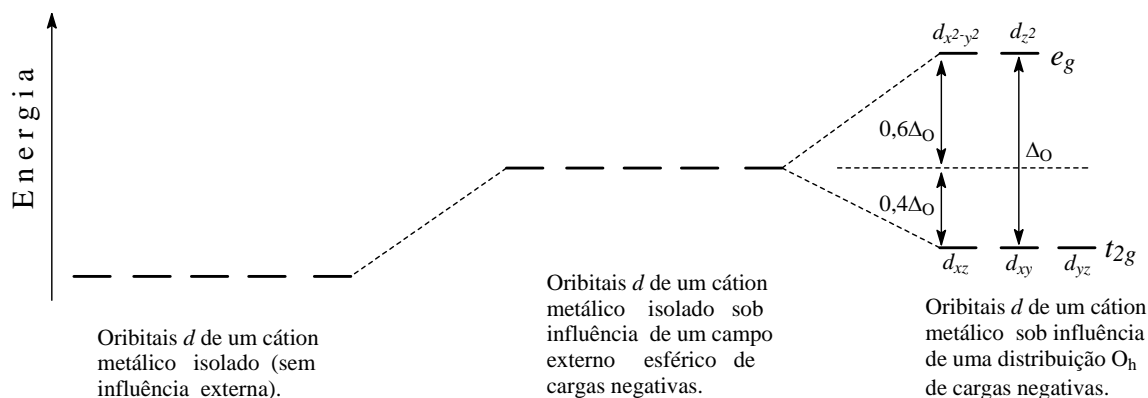


Figura VI.30 – Desdobramento de orbitais d em complexos octaédricos.

A diferença de energia entre as duas séries é dada pelo **parâmetro de desdobramento de campo cristalino**, representado por Δ_O (O de octaedro). O valor desta energia depende tanto do metal como dos ligantes, pois quem sofre desdobramento são os orbitais do metal em função do tipo e geometria dos ligantes. Aqui Δ_O representa o valor de uma variável que pode ser determinado teórica e/ou experimentalmente, semelhante ao valor de x nas equações matemáticas.

Por exemplo, considere o complexo $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Este complexo tem geometria octaédrica portanto o desdobramento dos orbitais é semelhante ao representado na Figura VI.30. O íon Ti^{3+} apresenta configuração eletrônica d^1 . No desdobramento octaédrico, este único elétron vai espontaneamente, em condições normais, ocupar um dos orbitais da série de menor energia, ou seja t_{2g} . Se o fizermos passar para a série e_g , e conseguirmos medir o quanto de energia é necessário para isso, conseguiremos medir o valor de Δ_O para este caso.

Isso pode ser conseguido através de espectroscopia eletrônica, ou seja, aquela que estuda, entre outras coisas, transições dos elétrons entre os orbitais. Para este caso simples, pode-se utilizar a técnica de espectroscopia no ultravioleta – visível. Submetendo uma solução aquosa deste complexo à ação da luz na região do ultravioleta-visível obteremos um espectro com uma banda de absorção de parte desta luz. O máximo de absorção, neste caso corresponderá à diferença entre as séries e_g e t_{2g} , uma vez que a energia absorvida é justamente aquela necessária para provocar uma **transição** entre estas duas séries. Isso está resumido na figura VI.31.

