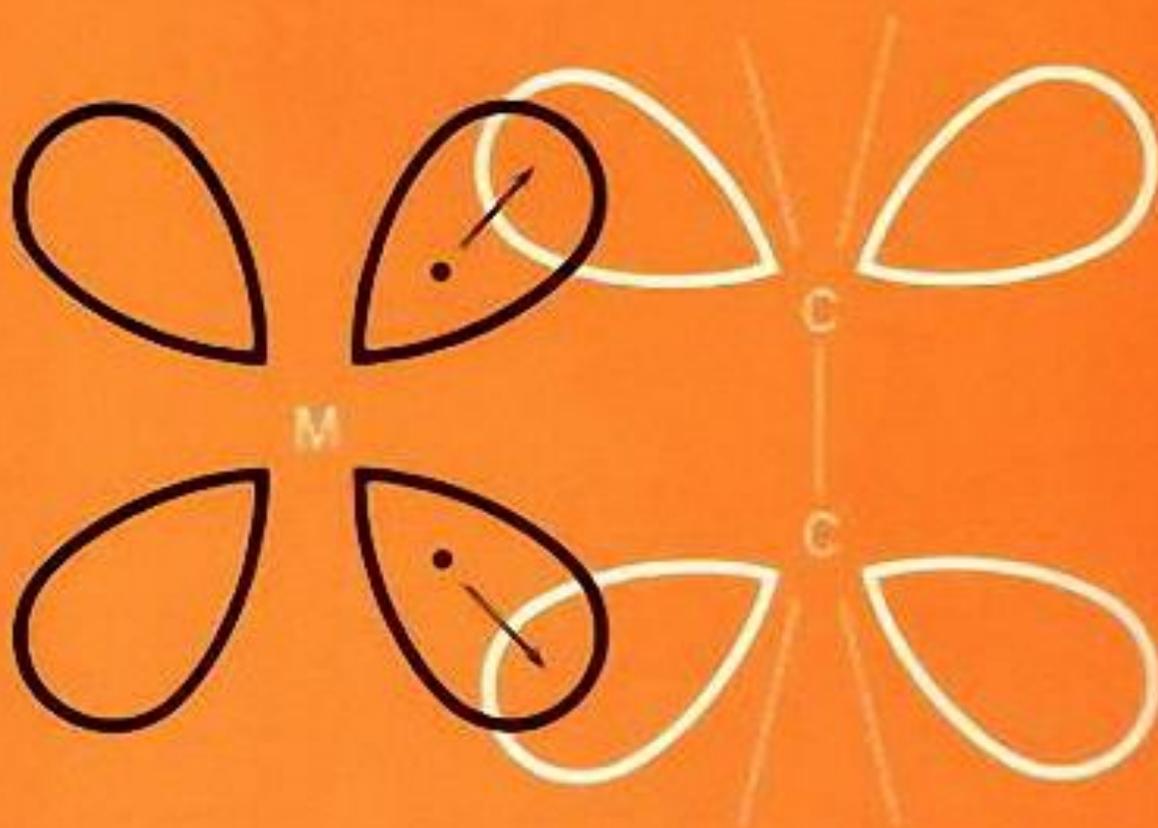


química de los compuestos de coordinación

*fred basolo
ronald johnson*



editorial reverte, s.a.

FRED BASOLO
Northwestern University

RONALD JOHNSON
Emory University

Química de los compuestos de coordinación

LA QUIMICA DE LOS COMPLEJOS METALICOS



EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
BARCELONA - BUENOS AIRES - MÉXICO
MCMLXVII

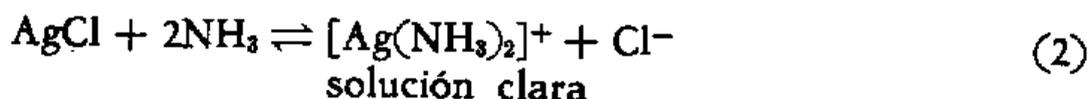
Capítulo 1- Introdução e Desenvolvimento Histórico

1.1-Introdução

os compostos chamados *compostos de coordenação*, *complexos metálicos* ou simplesmente *complexos* muitas vezes são introduzidos muito cedo no curso de química. Se trata de compostos que contêm um átomo ou íon central que geralmente é um metal, rodeado por um grupo de íons ou moléculas. O complexo tende a manter sua identidade mesmo em solução, mas neste caso pode haver dissociação parcial. A carga elétrica do complexo depende das cargas do átomo central e dos íons e moléculas que o rodeiam e podem resultar num cátion, um ânion ou não-iônico. Neste livro são descritas as propriedades químicas desta classe de compostos.

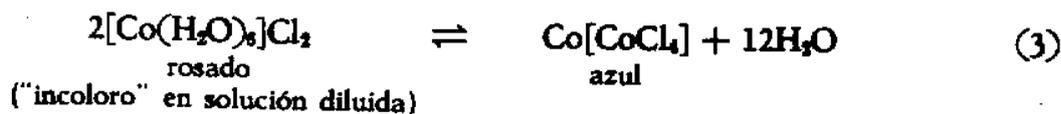
Os compostos de coordenação desempenham um papel essencial na indústria química e mesmo na vida. O prêmio Nobel de química do ano de 1963 foi ganho pelo Dr. Ziegler, do Instituto Max Planck, da Alemanha, e o professor G.Natta da Universidade de Milão, na Itália. Suas investigações possibilitaram o desenvolvimento do processo da polimerização do etileno a baixas pressões. Como consequência direta, existem agora milhares de artigos de polietileno que são de uso comum. O catalisador Ziegler-Natta para esta polimerização é um complexo dos metais alumínio e titânio. Também adverte sobre a importância dos complexos metálicos quando se pensa que a clorofila, que é vital para a fotossíntese das plantas, é um complexo de magnésio, e que a hemoglobina, que leva oxigênio para as células dos animais, é um complexo de ferro.

É muito provável que os alunos já tenham conhecido compostos de coordenação nos laboratórios. Eles são usados extensivamente em química analítica qualitativa para a separação de certos íons metálicos e também para a identificação segura de certos íons. É possível que os alunos tenham tido a oportunidade de realizar no laboratório a identificação de íons prata em solução. Recordemos que a adição de íon cloreto a uma solução que contém íons prata, se obtém imediatamente um precipitado branco de cloreto de prata. Este precipitado se dissolve em um excesso de solução aquosa de amônia, mas se a esta solução clara é adicionada um excesso de ácido nítrico, o precipitado branco volta a formar-se. Este comportamento se deve aos equilíbrios (1), (2):



O precipitado branco se forma de acordo com (1) porque o AgCl não é solúvel em água. Contudo, se dissolve em excesso de NH₃, devido a formação do íon complexo estável [Ag(NH₃)₂]⁺ da equação (2). Ao adicionar excesso de HNO₃ na solução clara, desloca-se o equilíbrio (2) para a esquerda e reaparece o precipitado branco de AgCl. Esta reaparição é devido a diminuição da concentração de NH₃ por sua reação com H⁺ para formar NH₄⁺.

Frequentemente, a formação de complexos metálicos está acompanhada por mudanças marcantes na cor. Um exemplo que pode ser familiar para os estudantes é o emprego de soluções de CoCl_2 como tinta invisível. Quando se escreve com esta solução, a letra não será visível se não se esquentar o papel. Neste caso, aparece uma cor azul muito visível que volta a desaparecer lentamente. O fenômeno responsável pela aparição da cor é dado pelo equilíbrio (3). O complexo aquoso rosado $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ em solução diluída é quase incolor, de modo que o que se tem escrito com ele é invisível. Ao esquentar, se elimina água formando um complexo $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ azul.



Sua cor é suficientemente intensa para que a letra seja facilmente legível. Com o tempo, o composto absorve lentamente água da atmosfera regenerando o complexo original, com o qual a escrita volta a ser invisível.

Estes exemplos demonstram que os complexos de coordenação são substâncias comuns que se encontram com frequência. A natureza destas substâncias não pôde ser explicada até o início deste século; os compostos foram denominados "compostos complexos". Esta denominação é usada ainda, mas felizmente tem desaparecido as razões que a justificam. Devido a extensas investigações, nosso conhecimento destes sistemas tem aumentado de tal forma que já não os consideram complicados. Para o estudo da química dos metais, o conhecimento das propriedades dos complexos é imprescindível.

1.2- Desenvolvimento Histórico

O desenvolvimento científico se produz geralmente de forma regular. Começa pela acumulação fatos alcançados mediante numerosos experimentos cuidadosamente planejados. Logo se elabora uma teoria que é o intento de explicação e correlação de todos os fatos conhecidos. À medida que se vai disponibilizando mais informações, é possível o surgimento da necessidade de modificar a teoria, o que frequentemente acontece, pois as teorias, contrariamente ao que sucede com os fatos experimentais, são suscetíveis de modificação. As discussões que figuram neste capítulo e o seguinte constituem bons exemplos para mostrar como algumas teorias são modificadas e as vezes descartadas completamente.

Descobrimiento

É difícil estabelecer exatamente quando foi descoberto o primeiro complexo metálico. O primeiro de que se tem notícia é talvez o azul da Prússia, $\text{KCN.Fe}(\text{CN})_2.\text{Fe}(\text{CN})_3$, obtido em Berlim no início do século XVIII por Diesbach, fabricante de cores para artistas. Habitualmente se cita, contudo, como primeira data do descobrimiento por Tassaert (1798) do cloreto de hexamincobalto(III), $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$. este descobrimiento sinaliza o verdadeiro começo da química dos compostos de coordenação porque a existência de um composto com notáveis propriedades do $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$ despertou muitos interesses e provocou os estudos deste e outros sistemas. O

descobrimto de Tassaert foi acidental, mas o fato de perceber que era algo novo e diferente certamente não foi um acidente, mas a consequência de sua grande capacidade para a investigação.

Por meio das teorias químicas da época não foi possível explicar as observações experimentais de Tassaert. Era necessário explicar como dois compostos estáveis, tais como o CoCl_3 e o NH_3 , cujas valências se supunham saturadas, podem combinarem entre si para formar outro composto que também é muito estável. O fato de se combinarem resultou em um mistério para os químicos e um estímulo para continuar as investigações, mas a explicação não foi encontrada até cerca de cem anos depois. Durante este período de tempo se prepararam numerosos compostos desta classe e estudaram cuidadosamente suas propriedades. As diversas teorias que propuseram foram descartadas novamente por não serem capazes de explicar os fatos experimentais que se foram descobrindo posteriormente.

Preparação e Propriedades

Os complexos metálicos se preparam geralmente pela reação entre um sal do metal com alguma outra molécula ou íon (Capítulo IV).

Tabela 1-1

Compostos cujo nome deriva de seu descobridor		
Complexo	Nome	Fórmula Atual
$\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot 2\text{NH}_3$	Sal de Reinecke	$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Sal verde de Magnus	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
$\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Sal de Erdmann	$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$
$\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	Sal de Zeise	$\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$

Grande parte dos primeiros trabalhos se realizou com amônia, os complexos resultantes ficaram conhecidos como amins metálicas. Logo descobriram que outras amins e ânions, tais como CN^- , NO_2^- , NCS^- e Cl^- também formam complexos metálicos. Com estes ânions se prepararam numerosos complexos que se denominaram de acordo com o nome do químico que os prepararam pela primeira vez (Tabela 1-1). Mesmo utilizando alguns destes nomes, logo se tornou evidente que este sistema de nomenclatura não tem resultado satisfatório.

Muitos destes compostos são coloridos, por isso o seguinte esquema consistiu em denominá-los de acordo com sua cor (Tabela 1-2). A razão que justifica este procedimento é a seguinte: encontraram que as cores das cloroaminas complexas de cobalto(III) e de cromo(III), que contêm o mesmo número de moléculas de amônia, são muito semelhantes. Mais tarde este esquema foi implantado para indicar o número de moléculas de amônia sem ter em conta a cor. O $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, por exemplo, é branco e não amarelo como indica o prefixo *luteo*. Evidentemente, este sistema também não teve resultado prático e teve que ser abandonado.

Tabela 1-2

Compostos designados de acordo com sua cor				
Complexo	Cor	Nome	Fórmula	
Atual				
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	amarelo	cloreto luteocobáltico	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	púrpura	cloreto purpureocobáltico	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	verde	cloreto praseocobáltico	<i>trans-</i>	
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	violeta	cloreto violeocobáltico	<i>cis-</i>	
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	verde	cloreto roseocobáltico	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$	
$\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3^*$	branco	cloreto luteoirídico	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	

Este composto foi chamado **luteo porque contém seis moléculas de amônia e não por sua cor (ver no texto)*

As cloroaminas de cobalto(III) e as de cromo(III) não só possuem cores muito variadas, mas também diferem na reatividade de seus cloretos. Assim, por exemplo, ao adicionar uma solução de nitrato de prata a uma solução recém-preparada de $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ precipitam imediatamente os três íons cloreto.

O mesmo experimento foi realizado com $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, o que causou a precipitação instantânea de apenas dois íons cloreto; o terceiro íon cloreto precipita lentamente com o tempo. Os resultados destas pesquisas estão reunidas na Tabela 1-3. As observações experimentais sugerem que no $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ e no $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ todos os íons cloreto são idênticos, mas no $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ e no $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ tem duas classes de cloretos que se comportam de forma diferente. Uma delas provavelmente se parece com a que existe no cloreto de sódio e é facilmente precipitado com cloreto de prata, entretanto os cloreto da outra classe estão mais fortemente e portanto não precipitam.

Tabela 1-3: Número de íons cloreto precipitados como AgCl

<i>Complejo</i>	<i>Número de iones Cl⁻ precipitados</i>	<i>Formulación actual</i>
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, 3\text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}, 2\text{Cl}^-$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+, \text{Cl}^-$
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	0	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

Podem ser feitos outros experimentos nas soluções de diversos complexos. Quanto maior é o número de íons em uma solução, tanto maior é a condutividade elétrica da mesma. A comparação das condutividades elétricas de soluções que contêm a mesma concentração de compostos de coordenação, permitem, portanto, estimar o número de íons em cada complexo. Alguns dos resultados obtidos a partir deste tipo de experimento se encontram na Tabela 1-4. Observa-se que, ao diminuir o número de moléculas de amônia nos complexos, diminui também o número de íons até tornar-se zero, para voltar a aumentar novamente.

Tabela 1-4: Condutividade Molar de Complexos de Platina(IV)

<i>Complejo</i>	<i>Conductividad molar ohm⁻¹</i>	<i>Número de iones</i>	<i>Formulación actual</i>
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	523	5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}, 4\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	404	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}, 3\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	229	3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	97	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+, \text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
$\text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$	109	2	$\text{K}^+, [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$	256	3	$2\text{K}^+, [\text{PtCl}_6]^{2-}$

Outra observação importante realizada há muito tempo é que certos complexos existem em duas formas diferentes que tem a mesma composição química. As formas verde e violeta do $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, são exemplos.

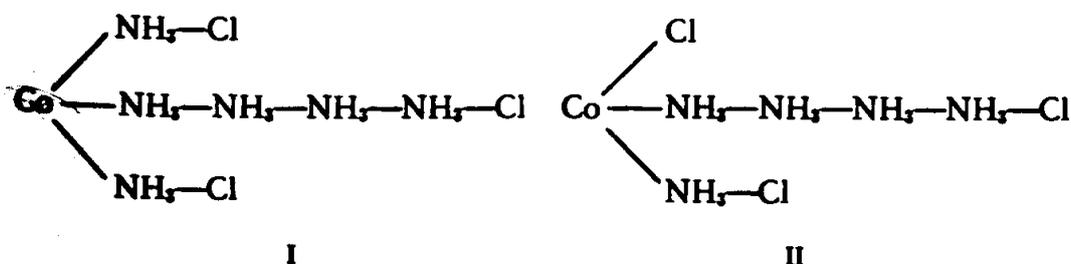
Nem sempre as cores das duas formas diferem de forma tão acentuada; outras propriedades físicas e químicas também diferem. Por exemplo, as formas α e β do $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ que são ambas da cor creme, diferem em sua solubilidade e em sua reatividade química.

Para explicar todos estes resultados experimentais se requer uma teoria. Das várias hipóteses e teorias propostas, discutiremos uma que foi extensamente usada antes de comprovar que não podia ser válida. Também discutiremos a teoria da coordenação de Werner, que resistiu a prova do tempo e que oferece uma explicação adequada da existência e comportamento dos complexos metálicos.

Teoria das Cadeias de Blomstrand-Jorgensen

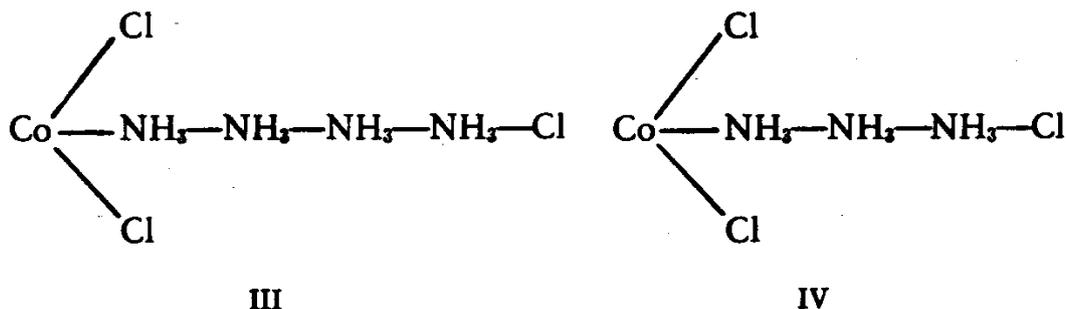
A teoria estrutural dos compostos orgânicos se desenvolveu antes que a dos compostos de coordenação. Quando começou a considerar a estrutura dos complexos já eram bem conhecidos os conceitos da tetravalência do carbono e da formação de cadeias carbono-carbono. Estes conceitos tiveram uma grande influência sobre o pensamento dos químicos da época. Sem dúvida que influenciaram a Blomstrand, professor de química da Universidade de Lund, na Suécia, que propôs em 1869 a teoria das cadeias para explicar a existência dos complexos metálicos.

Como se acreditava que os elementos só podiam exibir um tipo de valência, Blomstrand e seu aluno Jorgensen, que mais tarde foi professor da Universidade de Copenhague, sugeriram que só podiam admitir três ligações de cobalto(III) e seus complexos. Portanto, propuseram uma estrutura na forma de cadeia para explicar como estão ligados no $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (I) as seis moléculas de amônia adicionais. De acordo com esta teoria, os três cloretos principais precipitariam facilmente ao agregar íons Ag^+ porque estão separados do cobalto por certa distância. O $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ foi representado de acordo com II. Nesta estrutura



há um cloreto diretamente ligado ao cobalto e se supôs que este é o que não se ioniza e não precipita instantaneamente como cloreto de prata. A estrutura do $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (III) concorda igualmente com os experimentos porque dois cloretos estão mais firmemente ligados que o terceiro.

o membro seguinte desta série, $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, foi representado por IV. Se esta estrutura fosse correta, deveria esperar que os cloretos se comportassem com os do $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. Apesar de o professor Jorgensen ter sido um experimentador muito hábil, não se conseguiu a preparação do composto de cobalto, mas foi bem sucedido ao tentar a preparação do composto de irídio $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. A solução aquosa deste composto não conduziu corrente elétrica nem produziu precipitado algum ao adicionar uma solução de nitrato de prata. Portanto, Jorgensen comprovou que sua teoria das cadeias não podia ser aceita.

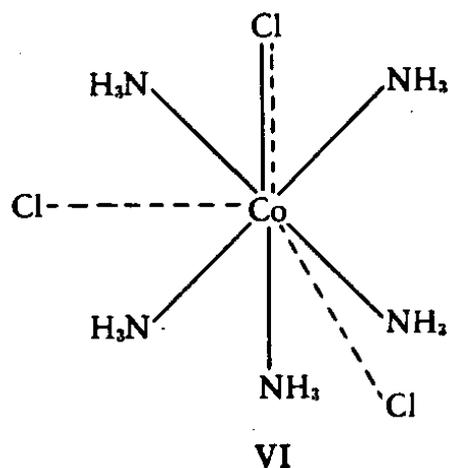
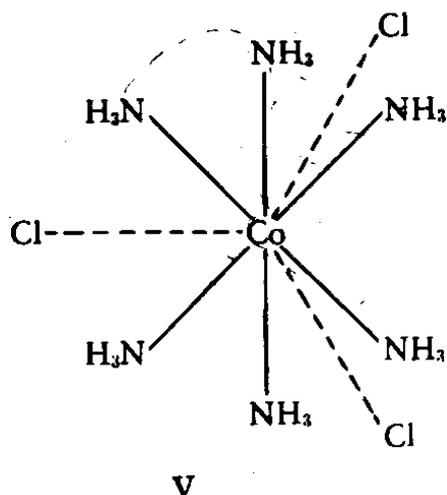


Teoria da Coordenação de Werner

Nosso conhecimento da natureza dos complexos metálicos se deve a inteligente compreensão de Alfredo Werner, professor de química de Zurich e ganhador do prêmio Nobel de 1913. Em 1893, quando tinha apenas 26 anos de idade, propôs a teoria que se conhece geralmente como **teoria da coordenação de Werner**, que proporcionou os princípios que orientaram a química inorgânica e permitiram esclarecer o conceito de valência. Três de seus postulados mais importantes são:

1. A maior parte dos elementos possuem dois tipos de valência: (a) valência primária e (b) valência secundária. Em termos modernos, corresponde ao **estado de oxidação** e ao **número do índice de coordenação**, respectivamente.
2. Todo elemento tende a satisfazer tanto suas valências primárias como suas valências secundárias.
3. As valências secundárias estão dirigidas para posições fixas no espaço. Observe que esta é a base da estereoquímica dos complexos metálicos (Capítulo III).

Voltemos agora aos fatos experimentais descritos mais acima e veremos como são explicados pelos postulados da teoria de coordenação de Werner. É conveniente explicar novamente como exemplos os complexos clooroaminocobálticos (III). De acordo com a teoria, o primeiro membro da série, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, se representa por V e sua fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. A valência primária ou estado de oxidação do cobalto(III) é 3. Os três íons cloreto saturam as três valências primárias do cobalto, os íons que neutralizam a carga do íon metálico utilizam a valência primária. A valência secundária ou **índice de coordenação** é o número de átomos ou moléculas diretamente ligados ao átomo metálico. As moléculas de amônia usam as valências secundárias e se chamam **grupos ligantes**. Os grupos ligantes (neste caso a amônia) estão diretamente ligados ao átomo central e se diz que estão situados na **esfera de coordenação do metal**. Neste caso o Co(III) está rodeado por seis amônias, de maneira que os íons cloreto não podem ser acomodados como grupos ligantes, portanto ficam mais afastados do íon metálico e menos firmemente unidos a ele.

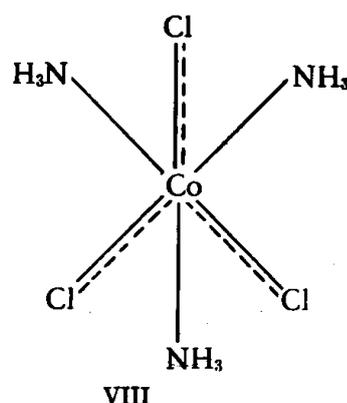
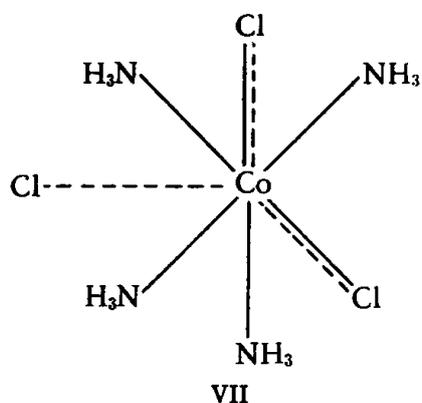


Em conseqüência, deve-se esperar que uma solução do complexo conduzirá a corrente elétrica numa forma equivalente a da existência de quatro íons. Ademais, os íons cloreto devem precipitar mais facilmente como cloreto de prata ao adicionar Ag^+ .

Voltando agora a teoria de Werner, encontramos que este representou o $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ de acordo com a estrutura VI. Chegou a este resultando explicando o postulado 2, que exige a saturação das valências primárias e secundárias. No $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ só há cinco moléculas de amônia para satisfazer as valências secundárias. Em conseqüência, o íon cloreto deverá desempenhar uma função dupla e satisfazer ao mesmo tempo uma valência primária e uma secundária. Werner representou a união entre um ligante desta natureza e o átomo central mediante a combinação de uma linha pontilhada e outra contínua.

Um íon cloreto desta classe não será facilmente precipitado pela solução de Ag^+ . O cátion complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ possui uma carga igual a 2+ porque o $\text{Co}^{3+} + \text{Cl}^- = +3 - 1 = +2$. O composto $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ se formula atualmente por $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

A extensão desta teoria ao membro seguinte desta série, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, exige a fórmula VII. Dois íons cloreto satisfazem as valências primárias e secundárias e estarão, portanto, firmamente ligados na esfera de coordenação. Em conseqüência, o composto deverá dissociar-se em uma solução dos íons, Cl^- e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.



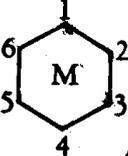
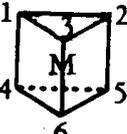
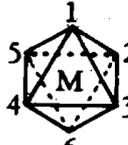
Com o membro seguinte da série, $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, se apresenta uma questão que é decisiva. A Teoria de Werner exige que se represente como mostra VIII e se forme $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$. Este complexo não deve produzir íons Cl^- em solução aquosa, de acordo com a teoria. A teoria das cadeias, em compensação, previa que o composto se dissociaria proporcionando um íon cloreto. Os resultados experimentais (Tabelas 1-3; 1-4) permitiram comprovar que os compostos do tipo $(\text{M}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ não se ionizam em solução. Este fato demonstrou que a teoria das cadeias devia ser deixada de Aldo e apoiou a teoria da coordenação.

O terceiro postulado da teoria de Werner trata especificamente da estereoquímica dos complexos metálicos. A teoria da coordenação explica corretamente muitas das características estruturais dos compostos de coordenação. A determinação da estrutura de complexos hexacoordenados foi uma de suas contribuições mais importantes. Se define com **isômeros** compostos que possuem a mesma fórmula, mas diferem da sua configuração espacial das moléculas se realizava por comparação do número de isômeros existentes com o número teoricamente possível para as diversas estruturas e proporcionou evidências para apoiar (porém não demonstrar) uma determinada configuração.

Este procedimento foi usado com êxito por Werner para demonstrar que seus compostos hexacoordenados possuem uma estrutura na qual os seis grupos ligantes possuem uma estrutura octaédrica. Começa por admitir que um sistema hexacoordenado possui uma estrutura na qual os seis grupos ligantes estão localizados em posições simetricamente equidistantes do átomo central. Se supões, além disso, que as três estruturas mais prováveis são: (1)plana; (2)prisma trigonal; (3) octaédrica (Tabela 1-5), sendo possível comparar o número de isômeros conhecidos com o número de isômeros possíveis para cada uma destas estruturas. O resultado desta comparação demonstra que pra o segundo e terceiro composto da tabela 1-5 a estrutura plana e a do prima trigonal predizem a existência de três isômeros.

Contrariamente a esta conclusão, os complexos deste tipo só se encontram em duas formas, de acordo com o numero de isômeros que se deduz da estrutura octaédrica.

Tabela 1-5: Fenômenos conhecidos em comparação com o número de isômeros teoricamente possíveis para 3 estruturas diferentes

				
	Número de isômeros	Plano	Prisma trigonal	Octaédrico
Complexos conhecidos				
MA_5B	uno	uno	uno	uno
MA_4B_2	dos	tres (1,2; 1,3; 1,4)*	tres (1,2; 1,4; 1,6)	dos (1,2; 1,6)
MA_3B_3	dos	tres (1,2,3; 1,2,4; 1,3,5)	tres (1,2,3; 1,2,4; 1,2,6)	dos (1,2,3; 1,2,6)

*os números indicam a posição dos grupos B.

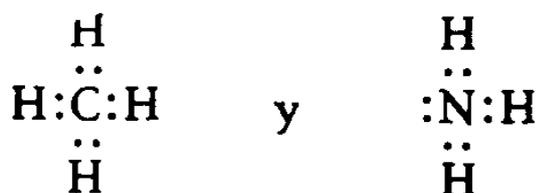
Os resultados contribuem para uma evidência negativa, mas não demonstram positivamente que a estrutura plana e a de prisma trigonal são incorretas. O fracasso da obtenção do terceiro isômero não nos garante que estes complexos não possuam tais estruturas, porque o terceiro isômero poderia ser muito menos estável ou muito mais difícil de isolar. Como a evidência negativa não pode ir mais além, o cientista se viu obrigado a buscar um experimento que proporcione uma prova positiva ou demonstração. Werner foi capaz de demonstrar de forma irrefutável que as estruturas plana e trigonal não podem ser corretas. A prova consistia em demonstrar que os complexos do tipo $[M(AA)_3]$ são opticamente ativos, como veremos no capítulo III.

CAPÍTULO 2- A LIGAÇÃO DE COORDENAÇÃO

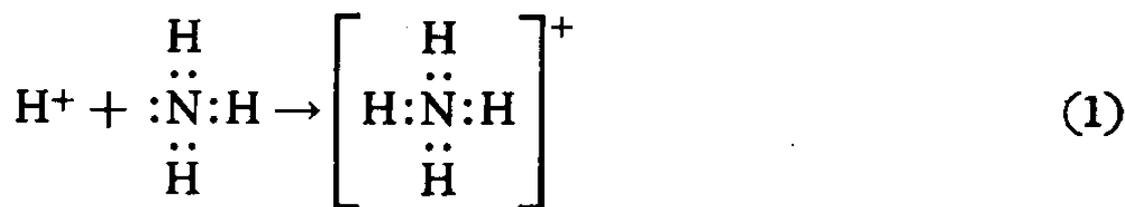
O conceito das valências secundárias da teoria de coordenação de Werner explica satisfatoriamente a existência de complexos como o $[\text{CoNH}_3(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$. Também encontra a explicação nesta teoria as propriedades gerais e a estereoquímica destes complexos. A teoria de Werner continua sendo a verdadeira base da química dos compostos de coordenação, porém seus trabalhos precederam em uns vinte anos o nosso conceito eletrônico atual do átomo. A teoria não pôde descrever a natureza das valências secundárias em termos modernos. A valência secundária se denomina atualmente *união coordenada* ou *ligação de coordenação*. Para descrever a natureza da ligação dos complexos metálicos se empregam correntemente três teorias: (1) A teoria das ligações de valência (TEV), (2) A teoria eletrostática do campo cristalino (TCC), e (3) a teoria dos orbitais moleculares (TOM). Começaremos por descrever as contribuições de G.N Lewis e N.V. Sidgwick a teoria da união química.

2.1 A LIGAÇÃO POR UM PAR DE ELÉTRONS

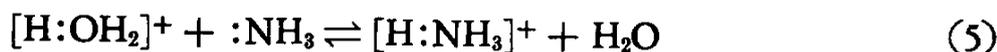
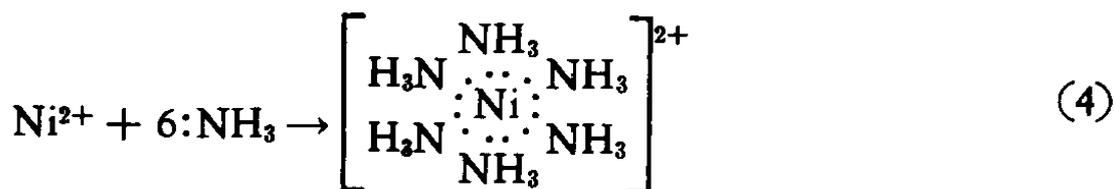
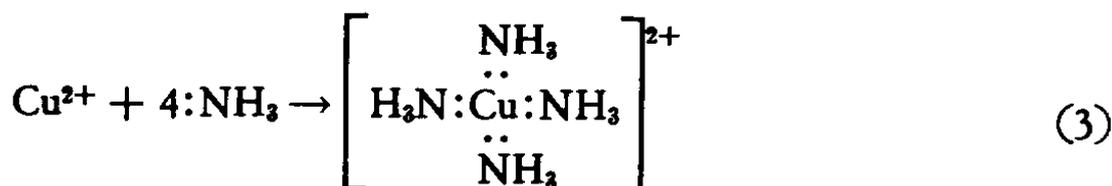
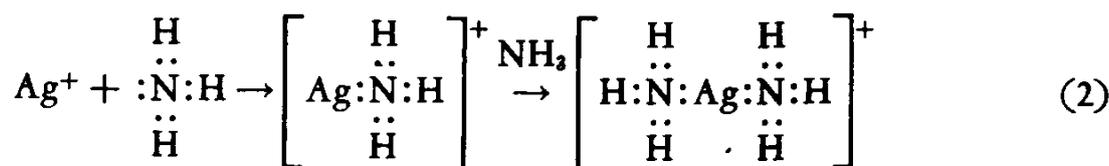
G.N. Lewis, professor de química da Universidade da Califórnia em Berkeley, postulou em 196 que uma ligação química entre dois átomos A e B pode ser feita se compartilharem um par de elétrons. Geralmente, cada átomo contribui para a ligação com um elétron. Este tipo de ligação por um par de elétrons se chama *ligação covalente*. Sobre esta base, as moléculas CH_4 e NH_3 são representados da seguinte maneira, respectivamente. Estas representações se denominam *diagramas de Lewis* das moléculas.



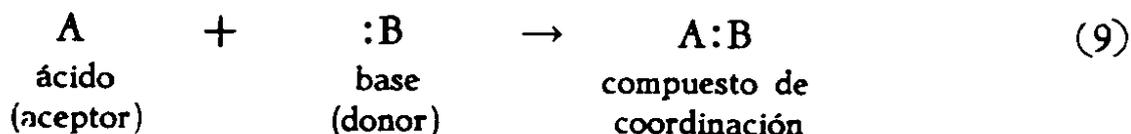
Ao examinar os diagramas de Lewis se comprova que o CH_4 e o NH_3 se parecem no seguinte: em ambos os casos existem dois elétrons adjacentes a cada hidrogênio e tanto o carbono quanto o nitrogênio estão rodeados por oito elétrons. No entanto, existe uma diferença importante e significativa: um dos pares de elétrons do nitrogênio não é compartilhado com nenhum hidrogênio. Isto permite que a molécula de amônia reaja de maneira que compartilhe este par “livre” de elétrons com algum outro átomo. A ligação que resulta é igualmente uma ligação por um par de elétrons ou ligação covalente, porém como ambos elétrons são proporcionados pelo nitrogênio, se denomina as vezes *ligação covalente coordenada*.



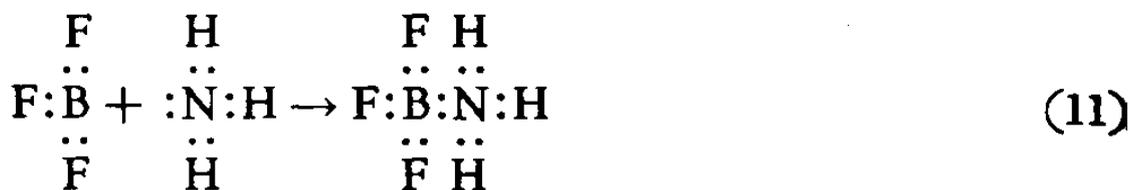
A reação da amônia com ácidos para dar sais de amônio (1) resulta na formação de uma ligação covalente coordenada como o que foi descrito. No entanto, as quatro ligações N-H do NH_4^+ são equivalentes. Isto significa que a distinção entre a ligação covalente coordenada e a ligação covalente normal tem pouca importância. A amônia pode compartilhar também seu par livre de elétrons com outras substâncias, além dos íons hidrogênio. Se um íon metálico substitui o íon hidrogênio se forma uma amina metálica complexa, (2),(3) e (4). Como estas reações geralmente ocorrem em soluções aquosas, é mais correto indicar que os íons inicialmente presentes são aquocomplexos e que a reação consiste na substituição da água coordenada por amônia (5-8).



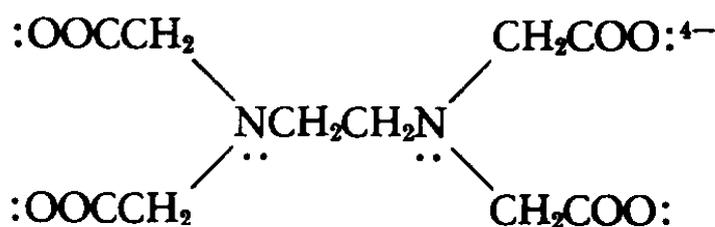
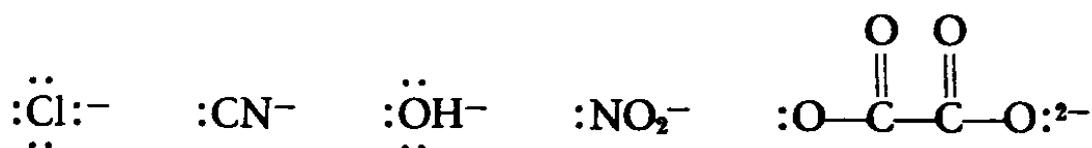
Estas reações são denominadas *reações de ácido-base* de Lewis. A *teoria de Lewis de ácidos e bases* define um ácido como uma substância capaz de aceitar um par de elétrons e uma base como substância que pode doar um par de elétrons. As vezes se empregam os termos *aceitador e doador* para indicar o ácido e a base. Como consequência da reação do ácido com a base se forma uma ligação coordenada e um composto de coordenação (9). A teoria de Lewis é muito mais geral que a teoria de Arrhenius de ácidos e bases que define um ácido com a substância capaz de produzir íons hidrogênio e uma base como uma substância capaz de dar íon hidroxila. Os ácidos e bases de Arrhenius são também ácidos e bases de Lewis, como se pode comprovar examinando a reação de neutralização (10).



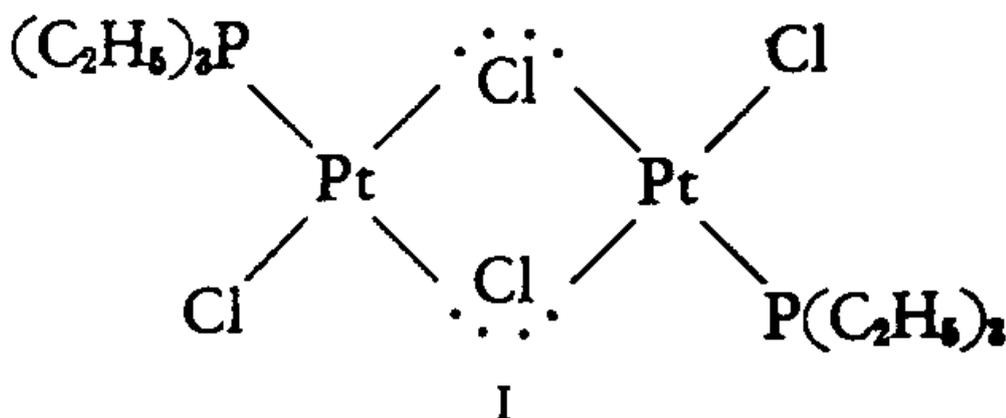
Na teoria de ácidos e bases de Lewis, os íons metálicos são ácidos. Também, compostos tais como BF_3 , AlCl_3 , SO_3 e SiF_4 , que podem aceitar pares de elétrons, são igualmente ácidos. Os compostos do tipo F_3BNH_3 e $\text{C}_5\text{H}_5\text{NSO}_3$ que geralmente se denominam compostos de adição, são também exemplos de compostos de coordenação.



Os grupos ligantes compartilham pares de elétrons com os metais, portanto os grupos ligantes são bases de Lewis. São exemplos as moléculas $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}:$, $:\text{CO}$ e $:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ e também íons como



É evidente porque o en e no EDTA (Tabela 1-6) são capazes de funcionar como grupos ligantes bidentados e hexadentados, respectivamente. De forma similar, pode-se ver que um átomo ligante que contenha mais de um par de elétrons livre pode servir de ponte (I).



2.2 O CONCEITO DE NÚMERO ATÔMICO EFETIVO

Os gases raros (He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) são muito pouco reativos, só muito recentemente tem sido possível preparar compostos destes elementos. Se sabe desde muito tempo que tendem a ser muito estáveis os compostos nos quais cada átomo, compartilhando elétrons com outros átomos, são rodeados por um número de elétrons igual aos que se encontra nos gases raros. Estas observações foram aplicadas aos complexos metálicos pelo professor N. V. Sidgwick da Universidade de Oxford. Sidgwick postulou que o metal que constitui o átomo central é rodeado de um número de grupos ligantes em quantidade suficiente como para que o número total de elétrons que rodeia o metal seja o mesmo que em um gás raro. O número de elétrons que rodeiam o metal coordenado é chamado de seu *número atômico efetivo* e é representado por NAE. O NAE do Co(III) no $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ se calcula facilmente como se segue:

Co número atômico 27, tem 27 elétrons.

