

Os Elementos do Bloco d

CAPÍTULO 16

Quais são as ideias importantes? As propriedades dos metais do bloco d são governadas pela disponibilidade dos orbitais d, sua valência variável e sua capacidade de agir como ácidos de Lewis. Por isso, os metais do bloco d formam uma grande variedade de complexos.

Por que precisamos estudar este assunto? Os metais do bloco d são os responsáveis pelo trabalho pesado da Tabela Periódica. O ferro e o cobre ajudaram a civilização a sair da Idade da Pedra e continuam a ser nossos metais industriais mais importantes. Outros membros do bloco incluem os metais das novas tecnologias, como o titânio na indústria aeroespacial e o vanádio nos catalisadores da indústria petroquímica. Os metais preciosos – prata, platina e ouro – são apreciados não apenas por sua aparência, raridade e durabilidade, mas também por sua utilidade. Os compostos do bloco d dão cor às tintas, transformam a luz solar em eletricidade, servem como agentes oxidantes poderosos e são a base para alguns tratamentos do câncer.

O que devemos saber para entender o capítulo? Este capítulo utiliza muitos conceitos introduzidos nos capítulos precedentes. Em particular, usa as configurações eletrônicas dos átomos e íons (Seções 1.13 e 2.1) e a classificação das espécies como ácidos e bases de Lewis (Seção 11.2). A teoria dos orbitais moleculares (Seções 3.8–3.12) desempenha um papel importante no desenvolvimento da Seção 16.12.

A Revolução Industrial, que transformou o passado, desenvolveu-se graças ao aço, uma liga de ferro usada nas construções e nos transportes. Outros metais do bloco d, na forma dos elementos e de seus compostos, estão transformando nosso presente. O cobre, por exemplo, é componente essencial de alguns supercondutores. Os metais do bloco d também ajudarão a modelar nosso futuro. Por exemplo, o vanádio e a platina são usados no desenvolvimento de catalisadores que reduzem a poluição e nos esforços para transformar o hidrogênio em um combustível prático e econômico.

Os compostos do bloco d têm grande variedade de propriedades interessantes. Alguns são fundamentais para a vida. O ferro é um componente essencial do sangue dos mamíferos. Compostos de cobalto, molibdênio e zinco são encontrados nas vitaminas e enzimas essenciais. Outros compostos simplesmente tornam a vida mais interessante. As belas cores dos vidros azul-cobalto, os verdes e azuis brilhantes das cerâmicas cozidas, e muitos pigmentos usados pelos artistas vêm de compostos do bloco d.

Começaremos este capítulo por um resumo das principais tendências periódicas dos elementos do bloco d e seus compostos. Depois, descreveremos algumas das propriedades e reações importantes de alguns elementos selecionados. Os metais do bloco d formam grande variedade de complexos e na segunda parte do capítulo descrevemos suas estruturas e as duas principais teorias que descrevem suas ligações. Algumas contribuições dos elementos do bloco d a alguns materiais modernos importantes já foram descritas no Capítulo 6.

ELEMENTOS DO BLOCO d E SEUS COMPOSTOS

Os elementos dos Grupos 3 a 11 são chamados de *metais de transição*, porque representam a transição entre os metais muito reativos do bloco s e os metais pouco reativos do Grupo 12 e do bloco p (Fig. 16.1). Observe que os metais de transição não incluem todos os metais do bloco d. Os elementos do Grupo 12 (zinco, cádmio e mercúrio) não são normalmente considerados metais de transição. Como seus orbitais d estão completos e, exceto em raras circunstâncias, não participam de ligações, as propriedades dos elementos do Grupo 12 estão mais próximas das dos metais do grupo principal do que dos metais de transição. Depois da terceira linha do bloco d, seguindo o lantânio, os sete orbitais 4f começam a ser



ELEMENTOS DO BLOCO d E SEUS COMPOSTOS

- 16.1 Tendências das propriedades físicas
- 16.2 Tendências das propriedades químicas

ELEMENTOS SELECIONADOS: UMA INSPEÇÃO

- 16.3 Do escândio ao níquel
- 16.4 Grupos 11 e 12

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

- 16.5 Complexos de coordenação
- 16.6 Formas dos complexos
- 16.7 Isômeros

ESTRUTURAS ELETRÔNICAS DOS COMPLEXOS

- 16.8 Teoria do campo cristalino
- 16.9 Série espectroquímica
- 16.10 Cores dos complexos
- 16.11 Propriedades magnéticas dos complexos
- 16.12 Teoria do campo ligante



FIGURA 16.1 Os retângulos de cor laranja identificam os elementos do bloco d da Tabela Periódica. Observe que o bloco f que inclui os metais de transição internos interpõe-se nos Períodos 6 e 7, como indicado pela barra púrpura. O bloco f pode começar em Ce e Th ou em La e Ac, como mostramos aqui, mas sempre contém 14 elementos. A barra horizontal cinzenta indica os grupos que contêm os metais de transição, Grupos 3–11.

	bloco s		bloco d										bloco p	
3		Mg	Metals de transição										Al	
4		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	
5		Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	
6		Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	
7		Ra												

bloco f						
Ce	Pr			Yb	Lu	Lantanoides (lantanídeos)
Th	Pa			No	Lr	Actinoides (actinídeos)

Algumas tabelas periódicas chamam os elementos La-Yb de bloco f. Neste livro, os elementos Ce-Lu formam o bloco f para seguir as convenções da IUPAC.

ocupados, e os lantanoides (as “terras raras”, conhecidas comumente como lantanídeos) retardam o preenchimento do Período 6. Esses elementos, juntamente com os actinídeos (comumente chamados de actinídeos), a série análoga do Período 7, são, às vezes, chamados de *metais de transição interna*.

Transições eletrônicas envolvendo a subcamada d incompleta são responsáveis pela coloração variada dos compostos dos elementos do bloco d. Além disso, muitos compostos de metais d são paramagnéticos (veja o Quadro 3.2). Um dos desafios que encontraremos neste capítulo é construir um modelo de ligação que explique a cor e o magnetismo de uma maneira unificada. Em primeiro lugar, entretanto, temos de considerar as propriedades físicas e químicas dos elementos.

16.1 Tendências das propriedades físicas

As configurações eletrônicas do estado fundamental dos átomos dos elementos do bloco d diferem principalmente na ocupação dos orbitais $(n - 1)d$. De acordo com as regras do princípio da construção, esses orbitais são os últimos a serem ocupados. Entretanto, quando isso acontece sua energia passa a ser ligeiramente menor do que a dos orbitais externos ns . Como existem cinco orbitais d em uma dada camada e cada um pode acomodar até dois elétrons, existem 10 elementos em cada linha do bloco d. As diferenças de configuração eletrônica entre os metais do bloco d estão principalmente na ocupação desses orbitais d internos; logo, as propriedades físicas tendem a ser muito semelhantes.

Todos os elementos do bloco d são metais. Em sua maior parte, esses “metais d” são bons condutores elétricos. De fato, a prata é o melhor condutor elétrico dentre todos os elementos, na temperatura normal. Os metais do bloco d, em sua maior parte, são maleáveis, dúcteis, lustrosos e de cor cinza-prateada. Os pontos de fusão e de ebulição são, geralmente, mais altos do que os dos elementos dos grupos principais. Existem poucas exceções notáveis: o cobre é marrom-avermelhado, o ouro é amarelo, e o mercúrio tem ponto de fusão tão baixo que é líquido, na temperatura normal.

As formas dos orbitais d afetam as propriedades dos elementos do bloco d de duas maneiras (veja a Fig. 1.37):

- Os lobos de dois orbitais d do mesmo átomo ocupam regiões notadamente diferentes do espaço. Como elas estão relativamente distantes, os elétrons de diferentes orbitais d repelem-se muito pouco.

- A densidade eletrônica nos orbitais d é baixa nas proximidades do núcleo; logo, os elétrons d não são muito eficazes na blindagem da carga nuclear positiva de outros elétrons.

Uma consequência dessas duas características é a tendência que os raios atômicos dos metais do bloco d têm de decrescer gradualmente segundo o período e depois aumentar novamente (Fig. 16.2). A carga do núcleo e o número de elétrons d crescem da esquerda para a direita em cada linha (do escândio ao zinco, por exemplo). Como a repulsão entre os elétrons d é fraca, o aumento inicial da carga do núcleo pode puxá-los para dentro e os átomos tornam-se menores. Entretanto, mais adiante no bloco, existem tantos elétrons d, que a repulsão elétron-elétron cresce mais rapidamente do que a carga do núcleo e os raios começam a aumentar novamente. Como essas atrações e repulsões são finamente balanceadas, a faixa de variação dos raios atômicos dos metais do bloco d não é muito grande. De fato, alguns dos átomos de um metal d podem substituir facilmente átomos de outro metal d em um retículo cristalino (Fig. 16.3). Os metais d podem, assim, formar uma grande variedade de ligas, incluindo as muitas variantes do aço (veja as Seções 6.1 a 6.4).

Os raios atômicos dos metais d da segunda linha (Período 5) são normalmente maiores do que os da primeira linha (Período 4). Entretanto, os raios atômicos dos metais da terceira linha (Período 6) são aproximadamente iguais aos da segunda linha, e menores do que o esperado. Esse efeito é devido à **contração lantanídica**, o decréscimo do raio ao longo da primeira linha do bloco f (Fig. 16.4). Esse decréscimo é devido ao aumento da carga do núcleo ao longo do período, acoplado à pequena capacidade de blindagem dos elétrons f. Quando o bloco d é retomado (no háfnio), o raio atômico caiu de 188 pm, para o lantânio, a 156 pm, para o háfnio.

Um efeito tecnologicamente importante da contração lantanídica é a alta densidade dos elementos do Período 6 (Fig. 16.5). Os raios atômicos desses elementos são comparáveis aos dos elementos do Período 5, mas as massas atômicas são cerca de duas vezes maiores. Assim, mais massa é empacotada no mesmo volume. Um bloco de irídio, por exemplo, contém aproximadamente o mesmo número de átomos de um bloco de ródio de mesmo volume. Como o átomo de irídio é aproximadamente duas vezes mais pesado do que o átomo de ródio, a densidade da amostra é praticamente o dobro. Na verdade, o irídio é um dos dois elementos mais densos. Seu vizinho, o ósmio, é o outro. Outro efeito da contração é a baixa reatividade – a “nobreza” – do ouro e da platina. Como os elétrons de valência estão relativamente próximos do núcleo, eles estão fortemente ligados e não estão facilmente disponíveis para as reações químicas.

Os raios atômicos dos metais do bloco d são muito semelhantes, mas geralmente decrescem na série. A contração lantanídica é responsável pelos raios atômicos menores e densidades maiores do que o esperado dos átomos do bloco d no Período 6.

16.2 Tendências das propriedades químicas

Os elementos do bloco d tendem a perder os elétrons s de valência ao formar compostos. Muitos deles podem perder um número variável de elétrons d e existem em vários estados de oxidação. Os únicos elementos do bloco que não usam seus elétrons d na formação de compostos são os membros do Grupo 12. O zinco e o cádmio só perdem seus elétrons s, e o mercúrio só perde um elétron d muito raramente. A capacidade de existir em diferentes estados de oxidação é responsável por muitas propriedades químicas especiais desses elementos e tem papel importante na ação de muitas biomoléculas.

		Grupo									
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Período	4	Sc 161	Ti 145	V 132	Cr 125	Mn 137	Fe 124	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 133
	5	Y 181	Zr 160	Nb 143	Mo 136	Tc 136	Ru 134	Rh 134	Pd 138	Ag 144	Cd 149
	6	La 188	Hf 156	Ta 143	W 137	Re 137	Os 135	Ir 136	Pt 138	Au 144	Hg 160

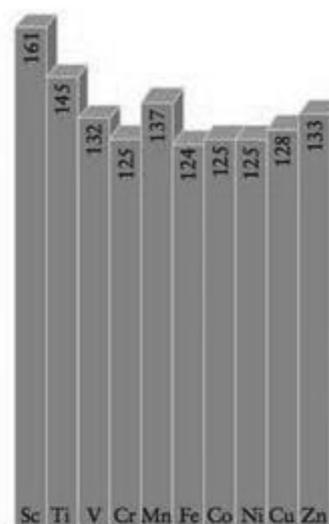


FIGURA 16.2 Raios atômicos (em picômetros) dos elementos da primeira linha do bloco d.

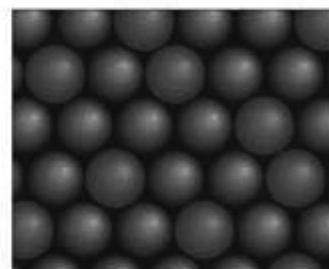
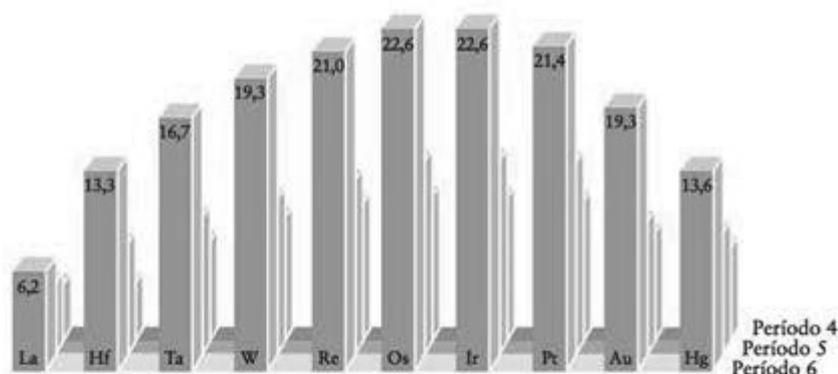


FIGURA 16.3 Como os raios atômicos dos elementos do bloco d são muito semelhantes, os átomos de um elemento podem substituir os átomos de outro elemento, com pequenas modificações de posição. Em consequência, os metais do bloco d formam uma grande variedade de ligas.

FIGURA 16.4 Raios atômicos dos elementos do bloco d (em picômetros). Observe a semelhança de todos os valores e, em particular, a proximidade entre a segunda e a terceira coluna, como resultado da contração lantanídica.

FIGURA 16.5 Densidades (em gramas por centímetro cúbico, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) dos metais d, em 25°C . A contração lantanídica tem efeito pronunciado sobre as densidades dos elementos do Período 6 (linha da frente na ilustração), que estão entre os elementos mais densos.



A maior parte dos elementos do bloco d tem mais de um estado de oxidação comum (Fig. 16.6). A distribuição dos estados de oxidação é desanimadora quando se olha o conjunto pela primeira vez, mas ao examinar a figura podemos ver dois padrões:

- 1 Os elementos próximos do centro de cada linha têm a maior faixa de estados de oxidação. Exceto o mercúrio, os elementos do final de cada linha do bloco d só ocorrem em um estado de oxidação, além do zero. Todos os elementos de cada linha têm pelo menos dois estados de oxidação, e o manganês, no centro de sua linha, tem sete estados de oxidação.
- 2 Os elementos da segunda e da terceira linha do bloco podem atingir estados de oxidação mais altos do que os da primeira linha.

Observe que o rutênio e o ósmio têm todos os estados de oxidação possíveis e que mesmo o ouro e o mercúrio, que ficam quase no fim do bloco, podem ser encontrados em três estados de oxidação.

O padrão de estados de oxidação sublinha a variação das propriedades químicas dos elementos do bloco d. Um elemento em um alto estado de oxidação é facilmente reduzido e,

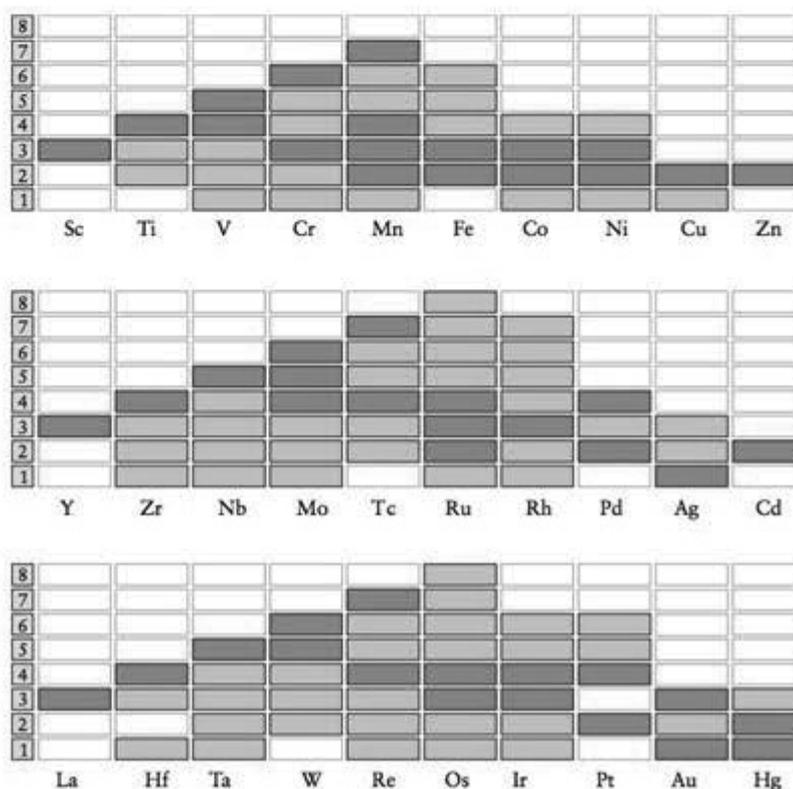
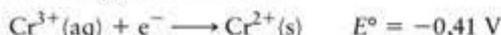


FIGURA 16.6 Números de oxidação dos elementos do bloco d. Os blocos cor de laranja marcam os números de oxidação comuns de cada elemento. Os blocos verdes marcam os outros estados conhecidos.

portanto, o composto tende a ser um bom agente oxidante. Por exemplo, o manganês tem estado de oxidação +7 no íon permanganato, MnO_4^- , e o íon é um bom agente oxidante, em solução ácida:



Compostos que contêm o elemento em estado de oxidação baixo, como o Cr^{2+} , são geralmente bons agentes redutores:



O padrão de estados de oxidação correlaciona-se bem com o padrão de comportamento ácido-base dos óxidos dos metais d. Embora a maior parte dos óxidos dos metais do bloco d seja básica, os óxidos de um dado elemento mostram um aumento do caráter ácido com o aumento do número de oxidação, como acontece com os oxoácidos (lembre-se da Seção 11.10). A família dos óxidos de crômio é um bom exemplo:

CrO	+2	básico
Cr ₂ O ₃	+3	anfotérico
CrO ₃	+6	ácido

O óxido de crômio(VI), CrO_3 , é o anidrido do ácido crômico, H_2CrO_4 , o ácido gerador dos cromatos. Nesse estado de oxidação elevado, o crômio é pobre em elétrons e os átomos de oxigênio a ele ligados estão menos aptos a compartilhar elétrons com um próton.

Os elementos do lado esquerdo do bloco d lembram os metais do bloco s, porque sua extração dos minerais é mais difícil do que a dos metais do lado direito. Realmente, se formos para o lado direito do bloco d e nos movermos da direita para a esquerda, encontraremos os elementos na ordem histórica aproximada do uso dos metais. Na extrema direita estão o cobre e o zinco, que foram os responsáveis pela Idade do Bronze. Quando os trabalhadores de metais descobriram como obter temperaturas elevadas, eles puderam reduzir o óxido de ferro e a Idade do Bronze foi sucedida pela Idade do Ferro. Os metais do lado esquerdo do bloco – o titânio, por exemplo – exigem condições tão extremas para sua extração – incluindo o uso de outros metais ativos ou eletrólise –, que só se tornaram amplamente disponíveis no século XX, quando essas técnicas foram desenvolvidas.

Teste 16.1A Preveja as tendências das energias de ionização dos metais do bloco d.

[*Resposta:* A energia de ionização cresce da esquerda para a direita na linha e decresce de cima para baixo no grupo.]

Teste 16.1B Seis dos metais do bloco d no Período 4 formam íons +1. Preveja as tendências dos raios desses íons.

A faixa dos estados de oxidação dos elementos do bloco d aumenta na direção do centro do bloco. Compostos nos quais os elementos do bloco d têm estados de oxidação elevados tendem a ser oxidantes. Aqueles que têm estados de oxidação baixos tendem a ser redutores. O caráter ácido dos óxidos cresce com o estado de oxidação do elemento.

ELEMENTOS SELECIONADOS: UMA INSPEÇÃO

Embora as propriedades físicas dos elementos do bloco d sejam muito semelhantes, suas propriedades químicas são tão diversificadas que é impossível listar todas elas. É possível, entretanto, observar algumas tendências principais das propriedades dos elementos do bloco d a partir da análise das propriedades de alguns elementos representativos, particularmente os da primeira linha do bloco.

16.3 Do escândio ao níquel

A Tabela 16.1 resume as propriedades físicas dos elementos do escândio ao níquel. Observe as semelhanças de pontos de fusão e ebulição, e o gradual crescimento das densidades.

O escândio, Sc, que foi isolado pela primeira vez em 1937, é um metal reativo. Ele reage com a água com o mesmo vigor do cálcio. Ele tem pouco uso e aparentemente não é

TABELA 16.1 Propriedades dos elementos do bloco d do escândio ao níquel

Z	Nome	Símbolo	Configuração dos elétrons de valência	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g·cm ⁻³)
21	escândio	Sc	3d ¹ 4s ²	1540	2800	2,99
22	titânio	Ti	3d ² 4s ²	1660	3300	4,55
23	vanádio	V	3d ³ 4s ²	1920	3400	6,11
24	crômio	Cr	3d ⁵ 4s ¹	1860	2600	7,19
25	manganês	Mn	3d ⁵ 4s ²	1250	2120	7,47
26	ferro	Fe	3d ⁶ 4s ²	1540	2760	7,87
27	cobalto	Co	3d ⁷ 4s ²	1494	2900	8,80
28	níquel	Ni	3d ⁸ 4s ²	1455	2150	8,91

Usa-se, em geral, colchetes para indicar a presença de um complexo de um metal d.