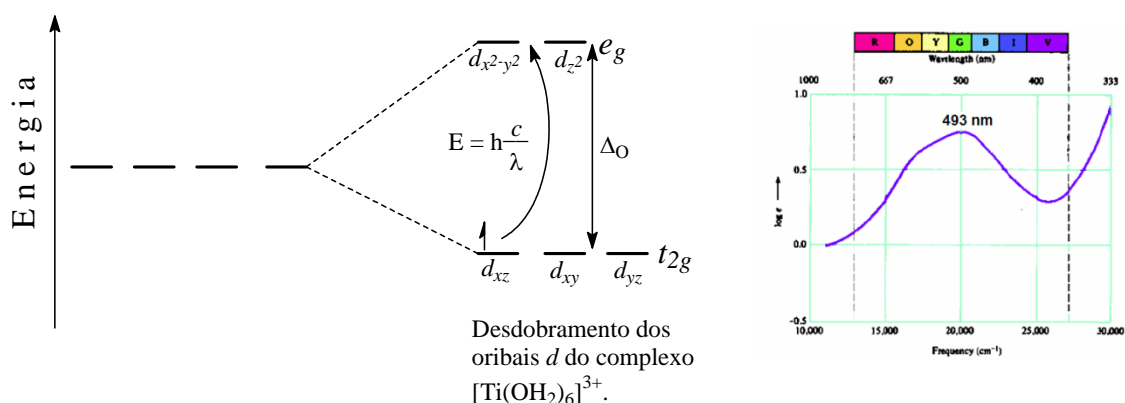


Figura VI.31 – Desdobramento dos orbitais d do complexo $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ e seu respectivo espectro eletrônico, mostrando máximo de absorção a 493 nm.

Assim temos que $\Delta_O = E = h.c/\lambda$, onde c é a velocidade da luz (3×10^8 m/s), λ é o comprimento de onda do máximo de absorção ($493 \text{ nm} = 493 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, pois $n = \text{nano} =$

10^{-9}) e h é constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s). Com estes dados, podemos calcular o valor do parâmetro de desdobramento de campo para este complexo.

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \Rightarrow E = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{493 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E = 4,032 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (\text{se multiplicarmos por um mol})$$

$$E = 4,032 \cdot 10^{-19} \text{ J} \times 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$E = 242726,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

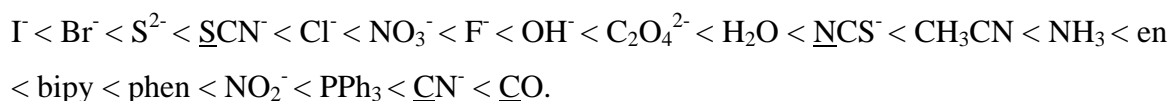
$$E = 242,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{que corresponde ao valor } \Delta_o/\text{mol})$$

Vale ressaltar que o valor de Δ_o pode ser expresso em várias unidades. Assim para o complexo de titânio em questão, você pode encontrar listado em outros materiais os valores do parâmetro de desdobramento de campo na seguintes unidades:

- em **nm** (nanômetro) = 493, correspondendo a comprimento de onda da transição.
- em **cm⁻¹** (cm = centímetro) = 20.300, correspondendo a número de onda da transição.
- em **J** (Joules), $4,032 \cdot 10^{-19}$, unidade de energia do sistema internacional de unidades.
- em **kJ/mol**, 242,7 kJ/mol, energia por um mol de moléculas formadas.

Todos estes valores são exatamente os mesmos, a diferença na magnitude dos números mostrados é função da unidade em que estão expressos. Pequenas variações nestes valores são comuns, devido às aproximações e exatidão das leituras dos espectros eletrônicos.

Vamos retomar o fato de que o valor do parâmetro de desdobramento de campo deve-se à natureza do íon metálico e também do tipo e número de ligantes. Isso foi constatado através da medida de valores de Δ . Assim, mantendo-se o mesmo íon metálico e um mesmo número de ligante e variando-se apenas a identidade dos ligantes, foi possível organizar tais ligantes em ordem crescente de sua capacidade de produzir maiores valores de Δ . Isso ficou conhecido como série **espectroquímica de ligantes**, como a que está relacionada a seguir.

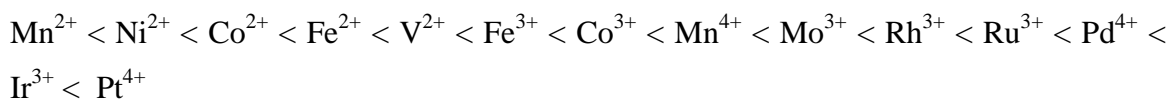


Esta série mostra, que para um complexo, mantendo-se o metal e a geometria sem alterações, o ligante iodo levará ao menor desdobramento de campo (Δ) e o ligante CO ao maior.