Co(III) $27-3=24$ elétrons

$6(:\text{NH}_3)$ $2 \times 6 = 12$ elétrons

NAE do Co(III) no $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 24+12=36$ elétrons.

Os valores do NAE determinados de forma similar para outros complexos metálicos são em muitos casos iguais aos números atômicos dos gases raros. Existem, no entanto, muitas exceções a esta regra; são exemplos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ e $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, com valores iguais a 50 e 38, respectivamente. É uma pena que existam estas exceções, porque se fosse certo que o NAE do átomo central é sempre igual ao número atômico de um gás raro, seria possível estimar o número de coordenação dos íons metálicos.

No entanto, tem uma classe de compostos que frequentemente cumpre a regra do NAE. São os carbonilos metálicos e seus derivados. Usando a regra é possível prever o I. C. de carbonilos mais simples e também pode-se prever se serão monômeros. Por exemplo, o NAE dos metais nos compostos $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{CoNO}(\text{CO})_3$, e $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ é igual a 36. Para estimar o NAE nestes sistemas é conveniente levar em conta que CO, Cl⁻ e Br⁻ contribuem com dois elétrons e NO com três elétrons. O carbonilo de manganês possui a fórmula $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$. Esta é a fórmula mais simples se cada Mn deve ter um NAE igual a 36.

$$\begin{array}{rcl} \text{Electrones provenientes de cada Mn} & = & 25 \\ \text{Electrones provenientes de } 5(:\text{CO}) & = & 10 \\ \text{Electrones de la ligadura Mn-Mn} & = & \underline{1} \\ & & 36 \end{array}$$

Um átomo de manganês pode ganhar um elétron formando uma ligação com outro átomo de Mn. Cada átomo metálico contribui com um elétron para a ligação e cada um compartilha os dois elétrons.

2.3 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO ÁTOMO

Antes de continuar com a teoria das ligações é necessário resumir brevemente a estrutura eletrônica do átomo. Recordemos que se supõe que os elétrons ocupam nos átomos níveis de energia sucessivos. O primeiro nível pode ser ocupado por um número de dois elétrons, 8 o segundo, 18 o terceiro e 32 o quarto. Os níveis de energia principais, do 1 ao 7, se dividem em subníveis *s*, *p*, *d* e *f*. Os sucessivos elétrons se situam no subnível incompleto de menor energia. No que se segue irá envolver a suposição de que os elétrons estejam situados nos níveis de menor energia.

Um estudo do diagrama de níveis de energia (Figura 2-1) mostra que em cada nível, o subnível *s* é de menor energia que o *p*, o *p* é de menor energia que o *d* e o *d* é mais baixo que o

f. O diagrama indica igualmente que o subnível $3d$ tem mais energia que o $4s$, e que o $4f$ tem mais energia que o $6s$; ou seja, os subníveis de um nível principal podem ser de maior energia que os subníveis de pouca energia de níveis posteriores.

As energias dos subníveis de um nível dado sempre estão na ordem $s < p < d < f$; em vez disso, as energias relativas dos subníveis pertencentes a diferentes níveis principais estão submetidas a influência dos arredores do átomo e dependem fortemente do número atômico do átomo considerado. Em consequência, no átomo de potássio o subnível $3d$ é de maior energia que o $4s$, no escândio os subníveis $3d$ e $4s$ possuem energias comparáveis e no zinco o subnível $4s$ é de maior energia que o $3d$. Com o diagrama da Figura 2-1 a configuração eletrônica dos átomos só pode ser obtida de forma aproximada. As configurações eletrônicas observadas se encontram na tabela periódica que ilustra o começo deste texto.

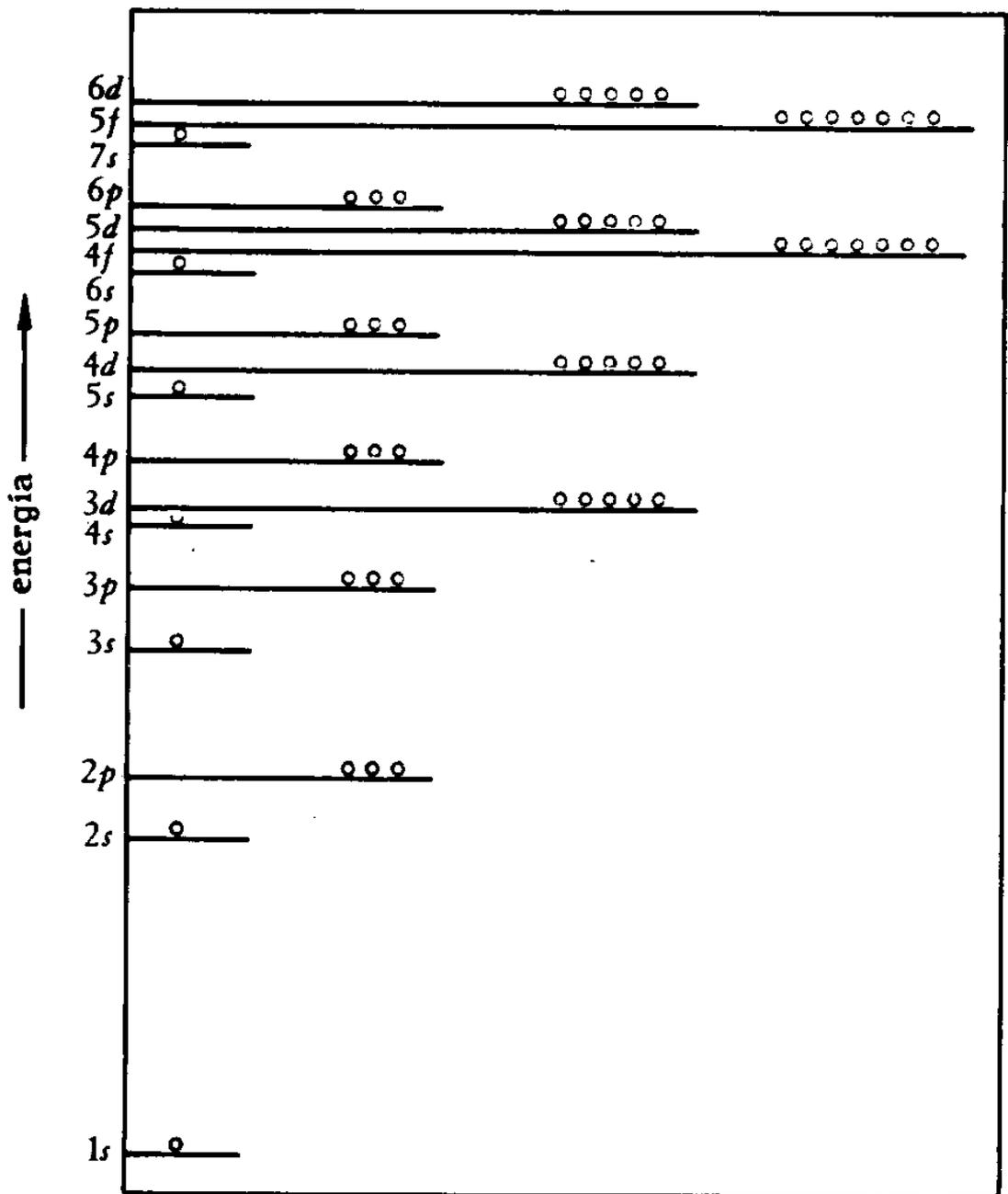


Figura 2-1. Diagrama de níveis de energia dos orbitais de um átomo leve. Os valores relativos das energias dos orbitais estão corretos, porém os valores absolutos estão distorcidos neste diagrama.

Os pequenos círculos da Figura 2-1 representam *orbitais*. O número de orbitais em cada um dos subníveis é $s, 1$; $p, 3$; $d, 5$ e $f, 7$. Cada orbital pode conter no máximo dois elétrons e assim resulta que o número máximo de elétrons em cada subnível é $s, 2$; $p, 6$; $d, 10$ e $f, 14$. Os elétrons preenchem cada subnível observando a *regra de Hund*: esta estabelece que os elétrons dos orbitais correspondentes a um mesmo subnível tendem a possuir igual spin. Em outras palavras, os elétrons se situam com preferência em orbitais vazios. Isto parece razoável porque os elétrons exercem forças de repulsão entre si e preferem situar-se em orbitais separados (os mais afastados possíveis). As estruturas eletrônicas do N, Ti e Mn podem ser representadas como mostra a Figura 2-2. Os elétrons do subnível p do N e do subnível d do Ti não estão

emparelhados, geralmente não se representam todos os subníveis como foi feito na figura, mas apenas os que seguem a estrutura que corresponderia aos gás raro anterior (os elétrons de valência). Outro ponto a considerar é que para futuras aplicações convém representar o subnível $3d$ antes do $4s$, e os níveis $4d$ e $4f$ antes do subnível $5s$, etc.

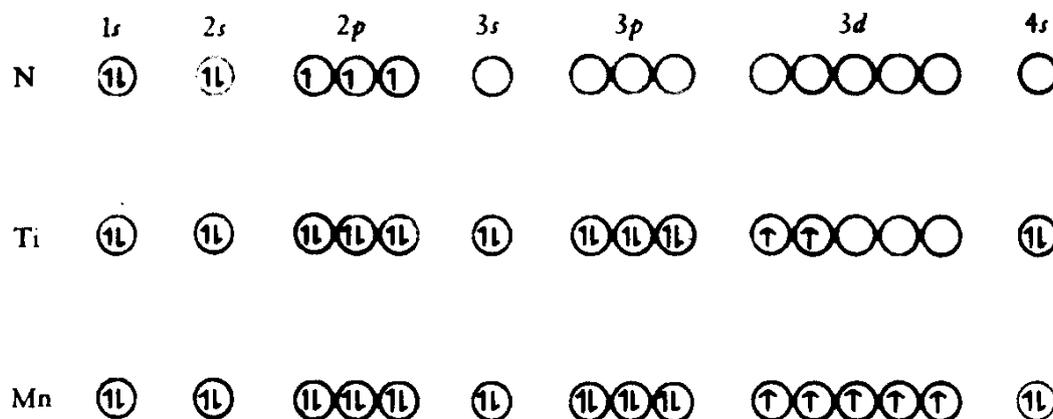


Figura 2-2. Estruturas eletrônicas correspondentes a N, Ti e Mn.

Tendo discutido brevemente a estrutura eletrônica dos átomos é necessário considerar agora a estrutura eletrônica dos íons. Em geral, a formação de íons positivos implica na perda de elétrons provenientes dos orbitais de maior energia do átomo. No caso dos metais de transição, os elétrons de maior energia são elétrons s exteriores e portanto são estes os primeiros que se perdem. Assim, pode-se deduzir as estruturas eletrônicas do Ti^{3+} e do Mn^{2+} que podem ser representados de acordo com a Figura 2-3.

O ponto seguinte a levar em conta é a necessidade de considerar e familiarizar-se com a forma destes orbitais. Por “forma de um orbital” entende-se a região do espaço onde é mais provável encontrar um elétron pertencente a um orbital. Nos limitaremos aos orbitais s , p e d que são os mais comumente empregados na formação de ligações. Os orbitais f podem ser usados por elementos de transição interna (terras raras e actínídeos). O orbital s possui simetria esférica (Figura 2-4). Os três orbitais p tem a forma indicada na Figura 2-5. Cada um deles está orientado na direção de um dos três eixos cartesianos. O orbital p_x está orientado na direção do eixo x , o orbital p_y na direção do eixo y e o orbital p_z na direção z (Figura 2-5).

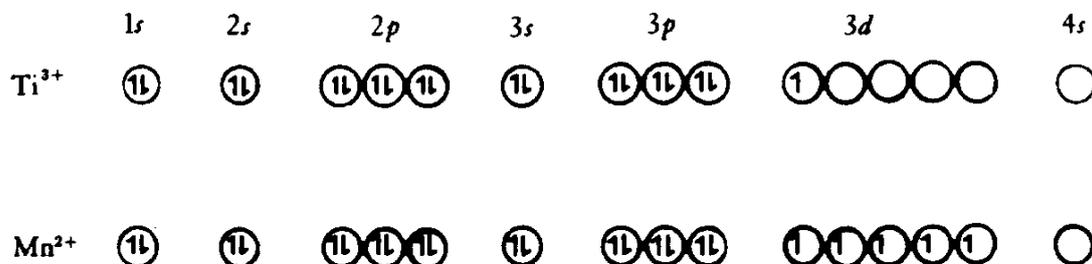


Figura 2-3. Estruturas eletrônicas de Ti^{3+} e Mn^{2+} .

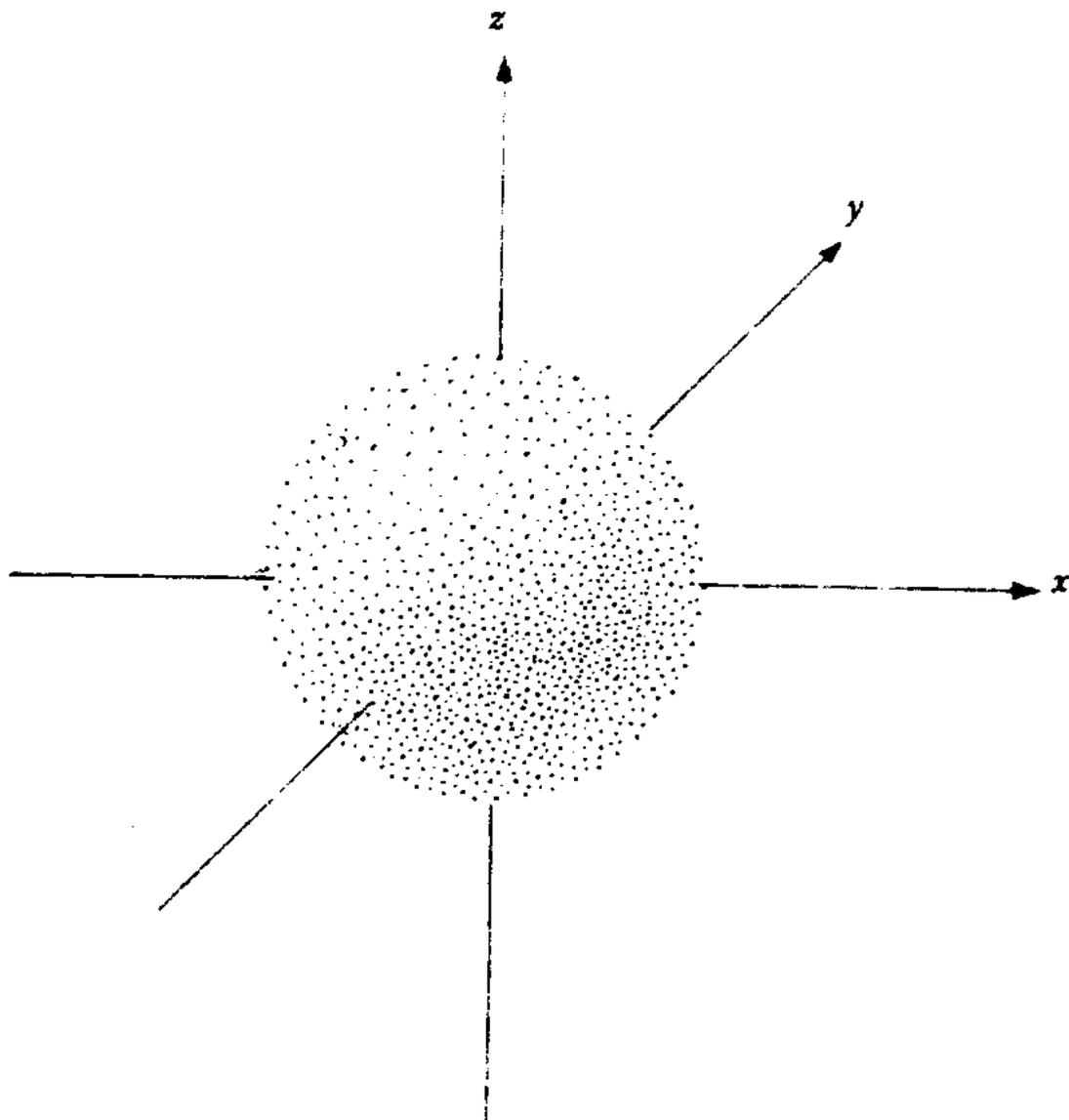


Figura 2-4. Configuração espacial de um orbital s.

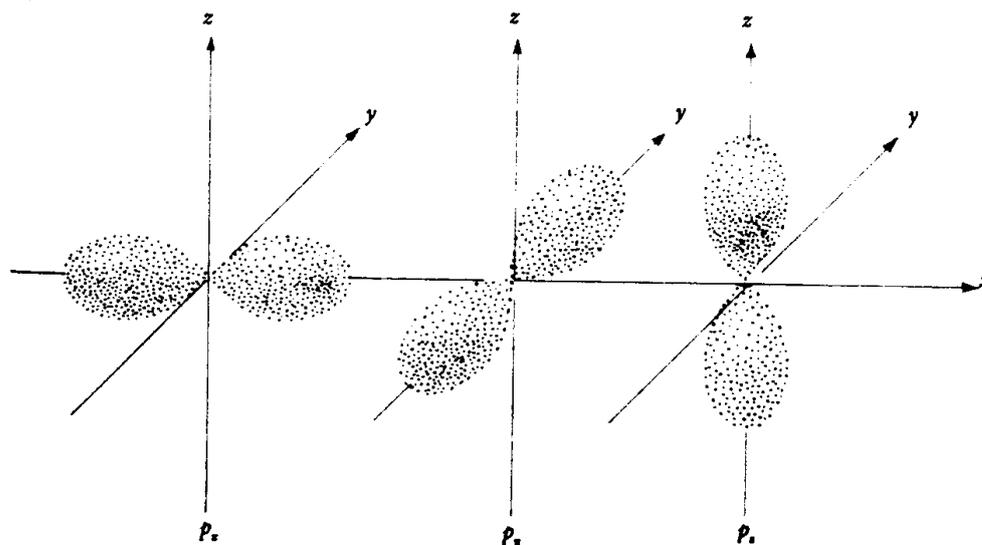


Figura 2-5. Configurações espaciais dos orbitais p .

A forma dos orbitais d podem ser vistos na Figura 2-6. Quatro deles têm a mesma forma, que lembra uma folha de trevo. O quinto tem forma parecida a dos orbitais p com uma espécie de anel em volta do centro. Três dos primeiros, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} estão orientados pelos planos xy , xz e yz , respectivamente, com seus lóbulos situados entre os eixos. O quarto orbital em forma de folha de trevo, $d_{x^2-y^2}$, está orientado no plano xy e seus lóbulos são paralelos aos eixos x e y . O orbital d_{z^2} cuja forma é completamente diferente, está orientado seguindo o eixo z . para compreender as teorias de ligação dos complexos metálicos é absolutamente necessário ter uma clara imagem mental das formas tridimensionais destes orbitais.

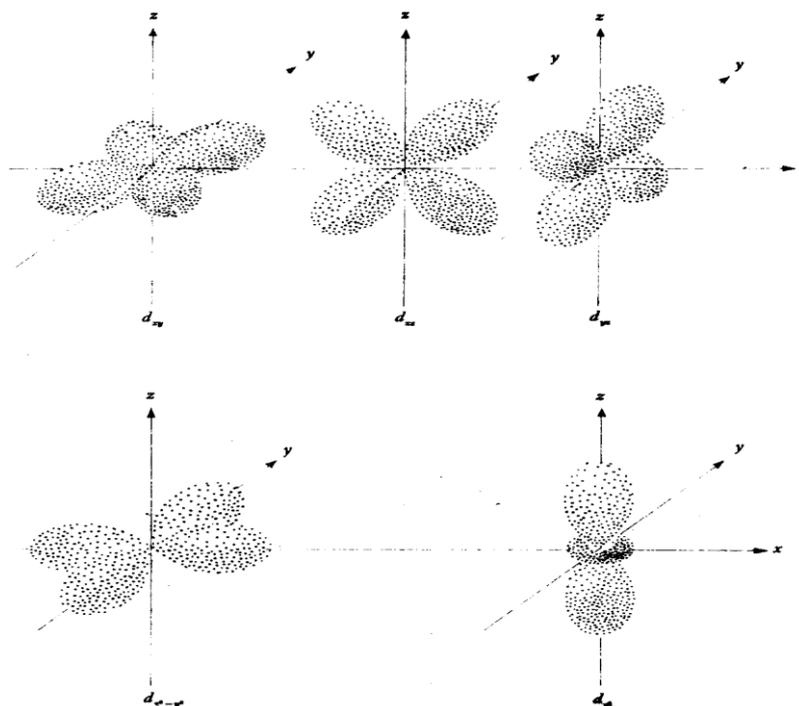


Figura 2-6. Configurações espaciais dos orbitais *d*.

2.4. TEORIA DAS LIGAÇÕES DE VALÊNCIA

A teoria das ligações de valência foi desenvolvida pelo professor Linus Pauling, do Instituto Tecnológico da Califórnia, e difundida em sua excelente obra “The Nature of the Chemical Bond” (A natureza da ligação química), publicada em 1940, 1948 e 1960. O professor Pauling e Maria Curie são as únicas pessoas que ganharam dois prêmios Nobel de Química, correspondente a 1954 e o prêmio Nobel da Paz em 1962. Suas idéias tem considerável importância em todos os campos da química, em particular sua teoria das ligações de valência tem sido de grande utilidade para todos aqueles que trabalham no campo dos compostos de coordenação e tem sido aplicada muito amplamente. A teoria explica razoavelmente bem a estrutura e as propriedades magnéticas dos complexos metálicos. Se a ampliasse, também explicaria outras propriedades dos compostos de coordenação como por exemplo seus espectros de absorção, porém existem outras teorias que o fazem de forma mais simples. Em conseqüência, durante estes últimos anos se tem dado preferência as teorias do campo cristalino, do campo dos ligantes e dos orbitais moleculares. Por razões de espaço, nos limitaremos a estudar somente estas últimas.

No entanto, pode ser útil estudar a estrutura dos complexos $[\text{CoF}_6]^{3-}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ utilizando a teoria das ligações de valência para compará-las com sua estrutura dada pela teoria do campo cristalino e a dos orbitais moleculares que estudaremos depois. Antes de tudo, observemos que o $[\text{CoF}_6]^{3-}$ contém quatro elétrons não emparelhados mesmo que no $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ todos os elétrons estejam emparelhados. Cada um dos grupos ligantes, funcionando com base de Lewis, contribuem com um par de elétrons para formar uma ligação coordenada. A Figura 2-7 representa as estruturas eletrônicas destes íons tais como ficam ao aplicar a teoria das ligações de valência. As ligações são covalentes. Se emprega uma combinação apropriada de orbitais atômicos

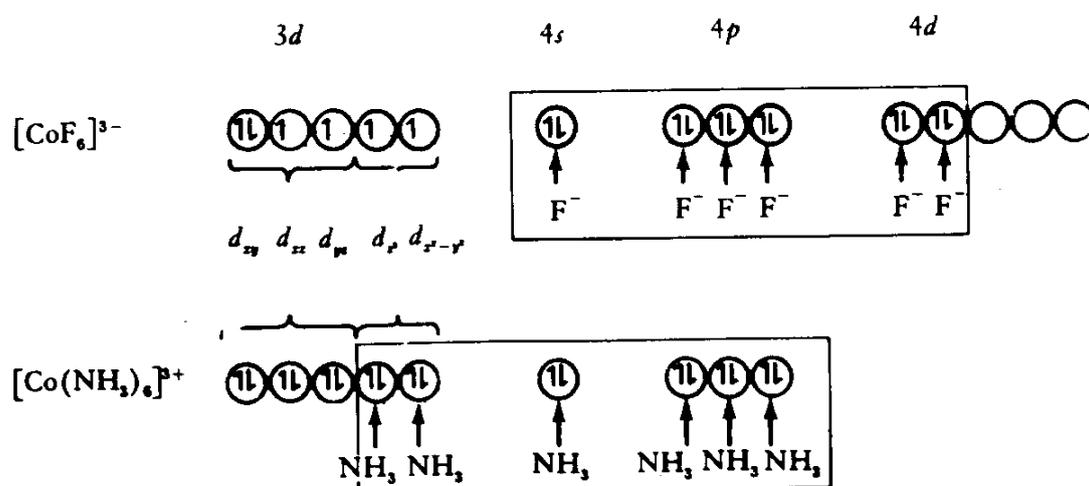


Figura 2-7. Representação de $[\text{CoF}_6]^{3-}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ na teoria das ligações de valência.

para obter um novo conjunto de orbitais chamados híbridos, que formam as ligações covalentes mais estáveis entre o metal e os ligantes.

Nos sistemas hexacoordenados os orbitais híbridos compreendem os orbitais atômicos s , p_x , p_y , $d_{x^2-y^2}$, e d_{z^2} . Os seis orbitais híbridos sp^3d que resultam, estão direcionadas para os vértices de um octaedro. Observemos que para o $[\text{CoF}_6]^{3-}$ os orbitais d que são empregados pertencem ao mesmo nível principal de energia que os orbitais s e p . Um complexo do tipo $nsnp^3nd^2$ se chama *complexo de orbital externo* porque usa orbitais d exteriores. Por outro lado, o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ emprega orbitais d de um nível principal de energia menor que o dos s e p . Um complexo desta classe, que é $(n-1)d^2nsnp^3$, se chama *complexo de orbital interno* porque usa orbitais d “interiores”. A nomenclatura empregada para estes sistemas sobre a base da teoria do campo cristalino (16) é dada na Seção 2.5.

2.5 TEORIA ELETROSTÁTICA DO CAMPO CRISTALINO

A teoria das ligações de valência e a teoria eletrostática são completamente diferentes. A primeira supõe que a ligação coordenada é covalente. A teoria eletrostática descarta completamente a união covalente e supõe que a única entre o metal e o grupo ligante é totalmente iônica. As energias das ligações coordenadas podem ser calculadas empregando as equações clássicas que expressam a energia potencial entre partículas carregadas (15). Em (15), q_1 e q_2 são as cargas dos íons que interagem e r é a distância que separa seus centros.

$$\text{Energia de Ligação} = \frac{q_1 q_2}{r}$$

Uma equação similar se aplica para descrever a interação entre uma molécula polar sem carga e um íon. Os resultados destes cálculos concordam razoavelmente bem com as energias de ligação obtidas experimentalmente para complexos de metais que não são de transição. Para os metais de transição, os valores obtidos são frequentemente muito baixos. A maior parte da discrepância é corrigida se levar em conta os elétrons dos orbitais d e se considerar o efeito dos grupos ligantes sobre as energias relativas dos mesmos.

Este refinamento da teoria eletrostática foi introduzido em 1930 pelos físicos Bethe e Van Vleck para explicar as cores e as propriedades magnéticas dos sólidos cristalinos. Sua teoria é conhecida pelo nome de *teoria do campo cristalino* (TCC). Apesar desta teoria ter sido proposta simultaneamente e inclusive com um pouco de anterioridade a teoria das ligações de valência, TEV, passaram quase 20 anos até que a TCC fosse reconhecida e aplicada pelos químicos. É possível que as coisas ocorreram assim porque a TCC foi escrita para físicos e a TEV oferece uma imagem muito satisfatória da união entre os átomos.

Em 1951, vários químicos teóricos começaram a utilizar independentemente a TCC para interpretar os espectros dos complexos dos metais de transição. Como os resultados foram muito bons, foi produzida imediatamente uma grande quantidade de pesquisas neste campo. Logo se comprovou que a TCC é capaz de explicar de forma semi-quantitativa muitas das propriedades conhecidas dos compostos de coordenação.

Para compreender a TCC é preciso ter uma imagem clara da orientação espacial dos orbitais d (Figura 2-6), porque é a interação dos orbitais d de um metal de transição com os grupos ligantes que o cercam o que produz os efeitos do campo cristalino. Ilustraremos a TCC

considerando o complexo octaédrico $[\text{TiF}_6]^{2-}$. O Ti^{4+} livre, longe de toda espécie química, a configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ e não há elétrons d . Os cinco orbitais $3d$ deste íon possuem energias idênticas. Isto significa que um elétron pode situar-se em qualquer destes orbitais com a mesma facilidade. Os orbitais que possuem a mesma energia se denominam *orbitais degenerados*.

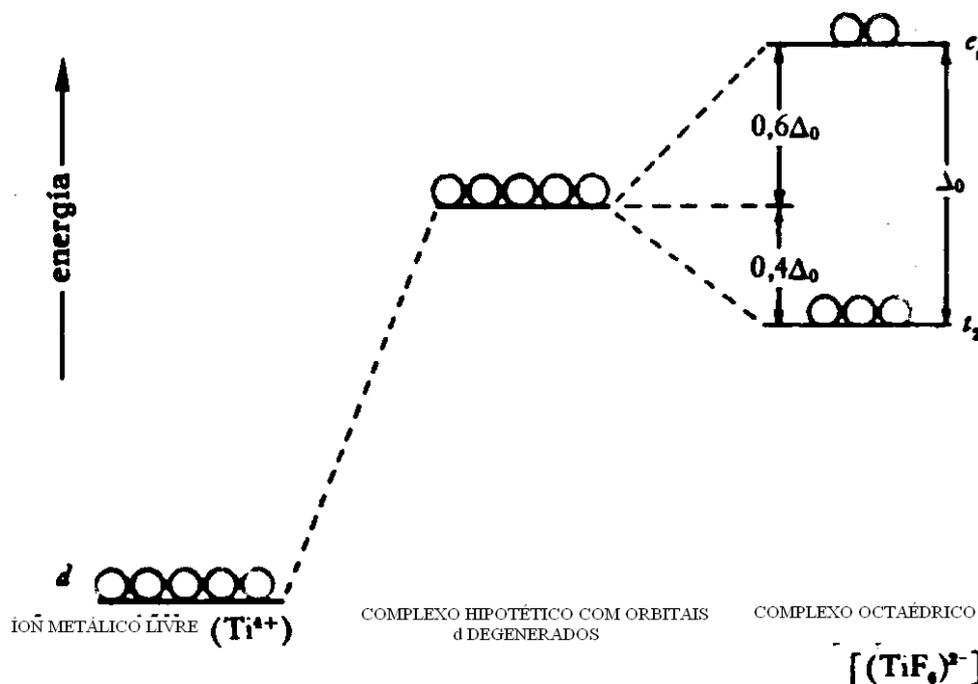
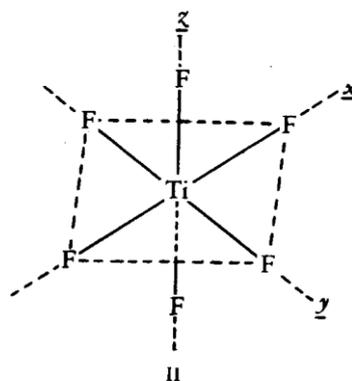


Figura 2-8. Energia dos orbitais d em um íon metálico livre, em um complexo hipotético no qual não há desdobramento de níveis pelo campo cristalino e em um complexo octaédrico.

No $[\text{TiF}_6]^{2-}$, o íon Ti^{4+} está rodeado por seis elétrons F^- . Como consequência da presença destes íons F^- é muito mais difícil colocar elétrons nos níveis d do Ti^{4+} porque os elétrons sofrem a repulsão das cargas negativas dos íons F^- . Em outros termos, ao aproximar íons F^- (ou outros grupos ligantes) dos orbitais d , a energia destes aumenta (Figura 2-8). Se os seis íons fluoreto que rodeiam o Ti^{4+} no $[\text{TiF}_6]^{2-}$ estivessem situados igualmente próximos aos cinco orbitais d do Ti^{4+} , estes seriam de igual energia, ou seja, degenerados, porém esta energia seria consideravelmente maior que as que correspondem ao íon Ti^{4+} livre. No entanto, um complexo octaédrico no qual todos os orbitais d são degenerados representa uma situação muito hipotética.

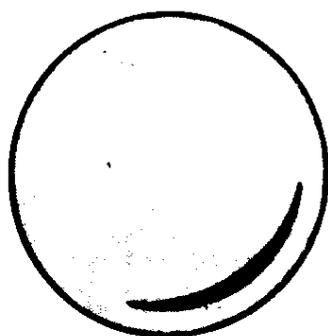
O complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$ possui estrutura octaédrica, vamos representá-lo supondo que os seis íons F^- estão situados sobre os eixos x , y , z de um sistema de coordenadas cartesianas (II). Admitindo esta orientação, os íons F^- estão situados muito próximos dos orbitais $d_{x^2-z^2}$, que se denominam orbitais e_g (Figura 2-6). De fato, os orbitais e_g estão diretamente orientados para os grupos ligantes F^- mesmo que os orbitais d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} , chamados orbitais t_{2g} estão voltados para uma zona situada entre dois grupos ligantes. Em consequência, é mais difícil introduzir elétrons nos orbitais e_g que nos orbitais t_{2g} . Esta transformação dos cinco orbitais degenerados do íon metálico livre em dois grupos de orbitais d que têm diferentes energias é uma das mais importantes características da TCC. É denominado *desdobramento* produzido pelo campo cristalino. Como temos visto, esta separação se deve ao fato de que os orbitais d possuem certa

orientação no espaço e porque átomos, íons ou moléculas próximos podem modificar a energia dos orbitais que estão direcionados para eles no espaço.

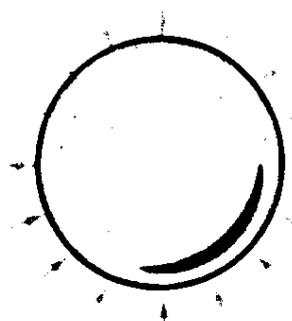


Muitos estudantes consideram que é difícil visualizar a TCC e seu conceito da separação ou desdobramento de níveis. A discussão anterior trata de descrever os conceitos essenciais de forma simples, sobre a base da geometria espacial dos orbitais d . Esta é a forma correta de encarar a TCC. Pode ser útil, no entanto, desenvolver uma imagem física simples do processo de desdobramento dos níveis. Consideremos a Figura 2-9 e imaginemos que o íon metálico com sua nuvem de elétrons pode ser representado por uma esponja esférica. Consideremos agora o que aconteceria se forçasse a esponja esférica a entrar em uma estrutura rígida de diâmetro menor porém de igual forma (correspondente aos ligantes) que atue desde o exterior. O volume da esponja seria menor e sua energia maior, como é evidente do fato que expandiria espontaneamente ao retirar a camada que a oprimia. Esta variação de energia corresponde ao aumento de energia resultante da repulsão entre os elétrons de um íon metálico e os elétrons dos grupos ligantes no complexo hipotético (Figura 2-8).

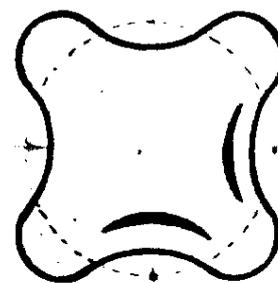
Se a camada externa rígida concentra a força total que exerce em seis pontos particulares da esfera de borracha (por exemplo, nos vértices de um octaedro), a esponja estará submetida a pressões que deformam nestes pontos, porém ao mesmo tempo também deforma fora, nas regiões intermediárias. Em comparação com o sistema submetido a pressões de simetria esférica, nos seis pontos onde se exerce a pressão neste caso a energia é maior e nos pontos intermediários é menor. Esta situação corresponde a separação que se produz no campo cristalino. As partes sobressalentes da esponja correspondem aos orbitais t_{2g} e os pontos de depressão aos orbitais e_g .



ESPONJA ESFÉRICA
ÍON METÁLICO LIVRE



ESPONJA METÁLICA SUBMETIDA A PRESSÃO DE UMA
CAMADA ESFÉRICA
(COMPLEXO METÁLICO HIPOTÉTICO)



ESPONJA METÁLICA DEFORMADA
PELA AÇÃO DE PRESSÕES
LOCALIZADAS (COMPLEXO
METÁLICO)

Figura 2-9. Os efeitos do campo cristalino visualizados mediante uma esponja submetida a pressões de simetria esférica e a pressões localizadas. Comparar com a Figura 2-8.

Na discussão que antecede é necessário notar que a energia dos orbitais d de um íon metálico aumenta ao aproximar-se os grupos ligantes ao íon. Isto parece levar a conclusão de que um complexo será menos estável que o íon metálico livre. No entanto, só o fato de que complexo se forma, demonstra que possui uma configuração mais estável que a do íon metálico mais os ligantes separados. O aumento de energia dos orbitais d é mais que compensado pela união entre o íon metálico e os grupos ligantes.

Em uma distribuição octaédrica de grupos ligantes os conjuntos de orbitais t_{2g} e e_g possuem energias diferentes. A diferença de energia que existe entre eles é representada com o símbolo Δ_0 . Pode-se demonstrar que em um sistema octaédrico a energia dos orbitais t_{2g} é $0,4\Delta_0$ unidades menor que a dos hipotéticos cinco orbitais degenerados resultantes ao não levar em conta a separação produzida pelo campo cristalino (Figura 2-8). Portanto, os orbitais e_g estão $0,6\Delta_0$ unidades de energia a cima da energia dos hipotéticos orbitais degenerados.

Em um complexo octaédrico que contém um elétron d , como por exemplo o $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, o elétron ocupará o orbital d de menor energia. A teoria eletrostática simples não considera que os orbitais d de um complexo possuem energias diferentes. Em consequência, a teoria prediz que o elétron d terá a mesma energia que os hipotéticos elétrons d degenerados. Porém, o elétron se situa em um orbital t_{2g} cuja energia é $0,4\Delta_0$ menor que a dos hipotéticos orbitais degenerados. Em consequência, o complexo é $0,4\Delta_0$ mais estável do que o prediz o modelo eletrostático simples. Podemos dizer que o elétron d , e portanto o complexo, possuem uma energia menor devido a introdução do elétron em um orbital dt_{2g} que se encontra o mais longe possível dos grupos ligantes. O valor $0,4\Delta_0$ é denominado *energia de estabilização do campo cristalino* (EECC) do complexo.

Tabela 2-1

Energias de Estabilização do campo cristalino para íons metálicos em complexos octaédricos

Elétrons d em íons metálicos	estabilização			Estabilização		
	t_{2g}	e_g	Δ_o	t_{2g}	e_g	Δ_o
1	① ○ ○	○ ○	0,4			
2	① ① ○	○ ○	0,8			
3	① ① ①	○ ○	1,2			
4	① ① ①	① ○	0,6	Ⓣ ① ①	○ ○	1,6
5	① ① ①	① ①	0,0	Ⓣ Ⓣ ①	○ ○	2,0
6	Ⓣ ① ①	① ①	0,4	Ⓣ Ⓣ Ⓣ	○ ○	2,4
7	Ⓣ Ⓣ ①	① ①	0,8	Ⓣ Ⓣ Ⓣ	① ○	1,8
8	Ⓣ Ⓣ Ⓣ	① ①	1,2			
9	Ⓣ Ⓣ Ⓣ	Ⓣ ①	0,6			
10	Ⓣ Ⓣ Ⓣ	Ⓣ Ⓣ	0,0			

A Tabela 2-1 reproduz as energias de estabilização do campo cristalino para íons metálicos em complexos octaédricos. Observe que os valores da estabilização do campo cristalino da Tabela 2-1 são calculados facilmente atribuindo o valor de $0,4\Delta_o$ a cada elétron situado em um nível t_{2g} e um valor de $-0,6\Delta_o$ a cada elétron situado em um orbital e_g . Assim a EECC para um sistema d^5 pode ser igual a $3(0,4\Delta_o)+2(-0,6\Delta_o)=0,0\Delta_o$ ou $5(0,4\Delta_o)+0(-0,6\Delta_o)=2,0\Delta_o$ segundo o qual é a distribuição dos cinco elétrons nos orbitais t_{2g} e e_g .

A teoria eletrostática simples trata os íons metálicos com se fossem nuvens esféricas de elétrons que rodeiam um núcleo atômico. A teoria do campo cristalino oferece um modelo melhor porque admite que os elétrons d constituem uma nuvem eletrônica de simetria não esférica, porque eles tentam evitar as posições ocupadas pelos grupos ligantes. Assim a TCC explica porque os cálculos eletrostáticos simples subestimam em uma quantidade apreciável a estabilidade dos complexos e dos compostos dos metais de transição; a teoria simples despreza a distribuição não-esférica dos elétrons e a EECC que dela resulta.

Uma das primeiras objeções a teoria eletrostática simples foi sua incapacidade para explicar a formação de complexos planos quadrados. Argumentaram que se quatro cargas negativas estão ligadas a um íon positivo central por forças puramente eletrostáticas, as cargas negativas devem situar-se nos vértices de um tetraedro. Só uma estrutura deste tipo oferece a possibilidade de que os grupos negativos estejam separados ao máximo e experimentem como consequência um mínimo de repulsão eletrostática. Esta conclusão é correta sempre que o átomo central possui simetria esférica. No entanto, deve-se levar em conta que este tipo de

simetria não é a típica para os íons dos metais de transição, porque os elétrons ocupam orbitais de baixa energia que se projetam entre os grupos ligantes e não possuem simetria esférica. Veremos na Seção 3-1 que a TCC pode explicar a existência de complexos planos quadrados e que também prediz que certos complexos octaédricos estarão distorcidos.