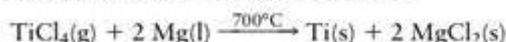
essencial à vida. O pequeno íon Sc³⁺, de carga muito alta, é fortemente hidratado em água (como o Al³⁺) e o íon complexo [Sc(OH)₂]³⁺ resultante é um ácido de Brønsted tão forte como o ácido acético.

Uma nota em boa prática: Quando a água é parte de um complexo, sua fórmula é escrita OH₂ para enfatizar que a água se liga ao metal pelo átomo de O.

O titânio, Ti, um metal resistente e leve, é usado onde essas duas propriedades são críticas – a grande diversidade de aplicações inclui motores a jato e próteses dentárias. Embora o titânio seja relativamente reativo, ao contrário do escândio ele é resistente à corrosão, porque é passivado por uma camada de óxido protetora na superfície. As principais fontes do metal são os minerais *ilmenita*, FeTiO₃, e *rutilo*, TiO₂.

Ponto para pensar: Você pode pensar em uma razão para que alguns metais sejam passivados por um filme de óxido e outros não?

A extração do titânio de seus minérios exige agentes redutores fortes. Ele não foi explorado comercialmente até que a demanda da indústria aeroespacial cresceu na segunda parte do século XX. O metal é obtido pelo tratamento inicial dos minérios com cloro na presença de coque para formar o cloreto de titânio(IV). O cloreto volátil é, então, reduzido pela passagem através de magnésio líquido:



O estado de oxidação mais comum do titânio é +4, no qual o átomo perdeu seus dois elétrons 4s e dois dos elétrons 3d. Seu composto mais importante é o óxido de titânio(IV), TiO₂, universalmente conhecido como dióxido de titânio. Esse óxido é um sólido branco brilhante, estável, que não é tóxico, usado como pigmento branco em tintas e papéis. Ele age como semiconductor na presença da luz e, por isso, é usado para armazenar a energia solar.

Ponto para pensar: Por que o óxido de titânio finamente dividido é um pó branco?

O titânio forma uma série de óxidos conhecidos como *titanatos*, que são preparados pelo aquecimento de TiO₂ com quantidades estequiométricas de um óxido ou um carbonato de um segundo metal. Um desses compostos, o titanato de bário (BaTiO₃) é piezoelétrico, ele adquire carga elétrica quando sofre distorções mecânicas. A capacidade de converter vibrações mecânicas em sinais elétricos torna o titanato de bário um composto útil na detecção de sons sob a água.

O vanádio, V, um metal leve de cor cinza-prateada, é produzido pela redução do óxido ou do cloreto. Por exemplo, o óxido de vanádio(V) é reduzido pelo cálcio:



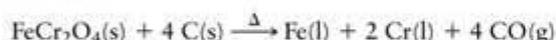
O vanádio é usado na fabricação de aços resistentes para automóveis e para molas de caminhões. Como não é econômico adicionar o metal puro ao ferro, uma liga de ferro do metal, isto é, uma liga do metal com ferro e carbono, que é mais barata, o substitui.



FIGURA 16.7 Muitos compostos de vanádio formam soluções com coloração viva em água. Eles também são usados nas cerâmicas esmaltadas. As cores azuis da figura são decorrentes do íon vanadila, VO^{2+} .

O óxido de vanádio(V), V_2O_5 , conhecido comumente como pentóxido de vanádio, é o composto de vanádio mais importante. Esse sólido amarelo-alaranjado é usado como agente oxidante e como catalisador de oxidação (um catalisador que acelera a oxidação) no processo de contato na produção de ácido sulfúrico (Seção 15.21). O largo espectro de cores dos compostos de vanádio, incluindo o azul do íon vanadila, VO^{2+} (Fig. 16.7), levou ao seu uso nos esmaltes da indústria de cerâmica.

O crômio, Cr, é um metal lustroso, brilhante e resistente à corrosão. O nome, que vem da palavra grega para “cor”, lhe foi atribuído pelo colorido de seus compostos. O metal é obtido a partir do mineral *cromita* (FeCr_2O_4) por redução com carbono em um forno de arco elétrico:

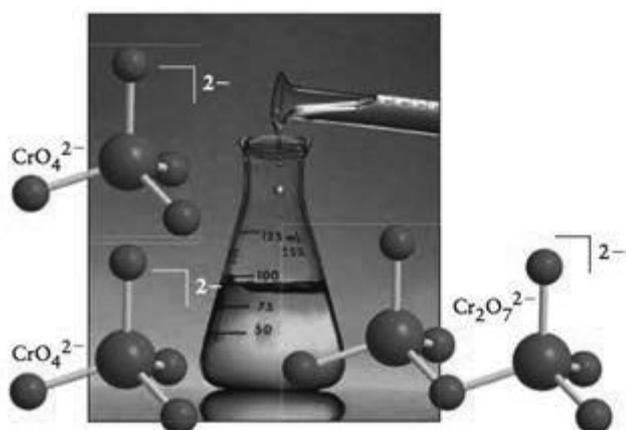
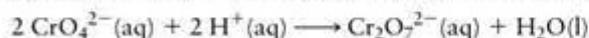


Uma fonte menos abundante de crômio é o mineral verde *ocre de cromo*, Cr_2O_3 , que é reduzido pelo alumínio no processo termíta:



O metal crômio é importante na metalurgia porque é usado na fabricação de aço inoxidável e na cromagem (Seção 13.13). O óxido de crômio(IV), CrO_2 , um sólido marrom escuro, é um material ferromagnético usado para recobrir as fitas de gravação de “crômio”.

O cromato de sódio, NaCrO_4 , um sólido amarelo, é a fonte da maior parte dos outros compostos de crômio, inclusive fungicidas, pigmentos e esmalte de cerâmica. O íon muda para o íon dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de cor laranja, na presença de ácido (Fig. 16.8):



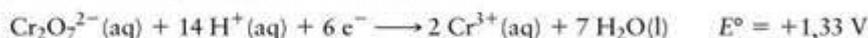
O ferromagnetismo está descrito na Seção 6.16.

FIGURA 16.8 O íon cromato, CrO_4^{2-} , é amarelo. Quando um ácido é adicionado a uma solução de íons cromato, formam-se íons dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de cor laranja.

TABELA 16.2 Composição dos diferentes aços

Elemento misturado ao ferro	Quantidade típica (%)	Efeito
manganês	0,5 a 1,0	aumenta a força e a dureza, mas diminui a ductilidade
	13	aumenta a resistência ao uso
níquel	<5	aumenta a força e a resistência ao choque
	>5	aumenta a resistência à corrosão (inoxidável) e a dureza
crômio	variável	aumenta a dureza e a resistência ao uso
	>12	aumenta a resistência à corrosão (inoxidável)
vanádio	variável	aumenta a dureza
tungstênio	<20	aumenta a dureza, especialmente em altas temperaturas

No laboratório, as soluções acidificadas de íons dicromato, no qual o estado de oxidação do crômio é +6, são agentes oxidantes úteis:



O manganês, Mn, é um metal cinzento que lembra o ferro. Ele é muito menos resistente à corrosão do que o crômio e cobre-se com uma fina camada marrom de óxido quando exposto ao ar. O metal é raramente usado sozinho, mas é um componente importante de ligas. Quando é adicionado ao ferro como ferro-manganês, para a fabricação do aço, ele remove o enxofre por formação de sulfeto. Ele também aumenta a dureza, a força e a resistência à abrasão (Tabela 16.2). Outra liga muito usada é o *bronze de manganês* (39% em massa de Zn, 1% de Mn, uma pequena quantidade de alumínio e ferro e o restante, cobre), que é muito resistente à corrosão e é utilizada na fabricação de hélices de navios. O manganês forma também uma liga com o alumínio que aumenta a resistência das latas de bebidas, permitindo o uso de paredes muito mais finas.

Um suprimento rico de manganês está nos nódulos de minério que cobrem o chão dos oceanos (Fig. 16.9). Esses nódulos, cujos diâmetros variam de milímetros a metros, são pedaços de óxido de ferro, manganês e outros elementos. Entretanto, como essa fonte é tecnicamente difícil de explorar, o manganês é obtido pelo processo termita da *pirolusita*, uma forma mineral do dióxido de manganês, MnO_2 :



O manganês fica próximo ao centro de sua linha (no Grupo 7) e ocorre em vários estados de oxidação. O estado mais estável é +2, mas os estados +4, +7 e, um pouco menos, +3, são comuns nos compostos de manganês. O composto mais importante é o óxido de manganês(IV), MnO_2 , comumente chamado de dióxido de manganês. Esse composto é um sólido marrom-escuro usado em pilhas secas, como descolorante para esconder o matiz verde dos vidros, e como composto de partida na produção de outros compostos de manganês.

O permanganato de potássio é um oxidante forte em solução ácida, usado para oxidar compostos orgânicos e como um desinfetante suave. Sua utilidade não está somente na tendência termodinâmica de oxidar outras espécies, mas também em sua capacidade de agir por diferentes mecanismos. Por isso, ele é capaz de encontrar um caminho de baixa energia de ativação e agir rapidamente.

O ferro, Fe, o mais usado dos metais d, é o elemento mais abundante em nosso planeta e o segundo mais abundante na crosta terrestre (depois do alumínio). Seus principais minérios são os óxidos *hematita* (Fe_2O_3) e *magnetita* (Fe_3O_4). O sulfeto mineral *pirita*, FeS_2 (veja a Fig. 15.42), é também muito abundante, mas não é usado na fabricação do aço porque o enxofre é difícil de remover.

A produção do aço é tão importante para a sociedade moderna que ela é usada como uma medida do poder econômico de um país. O processo começa com a produção do minério, geralmente o óxido, Fe_2O_3 , que é reduzido em uma série de reações redox e ácido base de Lewis. Uma mistura de minério de ferro coque e calcário (carbonato de cálcio, veja a Seção 6.6) alimenta continuamente o topo de um forno (Fig. 16.40), com aproximadamente 40 m de altura. Cada quilograma de ferro produzido exige cerca de 1,75 kg de minério,



FIGURA 16.9 Nódulos de manganês cobrem o fundo dos oceanos e são uma valiosa fonte em potencial do elemento.

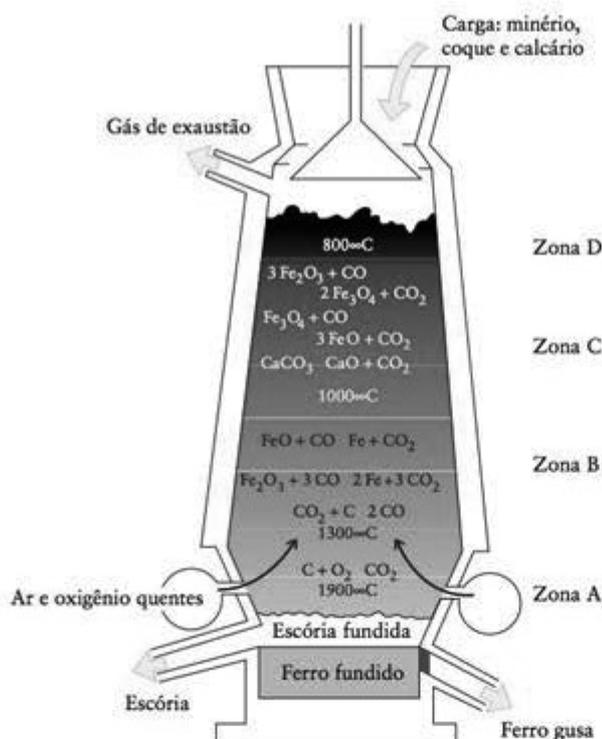
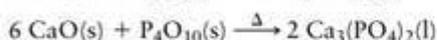
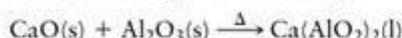
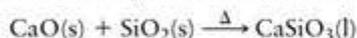


FIGURA 16.10 A redução do minério de ferro ocorre em um forno que contém uma mistura do minério com coque e calcário. Diferentes reações ocorrem nas diversas zonas, quando ar e oxigênio são admitidos. O minério, um óxido, é reduzido ao metal pelo monóxido de carbono produzido no forno.

0,75 kg de coque e 0,25 kg de calcário. O calcário sofre decomposição térmica a óxido de cálcio (cal) e dióxido de carbono. O óxido de cálcio, que contém a base de Lewis O^{2-} , ajuda a remover as impurezas ácidas e anfotéricas do minério:



A mistura de produtos, que é conhecida como *escória*, funde-se na temperatura do forno e flutua no ferro fundido, mais denso. Ela é retirada e usada na fabricação de um material semelhante à rocha, usado na indústria de construção.

O ferro fundido é produzido a partir de uma série de reações em três das quatro zonas principais de temperatura do forno. No fundo, na Zona A, ar pré-aquecido é borbulhado sob pressão no forno; o coque se oxida, aquece o forno até $1.900^\circ C$ e fornece o carbono na forma de dióxido de carbono. Logo acima, o ferro é reduzido, em etapas, até o metal, que funde e flui da Zona C para a Zona A. Embora o ponto de fusão do ferro puro seja $1.540^\circ C$, quando misturado com 4% de carbono ele funde em $1.015^\circ C$. Quando o dióxido de carbono se move na direção da Zona B, ele reage com parte do carbono adicionado para produzir monóxido de carbono. Essa reação é endotérmica e abaixa a temperatura até $1.300^\circ C$. O monóxido de carbono produzido nessa reação sobe para as Zonas C e D, onde ele reduz o minério de ferro em uma série de reações, algumas das quais são mostradas na Figura 16.40. O ferro fundido sai como ferro-gusa, na parte inferior do forno, uma forma de ferro que deve ser ainda processado (veja a Seção 6.3).

O ferro é bastante reativo e corrói quando exposto ao ar úmido. Ele é apassivado por ácidos oxidantes como o HNO_3 (Seção 13.14), mas também reage com ácidos não oxidantes, com liberação de hidrogênio e formação de sais de ferro(II). A cor desses sais varia de amarelo-pálido a verde-marrom escuro. Os sais de ferro(II) são facilmente oxidados a sais de ferro(III). A oxidação é lenta em meio ácido e rápida em meio básico, em que ocorre precipitação de hidróxido de ferro(III), $Fe(OH)_3$, insolúvel. Embora os íons $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ sejam púrpura-pálido e os íons Fe^{3+} forneçam a cor púrpura da ametista, as cores das solu-

ções dos sais de ferro(III) em água são dominadas pela base conjugada do $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, o íon amarelo $[\text{FeOH}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$:



Como outros metais do bloco d, como o níquel, o ferro pode formar compostos com o número de oxidação zero. Por exemplo, quando o ferro é aquecido em atmosfera de monóxido de carbono, ele reage para formar a *pentacarbonila de ferro*, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, um líquido molecular amarelo que ferve em 103°C .

O corpo de um humano adulto saudável contém cerca de 3 g de ferro, principalmente na forma de hemoglobina. Cerca de 1 mg é perdido diariamente (pelo suor, fezes e cabelo), e as mulheres perdem em torno de 20 mg durante a menstruação. Por isso, o ferro deve ser ingerido diariamente, para manter o equilíbrio. A deficiência de ferro, ou anemia, leva à redução do transporte de oxigênio para os músculos e o cérebro. Um primeiro sintoma é o cansaço crônico.

Ponto para pensar: Quais são os alimentos da dieta que fornecem ferro ao organismo?

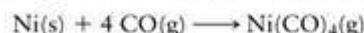
Os minérios de cobalto são frequentemente encontrados em associação com o sulfeto de cobre(II). O cobalto é um metal prata-acinzentado que é usado principalmente em ligas com o ferro. O aço *alnico*, uma liga de ferro, níquel, cobalto e alumínio, é usado na construção de ímãs permanentes, como os usados em alto-falantes. Os aços de cobalto são resistentes o suficiente para serem usados em instrumentos cirúrgicos, brocas e ferramentas de tornos. A cor do vidro de cobalto é decorrente de um pigmento que se forma quando o óxido de cobalto(II) é aquecido com sílica e alumina.

O níquel, Ni, também é usado em ligas. O níquel é um metal duro, de cor prata-esbranquiçada, usado principalmente na produção de aço inoxidável e em liga com o cobre para produzir os *cuproníqueis*, as ligas usadas em moedas (cuja composição é de cerca de 25% de níquel e 75% de cobre). O níquel também é usado nas baterias de níquel-cádmio e como catalisador, especialmente na adição de hidrogênio a compostos orgânicos, como na hidrogenação de óleos vegetais (Seção 18.6).

Cerca de 70% do suprimento do mundo ocidental vem dos minérios de sulfetos de ferro e de níquel trazidos à superfície, quase dois bilhões de anos atrás, pelo impacto de um enorme meteoro, em Sudbury, Ontário, no Canadá. O minério é primeiramente *assado* (aquecido ao ar) para formar o óxido de níquel(II), que é reduzido eletroliticamente até o metal, ou pela reação com o gás hidrogênio na primeira etapa do *processo Mond*:



O níquel impuro é, então, refinado, inicialmente pela exposição ao monóxido de carbono, com o qual ele forma a tetracarbonila de níquel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$:



A tetracarbonila de níquel é um líquido volátil e venenoso que ferve em 43°C e, por isso, pode ser removido das impurezas. O metal níquel é, então, obtido pelo aquecimento da tetracarbonila de níquel pura até cerca de 200°C , temperatura em que ela se decompõe.

O estado de oxidação mais comum do níquel é +2, e a cor verde das soluções dos sais de níquel em água deve-se à presença de íons $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.

Os elementos do Período 4 do bloco d, do titânio ao níquel, são obtidos quimicamente a partir de seus minérios, com a facilidade de redução crescendo da esquerda para a direita da Tabela Periódica. Eles têm muitos usos industriais, particularmente em ligas.

16.4 Grupos 11 e 12

Os elementos próximos do limite do bloco d, à direita, têm orbitais d completos. O grupo 11 contém os metais de *cunhagem* – cobre, prata e ouro – que têm configuração de elétrons de valência $(n-1)d^{10}ns^1$ (Tabela 16.3). O Grupo 12 inclui o zinco, o cádmio e o mercúrio, com configuração de elétrons de valência $(n-1)d^{10}ns^2$. A baixa reatividade dos metais de cunhagem é resultante, em parte, do pequeno poder de blindagem dos elétrons d e, conseqüentemente, à forte atração que o núcleo exerce sobre os elétrons mais externos. Esse efeito aumenta no Período 6 pela contração lantanídica, o que ajuda a explicar a inércia do ouro.

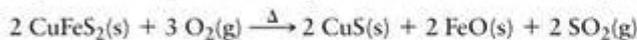
O matiz amarelado dos cuproníqueis é removido por adição de pequenas quantidades de cobalto.

TABELA 16.3 Propriedades dos elementos dos Grupos 11 e 12

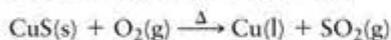
Z	Nome	Símbolo	Configuração dos elétrons de valência	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g·cm ⁻³)
29	cobre	Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	1083	2567	8,93
47	prata	Ag	4d ¹⁰ 5s ¹	962	2212	10,50
79	ouro	Au	5d ¹⁰ 6s ²	1064	2807	19,28
30	zinco	Zn	3d ¹⁰ 4s ²	420	907	7,14
48	cádmio	Cd	4d ¹⁰ 5s ²	321	765	8,65
80	mercúrio	Hg	5d ¹⁰ 6s ²	-39	357	13,55

O cobre, Cu, é suficientemente pouco reativo para ser encontrado na forma nativa, porém a maior parte é produzida a partir dos sulfetos, particularmente o mineral *calcopirita*, CuFeS₂ (Fig. 16.11). O minério, esmagado e moído, é separado do excesso de rochas por um processo chamado de *flotação em espuma*, que explora o fato de que os minérios de sulfetos são molhados pelos óleos, mas não pela água. Nesse processo, o mineral pulverizado é combinado com óleo, água e detergentes (Fig. 16.12). O ar é, então, borbulhado na mistura e o sulfeto mineral recoberto de óleo flutua na superfície juntamente com a espuma. O resíduo indesejado, pobre em cobre, chamado de *ganga*, deposita-se no fundo.

Os processos de extração dos metais de seus minérios são classificados genericamente como *pirometalúrgicos*, quando são usadas altas temperaturas, ou *hidrometalúrgicos*, quando são usadas soluções em água. O cobre é extraído por ambos os métodos. Nos processos pirometalúrgicos de extração do cobre, o minério enriquecido é cozido ao ar:



O CuS é, então, *refinado*, um processo no qual os íons do metal são reduzidos por fusão com outro composto, como o carbono (na forma de coque). Ao mesmo tempo, o enxofre oxida a SO₂. A oxidação se completa pela passagem de ar comprimido que borbulha na mistura de minério, calcáreo e areia:



O cobre produzido é conhecido como *bolhas de cobre* devido à impressão que as bolhas de ar deixam no metal solidificado. No processo hidrometalúrgico de extração do cobre, formam-se íons Cu²⁺ pela ação do ácido sulfúrico sobre os minérios. O metal é obtido pela redução desses íons em solução em água. A redução é eletroquímica ou química, por um



FIGURA 16.11 Três minérios de cobre importantes (da esquerda para a direita): calcopirita, CuFeS₂, malaquita, CuCO₃·Cu(OH)₂, e calcocita, Cu₂S.