Observe a seqüência retirada da série espectroquímica: $\Gamma < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$. Esta combina com a idéia de ligantes atuarem como cargas pontuais negativas. Em outras palavras: o F^- se aproxima muito mais de uma carga pontual negativa do que o Γ , pois o primeiro tem maior eletronegatividade e maior afinidade eletrônica, portanto tem uma nuvem eletrônica muito menos polarizável que o Γ . Porém, com este raciocínio não é possível por exemplo explicar a posição da água, um ligante neutro, nesta série. Também não é possível explicar porque o CO, outro ligante neutro é o que tem capacidade de produzir os maiores valores de Δ . Estes questionamentos mostram claramente que os ligantes não podem ser tratados como cargas pontuais e que na verdade, ocorre uma sobreposição de orbitais dos ligantes com o do metal. O CO é o ligante que forma com muitos metais, uma ligação com um significativo caráter de dupla ligação de forma mais eficiente. Por isso provoca um grande desdobramento de campo.

Por exemplo, os valores de DO para os complexos $[\text{CrF}_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ e $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ são respectivamente 15.060, 17.040 e 26.6000 cm^{-1} .

Da mesma forma, mantendo-se constante a geometria e a natureza dos ligantes, e variando-se apenas o metal, criou-se a série **espectroquímica de metais**, como a que se segue:



Esta série indica, que mantido constante tipo e número de ligantes, o metal que levará ao menor desdobramento de campo é o Mn^{2+} , e o que levará ao maior é a Pt^{4+} .

Em relação à influência dos metais sobre o valor de Δ , de maneira geral quanto maior o estado de oxidação do metal maior o valor de Δ . Isto porque cargas mais positivas atrairão os ligantes com maior intensidade, e por conseqüência aumentarão a repulsão. É a contribuição iônica (ou polar) da ligação em ação. Por exemplo, Δ_o para os complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ são respectivamente 22.870 E 10.200 cm^{-1} .

Ainda em relação aos metais, o Δ aumenta conforme ao considerar os elementos mais pesados de um grupo. Para complexos com mesma geometria e ligantes, porém com metais do mesmo grupo variando do período $3d \rightarrow 4d$ terão um aumento médio de Δ de aproximadamente 50% em seu valor, enquanto do período $4d \rightarrow 5d$ o aumento médio será de aproximadamente 25%. Isso é devido à contribuição covalente da ligação, uma vez que átomos maiores podem apresentar orbitais mais volumosos e facilitar a sobreposição com orbitais dos ligantes.

Além do valor de Δ_O destacado na Figura VI.30, note que a diferença de energia em relação à linha pontilhada de referência, não é a mesma para as duas séries. Cada um dos orbitais da série t_{2g} tem energia 40% (= 0,4) inferior à referência, enquanto cada orbital da série e_g tem energia 60% (= 0,6) superior à linha de referência.

Com estas informações vamos começar a discutir a **Energia de Estabilização de Campo Cristalino (EECC)**. Como a energia de cada orbital é maior ou menor em relação à nossa referência, cada elétron que ocupar um destes orbitais também terá sua energia aumentada ou diminuída. A EECC para um complexo octaédrico pode ser calculada a partir da equação VI.1:

$$\text{EECC} = (-0,4x + 0,6y) \Delta_O \quad \text{Eq. VI.1}$$

onde, x = número de elétrons na série t_{2g}

y = número de elétrons na série e_g .

Exemplos de cálculos da EECC estão colocados na Figura VI.32. Os valores indicados estão apenas indicados, pois não se está especificando um determinado complexo e assim não se conhece o valor de Δ_O .