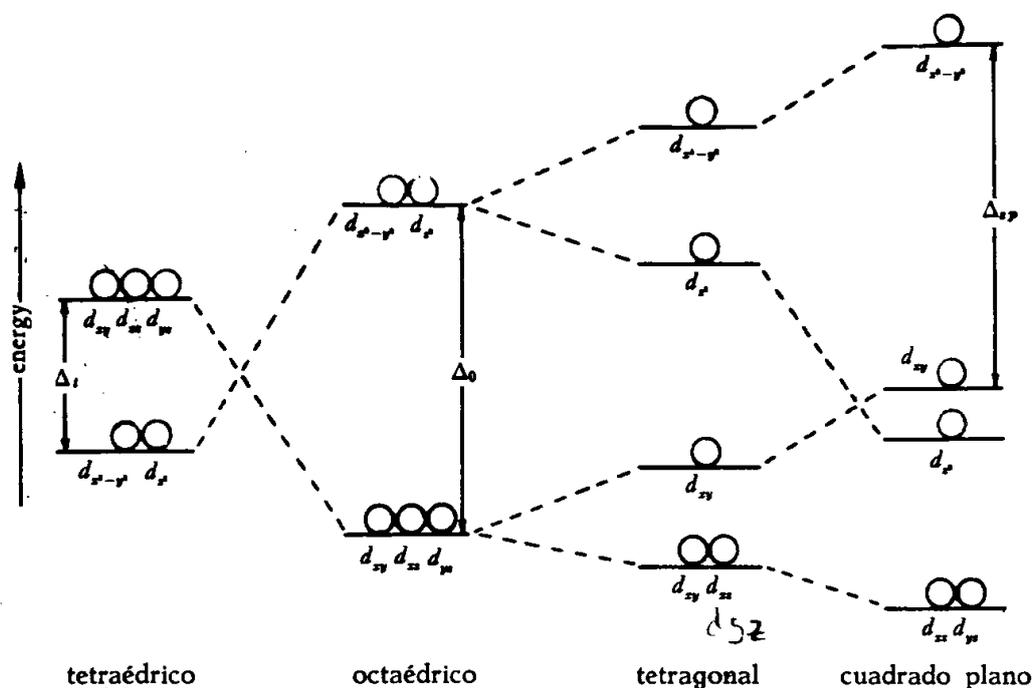


Figura 2-10. Separação dos orbitais d de um íon central, produzida pelo campo cristalino em complexos de diversas geometrias. Os sub-índices de Δ indicam a geometria.

Temos considerado a separação que o campo cristalino produz em complexos octaédricos, vamos considerar agora complexos com outras geometrias. É conveniente começar pela separação que o campo cristalino produz em um complexo octaédrico e considerar como varia a separação com uma troca na geometria (Figura 2-10). Para passar de um octaedro regular para um estrutura plana quadrangular, bastará eliminar do octaedro dois grupos ligantes *trans* quaisquer. Geralmente se escolhe o plano *xy* como plano do quadrado, o qual significa que os grupos *trans* eliminados são os do eixo *z*.

Imagine que os grupos ligantes *trans* do eixo *z* se distanciam de tal maneira que a distância metal-ligante seja somente ligeiramente superior a dos quatro grupos ligantes do plano *xy*, e terá uma estrutura tetragonal (Figura 2-10). Isto permite que os grupos ligantes do plano *xy* se aproximem mais do íon central. Em consequência, os orbitais *d* do plano *xy* experimentam uma maior repulsão por parte dos grupos ligantes que a que sofriam na estrutura octaédrica. Encontra-se então um aumento da energia nos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} (Figura 2-10). Ao mesmo tempo, os orbitais *d* que são paralelos ao eixo *z* ou os que estão nos planos *xy* e *yz* experimentam uma repulsão menor por parte dos grupos ligantes porque estes se encontram agora um pouco mais distantes na direção do eixo *z*. O resultado é uma apreciável diminuição da energia do orbital d_{z^2} e uma leve diminuição da energia da energia dos orbitais d_{xz} e d_{yz} , com relação a distribuição octaédrica.

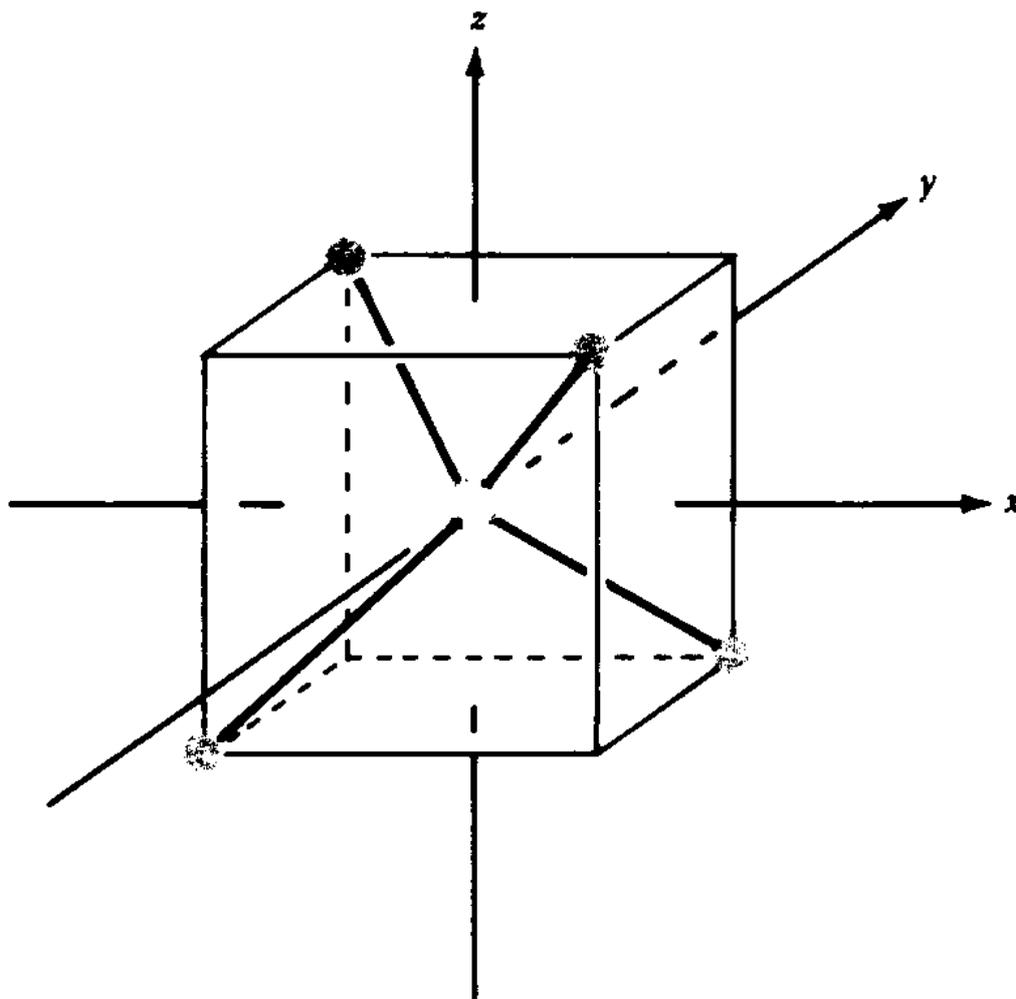


Figura 2-11. Um complexo tetraédrico com centro no centro de um cubo.

O mesmo esquema de separação de níveis ou desdobramento é encontrado quando se estuda uma estrutura piramidal de base quadrangular, na qual existe um grupo ligante sobre o eixo z e os outros quatro, conjuntamente com o átomo central, estão localizados no plano xy . O afastamento completo dos dois grupos ligantes do eixo z para dar uma configuração quadrangular plana está acompanhado, neste caso, por um aumento da energia dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} , assim como por uma diminuição da energia dos orbitais d_{z^2} , d_{xy} e d_{yz} .

É mais difícil visualizar a separação causada pelo campo cristalino nos orbitais d de uma estrutura tetraédrica. Começemos por imaginar um tetraedro colocado no interior de um cubo (Figura 2-11). Observemos que os quatro vértices do tetraedro coincidem com quatro dos vértices do cubo. Se agora orientamos os eixos x , y e z de tal forma que passem pelo centro do cubo e se projetem através dos centros de suas quatro faces, podemos começar a ver a posição dos quatro grupos ligantes com relação aos orbitais d do átomo central. Os orbitais d que são paralelos aos eixos cartesianos ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) estão mais distantes dos quatro grupos ligantes que os orbitais situados entre os eixos (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Portanto, os orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) são os orbitais d de baixa energia em complexos tetraédricos; os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) possuem energias relativamente maiores. Tem-se observado que a separação energética entre os orbitais e_g e t_{2g} , Δ

estabilidade devida ao emparelhamento, os elétrons se emparelham e o complexo resultante é de *spin baixo*. sempre que a separação produzida pelo campo cristalino (Δ), não é suficiente, os elétrons continuarão sem emparelhar-se e o complexo resultante será de *spin alto*. Observemos na Figura 2-12 que o valor de Δ_0 para o $[\text{CoF}_6]^{3-}$ é menor que para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Os complexos de spin baixo são em geral aqueles para os quais o valor de Δ é grande. Na Figura 2-13 foi reunido alguns outros exemplos de separação de níveis pelo campo cristalino e as distribuições eletrônicas que resultam em diversos complexos metálicos.

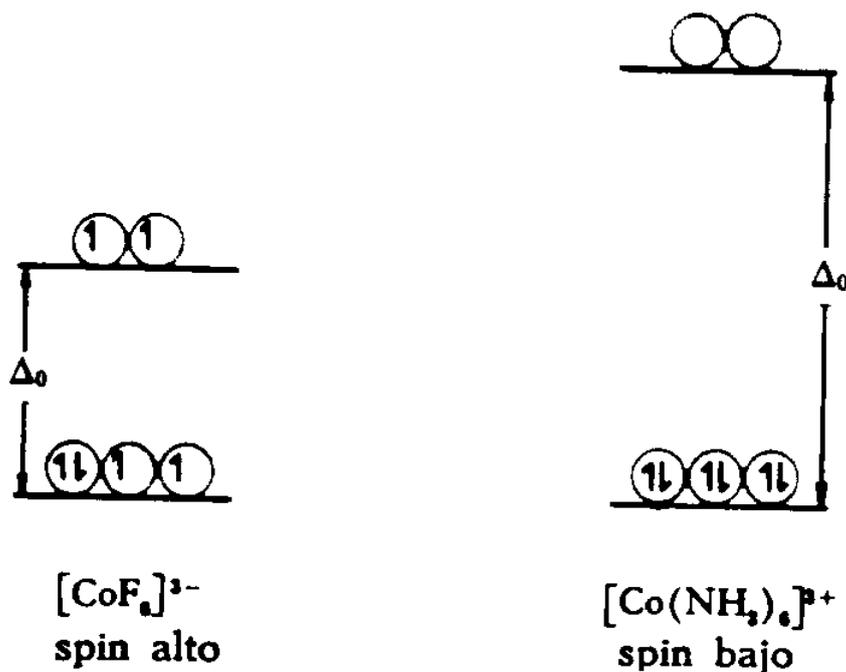


Figura 2-12. Separações relativas (Δ_0) dos orbitais *d* pelo campo cristalino, em complexos de Co(III) de spin alto e de spin baixo.

A magnitude da separação pela ação do campo cristalino determina, como temos visto, se os elétrons de um íon metálico serão emparelhados ou se ao contrário, obedecerão a regra de Hund. Esta separação determina também várias outras propriedades dos metais de transição. A magnitude da separação produzida pela ação do campo cristalino depende de vários fatores. Um dos que apresentam maior interesse é o que depende da natureza dos ligantes. Desde o ponto de vista eletrostático é evidente que os grupos ligantes que possuem grande carga negativa e aqueles que podem aproximar-se muito do metal, por serem íons pequenos, serão os que produzirão uma separação maior. Quaisquer orbital *d* do qual se aproximem íons pequenos com uma carga grande, resultará em um lugar energeticamente desfavorável para situar um elétron. Este raciocínio está de acordo com o fato de que o pequeno íon F^- faça uma maior separação pelo campo cristalino que os halogenetos maiores, Cl^- , Br^- e I^- .

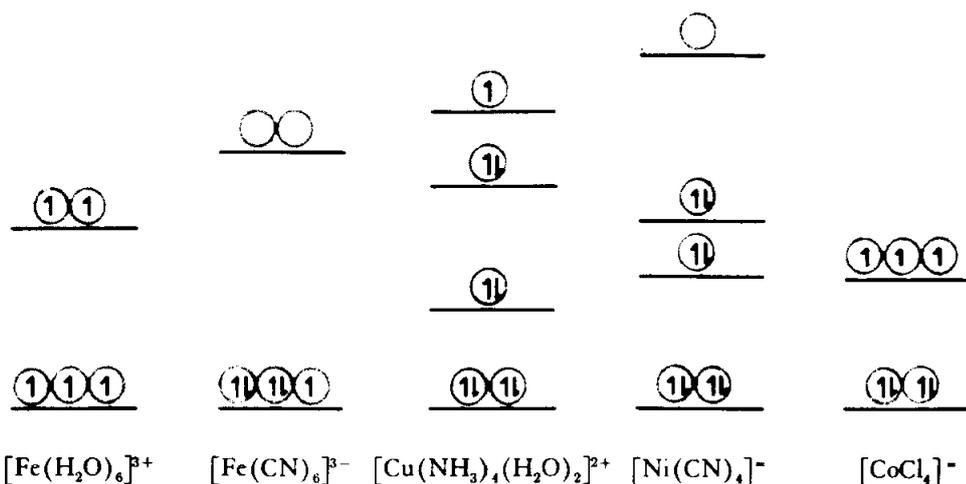
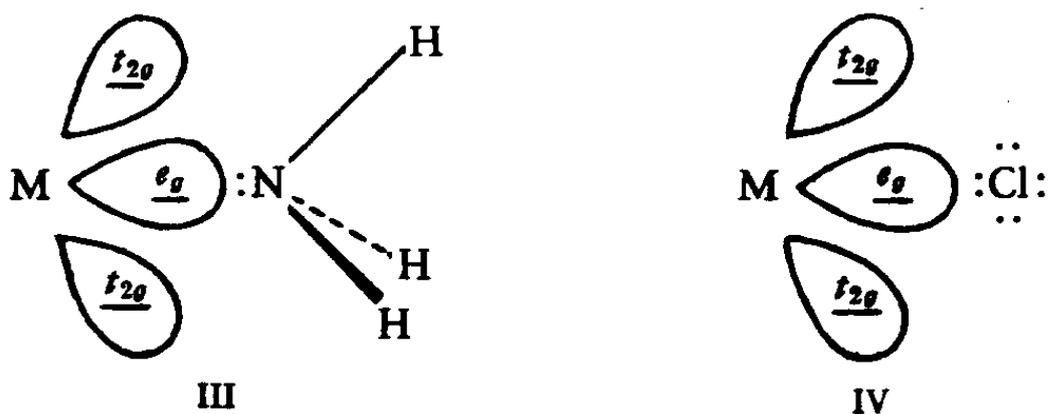


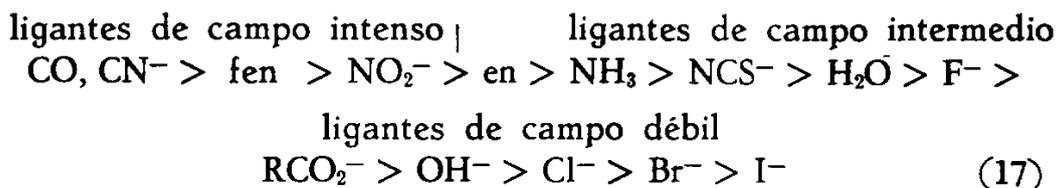
Figura 2-13. Separações pelo campo cristalino e distribuições eletrônicas em alguns complexos metálicos. As estruturas dos dois primeiros complexos são octaédricas e as seguintes, da esquerda para a direita, tetragonal, quadrangular plana e tetraédrica (ver Figura 2-10).

A separação pelo campo cristalino é causada pela forte interação dos grupos ligantes com os orbitais que se projetam diretamente por eles e uma fraca interação com orbitais que se projetam entre os grupos ligantes, de modo que para conseguir uma grande separação um grupo ligante deve “enfocar” sua carga negativa sobre um orbital. Isto pode ocorrer muito mais facilmente se o grupo ligante possuir apenas um par livre de elétrons (por exemplo NH_3) que possui dois ou mais pares livres, III, IV. Este argumento pode ser empregado para explicar porque as moléculas de amônia, apesar de serem neutras, provocam uma separação maior dos níveis por ação do campo cristalino que as moléculas de água ou os íons halogenetos negativos.



Em geral, no entanto, a diferente capacidade de diversos grupos ligantes para causar a separação por campo cristalino é difícil de explicar mediante um modelo eletrostático simples. A capacidade dos grupos ligantes para produzir esta separação por campo cristalino decresce na ordem

(17).



para explicar esta ordem, é necessário abandonar o modelo eletrostático completamente iônico e considerar que também existem interações covalentes.

A teoria do campo cristalino modificada para incluir interações covalentes é denominada *teoria do campo ligante*. Esta teoria permite explicar, ao menos qualitativamente, a separação por campo cristalino causada por diversos ligantes. As moléculas como CO, CN⁻, fen* e NO₂⁻ que produzem os campos mais intensos, são todas capazes de formar *ligações π* com o átomo central metálico (Seção 2-6). Estas ligações π podem aumentar muito a magnitude da separação pela ação do campo cristalino.

Esta magnitude da separação por campo cristalino depende também fortemente do estado de oxidação do íon metálico e do tipo de elétrons *d* presentes. Quanto maior é o estado de oxidação do íon metálico tanto maior será a separação pelo campo cristalino. Assim, o complexo [Co(NH₃)₆]³⁺ é um complexo diamagnético de spin baixo, mesmo que o [Co(NH₃)₆]²⁺ é um complexo paramagnético de spin alto. A separação dos níveis pelo campo cristalino no complexo de Co(III) é aproximadamente o dobro da que se observa no complexo de Co(II) e constitui a razão pela qual os elétrons *d* do primeiro se emparelham. Este resultado pode ser atribuído ao fato de que os grupos ligantes podem se aproximar mais do íon cobalto(III) por se menor e portanto interage mais intensamente com os orbitais *d*. A separação por campo cristalino no [Rh(NH₃)₆]³⁺ e no [Ir(NH₃)₆]³⁺ é maior que no [Co(NH₃)₆]³⁺. Em geral, a separação pelo campo cristalino alcança seus maiores valores nos complexos que contêm elétrons *5d* e os valores mínimos nos complexos que contêm elétrons *3d*. Pode-se atribuir este efeito ao fato de que os orbitais *5d* se estendem sobre uma zona mais ampla do espaço e por se relacionar mais intensamente com os grupos ligantes.

O maior êxito da TCC foi a interpretação das cores dos compostos dos metais de transição. Como consequência das diferenças relativamente pequenas de energia Δ que existem entre os orbitais *d* não equivalentes em complexos de metais de transição, a excitação de um elétron de um nível mais baixo a um nível mais alto pode ser feita pela absorção de luz visível. Por esta razão, o complexo aparece colorido. Citemos um exemplo. A solução aquosa de Ti(III) é violeta. Esta cor se deve ao espectro de absorção do complexo [Ti(H₂O)₆]³⁺ (Figura 2-14).

Este complexo absorve luz na região visível, o que é explicado pela transição eletrônica de um elétron *t_{2g}* a um orbital *e_g* (Figura 2-15). Os espectros de absorção de complexos que contêm mais de um elétron *d* são mais complicados porque o número de transições eletrônicas possíveis é maior.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (18)$$

A equação de Planck (18) relaciona a energia E de uma transição eletrônica com o comprimento de onda λ da luz absorvida. h é a constante de Planck ($6,62 \times 10^{-27}$ erg/s) e c é a velocidade da luz ($3,00 \times 10^{10}$ cm/s). As unidades de E são ergs por molécula e as de λ , centímetros. A partir da equação (18) é possível calcular a diferença de energia, Δ , que existe entre os orbitais d que intervêm na transição eletrônica. Substituindo as constantes h e c e fazendo uso de fatores de conversão apropriados (número de Avogadro, $6,02 \times 10^{23}$ moléculas por mol, constante de Joule $4,18 \times 10^7$ erg/cal) se obtém (19). E está dada em quilocalorias por mol e λ em Angstroms. O máximo do espectro visível do $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é encontrada em um comprimento de onda de 5000Å, o qual nos dá um valor de 57kcal/mol para

$$E = \frac{2.84 \times 10^5}{\lambda} \quad (19)$$

a diferença de energias entre os orbitais t_{2g} e e_g . Esta separação Δ pelo campo cristalino, de 57kcal por mol é da mesma ordem de magnitude que muitas energias de ligação. Apesar deste valor ser pequeno frente ao calor de hidratação do Ti^{3+} (20) que é igual a 1027kcal/mol, a separação pelo campo cristalino é muito importante e imprescindível para a compreensão completa da química dos metais de transição.

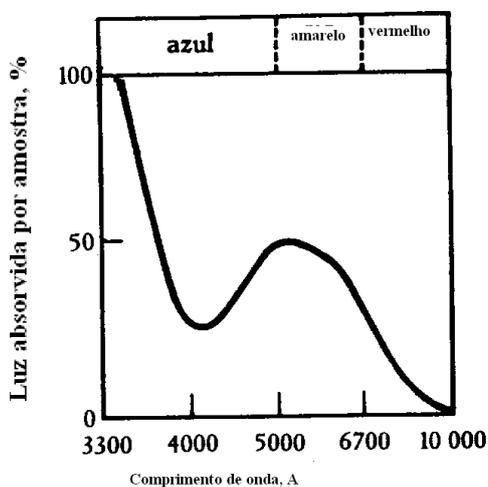
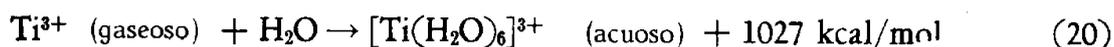


Figura 2-14. Espectro de absorção do $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Suas soluções são da cor vermelho-violeta, porque absorvem a luz amarela e transmitem a luz vermelha e a azul.

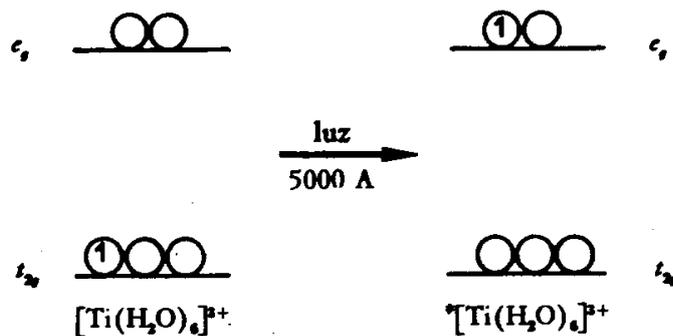


Figura 2-15. As transições eletrônicas *d-d* responsáveis pela cor violeta do $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Deve observa-se que o modelo iônico simples, que constitui a base da teoria do campo cristalino, não pode descrever com exatidão as ligações nos compostos dos metais de transição. Existe ampla evidência experimental que demonstra que tanto as ligações iônicas como as covalentes desempenham um papel importante. No entanto, a teoria iônica do campo cristalino oferece um modelo simples que explica uma boa parte do comportamento dos metais de transição e tem levado a realização de muitos experimentos muito instrutivos. O papel que desempenha a teoria do campo cristalino na explicação da estrutura, estabilidade e reatividade dos complexos será discutido em capítulos posteriores.

2-6. TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

A teoria dos orbitais moleculares (TOM) está adquirindo grande importância entre os químicos. Esta teoria inclui o caráter iônico e covalente das ligações químicas, apesar de não mencioná-los especificamente. A TOM discute a distribuição eletrônica nas moléculas de forma muito similar a como se discutiu a distribuição eletrônica nos átomos quando se emprega a teoria atômica moderna. Para começar, se determina a posição dos núcleos atômicos. Logo se definem os orbitais ao redor destes núcleos; estes orbitais moleculares (OM) determinam a região do espaço onde será mais provável ter um elétron de um orbital dado. Em vez de estarem localizados em volta de um átomo, os orbitais moleculares se estendem a uma parte ou a toda molécula. Só no caso das moléculas mais simples foi calculado a forma destes orbitais moleculares.

Como resultado é muito difícil calcular os OM a partir dos princípios básicos, a aproximação habitual consiste no emprego do método da *combinação linear de orbitais atômicos* (CLOA). Parece razoável admitir que os OM de uma molécula devem ser parecidos com os orbitais atômicos (OA) dos átomos que compõem a molécula. A forma dos OM pode ser deduzida aproximadamente a partir da forma conhecida dos orbitais atômicos. Na Figura 2-16 são representadas as combinações lineares (soma e subtração) de dois orbitais atômicos *s* para dar dois orbitais moleculares. Um OM resulta da soma das partes e os OA se sobrepõem, o outro de sua diferença.

O OM que resulta da soma dos dois orbitais inclui a região do espaço situada entre ambos núcleos; se chama *OM ligante* e é de menor energia que qualquer um dos dois OA que lhe deram origem. O OM que resulta da subtração da diferença entre as partes dos OA que se sobrepõem, não inclui a região do espaço entre os núcleos. Possui maior energia que os OA

originais e se chamam *OM antiligante*. Considera-se que os elétrons que se encontram entre dois núcleos recebem uma influência atrativa de ambos e que os elétrons em OM antiligantes estão submetidos a influência de um só núcleo, pode-se compreender a diferença de energia que existe entre os elétrons ligantes e antiligantes.

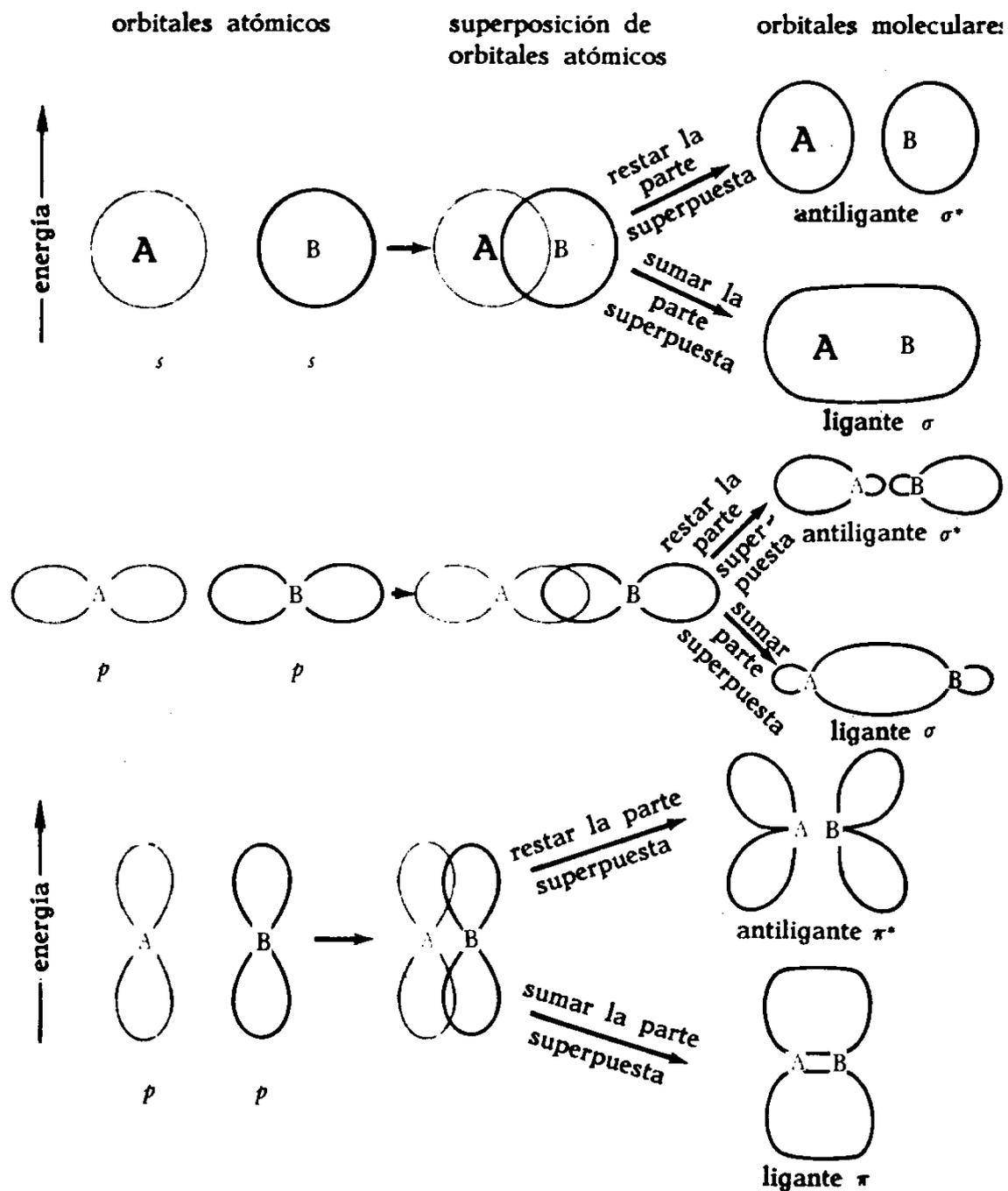


Figura 2-16 Formação de orbitais moleculares pelo método da CLOA (combinação linear de orbitais atômicos).

A combinação de orbitais atômicos s produz um OM σ (sigma). Uma combinação de orbitais atômicos p como é mostrada na Figura 2-16 pode originar OM σ ou π (pi). Em um orbital molecular π há um plano que passa através de ambos os núcleos, no qual é nula a probabilidade de encontrar um elétron.

Os elétrons pertencentes a $OM \pi$ podem estar localizados exclusivamente por cima ou por baixo do eixo de ligação.

Para ilustrar o emprego da TOM observemos o diagrama de OM de algumas moléculas simples. O diagrama correspondente a molécula de H_2 é ilustrada na Figura 2-17. Se os átomos de hidrogênio estão separados, há um elétron em um OA vinculado a cada átomo de H. Em uma molécula de H_2 , ambos elétrons se encontram no OM ligante σ , de baixa energia. A molécula de H_2 é mais estável que os dois átomos separados; na molécula os dois elétrons estão em um mesmo orbital σ de energia menor. A diferença de energia entre os OA e os OM ligantes depende do grau de superposição dos OA em uma molécula. Um grande recobrimento significa uma diferença grande e portanto *ligações fortes*; um recobrimento pequeno produz só uma pequena diferença de energia e neste caso a molécula terá uma energia apenas ligeiramente inferior a dos dois átomos separados.

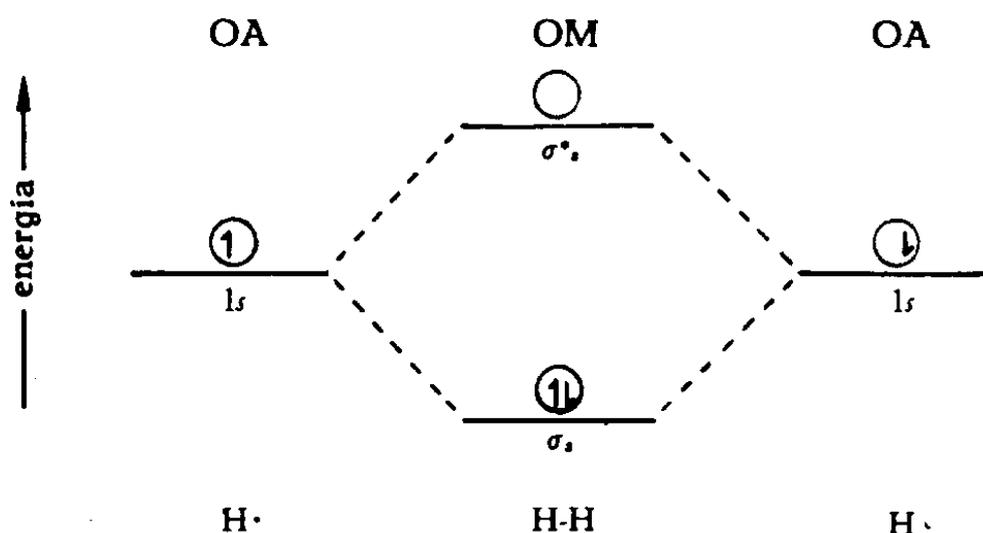


Figura 2-17 Diagrama de OM da molécula de hidrogênio.

O íon dihélio, He_2^+ , constitui um sistema de três elétrons; seu diagrama de níveis de energia na teoria dos orbitais moleculares é dado na Figura 2-18. Como cada orbital só pode abrigar dois elétrons, o terceiro elétron deve ir a um orbital σ^* que é antiligante. Este orbital é de maior energia que os OA dos átomos de hélio separados; em consequência, a promoção de um elétron a este OM σ^* representa uma perda de energia, que resulta em um sistema menos estável. Esta conclusão concorda com a experiência, porque a energia de ligação do He_2^+ é apenas 57kcal/mol, em comparação com 103kcal/mol que é a do H_2 . A molécula He_2 , de quatro elétrons, não seria mais estável que dos dois átomos de He separados.

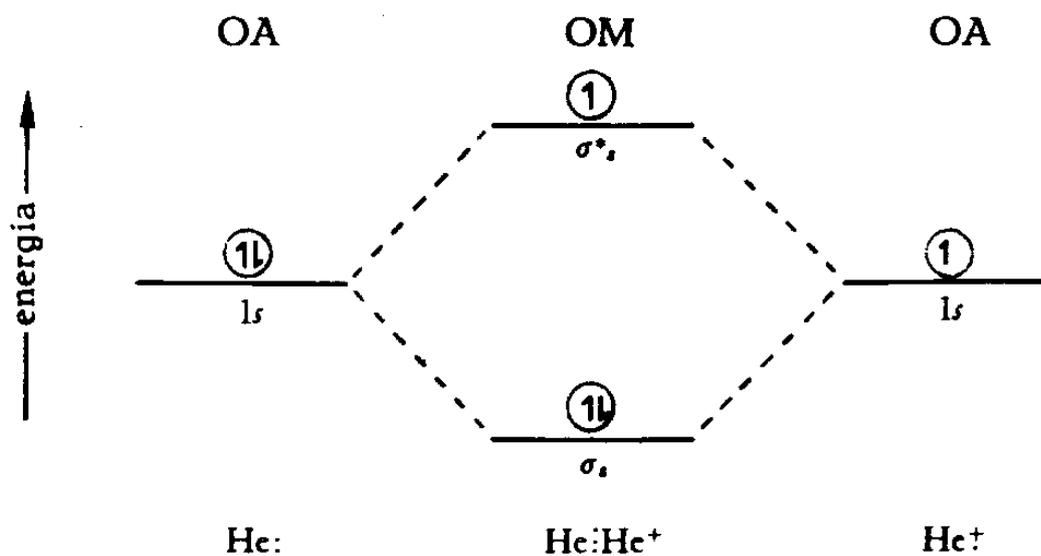


Figura 2-18 Diagrama de OM do íon dihélio.

A Figura 2-19 representa um diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares para a molécula geral AB. Para esta molécula existe um número infinito de OM de maior energia da mesma forma que para os átomos A e B, existe um número infinito de OA de energia superior, porém os orbitais moleculares que interessam são os de baixa energia, porque neles se encontram os elétrons.

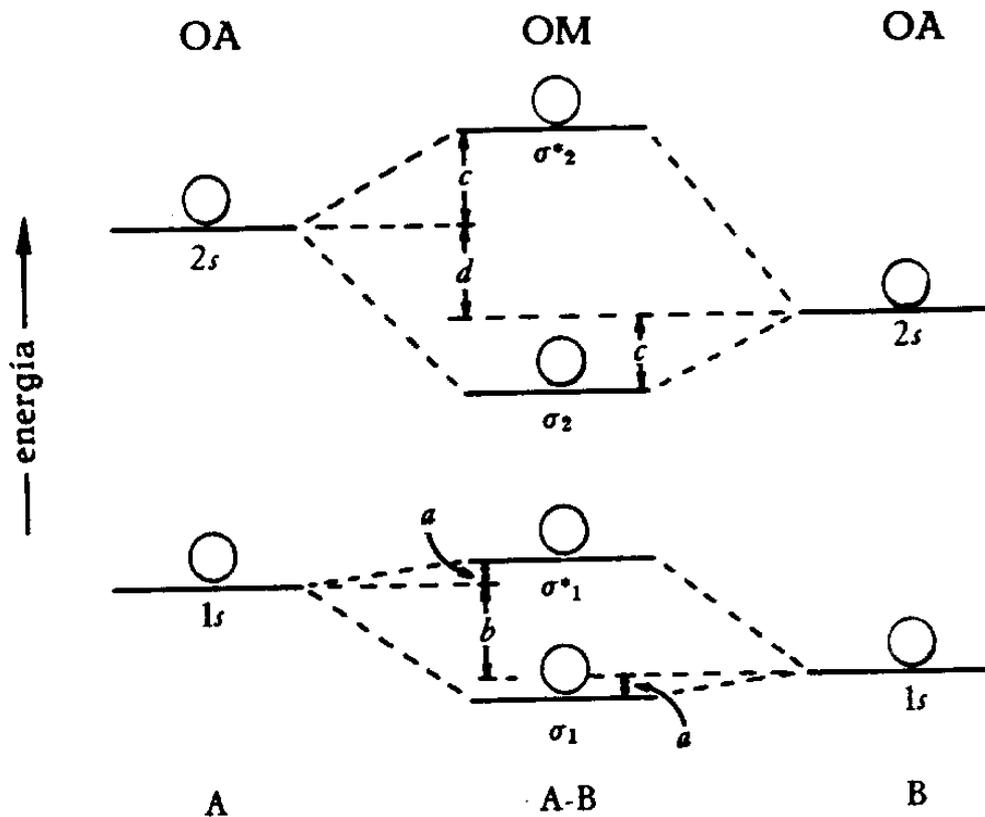


Figura 2-19 Diagrama de OM para uma molécula AB.

Tratando-se de dois átomos diferentes, é de se esperar que as energias de seus OA sejam diferentes também (os orbitais 1s de A e B possuem diferentes energias, por exemplo). Os OA de menor energia serão os do elemento mais eletronegativo. A diferença de energia entre os AO dos dois elementos (Figura 2-19 *b* e *d*) é uma medida de caráter iônico da ligação. No H₂, os orbitais 1s dos dois átomos de H possuem a mesma energia, portanto a ligação não tem caráter iônico.

Quanto maior é a diferença entre as energias dos dois OA que se combinam para dar um OM, tanto maior é o caráter iônico da ligação que resulta. Na molécula AB, o OM σ_1 possui uma energia próxima a do OA 1s de B, isto significa que se parece mais com OA 1s de B que ao OA 1s de A. Se A e B contribuem com um elétron cada um ao OM σ_1 , é produzida uma transferência de carga de A a B porque σ_1 se parece mais com B que com A. Os valores de *a* e *c* constituem outra característica interessante, porque dependem da magnitude do recobrimento entre os orbitais atômicos de A e de B e constituem uma medida de caráter covalente da ligação. Na Figura 2-19, $a < c$, o que significa que os orbitais 1s de A e de B não conseguem penetrar suficientemente no espaço para se sobreporem apreciavelmente, mesmo que os orbitais 2s possam interagir mais favoravelmente porque se distanciam mais dos núcleos. A quantidade de energia liberada na formação da ligação A-B depende do número e das energias dos elétrons que A e B contribuem a molécula. A Tabela 2-2 ilustra este ponto.