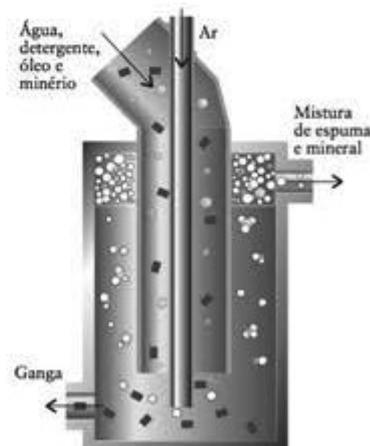
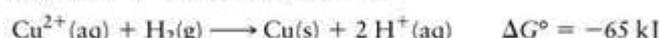


FIGURA 16.12 No processo de flotação em espuma, uma corrente de bolhas (círculos brancos) passa por uma mistura de minério (círculos de cor laranja), rocha (retângulos marrons) e detergente. O minério flutua na espuma das bolhas e é removido na parte superior da câmara. A ganga indesejada é retirada pelo fundo do recipiente.

FIGURA 16.13 Nesta refinaria de cobre em escala industrial, o cobre impuro fundido, produzido pela fusão do minério, é colocado em moldes. Na sequência, o cobre será purificado por eletrólise.



agente redutor barato de potencial padrão de redução mais negativo do que o cobre, como hidrogênio ou ferro (veja a Seção 15.3).



A redução é termodinamicamente favorável porque o potencial padrão do par Cu^{2+}/Cu é positivo ($E^\circ = +0,34 \text{ V}$). Metais com potenciais padrão negativos, como o zinco ($E^\circ = -0,76 \text{ V}$) e o níquel ($E = -0,23 \text{ V}$), não podem ser extraídos por hidrometalurgia.

O cobre impuro obtido nesses processos é refinado eletroquimicamente. Ele é usado como anodo e o cobre puro se deposita no catodo. Os metais raros – em especial, a platina, a prata e o ouro – obtidos como escória do anodo são vendidos para pagar grande parte da eletricidade usada na eletrólise.

As ligas de cobre, como o latão e o bronze, que são mais duros e resistentes à corrosão do que o cobre, são materiais de construção importantes. O cobre sofre corrosão em contato com a umidade do ar, oxigênio e dióxido de carbono:



O produto verde-pálido, chamado de *carbonato básico de cobre*, é responsável pela pátina verde dos objetos de bronze e cobre (Fig. 16.14). A pátina adere à superfície, protege o material e lhe dá uma aparência agradável.

Como todos os metais de cunhagem, o cobre forma compostos com número de oxidação +1. Entretanto, em água, os sais de cobre(I) desproporcionam no metal cobre e íons cobre(II). Este último existe em água na forma dos íons $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^{2+}$, de cor azul-pálido.

O cobre é essencial para o metabolismo dos animais. Nos mamíferos, enzimas de cobre são essenciais para nervos e tecidos conjuntivos saudáveis. Em alguns animais, como o polvo e alguns artrópodes, ele transporta oxigênio pelo sangue, o mesmo papel desempenhado pelo ferro nos mamíferos. Como resultado, o sangue desses animais é verde, e não vermelho.

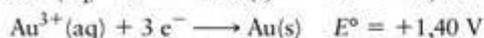
A prata, Ag, é raramente encontrada na forma de metal. A maior parte é obtida como subproduto do refino do cobre e do chumbo, e uma quantidade considerável é reciclada pela indústria fotográfica. Essa quantidade vem diminuindo devido ao crescimento da fotografia digital. A prata tem potencial padrão de redução positivo e, por isso, não reduz $\text{H}^+(\text{aq})$ a hidrogênio. A prata reage facilmente com o enxofre para produzir a familiar camada preta que escurece as bandejas e talheres de prata.

A prata(I) não se desproporciona em solução em água e, na maior parte de seus compostos, tem número de oxidação +1. Com exceção do nitrato de prata e do fluoreto de prata, os sais de prata são, em geral, muito pouco solúveis em água. O nitrato de prata, AgNO_3 , o composto mais importante da prata, é o ponto de partida para a fabricação dos halogenetos de prata para uso em fotografia.

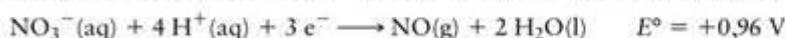


FIGURA 16.14 O cobre sofre corrosão ao ar livre e forma uma camada verde-pálida, muito agradável, de carbonato básico de cobre. Essa pátina, ou incrustação, passiva a superfície.

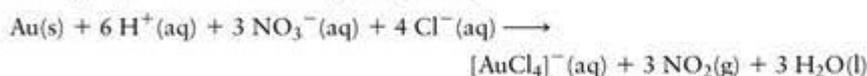
O ouro, Au, é tão inerte que é encontrado quase sempre na natureza na forma de metal. O ouro puro é classificado como ouro de 24 quilates. Suas ligas com a prata e o cobre, que têm diferentes graus de dureza e coloração, são classificadas de acordo com a proporção de ouro que contêm (Fig. 16.15). Por exemplo, o ouro de 10 e 14 quilates contêm, respectivamente, $\frac{10}{24}$ e $\frac{14}{24}$ partes em massa de ouro. O ouro é um metal muito maleável e 1 g de ouro pode ser trabalhado para transformar-se em uma folha que cobre uma área de cerca de 1 m^2 ou puxado em um fio de mais de 2 km de comprimento. A lâmina de ouro dá uma cobertura de proteção muito decorativa, usada em pratos e livros.



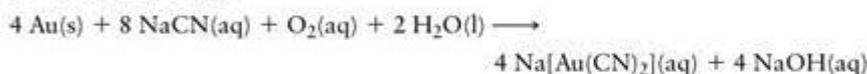
O ouro é tão nobre que não reage mesmo com agentes oxidantes fortes, como o ácido nítrico. Os dois pares do ouro ficam acima do par H^+/H_2 e do par $\text{NO}_3^-, \text{H}^+/\text{NO}, \text{H}_2\text{O}$:



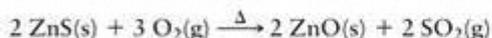
Entretanto, o ouro reage com a água régia, uma mistura de ácido nítrico e clorídrico concentrados, porque forma o íon complexo $[\text{AuCl}_4]^-$:



Embora a constante de equilíbrio para a formação de Au^{3+} a partir do ouro seja muito desfavorável, a reação ocorre porque os íons Au^{3+} formados são imediatamente capturados pelos íons cloreto e removidos do equilíbrio. Um processo muito usado de refino do metal é a reação de ouro com cianeto de sódio, em uma solução aerada em água, para formar o íon complexo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$:

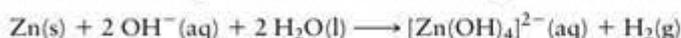


O zinco, Zn, é encontrado principalmente na forma de sulfeto, ZnS , na *esfalerita*, com frequência em associação com minérios de chumbo (veja a Fig. 15.42). O minério é concentrado por flotação em espuma, e o metal é extraído por recozimento e fusão com coque:



O zinco é usado principalmente para a galvanização do ferro. Como o cobre, ele é protegido por um filme duro de carbonato básico, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, formado pelo contato com o ar.

O zinco e o cádmio são metais prateados, reativos e muito semelhantes, mas diferem muito do mercúrio. O zinco é anfotérico (como seu vizinho de grupo principal, o alumínio). Ele reage com ácidos com formação de íons Zn^{2+} e com bases para formar o íon zincato, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$:



Vasilhas galvanizadas não devem, portanto, ser usadas para transportar álcalis. O cádmio, que está abaixo no grupo e tem caráter mais metálico, tem um óxido mais básico.

O zinco e o cádmio têm número de oxidação +2 em todos os seus compostos. O zinco é um elemento essencial para a saúde humana. Ele ocorre em muitas enzimas e participa da expressão do DNA e do crescimento. O zinco só é tóxico em quantidades muito altas. O cádmio, porém, é um veneno letal que perturba o metabolismo pela substituição de outros metais como o zinco e o cálcio, essenciais ao organismo, tornando os ossos mais frágeis e causando desordens renais e pulmonares.

O mercúrio, Hg, ocorre principalmente como HgS no mineral *cinábrio* (veja a Fig. 15.42), do qual é separado por flotação em espuma e recozimento ao ar:



O metal volátil é separado por destilação e condensação. O mercúrio é o único elemento metálico que é líquido na temperatura normal (o gálio e o céscio são líquidos em dias quen-



FIGURA 16.15 A cor do ouro comercial depende de sua composição. Da esquerda para a direita: ouro de 8 quilates, ouro de 14 quilates, ouro branco, ouro de 18 quilates e ouro de 24 quilates. O ouro branco é formado por 6 partes de Au e 18 partes de Ag, em massa.

tes). Ele é líquido em uma grande faixa de temperatura, do ponto de fusão, em -39°C , até o ponto de ebulição, em 357°C , e, por isso, é usado em termômetros, chaves elétricas silenciosas e bombas de alto vácuo.

Como o mercúrio fica acima do hidrogênio na série eletroquímica, ele não é oxidado por íons hidrogênio. Entretanto, ele reage com o ácido nítrico:



Em seus compostos, o mercúrio tem número de oxidação +1 ou +2. Os compostos com número de oxidação +1 são incomuns, porque os cátions de mercúrio(I) são íons diatômicos ligados por covalência, $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$, escrito como Hg_2^{2+} .

Os compostos de mercúrio, particularmente seus compostos orgânicos, são acentuadamente venenosos. O vapor de mercúrio é, também, um veneno insidioso, porque seu efeito é cumulativo. A exposição frequente a baixos níveis de vapor de mercúrio pode provocar o acúmulo de mercúrio no corpo. Os efeitos incluem deficiências das funções neurológicas, perda de audição e outras doenças.

Teste 16.2A Use as energias livres de Gibbs padrão de formação para calcular ΔG° , em 298 K, da reação $\text{CuS}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$. ($\Delta G_f^{\circ}(\text{CuS}, \text{s}) = -49,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.)

[Resposta: $\Delta G^{\circ} = -251,2 \text{ kJ}$]

Teste 16.2B Calcule $E_{\text{célula}}^{\circ}$ de uma célula formada pela reação do metal mercúrio com ácido nítrico para produzir mercúrio(I) e o gás NO.

Os metais dos Grupos 11 e 12 são facilmente reduzidos a partir de seus compostos e têm baixa reatividade, como resultado da pouca blindagem da carga nuclear pelos elétrons d. O cobre é extraído de seus minérios pelos processos pirometalúrgico e hidrometalúrgico.

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Muitos dos elementos do bloco d formam soluções com cores características em água. Por exemplo, o cloreto de cobre(II) sólido é marrom e o brometo de cobre(II) é preto, mas suas soluções em água são azul-claras. A cor azul é devido aos íons cobre(II) hidratados, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, formados quando o sólido se dissolve. Como a fórmula sugere, esses íons hidratados têm composição específica e também têm forma e propriedades definidas. Eles podem ser entendidos como provenientes de uma reação em que as moléculas de água agem como bases de Lewis (doadores de par de elétrons, Seção 11.2) e o íon Cu^{2+} , como ácido de Lewis (receptor de um par de elétrons). Esse tipo de reação ácido-base é característico de muitos cátions dos elementos do bloco d.

O íon hidratado $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ é um exemplo de **complexo**, isto é, uma espécie formada por um átomo ou íon central de metal ao qual se ligam outros íons ou moléculas por ligações coordenadas. Um **composto de coordenação** é um composto eletricamente neutro em que pelo menos um dos íons presentes é um complexo. Entretanto, os termos *composto de coordenação* (o composto total neutro) e *complexo* (um ou mais de um dos íons ou espécies neutras presentes no composto) são muitas vezes usados um pelo outro. Os compostos de coordenação incluem os complexos nos quais o átomo central de metal é eletricamente neutro, como $\text{Ni}(\text{CO})_4$, e os compostos iônicos, como $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Há grande interesse entre os pesquisadores nas estruturas, propriedades e usos dos complexos formados entre os íons de metais d que agem como ácidos de Lewis e uma variedade de bases de Lewis, em parte porque eles participam de muitas reações biológicas. A hemoglobina e a vitamina B12, por exemplo, são complexos – o primeiro, de ferro; o segundo, de cobalto (Quadro 16.1). Os complexos dos metais d são muitas vezes magnéticos e vivamente coloridos e são usados em química para a análise, na dissolução de íons (Seção 12.13), na eletrodeposição de metais e na catálise. Eles são também objeto de pesquisas na conversão de energia solar, na fixação do nitrogênio atmosférico e em novos fármacos.

16.5 Complexos de coordenação

As bases de Lewis, íons ou moléculas, ligadas ao átomo ou íon central de metal, nos complexos de um metal d, são conhecidas como **ligantes**. Um exemplo de ligante iônico é o

A formação de ligações covalentes coordenadas está descrita nas Seções 2.11 e 11.3.

O nome “ligante” vem da palavra latina para “ligar”.

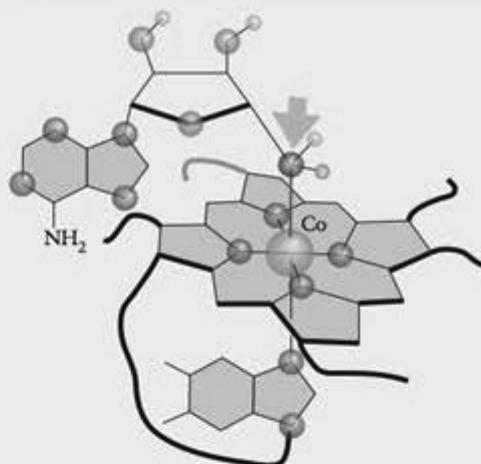
QUADRO 16.1 O que isto tem a ver com... permanecer vivo?

Por que precisamos ingerir metais d

Algumas das enzimas críticas de nossas células são *metaloproteínas*, isto é, grandes moléculas orgânicas formadas por cadeias enoveladas de poli(aminoácidos), que incluem pelo menos um átomo de metal. Essas metaloproteínas têm sido intensamente estudadas pelos bioquímicos porque elas controlam a vida e nos protegem das doenças. Elas são também utilizadas para traçar o caminho das etapas da evolução. Os metais do bloco d formam componentes das membranas, músculos, pele e ossos, catalisam as reações ácido-base e redox, controlam o fluxo de energia e do oxigênio, e executam a fixação do nitrogênio.

A hemoglobina, na qual um átomo de ferro, na forma de um íon Fe(II), está no centro do grupo heme, é a mais familiar das metaloproteínas. Quatro átomos de nitrogênio dos grupos amina do heme servem de ligantes em um arranjo quadrado-planar. Uma molécula de oxigênio atua como o quinto ligante, diretamente no átomo de ferro, e produz uma pirâmide de base quadrada distorcida em torno do átomo de ferro. O monóxido de carbono forma uma ligação muito mais forte com o átomo de ferro do que o oxigênio, daí a sua alta toxicidade: o ligante CO impede que as moléculas de O₂ se liguem ao ferro, e a vítima sufoca.

O cobalto é um metal d necessário ao organismo para evitar a anemia perniciosa e alguns tipos de doenças mentais. Ele é parte essencial de uma coenzima necessária para a atividade da vitamina B₁₂ (também chamada de cobalamina) e dá cor vermelha a essa vitamina. O átomo de cobalto encontra-se em um complexo octaédrico, no qual cinco dos ligantes são átomos de nitrogênio de grupos amina orgânicos. O sexto liga-se por um grupo —CH₂—. A cobalamina é a única biomolécula conhecida que tem ligação metal-carbono. A facilidade com que essa ligação é quebrada e a capacidade



Na cobalamina, vitamina B₁₂, um dos seis ligantes que formam a estrutura octaédrica em torno do íon cobalto é uma molécula orgânica ligada por um átomo de carbono (em vermelho). Essa ligação é fraca e quebra-se facilmente.

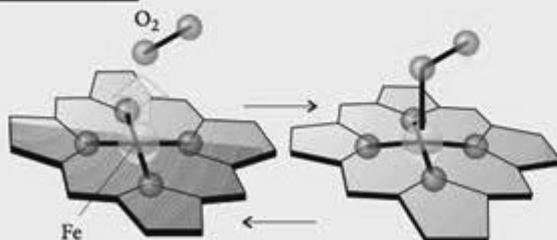
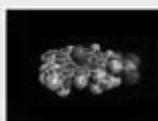
do íon cobalto de mudar de um estado de oxidação para outro são responsáveis pela importância da cobalamina como catalisador biológico.

As enzimas de zinco têm papel importante no metabolismo, que inclui a expressão de nossos genes, a digestão da comida, a estocagem de insulina e a construção do colágeno. Na verdade, o zinco tem tantas funções no nosso organismo que tem sido chamado de “hormônio-mestre”. Sua concentração em nosso organismo é igual à do ferro, mas a concentração intracelular de zinco diminui com o envelhecimento. Já foi sugerido que o envelhecimento é o resultado do declínio da concentração do zinco intracelular. Entretanto, o declínio não pode ser reduzido aumentando a quantidade de zinco da alimentação, porque as concentrações de zinco intracelular são controladas por enzimas, não pela falta de zinco na dieta.

Outros metais d são também vitais para a saúde. O crômio(III), por exemplo, tem um papel importante na regulação do metabolismo da glicose. O cobre(I) é um nutriente essencial para as células saudáveis e é o único ácido de Lewis biologicamente disponível que tem carga +1.

Exercício relacionado: 16.104

Leitura complementar: J. J. R. Fraústo da Silva e R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life* (Oxford: Oxford University Press, 1991). “Biological inorganic chemistry,” Capítulo 27 em P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, and F. Armstrong, *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*, 2010. National Institutes of Health Office of Dietary Supplements, “Dietary Supplement Fact Sheet: Zinc,” <http://ods.od.nih.gov/FactSheets/Zinc.asp>, 2009.



O oxigênio molecular é transportado pelo corpo porque ele se liga ao átomo de ferro(II) do grupo heme da hemoglobina.



Animação
Quadro 16.1

O cátion ferro(II) fica no centro de um complexo quadrado-planar, formado pelos átomos de nitrogênio. Quando o oxigênio forma a quinta ligação, o plano do heme se distorce.

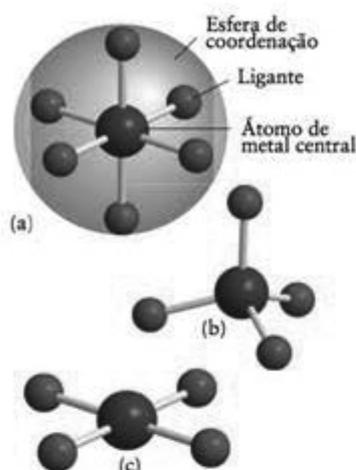


FIGURA 16.16 (a) Quase todos os complexos hexacoordenados são octaédricos. Os complexos tetraacoordenados são (b) tetraédricos ou (c) quadrado-planares.

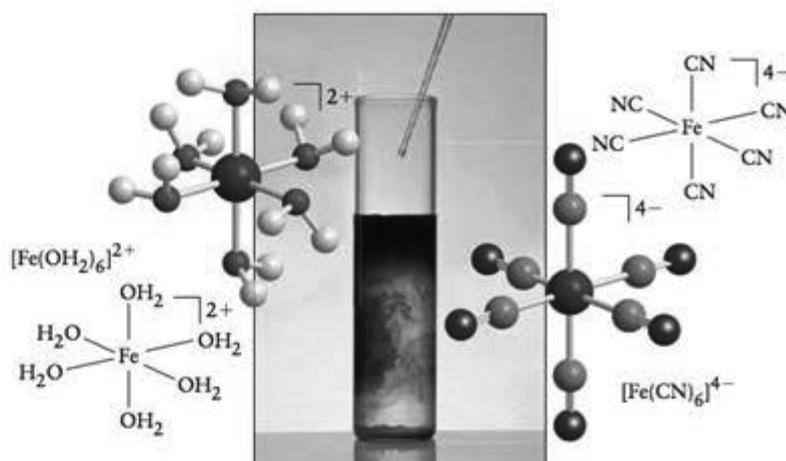
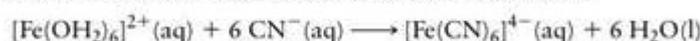


FIGURA 16.17 Quando cianeto de potássio é adicionado a uma solução de sulfato de ferro(II), os íons cianeto substituem os ligantes H_2O do complexo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (à esquerda) e produzem um novo complexo, o íon hexacianoferrato(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (à direita). A cor azul é devido ao composto polimérico chamado de azul da Prússia, que se forma a partir dos íons cianoferrato.

íon cianeto. No íon hexacianoferrato(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, os íons CN^- fornecem os pares de elétrons que formam ligações com o ácido de Lewis Fe^{2+} . No complexo neutro $\text{Ni}(\text{CO})_4$, o átomo de Ni age como ácido de Lewis e os ligantes são moléculas de CO.

Cada ligante, em um complexo, tem pelo menos um par de elétrons livres com o qual ele se liga ao íon ou átomo central por covalência coordenada. Dizemos que os ligantes se coordenam com o metal ao formarem complexos dessa maneira. Na fórmula química de um complexo de coordenação, os ligantes diretamente ligados ao íon central são indicados entre colchetes (com exceção dos complexos neutros). Esses ligantes fazem parte da esfera de coordenação do íon central. O número de pontos aos quais os ligantes se prendem ao átomo central de metal é chamado de número de coordenação do complexo (Fig. 16.16). O número de coordenação é 4, em $\text{Ni}(\text{CO})_4$, e 6, em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Como a água é uma base de Lewis, ela forma complexos com a maior parte dos íons do bloco d em solução. As soluções de íons dos metais d em água são, normalmente, soluções de seus complexos com H_2O : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, por exemplo, é, mais rigorosamente, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Muitos complexos são preparados pela mistura de soluções de íons de um metal d em água com a base de Lewis apropriada (Fig. 16.17). Por exemplo,



Esse é um exemplo de uma reação de substituição, isto é, uma reação em que uma base de Lewis toma o lugar de outra. Aqui, os íons CN^- deslocam as moléculas de H_2O da esfera de coordenação do complexo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Uma substituição menos completa ocorre quando outros íons, como Cl^- , são adicionados a uma solução de ferro(II):



Como a cor dos complexos dos metais d depende das identidades dos ligantes e do metal, mudanças expressivas de cor sempre acompanham as reações de substituição (Fig. 16.18).