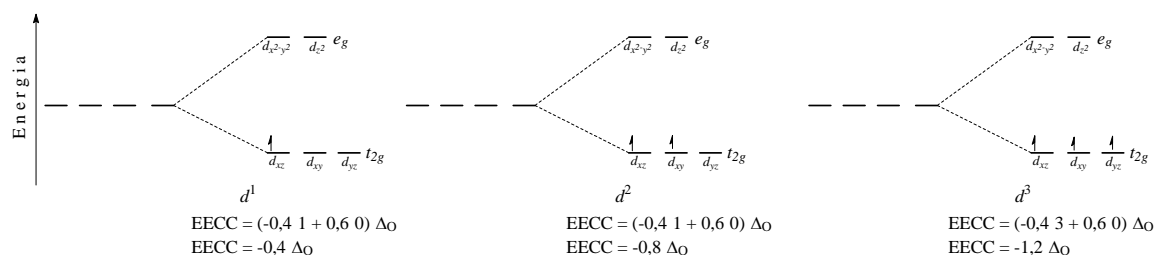


Figura VI.32 – EECC para complexos octaédricos com metais com configuração d^1 a d^3 .

Os elétrons ocupam espontaneamente a série de menor energia, e quando temos mais de um elétron e mais de um orbital disponível na mesma série (como é o caso para d^2 e d^3) os elétrons ocupam diferentes orbitais e permanecem com spins paralelos pois essa é a configuração de menor energia. Em outras palavras, segue-se a regra de Hund, a mesma utilizada para se obter as configurações eletrônicas fundamentais (de menor energia) dos átomos. Em função disto, para complexos octaédricos com configuração d^4 a d^7 , surgem duas possibilidades de distribuição dos elétrons pelos orbitais. Vamos analisar inicialmente o caso d^4 , representado na Figura VI.33.

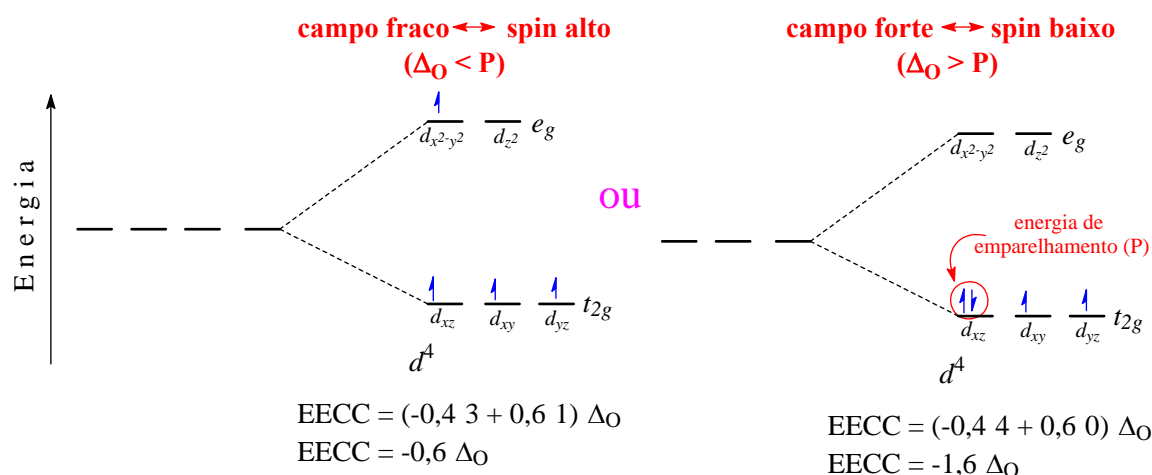


Figura VI.33 – Duas possíveis distribuição eletrônica em complexos octaédricos d^4 . A de campo fraco, onde $\Delta_O < P$ e a de campo forte onde $\Delta_O > P$.

Qual das duas distribuições acontecerá depende da relação entre Δ_O e P :

- $\Delta_O < P$: O complexo será dito de **campo fraco** e portanto de **spin alto**.
- $\Delta_O > P$: O complexo será dito de **campo forte** e portanto de **spin baixo**.