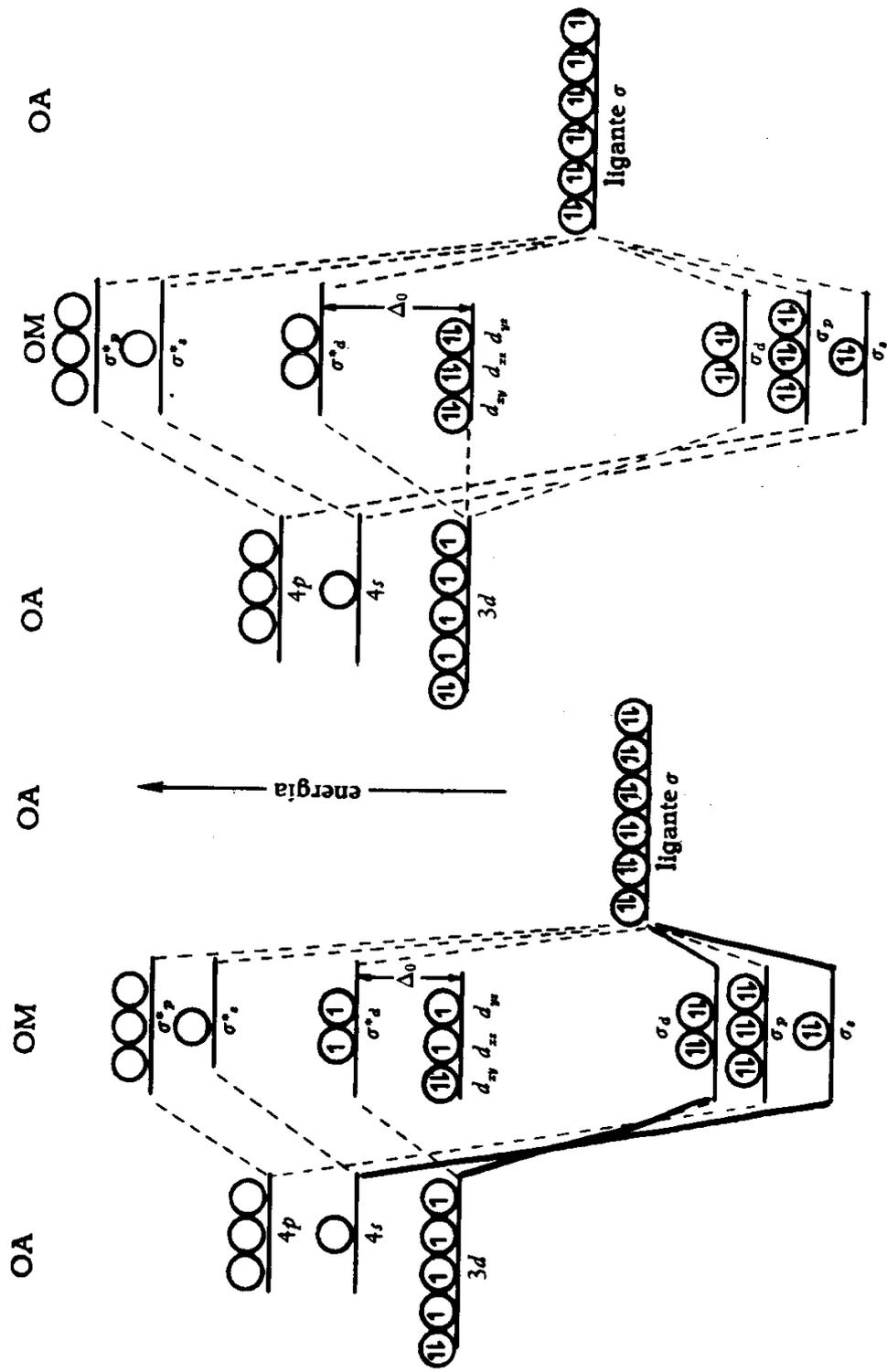
Tabela 2-2

Quantidade de Energia liberada na Formação da molécula AB*

Elétrons de A	Elétrons de B	Energia liberada na formação de AB
1s ¹	0	<i>a</i> + <i>b</i>
0	1s ¹	<i>a</i>
1s ¹	1s ¹	2 <i>a</i> + <i>b</i>
1s ²	0	2 <i>a</i> + 2 <i>b</i>
1s ²	1s ²	0
1s ² 2s ¹	1s ²	<i>c</i> + <i>d</i>
1s ²	1s ² 2s ¹	<i>c</i>
1s ²	1s ² 2s ²	2 <i>c</i>
1s ² 2s ¹	1s ² 2s ²	<i>c</i>
1s ² 2s ²	1s ² 2s ²	0

* o leitor deverá completar os dados para os casos não inclusos na Tabela; ver Figura 2-19.

Os diagramas dos níveis de energia dos OM dos complexos metálicos são muito mais complicados do que os que correspondem a moléculas diatômicas simples. Nos diagramas de OM correspondentes ao $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e ao $[\text{CoF}_6]^{3-}$ da Figura 2-20 se podem reconhecer, no entanto, algumas características familiares. A esquerda, se observam que os orbitais atômicos $3d, 4s$ e $4p$ do Co^{3+} . Os OA de maior energia ou mais baixas oferecem menos interesse. Como há seis grupos ligantes, a parte direita do diagrama tem um aspecto que difere dos diagrama que já estudamos. Tem-se desenhando apenas um nível de energia, que corresponde ao dos orbitais dos grupos ligantes usados em ligações σ . (As vezes se empregam diagramas mais complicados). Como os seis grupos ligantes são iguais, este nível de energia representa a energia de um orbital de cada um dos seis grupos ligantes.



Co(III) $(\text{CoF}_6)^{3-}$ 6F^- Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 6NH_3
 Figura 2-20 Diagramas de OM para el CoF_6^{3-} de spin alto y para el $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ de spin bajo.

Os orbitais dos grupos ligantes são em geral de menor energia que os orbitais metálicos e em consequência as ligações possuem algum caráter iônico. Isto significa que os OM ligantes se parecem mais aos orbitais dos grupos ligantes que aos dos orbitais metálicos e ao colocar elétrons nestes OM se transferem carga eletrônica do metal aos grupos ligantes. Dois orbitais d (os orbitais e_g , que são $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}), os 4s e os três orbitais 4p estão orientados na direção dos eixos x, y, z onde também se encontram os grupos ligantes. Portanto, os orbitais se sobrepõem com os OA dos grupos ligantes e formam-se seis orbitais moleculares ligantes e seis OM, a saber σ_s (1), σ_p (3), σ_d (2), σ_s^* (2), σ_p^* (1) e σ_d^* (3). Os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}), não apontam para os orbitais de grupos ligantes e portanto não interferem na ligação. A energia destes orbitais não varia e são denominados orbitais não ligantes.

Quando os elétrons do Co(III) e os dos grupos ligantes se colocam nos OM do complexo, são chamados os seis OM ligantes. Os elétrons que sobraram se distribuem entre os OM não ligantes (que são os orbitais t_{2g}) e os OM σ_d^* (antiligantes). Os OM σ_d^* resultam da interação dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} do metal e com os orbitais dos grupos ligantes, porém como a energia dos OM σ_d^* é semelhante a energia dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} do metal, não diferem marcadamente deles. Por isso, ao colocar o excesso de elétrons nos OM t_{2g} e σ_d^* resulta em uma ordenação análoga a que prevê o modelo do campo cristalino, que distribuem o mesmo número de elétrons entre os orbitais t_{2g} e e_g .

Se a diferença Δ de energia entre os orbitais t_{2g} não ligantes e os OM σ_d^* é pequena, a regra de Hund se cumpre. Este é o caso do $[\text{CoF}_6]^{3-}$ no qual os elétrons d se distribuem em t_{2g}^4 e σ_d^* ou e_g se explica de forma completamente diferente em ambas teorias. De acordo com a TCC a separação pelo campo cristalino provém da repulsão eletrostática entre os elétrons d dos grupos ligantes. A teoria dos orbitais moleculares, em troca, atribui a separação essencialmente as ligações covalentes. Quanto maior é o recobrimento dos orbitais metálicos e_g com os orbitais dos grupos ligantes, tanto maior será a energia do orbital σ_d^* .

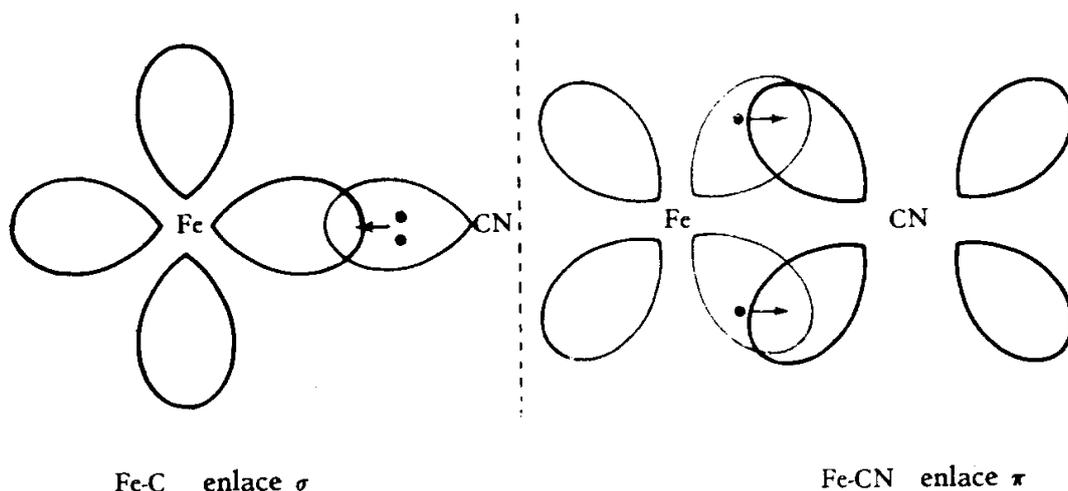


Figura 2-21 Ligações σ e π no $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. A ligação π usa um orbital d do Fe^{2+} e um orbital antiligante vazio π^* do CN^- (ver π^* na Figura 2-16).

A teoria dos orbitais moleculares é capaz de explicar a influência das ligações π sobre a estabilidade dos complexos metálicos e sobre a magnitude da separação pelo campo cristalino devido aos grupos ligantes. Como o tratamento quantitativo deste tema é muito complicado nos limitaremos a oferecer uma explicação qualitativa. Na discussão que antecedeu, dizemos que a

força de uma interação covalente depende da magnitude da superposição dos OA dos átomos combinados. Nos exemplos anteriores só se considerou a superposição σ . No $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e em muitos outros complexos metálicos existem ligações do tipo σ e π (Figura 2-21). Nas ligações σ o grupo ligante atua como base de Lewis e compartilha um par de elétrons com um orbital e_g vazio (na Figura 2-21 um orbital $d_{x^2-y^2}$). Na ligação π , o CN^- atua como ácido de Lewis e aceita elétrons do orbital t_{2g} do metal, totalmente ocupado (na Figura 2-21, é um orbital d_{xy}). A presença de ligações π também das ligações σ reforça a união entre o metal e o grupo ligante e contribui para a excepcional estabilidade do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. As ligações do tipo σ ou π também são importantes nos oxiníons tais como o MnO_4^- . Neste caso o grupo ligante (oxigênio) prove os elétrons para a ligação π .

É possível explicar o intenso campo cristalino causado pelo CN^- , CO e outros grupos ligantes que podem produzir ligações π da seguinte maneira. Os orbitais t_{2g} de um metal pertencente a um complexo octaédrico se encontra corretamente orientados para produzir uma ligação π (Figura 2-21).

Como indicado anteriormente, os orbitais t_{2g} se projetam entre os grupos ligantes e portanto não podem formar ligações σ . Em uma ligação π com um grupo ligante tal como o CN^- , os elétrons t_{2g} são parcialmente transferidos ao grupo ligante. Este processo, que constitui uma interação ligante, causa uma diminuição da energia dos orbitais t_{2g} . Na Figura 2-8 observe que um processo que diminui a energia dos orbitais t_{2g} deve causar um aumento de Δ_0 .

A discussão anterior constitui uma versão simplificada do método dos OM, porém ilustra alguma de suas idéias básicas e dá uma idéia das aplicações da teoria. A teoria dos OM serve muito bem para considerar tanto as contribuições iônicas como as covalentes para a ligação metal-grupo ligante.

Finalmente, devemos deixar claramente estabelecido que as três teorias constituem no melhor dos casos uma boa aproximação. As três podem explicar qualitativamente muitas características dos complexos metálicos, as três empregadas com frequência, e se escolhe para uma aplicação dada a que é mais conveniente. A mais flexível e talvez a mais aproximadamente correta é a TOM. Infelizmente, é também a mais complicada e não conduz a uma imagem visível dos átomos ligados quimicamente.

Capítulo 3- Estereoquímica

A Estereoquímica é o ramo da química que se ocupa do estudo da estrutura dos compostos. Recomenda-se o emprego de modelos simples, construídos com palitos (de qualquer tipo de fabricação caseira) para ajudar na visualização das estruturas tridimensionais e facilitar seu estudo. As vezes, considera-se que a estereoquímica forma parte exclusiva da química orgânica, porém se trata de um erro grave. Devido a capacidade de o carbono unir consigo mesmo, formando cadeias carbono-carbono, os compostos orgânicos possuem uma grande variedade de formas e estruturas. Contudo, se concentrar a atenção sobre um átomo de carbono individual, verá que os quatro grupos que o rodeiam estão localizados nos vértices de um tetraedro. Também, pelo fato de pertencer ao segundo período da tabela periódica, o carbono só dispõe dos orbitais s e p para formar ligações.

A estereoquímica inorgânica se ocupa de átomos centrais que possuem índices de coordenação entre dois e nove. Nos compostos inorgânicos deve recorrer não somente aos orbitais *s* e *p*, mas também a orbitais *d* ou mesmo *f*. A isomeria é um fenômeno comum nos complexos metálicos. As vezes se apresentam com características semelhantes a dos compostos orgânicos e as vezes não.

3.1- Geometria dos Compostos de Coordenação

Os complexos metálicos podem apresentar uma variedade de estruturas. Frequentemente, os complexos de prata são lineares, os complexos de berílio são geralmente tetraédricos, o ferro forma carbonilos que possuem estrutura de bipirâmide trigonal, os complexos de Co (III) são invariavelmente octaédricos e o tantálio forma um fluoreto complexo octa-coordenado. Apesar de se observar uma grande variedade de índices de coordenação nos complexos metálicos, os únicos números de coordenação comuns são quatro e seis; as estruturas comuns que correspondem a estes números de coordenação são a tetraédrica e a quadrada planar, e a octaédrica, respectivamente. Ao estudar os complexos metálicos, se torna evidente que a estrutura octaédrica é a mais comum das configurações.

Quando se conhece o índice de coordenação do átomo central, pode-se utilizar como aproximação para a predição da estrutura dos compostos, a teoria de Gillespie e Nyholm, chamada teoria das repulsões entre os pares de elétrons da camada de valência.

Uma das conclusões desta teoria é que em geral os complexos tetra e hexacoordenados serão tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Os complexos dos metais de transição frequentemente não seguem esta regra e este desvio pode ser atribuído a presença de elétrons *d*. A teoria do campo cristalino oferece talvez a explicação mais simples do efeito dos elétrons *d* sobre a estrutura dos complexos.

A TCC admite que os orbitais *d* possuem uma geometria específica e certa orientação espacial e também que os elétrons *d* estão nos orbitais mais distantes possíveis dos átomos e moléculas vizinhos. A presença de elétrons *d* nos complexos hexa ou tetracoordenados tendem a distorcer a configuração octaédrica ou tetraédrica. *A distorção se produz porque os grupos ligantes evitam aquelas zonas de proximidade do íon metálico onde existam elétrons d.* No $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ por exemplo, tem seis moléculas de água ao redor do íon Ti (III) e, portanto deve se esperar uma distribuição octaédrica dos grupos ligantes.

Consideremos agora a influência dos elétrons *d* do metal sobre a estrutura resultante. Se o número de elétrons *d* no subnível *d* exterior, fosse zero, cinco (não emparelhados) ou dez elétrons, estes não ocasionariam distorção alguma. Um subnível *d* completo com dez elétrons possui simetria esférica; uma partícula carregada (por exemplo, um grupo ligante) que se encontra sobre uma esfera cujo centro está o metal sofrerá a ação da mesma força eletrostática qualquer que seja a sua posição sobre a esfera. Quando tem um elétron em cada um dos cinco orbitais *d* do íon metálico tem igualmente simetria esférica. Portanto, nestes casos a posição do grupo ligante não sofrerá a influência dos elétrons *d*.

O complexo $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ contém um elétron *d*; este elétron vai repelir os grupos ligantes que se encontram próximos. A TCC estabelece que este único elétron estará em um

orbital t_{2g} de baixa energia, que está direcionado de tal forma que aponta entre os grupos ligantes água. Se o elétron é atribuído a um orbital d_{xy} a estrutura octaédrica deve deformar-se. De fato, o orbital d_{xy} é cercado por quatro grupos ligantes no plano xy , portanto deve-se esperar que os grupos ligantes tratem de afastarem-se do íon metálico e a estrutura resultará num tetragonal com dois grupos ligantes mais pertos do íon metálico que os outros quatro. Chega-se a mesma conclusão se colocar o elétron em d_{xz} e d_{yz} .

Como os orbitais t_{2g} se projetam entre os grupos ligantes pode-se esperar que o efeito de um elétron colocado em um destes orbitais será de pequena magnitude. De fato, não existe evidência experimental que demonstre distorção tetragonal no $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ou em outros sistemas d^2 . Em complexos octaédricos que contêm dois dos três elétrons d , estes estão situados em orbitais t_{2g} que se direcionam entre os grupos ligantes. Apesar de se esperar uma pequena distorção para sistemas octaédricos d^3 como $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, cada orbital t_{2g} contém um elétron. Pode-se deduzir da Figura 2-6 que cada um dos seis ligantes estará próximo de dois destes elétrons d se a estrutura é octaédrica. Em consequência, todos experimentam a mesma repulsão e não deve esperar-se distorção. Experimentalmente se comprova este resultado.

O $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ contém um sistema d^4 de spin alto. Os primeiros três elétrons vão aos orbitais t_{2g} e não causam distorção da estrutura octaédrica. O quarto elétron vai a um orbital e_g que repele os grupos ligantes. Se tratar de um orbital d_{z^2} repelirá os grupos ligantes do eixo z ; se o elétron se encontrar no orbital $d_{x^2-y^2}$ repelirá os quatro grupos ligantes do plano xy . Em todos os casos que se estudou, se comprovou que os complexos hexacoordenados d^4 possuem estruturas distorcidas. No MnF_3 , por exemplo, cada $\text{Mn}(\text{III})$ está rodeado por seis íons F^- dispostos de tal forma que quatro estão mais próximos do Mn^{3+} que os outros dois (Figura 3-2)

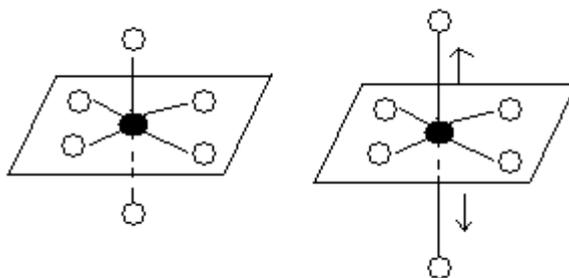


Figura 3-2 Um exemplo de distorção de Jahn-Teller

Temos considerado a distorção de estruturas octaédricas, ocasionada pela presença de 0,1,2,3,4,5 elétrons (não-emparelhados) e por 10 elétrons d . observemos que os sistemas de spin alto, d^6, d^7, d^8, d^9 são similares aos sistemas d^1, d^2, d^3 e d^4 , respectivamente. (Os primeiros cinco elétrons produzem uma nuvem eletrônica de simetria esférica, os restantes produzem a distorção). Os complexos hexacoordenados de íons metálicos d^9 possuem distorções tetragonais muito marcantes, similares a que se observam em complexos d^4 . os exemplos mais comuns se encontram nos complexos do $\text{Cu}(\text{II})$. A distorção tetragonal no $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ é tão marcada que resulta em um complexo quadrado plano tetraamincobalto (II). Observemos, sem embargos (impedimentos, problemas), em soluções de complexos deste tipo as posições por cima e por baixo do plano estão ocupadas por moléculas do solvente que se encontram mais distantes do

metal que os grupos ligantes do plano. A distorção de estruturas simétricas que resulta como consequência da existência de níveis eletrônicos parcialmente ocupados (neste caso o subnível d) se denominam *distorções de Jahn-Teller*.

Também deve-se considerar as distorções observadas em estruturas octaédricas correspondentes em importantes configurações de spin baixo. Os sistemas d^6 de spin baixo são similares aos complexos d^3 . Os seis elétrons preenchem completamente os orbitais t_{2g}. Como cada um dos seis grupos ligantes está perto de dois destes orbitais, não há tendência de produzir distorções, e a estrutura resultante é octaédrica. Os complexos d^8 de spin baixo são similares a dos sistemas d^4 . Os últimos dois elétrons vão a um orbital e_g e interagem energeticamente com os grupos ligantes. Como resultado, se produz distorções muito marcantes. Dois grupos ligantes se encontram muito mais distantes do metal central que os outros quatro. Em consequência, os complexos d^8 de spin baixo são quase invariavelmente quadrados planares. As distorções que resultam da presença de elétrons d em complexos octaédricos estão resumidos na Tabela 3-1.

Tabela 3-1

Distorção de estruturas octaédricas causada pela presença de elétrons d

<i>Sistema</i>	<i>Estrutura prevista</i>	<i>Observações</i>
Spin alto:		
d^1, d^6	distorção tetragonal	não se observa.
d^2, d^7	distorção tetragonal	não se observa.
d^3, d^8	sem distorção	verificada experimen -talmente
d^4, d^9	grande distorção tetragonal	verificada experimen -talmente
d^5, d^{10}	sem distorção	verificada experimen -talmente
Spin baixo:		
d^6	sem distorção	verificada experimen -talmente
d^8	grande distorção	compostos quadrados Planares.

Temos considerado as distorções causadas pela presença de elétrons d em estruturas octaédricas. Também se observa estruturas tetraédricas em complexos metálicos, porém são menos freqüentes que as configurações octaédricas deformadas. Se um átomo metálico está rodeado por quatro grupos ligantes, é de se esperar que a estrutura resultante seja tetraédrica. A presença de elétrons d pode causar distorções no tetraedro.

Vejamos duas exceções. Como vimos, os complexos d^8 tetracoordenados de spin baixo são quadrados planares, como o são os complexos d^9 são tetracoordenados e os complexos d^4 de spin alto. Os complexos metálicos que contém 0 ou 5 elétrons d não emparelhados ou 10 elétrons d não se distorcem, como observado anteriormente. Como ocorre nos casos de complexos octaédricos, os elétrons colocados em orbitais orientados entre os grupos ligantes não produzem distorção observável e em conseqüência os complexos tetraédricos d^1, d^2, d^6 e d^7 aparentemente não se distorcem. Os sistemas tetraédricos restantes, d^3, d^4, d^8 e d^9 devem exibir distorções de Jahn Teller apreciáveis. Sem dúvida, existem muitos poucos exemplos de compostos deste tipo. Não é necessário discutir os complexos tetraédricos de spin baixo, porque não existem exemplos de complexos desta classe. Aparentemente, a separação pelo campo cristalino em sistemas tetraédricos (Δ_t) é muito pequena e não chega a causar o emparelhamento dos spins.

Apesar de ser possível prever com bastante segurança a estereoquímica dos íons complexos quando se conhece o índice de coordenação do átomo central, é muito mais difícil prever o índice de coordenação do átomo central. A atração eletrostática de grupos ligantes negativos (ou moléculas polares) a um íon metálico positivo, favorece os índices de coordenação grandes. As teorias da ligação covalente predizem em geral que quanto maior é o número de ligações formadas por um elemento, tanto maior será a estabilidade do composto resultante.

A tendência de grandes índices de coordenação se opõe aos efeitos estéricos e a repulsão eletrostática (ou de Pauli) entre os grupos ligantes. Não se tem proposto nenhum esquema simples que permita formular previsões baseadas nestes critérios. Observamos, sem dúvida, que os elementos de transição do período quatro frequentemente são hexacoordenados. O número de coordenação quatro se observa sobre todo os complexos que contém vários íons de grande tamanho, como Cl^- , Br^- , I^- e O^{2-} , ou moléculas neutras volumosas. Os elementos de transição dos períodos cinco e seis podem chegar a ter um número de coordenação tão elevado quanto oito.

3.2- Isomeria nos Complexos metálicos

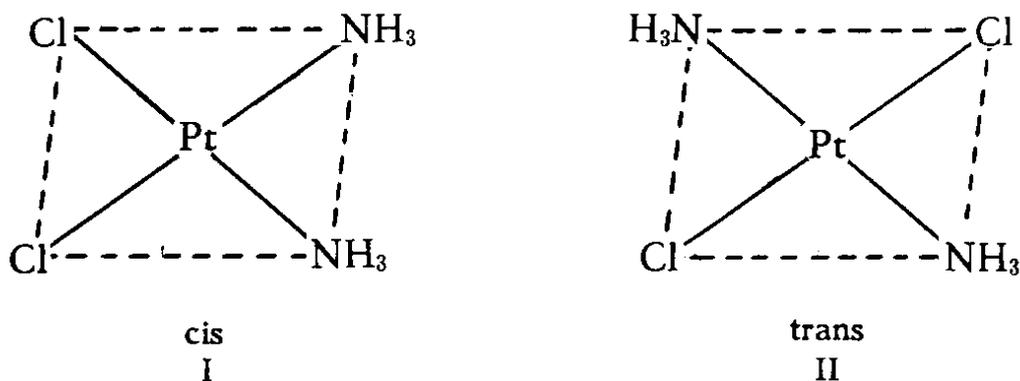
Denominam-se *isômeros* as moléculas ou íons que possuem a mesma composição química, porem diferem em sua estrutura. Geralmente, esta diferença de estrutura se mantem mesmo em dissolução. Os isômeros não são meramente diferentes formas cristalinas da mesma substância; as formas rômbrica (quadrilátero equilátero, ou seja, é um polígono formado por quatro lados de igual comprimento. Um quadrado é um caso particular de losango e todo losango é também um paralelogramo.) e monocíclica do enxofre, por exemplo, não devem ser consideradas isômeros. Os complexos metálicos apresentam diversos tipos de isomeria, sendo as mais importantes a geométrica e a ótica. Também descreveremos os demais tipos e

estudaremos exemplos específicos de cada classe. Observemos que um fato geral é que apenas se encontram isômeros entre os complexos que reagem lentamente. Isto ocorre porque os complexos que são capazes de reagir rapidamente se reagrupam para dar somente o isômero mais estável (Capítulo VI).

3-3. Isomeria Geométrica

Nos complexos metálicos, os grupos ligantes podem ocupar posições de diversos tipos ao redor do átomo central. Como os grupos ligantes geralmente ou são vizinhos (*cis*) ou estão em posições opostas (*trans*) este tipo de isomeria se denomina frequentemente isomeria *cis-trans*. A *isomeria cis-trans* não é possível em complexos de NC 2 ou 3 nem nos complexos tetraédricos porque nestes sistemas todas as posições são adjacentes entre si. Sem dúvida, a isomeria *cis-trans* é muito comum nos complexos quadrados planares e nos complexos octaédricos, que são os únicos tipos que discutiremos aqui. Os métodos de preparação e as reações destes compostos são descritos no capítulo IV.

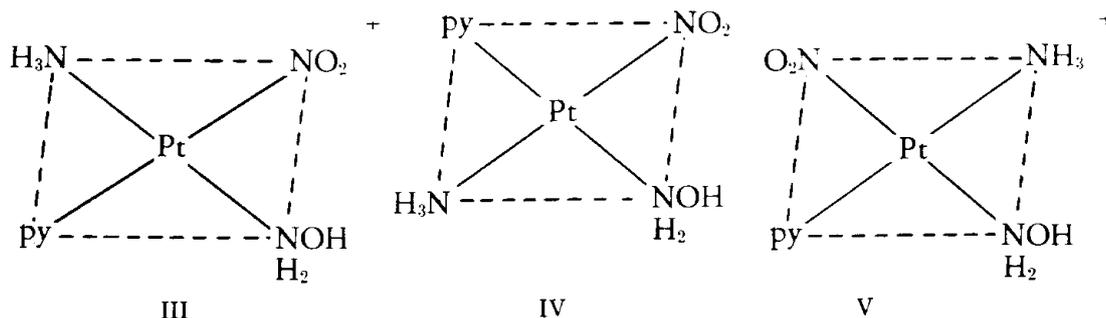
Os complexos de platina (II) são muito estáveis e reagem lentamente; entre eles se encontram numerosos exemplos de isomeria geométrica em quadrados planares. O mais conhecido é, sem dúvida, o *cis* e *trans* $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ I e II. A química dos complexos de platina (II) tem sido muito estudada, particularmente por químicos russos.



Conhece-se numerosos compostos do tipo *cis* e *trans* $[\text{PtA}_2\text{XX}]$, $[\text{PtABX}_2]$ e $[\text{PtA}_2\text{XY}]$. (A e B são grupos ligantes neutros como NH_3 , py, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$; X e Y são grupos ligantes aniônicos como Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- e SCN^-). Os isômeros se distinguem facilmente mediante o emprego das técnicas de difração de raios X. Outros métodos para a determinação das estruturas dos isômeros geométricos serão discutidos na seção 4-9.

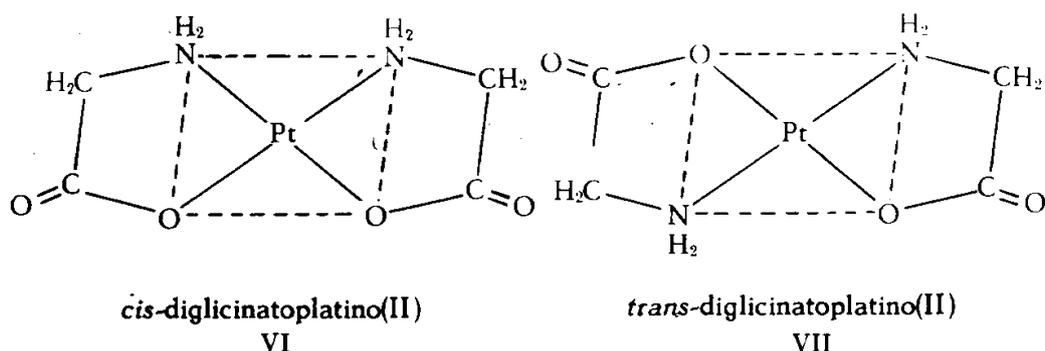
Conhece-se alguns compostos de platina (II) que contém quatro grupos ligantes diferentes $[\text{PtABCD}]$. Se levarmos em conta que qualquer destes grupos B, C ou D podem estar em posição *trans* com A, é evidente que este composto existe em três formas isômeras. O primeiro complexo deste tipo que pôde ser obtido em três formas diferentes foi o cátion $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})\text{piNO}_2]^+$ que possui as estruturas III, IV e V.

Para caracterizar a estrutura de um certo isômero é conveniente juntar dois grupos ligantes *trans* entre parênteses especiais (<>); por exemplo $[\text{M}\langle\text{AB}\rangle\langle\text{CD}\rangle]$ significa que A e B estão em posições *trans* e portanto C e D devem estar também em posições *trans*.



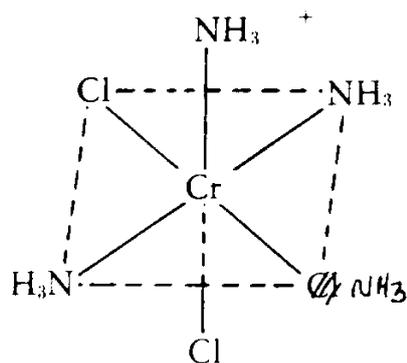
Os isômeros individuais podem nomear-se pelo sistema numérico (Seção 1-3) ou fazendo uso do prefixo *trans*, que significa que os dois primeiros grupos ligantes que figuram no nome, estão em posição *trans*. Se deduz daqui que os dois últimos grupos ligantes também estão em posições *trans* entre si.

Os sistemas quadrados planares que contém grupos ligantes bidentados assimétricos, $[M(AB)_2]$, também apresentam isomeria geométrica. O íon glicinato $NH_2CH_2COO^-$ que é um grupo ligante desta classe, se coordena com platina (II) para formar *cis*- e *trans*- $[Pt(gli)_2]$ de estruturas VI e VII.



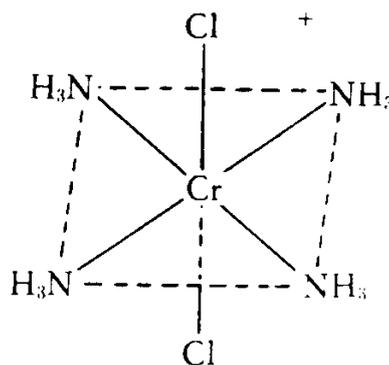
Não é necessário que os átomos do grupo ligante unidos a Pt sejam diferentes, basta com que sejam diferentes as duas metades do anel que forma o quelato.

A isomeria geométrica nos compostos octaédricos está muito intimamente vinculada a isomeria em complexos quadrados planares. Entre os exemplos mais conhecidos de isômeros geométricos octaédricos se encontram nas formas violeta(*cis*) e verde (*trans*) dos cátions de diclorotetraamincobalto (III) e cromo (III), cujas estruturas são VIII e IX. Preparou-se e caracterizou centenas de compostos isômeros dos tipos $[MA_4X_2]$, $[M(AA)_2X_2]$, $[MA_4XY]$ e $[M(AA)_2XY]$ onde $M=Co(III)$, $Cr(III)$, $Rh(III)$, $Ir(III)$, $Pt(IV)$, $Ru(II)$ e $Os(II)$. Se conhecem uns poucos isômeros do tipo $[MA_3X_3]$,



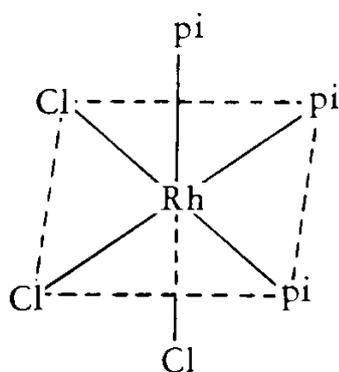
ion *cis*-diclorotetrammincromo(III)

VIII



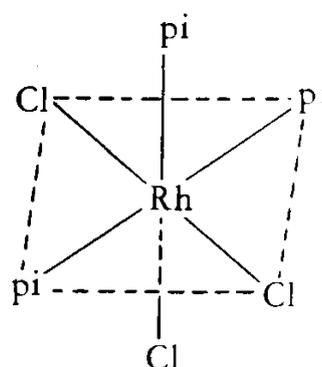
ion *trans*-diclorotetrammincromo(III)

IX



cis-triclorotripiridinrodio(III)

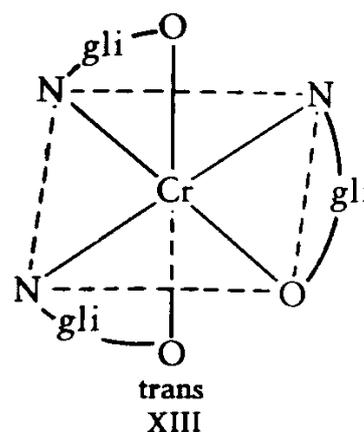
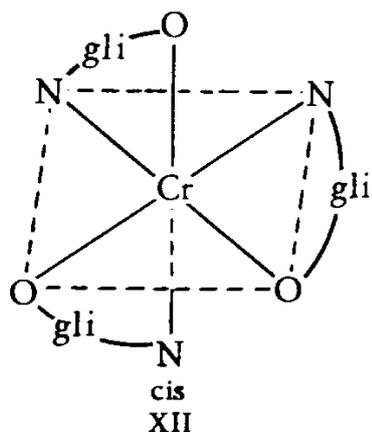
X



trans-triclorotripiridinrodio(III)

XI

estes podem formar apenas dois isômeros geométricos. Os isômeros do $[\text{Rh}(\text{pi})_3\text{Cl}_3]$ tem por exemplo as estruturas X e XI. Se os grupos iguais ocupam os vértices de uma das faces octaédricas, resulta em um isômero *cis*; caso contrário, resulta num isômero *trans*. Um numero maior de isômeros geométricos poderia ser esperado de um complexo do



tipo [MABCDEF] no qual todos os grupos ligantes fossem diferentes. Esta espécie química pode existir em 15 formas geométricas diferentes (cada forma tenderia também a um isômero ótico, ver seção 3-4). É conveniente que o leitor desenhe todas as estruturas possíveis. O único composto deste tipo que tem sido preparado é o $[\text{Pt}(\text{pi})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)(\text{Cl})(\text{BR})(\text{I})]$. Se obteve em três formas diferentes, porém não se fez qualquer tentativa para isolar os quinze isômeros.

Os ligantes bidentados assimétricos originam isômeros geométricos de forma similar a descrita para complexos quadrados planares. Os isômeros cis e trans de triglicinato de cromo (III), por exemplo, possuem as estruturas XII e XIII¹. Ambos complexos são opticamente ativos, com discutiremos na seção seguinte.

3-4 Isomeria Ótica

Já nos referimos ao fenômeno da isomeria ótica, por necessidade da exposição, porém neste capítulo daremos uma breve discussão e uns poucos exemplos de complexos metálicos opticamente ativos. A isomeria ótica é conhecida a muito tempo. Desde os experimentos clássicos realizados em 1848 por Luis Pasteur, um dos homens da ciência mais ilustres e humanos de todos os tempos, sabemos que o tartarato de sódio e amônio existem em duas formas diferentes. Os cristais das duas formas diferem e Pasteur foi capaz de separá-las pelo método laborioso de selecionar os cristais a mão.

As soluções aquosas dos dois isômeros possuem propriedades de fazer girar o plano da luz polarizada (que é um feixe de luz que vibra em um plano) para a direita ou para a esquerda. Devido a esta propriedade os isômeros se denominam *opticamente ativos ou isômeros ótico*; um é o dextro (d) e o outro levo (l). A magnitude da rotação do plano de vibração da luz polarizada é a mesma em ambos casos, porém o isômero dextro gira o plano para a direita e o levo para a esquerda. Em conseqüência, ambas rotações se anulam mutuamente em soluções que contêm concentrações iguais de ambos os isômeros. Uma mistura d, l desta classe se denomina *mistura*

¹ Nos diagramas, é conveniente o emprego de abreviaturas para indicar os grupos ligantes quelatos. A presença de um grupo ligante quelato é indicado neste texto por meio de uma curva sobre a qual é escrita a abreviatura que corresponde ao mesmo. Também se indica que átomo está diretamente ligado ao metal.

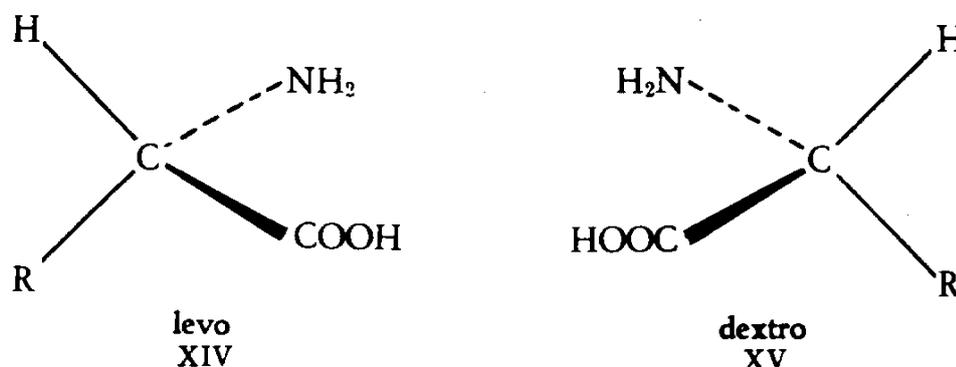
racêmica. Como a solução não produz rotação do plano de polarização da luz, é opticamente inativo.

A propriedade que determina que uma molécula possui atividade ótica é a simetria ou falta de simetria. As relações de simetria dos isômeros óticos são similares as da mão direita e esquerda, os pés, luvas ou sapatos. A diferença entre as estruturas é bastante sutil, a posição relativa do polegar em relação aos dedos é a mesma em cada mão, sem dúvida, mas em relação as duas mãos é diferente. Uma delas é a imagem da outra em um espelho. Em uma molécula opticamente ativa a situação é análoga. Uma molécula ou íon que não possui plano de simetria, ou seja, não é capaz de se dividir em duas metades idênticas, é opticamente ativa. Outro ensaio que pode ser aplicado quando se tenta decidir se uma molécula é opticamente ativa é comparar a molécula com sua imagem em um espelho. Se a estrutura e sua imagem especular são diferentes, a estrutura possuirá atividade ótica.

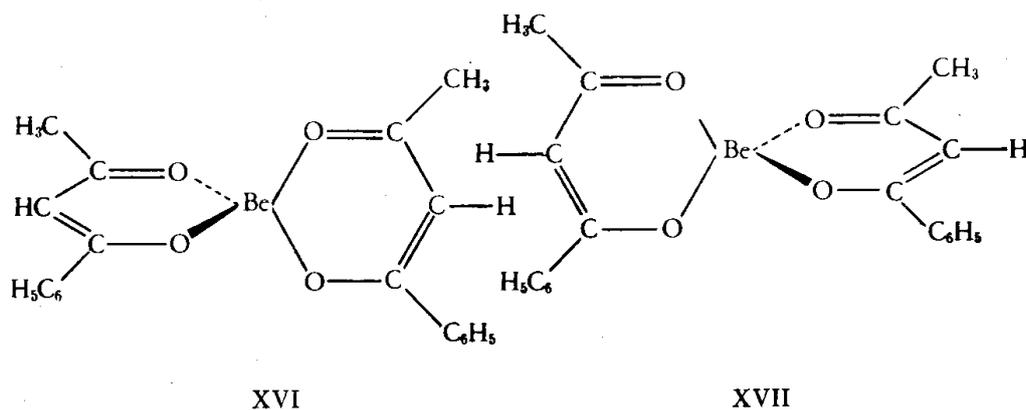
Os isômeros d e l de um composto dado se chamam enantiomorfos ou enantiômeros, que significa “formas opostas”. Em geral, possuem propriedades físicas e química idênticas. Diferem somente no sentido em que fazem girar o plano da luz polarizada. Esta é a propriedade que permite detectá-los facilmente, e por meio da qual são diferenciados. Para isso, emprega-se um instrumento bastante simples, o *polarímetro*.