Os nomes dos compostos de coordenação podem ser alarmantemente longos, porque a identidade e número de cada tipo de ligante têm de ser incluídos. Na maior parte dos casos, os químicos evitam o problema usando a fórmula química no lugar do nome. Por exemplo, é muito mais fácil fazer referência a $[\text{FeCl}(\text{OH}_2)_5]^{+}$ do que ao íon penta-aquacloridoferro(II), seu nome formal. Entretanto, os nomes são às vezes necessários, e podem ser construídos e interpretados, pelo menos nos casos simples, com as regras fornecidas na Caixa de Ferramentas 16.1. A Tabela 16.4 contém os nomes de ligantes comuns e suas abreviações, usados nas fórmulas dos complexos. As regras foram mudadas recentemente, mas como os nomes antigos ainda são muito usados, fornecemos os dois.

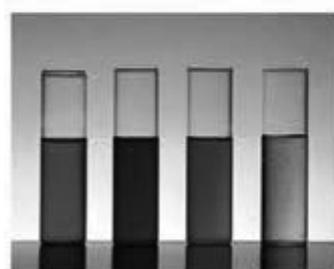


FIGURA 16.18 Alguns dos compostos muito coloridos que resultam quando os complexos se formam. Da esquerda para a direita: soluções em água de $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{OH}_2)_2]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ e $[\text{CuBr}_4]^{2-}$.

Mais informações sobre a nomenclatura de complexos podem ser encontradas em <http://old.iupac.org/publications/books/seriestitles/nomenclature.html>; refira-se ao "Red Book!"

CAIXA DE FERRAMENTAS 16.1
Como dar nome aos complexos de metais d e aos compostos de coordenação
BASE CONCEITUAL

O objetivo da nomenclatura é a brevidade, mas sem ambigüidades. Os complexos dos metais d são identificados pelos nomes e números dos ligantes individuais. Como alguns nomes podem ser muito longos, interpretar os nomes dos compostos de coordenação é como comer um bolo grande: coma-o aos poucos, não tente engoli-lo de uma só vez. As regras são ajustadas periodicamente para que fiquem mais claras e coerentes. As regras usadas aqui estão de acordo com as últimas (2005) recomendações da IUPAC.

PROCEDIMENTO

As regras a seguir são suficientes para os complexos mais comuns. Regras mais elaboradas são necessárias se o complexo contém mais de um átomo de metal. Note que algumas regras aplicam-se aos nomes dos complexos (formalmente, a “entidade de coordenação”) e outras às fórmulas químicas.

A. Como escrever a fórmula

1. Em geral o símbolo químico do átomo central (frequentemente um metal) é escrito primeiro, seguindo-se os símbolos dos ligantes. A coleção completa de símbolos é colocada entre colchetes, com a carga total explicitada por um número sobrescrito à direita.
2. Os símbolos químicos dos ligantes são escritos em ordem alfabética. Quando ligantes diferentes contêm o mesmo elemento, os que são representados por uma única letra (por exemplo, O) têm precedência sobre os representados por duas ou mais letras (por exemplo, OH). Se um ponto particular precisa ser enfatizado, a ordem pode variar. Água, como ligante, deve ser escrita OH₂ para deixar claro que o átomo de O liga-se ao átomo de metal.

Exemplos: $[\text{FeCl}(\text{OH}_2)_5]^+$ $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$

3. Para evitar ambigüidades, o átomo que se liga pode ser sublinhado.

Exemplos: $[\text{Fe}(\underline{\text{NCS}})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$

B. Como nomear o complexo

1. Nomeie primeiro os ligantes e depois o átomo ou íon de metal. O número de oxidação do íon central de metal é representado por algarismos romanos.
2. Os ligantes neutros, como H₂NCH₂CH₂NH₂ (etilenodiamina), guardam o nome da molécula, exceto no caso de H₂O (aqua), NH₃ (amina), CO (carbonil) e NO (nitrosil).
3. Os ligantes aniônicos terminam em -o. Os ânions terminados em -eto (como cloreto) mudam a terminação. Os terminados em ato e ito conservam as terminações.

-eto → ido ato → ato ito → ito

Exemplos: clorido, sulfato e nitrito.

4. Usam-se prefixos gregos para indicar o número de cada tipo de ligantes existentes no íon complexo:

2	3	4	5	6	...
di-	tri-	tetra-	penta-	hexa-	...

Se os ligantes já contêm prefixos gregos (como em etilenodiamina) ou se ele é polidentado (capaz de ligar-se em mais de um sítio de ligação), então os seguintes prefixos são usados:

2	3	4	...
bis-	tris-	tetraquis-	...

5. Os ligantes recebem nome em ordem alfabética, ignorando-se os prefixos gregos que indicam o número deles que está presente

$[\text{FeCl}(\text{OH}_2)_5]^+$ íon pentaquacloridoferro(II)

$[\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_4]^+$ íon tetraaminodicloridocrómio(III)

(Observe que, em alguns casos, a ordem dos ligantes no nome não é a mesma na fórmula.)

6. Se existe ambigüidade na posição em que o átomo está ligado ao metal, adiciona-se o símbolo κE ao nome entre parênteses. E representa o átomo de ligação (e κ é kappa):

$[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ tiocianato(κN)pentaaqua(III)ferro

$[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ tiocianato(κS)pentaaqua(III)ferro

7. Se o complexo tem carga negativa total (um complexo aniônico), o sufixo -ato é adicionado à raiz do nome do metal. Se o símbolo do metal se origina do latim (como listado no Apêndice 2D), então a raiz latina é usada. Por exemplo, o símbolo do ferro é Fe, do latim *ferrum*. Assim, um complexo de ferro aniônico termina com -ferrato seguido pelo número de oxidação do metal em algarismos romanos:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ íon hexacianetoferrato(II)

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ íon tetracianetoniquelato(II)

8. O nome dos compostos de coordenação (diferentemente dos cátions e ânions complexos) é construído como o dos compostos comuns, com o ânion (possivelmente complexo) mencionado antes do cátion (possivelmente complexo):

$\text{NH}_4[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$

aminatricloridoplatinato(II) de amônio

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Br}$

brometo de tetraaminadi-hidroxidocrómio(III)

Esse procedimento está ilustrado no Exemplo 16.1.

EXEMPLO 16.1
Dar nomes aos complexos e compostos de coordenação

(a) Dê um nome ao composto de coordenação $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_3$. (b) Escreva a fórmula do dicloridobis(oxalato)platino(IV) de sódio.

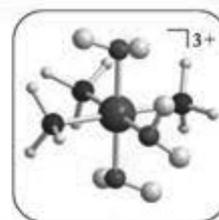
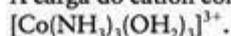
PLANEJE Aplique as regras da Caixa de Ferramentas 16.1.

Continua →

RESOLVA

(a) Existem três íons SO_4^{2-} para cada dois íons complexos.

A carga do cátion complexo deve ser +3:



Todos os ligantes são neutros.

O cobalto está na forma de cobalto(III).

Existem três moléculas de NH_3 (amina) e três moléculas de H_2O (aqua). Amina precede aqua.

O nome do cátion é triaminatriaquacobalto(III) e o nome do composto é sulfato de triaminatriaquacobalto(III).

(b) Dois ligantes Cl^- e dois íons $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ligados a Pt^{4+} .

A carga do complexo é -2.

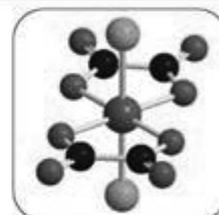
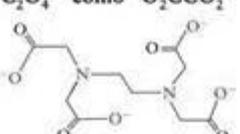


TABELA 16.4 Ligantes comuns

Fórmula*	Nome
Ligantes neutros	
OH_2	aqua
NH_3	amina
NO	nitrosil
CO	carbonil
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	etilenodiamina (en) [†]
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	dietilenotriamina (dien) [‡]
Ligantes aniônicos	
F^-	fluorido
Cl^-	clorido
Br^-	bromido
I^-	iodido
OH^-	hidróxido
O^{2-}	óxido
CN^-	cianeto- κC
CN^-	isocianeto, cianeto- κN
NCS^-	tiocianato- κN
NCS^-	isotiocianato, tiocianato- κS
NO_2^- como QNO^-	nitrito- κO
NO_2^- como NO_2^-	nitro, nitrito- κN
CO_3^{2-} como QCO_2^{2-}	carbonato- κO
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ como $^- \text{O}_2\text{CCO}_2^-$	oxalato (ox) [‡]
	etilenodiaminotetraacetato (edta) [*]
SO_4^{2-} como OSO_3^{2-}	sulfato

*Os átomos que se ligam ao átomo de metal estão sublinhados nos casos ambíguos.

[†]Bidentado (liga-se a dois sítios).

[‡]Tridentado (liga-se a três sítios).

^{*}Hexadentado (liga-se a seis sítios).

Segundo a Tabela 16.4, o símbolo de oxalato é ox; Cl precede ox, o uso de “bis” indica a presença de dois ligantes oxalato; bis é usado em vez de “di” porque oxalato é polidentado (neste caso, bidentado, com dois pontos de ligação).

O ânion complexo é $[\text{PtCl}_2(\text{ox})_2]^{2-}$.

O composto é $\text{Na}_2[\text{PtCl}_2(\text{ox})_2]$.

Teste 16.3A (a) Dê o nome do composto $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH})_2]_2\text{Cl}_2$. (b) Escreva a fórmula do diaquabis(oxalato)cromato(II) de potássio.

[Resposta: (a) cloreto de pentaqua-hidroxidoferro(III); (b) $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{ox})_2]$]

Teste 16.3B (a) Dê o nome do composto $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_3]\text{SO}_4$. (b) Escreva a fórmula do brometo de tetraaminadiaquacrômio(III).

Forma-se um complexo entre um ácido de Lewis (o átomo ou íon de metal) e um certo número de bases de Lewis (os ligantes).

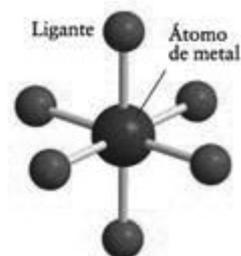
16.6 Formas dos complexos

A riqueza da química de coordenação é aumentada pela variedade de formas que seus complexos podem adotar. Os complexos mais comuns têm número de coordenação 6. Essas espécies têm, quase todas, seus ligantes nos vértices de um octaedro regular, com o íon metálico no centro, e são chamadas de **complexos octaédricos** (1). Um exemplo de complexo octaédrico é o íon hexacianetoferrato(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Os próximos complexos mais comuns têm número de coordenação 4. Existem duas formas típicas com esse número de coordenação. Em um **complexo tetraédrico**, os quatro ligantes localizam-se nos vértices de um tetraedro regular, como no íon tetracloridocobalto(II), $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (2). Um arranjo alternativo, mais frequente no caso de átomos e íons com configuração eletrônica d^8 , como Pt^{2+} e Au^{3+} , tem os ligantes nos vértices de um quadrado, originando os **complexos quadrado-planares** (3).

Muitas outras formas são possíveis para os complexos. As mais simples são as lineares, com número de coordenação 2. Um exemplo é o dimetil-mercúrio(0), $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$ (4), que é um composto tóxico formado pela ação de bactérias em soluções de íons Hg^{2+} em água. Números de coordenação superiores a 12 são encontrados para os membros do bloco f, mas são raros para os do bloco d. Um tipo interessante de composto do bloco d é o ferroceno, (diciclo-pentadienil)-ferro(0), $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (5). O ferroceno é muito propriamente chamado de “composto sanduíche” com os dois ligantes ciclopentadienila sendo o “pão” e o átomo de metal o “recheio”. O nome formal dos compostos sanduíche é **metaloceno**.

São também conhecidos complexos de molibdênio e tungstênio com oito ligantes. Esses complexos têm a forma de antiprismas (6) e de dodecaedros (7). Entretanto, complexos com mais de seis ligantes são raros.



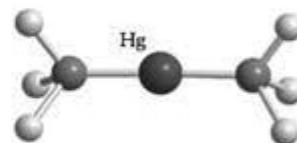
1 Um complexo octaédrico



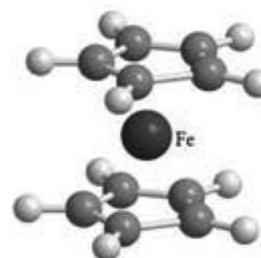
2 Um complexo tetraédrico



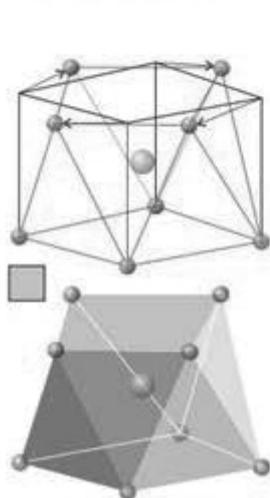
3 Um complexo quadrado-planar



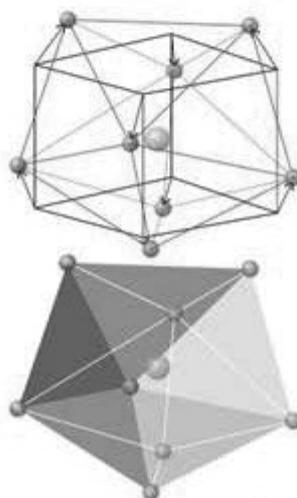
4 Dimetil-mercúrio(0)



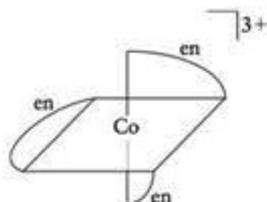
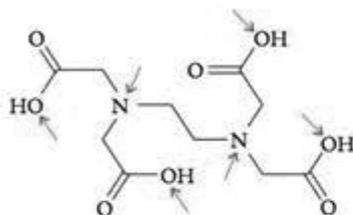
5 Ferroceno, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$



6 Antiprisma quadrado



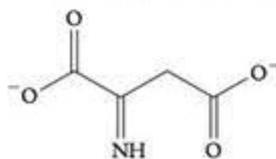
7 Complexo dodecaédrico

8 Etilenodiamina,
 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 9 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 

10 Ácido etilenodiaminotetraacético



11 Um complexo de edta



12 Íon iminodissuccinato

A isomeria é muito importante na química orgânica, e esse tópico será desenvolvido novamente na Seção 18.2.

Alguns ligantes são **polidentados** (“muitos dentes”) e podem ocupar simultaneamente mais de um sítio de ligação. Em cada lado da molécula de dois dentes (isto é, bidentada) de etilenodiamina, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (8), existe um átomo de nitrogênio com um par isolado de elétrons. Esse ligante é amplamente utilizado na química de coordenação e é abreviado como en, como, por exemplo, no tris(etilenodiamina)cobalto(III), $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (9). O átomo de metal em $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ fica no centro dos três ligantes, como se estivesse preso pelas garras das três moléculas. Esse é um exemplo de um **quelato** (a palavra grega para “garra”), isto é, um complexo que contém um ou mais ligantes, que formam um anel de átomos que inclui o átomo central de metal. Existem poucos ligantes hexadentados, mas um exemplo comum é o íon etilenodiaminatetraacetato, edta (o ácido totalmente protonado está em 10 e as setas em vermelho indicam os pontos de ligação). Esse ligante forma complexos com muitos íons de metais, inclusive com Pb^{2+} (11) e, por isso, é usado como antídoto para envenenamento por chumbo.



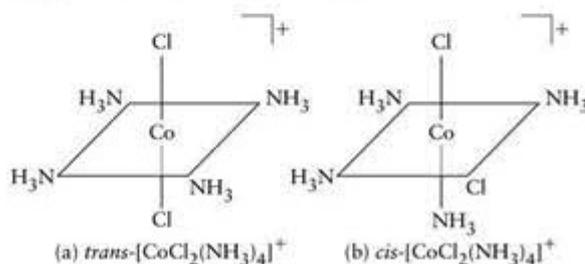
A produção de alguns quelatos libera produtos químicos tóxicos, como cianetos, no ambiente. Entretanto, novos tipos de quelatos que **sequestram** metais do bloco d, ligando-se a eles e removendo-os de solução, podem solucionar alguns dos problemas ambientais mais difíceis. O agente quelante iminodissuccinato (12) pode retirar íons de soluções usadas no desenvolvimento de fotografias e da água potável, e serve como aditivo não tóxico de detergentes. Ele se degrada rapidamente a produtos não tóxicos no ambiente. Outros quelatos ambientalmente aceitáveis aceleram a ação do peróxido de hidrogênio e a combinação deles está substituindo os alvejantes à base de cloro na produção de papel, diminuindo fortemente a liberação de poluentes tóxicos no ambiente.

Os ligantes quelantes são bastante comuns na natureza. Musgos e líquens secretam ligantes quelantes para capturar íons de metais essenciais das rochas sobre as quais eles crescem. A formação de quelatos também é a base da estratégia do corpo na produção da febre quando infectado por uma bactéria. A temperatura alta mata a bactéria pela diminuição de sua capacidade de sintetizar um determinado ligante que é quelante de ferro.

Os complexos com número de coordenação 6 tendem a ser octaédricos. Os complexos de número de coordenação 4 podem ser tetraédricos ou quadrado-planares. Os ligantes polidentados formam quelatos.

16.7 Isômeros

Muitos complexos e compostos de coordenação existem como **isômeros**, isto é, compostos que contêm o mesmo número dos mesmos átomos, mas em arranjos diferentes. Por exemplo, os íons mostrados em (13a) e (13b) diferem somente na posição dos ligantes Cl^- , mas eles são espécies diferentes, porque têm propriedades físicas e químicas diferentes. A isomeria não tem só interesse acadêmico. Por exemplo, só um dos isômeros de algumas drogas anticâncer baseadas em complexos de platina são ativas. O complexo tem de ter a forma adequada para interagir com as moléculas de DNA.



13

A Figura 16.19 resume os tipos de isomeria. As duas maiores classes de isômeros são os **isômeros estruturais**, no qual os átomos estão ligados a vizinhos diferentes, e os **estereoisômeros**, nos quais os átomos estão ligados aos mesmos vizinhos, porém em diferentes arranjos no espaço. Os isômeros estruturais dos compostos de coordenação podem ser subdivididos em isômeros de ionização, de hidratação, de ligação e de coordenação.

Os **isômeros de ionização** diferem pela troca de um ligante por um ânion ou molécula neutra fora da esfera de coordenação. Por exemplo, $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$

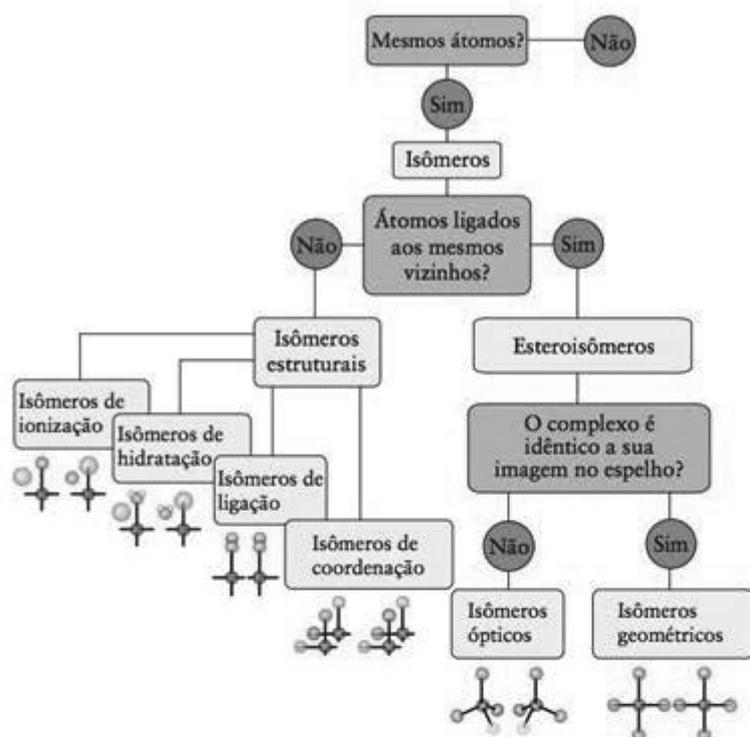


FIGURA 16.19 Vários tipos de isomeria em compostos de coordenação.

são isômeros de ionização, porque o íon Br^- é um ligante do cobalto no primeiro, porém é um ânion acompanhante no último. Os dois compostos podem ser distinguidos por suas propriedades químicas diferentes, porque o íon ligado não está disponível para reações. Assim, a adição de um sal de bário leva à precipitação de sulfato de bário de uma solução de $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$, mas não de uma solução de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$.

Os isômeros de hidratação diferem pela troca entre uma molécula de H_2O e um outro ligante da esfera de coordenação (Fig. 16.20). Por exemplo, o cloreto de cromo(III) hexa-hidratado, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sólido, pode ser um de três compostos $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os isômeros podem, com frequência, ser distinguidos pela estequiometria de reações em que ocorre troca entre o íon e água.

Por exemplo, 2 mols de AgCl podem precipitar de 1 mol de $[\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, porém só 1 mol de $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipita.

Teste 16.4A Quando excesso de nitrato de prata é adicionado a 0,0010 mol de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água, formam-se 0,0010 mol de AgCl . Qual é o isômero presente?

[Resposta: $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]

Teste 16.4B Quando excesso de nitrato de prata é adicionado a 0,0010 mol de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água, formam-se 0,0030 mol de AgCl . Qual é o isômero presente?