Vale ressaltar que para o cálculo da EECC envolvendo o caso do campo forte, deverá se considerar a energia gasta no emparelhamento dos elétrons. Pode-se executar isso matematicamente, subtraindo-se do módulo da EECC o valor da energia de emparelhamento dos elétrons (P). Por exemplo, no caso em destaque:

$$EECC = |-1,6 \times \Delta_O| - P \quad \text{Eq. VI.2}$$

Vale mencionar que o valor da energia de emparelhamento (P) é normalmente dado para o emparelhamento de cada elétron de um determinado íon metálico. Assim, se ocorrer o emparelhamento de dois elétrons, deve-se multiplicar o valor de P por dois. Algumas referências no entanto podem colocar o valor P para o emparelhamento de todos os elétrons de uma dada configuração do complexo. Assim, ao se consultar um material, deve-se tomar cuidado com estas diferenças.

O mesmo raciocínio desenvolvido para um complexo $O_h d^4$, vale para complexos com configuração d^5 a d^7 . De maneira geral, complexos com geometria O_h e com estas configurações eletrônicas formadas por ligantes e metais próximos ao final da série espectroquímica são de campo forte e por conseqüência de spin baixo. De forma oposta, complexos formados por ligantes e metais próximos ao início da série espectroquímica normalmente são de campo fraco e portanto de spin alto.

Para complexos O_h d^8 a d^{10} , assim como para d^1 a d^3 , não há mais como ter distinção entre complexos que possam ser de spin alto ou baixo, uma vez que resultará na mesma distribuição eletrônica.

Outra geometria importante que vamos considerar aqui é a **geometria tetraédrica**. Nós vamos utilizar as mesmas idéias da TCC para determinar o desdobramento dos orbitais sob esta geometria: o íon metálico central disposto em no centro de uma distribuição tetraédrica de ligantes tratados como cargas pontuais negativas, conforme mostrado na Figura VI.34.

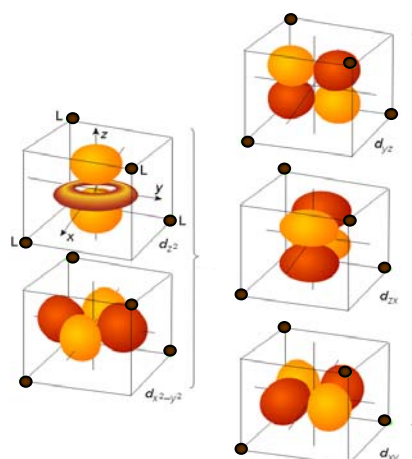


Figura VI.34 –Distribuição tetraédrica de ligantes.

Note que para formar o tetraedro, os quatro ligantes estão dispostos em cantos alternados de um cubo (tanto um T_d como um O_h podem ser inscritos dentro de um cubo). Desta forma, agora a interação mais intensa destes ligantes será com os orbitais d do metal que tem orientação entre eixos (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy}) e a interação de menor intensidade se dará com os orbitais orientados ao longo dos eixos (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Isto resultará no desdobramento mostrado na Figura VI. 35.

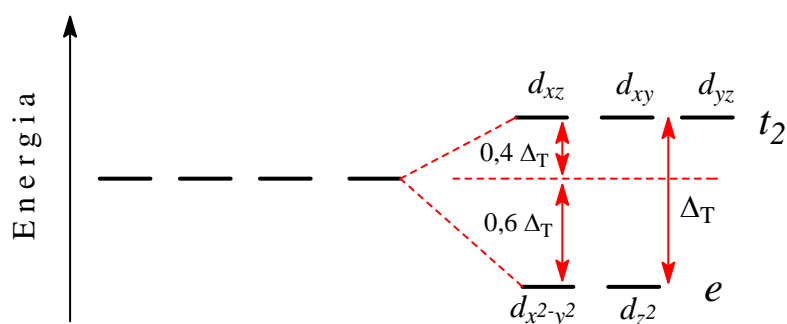
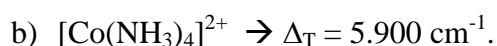
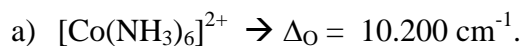


Figura VI.35 – Desdobramento dos orbitais d em função da geometria Tetraédrica.

Das duas séries formadas, a de menor energia é denominada de “ e ” e a de maior energia de “ t_2 ”. A nomenclatura também tem origem na teoria dos grupos de simetria

molecular. Note que há uma “inversão” em relação ao octaedro: a série de menor energia é a que contém os dois orbitais sobre eixos e a de maior energia a que contém os orbitais entre eixos.