É interessante observar que as vezes os efeitos fisiológicos dos enantiômeros são profundamente diferentes. Assim, por exemplo, a nicotina-l, que se encontra no tabaco é muito mais tóxica que a nicotina-d que se prepara em laboratório. Estes efeitos específicos se atribuem a presença de zonas de reação assimétrica nos sistemas biológicos. Devido ao fato dos enantiômeros serem muito parecidos e durante as reações químicas são produzidos sempre em quantidades iguais, se requer técnicas especiais para a separação das duas formas. O processo de separação se denomina *resolução*. Alguns métodos de resolução são descritos na seção 4-10. Frequentemente um isômero ótico que se isolou se transforma para dar uma mistura racêmica; este processo se denomina *racemização*.

O exemplo mais simples de molécula assimétrica é uma estrutura tetraédrica na qual o átomo central está rodeado por quatro átomos ou grupos diferentes. Entre os compostos orgânicos se encontram muitos exemplos de moléculas desta classe. A estru-



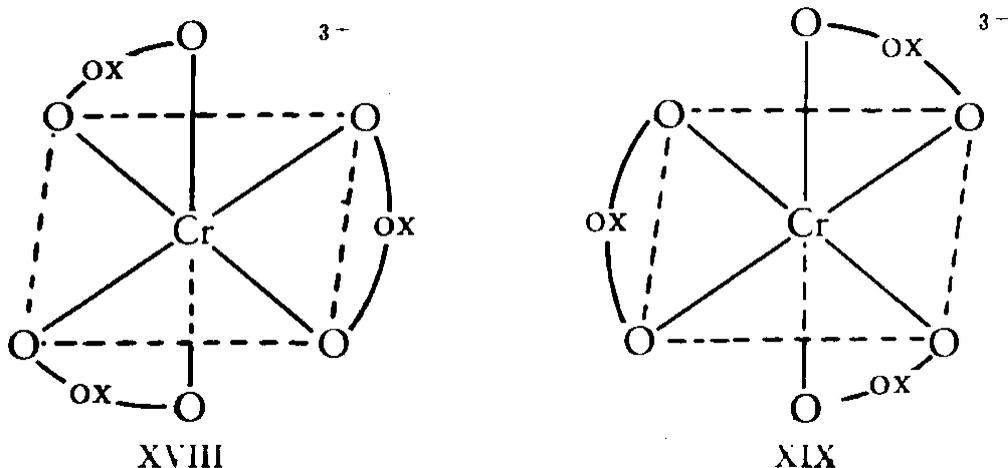
tura dos isômeros óticos pode ser ilustrada mediante os aminoácidos XIV e XV. Os complexos metálicos tetraédricos são geralmente muito reativos, de modo que é extremamente difícil isolar as formas isômeras. Em 1963 anunciou-se a preparação do primeiro exemplo de um complexo metálico tetraédrico com quatro grupos ligantes diferentes. Não alcançou seu objetivo. No entanto, é possível resolver em duas formas óticamente ativas os complexos que contêm dois grupos ligantes bidentados. Se conhecem complexos óticamente ativos deste tipo, derivados do Be(II), B(III) e Zn(III). Os enantiômeros do bis (benzoilacetato) berílio (II) possui as estruturas XVI e XVII.



Observemos que para que exista atividade ótica não é preciso que existam quatro grupos diferentes ao redor do átomo central; o único requisito é que a molécula e sua imagem em um espelho sejam diferentes.

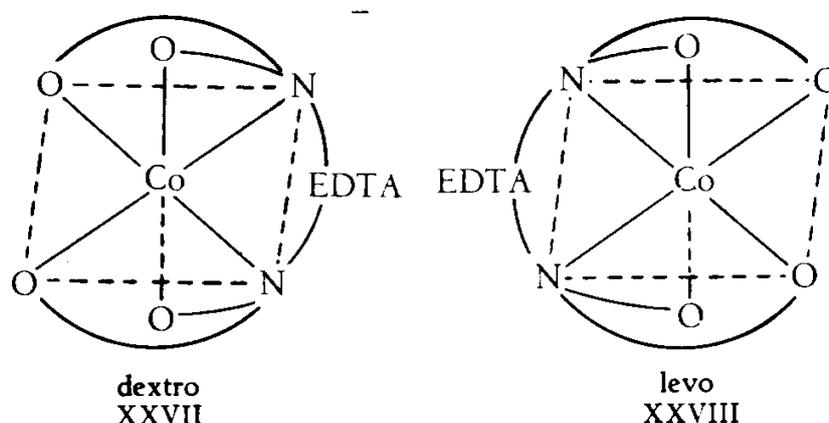
Os complexos quadrados planares muito raramente são óticamente ativos. Na maior parte dos casos (por exemplo, em complexos do tipo [MABCD]) o plano da molécula é um plano de simetria.

De forma contrária ao que ocorre com os sistemas tetracoordenados, os sistemas hexacoordenados oferecem numerosos exemplos de isomeria ótica que é muito



freqüente entre os compostos ou íons do tipo [M(AA)₃]. Os isômeros óticos do trioxalatocromato(III) são XVIII e XIX. Os grupos ligantes bidentados contêm geralmente

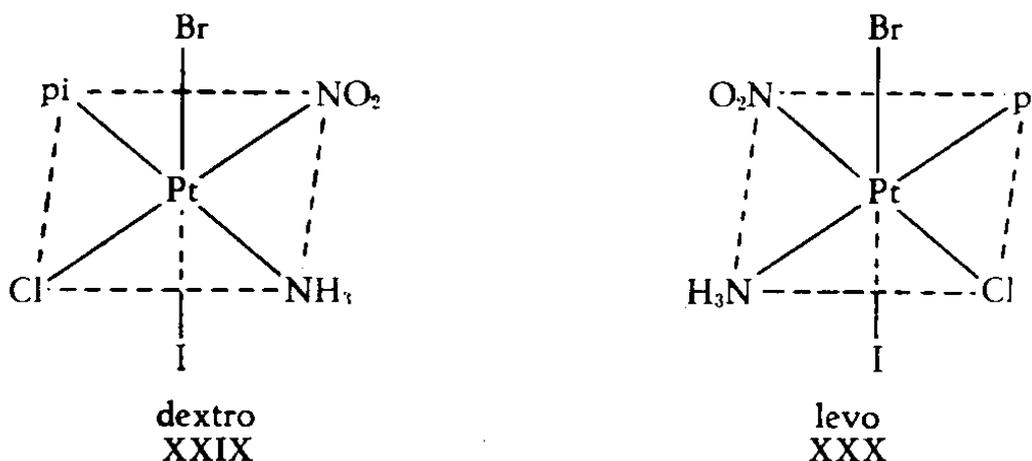
A presença de grupos ligantes multidentados nos complexos metálicos também podem resultar em isomeria ótica. Um dos muitos casos desta classe é o *d* e *l* [Co(EDTA)]⁻, XXVII e XXVIII.



Em nenhum dos exemplos anteriores se deve a atividade ótica a presença de seis grupos ligantes diferentes próximos do átomo central. Se um complexo contém seis grupos ligantes diferentes, o átomo central está coordenado em forma assimétrica; cada um de seus quinze isômeros geométricos deve ser um isômero ótico. Assim, para uma das formas do [Pt(pi)(NH₃)(NO₂)(Cl)(Br)(I)], se tem os isômeros óticos XXIX e XXX.

No entanto, não foi alcançado a obtenção de um complexo desta classe.

Finalmente, devemos observar que a designação de um isômero ótico como dextro ou levo tem sentido somente se se conhecer o comprimento de onda da luz empregada.



O fato de que um isômero pode desviar o plano da luz polarizada para a direita (dextro) para certo valor de seu comprimento de onda, porém para a esquerda outro valor é observado claramente na Figura 3-3. O isômero cuja estrutura é a imagem no espelho de uma curva que é também imagem no espelho. Estas curvas, que representam a rotação ótica em função do comprimento de onda da luz, se denominam *curvas de dispersão rotatória*. A configuração absoluta do (+)Na₂(Co(en)₃)³⁺ foi determinada mediante estudos de difração de raios x.

Usando os valores obtidos como valores padrões tem sido possível designar estruturas absolutas a outros complexos, por comparação de suas curvas de dispersão rotatórias.

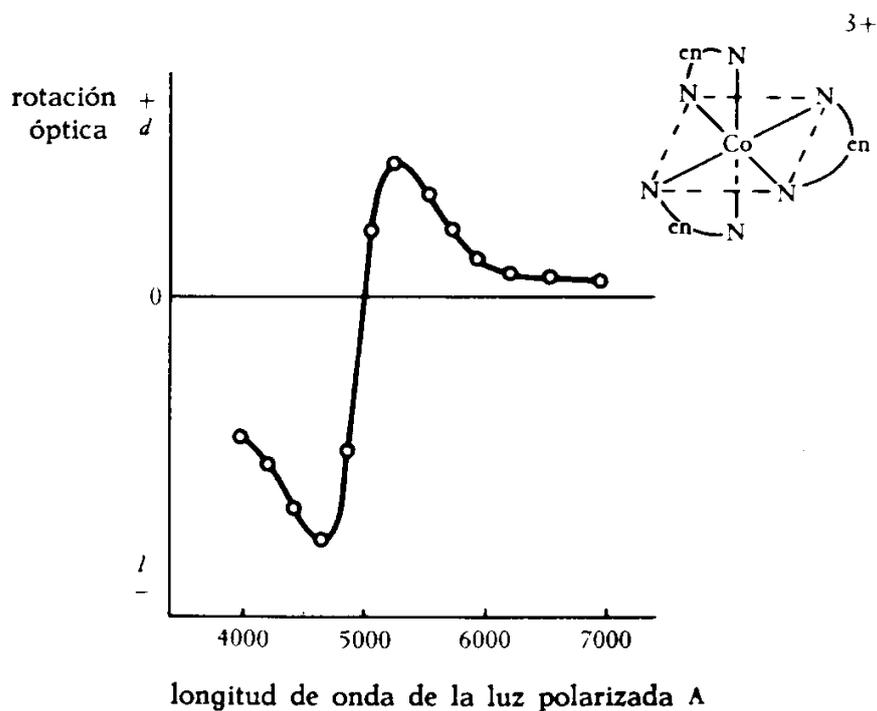


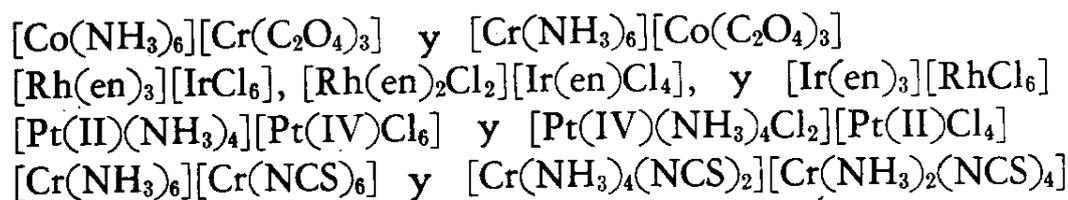
Figura 3-3 Curvas de dispersión rotatoria y estructuras de los isómeros ópticos del $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

3.5-Outros tipos de Isomeria

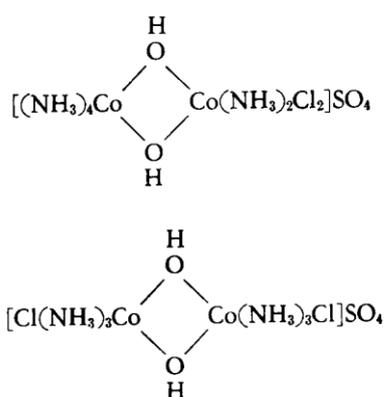
Além da isomeria ótica e geométrica, se conhecem vários outros tipos de isomeria nos compostos de coordenação. Frequentemente, representam um caso único relacionado a este tipo de composto. Indicaremos exemplos específicos para cada caso. Em geral, não se requer discutir cada caso, porque a natureza da isomeria é suficientemente óbvia a partir do exemplo.

Isomeria de Coordenação

Os compostos que contêm complexos catiônicos e aniônicos são capazes de formar isômeros de coordenação, sempre que seja possível duas combinações diferentes entre $[\text{MA}_n][\text{M}'\text{X}_m]$ e $[\text{M}'\text{A}_m][\text{MX}_n]$, incluindo os extremos. Abaixo alguns exemplos:

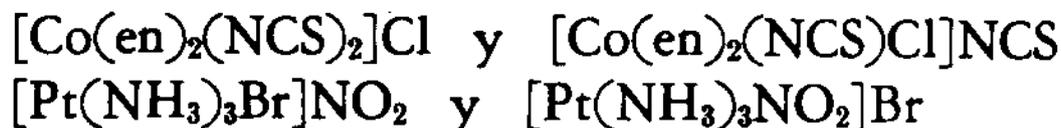


Um tipo especial de isomeria de coordenação é o que se deve a diversas situações dos grupos ligantes em um complexo com pontes. As vezes se denomina *isomeria de posição de coordenação*. Um exemplo específico está constituído pelos isômeros

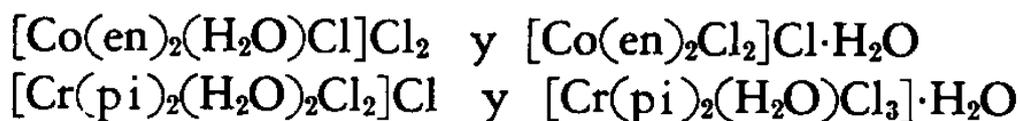


Isomeria de Ionização

Esta denominação é empregada para descrever isômeros que produzem íons diferentes quando em solução. O $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ de cor púrpura e o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ roxo, constituem um exemplo clássico. O primeiro dá íons sulfato e o segundo íons brometos. Dois conjuntos dos muitos exemplos de isômeros deste tipo são:

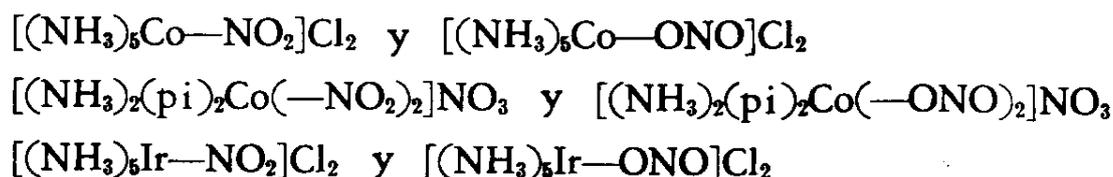


Os isômeros que resultam da substituição de um grupo coordenado por água de hidratação são muitos similares a estes. Este tipo de isomeria se denomina, as vezes, de *isomeria de hidratação*. O melhor exemplo conhecido é constituído por um trio de compostos $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que contém seis, cinco e quatro grupos de água coordenados, respectivamente. Estes isômeros diferem muito em suas propriedades físicas e químicas. Outros isômeros do mesmo tipo são



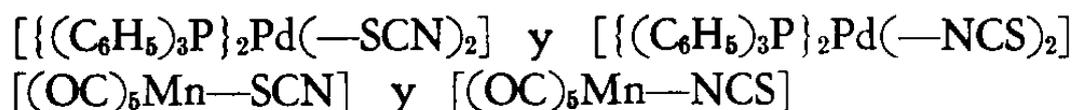
Isomeria de Ligação

Sempre que um grupo ligante monodentado pode coordenar-se através de dois átomos diferentes resulta em isômeros deste tipo. A união entre o metal e o grupo ligante é feita através de certo átomo em um isômero e através de outro átomo em outro isômero. Sabe-se há muitos anos, que o íon nitrito nos complexos de cobalto (III) pode estar ligado pelo nitrogênio, Co-NO₂ (nitro) ou através do oxigênio, Co-ONO (nitrito). Os complexos de cobalto com nitrito são instáveis e se reordenam para dar os nitrocomplexos, mais estáveis. Estudos recentes têm demonstrado que é possível obter isômeros de ligação, similares a estes, nos complexos de Rh(III), Ir(III) e Pt(IV). Alguns exemplos deste tipo de isomeria são:

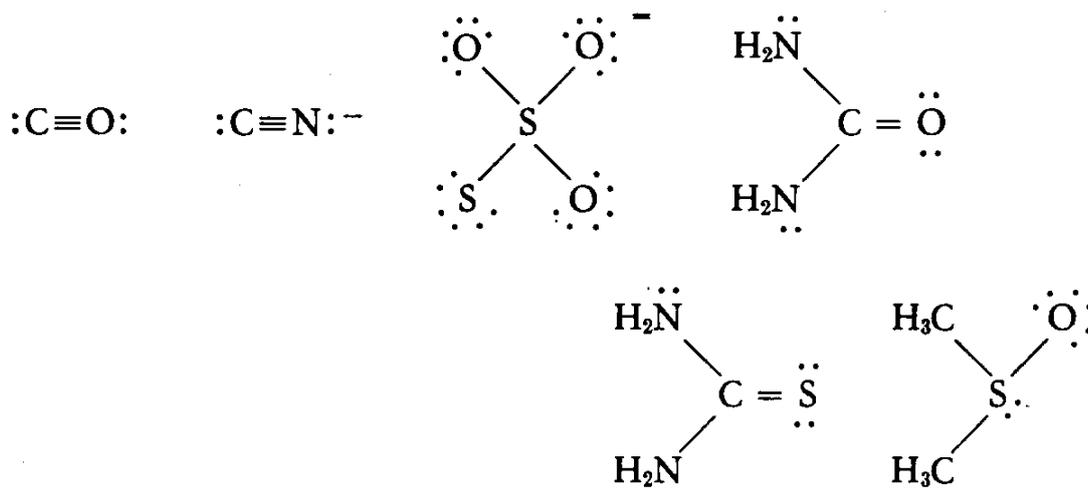


Todos os grupos ligantes, com exceção do NO₂⁻, se escrevem a esquerda do metal para que destaque como está ligado o íon nitrito ao metal.

Potencialmente, há muitos outros grupos ligantes capazes de produzir este tipo de isomeria de ligação. Do ponto de vista teórico, tudo que se requer é que o grupo ligante tenha dois átomos diferentes que tenham cada um, um par de elétrons não emparelhados. Assim, o íon tiocianato $\text{:N}::\text{C}:\ddot{\text{S}}:$ pode se unir ao metal através do nitrogênio, M—NCS ou através do enxofre, M—SCN. Se conhece os dois tipos de ligação, porém em cada sistema particular só pode se encontrar um ou outro. Os elementos de transição do 4º período se unem geralmente através do nitrogênio, enquanto os elementos de transição dos períodos seis e sete (em particular os metais do grupo da platina) se unem através do enxofre. Muito recentemente tem sido possível preparar os seguintes isômeros de ligação deste tipo:



Outros grupos ligantes que devem ser capazes de formar isômeros de ligação são:



Nos carbonilos metálicos e nos complexos com ciano a ligação do metal é sempre do metal com o carbono.

Capítulo 4- Preparação e reações dos

Compostos de coordenação

A preparação de compostos tem sido sempre um dos aspectos mais importantes da química. A investigação da indústria química está orientada em grande parte para a síntese de materiais novos e úteis. Os químicos estão muito interessados em preparar compostos novos porque constituem uma forma excelente de aumentar os conhecimentos de química. No capítulo 1 explicou-se como a síntese dos primeiros compostos de coordenação levou ao desenvolvimento de conceitos e teorias que atualmente tem um valor considerável. A recente preparação do XeF_4 constitui outro exemplo que demonstra como uma síntese pode levar a um grande esforço na investigação química, tanto sintética como teórica.

Neste capítulo é conveniente dividir os compostos de coordenação dos metais em dois grupos (1) *complexos de Werner* e (2) *carbonilos metálicos e compostos organometálicos*. Esta classificação coloca todos os complexos que não contém uma união metal-carbono e a todos os complexos com cianetos no grupo 1. Estes complexos de Werner são os que se encontram frequentemente durante a análise qualitativa dos íons metálicos. O grupo 2 inclui os complexos que contém pelo menos uma ligação metal-carbono. Os compostos do grupo 1 possuem normalmente propriedades salinas, ao contrário dos membros do grupo 2 são geralmente materiais moleculares covalentes. Geralmente são solúveis em solventes não-polares e possuem pontos de fusão e de ebulição relativamente baixos. Nesta classe são incluídos os carbonilos metálicos e outros sistemas que contêm ligações metal-carbono, por exemplo, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ e $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Para a preparação dos complexos metálicos pode-se empregar vários métodos experimentais diferentes, mas relacionados entre si. Alguns destes métodos são descritos mais adiante e são ilustrados mediante exemplos específicos. O método a ser escolhido em um caso particular, depende do sistema em questão; por outro lado, nem todos os métodos são aplicáveis

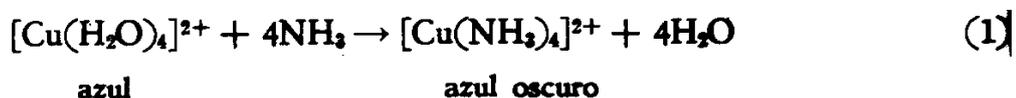
para a síntese de um composto determinado. Encontrar uma reação que produza o composto desejado com bom rendimento representa apenas o começo. O passo seguinte consiste em encontrar a maneira de isolar o composto da mistura formada. Para os compostos do grupo 1 geralmente se trata de algum tipo de cristalização. Existem diversas técnicas, porém, entre as mais comumente usadas se encontram as seguintes:

1. Evaporar o solvente e esfriar a mistura de reação mais concentrada em um banho de gelo e sal. Frequentemente pode ajudar a induzir a cristalização adicionando um cristal do composto desejado, operação que é denominada semear, e raspando o interior do vaso debaixo da superfície do líquido.
2. Adiciona lentamente um segundo solvente, miscível com o que se emprega para a mistura de reação, porém incapaz de dissolver o composto que é preparado. Para alcançar a precipitação do produto desta mistura de solventes na qual é insolúvel, é possível que seja preciso utilizar as técnicas de esfriar, semear, e raspar mencionadas anteriormente.
3. Se o complexo desejado é um cátion, pode ser isolado adicionando um ânion apropriado para formar um sal insolúvel. Para precipitar um complexo aniônico pode ser adicionado um cátion apropriado.

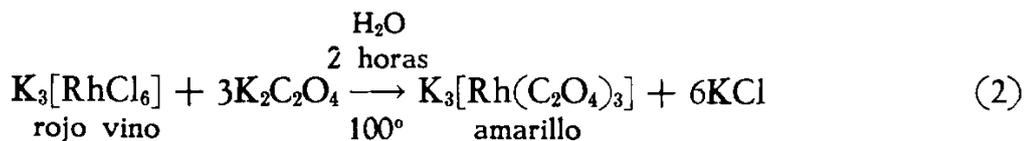
Os compostos do grupo 2 podem ser isolados as vezes empregando estas mesmas técnicas, porém também podem ser separados e purificados por destilação, sublimação e mediante processos cromatográficos.

4.1- Reações de Substituição em Solução Aquosa

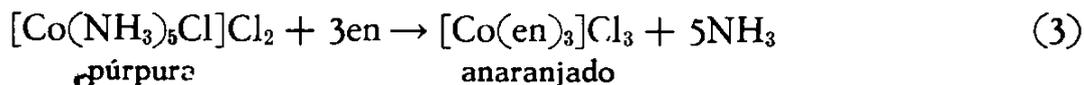
O método mais freqüente empregado para sínteses de complexos metálicos é o das reações de substituição em solução aquosa. Este método consiste na reação entre um sal de metal em solução aquosa e um agente de coordenação. O complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, por exemplo, é preparado facilmente pela reação entre uma solução aquosa de CuSO_4 e excesso de NH_3 (1). A troca de cor de azul claro a azul escuro indica que a temperatura ambiente da água de coordenação é substituída instantaneamente por amônia. O sal de cor azul escuro cristaliza na mistura de reação ao agregar etanol.



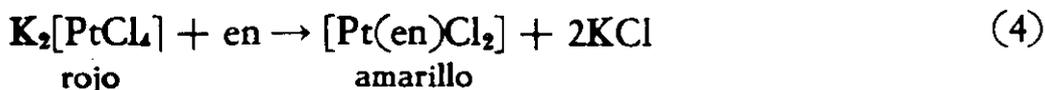
Em certos casos, as reações de substituição de complexos metálicos podem ser muito lentas; para esta classe de sistemas se requer condições experimentais mais energéticas. Para preparar $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, por exemplo, deve-se ferver uma solução aquosa concentrada de $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ e $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ durante 2 horas e logo que evaporar o produto começa a cristalizar na solução (2).



Também é possível substituir mais de um grupo ligante durante uma reação. Assim, o $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ pode ser preparado mediante a reação (3). Esta reação é bastante lenta a temperatura ambiente, pelo qual é feito em banho de vapor de água.



As reações mencionadas constituem exemplos de preparação de complexos que contém somente um grupo ligante que é incorporado mediante a reação. Estes complexos são de longe os mais fáceis de preparar, porque é possível empregar um excesso do agente coordenante para deslocar o equilíbrio de um complexo completamente substituído. Teoricamente deve ser possível obter complexos mistos intermediários, porque se sabe que as reações de substituição procedem de forma escalonada (Seção 5-1). Na prática, contudo, é muito mais difícil conseguir a separação direta do complexo desejado da mistura de reação. A limitação da concentração de um grupo ligante potencial é permitida em certos casos da síntese de complexos mistos. O complexo $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$, por exemplo, pode ser isolado de uma mistura de reação que contém dois equivalentes de fen por cada equivalente de NiBr_2 . de forma similar, o cloreto de diaminetilendiaminplatina(II) pode ser preparado mediante as reações (4) e (5).



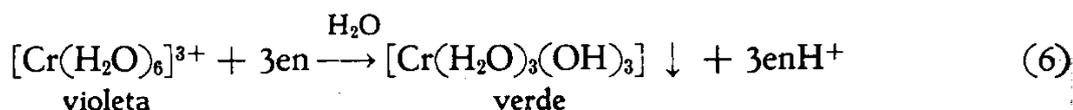
A reação (4) ocorre porque o produto formado é não-iônico e se separa da mistura aquosa de reação a medida que se forma.

4.2- Reações de Substituição em solventes não-aquosos

Até muito recentemente, não haviam sido empregadas extensamente as reações em solventes não-aquosos para a preparação de complexos metálicos. Duas das razões mais importantes que justificam a necessidade de empregar as vezes solventes não aquosos são: (1) que o íon metálico possua grande afinidade pela água e (2) que o grupo ligante seja insolúvel em água. Os íons $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{III})$ constituem exemplos de íons comuns que possuem uma grande afinidade pela água e formam, portanto ligações metal-oxigênio extremamente fortes. Se a soluções aquosas destes íons metálicos adicionam grupos ligantes alcalinos

geralmente forma-se um hidróxido gelatinoso no lugar de complexo com os grupos ligantes que se adicionam. As ligações metal-oxigênio permanecem inalteradas, porém são quebradas as ligações oxigênio-hidrogênio; os íons metálicos hidratados se comportam como ácidos protônicos.

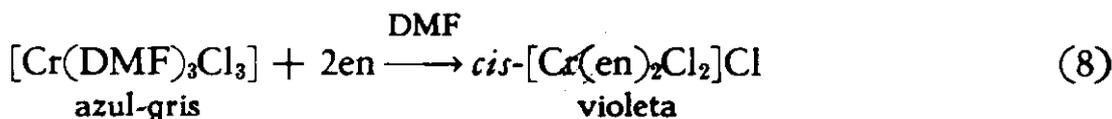
A reação entre um sal de cromo (III) e etilendiamina em solução aquosa é representada pela equação (6). Se empregar um sal de cromo anidro e um solvente não-aquoso, a reação procederá sem dificuldades para dar o complexo $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ (7).



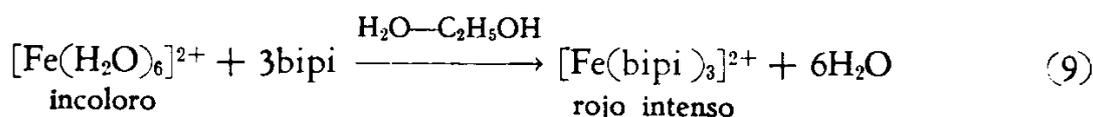
Apesar de se conhecer numerosos complexos amincromo(III), praticamente nenhum deles se prepara por reação direta em solução aquosa. Um solvente que nestes últimos



tempos tem sido empregado muito frequentemente é a dimetilformamida (DMF), $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$. Usando este solvente foi possível preparar com bom rendimento o *cis*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ por reação direta (8).



Em certos casos é preciso empregar um solvente não aquoso porque o grupo ligante é insolúvel em água. Frequentemente é suficiente para dissolver o grupo ligante em um solvente que seja miscível com água e adicione esta solução a uma solução concentrada do íon metálico. Os complexos metálicos com bipi e fen são preparados desta forma. assim, o complexo $[\text{Fe}(\text{bipi})_3]\text{Cl}_2$ (9) é formado facilmente adicionando uma solução alcoólica de bipi a uma solução de FeCl_2 .



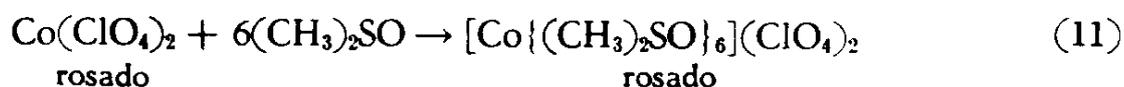
4.3- Reações de Substituição em ausência de solventes

Pode-se preparar complexos metálicos por reação direta entre um sal anidro e um grupo ligante líquido. Em muitos casos a presença de um grande excesso de grupo ligante líquido serve de solvente para a mistura de reação. Um método aplicável para a síntese de aminas metálicas consiste em adicionar ao sal do metal amônia líquida e evaporar logo em sequência. A evaporação é realizada facilmente a temperatura ambiente, porque a amônia entra em ebulição a -33°C . O resíduo seco obtido é formado essencialmente por amina metálica no estado puro. O complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ pode ser preparado, por exemplo, mediante a reação (10). Muito frequentemente este não é o método



escolhido porque uma solução aquosa de amônia é de uso mais conveniente e em geral conduz ao mesmo resultado. No entanto, em alguns casos, como por exemplo, na preparação do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ é necessário empregar amônia líquida para evitar a formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [ver (6)].

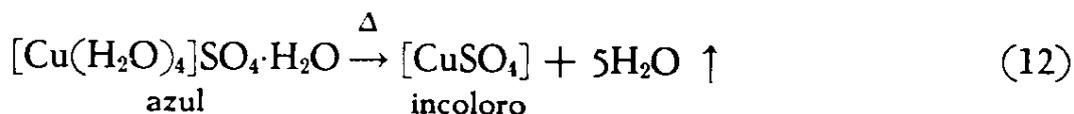
Um dos métodos empregados para a preparação de $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ ou $[\text{Pt}(\text{en})_3]\text{Cl}_4$ consiste na reação direta entre etilendiamina e PtCl_2 ou PtCl_4 respectivamente. A técnica consiste em adicionar lentamente os sais sólidos de platina à etilendiamina líquida. Durante esta reação é produzido um vigoroso desprendimento de calor, como é observado sempre que um ácido forte é misturado com base forte. Lembremos (Seção 2-1) que, de acordo com a definição de ácido e base de Lewis, a formação de compostos de coordenação representa uma reação ácido-base. Neste caso particular os íons platina representam o ácido e a etilendiamina é a base. Recentemente foram preparados e caracterizados numerosos complexos dimetilsulfóxido metálicos. Um dos métodos de preparação empregados foi a reação direta, sem adição de nenhum solvente (11).



4.4- Dissociação Térmica de Complexos Sólidos

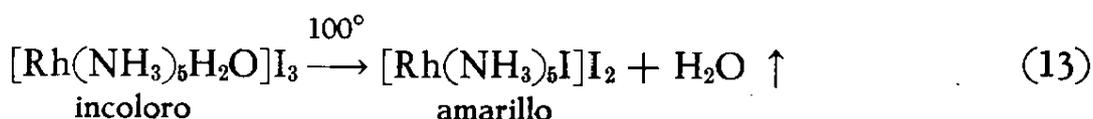
A dissociação térmica equivale a uma reação de substituição no estado sólido. A certa temperatura elevada perde-se os grupos ligante voláteis, que são substituídos na esfera de coordenação pelos ânions do complexo. Um exemplo familiar, que talvez seja raramente considerado deste ponto de vista, é a perda de água que o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sofre ao ser aquecido. É

produzida a reação (12) que produz sulfato anidro branco a partir do hidratado azul. A troca de cor é produzida ao serem substituídos os grupos ligantes água

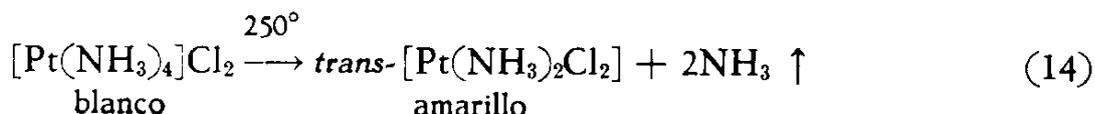


Por íons sulfato. O íon cobre (II) hidratado absorve luz correspondente as proximidades do extremo infravermelho do espectro visível e a isto se deve a sua cor azul. Como a separação por campo cristalino devido aos íons sulfato é menor que a produzida por água, os íons cobre (II) rodeados por íons sulfato absorvem luz de comprimento de onda maior. A absorção de sulfato de cobre anidro é no infravermelho e o sal resultante é incolor. A reação para explicar o mecanismo das tintas invisíveis constitui outro exemplo de reação no estado sólido.

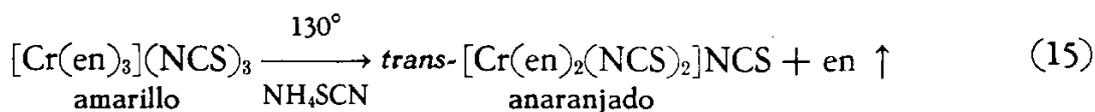
Os complexos aquaaminmetálicos podem perder frequentemente a água coordenada em temperaturas elevadas. Este método resulta a vezes conveniente para preparar compostos halogenoaminmetálicos (13).



Do mesmo modo que os aquacomplexos sólidos podem perder água, as aminas metálicas podem perder as vezes amônias e aminas. Este procedimento é empregado para preparar complexos acidoaminmetálicos². É este um método geral para a síntese de compostos do tipo *trans*-[PtA₂X₂]. Como é descrito na Seção 4-8, esta reação produz o isômero *trans*. O exemplo mais comum é constituído pela preparação do *trans*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] por decomposição térmica com desprendimento de amônia (14). A



reação correspondente ao sistema análogo que contém piridina se produz em temperatura de aproximadamente cem graus a menos. O melhor método para a síntese do *trans*-[Cr(en)₂(NCS)₂]NCS é a liberação de etilendiamina do [Cr(en)₃](NCS)₃ sólido (15). Esta reação dá melhores resultados se os produtos de partida contiverem

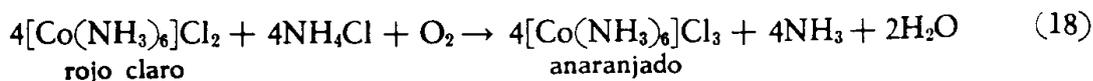
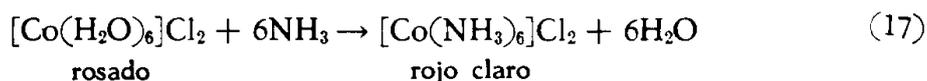
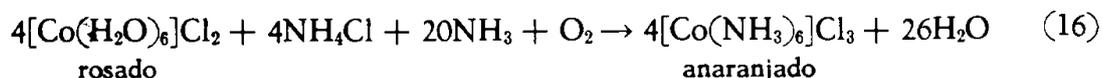


² Ao nomear grupos ligantes aniônicos se emprega a terminação geral ácido. De forma similar, o emprego da terminação amina faz referência a uma classe geral de compostos e não indica especificamente amônia, mas inclui igualmente outras aminas.

uma pequena quantidade de tiocianato de amônio. Estas reações térmicas não conduzem necessariamente a um isômero trans. Assim, por exemplo, ao se aquecer $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ a 210°C , o produto que se obtém é *cis*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Até agora não pode ser esclarecido porque certos sais no sistema derivado do cromo produzem por dissociação térmica um dos isômeros geométricos preferencialmente.

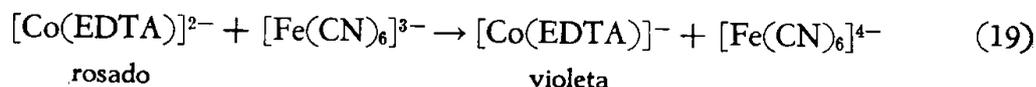
4.5- Reações de Oxidação-Redução

A preparação de muitos complexos metálicos implica frequentemente em uma reação de oxidação-redução. Assim por exemplo, o produto de partida empregado na preparação de centenas de complexos de cobalto (III) tem sido sempre a partir de algum sal de cobalto (II). Isto ocorre porque o estado de oxidação comum do cobalto em seus sais simples é 2. O estado de oxidação 3 resulta da forma estável somente quando o cobalto está coordenado a certos grupos ligantes (seção 5-2). Também é conveniente partir de sais de cobalto (II) porque nos complexos de cobalto (II) as reações de substituição são produzidas com grande rapidez, enquanto que as reações de substituição do cobalto (III) são muito lentas (seção 6-4). A preparação de complexos do cobalto (III) supõe-se uma reação rápida entre cobalto (II) e o grupo ligante para formar um complexo de cobalto (II). Supõe-se, por exemplo, que a reação (16) produz primeiramente $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (17) e posteriormente se oxida (18).

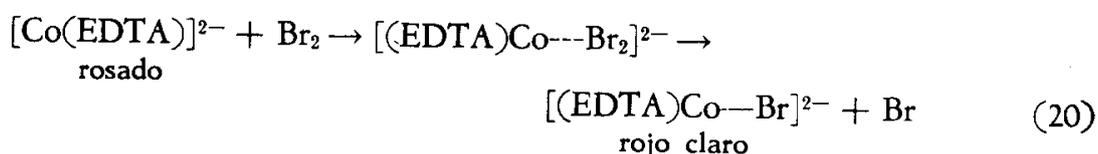


Na síntese de complexos de cobalto (III) geralmente se emprega o ar como oxidante, porém podem ser usados outros agentes oxidantes. Apesar de que existem muitos oxidantes capazes de oxidar o Co (II) a Co(III) na presença de ligantes adequados, existem apenas alguns poucos cujo emprego resultante é conveniente. Empregam-se oxidantes tais como permanganato de potássio ou dicromato de potássio, estes introduzem íons na mistura de reação que logo não podem ser separados facilmente do produto desejado. Os agentes oxidantes tais como o oxigênio e a água oxigenada não introduzem íons metálicos estranhos na mistura de reação. Outro tipo de agente oxidante que é apropriado é o PbO_2 porque seu produto de redução é insolúvel e pode ser eliminado por filtração. O PbO_2 é reduzido a Pb^{2+} e pode ser eliminado como PbCl_2 insolúvel. De forma similar, o SeO_2 produz Se insolúvel.

É interessante observar que as vezes o produto da reação depende da natureza do agente oxidante empregado. O $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ é preparado, por exemplo, pela oxidação de $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$ com $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Se empregar Br_2 como agente oxidante, o produto da reação é $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Br}]^{2-}$. A diferença se deve a primeira redução proceder de transferência de um elétron do agente redutor ao agente oxidante (19). Supõe-se que a



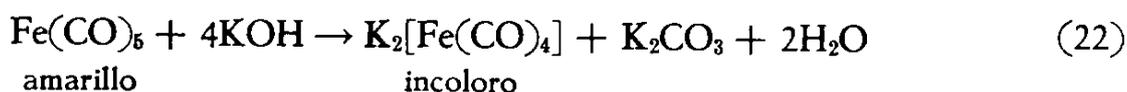
segunda reação é produzida por ataque direto do bromo ao cobalto e uma transferência de átomos de bromo (20). Uma discussão mais completa das reações de óxi-redução de complexos metálicos é encontrada na seção 6-8.