Os isômeros de ligação diferem na identidade do átomo usado por um dado ligante para ligar-se ao íon do metal (Fig. 16.21). Os ligantes comuns que apresentam isomeria de ligação são SCN^- versus NCS^- , NO_2^- versus ONO^- e CN^- versus NC^- , em que o átomo que faz a coordenação é escrito em primeiro lugar em cada par. Por exemplo, NO_2^- pode formar $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)]^+$ e $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4(\text{ONO})]^+$. No novo sistema de nomenclatura, o átomo com o qual o ligante se coordena é sublinhado e esses complexos seriam representados como $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4(\underline{\text{NO}}_2)]^+$ e $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4(\underline{\text{NO}}_2)]^+$, respectivamente. O nome usado para especificar o ligante é diferente em cada caso. Por exemplo, nitro (nome moderno: nitrito- κN) significa que a ligação é feita pelo átomo de N; e nitrito (nome moderno: nitrito- κO), que a ligação é feita pelo átomo de O. A Tabela 16.4 mostra os nomes usados para esses ligantes, também chamados de ligantes ambidentados, que podem se ligar por átomos de elementos diferentes.

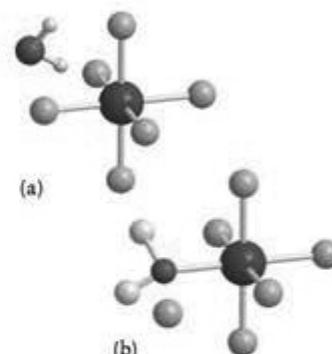
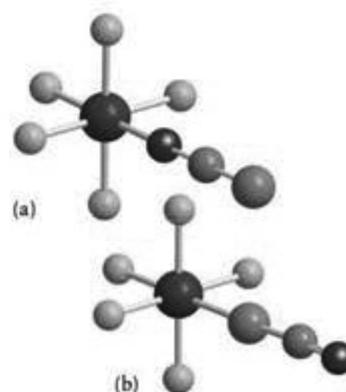


FIGURA 16.20 Isômeros de hidratação. Em (a), a molécula de água faz parte do solvente vizinho. Em (b), a molécula de água faz parte da esfera de coordenação, e um ligante (esfera verde) passa a fazer parte da solução.


 FIGURA 16.21 Isômeros de ligação. Em (a), o ligante (aqui, NCS^-) está ligado pelo átomo de N. Em (b), ele está ligado pelo átomo de S.

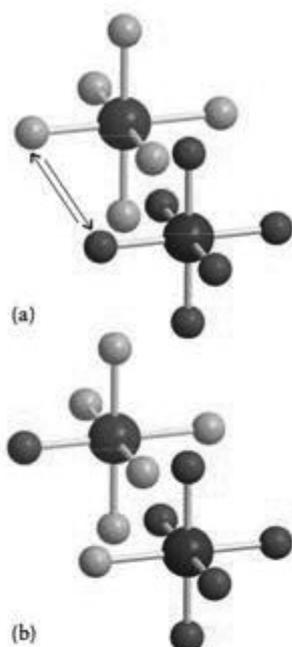


FIGURA 16.22 Os compostos das partes (a) e (b) são isômeros de coordenação. Nesses compostos, um ligante foi trocado entre os complexos catiônico e aniônico.

Os isômeros de coordenação diferem pela troca de um ou mais ligantes entre cátions e ânions complexos (Fig. 16.22). Por exemplo, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ são isômeros de coordenação.

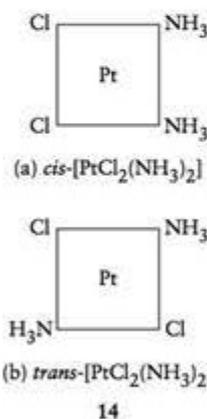
Teste 16.5A Identifique o tipo de isômeros representados por cada um dos seguintes pares: (a) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ e $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$; (b) $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$ e $[\text{CrBr}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4]\text{OH}$.

[Resposta: (a) Coordenação; (b) ionização]

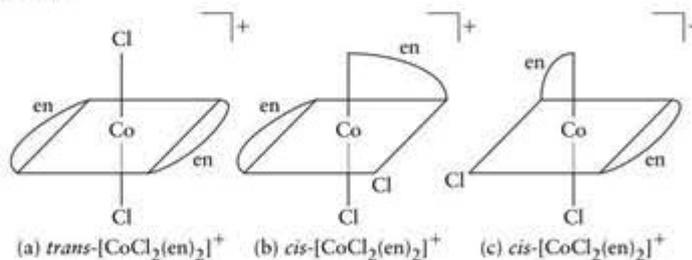
Teste 16.5B Identifique o tipo de isômeros representados por cada um dos seguintes pares: (a) $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ e $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$; (b) $[\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Embora eles sejam construídos com o mesmo número e tipo de átomos, os isômeros estruturais têm fórmulas químicas diferentes, porque as fórmulas mostram como os átomos estão agrupados dentro e fora da esfera de coordenação. Os estereoisômeros, por outro lado, têm a mesma fórmula química, porque seus átomos têm o mesmo padrão nas esferas de coordenação, mas diferem pelo arranjo dos ligantes no espaço. Existem dois tipos de estereoisomeria, a geométrica e a óptica.

Nos isômeros geométricos, os átomos estão ligados aos mesmos vizinhos, mas têm orientação espacial diferente, como em (13a) e (13b): o isômero com os ligantes Cl^- em lados opostos do átomo central é chamado de isômero *trans*, e o isômero com os ligantes no mesmo lado é chamado de isômero *cis*. Pode ocorrer isomeria geométrica nos complexos quadrado-planares e octaédricos, mas não nos complexos tetraédricos, porque nestes qualquer par de vértices é equivalente a qualquer outro par. As propriedades químicas e fisiológicas dos isômeros geométricos podem ser muito diferentes. Por exemplo, *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (14a) é usado na quimioterapia do câncer, mas o *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (14b) é terapeuticamente inativo. Os isômeros ópticos são imagens um do outro e não são superponíveis (Fig. 16.23). A isomeria óptica e a isomeria geométrica podem ocorrer simultaneamente nos complexos octaédricos; como em $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$: o isômero *trans* (15a) é verde e as duas alternativas de isômero *cis* (15b) e (15c), que são isômeros ópticos um do outro, são violetas. Também podem ocorrer isômeros ópticos quando quatro grupos diferentes formam um complexo tetraédrico, mas não quando eles formam um complexo quadrado-planar.



O nome *enantiômero* vem da palavra grega para "ambas as partes".



Um complexo quiral não é idêntico a sua imagem no espelho. Assim, todos os isômeros ópticos são quirais. Dizemos, então, que os isômeros *cis* de $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ são quirais e que um complexo quiral e sua imagem no espelho formam um par de enantiômeros. O isômero *trans* se superpõe a sua imagem no espelho. Complexos com essa propriedade são chamados de aquirais. Os enantiômeros diferem em uma propriedade física: as moléculas quirais exibem atividade óptica, a propriedade de girar o plano de polarização da luz (Quadro 16.2). Na luz comum, o movimento das ondas se faz em direções aleatórias em torno de sua direção de propagação. Na luz plano-polarizada, as ondas permanecem em um único

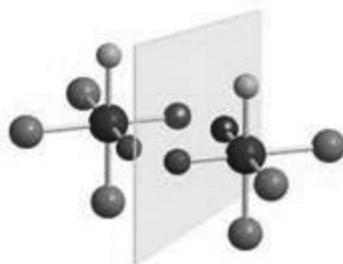


FIGURA 16.23 Isômeros ópticos. Os dois complexos são a imagem um do outro no espelho. Não importa como os complexos girem, eles não se superpõem.

QUADRO 16.2 Como podemos saber... que um complexo é opticamente ativo?

O campo elétrico da luz ordinária oscila em todas as direções perpendiculares à direção de propagação. Na luz plano-polarizada, o campo elétrico da radiação eletromagnética oscila em um único plano. Podemos obter a luz plano-polarizada fazendo passar a luz comum, não polarizada, através de um polarizador, feito com um material que só permite a passagem da luz se o campo elétrico estiver alinhado em uma determinada direção.

Uma substância opticamente ativa, como os compostos quirais, gira o plano de polarização de um feixe de luz por um ângulo que depende da substância, de sua concentração e do comprimento da célula da amostra. A luz polarizada passa através de uma célula de amostra com cerca de 10 cm de passo óptico. Para detectar a quiralidade, uma solução do complexo quiral de concentração conhecida é colocada na célula. Quando a luz emerge no outro lado da célula, o ângulo do plano de polarização girou em relação ao ângulo original. Para determinar o ângulo, faz-se passar a luz através de um analisador que contém outro filtro polarizador. O filtro é girado até que a intensidade da luz que passa pelo polarizador, pela amostra e pelo analisador atinja sua intensidade máxima. O ângulo do plano de polarização corresponde a essa posição de máximo. Se a amostra não é opticamente ativa, o analisador dá a intensidade máxima no ângulo 0°. A amostra é opticamente ativa se o ângulo de rotação é diferente de 0°. O valor real depende da identidade do complexo, de sua con-



Um polarímetro determina a atividade óptica de uma substância ao medir o ângulo de rotação do plano da luz plano-polarizada provocado pela amostra.

centração, do comprimento de onda da luz e do passo óptico da célula de amostra.

A determinação do ângulo de rotação é chamada de *polarimetria*. Em alguns casos, ela pode ajudar o químico a seguir uma reação. Por exemplo, se uma reação destrói a quiralidade de um complexo, então o ângulo de rotação óptica diminui com o tempo, enquanto a concentração do complexo cai.

plano (Fig. 16.24). A luz plano-polarizada pode ser produzida pela passagem da luz comum através de um filtro especial, como o material usado nas lentes polarizadas dos óculos de sol. Um dos enantiômeros de um complexo quiral gira o plano de polarização no sentido horário, e sua imagem no espelho gira o plano pelo mesmo ângulo, porém no sentido contrário. Os complexos aquirais não são opticamente ativos: eles não giram o plano de polarização da luz polarizada.

Alguns complexos são sintetizados em laboratório na forma de misturas racêmicas, isto é, misturas de enantiômeros em proporções iguais. Como os enantiômeros giram o plano de polarização da luz em sentidos opostos, as misturas racêmicas não são opticamente ativas.

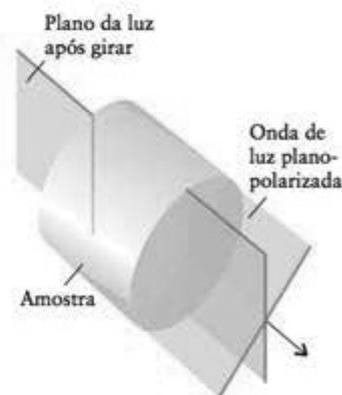
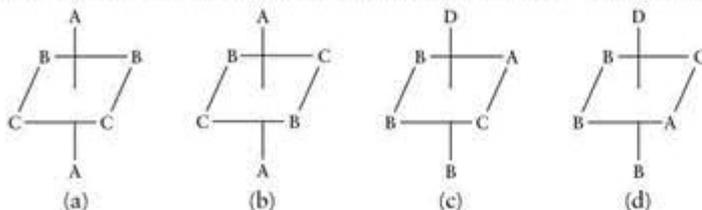


FIGURA 16.24 A luz plano-polarizada é formada pela radiação em que o movimento das ondas ocorre em um único plano (como representado pelo plano à esquerda). Quando luz desse tipo atravessa uma solução que contém uma substância opticamente ativa, o plano de polarização gira de um ângulo característico que depende da concentração do soluto e do passo óptico através da amostra (à direita).

EXEMPLO 16.2

Identificação da isomeria óptica

Quais dentre os seguintes complexos são quirais e formam pares de enantiômeros?



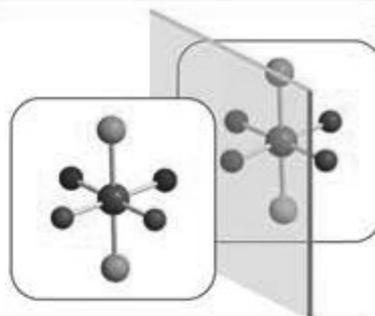
PLANEJE Desenhe a imagem de cada um dos complexos no espelho e gire mentalmente o complexo original. Decida se a rotação faz a molécula original coincidir com a imagem no espelho. Se não, o complexo é quiral. Determine que complexos formam pares de enantiômeros encontrando os pares formados por complexos que não são imagens sobrepostas no espelho um do outro. Se imaginar a estrutura tridimensional é difícil, construa modelos simples de papel dos complexos.

Continua →

RESOLVA A imagem de cada complexo no espelho está à direita de cada par.

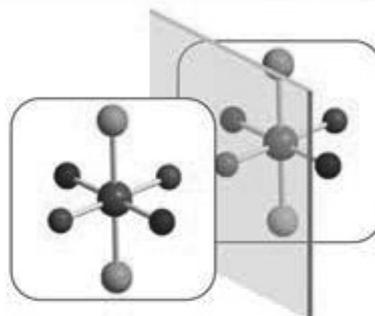
(a) Se girarmos a imagem no espelho em torno do eixo vertical, obteremos uma estrutura idêntica à do complexo original, logo sobreposta a ele.

Não é quiral.



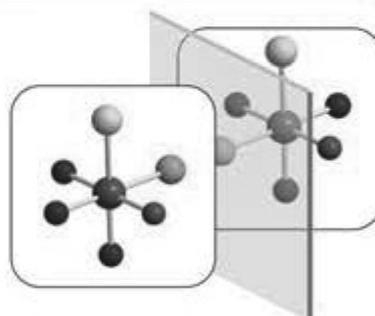
(b) A imagem no espelho se superpõe ao original.

Não é quiral.



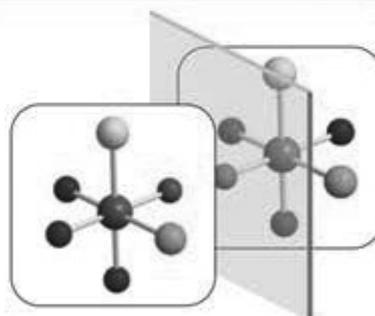
(c) Nenhuma rotação é capaz de fazer o complexo coincidir com sua imagem no espelho.

Quiral.



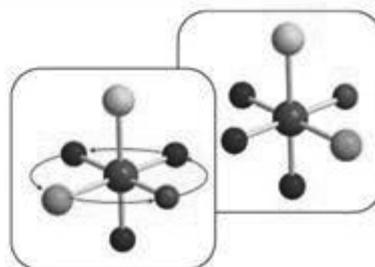
(d) Nenhuma rotação é capaz de fazer o complexo coincidir com sua imagem no espelho.

Quiral.

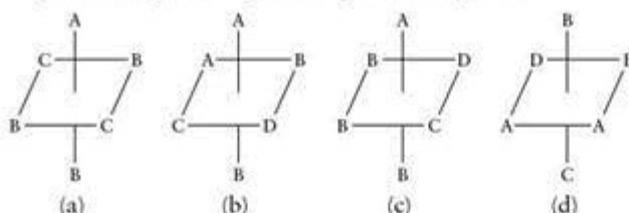


Quando a imagem no espelho de (c) gira 90° em torno do eixo vertical, ela é igual ao complexo (d).

(c) e (d) formam um par de enantiômeros.

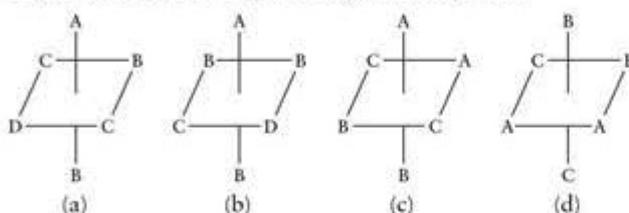


Teste 16.6A Repita o Exemplo 16.2 para os seguintes complexos:



[Resposta: (a) Não é quiral; (c) quiral; (b, d) quiral e par de enantiômeros]

Teste 16.6B Repita o Exemplo 16.2 para os seguintes complexos:



As variedades de isomeria estão resumidas na Fig. 16.19. Os isômeros ópticos giram o plano da luz em sentidos opostos.

ESTRUTURAS ELETRÔNICAS DOS COMPLEXOS

A característica mais notável de muitos complexos de coordenação é que eles são coloridos ou paramagnéticos, ou ambos. De onde vem essas propriedades? Para descobrir, é necessário entender as estruturas eletrônicas dos complexos, os detalhes das ligações e a distribuição de seus elétrons.

Existem duas teorias principais de ligação nos complexos dos metais d. A “teoria do campo cristalino” foi desenvolvida para explicar a cor dos sólidos, particularmente o rubi, que deve sua cor aos íons Cr^{3+} , e depois adaptada para outros complexos. A teoria do campo cristalino é simples de aplicar e permite fazer uso de previsões úteis com muito pouco trabalho. Entretanto, ela não explica todas as propriedades dos complexos. Uma abordagem mais sofisticada, a “teoria do campo ligante” (Seção 16.12), baseia-se na teoria dos orbitais moleculares e dá explicações mais detalhadas.

16.8 Teoria do campo cristalino

A teoria do campo cristalino usa uma visão muito simplificada do ambiente do átomo de metal (ou íon) central: ela supõe que cada ligante pode ser representado por uma carga pontual negativa. Essas cargas negativas representariam os pares de elétrons isolados dos ligantes, dirigidos para o átomo central de metal (Fig. 16.25). Como o átomo de metal que está no centro de um complexo tem, normalmente, carga positiva, ocorre atração com as cargas negativas que representam os ligantes e consequente formação do complexo. Entretanto, em muitos casos ainda existem elétrons d no íon de metal central e as cargas pontuais que representam os ligantes interagem diferentemente, de acordo com o orbital d. A teoria do campo cristalino explora essas diferenças e as usa para explicar as propriedades ópticas e magnéticas do complexo.

Como um exemplo, examinemos um complexo d^1 octaédrico, contendo um íon Ti^{3+} . Em um íon Ti^{3+} livre, os cinco orbitais 3d têm a mesma energia e o elétron d pode ocupar qualquer um deles. Entretanto, quando um íon Ti^{3+} dissolve em água, seis moléculas de H_2O o cercam e formam um complexo $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. As seis cargas pontuais que representam os ligantes ficam em lados opostos do íon de metal central ao longo dos eixos x , y e z . De acordo com a Figura 16.26, podemos ver que três desses orbitais (d_{xy} , d_{yz} e d_{zx}) têm seus lobos dirigidos para uma direção entre as cargas. Esses três orbitais d são chamados de orbitais t_{2g} na teoria do campo cristalino. Os outros dois orbitais (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$),

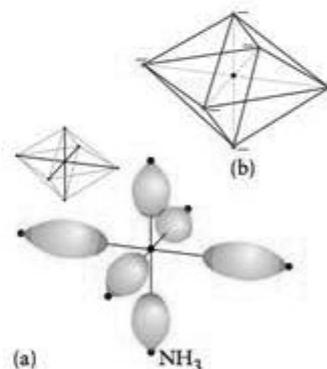
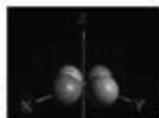


FIGURA 16.25 Na teoria do campo cristalino dos complexos, os pares isolados de elétrons (a) que servem de sítios de bases de Lewis nos ligantes são tratados (b) como cargas pontuais negativas.

As denominações t_{2g} e e_g são derivadas da teoria de grupos, a teoria matemática da simetria. A letra g indica que o orbital não muda de sinal quando partimos de qualquer ponto, passamos pelo núcleo e terminamos no ponto correspondente do outro lado do núcleo.



Animação
16.26

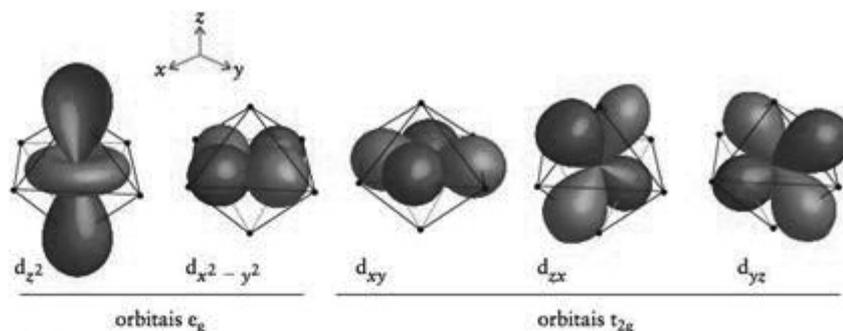


FIGURA 16.26 Em um complexo octaédrico com um átomo ou íon central de metal d , um orbital d_{xy} se dirige para um ponto entre dois ligantes e um elétron que o ocupa tem energia relativamente baixa. O mesmo abaixamento de energia ocorre para os orbitais d_{yz} e d_{zx} . Um orbital d_{z^2} se dirige para dois ligantes e um elétron que o ocupa tem energia relativamente alta. O mesmo aumento de energia ocorre para um elétron $d_{x^2-y^2}$.

têm lobos que apontam diretamente para as cargas pontuais, são chamados de orbitais e_g . Como as cargas pontuais que representam os ligantes repelem os elétrons dos orbitais d , a energia do elétron d aumenta, porém menos se ele ocupa um orbital e_g do que se ocupa um orbital t_{2g} .

Para expressar o fato de que em um complexo octaédrico um elétron tem energias diferentes se ocupa orbitais diferentes, dizemos que os três orbitais t_{2g} têm energia mais baixa do que os dois orbitais e_g . A estabilidade do complexo depende da energia de interação entre o íon central positivo e seus ligantes. Normalmente a diferença de energia dos elétrons nos orbitais t_{2g} e e_g só explica cerca de 10% da energia total de interação entre o íon central e seus ligantes, mas é o fator mais importante na determinação das propriedades ópticas e magnéticas do complexo.