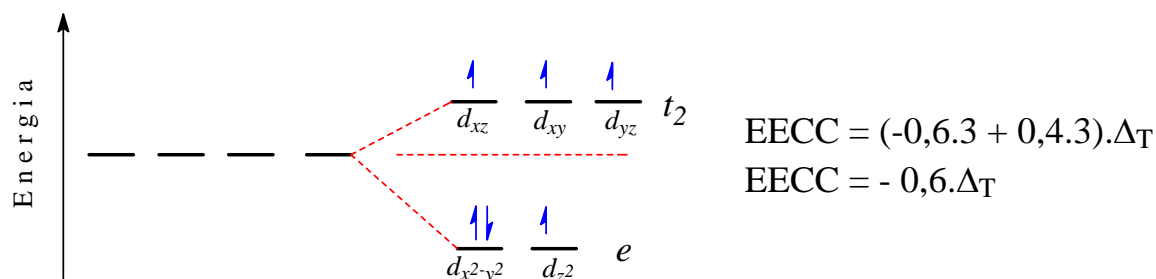
Em função da geometria e do menor número de ligantes, quando comparado a um octaedro, o valor de Δ_T é sempre menor que o valor de Δ_O . Para o mesmo metal e os mesmos ligantes, comumente $\Delta_T \cong \frac{4}{9}\Delta_O$, ou seja, $\Delta_T \cong \frac{1}{2}\Delta_O$. Veja por exemplo o caso para estes dois complexos:



Da mesma forma que no caso de complexos O_h , pode-se também calcular a Energia de Estabilização de Campo Cristalino EECC:

$$EECC = (-0,6x + 0,4y)\Delta_T \quad \text{Eq. VI.3}$$

Mesmo que um complexo tetraédrico seja formado por ligantes e metais do final das respectivas séries espectroquímicas, o valor de Δ_T é normalmente menor que a energia de emparelhamento dos elétrons (P). Como consequência, todos os complexos tetraédricos são de spin alto. Assim, por exemplo, um complexo T_d com configuração d^6 teremos uma única possibilidade:



VI.4.2 – Magnetismo em Compostos de Coordenação.

Magnetismo não é um assunto trivial, porém, novamente dentro dos objetivos deste material, apresentaremos este assunto focando apenas alguns pontos fundamentais, visando um entendimento inicial do assunto, dentro de uma linguagem simplificada.

A matéria quando colocada sob a ação (“imersa em”) de um campo magnético externo (H) este induz na matéria um outro campo magnético (M), que tem valor proporcional ao campo externo aplicado:

$$M = \chi.H$$

onde χ é a constante de proporcionalidade, chamada de *susceptibilidade magnética* e seu valor varia da seguinte forma:

- Materiais Diamagnéticos ($\chi \leq 0$): São materiais em que todos os elétrons estão **emparelhados**. A grande maioria dos ligantes, principalmente os ligantes orgânicos, pertence a esta classe.
- Materiais Paramagnéticos ($0 < \chi < \infty$): Estes materiais contêm um ou mais elétrons **desemparelhados**. Este é o caso de muitas configurações dos metais nos complexos.
- Materiais Ferromagnéticos ($\chi > \infty$): Nesses materiais, a magnitude do campo magnético gerado é maior que o campo aplicado. Este é comportamento típico do ferro metálico (por isso ferromagnético), níquel e alguns outros metais.

Aqui, o nosso interesse está voltado aos materiais Diamagnéticos e Paramagnéticos. Os complexos, enquadram-se dentro de uma destas duas classes. E uma das grandes virtudes da TCC é justamente explicar o comportamento magnético dos complexos! Mas qual a relação entre elétrons desemparelhados e seu comportamento em uma molécula? Vamos responder isso de forma simplificada.

Há duas fontes para o comportamento magnético de substâncias paramagnéticas:

- Movimento orbital dos elétrons
- Spin dos elétrons.