A preparação de complexos de íons metálicos por redução a um estado de oxidação menor é menos freqüente que a preparação de complexos por oxidação do íon metálico central. Uma razão é que frequentemente, os complexos resultantes são tão sensíveis a oxidação que devem ser manejados em uma atmosfera inerte, livre de oxigênio e de umidade. Por esta razão o método não tem sido intensamente aplicado. No entanto, mediante precauções especiais é possível preparar muitos complexos interessantes nos quais o íon metálico principal se encontra em um estado de oxidação excepcionalmente baixo. Para estes fins tem sido muito úteis as reduções efetuadas em amônia líquida, como ilustra a reação (21). Neste composto, o estado de oxidação do níquel é zero. O



composto se oxida facilmente ao ar e reduz a água com a liberação de hidrogênio. Em uns poucos casos tem sido realmente possível reduzir o íon metálico central a um estado de oxidação negativo. No $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ que é preparado mediante a reação(22), o estado



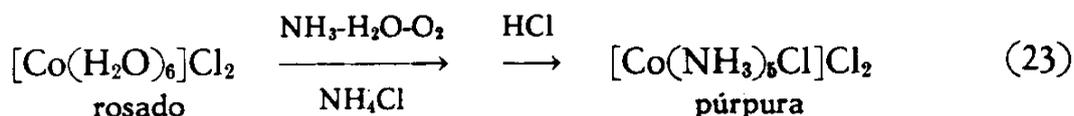
de oxidação do ferro é 2-. O sal é estável em solução aquosa alcalina, porém é muito sensível a oxidação pelo ar. Outro exemplo de um complexo que contém um íon metálico em um estado de oxidação negativo está constituído pelo $[V(bipi)_3]^-$, que se prepara por redução do $[V(bipi)_3]^{3+}$. É interessante notar que em todos estes casos de estados de oxidação citados excepcionalmente baixos, o número atômico efetivo (Seção 2-2) do íon metálico é o mesmo que no gás raro seguinte.

4.6- Catálises

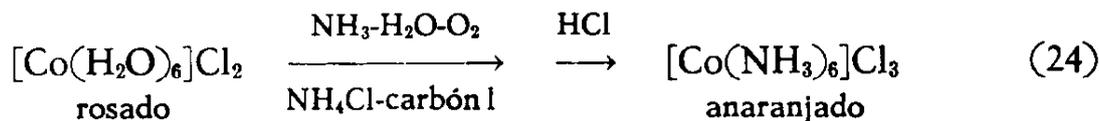
Nos sistemas que reagem lentamente, é requerido com freqüência o uso de temperaturas elevadas e muito tempo de reação para preparar os compostos de coordenação desejados. Como alternativa, podem ser empregados um catalisador para aumentar a velocidade de reação. Os métodos catalíticos têm sido empregados com êxito na preparação de complexos metálicos em alguns casos. Recordemos que existem dois tipos de catálises: a *catálise heterogênea* é feita com o catalisador em uma fase diferente que os reagentes; a *catálise homogênea* é produzida quando o catalisador e reagentes estão na mesma fase. Adiante são oferecidos exemplos do emprego de catálises heterogêneas e homogêneas na síntese de complexos metálicos.

A preparação do $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ constitui o exemplo mais conhecido de catálise heterogênea em sistemas desta classe. Atualmente se sabe que as reações dos complexos do cobalto (III) são catalisadas por certas superfícies sólidas, com o carvão ativado. Por exemplo, uma solução aquosa de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ pode ser fervida durante horas sem nenhuma troca apreciável em sua cor amarelo-alaranjado; isto significa que a reação não é produzida de forma apreciável. O mesmo tratamento em presença de carvão ativado produz prontamente uma solução roxa devido a presença de $[Co(NH_3)_5OH_2]^{3+}$. O aquecimento prolongado resulta na destruição total do complexo e a precipitação do hidróxido de cobalto (II).

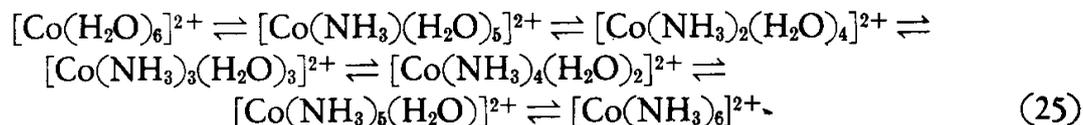
A rápida decomposição do $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ em água que contém carvão ativado faz pensar que o composto será formado rapidamente em um sistema que contenha carvão e um excesso de amônia. Na realidade, a oxidação por ar de uma solução de cloreto de cobalto (II), excesso de amônia e cloreto de amônio, seguida por acidificação com ácido clorídrico, produz principalmente $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (23). Nas mesmas condições,



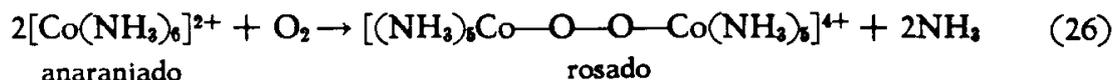
porém na presença de carvão o produto é quase exclusivamente $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (24).



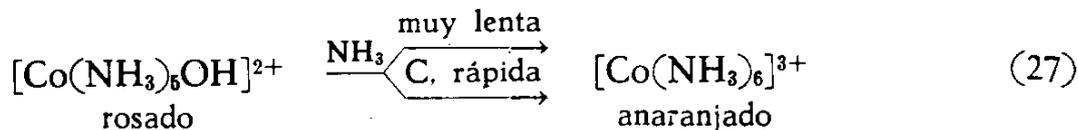
Os sais de cobalto (II) em equilíbrio com excesso de amônio(25) dão primeiro o complexo de hexamincobalto(II).



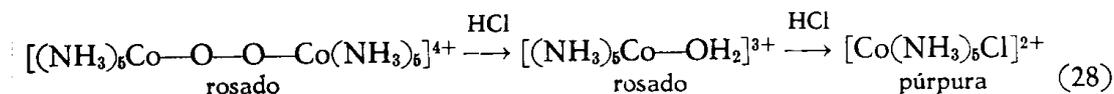
Como o catalisador não pode modificar a posição do equilíbrio Co(II)-amônia, trata-se de saber porque o produto da oxidação (23), em ausência de carvão, não é a hexaamina. Pode-se tentar uma explicação baseada nos pontos de vista atuais sobre o mecanismo destas reações. Aparentemente, um dos processos que é produzido durante a oxidação de um complexo metálico requer a formação de um produto intermediário ativado que contém pontos, através dos quais são conduzidos os elétrons (seção 6-8). A oxidação do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, formando uma espécie química derivada do Co(III) com uma ponte peroxo (26) no qual o oxigênio funciona como ponte.



São conhecidos complexos com pontes deste tipo. Uma vez formado o peroxo-complexo, é necessário que reaja com amônia para formar $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Também se pode admitir como alternativa que o produto pode ser resultado da reação da amônia com $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ geralmente por quebra da ligação O-O do peroxo-complexo (26). Em qualquer destes casos a reação com amônia deve ser extremamente lenta, porém é mais rápida na presença de carvão ativado (27). Na ausência do catalisador a reação é tão lenta que de fato não se produz. Neste caso, o produto observado,



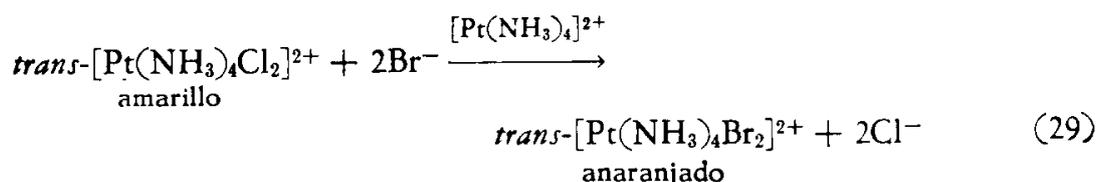
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ é formado possivelmente por reação entre o HCl com $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ (28).



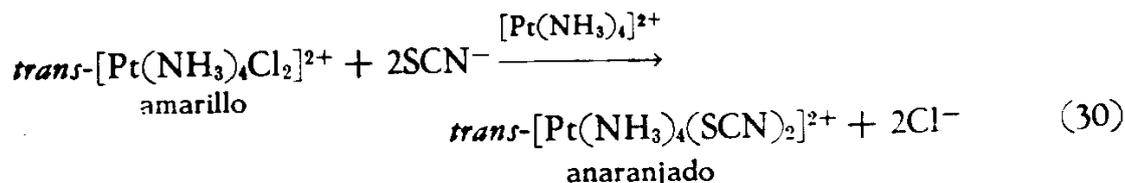
Recentemente se tem observado e investigado o fenômeno da catálise homogênea nas reações de vários complexos de platina (IV). Estes complexos reagem em geral muito

lentamente, porém na presença de quantidades catalíticas de platina (II) as reações são produzidas facilmente sem necessidade de empregar condições experimentais energéticas. A catálise por platina (II) tem sido empregada com êxito para a obtenção de novos compostos de platino (IV) e também para obter complexos que antigamente se preparavam por outros métodos. Os complexos do tipo *trans*-[PtA₄X₂] são preparados geralmente pela oxidação de [PtA₄]²⁺ com X₂.

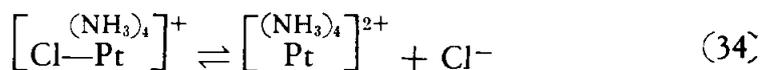
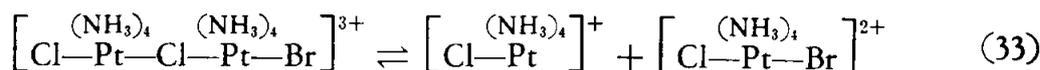
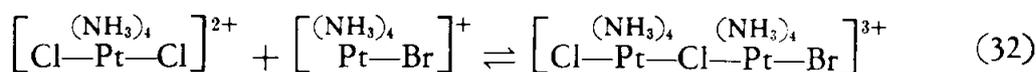
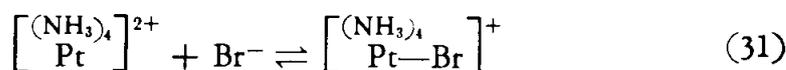
Outro método atualmente disponível é a reação do *trans*-[PtA₄Y₂]²⁺ com excesso de X⁻ em presença de quantidades catalíticas de [PtA₄]²⁺. A reação entre o *trans*-[Pt(NH₃)₄Cl₂]²⁺ e Br⁻ na presença de [Pt(NH₃)₄]²⁺ (29) constituem um exemplo. Este método de síntese do *trans*-[Pt(NH₃)₄Br₂]²⁺ não apresenta vantagens sobre a preparação por oxidação do [Pt(NH₃)₄]²⁺ com Br₂.



No entanto, o complexo análogo de tiocianato, *trans*-[Pt(NH₃)₄(SCN)₂]²⁺ não foi preparado até que aplicaram este método usando a catálise por platina (II) (30).



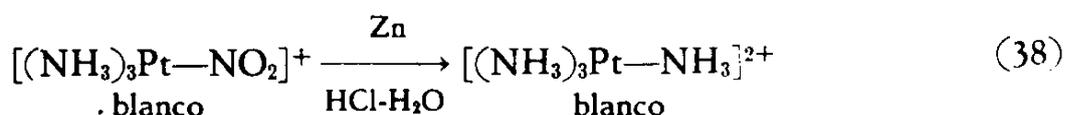
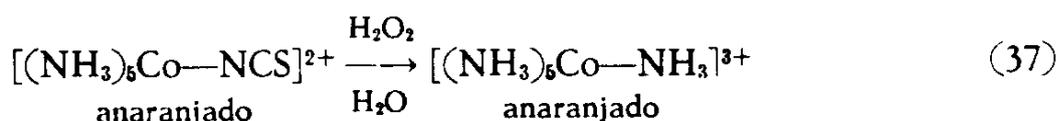
Supõe-se que nestes sistemas a catálise por platina(II) ocorre por um mecanismo que consiste na formação de um complexo ativado com pontes e uma reação redox com dois elétrons. Um processo desta natureza é representado pelo esquema de reação (31) a (34)



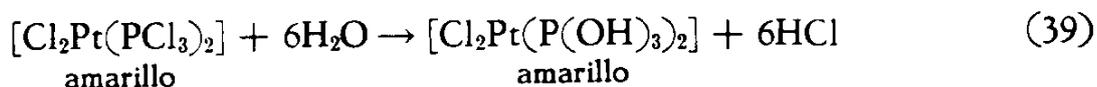
Na reação (31) o catalisador [Pt(NH₃)₄]²⁺ se associa debilmente com o Br⁻, que se encontra presente em grande excesso. Recordemos na seção 3-1 foi mencionada a existência de

so. Esta reação (36) tem sido estudada com detalhe e se sabe que ocorre sem a ruptura da ligação Co-O. A melhor prova para demonstrar é a observação de que se prepara $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ marcado com ^{18}O , o produto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{18}\text{ONO}]^{2+}$ contém 99,4% do ^{18}O originalmente presente no material de partida. É razoável esperar um comportamento similar em reações de hidroxocomplexos com outros ácidos anidros, por exemplo, CO_2 e SO_2 . certamente, o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$ pode ser preparado pela reação do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ com CO_2 .

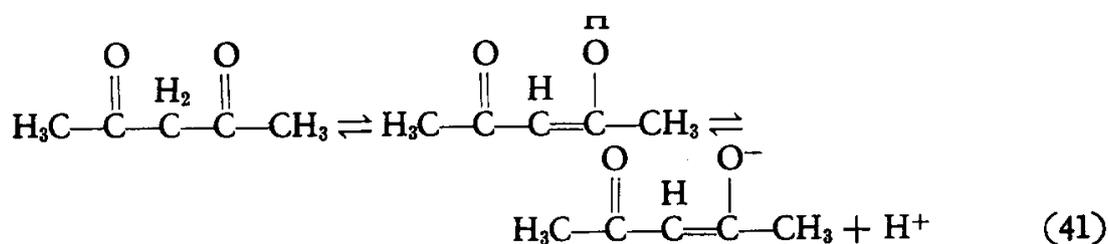
Existe toda uma variedade de reações que têm lugar sem a quebra da ligação do metal com o grupo ligante. Tem sido utilizadas reações deste tipo para converter grupos ligantes que contém nitrogênio em amônia. Os exemplos que se seguem, incluem a oxidação do tiocianato (37) ligado através do N e a redução do nitrito ligado através do



N (38). Os grupos ligantes coordenados mostram frequentemente suas próprias reações características. A hidrólise (39) e fluoração (40) do PCl_3 , por exemplo, pode ser feita embora o PCl_3 funcione mesmo como grupo ligante.

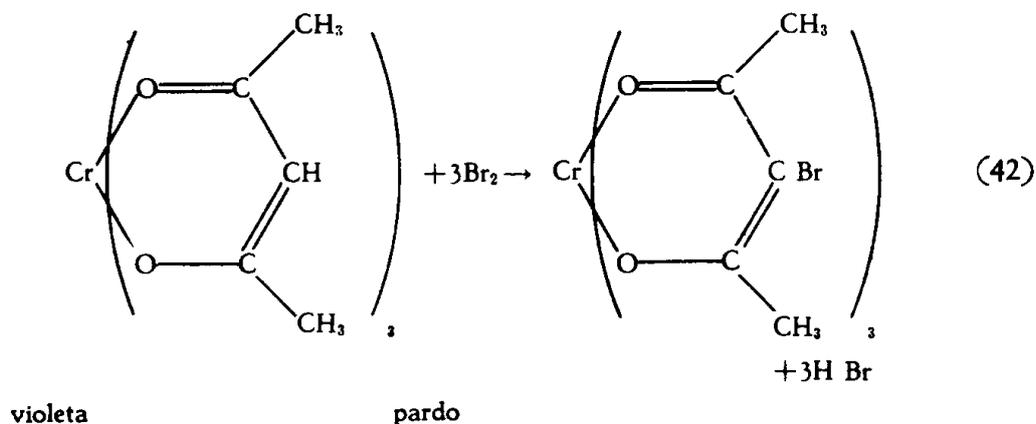


Um tipo de reação que atualmente tem um interesse considerável é o que consiste na adição ou substituição sobre moléculas orgânicas coordenadas a íons metálicos. A acetilacetona (acac) (41) forma compostos quelatos muito estáveis com certo número de íons metálicos. Os complexos $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ e $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ são ambos muito



estáveis (o equilíbrio $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{acac} \rightleftharpoons [\text{M}(\text{acac})_3]$ é muito deslocado para a direita). Também são cineticamente inertes (a troca de acac: $[\text{M}(\text{acac})_3]^+ + \text{acac}^* \rightleftharpoons [\text{M}(\text{acac})_2(\text{acac})^*]$ é lento). O complexo $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ reage rapidamente com o bromo em ácido acético glacial para

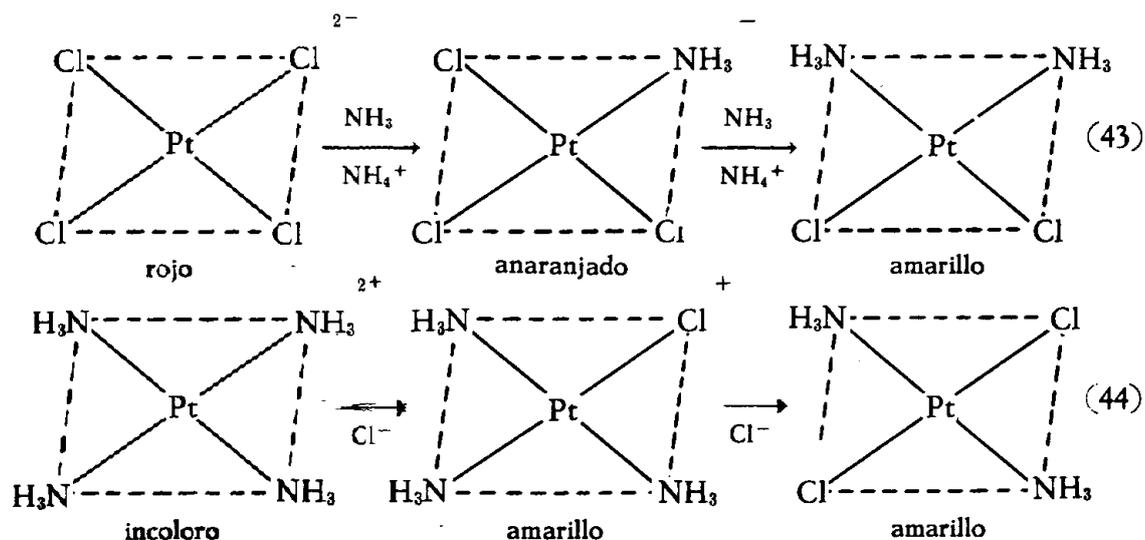
dar um derivado quelato do cromo no qual é substituído um hidrogênio em cada anel da acetilacetona por um átomo de bromo (42).



Tem-se preparado iodo e nitro compostos similares e também derivados semelhantes de outros metais.

4.8- Efeito Trans

A preparação de compostos quadrangulares planos de platina (II) tem sido sistematizada por pesquisadores russos, que observaram que certos grupos ligantes possuem a propriedade de facilitar a substituição dos grupos situados opostos a eles (na posição *trans*) no plano quadrangular. É dito que os grupos ligantes que orientam o grupo na posição *trans* em relação aos mesmos que exercem uma forte influência orientadora *trans* (efeito *trans*). A preparação dos complexos isômeros diclorodiaminplatina (II) (43), (44) são observados sempre que seja possível substituir um grupo oposto a Cl-



Antes que um grupo situado em posição *trans* em relação a NH₃. Sobre esta base se diz que o Cl⁻ tem maior efeito *trans* que o NH₃.

Uma vez que os grupos ligantes têm sido classificados em relação a sua capacidade para orientar trans é possível empregar esta informação para síntese de alguns compostos específicos. Os três isômeros do $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{NH}_3(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ podem ser preparados mediante as reações indicadas na figura 4-1. O êxito do procedimento depende da seguinte ordem de efeito trans:



No entanto, esta informação sobre o efeito trans não é suficiente para permitir a formulação de uma sequência de reações, porque é preciso considerar também a estabilidade das diversas ligações da platina com os grupos ligantes. O efeito trans poderá explicar os passos (a), (c) e (f) da síntese, porém a relativa facilidade com que pode substituir um cloreto coordenado na platina (II) explica os passos (b), (d) e (e).

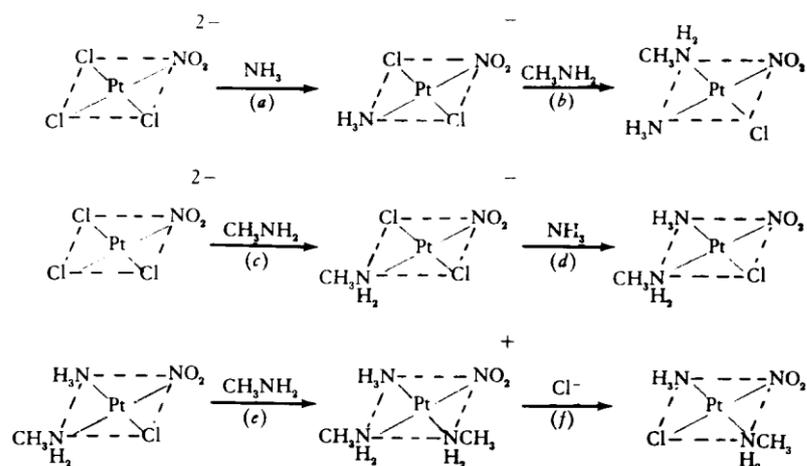
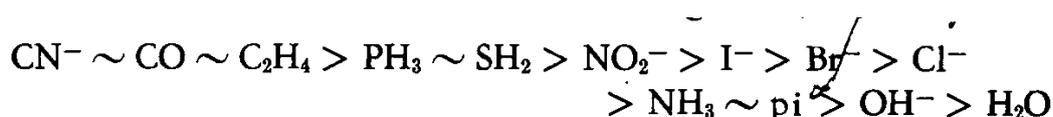


Figura 4-1 Preparación de los tres isómeros del $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}]$.

Numerosas investigações têm demonstrado que o efeito trans dos grupos ligantes decrescem na ordem:



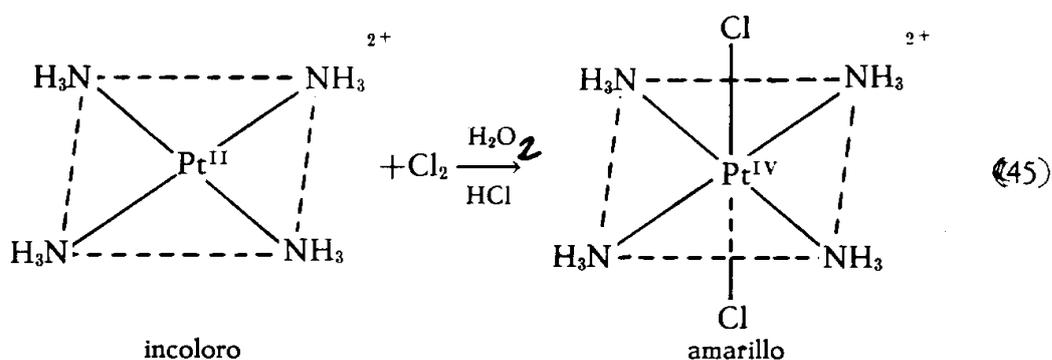
Esta informação é empregada atualmente para projetar a preparação de compostos de platina (II) e para predizer seu comportamento cinético. Também é demonstrado que o fenômeno do efeito trans tem uma importância muito menor nos complexos de outros metais.

4.9- Síntese de isômeros cis-trans

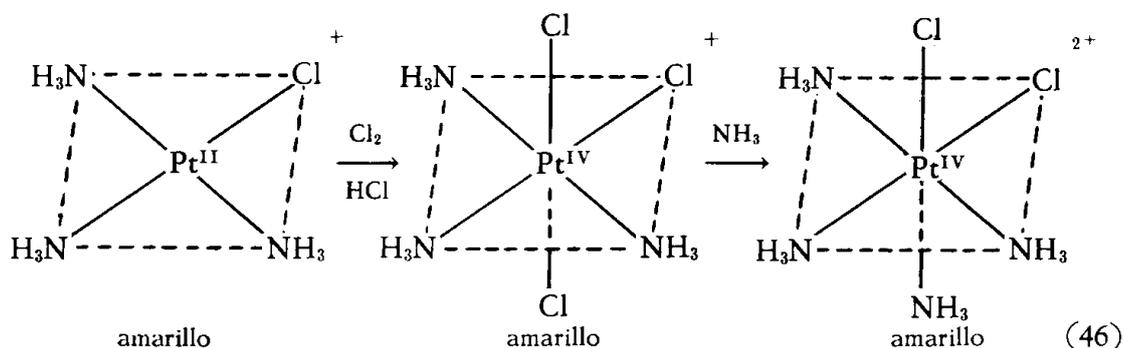
Existem dois métodos de preparação de isômeros cis-trans: um deles consiste na preparação de uma mistura de isômeros (que logo devem ser separados) e o outro consiste em uma síntese estereoespecífica que produz somente um composto final. Este segundo processo tem sido empregado com muito êxito para a síntese dos isômeros dos complexos de platina (II)

aproveitando o efeito trans (seção 4-8). As reações dos complexos do cobalto (III) produzem frequentemente uma mistura de isômeros cis-trans que logo devem ser separados.

Os isômeros trans dos complexos de platina (IV) podem ser preparados facilmente, enquanto que as formas cis são muito mais difíceis de serem obtidas. A oxidação dos complexos quadrados planares da platina (II) conduz geralmente ao correspondente octaédrico da platina (IV). A preparação do trans-[Pt(NH₃)₄Cl₂]²⁺ é alcançada desta maneira (45). Os agentes oxidantes como o Br₂ e o H₂O₂ conduzem respectivamente

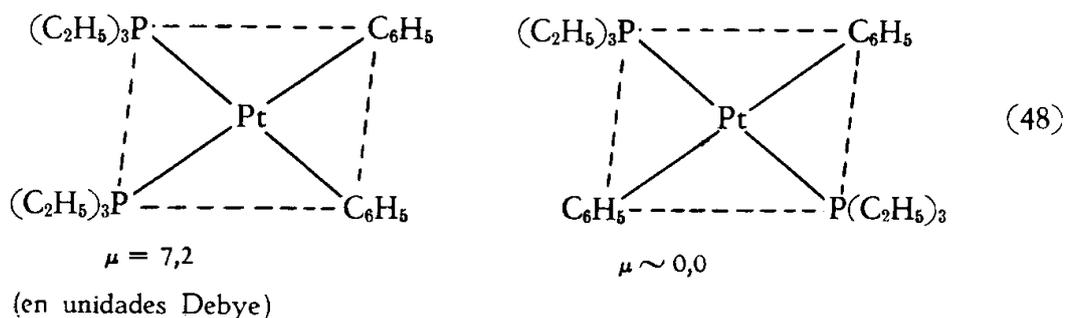


ao trans dibromo e ao trans dihidroxocomplexo. A síntese do cis-[Pt(NH₃)₄Cl₂]²⁺ requer um procedimento mais tedioso representado por (46). As vezes se substitui um



ou mais grupos ligantes de um isômero particular por outros grupos para preparar compostos novos com a estereoquímica desejada. No entanto, este método não é confiável porque se sabe que em muitos casos a estereoquímica dos produtos de partida não é mantida durante a reação.

Discutimos anteriormente a preparação de certos isômeros cis e trans: cis-[Cr(en)₂Cl₂]Cl; cis e trans-[Pt(NH₃)₂Cl₂]; e trans-[Cr(en)₂(NCS)₂]NCS. Em todos estes casos o produto resultante é fundamentalmente o isômero indicado, porém as reações produzem frequentemente misturas de isômeros. Estes podem ser separados por cristalização fracionada, cromatográfica de troca iônica ou outras técnicas físicas. Se destilada em refluxo uma solução de cor roxo vinho de RhCl₃·3H₂O e H₂NCH₂CH₂NH₂·2HCl(en·2HCl) e é adicionado lentamente KOH, é obtida uma solução de cor amarelo clara. Se deixar esfriar a mistura da reação ao se adicionar HNO₃ obtem-se um produto cristalino de cor amarelo ouro, que é o trans-[Rh(en)₂Cl₂]NO₃. Evaporando a solução resultante precipita-se o cis-[Rh(en)₂Cl₂]NO₃, mais solúvel, de cor amarelo brilhante, equação (47). Este exemplo ilustra uma reação que produz uma mistura de isômeros que podem ser facilmente separados devido a diferença existente entre suas solubilidades.



4.10- Preparação de Compostos Oticamente Ativos

Nas plantas e nos animais se encontram muitas moléculas orgânicas oticamente ativas que frequentemente podem ser isoladas dos mesmos e obtidas em estado puro. Quando se preparam no laboratório compostos que podem ter atividade ótica, obtêm-se praticamente sempre misturas em quantidades iguais (racêmicas) dos dois isômeros óticos e estas misturas são oticamente inativas (Seção 3-4). Em consequência, a etapa fundamental na preparação de um composto oticamente ativo consiste em sua separação de seu isômero ótico. O racemato de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ é preparado facilmente oxidando com o ar um sal de cobalto(II) em um meio que contenha excesso de etilendiamina e quantidades catalíticas de carvão ativado. Como os isômeros óticos se parecem muito, são requeridas técnicas de separação especiais.

As técnicas mais comuns se baseiam no princípio de que cada um dos isômeros óticos reagem de forma diferente com um terceiro isômero ótico. A sutil diferença estrutural existente entre os isômeros óticos tem como consequência que um dos isômeros é mais fortemente atraído por uma terceira molécula assimétrica. O sal $\text{d-}[\text{Co}(\text{en})_3](\text{d-tartrato})\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, por exemplo, é menos solúvel que o $\text{l-}[\text{Co}(\text{en})_3](\text{d-tartrato})\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Isto indica que o $\text{d-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ forma uma rede cristalina mais estável com o d-tartrato que a que resulta com o $\text{l-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Portanto, se uma solução concentrada que contenha $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ racêmico é adicionada a uma solução que contenha ânions d-tartrato, precipitará o $\text{d-}[\text{Co}(\text{en})_3](\text{d-tartrato})\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. O $\text{l-}[\text{Co}(\text{en})_3](\text{d-tartrato})\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ permanecerá em solução e pode ser separado adicionando I- que forma $\text{l-}[\text{Co}(\text{en})_3\text{I}_3]$. Este produto estará contaminado com o $\text{d-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ que não terá sido separado durante a precipitação com o d-tartrato.

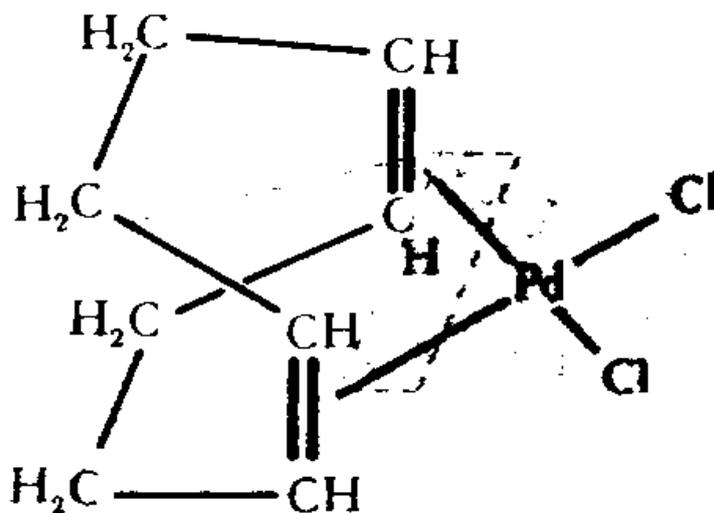
A precipitação preferencial de um dos membros de um par de isômeros óticos por outro composto oticamente ativo constitui o método mais importante para a separação de isômeros óticos. O inconveniente consiste que só pode ser aplicado aos isômeros que podem obter-se como íons carregados, pois se devem precipitar como sais.

A separação de compostos não-iônicos é difícil, porém são conhecidos alguns métodos que permitem enriquecer a mistura em um dos isômeros óticos com relação a um dos seus enantiômeros. Em todos estes métodos é colocado um material como um açúcar oticamente ativo ou quartzo oticamente ativo em uma coluna (por exemplo, em uma bureta) pela qual se

passa a solução do composto que tem de ser separado (ou um composto gasoso diretamente). Tem-se encontrado que um dos isômeros se adere mais fortemente ao enchimento oticamente ativo da coluna que o outro. O isômero menos fortemente ligado passa mais rapidamente e aparece primeiro. O complexo $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ tem sido separado parcialmente passando sua solução em benzeno-heptano (C_6H_6 — C_7H_{16}) por uma coluna cheia de d-lactosa, que é um açúcar que se encontra na natureza.

4.11- Preparação de Carbonilos Metálicos e de Compostos Organometálicos

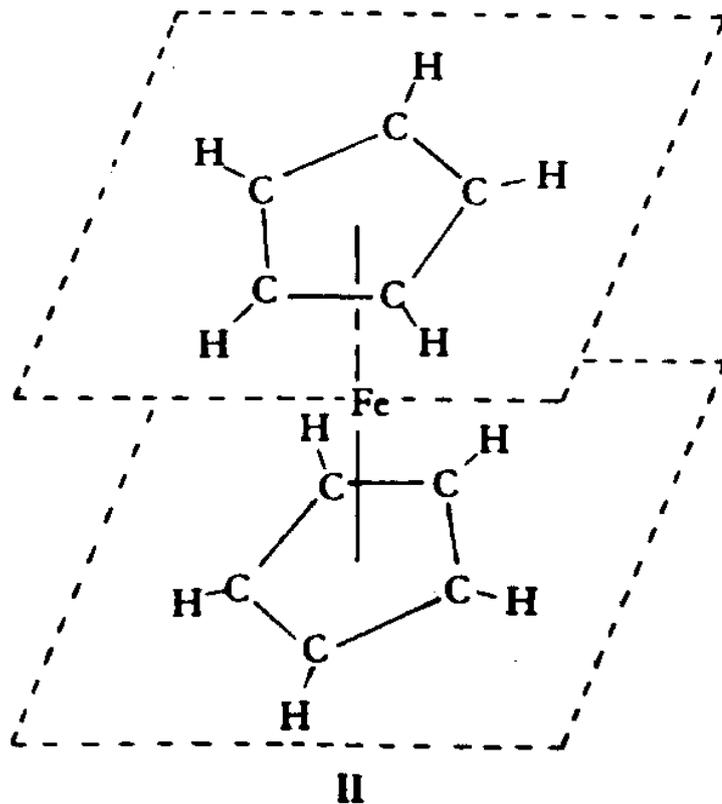
Desde muitos anos se conhecem compostos que contêm ligações entre um metal de transição e carbono. O corante azul de Prússia ($\text{Fe}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_3$) que contém ligações Fe—CN, talvez foi o primeiro exemplo de composto de coordenação desta classe. Em aproximadamente 1890, o químico francês Mond preparou os carbonilos metálicos $\text{Ni}(\text{CO})_4$ e $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Apesar de que os estudos começaram em uma época um tanto remota, a maior parte do progresso nesse campo foi alcançado depois de 1950. Desde então se tem sintetizado uma grande variedade de compostos que contêm ligações entre um metal de transição e carbono. Entre estes se encontram alquiderivados (por exemplo, $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$) e arilderivados (por exemplo $[\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$) nos quais existem ligações metal-carbono (ligações σ), também tem sido preparados derivados de olefinas(I) nos quais as ligações podem ser descritas supondo que compartilham elétrons Π da olefina (que é uma molécula orgânica que contém duplas ligações) com o metal, e os compostos (II) cuja forma lembra a estrutura de um emparedado (compostos sanduíches) nos quais um átomo metálico está situado entre dois compostos orgânicos cíclicos planos (ou aproximadamente planos). Nestes compostos podem ser considera-



I

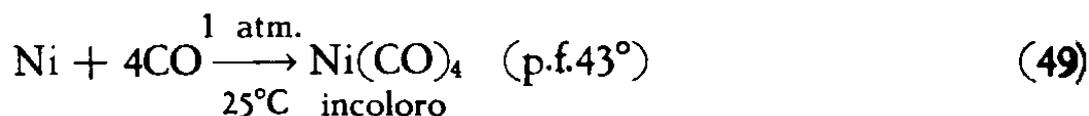
dos que a ligação é feita ao compartilhar elétrons π da molécula orgânica com orbitais d ou híbridos pertencentes ao metal.

Nos compostos que contêm ligações carbono-metal os átomos metálicos possuem frequentemente estados de oxidação formais que são anormalmente baixos; nos carbonilos, por exemplo, os metais são formalmente nulivalentes. Este fato, unido a sua natureza molecular, sugere que os carbonilos podem ser preparados normalmente em um meio redutor e frequentemente em solventes não aquosos. Muitas destas sínteses são feitas em digrima (éter metóx dimetílico), $[(\text{CH}_3\text{OCH}_2)_2\text{O}]$, tetrahydrofurano, $(\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{O})$ ou éter dietílico, solventes nos quais são solúveis tanto os reagentes como os produtos de reação e que são muito mais resistentes a redução que a água.



Preparação de carbonilos metálicos

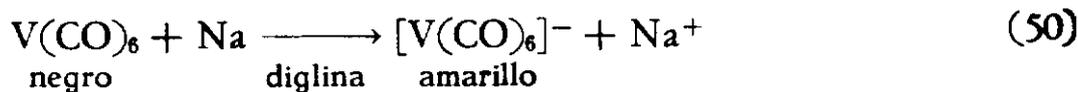
Mond preparou os carbonilos metálicos por reação direta de monóxido de carbono gasoso com metais finamente divididos. Os carbonilos de ferro, cobalto e níquel podem ser preparados nesta forma (49). A formação de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ocorre rapidamente em



temperatura ambiente e 1 atmosfera de CO. para a preparação de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se requer pressões e temperaturas mais elevadas. O processo Mond para a metalurgia do níquel e do cobalto separa estes metais mediante a formação de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ a temperaturas e pressões moderadas e com subsequente decomposição por aquecimento mais energético, para dar o metal e CO. Como nas mesmas condições o $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se forma muito lentamente e é relativamente menos volátil, o cobalto é separado ao eliminar $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gasoso.

Conhece-se uma grande variedade de carbonilos metálicos. A regra de Sigwick sobre o número atômico efetivo (Seção 2-2) pode ser aplicada com êxito para explicar sua estequiometria. Os metais de transição com números atômicos pares devem formar carbonilos monômeros simples: $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Os membros mais pesados da família do ferro e do cromo formam também carbonilos monômeros, cuja estequiometria coincide com a prevista.

Os metais de transição de número atômico ímpar não podem alcançar o número atômico efetivo de um gás raro em compostos monômeros. Os carbonilos destes elementos que têm sido preparados contêm mais de um átomo metálico e ligações metal-metal que contribuem de forma efetiva um elétron extra de cada metal: $\text{Co}(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Também se conhecem outros carbonilos metálicos polinucleares. Na figura 4-3 são representadas as estruturas de alguns carbonilos metálicos. O $\text{V}(\text{CO})_6$, preparado em 1959, é um composto negro, paramagnético, que se decompõe a 70° . É o único carbonilo metálico monômero que não cumpre a regra do número atômico efetivo. O composto é reduzido facilmente a $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ que possui 36 elétrons ao redor do metal (50).



Atualmente, os carbonilos metálicos são preparados por redução dos sais metálicos em presença de CO a pressões elevadas. Tem-se usado com êxito uma grande variedade de agentes redutores. Na reação (51), a redução com sódio produz um sal sódico solvatado de $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ que logo é oxidado pelo H^+ a $\text{V}(\text{CO})_6$ (52).