O diagrama de níveis de energia da Figura 16.27 ajuda a resumir essas ideias. A separação das energias entre os dois conjuntos de orbitais é chamada de **desdobramento do campo ligante**, Δ_O (O indica octaedro). Os três orbitais t_{2g} têm energia $\frac{2}{5}\Delta_O$ abaixo da energia média dos orbitais d no complexo, e os dois orbitais e_g têm energia $\frac{3}{5}\Delta_O$ acima da média. Como os orbitais t_{2g} têm a energia menor, podemos prever que, no estado fundamental do complexo $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, o elétron ocupa um deles, de preferência a um dos orbitais e_g , e, então, a configuração de menor energia do elétron no complexo é t_{2g}^1 . Essa configuração do estado fundamental está representada no diagrama de caixas em (16).

O único elétron d do complexo octaédrico $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ pode ser excitado do orbital t_{2g} para um dos orbitais e_g se absorver um fóton de energia Δ_O (Fig. 16.28). Quanto maior for o desdobramento, mais curto o comprimento de onda da radiação eletromagnética absorvida pelo complexo. Portanto, podemos usar o comprimento da radiação eletromagnética absorvida por um complexo para determinar o desdobramento do campo ligante.

FIGURA 16.27 Níveis de energia dos orbitais d em um complexo octaédrico com um desdobramento Δ_O do campo ligante. A linha horizontal no centro à esquerda representa a energia média dos orbitais d no momento da formação do complexo. As linhas à direita mostram a modificação das energias devido à interação diferente com os ligantes. Cada orbital, representado por uma caixa, pode acomodar dois elétrons.

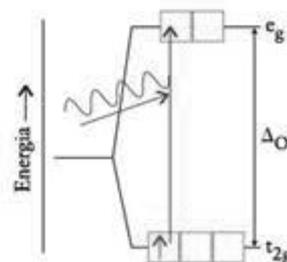
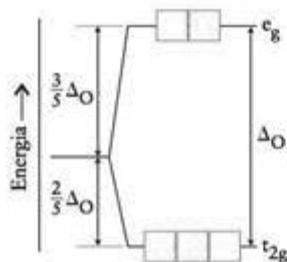


FIGURA 16.28 Quando um complexo é exposto à luz de frequência adequada, um elétron pode ser excitado para um orbital de energia mais alta e um fóton de luz é absorvido.

EXEMPLO 16.3

Determinação do desdobramento do campo ligante

O complexo $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ absorve luz de comprimento de onda 510 nm. Qual é o desdobramento do campo ligante do complexo em quilojoule por mol ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)?

PLANEJE Como a energia do fóton é $h\nu$, em que h é a constante de Planck e ν (ni) é a frequência da radiação, ele pode ser absorvido se $h\nu = \Delta_O$. O comprimento de onda, λ (lambda), da luz está relacionado com a frequência por $\lambda = c/\nu$, em que c é a velocidade da luz (Seção 1.2). Assim, o comprimento de onda da luz absorvida e o desdobramento do campo ligante estão relacionados por

$$\Delta_O = \frac{hc}{\lambda}$$

Para descrever o desdobramento do campo ligante como energia molar multiplique essa expressão pela constante de Avogadro:

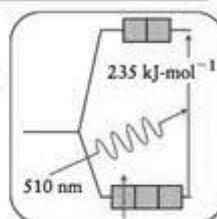
$$\Delta_O = \frac{N_A hc}{\lambda}$$

RESOLVA Como o comprimento de onda absorvido é 510 nm (correspondente a $5,10 \times 10^{-7}$ m), segue-se que o desdobramento do campo ligante é:

$$\text{De } \Delta_O = N_A hc/\lambda,$$

$$\Delta_O = \frac{(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \times (2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})}{5,10 \times 10^{-7} \text{ m}}$$

$$= 2,35 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = 235 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



Teste 16.7A O complexo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ absorve luz de comprimento de onda 700. nm. Qual é o valor (em quilojoules por mol) do desdobramento do campo ligante?

[Resposta: 171 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Teste 16.7B O complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ absorve luz de comprimento de onda 305 nm. Qual é o valor (em quilojoules por mol) do desdobramento do campo ligante?

As energias relativas dos orbitais d são diferentes em complexos de formas diferentes. Por exemplo, em um complexo tetraédrico os três orbitais t_2 apontam mais diretamente para os ligantes do que os orbitais e. Em consequência, em um complexo tetraédrico, os orbitais t_2 têm energia maior do que os orbitais e (Fig. 16.29). O desdobramento do campo ligante, Δ_T (em que T indica tetraédrico), é geralmente menor do que nos complexos octaédricos, em parte porque existem menos ligantes a se repelir.

Ponto para pensar: Em que grupos você acha que os orbitais d estão desdobrados em um completo quadrado-planar?

Nos complexos octaédricos, os orbitais eg (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) têm energia maior do que os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} e d_{zx}). O oposto é verdadeiro para os complexos tetraédricos, nos quais o desdobramento do campo ligante é menor.

16.9 Série espectroquímica

Os diferentes ligantes afetam os orbitais d de um determinado átomo ou íon de metal em graus diferentes e, assim, produzem diferentes desdobramentos do campo ligante. Por exemplo, o desdobramento do campo ligante é muito maior no $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ do que no $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. As energias relativas dos desdobramentos produzidos por um determinado ligante são aproximadamente as mesmas, independentemente da identidade do metal d do complexo. Por isso, os ligantes podem ser arranjados em uma série espectroquímica, de acordo com as grandezas relativas dos desdobramentos de campo ligante que produzem (Fig. 16.30). Os ligantes que aparecem abaixo da linha horizontal da Figura 16.30 provocam um desdobramento pequeno do campo ligante e, por isso, são chamados de ligantes de campo fraco. Os que estão acima

O subscrito g não é usado para identificar os orbitais em um complexo tetraédrico porque não há centro de simetria.

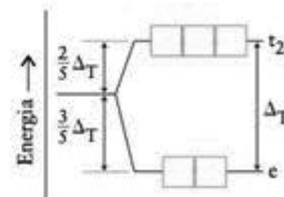


FIGURA 16.29 Níveis de energia dos orbitais d em um complexo tetraédrico com o desdobramento de campo ligante Δ_T . Cada caixa (isto é, orbital) pode acomodar dois elétrons.

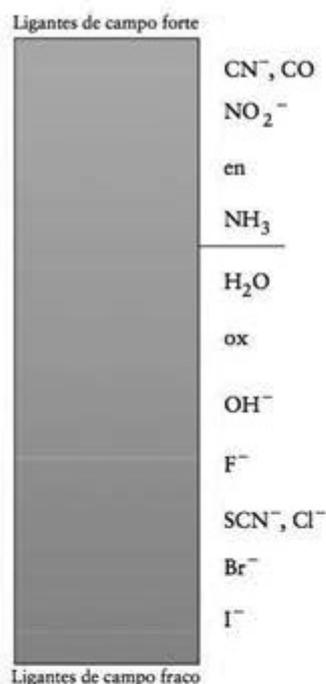
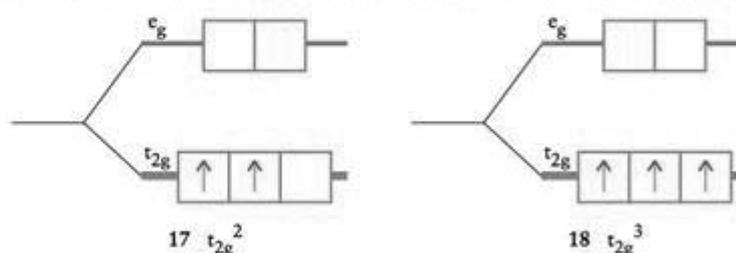


FIGURA 16.30 Série espectroquímica. Os ligantes de campo forte dão origem a grandes desdobramentos entre os orbitais t e os orbitais e , enquanto os ligantes de campo fraco dão origem somente a pequenos desdobramentos. A linha horizontal marca a fronteira aproximada entre as duas classes de ligantes. A mudança de cor representa o aumento da energia da luz absorvida quando a energia do campo aumenta.

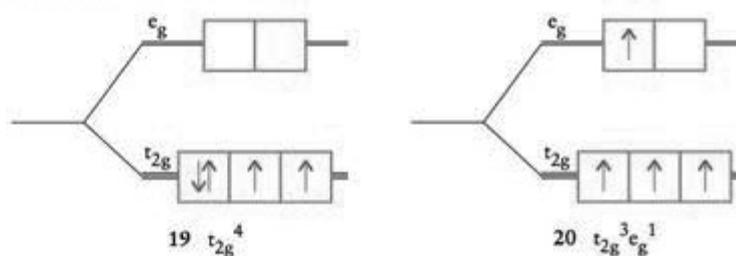
da linha horizontal produzem um desdobramento maior do campo ligante e são chamados de **ligantes de campo forte**. O íon CN^- é, portanto, conhecido como um ligante de campo forte, enquanto a molécula H_2O é descrita como um ligante de campo fraco.

O conhecimento das energias relativas dos ligantes permite controlar a cor de um íon complexo e, como veremos na Seção 16.11, o magnetismo também. A substituição de um ligante por outro nos dá um controle químico sobre a cor. De modo semelhante, a substituição de ligantes de campo fraco por ligantes de campo forte (ou vice-versa) age como uma chave química para ligar e desligar o paramagnetismo. A ideia central é que o desdobramento do campo ligante afeta a configuração do complexo. Em um átomo isolado de metal, os cinco orbitais d têm a mesma energia. Os elétrons devem, portanto, ocupar cada orbital separadamente (regra de Hund, Seção 1.13), até que os cinco elétrons estejam acomodados. Quando, porém, um átomo é parte de um complexo, temos de considerar as diferenças de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g , porque a ordem de preenchimento dos orbitais depende dessa diferença.

Examinemos, primeiramente, o átomo ou íon de metal do centro de um complexo octaédrico. As energias dos orbitais d são desdobradas pelos ligantes, como pode-se ver na Figura 16.27. Os três orbitais t_{2g} têm a mesma energia e ficam abaixo dos dois orbitais e_g . O único elétron de um complexo d^1 ocupa um dos orbitais t_{2g} e a configuração do estado fundamental é t_{2g}^1 (veja 16). Os dois elétrons de um complexo d^2 ocupam orbitais t_{2g} separados e dão origem à configuração t_{2g}^2 (17). Do mesmo modo, um complexo d^3 deve ter a configuração de estado fundamental t_{2g}^3 (18). De acordo com a regra de Hund, esses elétrons devem ter spins paralelos, porque esse arranjo corresponde à energia mais baixa.



Um complexo octaédrico d^4 apresenta um problema. O quarto elétron pode entrar em um orbital t_{2g} , resultando na configuração t_{2g}^4 . Entretanto, para isso, ele deveria entrar em um orbital que já está semipreenchido e enfrentaria a forte repulsão do elétron já instalado (19). Para evitar essa repulsão, ele poderia ocupar um orbital e_g vazio, dando a configuração $t_{2g}^3 e_g^1$ (20), mas agora enfrentaria a forte repulsão dos ligantes. A configuração de menor energia dentre essas duas depende dos ligantes presentes. Se Δ_o é grande (como no caso dos ligantes de campo forte), a diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g é grande e a configuração t_{2g}^4 terá energia menor do que a configuração $t_{2g}^3 e_g^1$. Se Δ_o é pequeno (como no caso dos ligantes de campo fraco), $t_{2g}^3 e_g^1$ será a configuração de menor energia e será adotada pelo complexo.



Uma nota em boa prática: Note que uma configuração com um único elétron em um orbital é escrita com um sobrescrito 1, como em $t_{2g}^3 e_g^1$, não $t_{2g}^3 e_g$.

Predição da configuração eletrônica de um complexo

Prediga a configuração eletrônica de um complexo octaédrico d^5 com (a) ligantes de campo forte e (b) ligantes de campo fraco, dando, em cada caso, o número de elétrons desemparelhados.

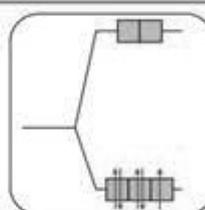
Antecipe (a) No caso dos ligantes de campo forte, os níveis de energia estão muito separados e devemos esperar que os elétrons se emparelhem nos orbitais de energia mais baixa, resultando em menos elétrons desemparelhados. (b) No caso dos ligantes de campo fraco, os níveis de energia estão mais próximos, logo devemos esperar que os elétrons ocupem todos os orbitais vazios, resultando no número máximo de elétrons desemparelhados.

PLANEJE Adicione elétrons aos orbitais de acordo com o princípio da construção, para obter a configuração de menor energia.

RESOLVA

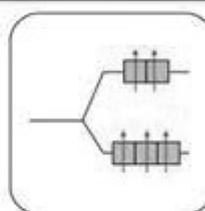
(a) Como Δ_O é grande, todos os cinco elétrons entram em orbitais t_{2g} e quatro elétrons devem se emparelhar.

t_{2g}^5 ; 1 elétron desemparelhado



(b) Como Δ_O é pequeno, os cinco elétrons ocupam todos os cinco orbitais sem emparelhamento.

$t_{2g}^3 e_g^2$; 5 elétrons desemparelhados



Avalie Como esperado, o número de elétrons desemparelhados é maior para ligantes de campo fraco do que para ligantes de campo forte.

Teste 16.8A Prediga as configurações eletrônicas e o número de elétrons desemparelhados de um complexo octaédrico d^n com (a) ligantes de campo forte e (b) ligantes de campo fraco.

[Resposta: (a) t_{2g}^6 , 0; (b) $t_{2g}^4 e_g^2$, 4]

Teste 16.8B Prediga as configurações eletrônicas e o número de elétrons desemparelhados de um complexo octaédrico d^n com (a) ligantes de campo forte e (b) ligantes de campo fraco.

A Tabela 16.5 lista as configurações dos complexos octaédricos de d^1 até d^{10} , incluindo as configurações alternativas para os complexos octaédricos de d^4 a d^7 . Um complexo d^n com

TABELA 16.5 Configuração eletrônica dos complexos d^n

Número de elétrons d	Configuração		
	Complexos octaédricos		Complexos tetraédricos
d^1		t_{2g}^1	e^1
d^2		t_{2g}^2	e^2
d^3		t_{2g}^3	$e^2 t_2^1$
d^4	Spin baixo	Spin alto	$e^2 t_2^2$
	t_{2g}^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$e^2 t_2^3$
d^5	t_{2g}^5	$t_{2g}^4 e_g^2$	$e^3 t_2^3$
d^6	t_{2g}^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$e^4 t_2^3$
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$e^4 t_2^4$
d^8		$t_{2g}^6 e_g^2$	$e^4 t_2^5$
d^9		$t_{2g}^6 e_g^3$	$e^4 t_2^6$
d^{10}		$t_{2g}^6 e_g^4$	$e^4 t_2^6$



FIGURA 16.31 Em uma roda das cores, a cor da luz absorvida é a oposta da cor percebida. Por exemplo, um complexo que absorve luz laranja parece azul ao olho.



FIGURA 16.32 Como $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ absorve a luz amarelo-esverdeada (de comprimentos de onda próximos a 510 nm), ele parece violeta sob a luz branca.

o número máximo de elétrons desemparelhados é chamado de **complexo de spin alto**. Espera-se complexos de spin alto para os ligantes de campo fraco porque os elétrons podem ocupar facilmente os orbitais t_{2g} e e_g , e, assim, o maior número de elétrons têm spins paralelos. Um complexo d^n com o número mínimo de elétrons desemparelhados é chamado de **complexo de spin baixo**. Podemos esperar um complexo de spin baixo quando os ligantes são de campo forte, porque os elétrons entram nos orbitais t_{2g} até completá-los totalmente, ainda que tenham de emparelhar seus spins. Podemos prever quando um complexo octaédrico será de spin alto ou de spin baixo verificando a posição dos ligantes na série espectroquímica. Se eles são ligantes de campo forte, espera-se complexos de spin baixo e, se eles são de campo fraco, complexos de spin alto.

Os complexos tetraédricos são quase sempre de spin alto. Vimos que os desdobramentos de campo ligante são menores para os complexos tetraédricos do que para os complexos octaédricos. Assim, ainda que os ligantes sejam classificados como ligantes de campo forte para complexos octaédricos, o desdobramento é tão pequeno no complexo tetraédrico correspondente que os orbitais t_2 são energeticamente acessíveis.

As configurações eletrônicas dos átomos ou íons de metal do bloco d em complexos são obtidas pela aplicação do princípio da construção aos orbitais d, levando em conta a energia do desdobramento do campo ligante. A série espectroquímica resume as energias relativas dos desdobramentos do campo ligante.

16.10 Cores dos complexos

A luz branca é uma mistura de todos os comprimentos de onda da radiação eletromagnética entre cerca de 400 nm (violeta) e cerca de 800 nm (vermelho). Quando alguns desses comprimentos de onda são removidos do feixe de luz branca pela passagem da luz através de uma amostra, a luz que passa não é mais branca a olho nu. Por exemplo, se a luz vermelha é retirada da luz branca por absorção, a luz que resta é de cor verde. Se a luz verde é removida, a luz que aparece é vermelha. Dizemos que as luzes vermelha e verde são **cores complementares** – a cor que permanece depois que a outra é removida (Fig. 16.31).

Pode-se ver na roda das cores que se uma substância parece azul (como no caso da solução de sulfato de cobre(II), por exemplo), é porque ela está absorvendo a luz laranja (580–620 nm). Igualmente, se conhecemos o comprimento de onda (λ , portanto a cor) da luz absorvida pela substância, então podemos prever a cor da substância pela cor complementar na roda das cores. Como o $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ absorve luz em 510 nm, que é a luz amarelo-esverdeada, o complexo aparece violeta (Fig. 16.32).

Como os ligantes de campo fraco levam a pequenos desdobramentos, os complexos que eles formam absorvem radiação de baixa energia e alto comprimento de onda. As radiações de alto comprimento de onda correspondem à luz vermelha e, por isso, esses complexos têm cores próximas do verde. Como os ligantes de campo forte levam a grandes desdobramentos, os complexos que eles formam absorvem radiação de alta energia e baixo comprimento de onda que corresponde ao violeta, no final do espectro visível. Espera-se que esses complexos tenham cores próximas do laranja e do amarelo (Fig. 16.33).



FIGURA 16.33 Efeito da mudança de ligantes com diferentes forças de campo na cor de complexos octaédricos de cobalto(III) em solução em água.

As cores que descrevemos têm origem nas transições d-d, nas quais um elétron é excitado de um orbital d para outro orbital d. Nos complexos octaédricos, a excitação é de um orbital t_{2g} para um orbital e_g . Em um complexo tetraédrico, a excitação é de um orbital e para um orbital t_2 , porque a ordem das energias dos orbitais se inverte. Entretanto, existe outro tipo de transição, chamado de transição de transferência de carga, na qual um elétron é excitado do ligante para o átomo de metal ou vice-versa. As transições de transferência de carga são, com frequência, muito intensas e são a causa mais comum das cores dos complexos de metais d, como na transição responsável pela cor púrpura intensa dos íons permanganato, MnO_4^- (Fig. 16.34).

Nos complexos, as transições entre os orbitais d ou entre os ligantes e o átomo de metal dão origem à cor; os comprimentos de onda podem ser correlacionados com a magnitude do desdobramento do campo ligante.



FIGURA 16.34 Em uma transição de transferência de carga do ligante para o metal, um elétron energeticamente excitado migra do ligante para o íon de metal central. Esse tipo de transição é responsável pela cor púrpura intensa do íon permanganato, MnO_4^- .

16.11 Propriedades magnéticas dos complexos

Como vimos no Quadro 3.2, uma substância com elétrons desemparelhados é paramagnética e é atraída por um campo magnético. Uma substância sem elétrons desemparelhados é diamagnética e é empurrada para fora do campo magnético. Muitos complexos de metais d têm elétrons d desemparelhados e, portanto, são paramagnéticos. Acabamos de ver que os complexos d^n de spin alto têm mais elétrons desemparelhados do que os complexos d^n de spin baixo. O complexo de spin alto é, portanto, mais fortemente paramagnético e é atraído mais fortemente pelo campo magnético. Para ser de spin alto ou baixo, um complexo depende dos ligantes presentes. Os ligantes de campo forte criam uma grande diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g de um complexo octaédrico (Fig. 16.35). Seus complexos de d^4 a d^7 , conseqüentemente, tendem a ser de spin baixo e diamagnéticos ou só fracamente paramagnéticos. Os ligantes de campo fraco criam uma pequena diferença de energia e, assim, os elétrons preenchem os orbitais de energia mais alta antes de se emparelhar nos orbitais de mais baixa energia. Seus complexos de d^4 a d^7 , conseqüentemente, tendem a ser de spin alto e fortemente paramagnéticos.

EXEMPLO 16.5

Determinação das propriedades magnéticas de um complexo

Compare as propriedades magnéticas do $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ com as do $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Antecipe Como H_2O é um ligante de campo fraco, devemos esperar o número máximo de elétrons desemparelhados, logo o complexo deve ter spin alto e ser paramagnético. O íon CN^- é de campo forte, logo seus complexos devem ter spin baixo e serem diamagnéticos.

PLANEJE Para prever as propriedades magnéticas de um complexo, precisamos saber o número de elétrons do átomo ou íon central e a posição dos ligantes na série espectroquímica. Decida, pela posição na série espectroquímica, se os ligantes são de campo forte ou de campo fraco. Determine, então, se os complexos são de spin alto ou baixo.

RESOLVA

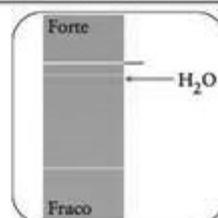
(a) Determine o número de elétrons d.

O íon Fe^{2+} é um íon d^6 .