Para a nossa visão simplificada do assunto, nos interessa o spin dos elétrons. Nós já sabemos que todo elétron tem spin (muitas vezes associamos o spin do elétron com uma rotação). Como o elétron é uma partícula carregada sofrendo movimento (de rotação), podemos dizer que ele se comporta semelhante a uma corrente elétrica, e todo fluxo elétrico gera um campo magnético associado, perpendicular ao plano do fluxo. Assim, temos associado com cada elétron um campo magnético. Este campo magnético é chamado de **momento magnético de spin do elétron**, dado pelo símbolo μ .

Quando uma amostra paramagnética é colocada sobre a influência de um campo externo, o momento magnético de spin de cada elétron se alinha (soma-se) ao campo aplicado. Foi mostrado que o μ de uma amostra está relacionada com o número de elétrons desemparelhados através da seguinte equação:

$$\mu = \sqrt{N(N+2)} \quad \text{Eq. VI.4} \quad \text{onde,}$$

N = Número de elétrons desemparelhados

O valor obtido nesta equação terá unidades de magnétons de Bohr (μ_B). Como esta equação é simplificada, porque só leva em conta um dos dois fatores que determinam o momento magnético, os valores calculados estão apenas próximos do valor experimental. Por exemplo, o complexo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ tem como íon o Fe^{2+} , que tem configuração d^5 . Além do cátion ferro, está presente no complexo os ligantes H_2O . Se você se recordar de quando estudou ligação química, verá que estas moléculas não têm elétrons desemparelhados, portanto qualquer comportamento paramagnético do complexo estará relacionado justamente com o íon ferro.

Este é um complexo octaédrico e, portanto, em termos de configuração eletrônica para esta geometria nós podemos ter um complexo de spin alto ou de spin baixo. Veja Figura VI.36

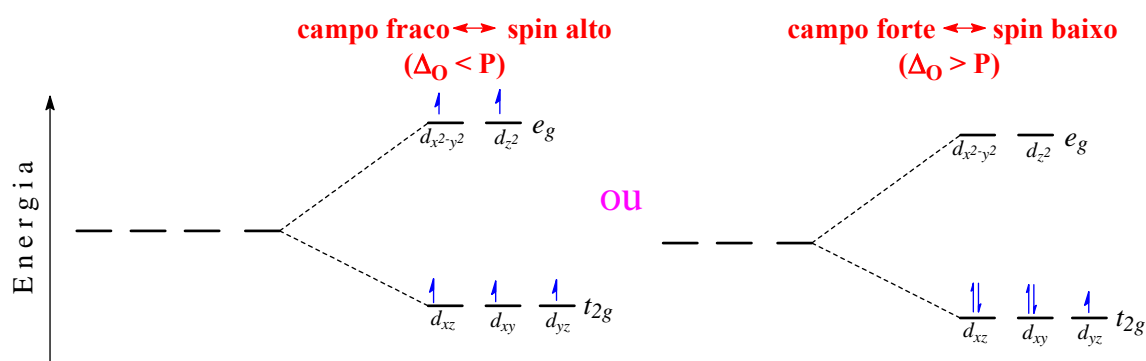


Figura VI.36 – Possibilidades de distribuição eletrônica para o complexo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$: spin alto ou spin baixo.

O momento magnético medido para este complexo foi de $5,3 \mu_B$. Este valor corresponde a um complexo de spin alto ou spin baixo. Para responder a isso, basta substituímos o número de elétrons desemparelhados na equação VI.4 para cada um dos casos e verificar se qual deles se aproxima do experimental. Vejamos:

Caso do campo fraco, spin alto

$$\mu = \sqrt{N(N+2)}$$

$$\mu = \sqrt{5(5+2)}$$

$$\mu = 5,9 \mu_B$$

Caso campo forte, spin baixo.

$$\mu = \sqrt{N(N+2)}$$

$$\mu = \sqrt{1(1+2)}$$

$$\mu = 1,7 \mu_B$$

Fica claro, comparando o valor experimental com o valor calculado que o complexo é de spin alto, contendo portanto 5 elétrons desemparelhados.