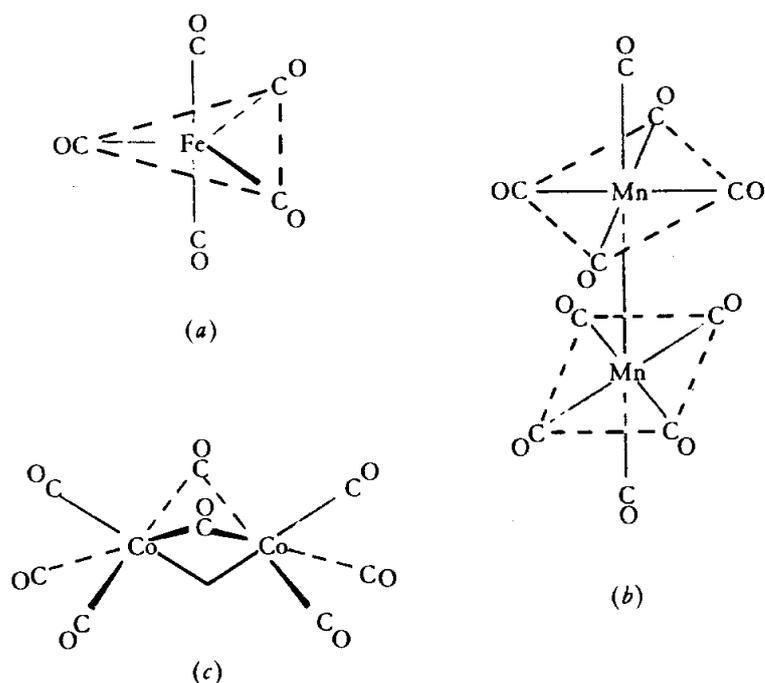
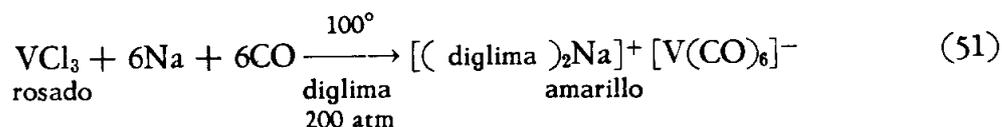
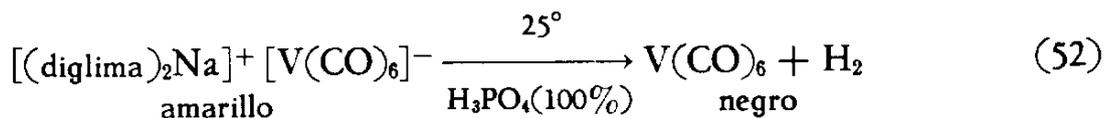
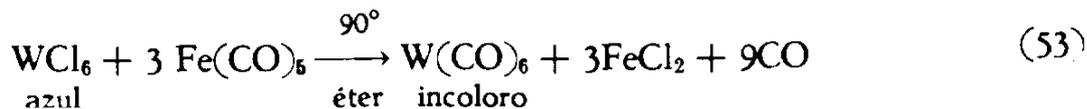


Figura 4-3 Estruturas de (a) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, (b) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, y (c) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.





Frequentemente emprega-se outros metais ativos como o alumínio e também sais orgânicos de metais ativos (por exemplo, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$). Em uns poucos casos pode-se preparar carbonilos metálicos por redução como $\text{Fe}(\text{CO})_5$ que se sintetiza facilmente (53). O monóxido de carbono mesmo é um excelente redutor e cumpre em



Alguns casos esta função ao mesmo tempo que a de grupo ligante (54).

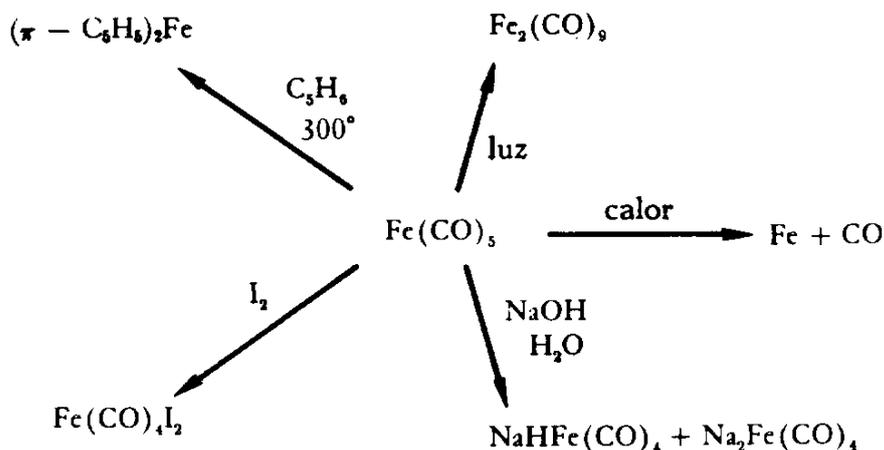
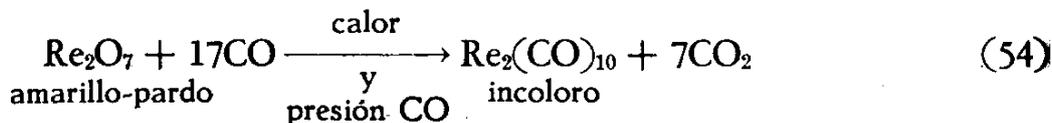


Figura 4-4 Reacciones del $\text{Fe}(\text{CO})_5$, que ilustran las reacciones de los carbonilos metálicos.



As reações dos carbonilos metálicos permitem obter uma grande variedade de compostos. A figura 4-4 ilustra algumas reações características destes compostos mediante as de $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Preparação de compostos olefínicos de metais de transição

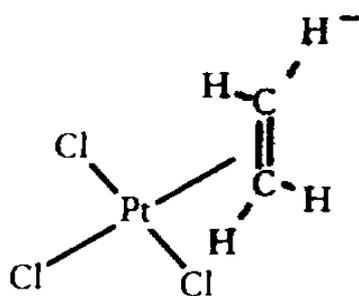
Um farmacêutico dinamarquês, W.C Zeise, descobriu em 1827 que o etileno, C_2H_4 , reage com o $[Pt(Cl)_4]^{2-}$ em solução diluída de HCl para dar compostos que contêm platina e etileno. Só recentemente tem sido possível determinar com precisão a estrutura destes produtos, III e IV. Os compostos podem ser descritos como quadrangulares planos, as ligações platina-etileno estão direcionadas para a dupla ligação, entre os dois carbonos.

O tratamento dos complexos etileno-(e outras olefinas) metálicos na teoria dos orbitais moleculares descreve a ligação como a superposição de um orbital metálico vazio com um orbital molecular π ocupado que está deslocalizado sobre toda a molécula do etileno. A possibilidade de formação de ligações π entre os orbitais moleculares ocupados do metal, apropriadamente orientados, e orbitais antiligantes olefínicos vazios, proporciona estabilidade adicional (figura 4-5).

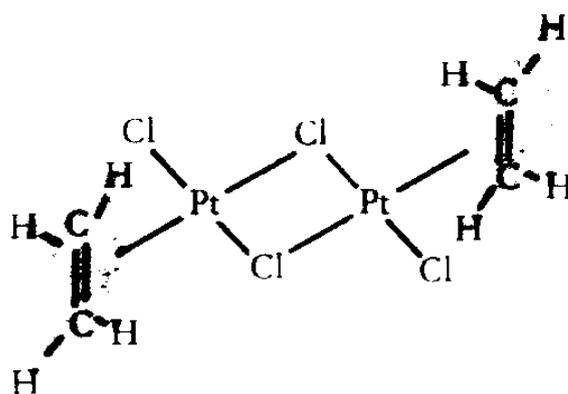
Nos últimos anos tem-se preparado uma grande variedade de compostos olefínicos e outros relacionados com eles. Os mais estáveis parece estar formados por moléculas que contêm duas ligações duplas situados de tal forma que podem formar ligações com o mesmo metal. O ciclooctadieno (55) constitui-se de uma molécula deste tipo. Os compostos olefínicos são preparados normalmente pela reação direta de uma olefina com um sal metálico ou com um complexo.

Preparação de compostos com estrutura de Emparedado (tipo Sanduíche)

Desde 1950 tem-se preparado um grande número de compostos de metais de transição que tem sido comparado a um emparedado. O átomo metálico está entre duas moléculas orgânicas planas. Tem-se empregado com êxito uma série de metais e moléculas orgânicas; os compostos mais estáveis contêm o ânion ciclooctadieno, $C_8H_8^-$, V.



anaranjado
III



rosado
IV

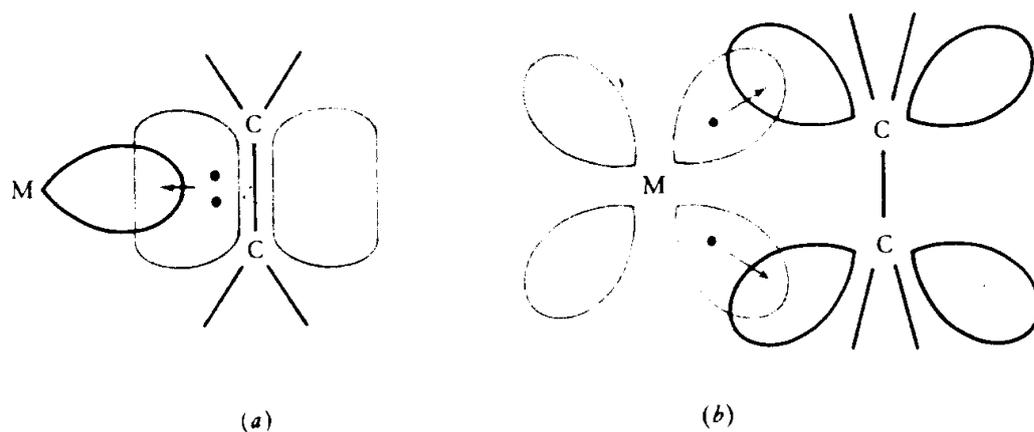
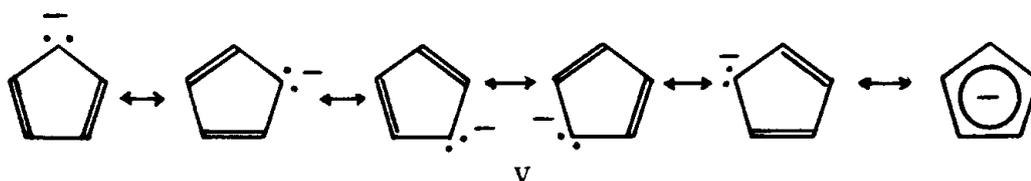
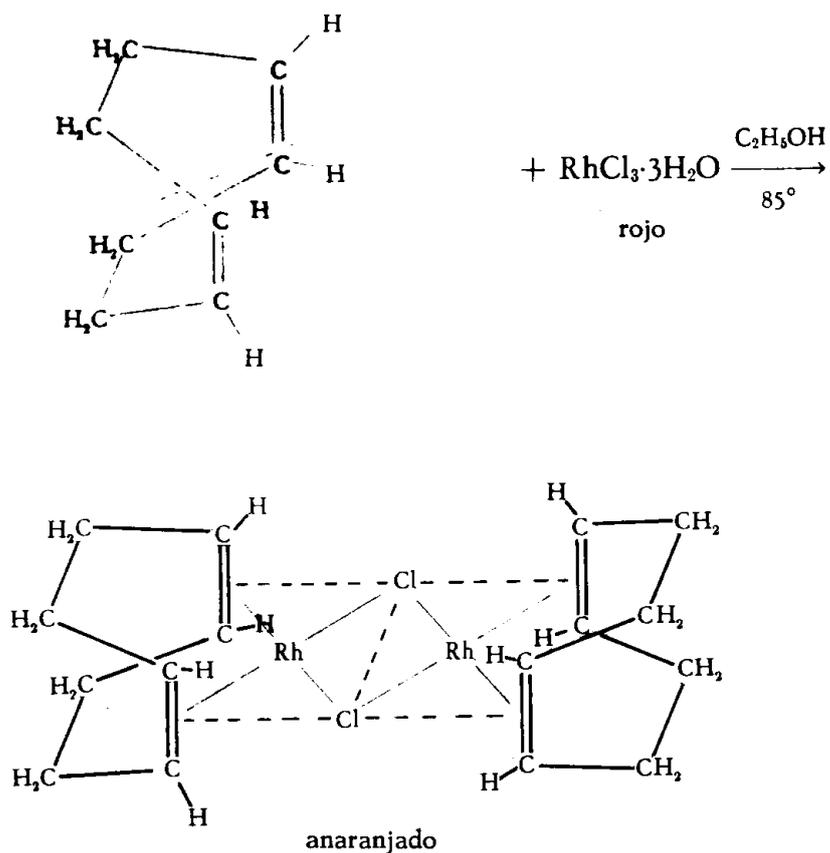


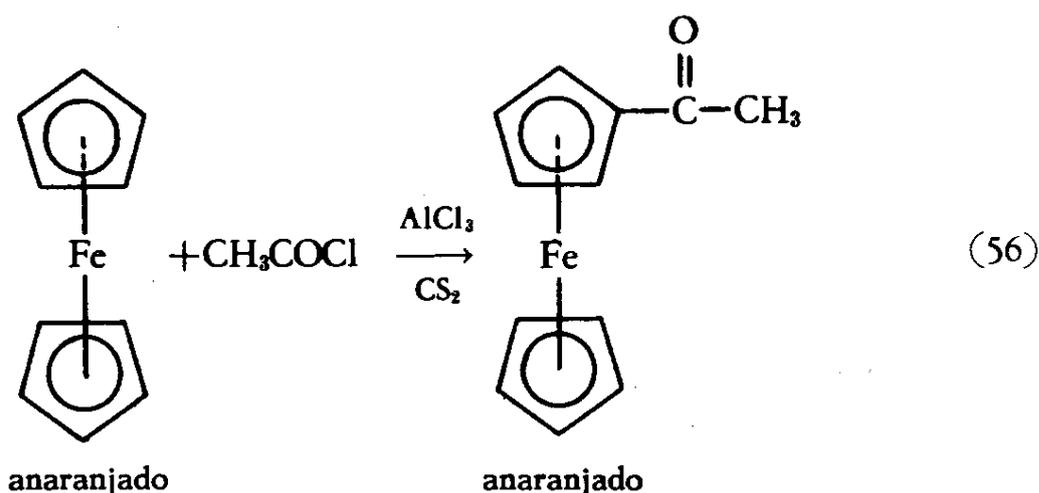
Figura 4-5 Representación de la unión en complejos metal-olefina. (a) unión en la cual el $OM\pi$ sobre la olefina se superpone con un orbital metálico; (b) la unión π en la cual el orbital π^* antiligante de la olefina se superpone con un orbital metálico d .



O primeiro composto que foi reconhecido como pertencente a este tipo foi o ferroceno [bis(Π -ciclopentadienil)ferro(II)], II. Este é um composto cristalino de cor alaranjada que ferve a 249°C sem decomposição e não é afetado pelas soluções aquosas de NaOH nem por HCl concentrado. O composto é diamagnético e apolar. Sobre a base destas propriedades físicas e químicas se propôs a estrutura tipo emparedado II, que foi confirmada por difração de raios X.

A regra de Sidgwick sobre os NAES tem sido de grande utilidade para esta preparação de compostos deste tipo, e também dos derivados olefínicos. Considera-se que o íon $C_5H_5^-$ pode ceder seis elétrons, como os das moléculas de benzeno; o etileno pode dar dois elétrons. Produz-se frequentemente compostos estáveis, como por exemplo, $Fe(C_5H_5)_2$, $Mn(C_5H_5)(C_6H_6)$, $Cr(C_6H_6)_2$, quando se combinam com o metal o número de ligantes necessários para tornar o número de elétrons requerido para chegar ao NAE de um gás raro.

Na molécula de ferroceno o ânion ciclopentadieno reage como uma molécula orgânica aromática. Como o ferroceno é muito estável, tem sido possível realizar sobre o anel as reações que caracterizam a um sistema aromático sem destruir as ligações como metal (56). Assim se tem desenvolvido amplamente a química orgânica do ferroceno, com a produção correspondente de novos derivados.



Os derivados do ciclopentadieno com estrutura de emparedado se preparam facilmente pela reação entre os halogenetos metálicos e ciclopentadieneto sódico (57). O melhor método para preparar o dibenzenocromo $Cr(C_6H_6)_2$ é representado pelo esquema de reações (58). Se começa por produzir um composto intermediário de Cr(I) que logo é submetido a ação de um agente redutor energético como o íon ditionito ($S_2O_4^{2-}$). O

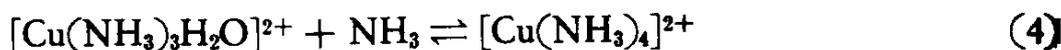
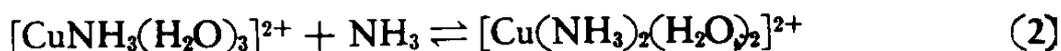


destes sistemas toma um grande interesse. Sua importância prática se deve que se supõe que as reações destes compostos desempenham um papel decisivo na atividade catalítica dos metais de transição em um grande número de sistemas orgânicos.

Capítulo 5- Estabilidade dos Íons Complexos

Para entender a química das soluções que contêm compostos metálicos, devemos entender a natureza e estabilidade dos complexos que os íons metálicos podem formar com o solvente e com os grupos potencialmente ligantes que podem haver na solução. Intensas pesquisas permitiram obter uma imagem mais clara dos fatores que contribuem para a estabilidade dos complexos metálicos e proporcionaram informação de grande utilidade. O leitor lembrará que em química analítica qualitativa é freqüente dissolver um precipitado mediante um agente formador de complexos bem escolhido. Também é empregado na indústria fotográfica. O tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, é empregado como fixador porque dissolve o halogeneto de prata da emulsão que cobre a película formando um complexo estável e solúvel em tiosulfato de prata, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Outra aplicação interessante é a seguinte: para impedir que se formem sabão em águas duras deve-se evitar a formação de sais metálicos insolúveis dos sabões comuns. Para isto, basta adicionar a água dura um agente complexante que forme com os íons metálicos nocivos, como o Ca, um complexo estável e solúvel que impeça a precipitação dos sais metálicos insolúveis dos sabões.

Ao adicionar amônia a solução de um sal de cobre (II) é produzida uma reação muito rápida na qual a água coordenada ao metal é substituída por amônia. O produto desta reação é representado geralmente pela fórmula $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, porém na realidade se formam vários compostos cujas quantidades relativas dependem da concentração dos íons cobre (II) e da amônia (1) a (4). A figura 5-1 representa o tanto por cento de cada uma das espécies químicas cobre (II) amoniacaís em função da concentração de amônia livre.



Do gráfico entende-se que o $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ é uma espécie química muito importante porque predomina nas soluções que contêm desde 0,01 a 5M de amônia livre. Fora destes limites são mais abundantes os outros aminocomplexos.

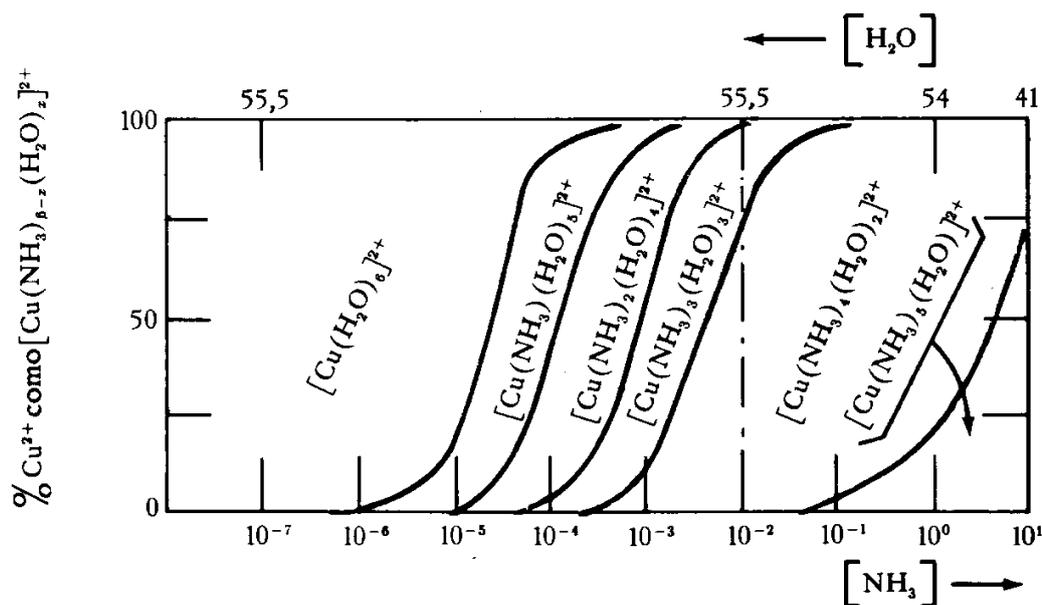


Figura 5-1 Representação do porcentaje de Cu^{2+} que se halla distribuído em diversos aminocomplejos en función de la concentración de amoníaco libre. (Por ej., si la concentración del NH_3 libre es de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, el Cu^{2+} está distribuído así: 65% como $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, 30% como $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, 5% como $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$).

De um ponto de vista estritamente estatístico deveria-se esperar que o número relativo de moléculas de água e de amônia que rodeiam o Cu^{2+} fosse o mesmo que o número relativo em solução. Se a solução contiver, por exemplo, igual número de moléculas de amônia e de água, a espécie predominante deverá ser $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. No entanto, não se observa esta distribuição estatística dos grupos ligantes. Os íons metálicos têm preferência por certos grupos ligantes. O íon cúprico, por exemplo, prefere coordenar NH_3 antes que H_2O . No entanto, as considerações estatísticas têm importância no sentido de que um aumento de concentração do NH_3 favorece a formação de compostos que contém um número maior de moléculas de NH_3 coordenadas.

Em alguns casos, a preferência dos metais por certos grupos ligantes é facilmente compreendida. Parece razoável que os íons metálicos positivos prefiram grupos ligantes aniônicos a grupos neutros ou carregados positivamente. No entanto, os fatores que determinam qual é o grupo ligante que melhor coordena com um íon metálico dado são numerosos e complicados e não estão, todavia de todo esclarecidos.

Alguns destes fatores serão discutidos mais adequadamente, neste mesmo capítulo. As propriedades dos íons metálicos em solução dependem da natureza dos grupos ligantes que os rodeiam. É impossível prever, com base em dados estatísticos, o número e a natureza destes grupos. O problema de estabelecer a composição da esfera de coordenação dos íons metálicos em presença de grande variedade de possíveis grupos ligantes tem sido estudado intensamente. Os resultados destes estudos são expressos mediante as constantes de estabilidade, que estão estreitamente vinculadas as conhecidas expressões (5),(6) que descrevem a ionização de ácidos e bases. Em geral, um complexo pode ser definido como uma espécie química forma-



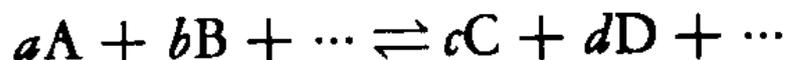
$$K_{\text{ionización}} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad (6)$$

da pela associação de outras duas, mais simples, cada uma das quais é capaz de existir independentemente. É em tal sentido que um ácido resulta em um complexo do “metal” H^+ e outra espécie química, frequentemente um ânion. A *constante de ionização* é uma espécie de *constante de estabilidade* (em realidade de *instabilidade*). A formulação e as aplicações das constantes de estabilidade serão estudadas na Seção 5-1.

No estudo do comportamento dos compostos de coordenação em solução se supõe geralmente que o solvente é água, porém deve-se lembrar que certos compostos de coordenação se dissolvem em solventes não-aquosos, que são cada vez mais utilizados. Em solventes não-aquosos, as espécies químicas dissolvidas se encontram rodeadas por moléculas do solvente; a reação de formação do complexo consiste neste caso da substituição da molécula do solvente por outros grupos ligantes. Em princípio, o equilíbrio em solventes não-aquosos pode ser estudado de forma análoga das soluções aquosas. A escassa solubilidade das espécies químicas iônicas na maior parte dos solventes não-aquosos, assim como os problemas que surgem da não-dissociação de sais (formação de pares de íons) nestes solventes, tem determinado que a maior parte dos estudos do equilíbrio foi realizada em soluções aquosas. Neste texto considera-se especificamente as soluções aquosas, porém com certas modificações, o mesmo tratamento é aplicado a outros solventes.

5.1- Constantes de Solubilidade

Se um sistema se encontra em equilíbrio a certa temperatura, sabe-se que o produto das atividades dos produtos da reação dividido pelo produto das atividades dos reagentes é



igual a uma constante, dada pela equação (7), denominada γ , a *constante de equilíbrio* para a reação dada:

$$K = \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d \dots}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b \dots} = \text{constante} \quad (7)$$

A *atividade* da espécie química A é igual ao produto de suas concentrações multiplicada por um *coeficiente de atividade* γ_{A} .

$$a_A = [A]\gamma_A$$

Nas soluções muito diluídas o coeficiente de atividade possui o valor um, de modo que nestas condições as concentrações e as atividades são numericamente iguais. Para as soluções mais frequentemente empregadas, cujas concentrações variam entre 0,01 a 5 M, os coeficientes de atividade são menores que a unidade e, portanto as atividades são menores que as concentrações.

Este fato é geralmente interpretado admitindo que em presença de outras partículas da espécie dissolvida, uma substância não pode atuar independentemente e sua concentração efetiva ou eficaz é menor que a real. Em outras discussões que se seguem substitui-se frequentemente a atividade pela concentração, porém é preciso entender que isto significa admitir que os coeficientes de atividade são iguais a um e isto só se cumpre quantitativamente se a solução é muito diluída.

A utilidade das constantes de equilíbrio é porque resumem uma grande quantidade de informação. A constante de equilíbrio correspondente a reação (8), por exemplo, foi medida em uma solução 0,128 M de HClO₄ e é igual a 234. A partir deste valor é possível calcular a



concentração de Fe³⁺, NCS⁻ ou Fe(NCS)²⁺ na solução, se conhecer a concentração das outras espécies químicas³. Um problema de maior utilidade consiste em calcular a concentração das três espécies químicas em uma solução preparada em quantidade suficiente para levar a concentração de tiocianato livre e complexo a um valor total de 0,0100M⁴.

3

Se emprega Fe³⁺ e FeNCS²⁺ no lugar de [Fe(H₂O)₆]³⁺ e [Fe(NCS)(H₂O)₅]²⁺. Deve-se ter em conta que em solução aquosa todos os íons estão hidratados.

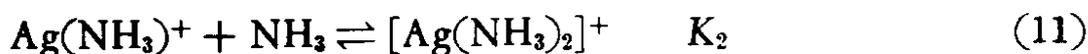
4

Se adiciona ácido perclórico para impedir a dissociação ácida do íon Fe³⁺ hidratado (9).

$$\begin{aligned}
[\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeNCS}^{2+}] &= 0,0100 \text{ M} \\
[\text{NCS}^-] + [\text{FeNCS}^{2+}] &= 0,0100 \text{ M} \\
[\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeNCS}^{2+}] &= [\text{NCS}^-] + [\text{FeNCS}^{2+}] = 0,0100 \text{ M} \\
\therefore [\text{Fe}^{3+}] &= [\text{NCS}^-] \\
234 &= \frac{[\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^-]} = \frac{[0,0100 - [\text{Fe}^{3+}]]}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \\
234[\text{Fe}^{3+}]^2 + [\text{Fe}^{3+}] - 0,0100 &= 0 \\
[\text{Fe}^{3+}] &= \frac{-1,00 + \sqrt{(1,00)^2 - 4(234)(-0,0100)}}{2(234)} \\
&= 0,0047 \text{ M} \\
[\text{NCS}^-] &= 0,0047 \text{ M} \\
[\text{FeNCS}^{2+}] &= 0,0100 - 0,0047 = 0,0053 \text{ M}.
\end{aligned}$$

O resultado destes cálculos são apenas aproximados, porque desprezou-se a possibilidade da formação de espécies químicas como por exemplo $[\text{Fe}(\text{NCS})_2]^+$. Se conhecer as constantes de equilíbrio para reações entre soluções de íons metálicos e possíveis grupos ligantes é possível calcular a concentração de todas as espécies químicas da solução.

As reações que formam os complexos metálicos em solução procedem em etapas sucessivas, de tal maneira que pode-se escrever uma constante de equilíbrio para cada passo (10),(11).



Muito frequentemente se desconhece o número de moléculas de água que integram a esfera de coordenação do metal em solução aquosa, pelo qual geralmente são omitidas. também, nunca se inclui na constante de equilíbrio as moléculas de água que interferem na reação. Como por convenção a atividade da água pura se define como igual a um (apesar de que sua concentração é 55,6 M) é que em soluções diluídas a atividade da água é aproximadamente igual a um.

As constantes de equilíbrio sucessivas $K_1(12)$ e $K_2(13)$ são:

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad (12)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} \quad (13)$$

Estas constantes são denominadas *constantes de estabilidade*, porque quanto maior seu valor, tanto maior será a concentração do complexo a que se refere ao alcançar o estado de equilíbrio. A constante de dissociação de um ácido é uma *constante de instabilidade* (14) porque descreve a dissociação do ácido (complexo). No caso das constantes de estabilidade ocorre exatamente o contrário, já que medem a magnitude da associação. Para a descrição do comportamento dos complexos metálicos em estado de equilíbrio se emprega geralmente as constantes de estabilidade.



Também é empregada uma segunda classe de constante de equilíbrio chamada β , a *constante de estabilidade total* (15). Como as K e as β descrevem o mesmo sistema, deve existir uma relação entre elas, que está dada por (16).

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3][\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} \\ &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = K_2 K_1 \end{aligned} \quad (16)$$

Deduz-se de (15) que $\beta_1 = K_1$ e de (16) que $\beta_2 = K_1 K_2$. Em geral tem-se que $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$.

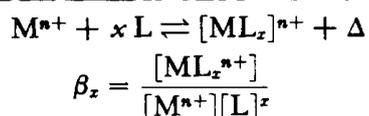
O valor numérico de uma constante de estabilidade permite conhecer a concentração relativa das espécies químicas em estado de equilíbrio. Se a constante de equilíbrio é grande, a concentração do complexo é muito maior que as concentrações de suas componentes. Se a constante de equilíbrio da reação que descreve sua formação é grande, dizemos que um complexo é estável. No capítulo VI veremos que isto não implica que o complexo reage lentamente ou que os grupos ligantes serão dificilmente substituídos por outros grupos ligantes distintos da água.

5.2- Fatores que Determinam a Estabilidade dos Complexos

O termo “complexo estável” é definido a partir da constante de estabilidade da reação que descreve sua formação. Na linguagem da termodinâmica a *constante de equilíbrio* de uma reação *mede a quantidade de calor* que é liberada e a *variação de entropia* durante a reação. Quanto maior é a quantidade de calor que se libera, tanto mais estáveis são os produtos da reação. Quanto maior é a desordem dos produtos em relação aos reagentes, tanto maior será o aumento de *entropia* que acompanha a reação e tanto maior será também a estabilidade dos produtos. A tabela 5-1 representa de forma resumida os efeitos do calor de reação e das variações de entropia sobre a estabilidade dos produtos de reação. Consideremos agora separadamente a influência dos calores de reação e das entropias das reações de formação de complexos sobre a estabilidade dos complexos formados.

Tabela 5-1

Fatores que aumentam a estabilidade de um complexo $[ML_x]^{n+}$ e fatores que aumentam o valor de β



- (a) Um aumento no valor de Δ , o calor desprendido durante a reação.
 - (b) Um aumento da quantidade de desordem produzido durante a reação que significa um aumento de entropia durante a mesma.
-

A estabilidade relativa de muitos complexos pode ser explicada com base em um simples modelo eletrostático. Este modelo permite prever o calor de reação produzido durante a formação de um complexo. Sabemos que as partículas eletrizadas com cargas de diferentes sinais se atraem, porém repelem quando o sinal das cargas for o mesmo. Sabemos também que estas atrações e repulsões dependem da distância a qual se encontram as partículas carregadas, sendo tanto mais intensas quanto menor for a distância.

Tendo em conta estes antecedentes cabe esperar que os complexos mais estáveis serão os que são formados por íons de sinais opostos. Quanto maior a sua carga e menor o seu raio, tanto maior deverá ser a estabilidade do complexo resultante. Os íons pequenos estão favorecidos porque podem aproximar mais. Deste ponto de vista, a estabilidade dos complexos deverá aumentar com a carga do íon metálico. O aumento de estabilidade dos hidróxidos complexos com a carga do íon metálico consiste um bom exemplo⁵. A estabilidade dos

As constantes de estabilidade cujos valores são indicados representam constantes de atividade a 25°C, salvo quando indicado outro. Em geral dá apenas um número significativo pela falta de coincidência entre os valores propostos por diversos autores.

complexos de íons metálicos de igual carga deverá aumentar a medida que o raio iônico diminui.

$$K_{\text{LiOH}} = 2 \quad K_{\text{MgOH}^+} = 10^2 \quad K_{\text{YOH}^{2+}} = 10^7 \quad K_{\text{ThOH}^{3+}} = 10^{10}$$

As constantes de estabilidade de MOH^+ para os metais alcalinos terrosos ilustram este comportamento. Segue destes valores que as constantes de estabilidade do YOH^{2+} e BeOH^+ são aproximadamente iguais. Ou seja, um cátion muito pequeno, dotado de duas cargas, pode formar complexos de estabilidade comparável a dos complexos de cátion maiores de maior carga.

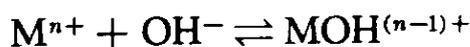
$$K_{\text{BeOH}^+} = 10^7 \quad K_{\text{MgOH}^+} = 120 \quad K_{\text{CaOH}^+} = 30 \quad K_{\text{BaOH}^+} = 4$$

Um critério muito conveniente para estimar a capacidade para formar complexos de um íon metálico é o dado pela relação entre a carga e o raio. A tabela 5-2 mostra os resultados que se obtém ao comparar a estabilidade de complexos hidróxidos em função da relação da carga/raio. Desta tabela pode-se deduzir que a carga é mais importante que o raio iônico, não obstante é freqüente obter bons resultados aplicando este critério.

Tabela 5-2

Efeito da carga e do raio do cátion sobre a estabilidade dos hidróxidos ($\text{MOH}^{(n-1)+}$)

Complexos de diversos cátions

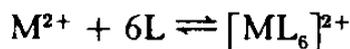


M^{n+}	Radio iônico	Carga radio	$K_{\text{MOH}^{(n-1)+}}$
Li^+	0,60	1,7	2
Ca^{2+}	0,99	2,0	3×10^1
Ni^{2+}	0,69	2,9	3×10^3
Y^{3+}	0,93	3,2	1×10^7
Th^{4+}	1,02	4,0	1×10^{10}
Al^{3+}	0,50	6,0	1×10^9
Be^{2+}	0,31	6,5	1×10^7

A estabilidade dos complexos de spin alto dos íons M^{2+} desde o Mn^{2+} ao Zn^{2+} com um grupo ligante dado varia frequentemente de acordo com a seguinte ordem:

$\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (ver figura 5-2). Nesta ordem, que as vezes se chama *ordem natural de estabilidade*, está aproximadamente de acordo com o critério da

relação da carga ao raio. Em efeito, os raios se encontram na seguinte ordem $Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$. A variação do tamanho do cátion e a ordem de estabilidade podem ser explicadas mediante o conceito de energia de estabilização por campo cristalino correspondente a estes complexos (Seção 2-5). Os complexos de spin alto destes seis metais são octaédricos com exceção dos de Cu^{2+} que são, como temos visto, octaedros com distorção tetragonal. Em um campo cristalino octaédrico os elétrons dos três orbitais t_{2g} possuem menor energia que os elétrons dos dois orbitais e_g (figura 2-8).



$$K = \frac{[ML_6^{2+}]}{[M^{2+}][L]^6}$$

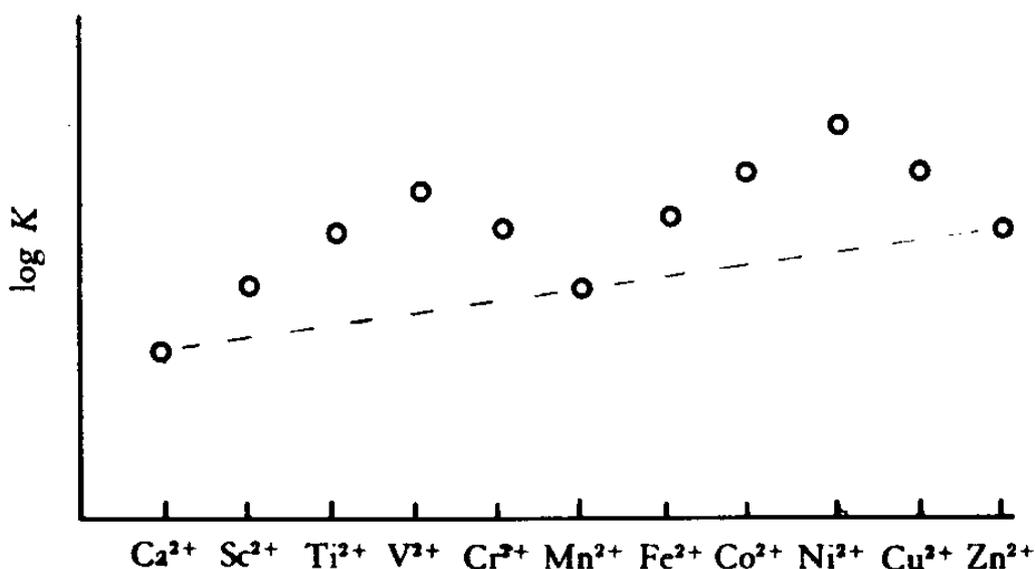


Figura 5-2 Variação do logaritmo das constantes de estabilidade para uma série de complexos $[ML_6]^{2+}$, de acordo com a teoria do campo cristalino. Se não levar em conta esta teoria, os valores deverão variar de forma regular de acordo com a curva tracejada. Os valores experimentais possuem em efeito os dois máximos representados pelos círculos. Os sistemas d^3 e d^8 são mais estáveis em relação aos seus vizinhos por possuir uma maior energia de estabilização de campo cristalino.

A energia dos orbitais t_{2g} está $0,4\Delta_0$ abaixo dos hipotéticos cinco orbitais d degenerados que postularam antes da separação produzida pelo campo cristalino. A energia dos orbitais e_g está $0,6 \Delta_0$ acima. Coloca-se um elétron em um dos orbitais t_{2g} em vez de colocar em um dos cinco orbitais degenerados, a magnitude da estabilização que se obtém é de $0,4\Delta_0$. Pode dizer que o sistema poupa uma energia de $0,4\Delta_0$. A tabela 2-1 apresenta as energias de estabilização por efeito do campo cristalino para os complexos octaédricos que contêm um maior número de elétrons d .

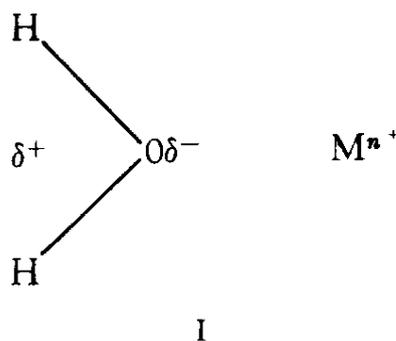
A figura 5-2 representa a estabilidade relativa de complexos octaédricos de spin alto do tipo $[M(II)L_6]$ para os elementos de transição do quarto período, de acordo com a teoria do campo cristalino. Os sistemas d^3 e d^8 são mais estáveis em relação aos seus vizinhos por possuir maior energia de estabilização. Ao passar dos complexos de Ca^{2+} a Zn^{2+} observa-se um aumento

geral da estabilidade que é devido a diminuição progressiva dos raios dos íons M^{2+} a medida que se avança ao Zn^{2+} . A ordem em que se deve encontrar as estabilidades de acordo com a teoria, que é representado na figura 5-2, coincide com a ordem natural da estabilidade dos complexos destes metais, com exceção do caso do Cu^{2+} . Em consequência, se pode atribuir a ordem natural de estabilidade a estabilização causada pelo campo cristalino. A diferença observada no caso do Cu^{2+} não foi explicada de forma satisfatória, porém seguramente está relacionada com a estrutura de octaedro distorcido que estes complexos adotam para chegar a um máximo de energia de estabilização por campo cristalino.

Na determinação da estabilidade de um complexo também é importante a influência da carga e do tamanho dos grupos ligantes. O pequeno íon fluoreto forma com o Fe^{3+} complexos mais estáveis que os do íon cloreto, que é maior. Com a maior parte dos grupos ligantes contém vários átomos é difícil atribuir aos grupos ligantes um raio que tenha sentido; em consequência, muito frequentemente o critério de tamanho não é aplicável. É interessante observar que o íon ClO_4^- que é de grande tamanho e possui apenas uma carga tem muita pouca tendência a formação de complexos metálicos, o qual concorda com o ponto de vista eletrostático.

$$K_{FeF^{2+}} = 1 \times 10^6 \quad K_{FeCl^{2+}} = 2 \times 10^1$$

Alguns grupos ligantes importantes estão formados por moléculas neutras (H_2O , NH_3 , H_2S , etc). Na teoria eletrostática se supõe que estes grupos se unem aos íons metálicos devido a atração entre o extremo negativo do dipolo do grupo ligante e o cátion metálico (II). Quanto mais polar é o grupo ligante, maior deve ser a força que o une ao íon metálico. O mais polar dos grupos ligantes comuns é a água, portanto deveria esperar que os complexos que contém água fossem mais estáveis que os dos outros grupos ligantes neutros. O fato de que a água seja o melhor solvente para muitos sais é em parte uma consequência de que forma complexos estáveis com os íons metálicos.