7	8	9	10
Mn	Fe	Co	Ni
	$3d^6 4s^2$		
Tc	Ru	Rh	

Classifique a força do ligante

H_2O é um ligante de campo fraco.



Continua →

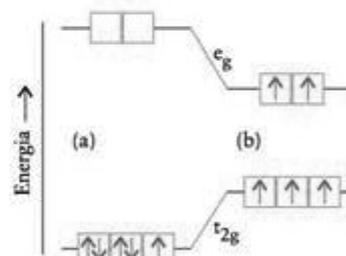
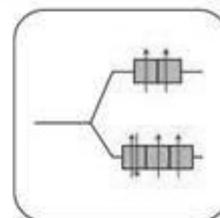


FIGURA 16.35 (a) Um ligante de campo forte provavelmente dará origem a um complexo de spin baixo (nesse caso, a configuração é a do Fe^{3+}). (b) A substituição por ligantes de campo fraco provavelmente dará origem a um complexo de spin alto.

Para um ligante de campo fraco prediga uma configuração de spin alto $t_{2g}^4 e_g^2$.

$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ terá 4 elétrons desemparelhados, portanto, é paramagnético.

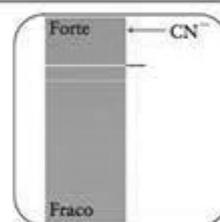


(b) Determine o número de elétrons d.

Fe^{2+} é um íon d^6 .

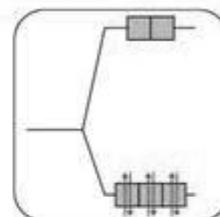
Classifique a força do ligante

CN^- é um ligante de campo forte.



Para um ligante de campo forte prediga uma configuração de spin baixo t_{2g}^6 .

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ não terá elétrons desemparelhados, portanto é diamagnético.



Avalie Como esperado, o complexo aqua é paramagnético, e o complexo cianeto, diamagnético.

Teste 16.9A Que mudança podemos esperar no campo magnético quando os ligantes NO_2^- de um complexo octaédrico são substituídos por ligantes Cl^- se o complexo é (a) d^6 ou (b) d^3 ?

[Resposta: (a) O complexo torna-se paramagnético; (b) não há mudança nas propriedades magnéticas.]

Teste 16.9B Compare as propriedades magnéticas do $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ com as do $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.

As propriedades magnéticas de um complexo dependem da grandeza do desdobramento do campo ligante. Ligantes de campo forte tendem a formar complexos de spin baixo e a ser fracamente paramagnéticos, e os ligantes de campo fraco tendem a formar complexos de spin alto e a ser fortemente paramagnéticos.

16.12 Teoria do campo ligante

A teoria do campo cristalino baseia-se em um modelo de ligação muito simples. Por exemplo, os ligantes não são cargas pontuais. Eles são moléculas ou íons. A teoria deixa, também, muitas perguntas sem resposta. Por que, por exemplo, uma molécula eletricamente neutra como o CO é um ligante de campo forte, mas um íon com carga negativa como o Cl^- é um ligante de campo fraco?

Para melhorar o modelo das ligações nos complexos, os químicos retomaram a teoria geral de ligação – a teoria dos orbitais moleculares (Seção 3.9). A **teoria do campo ligante** descreve as ligações nos complexos em termos de orbitais moleculares construídos com os orbitais d do átomo de metal e os orbitais dos ligantes. Ao contrário da teoria do campo cristalino, que utiliza cargas pontuais para modelar o complexo, a teoria do campo ligante utiliza, mais realisticamente, ligações covalentes entre os ligantes e o átomo ou íon central de metal. Como veremos, muito do trabalho que desenvolvemos na descrição da teoria do campo cristalino pode ser transferido para a teoria do campo ligante. A grande diferença está na origem do desdobramento do campo ligante.

Para descrever a estrutura eletrônica de um complexo, primeiramente construímos os orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos disponíveis no complexo, exatamente como faríamos para uma molécula. Imagine um complexo octaédrico de um metal d do Período 4, como o ferro, o cobalto ou o cobre. Temos que levar em conta os orbitais 4s, 4p e 3d do íon central de metal, porque todos esses orbitais têm energias semelhantes. Para simplificar a discussão, usaremos somente um orbital de cada um dos ligantes. Por exemplo, para um ligante Cl^- , usaremos o orbital 3p do Cl dirigido para o metal; para um ligante NH_3 , usaremos o orbital sp^3 do par isolado do nitrogênio. Os seis orbitais ligantes do complexo octaédrico são representados pelos lobos em forma de lágrima da Figura 16.36. Os orbitais têm simetria cilíndrica em relação ao eixo metal-ligante e, assim, eles estão preparados para formar orbitais σ .

Existem nove orbitais no átomo de metal e seis nos ligantes, somando 15 ao todo. Como veremos adiante, podemos esperar que existam 15 orbitais moleculares, seis ligantes, seis antiligantes e três não ligantes. As energias desses orbitais estão na Figura 16.37, juntamente com os nomes que lhes são comumente atribuídos. Observe na Figura 16.37 que os orbitais t_{2g} do metal não têm companheiros nos ligantes. Não existem orbitais nos ligantes que combinem com eles. Assim, esses três orbitais são os orbitais não ligantes no complexo e os orbitais e_g são antiligantes.

Vamos, agora, proceder exatamente como fizemos na discussão das moléculas diatômicas (Seção 3.10). Usamos o princípio da construção para obter a configuração eletrônica do estado fundamental. Primeiramente, precisamos contar os elétrons disponíveis. Em um complexo d^n , existem n elétrons fornecidos pelo metal e cada orbital ligante contribui com dois elétrons. Assim, 12 elétrons são fornecidos pelos ligantes, dando $12 + n$ elétrons no total. Os primeiros 12 elétrons preenchem os seis orbitais ligantes. Isso deixa n elétrons para serem acomodados nos orbitais não ligantes e antiligantes. Nesse ponto, é necessário observar que os próximos orbitais disponíveis (os que foram colocados dentro da moldura escura mais alta da Fig. 16.37), seguem exatamente no mesmo padrão que vimos na teoria do campo cristalino. A única diferença é que, na teoria do campo ligante, reconhecemos os orbitais t_{2g} como orbitais não ligantes e os orbitais e_g como antiligantes entre o metal e os ligantes. Isto é, o desdobramento do campo ligante pode ser reconhecido como a energia de separação entre os orbitais não ligantes e antiligantes. Os quatro orbitais restantes são antiligantes de alta energia, ordinariamente inacessíveis aos elétrons.

A partir desse ponto, a análise é a mesma usada na teoria do campo cristalino. A ordem de preenchimento desses dois conjuntos de orbitais segue exatamente o mesmo raciocínio de antes e, da mesma forma, a discussão das propriedades ópticas e magnéticas. Se o desdobramento do campo ligante for grande, os orbitais t_{2g} serão ocupados primeiramente e espera-se um complexo de spin baixo. Se o desdobramento do campo ligante for pequeno, os orbitais e_g serão ocupados antes do emparelhamento nos orbitais t_{2g} , e espera-se um complexo de spin alto.

Embora a teoria do campo ligante coloque a discussão dos orbitais moleculares em uma base mais firme, ela ainda não explicou todas as peculiaridades da teoria do campo cristalino. Em particular, por que CO é um ligante de campo forte? Por que Cl^- é um ligante de campo fraco, a despeito da carga negativa?

Temos de desenvolver mais ainda o modelo, levando em conta os efeitos dos outros orbitais dos ligantes. Quando construímos os orbitais moleculares, consideramos apenas os orbitais dos ligantes que apontam diretamente para o átomo central do metal. Os ligantes têm, também, orbitais perpendiculares ao eixo da ligação metal-ligante, que poderiam formar orbitais π ligantes e antiligantes. Como se vê na Figura 16.38, um orbital p do ligante, perpendicular ao eixo de ligação metal-ligante, pode se superpor a um dos orbitais t_{2g} para produzir dois novos orbitais moleculares, um ligante e um antiligante. A combinação ligante resultante tem energia menor do que a dos orbitais t_{2g} originais. A combinação antiligante tem energia mais alta.

Agora, contamos o número de elétrons a acomodar. Se o ligante é Cl^- , o orbital 3p do Cl que foi usado para construir o orbital π metal-ligante está completo. Ele fornece, então, dois elétrons, que ocupam a combinação ligante da ligação metal-ligante, como na Figura 16.38a, por exemplo. Os n elétrons d fornecidos pelo metal devem ocupar a combinação antiligante da ligação metal-ligante. Como esse orbital molecular tem energia maior do que a dos orbitais t_{2g} , o desdobramento do campo ligante é diminuído pela ligação π . Podemos ver, agora, por que Cl^- é um ligante de campo fraco, apesar da carga negativa.

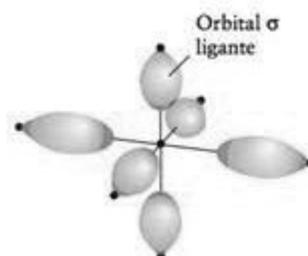


FIGURA 16.36 Os objetos em forma de lágrima são representações dos orbitais atômicos ligantes que são usados para construir os orbitais moleculares na teoria do campo ligante. Eles podem representar orbitais s ou p dos ligantes, ou híbridos dos dois.

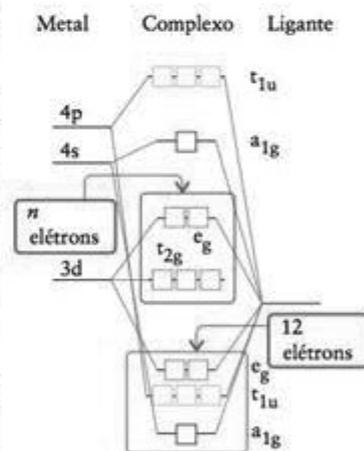


FIGURA 16.37 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares de um complexo octaédrico. Os 12 elétrons fornecidos pelos ligantes preenchem os seis orbitais de menor energia, que são todos orbitais ligantes. Os n elétrons fornecidos pelo átomo ou íon de metal d são acomodados nos orbitais dentro da moldura mais alta. O desdobramento do campo ligante é a energia de separação entre os orbitais não ligantes (t_{2g}) e antiligantes (e_g) da caixa.

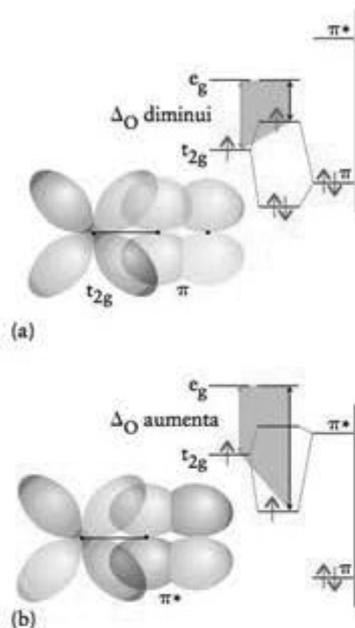


FIGURA 16.38 Efeito da ligação π sobre o desdobramento do campo ligante. (a) Nesse caso, o orbital antiligante π^* do ligante ou tem energia alta demais para participar da ligação ou está ausente (como ocorre no caso de um ligante monoatômico como Cl^-). (b) Nesse caso, o orbital antiligante π^* do ligante combina em energia com o orbital do metal e formam-se as combinações ligante e antiligante da ligação metal-ligante.

Vamos, agora, supor que o ligante seja CO . O orbital que se superpõe aos orbitais t_{2g} do metal, nesse caso, tanto pode ser o orbital π completo como o orbital antiligante π^* vazio da molécula. Acontece que este último orbital está mais próximo em energia dos orbitais do metal e , assim, tem papel dominante na formação da ligação com o metal, como na Figura 16.38b. Não existem elétrons do ligante para acomodar, porque seu orbital π^* está vazio. Os n elétrons d entram, então, na combinação ligante da ligação metal-ligante. Como esse orbital molecular tem energia menor do que os orbitais t_{2g} originais, o desdobramento do campo ligante aumenta com a formação da ligação π e CO é um ligante de campo forte, apesar de ser eletricamente neutro.

De acordo com a teoria do campo ligante, o desdobramento do campo ligante é a energia da separação entre os orbitais moleculares não ligantes e antiligantes, construídos principalmente a partir dos orbitais d . Quando a ligação π é possível, o desdobramento do campo ligante diminui se o ligante fornece elétrons π e aumenta se o ligante não fornece elétrons π .

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- 1 Explicar as tendências das propriedades físicas e químicas dos elementos do bloco d (Seções 16.1 e 16.2).
- 2 Descrever e escrever equações balanceadas das reações principais usadas na produção dos elementos da primeira coluna (Período 4) do bloco d e dos Grupos 11 e 12 (Seções 16.3 e 16.4).
- 3 Descrever os nomes, as propriedades e as reações de alguns dos principais compostos dos elementos da primeira coluna do bloco d (Seções 16.3 e 16.4).
- 4 Descrever a operação de um forno e como o aço é fabricado (Seção 16.3).
- 5 Dar o nome e escrever as fórmulas dos complexos de metais d (Caixa de Ferramentas 16.1 e Exemplo 16.1).
- 6 Identificar os pares de ionização, as ligações, os hidratos, a coordenação, os isômeros geométricos e ópticos (Testes 16.4 e 16.5 e Exemplo 16.2).
- 7 Determinar o desdobramento do campo ligante a partir do comprimento de onda da luz absorvida por um complexo (Exemplo 16.3).
- 8 Usar a série espectroquímica para prever o efeito de um ligante na cor, na configuração eletrônica e nas propriedades magnéticas de um complexo de metal d (Exemplos 16.4 e 16.5).
- 9 Descrever as ligações dos complexos de metal d em termos da teoria do campo ligante (Seção 16.12).

EXERCÍCIOS

Tendências das propriedades

O Apêndice 2 pode ajudar a resolver estas questões.

- 16.1 Que membros do bloco d , os do lado esquerdo ou os do lado direito, tendem a ter potenciais padrão mais fortemente negativos? Explique sua resposta.
- 16.2 Dê o nome de cinco elementos do bloco d que tenham potencial padrão positivo.
- 16.3 Identifique o elemento que tem o maior raio atômico em cada um dos seguintes pares: (a) vanádio e titânio; (b) prata e ouro; (c) vanádio e tântalo; (d) ródio e irídio.
- 16.4 Identifique o elemento que tem o maior raio atômico em cada um dos seguintes pares: (a) ferro e crômio; (b) paládio e platina; (c) tungstênio e rênio; (d) escândio e ítrio.
- 16.5 Identifique o elemento que tem o maior primeiro potencial de ionização em cada um dos seguintes pares: (a) ferro e níquel; (b) níquel e cobre; (c) ósmio e platina; (d) níquel e paládio; (e) háfnio e tântalo.

- 16.6 Identifique o elemento que tem o maior primeiro potencial de ionização em cada um dos seguintes pares: (a) manganês e cobalto; (b) manganês e rênio; (c) crômio e zinco; (d) crômio e molibdênio; (e) paládio e platina.

16.7 Explique por que a densidade do mercúrio ($13,55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) é significativamente maior do que a do cádmio ($8,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), mas a densidade do cádmio é só um pouco maior do que a do zinco ($7,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

16.8 Explique por que a densidade do vanádio ($6,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) é significativamente menor do que a do crômio ($7,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). O vanádio e o crômio cristalizam em uma rede cúbica de corpo centrado.

16.9 (a) Descreva a tendência da estabilidade dos estados de oxidação, de cima para baixo em um grupo do bloco d (por exemplo, do crômio ao molibdênio e depois o tungstênio). (b) Como essa tendência se compara com a tendência das estabilidades dos estados de oxidação observada nos elementos do bloco p , de cima para baixo em um grupo?

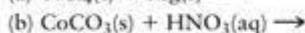
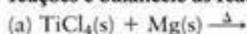
16.10 Que oxoânion, MnO_4^- ou WO_4^{2-} , espera-se que seja o agente oxidante mais forte? Explique sua escolha.

16.11 Qual dos elementos, vanádio, crômio ou manganês, forma mais facilmente um óxido com fórmula MO_3 ? Explique sua resposta.

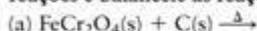
16.12 Qual dos elementos, escândio, molibdênio ou cobre, forma mais facilmente um cloreto com fórmula MCl_4 ? Explique sua resposta.

Exame de alguns elementos

16.13 Prediga os produtos principais de cada uma das seguintes reações e balanceie as reações simplificadas:



16.14 Prediga os produtos principais de cada uma das seguintes reações e balanceie as reações simplificadas:



16.15 Dê os nomes sistemáticos e as fórmulas químicas dos principais componentes de (a) rutilo; (b) hematita; (c) pirolusita; (d) cromita.

16.16 Dê os nomes sistemáticos e as fórmulas químicas dos principais componentes de (a) magnetita; (b) malaquita; (c) ilmenita; (d) calcocita.

16.17 (a) Que agente redutor é usado na produção de ferro a partir do minério? (b) Escreva as equações químicas da produção de ferro em um alto-forno. (c) Qual é a impureza principal do produto do alto-forno?

16.18 (a) Qual é o objetivo da adição de calcário no alto-forno? (b) Escreva as equações químicas das reações do calcário no alto-forno.

16.19 Use o Apêndice 2B para determinar se uma solução ácida de dicromato de sódio pode oxidar (a) íons brometo a bromo e (b) íons prata(I) a íons prata(II) em condições padrão.

16.20 Use o Apêndice 2B para determinar se uma solução ácida de permanganato de potássio pode oxidar (a) íons cloreto a cloro e (b) metal mercúrio a íons mercúrio(I) em condições padrão.

16.21 Escreva a equação química que descreve cada um dos seguintes processos: (a) V_2O_5 sólido reage com ácido para formar o íon VO_2^+ ; (b) V_2O_5 sólido reage com base para formar o íon VO_4^{3-} .

16.22 Escreva a equação química que descreve cada um dos seguintes processos: (a) a produção de crômio pela reação termita; (b) a corrosão do metal cobre pelo dióxido de carbono em ar úmido; (c) a purificação do níquel com o uso de monóxido de carbono.

16.23 Use as configurações eletrônicas para explicar por que o ouro e a prata são menos reativos do que o cobre.

16.24 Use as configurações eletrônicas para sugerir uma razão por que ferro(III) é facilmente preparado a partir do ferro(II), mas a conversão do níquel(II) e cobalto(II) a níquel(III) e cobalto(III) são muito mais difíceis.

16.25 (a) Explique por que a dissolução de um sal de crômio(III) produz uma solução ácida. (b) Explique por que a adição lenta de íons hidróxido a uma solução que contém íons crômio(III) produz inicialmente um precipitado gelatinoso que a seguir se

dissolve com adição de mais íons hidróxido. Escreva as equações químicas que descrevem esses aspectos do comportamento dos íons crômio(III).

16.26 Algumas das propriedades químicas do manganês diferem marcadamente das de seus vizinhos. Por exemplo, em pressão constante, são necessários 400 kJ (2 as) para atomizar 1,0 mol de Cr(s) e 420 kJ para atomizar 1,0 mol de Fe(s), porém apenas 280 kJ para atomizar 1,0 mol de Mn(s). Proponha uma explicação, usando as configurações eletrônicas dos átomos na fase gás, para a entalpia de atomização mais baixa do manganês.

Compostos de coordenação

16.27 Nomeie os seguintes íons complexos e determine o número de oxidação do metal: (a) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; (b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; (c) $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$; (d) $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_3]^-$.

16.28 Nomeie os seguintes íons complexos e determine o número de oxidação do metal: (a) $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)]^+$; (b) $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$; (c) $[\text{Fe}(\text{ox})(\text{Br})_4]^{3-}$; (d) $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$.

16.29 Use as informações da Tabela 16.4 para escrever as fórmulas de cada um dos seguintes complexos de coordenação:

- (a) hexacianetocromato(III) de potássio;
- (b) cloreto de pentaaminassulfatocobalto(III);
- (c) brometo de tetraaminadiaquacobalto(III);
- (d) bisoxalato(diaqua)ferrato(III) de sódio.

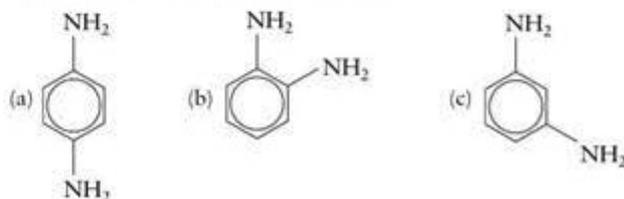
16.30 Use as informações da Tabela 16.4 para escrever as fórmulas de cada um dos seguintes complexos de coordenação:

- (a) cloreto de tetraamina-hidroxidocrômio(III);
- (b) tetracloridoplatinato(II) de sódio;
- (c) sulfato de triaminotricloridoníquel(IV);
- (d) tris(oxalato)ródio(III) de sódio;
- (e) cloreto-hidroxidobis(oxalato)rodato(III) de lítio octa-hidrato.

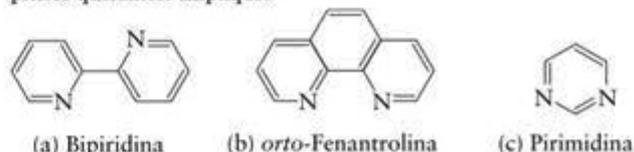
16.31 Quais dos seguintes ligantes podem ser polidentados? Se o ligante puder ser polidentado, dê o número máximo de posições que podem ser usadas simultaneamente na ligação com um único metal central. (a) $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$; (b) CO_3^{2-} ; (c) H_2O ; (d) oxalato.

16.32 Quais dos seguintes ligantes podem ser polidentados? Se o ligante puder ser polidentado, dê o número máximo de posições do ligante que podem ser usadas simultaneamente na ligação com um único metal central. (a) íon cloreto; (b) íon cianeto; (c) íon etilendiaminatetraacetato; (d) $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$.

16.33 Quais dos seguintes isômeros do diaminobenzeno podem formar complexos quelantes? Explique.



16.34 Quais dos seguintes ligantes você espera que formem complexos quelantes? Explique.



16.35 Com a ajuda da Tabela 16.4, determine o número de coordenação do íon de metal dos seguintes complexos: (a) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$; (b) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; (c) $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$; (d) $[\text{Cr}(\text{edta})]^-$.

16.36 Com a ajuda da Tabela 16.4, determine o número de coordenação do íon de metal dos seguintes complexos:

(a) $[\text{Ir}(\text{en})_3]^{3+}$; (b) $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$; (c) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$; (d) $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

16.37 Determine o tipo de isomeria estrutural que existe nos seguintes pares de compostos:

(a) $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ e $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$

(b) $[\text{Pt}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ e $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

(c) $[\text{CoCl}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ e $[\text{CoCl}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$

(d) $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ e $[\text{CrBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$

16.38 Determine o tipo de isomeria estrutural que existe nos seguintes pares de compostos:

(a) $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{ox})_3]$ e $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{ox})_3]$

(b) $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]\text{Cl}_2$

(c) $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NCS})]^{3-}$ e $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NCS})]^{3-}$

(d) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ e $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$

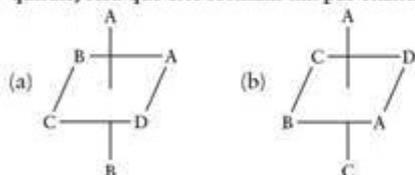
16.39 Quais dos seguintes compostos de coordenação podem ter isômeros *cis* e *trans*? Se a isomeria existe, desenhe as duas estruturas e dê o nome dos compostos: (a) $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$; (c) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, um complexo quadrado-planar.

16.40 Quais dos seguintes compostos de coordenação podem ter isômeros *cis* e *trans*? Se a isomeria existe, desenhe as duas estruturas e dê o nome dos compostos: (a) $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$; (b) $[\text{RuBr}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; (c) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]^{3+}$.

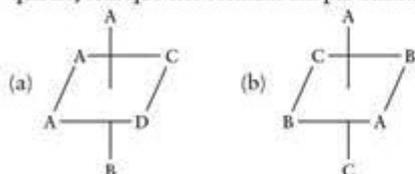
16.41 Quantos isômeros são possíveis para $[\text{Cr}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$? Considere todos os tipos de isomeria e desenhe todos os isômeros.

16.42 Quantos isômeros são possíveis para $[\text{CoCl}(\text{NCS})(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$? Considere todos os tipos de isomeria e desenhe todos os isômeros.

16.43 Algum dos seguintes complexos é quiral? Se ambos forem quirais, será que eles formam um par enantiomérico?



16.44 Algum dos seguintes complexos é quiral? Se ambos forem quirais, será que eles formam um par enantiomérico?



Estrutura eletrônica dos complexos

16.45 Determine o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes íons de metal: (a) Ti^{2+} ; (b) Tc^{2+} ; (c) Ir^+ ; (d) Ag^+ ; (e) Y^{3+} ; (f) Zn^{2+} .

16.46 Determine o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes íons de metal: (a) Co^{2+} ; (b) Mo^{4+} ; (c) Ru^{4+} ; (d) Pt^{2+} ; (e) Os^{3+} ; (f) V^{3+} .

16.47 Desenhe um diagrama de níveis de energia de orbitais (como os das Figuras 16.27 e 16.29) mostrando a configuração dos elétrons *d* sobre o íon de metal nos seguintes complexos: (a)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; (b) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (tetraédrico); (c) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$; (d) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Prediga o número de elétrons desemparelhados de cada complexo.

16.48 Desenhe um diagrama de níveis de energia de orbitais (como os das Figuras 16.27 e 16.29) mostrando a configuração dos elétrons *d* sobre o íon de metal nos seguintes complexos: (a) $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$; (b) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (tetraédrico); (c) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$; (d) $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Prediga o número de elétrons desemparelhados de cada complexo.

16.49 Os complexos (a) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ e (b) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ têm configuração eletrônica de spin baixo. Quantos elétrons desemparelhados, se existem, têm cada um dos complexos?

16.50 Os complexos (a) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ e (b) $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{4-}$ têm configuração eletrônica de spin alto. Quantos elétrons desemparelhados, se existem, têm cada um dos complexos?

16.51 Explique a diferença entre um ligante de campo fraco e um ligante de campo forte. Que medidas experimentais podem ser usadas para classificá-los?

16.52 Descreva as mudanças que podem ocorrer nas propriedades dos compostos quando ligantes de campo fraco são substituídos por ligantes de campo forte.

16.53 Quando o íon paramagnético $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é reduzido a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, o íon torna-se diamagnético. Entretanto, quando o íon paramagnético $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ é reduzido a $[\text{FeCl}_4]^{3-}$, o íon permanece paramagnético. Explique essas observações.

16.54 Quando o íon paramagnético $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ é oxidado a $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, o íon torna-se diamagnético. Entretanto, quando o íon paramagnético $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{4-}$ é oxidado a $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$, o íon permanece paramagnético. Explique essas observações.

16.55 Dos dois complexos (a) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ e (b) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, um é amarelo e o outro é azul. Identifique o complexo pela cor e explique sua escolha.

16.56 Quais dos dois complexos $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ou $[\text{Cu}(\text{Br})_6]^{4-}$ absorve em comprimento de onda maior?

16.57 O $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ tem um desdobramento de campo ligante de $209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e forma uma solução púrpura. Qual é o comprimento de onda e a cor da luz absorvida?

16.58 O $[\text{TiCl}_4]^{3-}$ tem um desdobramento de campo ligante de $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e forma uma solução de cor laranja. Qual é o comprimento de onda e a cor da luz absorvida?

16.59 O complexo $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ é amarelo-pálido. (a) Quantos elétrons desemparelhados existem no complexo? (b) Se moléculas de NH_3 substituírem os íons cianeto como ligantes, o comprimento de onda da radiação absorvida será maior ou menor?

16.60 Em uma solução em água, o solvente compete efetivamente com os íons brometo pela coordenação com os íons Cu^{2+} . O íon hexaaquacobre(II) é a espécie predominante em solução. Entretanto, na presença de grande quantidade de íons brometo, a solução torna-se violeta-escuro. Essa cor violeta é devido à presença de íons tetrabromocuprato(II), que são tetraédricos. Esse processo é reversível e, assim, a solução torna-se novamente azul ao ser diluída com água. (a) Escreva as fórmulas dos dois complexos do íon cobre(II) que se formam. (b) A mudança de cor de azul para violeta por diluição era esperada? Explique seu raciocínio.

16.61 Aponte uma razão pela qual os íons $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ são incolores. Você esperaria que os compostos de zinco fossem paramagnéticos? Explique seu raciocínio.

16.62 Sugira uma razão pela qual os compostos de cobre(II) normalmente são coloridos e os compostos de cobre(I) são incolores. Que números de oxidação dão compostos paramagnéticos?

16.63 Estime o desdobramento do campo ligante para (a) $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ ($\lambda_{\text{máx}} = 740 \text{ nm}$), (b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($\lambda_{\text{máx}} = 460 \text{ nm}$), e (c) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ($\lambda_{\text{máx}} = 575 \text{ nm}$), em que $\lambda_{\text{máx}}$ é o comprimento de onda da luz mais intensamente absorvida. Arranje os ligantes em ordem crescente de força de campo ligante.

16.64 Estime o desdobramento do campo ligante para (a) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\lambda_{\text{máx}} = 295 \text{ nm}$), (b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($\lambda_{\text{máx}} = 435 \text{ nm}$), e (c) $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ($\lambda_{\text{máx}} = 540 \text{ nm}$), em que $\lambda_{\text{máx}}$ é o comprimento de onda da luz mais intensamente absorvida. Arranje os ligantes em ordem crescente de força de campo ligante.

16.65 Que orbitais d são usados para formar as ligações σ entre os íons de metal octaédricos e os ligantes?

16.66 Que orbitais d são usados para formar as ligações π entre os íons de metal octaédricos e os ligantes?

16.67 Os ligantes que podem interagir com um metal central com formação de ligações π são comumente chamados de ácidos π e bases π . A definição de ácidos π e bases π é semelhante à usada para a acidez de Lewis. Um ácido π é um ligante que pode aceitar elétrons usando orbitais do tipo π e uma base π doa elétrons usando orbitais do tipo π . Com base nessas definições, classifique os seguintes ligantes como ácidos π ou bases π , ou nenhum deles: (a) CN^- ; (b) Cl^- ; (c) H_2O ; (d) en. (e) Coloque-os em ordem crescente de desdobramento do campo ligante.

16.68 Classifique os seguintes ligantes como ácidos π ou bases π , ou nenhum deles (veja o Exercício 16.67): (a) NH_3 ; (b) ox; (c) F^- ; (d) CO. (e) Coloque-os em ordem crescente de desdobramento do campo ligante.

16.69 A melhor descrição dos orbitais t_{2g} no $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.70 A melhor descrição dos orbitais t_{2g} no $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.71 A melhor descrição dos orbitais e_g no $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.72 A melhor descrição dos orbitais t_{2g} no $[\text{CoF}_6]^{3-}$ é (a) ligante; (b) antiligante; ou (c) não ligante. Explique como você chegou a essa conclusão.

16.73 Usando os conceitos da teoria do campo ligante, explique por que a água é um ligante de campo mais fraco do que a amônia.

16.74 Use os conceitos da teoria do campo ligante para explicar por que a etilendiamina é um ligante de campo mais fraco do que CO.

Exercícios integrados

16.75 Um grupo de químicos analisou um sal mineral verde encontrado no verniz de um pote antigo. Quando eles aqueceram o mineral, ele formou um gás incolor que passou a uma cor branca-leitosa. Quando eles dissolveram o mineral em ácido sulfúrico, formou-se o mesmo gás incolor e uma solução azul. Sugira uma fórmula possível para o composto e justifique sua conclusão.

16.76 Um grupo de químicos analisou um sal mineral amarelo encontrado no estúdio de um artista da Renascença. Quando ácido clorídrico foi adicionado, o mineral dissolveu e formou-se uma solução cor laranja. O sal original dissolveu em água para formar uma solução amarela. A adição de cloreto de bário a essa solução levou à precipitação de um sólido amarelo. O sólido foi filtrado e a água do filtrado foi eliminada por evaporação. O cloreto incolor resultante foi submetido a um teste de chama. Ele

deu cor amarela brilhante à chama. Sugira uma fórmula possível para o composto e justifique sua conclusão.

16.77 Vanádio é usado na fabricação do aço porque forma V_4C_5 , que aumenta a resistência do aço e diminui a fadiga. Ele se forma no aço pela adição de V_2O_5 ao minério de ferro enquanto ele está sendo reduzido pelo carbono durante o processo do refino. (a) Qual é o provável estado de oxidação do vanádio no V_4C_5 ? (b) Escreva a equação balanceada da reação de V_2O_5 com carbono para formar V_4C_5 e CO_2 .

16.78 Quando 5,25 g de $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ são aquecidos, obtém-se 2,387 g de água e 1,57 g de gás cloro. Quantas moléculas de água estão presentes na fórmula do complexo?

16.79 O composto $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é muito pouco solúvel em água e, por isso, é necessário usar métodos eletroquímicos para determinar K_{ps} . Sabendo que a redução de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ a $\text{Cr}(\text{s})$ e íon hidróxido tem potencial padrão de redução igual a $-1,34 \text{ V}$, calcule o produto de solubilidade de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

16.80 O íon complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ forma-se em uma solução 0,16 M de $\text{NH}_3(\text{aq})$ e 0,010 M de $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$. Se a constante de formação de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ é $1,0 \times 10^9$, quais são as concentrações de equilíbrio?

16.81 (a) Desenhe todos os isômeros possíveis do complexo quadrado-planar $[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)_2]$ e nomeie cada isômero. (b) Como a existência desses isômeros pode ser usada para mostrar que o complexo é quadrado-planar, e não tetraédrico?

16.82 Desenhe as estruturas dos isômeros de $[\text{CrBrCl}(\text{NH}_3)_3]$. Quais dos isômeros são quirais?

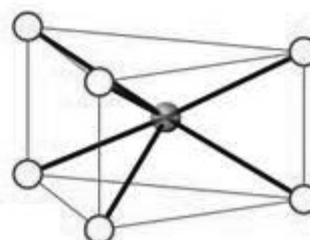
16.83 Sugira um teste químico para distinguir entre (a) $[\text{Ni}(\text{SO}_4)(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ e $[\text{NiCl}_2(\text{en})_2]\text{SO}_4$; (b) $[\text{NiI}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ e $[\text{NiCl}_2(\text{en})_2]\text{I}_2$.

16.84 Complexos bipirâmide-trigonal em que o íon metálico é rodeado por cinco ligantes são mais raros do que os complexos octaédricos ou tetraédricos, mas muitos são conhecidos. Será que compostos bipirâmide-trigonal de fórmula MX_3Y_2 teriam isomeria? Caso positivo, que tipos de isomeria são possíveis?

16.85 (a) Esquematize os diagramas de energia dos orbitais de $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$. (b) Quantos elétrons desemparelhados estão presentes em cada complexo? (c) Que complexo absorve a radiação eletromagnética incidente de comprimentos de onda mais elevados? Explique seu raciocínio.

16.86 (a) Que tipo de ligantes são, em geral, ligantes ácidos π (veja o Exercício 16.67), os de campo forte ou os de campo fraco? (b) Que tipo de ligantes são, em geral, ligantes básicos π , os de campo forte ou os de campo fraco?

16.87 A estrutura trigonal prismática da ilustração já foi proposta para o complexo $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3]$. Use o fato de que dois isômeros do complexo são conhecidos para descartar a estrutura prismática.



16.88 Uma estrutura planar hexagonal já foi proposta para o complexo $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$. Use o fato de que dois isômeros do complexo são conhecidos para descartar a estrutura planar hexagonal.

16.89 Antes de as estruturas dos complexos octaédricos terem sido determinadas, foram usados muitos meios para explicar o fato dos íons de metais d poderem se ligar a um número maior de ligantes do que o esperado pelas suas cargas. Por exemplo, Co^{3+} pode ligar-se a seis ligantes, não somente a três. Uma teoria antiga tentava explicar esse comportamento postulando que somente três ligantes se uniriam ao íon de metal de carga +3 e os demais se ligariam a esses ligantes, formando cadeias de ligantes. Assim, o composto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, que agora sabemos ter estrutura octaédrica, poderia ser descrito como $\text{Co}(\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl})_3$. Mostre como a teoria das cadeias não é consistente com pelo menos duas propriedades dos compostos de coordenação.

16.90 Quantos anéis de quelatos existem em: (a) $[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{3-}$; (b) $[\text{Fe}(\text{trien})]^{3+}$ (trien é trietilenotetraamina); (c) $[\text{Cu}(\text{dien})_2]^{2+}$?

16.91 Sugira que forma teria o diagrama de energia de orbitais de um complexo quadrado-planar com os ligantes no plano xy e discuta como aplicar o princípio da construção. *Sugestão:* O orbital d_{z^2} tem maior densidade eletrônica no plano xy do que os orbitais d_{xz} e d_{yz} , mas menor do que o orbital d_{xy} .

16.92 Os complexos de níquel(II) com ligantes de campo fraco, como o íon brometo, são octaédricos, mas os complexos de níquel(II) com ligantes de campo forte são quadrado-planares. Explique esses resultados (Veja o Exercício 16.91.)

16.93 Em uma enzima que contém níquel, vários grupos de átomos da enzima formam um complexo com o metal, que está no estado de oxidação +2 e não tem elétrons desemparelhados. Qual é a geometria mais provável do complexo de Ni^{2+} : (a) octaedro; (b) tetraedro; (c) quadrado-planar (veja o Exercício 16.91)? Justifique sua resposta desenhando um diagrama de níveis de energia para o íon.

16.94 Será que existe correlação entre a energia do campo ligante dos íons halogeneto, F^- , Cl^- , Br^- e I^- e a eletronegatividade dos halogênios? Caso positivo, essa correlação pode ser explicada pela teoria do campo ligante?

16.95 Os complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{2+}$ e $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ formam soluções coloridas. Uma é cor de rosa, outra, amarela e a terceira, azul. Use a série eletroquímica e a grandeza relativa de Δ_o e Δ_T para decidir qual é qual. Explique seu raciocínio.

16.96 Dois químicos prepararam um complexo e determinaram sua fórmula, que escreveram como $[\text{CrCl}_2\text{NH}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Entretanto, quando eles dissolveram 2,11 g do composto em água e adicionaram excesso de nitrato de prata, ocorreu a precipitação de 2,87 g de AgCl . Eles perceberam que a fórmula estava incorreta. Escreva a fórmula correta do composto e desenhe sua estrutura, incluindo todos os possíveis isômeros.

16.97 Um sal sólido cor de rosa tem a fórmula $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Quando AgNO_3 é adicionado a uma solução cor de rosa que contém 0,0010 mol do sal, 0,43 g de AgCl precipita. O aquecimento do sal produz um sólido púrpura de fórmula $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$. (a) Escreva a fórmula correta e o nome do sal cor de rosa. (b) Quando AgNO_3 é adicionado a uma solução que contém 0,0010 mol do sal púrpura, precipita 0,29 g de AgCl . Qual é a fórmula correta e o nome do sal púrpura?

16.98 A *cis*-platina é uma droga usada contra o câncer. (a) Qual é a fórmula e o nome sistemático do composto *cis*-platina? (b) Desenhe todos os isômeros possíveis do composto. Marque os isômeros opticamente ativos. (c) Qual é a geometria de coordenação do átomo de platina?

16.99 Procure na literatura a estrutura molecular do complexo de irídio de fórmula $[\text{IrCl}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. (a) Examine essa estrutura e determine a geometria de coordenação do átomo de irídio. (b) Qual é o número de oxidação do átomo de irídio? (c)

Isômeros desse composto são possíveis? Em caso positivo, marque os isômeros ópticos.

16.100 Use as informações do Apêndice 2B para determinar a constante de equilíbrio da disproportionação dos íons mercúrio(I) em solução em água, em 25°C, ao metal mercúrio e íons mercúrio(II).

16.101 Use as informações do Apêndice 2B para determinar a constante de equilíbrio da disproportionação dos íons cobre(I) em solução em água, em 25°C, ao metal cobre e íons cobre(II).

16.102 A teoria do campo ligante prediz que tipos diferentes de íons de metais podem formar complexos mais estáveis com certos tipos de ligantes. Baseado no seu entendimento da teoria do campo ligante, prediga que tipos de ligantes (de campo forte ou de campo fraco) formariam os complexos mais estáveis com os primeiros metais de transição em seus estados de oxidação mais altos. Da mesma forma, prediga os tipos de ligantes que formariam os complexos mais estáveis com os últimos metais de transição (aqueles colocados à direita do bloco d) em seus menores estados de oxidação. Explique o raciocínio usado em suas escolhas.

16.103 A concentração de íons Fe^{2+} em uma solução ácida pode ser determinada por uma titulação redox com KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Os produtos de redução dessas reações são Mn^{2+} e Cr^{3+} , e, nos dois casos, o ferro é oxidado a Fe^{3+} . Em uma titulação de uma solução ácida de Fe^{2+} , 25,20 mL de uma solução 0,0210 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq})$ foi necessária para completar a reação. Se a titulação tivesse sido feita com uma solução 0,0420 M de $\text{KMnO}_4(\text{aq})$, que volume da solução de permanganato teria sido necessário para completar a reação?

Ligações com a química

16.104 A hemoglobina contém um grupo heme por subunidade. O grupo heme é um complexo de Fe^{2+} que coordena com os quatro átomos de N de um ligante porfirina, em arranjo quadrado-planar, e a um átomo de N de um resíduo histidina (veja a Tabela 19.4) da subunidade. A molécula de hemoglobina transporta O_2 pelo corpo usando uma ligação entre O_2 e o íon Fe^{2+} no centro do grupo heme. O íon Fe^{2+} de um grupo heme tem coordenação octaédrica com uma posição desocupada à qual pode se ligar um átomo de oxigênio. (Veja o Quadro 16.1 e a Seção 10.13.)

(a) Desenhe a estrutura do grupo heme com o sexto sítio não coordenado.

(b) O heme, sem o oxigênio, é um complexo de spin alto do íon Fe^{2+} . Quando a molécula de oxigênio se liga ao íon Fe^{2+} como sexto ligante, o complexo resultante tem spin baixo. Prediga o número de elétrons desemparelhados em (i) o complexo sem oxigênio; (ii) o complexo com oxigênio.

(c) Outros compostos podem se ligar ao átomo de ferro, deslocando o oxigênio. Identifique quais das seguintes espécies não podem se ligar a um grupo heme e explique seu raciocínio: (a) CO ; (b) Cl^- ; (c) BF_3 ; (d) NO_2^- .

(d) A hemoglobina na forma oxigenada (HbO_2) e não oxigenada (Hb) ajuda a manter o pH do sangue em um nível ótimo. A hemoglobina tem vários hidrogênios ácidos, mas a desprotonação mais importante é a primeira. Em 25°C, para a forma não oxigenada, $\text{HbH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Hb}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ e $\text{p}K_{a1} = 6,62$. Para a forma oxigenada, $\text{HbO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ e $\text{p}K_{a1} = 8,18$. Calcule a percentagem de cada forma da hemoglobina que é desprotonada no pH do sangue, 7,4.

(e) Use sua resposta da parte (d) para determinar como a oxigenação da hemoglobina afeta o pH do sangue. Em outras palavras, o pH aumenta, diminui ou permanece o mesmo quando mais moléculas de hemoglobina se oxigenam? Explique seu raciocínio.