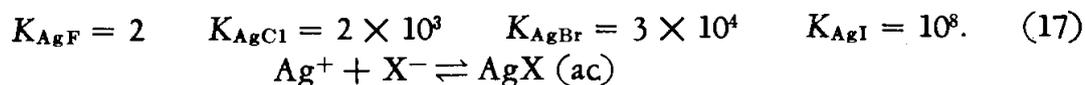
Tem-se observado que quanto maior é a força de um grupo ligante como base, tanto maior é sua tendência a formar complexos metálicos estáveis. A força como base de uma molécula mede a estabilidade do “complexo” que esta molécula forma com H^+ . parece razoável supor que os grupos ligantes capazes de se unirem fortemente ao H^+ também poderão formar complexos estáveis com os íons metálicos. Deste ponto de vista, o íon fluoreto deverá formar complexos mais estáveis que cloreto, brometo ou iodeto. Também, o NH_3 deverá ser um grupo ligante melhor que a água e esta por sua vez melhor que o HF . Este comportamento é observado com os metais alcalinos e alcalinos terrosos e também em outros metais eletropositivos como os

metais de transição do quarto período e também com os lantanídeos e actinídeos. Frequentemente se designa estes metais como *metais da classe a*.

A teoria eletrostática simples que se tem descrito pode aplicar-se com êxito para explicar a estabilidade de muitos complexos metálicos e também é possível predizer, com base na mesma, a estabilidade de outros complexos. A teoria é particularmente útil no caso dos complexos dos íons de metais da classe a.

Os metais da classe b são os mais eletronegativos, como Pt, Au, Hg e Pb e alguns dos elementos de transição mais leves, em seus estados de oxidação baixos. No caso dos complexos dos íons destes metais, as contribuições eletrostáticas têm importância, porém existem outros fatores que também desempenham um papel. Em particular, são importantes os efeitos do campo cristalino e das ligações de caráter covalente. Os íons Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} preferem como grupo ligante a amônia em vez da água. Isto se deve ao menos em parte ao fato de que o NH_3 é capaz de produzir um campo cristalino mais intenso que o da água (Seção 2-5). Da mesma maneira, certos elementos de transição formam complexos muito estáveis com grupos ligantes tais como CO, CN^- , C_2H_4 e $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ que não são bons ligantes para metais que não sejam de transição. A estabilidade destes complexos dos metais de transição pode ser atribuída novamente a estabilização causada pelo campo cristalino produzido pelos ligantes.

A importância das ligações covalentes entre o metal e o grupo ligante é muito grande no caso de complexos de metais relativamente eletronegativos como os da família do cobre, do zinco, do estanho e do chumbo. A teoria eletrostática não pode explicar a estabilidade dos complexos destes metais. A prata forma, por exemplo, sais halogenados insolúveis AgX e complexos estáveis AgX_2^- e AgX_3^- , nos quais a estabilidade segue a ordem $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. as constantes de estabilidade para a reação (17) são:



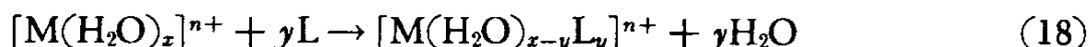
Este comportamento pode ser explicado admitindo que a ligação Ag-X possui um certo caráter covalente que aumenta ao passar do F⁻ ao I⁻.

O mercúrio, chumbo, bismuto e outros elementos de transição e pós-transição forma sulfetos insolúveis em água. A precipitação destes sulfetos forma parte do método tradicional para a determinação qualitativa destes metais. É possível considerar a formação de um precipitado como a formação de um complexo insolúvel em água, de carga igual a zero. A precipitação de sulfetos constitui uma indicação de que estes metais preferem grupos ligantes que contêm enxofre a grupos ligantes que contêm oxigênio (neste caso S^{2-} a O^{2-}). Esta preferência por enxofre pode ser atribuída a presença de um caráter fortemente covalente nas ligações do metal com o enxofre.

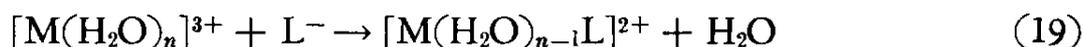
Os *metais da classe b* se caracterizam pela presença de elétrons d por debaixo de uma camada de gás raro. Estes elétrons d podem ser empregados para a formação de ligações π com os átomos dos grupos ligantes e são estas ligações π que determinam muitas das propriedades dos metais da classe b. os complexos mais estáveis destes metais se formam com os grupos ligantes que podem aceitar elétrons deste metal, que são grupos ligantes que possuem orbitais d vazios como $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, S^{2-} e I^- , ou grupos ligantes que possuem orbitais moleculares aos quais

podem passar elétrons que se deslocalizam como CO e CN⁻. É assim que os elementos das classes a e b formam compostos estáveis com grupos ligantes de características bem diferentes. Os elementos da classe a preferem grupos ligantes que contém O e N e também F. Os elementos da classe b formam complexos mais estáveis com elementos mais pesados das famílias do N, O e F⁶.

É muito difícil encontrar uma explicação completa e satisfatória da estabilidade dos complexos metálicos porque a quantidade de calor liberada durante a reação de formação do complexo (18), é pequena. A soma de vários efeitos relativamente pequenos, devidos por exemplo, a presença de ligações π , a estabilização pelo campo cristalino ou ao crescente caráter covalente da ligação entre o metal e o grupo ligante, podem proporcionar energia suficiente para alterar um comportamento que se consideraria “normal”.



As variações de entropia também desempenham um papel importante na determinação da estabilidade dos complexos. As reações nas quais estão envolvidos íons positivos com grupos ligantes negativos, para formar complexos de carga menor (19), ocorrem com um grande aumento de entropia, e este fator é muito importante para a estabilidade do complexo resultante. O grande aumento de entropia é porque cada um dos reagentes com carga possuem uma esfera de solvatação ordenada. Os produtos da reação possuem uma menor carga e portanto produzem uma ordem consideravelmente menor no solvente. Felizmente, os fatores que determinam este aumento de entropia são os mesmos que fazem aumentar a estabilidade deste ponto de vista eletrostático. Em consequência, é possível que a acertada predição eletrostática de que a estabilidade seja grande em consequência das interações entre partículas pequenas dotadas de grande carga ocorre fundamentalmente devido ao efeito da entropia.



Há outros dois aspectos muito importantes das considerações baseadas na entropia. Se a forma do complexo $[ML_6]^{n+}$ a partir de $[M(H_2O)_6]^{n+}$ se observa que é cada vez mais difícil de substituir uma nova molécula de água por outro grupo ligante L. as sucessivas constantes de estabilidade para a reação (20) são $K_1=5 \times 10^2$, $K_2=1,3 \times 10^2$, $K_3=4 \times 10^1$, $K_4=1,2 \times 10^1$, $K_5=4$ e $K_6=0,8$. Pelo menos uma parte deste efeito se deve a estatística do processo de substituição (que é uma consideração entrópica). Ao substituir uma molécula de água por amônia se elimina um lugar onde poderia coordenar novas moléculas de amônia.



Também, quanto maior é o número de moléculas de amônia que contém o complexo, tanto maior é a probabilidade de que estas sejam substituídas por água. Ambos os fatores reduzem a probabilidade de formação e, portanto a estabilidade dos complexos mais fortemente substituídos. Outros fatores que também podem contribuir para diminuir a coordenação de grupos ligantes adicionais são as repulsões estéricas entre grupos ligantes e as repulsões eletrostáticas que se produzem quando a água ligada a um íon metálico positivo é substituída por grupos ligantes aniônicos.

Contudo, existem alguns casos pouco freqüentes nos quais os complexos iniciais são menos estáveis que seus análogos altamente substituídos. Este desvio do comportamento decrescente normal das sucessivas constantes de estabilidade, é interpretado em alguns casos admitindo que indica uma troca no índice de coordenação do íon metálico. As constantes de estabilidade do $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ são $K_1 = 2 \times 10^2$, $K_2 = 6$, $K_3 = 0,6$, $K_4 = 1,2$. Como os índices de coordenação do cádmio ou no íon hidratado e no $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ são provavelmente 6 e 4, respectivamente, o grande valor de K_4 pode indicar que a reação (21), que corresponde a esta constante pressupõe uma troca no índice de coordenação, também da adição de Br^- . Como produz a liberação de três moléculas de água, este passo final vem acompanhado por um grande aumento de entropia, que por sua vez determina um maior valor de K_4 .



O segundo efeito importante induzido pela entropia, origina a grande estabilidade dos quelatos metálicos (tanto a amônia quanto a etilendiamina (en) se coordenam com os metais através do nitrogênio das aminas. tem-se comprovado que o calor de reação produzido pela ligação de duas moléculas de NH_3 é aproximadamente equivalente a de ligar uma en. Apesar disto, os complexos de etilendiamina são consideravelmente mais estáveis que seus equivalentes com amônia. Assim, no caso do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ temos por exemplo $K_1K_2=6 \cdot 10^4$; $K_3K_4=5 \cdot 10^2$; $K_5K_6=3$; que devem comparar-se com os valores correspondentes a $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ que são $K_1=2 \cdot 10^7$; $K_2=1,2 \cdot 10^6$; $K_3=1,6 \cdot 10^4$). Tem-se demonstrado que a excepcional estabilidade dos compostos derivados da etilendiamina se deve ao efeito mais favorável da variação de entropia associada a sua formação.

Os grupos ligantes quelatos formam em geral complexos mais estáveis que seus análogos monodentados. Este resultado é conhecido com o nome de *efeito quelato* e se explica pelas favoráveis condições entrópicas que acompanham o processo de quelação. Este efeito pode ser compreendido qualitativamente. A probabilidade de substituir uma molécula de água por uma molécula de amônia ou por uma molécula de en deverá ser aproximadamente a mesma. Porém, se tratar de substituir uma segunda molécula de água, é muito mais provável que seu lugar será ocupado pelo segundo aminogruppo da etilendiamina e não por outra amônia livre na solução, porque a etilendiamina já está coordenada ao metal e sua extremidade livre se encontra imediatamente vizinho do grupo H_2O que vai ser substituído. Em conseqüência, a formação do $[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ é mais provável que a formação do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ que é menos estável.

Outra forma de explicar que a variação de entropia será mais favorável consiste em considerar que se um processo determina um aumento do número de partículas independentes irá associado a um aumento de entropia (quanto maior é o número de partículas tanto maior é a desordem possível). Durante o processo de coordenação de uma molécula de etilendiamina é liberado moléculas de água, portanto este processo está acompanhado por uma variação de entropia favorável.

Os grupos ligantes tri, tetra e polidentados em geral podem substituir três, quatro ou mais moléculas de água, respectivamente, para formar complexos ainda mais estáveis. As constantes de estabilidade de certos complexos de Ni^{2+} com ligantes polidentados se encontra na tabela 5-3. O etilendiamintetraacetato (EDTA), é um grupo hexadentado que pode formar complexos estáveis com uma grande variedade de íons metálicos, incluindo com os alcalinos terrosos, que formam complexos muito pouco estáveis com os grupos ligantes monodentados. Este composto tem aplicações comerciais como agente *sequestrante*, é um reagente que forma complexos com os íons metálicos e controla dessa forma sua concentração em solução.

Tabela 5-3

O efeito da quelação na estabilidade dos complexos

TABLA 5-3

El efecto de la quelación en la estabilidad de los complejos^a

Complejo	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	5×10^8	<u>6×10^4</u>	<u>3×10^6</u>	3×10^7	<u>$1,3 \times 10^8$</u>	<u>$1,0 \times 10^8$</u>
$[Ni(en)_3]^{2+}$	<u>5×10^7</u>	<u>$1,1 \times 10^{14}$</u>	<u>4×10^{18}</u>			
$[Ni(dien)_2]^{2+}$	<u>6×10^{10}</u>	<u>8×10^{18}</u>				
$[Ni(trien)(H_2O)_2]^{2+c}$	<u>2×10^{14}</u>					

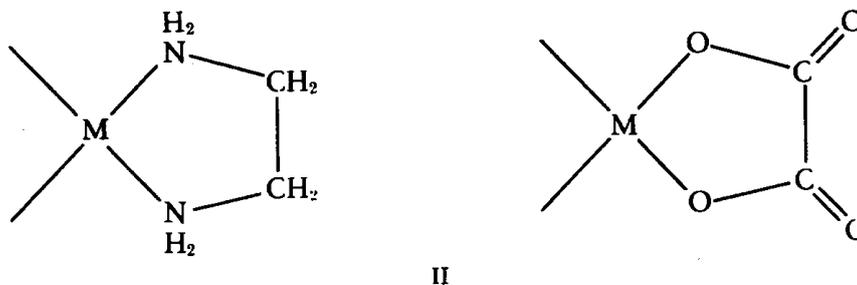
Todos os valores de β foram medidos em KCl 1 M a 30° C. Para ver o efeito da quelação, deve-se comparar os valores de β igualmente sublinhados. Os complexos com igual quantidade de água coordenada são os sublinhados com o mesmo símbolo.

O EDTA é excelente para amolecer a água porque forma um complexo muito estável com os íons cálcio. Também é empregado como reagente em química analítica.

O EDTA reage quantitativamente em soluções alcalinas com certos metais, para produzir complexos metálicos (22). Por esta razão, pode ser empregado na determinação volumétrica de numerosos metais. Tem-se proposto e desenvolvido numerosos indicadores para revelar o ponto final da reação, que na atualidade forma parte das técnicas comuns da química analítica quantitativa.



Os quelatos metálicos contêm anéis de átomos, II. Tem-se observado que a estabilidade do íon complexo depende do número de átomos que formam o anel. Em geral, para grupos ligantes sem duplas ligações os quelatos mais estáveis são aqueles que formam anéis com cinco átomos. Se os grupos ligantes possuem duplas ligações, como por exemplo a acetilacetona, os complexos metálicos são muito estáveis quando contêm anéis de seis átomos. Tem-se observado que anéis com quatro ou mais de seis átomos, porém, são relativamente instáveis e pouco freqüentes.



Atualmente se dispõe de muita informação sobre a estabilidade dos íons complexos metálicos. Isto permite discutir a importância relativa dos diversos fatores que a determinam. Alguns deles têm sido discutidos neste capítulo, porém é útil resumí-los novamente. Primeiro, a estabilidade de um complexo depende evidentemente da natureza do íon metálico e do grupo ligante. Em relação ao metal, têm importância os seguintes fatores:

- 1) Tamanho e carga. Devido a grande importância das forças eletrostáticas, quanto menor for o tamanho de um íon metálico e quanto maior for sua carga, tanto mais estáveis são seus complexos. A estabilidade está favorecida por um valor grande da relação de carga do íon o seu raio.
- 2) Efeitos devido ao campo cristalino. A energia de estabilização por um campo cristalino desempenha um papel importante na estabilidade dos complexos de metais de transição e parece ser a responsável da ordem natural da estabilidade dos complexos de metais de transição do quarto período (Figura 5-2).
- 3) Metais das classes a e b. Os metais mais eletropositivos, como por exemplo, Na, Ca, Al, os lantanídeos, Ti e Fe pertencem a classe a. os menos eletropositivos, como por exemplo, Pt, Pd, Hg, Pb e Rh, pertencem a classe b. Os metais da classe a formam seus complexos mais estáveis com grupos ligantes cujo átomo doador é N, O ou F; os metais da classe b preferem grupos ligantes nos quais o átomo doador é um dos membros mais pesados das famílias de N, O ou F. supõe-se que a estabilidade dos complexos formados por metais da classe b ocorrem devido a uma importante contribuição covalente das ligações do metal ao ligante através da formação de ligação π .

Quanto aos grupos ligantes, os seguintes fatores tem importância em relação com seu papel na determinação da estabilidade dos complexos metálicos.

- 1) Força como base. Quanto maior é a força de um grupo ligante como base, tanto maior é sua tendência a formar complexos estáveis com metais da classe a.

- 2) Efeito de quelação. A estabilidade de um quelato metálico é maior que a de um complexo metálico análogo não quelato. A estabilidade do $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ por exemplo, é maior que a de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. A estabilidade aumenta junto com os grupos polidentados, como demonstram os complexos particularmente estáveis que forma o EDTA.
- 3) Influência do tamanho do anel que forma o quelato. Os quelatos metálicos mais estáveis contêm grupos ligantes saturados que formam anéis de cinco lados ou grupos ligantes não saturados que formam anéis de seis lados.
- 4) Tensões estéricas. Por razões estéricas, os grupos ligantes volumosos formam complexos menos estáveis que os complexos formados por grupos ligantes menores. Assim por exemplo, a $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ forma complexos metálicos mais estáveis que a $(\text{CH}_3)_2\text{N.CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. As tensões são devidas, em certos casos, a combinação da geometria do grupo ligante com a estereoquímica do complexo metálico. Assim, por exemplo, a $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ pode coordenar seus quatro nitrogênios nos vértices de um quadrado, no qual não é possível para o $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$; em consequência a tetraamina de cadeia reta forma complexos mais estáveis com o íon Cu^{2+} que os que pode formar a tetraamina com cadeia ramificada, que não pode adaptar-se a geometria quadrangular plana que se requer.

Tabela 5-4

Potenciais de Oxidação de alguns complexos de cobalto e Ferro

<i>Reacción</i>	<i>Potencial de oxidación, voltios</i>
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e$	-0,77
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e$	-0,36
$[\text{FeEDTA}]^{2-} \rightarrow [\text{FeEDTA}]^{-} + e$	+0,12
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e$	-1,84
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e$	-0,10

As influências dos fatores tais como tamanho, carga, estabilização por campo cristalino, etc tem uma importância primordial para a química dos compostos de coordenação. Assim, por exemplo, o potencial de oxidação de um íon metálico terá uma grande variação se troca o tipo de grupo ligante (Tabela 5-4). Se os complexos de Fe^{2+} e Co^{2+} substituem a água por CN^- , EDTA ou NH_3 , aumenta a tendência da oxidação a M^{3+} . Estes grupos ligantes formam complexos muito mais estáveis com os íons M^{3+} que com M^{2+} e dali provém a tendência a oxidação. Isto é particularmente certo para sistemas derivados do Co^{2+} . O complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é capaz de oxidar a água a O_2 ; ao contrário, as soluções aquosas dos sais do Co^{2+} são facilmente oxidadas pelo oxigênio atmosférico, na presença de grupos ligantes tais como NH_3 , CN^- e NO_2^- passam a $[\text{Co}(\text{III})\text{L}_6]$. A grande variação do potencial de oxidação que se observa na presença destes grupos ligantes se deve fundamentalmente ao fato de que estes grupos ligantes originam um campo cristalino maior que a o produzido pela água. Isto favorece

a conversão dos complexos d^7 de spin alto do Co^{2+} em complexos d^6 de spin baixo do Co^{3+} com grande estabilização por campo cristalino.

5.3- Determinação das Constantes de Estabilidade

As observações anteriores sobre estabilidade dos complexos metálicos, provêm de um estudo dos dados obtidos a partir das constantes de estabilidade. A determinação experimental destas constantes constitui uma tarefa de grande importância, que frequentemente é muito difícil. Um dos problemas, porém um o mais importantes, consiste em determinar quais são as espécies químicas que realmente existem na solução cujo equilíbrio deseja medir-se. Muitas pesquisas têm sido invalidadas por observações mais recentes, que demonstram que se tem deixado de considerar algumas espécies químicas e certos equilíbrios. As constantes de equilíbrio podem ser medidas por muitos métodos diferentes. Geralmente se prepara uma solução que contém o íon metálico e o grupo ligante, deixa-se transcorrer tempo suficiente para que o sistema alcance seu estado de equilíbrio e medem-se as concentrações das espécies químicas contidas na solução.



Da equação (23) que representa o equilíbrio do sistema se deduz que se medirem as concentrações de A, B e C no estado de equilíbrio, poderá calcular a constante de equilíbrio. No sistema (23), que é muito simples, também pode proceder de outra maneira. Se conhecer as quantidades de A e B antes que C seja formado e depois poder medir A, B ou C no estado de equilíbrio, é possível calcular a concentração das outras espécies e determinar a constante de equilíbrio. Em muitos sistemas formados por complexos metálicos existe no estado de equilíbrio uma variedade de espécies complexas. Nestes casos é necessário determinar experimentalmente a concentração de mais de uma espécie. Os cálculos frequentemente são tediosos, porém diretos. Para sistemas mais complicados pode-se empregar com vantagens os computadores.



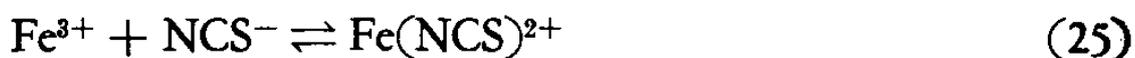
A determinação da concentração de uma espécie química no estado de equilíbrio se complica pelo fato de que a medida não deve perturbar o estado de equilíbrio. Na reação (24), por exemplo, não se pode medir a concentração de cloreto em solução por precipitação como AgCl . Se adicionar Ag^+ não somente precipitaria o cloreto livre, mas também se eliminaria os cloretos do complexo de cobalto.

Outro problema difícil surge do fato de que as constantes de equilíbrio são funções das atividades e não das concentrações. Como as atividades e as concentrações são numericamente

iguais em soluções muito diluídas, este problema pode ser evitado mantendo todas as concentrações muito baixas, porém infelizmente este recurso raramente é prático. Outro método consiste na determinação de constantes de estabilidade em uma série de soluções, cada uma das quais contém diferentes quantidades de um sal “não complexante” como o NaClO_4 . Neste caso, a alteração em condições ideais se deve fundamentalmente a íons Na^+ e ClO_4^- e aos desvios do coeficiente de atividade do valor um são devidos a presença destes íons. Extrapolando a concentração do sal igual a zero, mede-se efetivamente a constante de estabilidade em um ambiente no qual os coeficientes de atividade são iguais a um.

Frequentemente se obtém os dados correspondentes a um equilíbrio em soluções relativamente concentradas sem fazer nenhum intento para passar das concentrações a atividades. As constantes de equilíbrio assim obtidas, que se denominam *constantes de concentração*, são quantitativamente exatas só nas mesmas condições em que foram determinadas. No entanto, na maior parte dos casos a comparação de constantes experimentais dá uma boa informação sobre a estabilidade relativa de sistemas análogos. Ao usar as constantes de estabilidade é bom ter em mente que as verdadeiras constantes de estabilidade só podem ser usadas para cálculos quantitativo de concentrações se as soluções são muito diluídas ou se conhece os coeficientes de atividade. As constantes de concentração podem ser empregadas para o cálculo de concentrações, porém os resultados só serão quantitativamente exatos se as condições são as mesmas que se determinaram as constantes. O mais comum, portanto é usar estas constantes de forma semi-quantitativa.

A concentração das espécies químicas em solução pode ser medida por vários métodos que tem a propriedade de não modificar o equilíbrio que está sendo estudado. Provavelmente os métodos mais comuns são a espectroscopia e a eletroanálise. O primeiro se baseia na absorção de luz por parte da espécie química estudada, o segundo está baseado nas propriedades eletroquímicas do sistema em estudo. As técnicas espectroscópicas podem ser ilustradas mediante o equilíbrio do sistema $\text{Fe}^{3+} + \text{NCS}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{NCS})^{2+}$ (25). Tanto o íon férrico como o íon tiocianato são praticamente incolores em solução aquosa. O complexo FeNCS^{2+} , no entanto, é de uma cor roxo alaranjado brilhante. Isto significa que individualmente os íons não absorvem luz visível, porém o FeNCS^{2+} sim que absorve. A intensidade da cor roxo alaranjado depende diretamente da concentração do FeNCS^{2+} e pode ser usada para medir essa concentração na solução. Se adicionar quantidades conhecidas de Fe^{3+} e NCS^- a uma solução e logo se medir a quantidade de FeNCS^{2+} formado, medindo a intensidade da cor na solução, será possível calcular as concentrações de íon férrico e NCS^- .

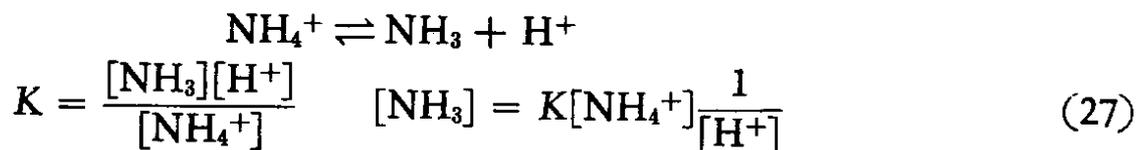


$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{FeNCS}^{2+}] \quad \text{y} \quad [\text{NCS}^-] = [\text{NCS}^-]_0 - [\text{FeNCS}^{2+}]$$

$$K = \frac{[\text{FeNCS}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^-]} \quad (26)$$

$[\text{Fe}^{3+}]_0$ e $[\text{NCS}^-]_0$ representam as concentrações de Fe^{3+} e NCS^- antes da formação do complexo. A constante de equilíbrio pode ser calculada com a equação (26). Devemos observar

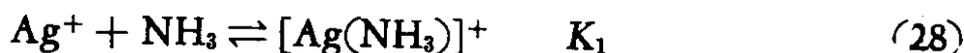
que as medidas são na realidade mais complicadas que sugere nossa descrição, pelo fato de que também existem espécies químicas como $[\text{Fe}(\text{NCS})_2]^+$. É possível realizar a experiência empregando um excesso de Fe^{3+} de modo que a concentração dos complexos com mais NCS^- seja insignificante e as únicas espécies presentes sejam o Fe^{3+} e FeNCS^{2+} .



A técnica eletroanalítica mais simples para a determinação de constantes de estabilidade é a que faz uso do eletrodo de vidro. O eletrodo de vidro constitui o componente fundamental do aparelho para medir pH no laboratório e determinar a atividade dos íons H^+ em solução. Em consequência, se deseja estudar equilíbrios com este equipamento, será preciso incluir a variação da $[\text{H}^+]$. Nos seus tempos de estudante, o professor J. Bjerrum, da Universidade de Copenhague, determinou as constantes de estabilidade de uma série de complexos amoniacaes empregando esta técnica. A concentração de NH_3 em uma solução está relacionada com a $[\text{H}^+]$ pela constante de equilíbrio da dissociação ácida do NH_4^+ (27). Na solução ácida, a $[\text{NH}_4^+]$ é grande em relação a $[\text{NH}_3]$; portanto a $[\text{NH}_4^+]$ não varia praticamente nada se aumentar a $[\text{H}^+]$. Nestas soluções ácidas

$$[\text{NH}_3] = K[\text{NH}_4^+] \frac{1}{[\text{H}^+]} = K' \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

Portanto, em condições apropriadas, um eletrodo de vidro capaz de medir $[\text{H}^+]$ também mede diretamente $[\text{NH}_4^+]$. Por meio desta técnica determinaram as constantes de estabilidade correspondentes ao sistema $\text{Ag}^+ \text{---} \text{NH}_3$ (28), (29). As soluções foram preparadas a $30,0^\circ\text{C}$; todas contêm pequenas concentrações diferentes de NH_3 e Ag^+ . Medindo o pH de cada uma destas soluções calculou-se mediante a equação (27) a concentração do NH_3 que não faz parte do complexo.



$$\bar{n} = \frac{[\text{NH}_3]_0 - [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}^+]} \quad (30)$$

Alguns dos resultados estão na tabela 5-5. O valor médio do número de moléculas de NH_3 ligadas a um íon Ag^+ (\bar{n}) pode ser calculado a partir dos dados experimentais por meio da equação (30). A figura 5-3 mostra a representação de \bar{n} em função da concentração de amônia. Da curva se deduz que para concentrações de amônia livre maiores que 10^{-2} M, a espécie química predominante é $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, enquanto que para concentrações de NH_3 livre menores que 10^{-4} M, a espécie que é abundante é o Ag^+ . O complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ só existe em uma pequena série de concentrações de NH_3 . A partir destes dados experimentais calcularam-se as constantes de estabilidade $K_1 = 2,5 \cdot 10^3$ e $K_2 = 8,3 \cdot 10^3$. Os cálculos são longos e estão fora dos limites do presente texto.

Tabela 5-5

Dados de pH utilizados na determinação das constantes de estabilidade no sistema $\text{Ag}^+ \text{---} \text{NH}_3$ em soluções aquosas⁷

$[\text{Ag}^+]_0$	$[\text{NH}_3]_0$	pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{NH}_3]$	\bar{n}
0,0200	0,00502	4,970	$10,7 \times 10^{-6}$	$0,88 \times 10^{-4}$	0,246
0,0200	0,01504	5,372	$4,25 \times 10^{-6}$	$2,21 \times 10^{-4}$	0,740
0,0200	0,03012	5,793	$1,61 \times 10^{-6}$	$5,83 \times 10^{-4}$	1,477
0,0200	0,05022	6,342	$0,455 \times 10^{-6}$	$20,6 \times 10^{-4}$	1,895

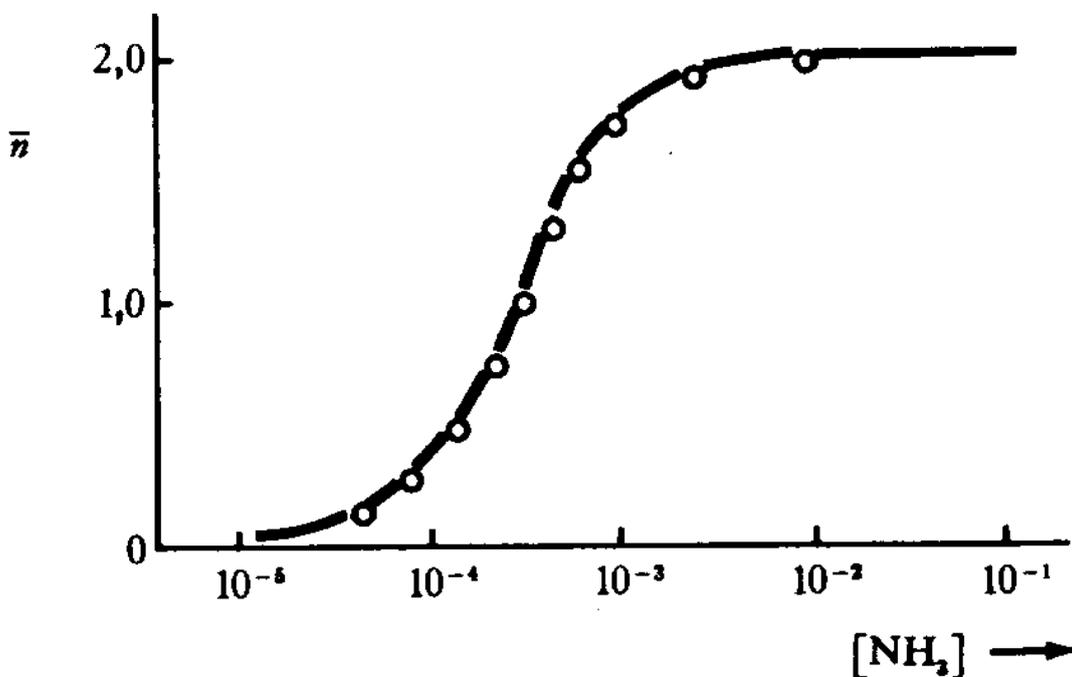


Figura 5-3 O número médio de moléculas de NH_3 por Ag^+ em soluções que contêm diversas concentrações de NH_3 livre⁵.

⁷ Os dados foram obtidos a 30°C e na presença de nitrato de amônio, 2M.

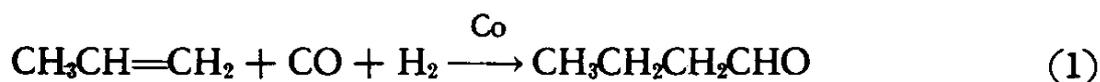
Observemos que este outro exemplo no qual a segunda constante é maior que a primeira e constitui uma exceção a regra geral segundo a qual deveria observar que $K_1 > K_2 > K_3 > \dots$ (Seção 5-2)

Tem-se descrito brevemente os métodos para a determinação das constantes de estabilidade. Existem muitos outros métodos experimentais. Pode-se empregar radioisótopos. Também é possível usar métodos baseados na extração líquido-líquido ou na troca-iônica. Toda técnica que permita determinar concentrações pode ser empregada e tem sido empregada para a determinação de constantes de estabilidade.

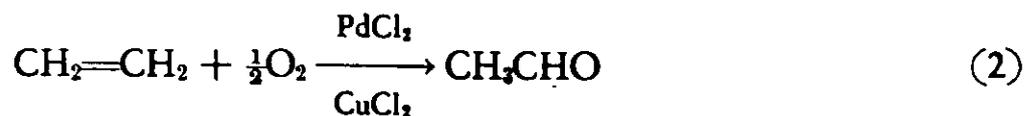
A estabilidade dos complexos metálicos em solução, constitui um dos aspectos importantes da química das soluções dos metais. A estrutura do solvente, as fórmulas e a natureza da esfera de hidratação do soluto, as reações entre cada espécie e seus vizinhos e os equilíbrios que dali resulta, têm constituído temas de grande interesse durante muitos anos. Tem-se obtido uma grande quantidade de informação e para explicar os resultados experimentais tem-se desenvolvido complicadas teorias. Apesar de todos estes esforços, são numerosos problemas para resolver. Ainda falta informação básica detalhada, como por exemplo, sobre o número de moléculas de água que rodeiam os íons na solução aquosa assim como também faltam dados seguros sobre as constantes de estabilidade de alguns sistemas, especialmente o que correspondem a substâncias muito instáveis e as muito estáveis.

Capítulo 6- Cinética e Mecanismo das Reações de Compostos de Coordenação

Possivelmente as aplicações mais importantes dos complexos metálicos são encontradas no campo da catálise de reações. O estudo das enzimas metálicas (catalisadores fisiológicos) mostra que nos sistemas biológicos a reação é frequentemente em um íon metálico complexo. Numerosos processos industriais dependem diretamente da catálise por meio de complexos metálicos. No capítulo 1 foi mencionada a produção de polietileno por um processo que emprega como catalisador um complexo de alumínio e titânio. A reação de um alceno com monóxido de carbono e hidrogênio é feita na presença de um complexo a base de cobalto(I).



Esta reação oxo, que é muito importante, tem sido estudada com muito detalhe; sabe-se que o catalisador é o $\text{HCo}(\text{CO})_4$ e se forma durante a reação. A oxidação do etileno a acetaldeído por meio do ar ocorre facilmente na presença de um sistema catalítico formado por $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ (2). Este processo industrial, chamado *processo Wacker*, se baseia na formação de um composto intermediário, que é o complexo $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{OH})\text{Cl}_2]^-$.



Estas e muitas outras aplicações recentes dos complexos metálicos têm estimulado a imaginação dos pesquisadores e contribuem para aumentar o potencial de produção e a

versatilidade da indústria química. Para poder usar adequadamente os complexos metálicos é conveniente conhecer em seus detalhes o processo de reação. O capítulo ilustra o estudo destes problemas e proporciona exemplos de informação obtida e das teorias propostas para explicar o mecanismo das reações.

Nos capítulos anteriores foi mencionado uma boa quantidade de reações de compostos de coordenação. Algumas delas produzem compostos de coordenação a partir de espécies químicas mais simples, em outros casos se trata da transformação de um composto de coordenação em outro. No capítulo V foi estabelecido que as constantes de equilíbrio correspondentes a estas reações dependessem da quantidade de calor liberada durante as mesmas e da quantidade de desordem produzida (entropia). Uma variável favorável da quantidade de calor ou da entropia constitui uma condição necessária para que a reação possa ocorrer. No entanto, para que a reação ocorra, a velocidade de reação também deve ser suficientemente grande. As reações podem ocorrer com velocidades muito diferentes, algumas são tão lentas que é impossível medir sua velocidade, outras procedem com tanta rapidez que só muito recentemente tem sido possível medi-las.

Existem reações, como por exemplo, a reação fortemente exotérmica entre H_2 e O_2 para dar H_2O , que só se produz quando um ponto da mistura esquenta fortemente. Outras, menos exotérmicas, como por exemplo a dissolução de sal em água, que é endotérmica, procedem rapidamente a temperatura ambiente. Estes fatos nos indicam que a velocidade de reação não depende necessariamente da magnitude do calor de reação. Existem reações cujas constantes de equilíbrio são muito favoráveis e que no entanto não são rápidas. *A velocidade de uma reação química depende da natureza do processo pelo qual os reagentes se transformam em produtos* (ou seja, do mecanismo de reação). Frequentemente é possível compreender o comportamento da velocidade de uma reação se conhecer o seu mecanismo. O que é mais importante na prática é que conhecendo o comportamento das velocidades de reação é possível entender muitas deduções com respeito ao mecanismo das mesmas.

6.1- Velocidade de uma Reação

A velocidade de uma reação tal como (3) pode ser expressa pela diminuição do número de mols dos reagentes, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ e H_2O , por segundo (ou alguma outra unidade de tempo)



Também pode-se expressar pelo aumento do número de mols dos produtos, $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ ou Cl^- , por segundo. Com o desaparecimento de um mol de $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ e um mol de Cl^- , as três velocidades seriam numericamente iguais. Em geral, é possível definir a *velocidade* de qualquer reação como a *variação da concentração de qualquer um dos reagentes ou produtos de reação que se produz na unidade de tempo*.

No caso de reações de ordem um uma forma muito conveniente de expressar quantitativamente uma velocidade, consiste em empregar o conceito de vida média. A *vida média*

de uma reação é a quantidade de tempo que deve transcorrer para que se consuma a metade de um reagente ou o tempo necessário para que se forme a metade de um produto. A vida média da reação (3) a 25,0°C é de 113 horas. Isto significa que se dissolver um sal que contém $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ em água a 25,0°C, ao fim de 113 horas restará somente a metade do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, a outra metade terá convertido em $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ e Cl^- (figura 6.1) Ao fim de outras 113 horas, terá convertido novamente a metade do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ restante, sobrando apenas a quarta parte da quantidade original, e assim continua a reação. Apesar de ser a água um reagente nesta reação, sua concentração não terá diminuído a metade durante as primeiras 113 horas porque está presente em grande excesso como solvente. As concentrações de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ e Cl^- tenderá a metade do valor alcançado quando a reação terá completado.

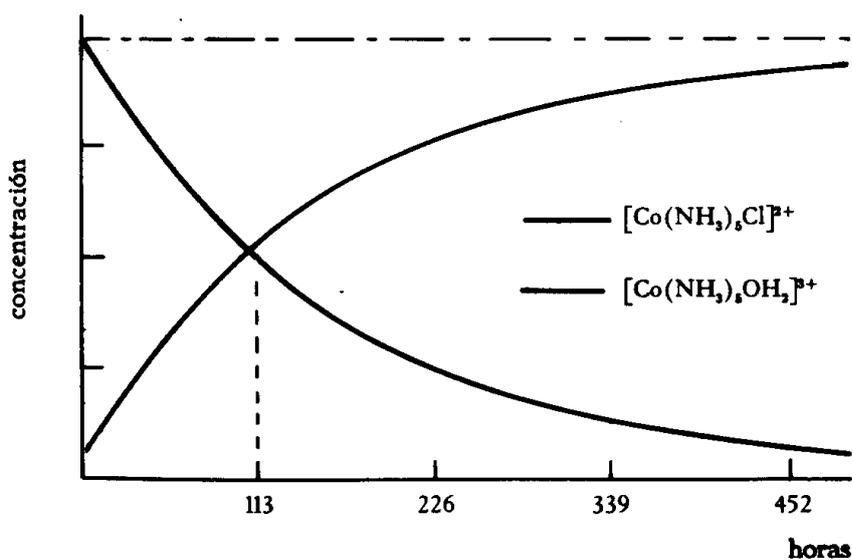


Figura 6.1 Representação gráfica da concentração dos reagentes e dos produtos de reação da reação (3) em função do tempo, a 25°C.

6.2- Lei que Rege a Velocidade de Reação

Tendo definido a velocidade das reações, tentemos agora deduzir conseqüências sobre a velocidade a partir da consideração dos mecanismos de reação. A reação mais simples que um pode imaginar-se é a isomerização (4) ou dissociação(5) de uma molécula. As reações desta estequiometria podem ocorrer mediante mecanismos complicados, nos quais se forma uma

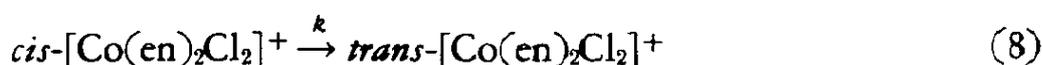


quantidade de produtos intermediários; contudo, escolhamos para empregar o mecanismo mais simples que aquele pelo qual em certo instante A se transforma diretamente em A' (ou em B+C). Neste caso deve-se esperar que a velocidade de reação dependa da concentração de A

exclusivamente. Quanto maior for o número de moléculas de A, tanto maior será a probabilidade de uma molécula reagir. Assim, a velocidade de reação é diretamente proporcional a concentração de A. este resultado pode ser expressado mediante uma constante k, chamada *constante de velocidade*, que é um número que caracteriza a velocidade de reação a certa temperatura(7). Para reações rápidas, o valor de k é grande, para reações lentas é pequeno. Existe um grande número de reações as quais pode aplicar-se esta expressão tão simples. A conversão do *cis*-[Co(en)₂Cl₂]⁺ em *trans*-[Co(en)₂Cl₂]⁺ que ocorre em uma solução de metanol, constitui um exemplo (8).

$$\text{velocidad} \propto [A] \quad (6)$$

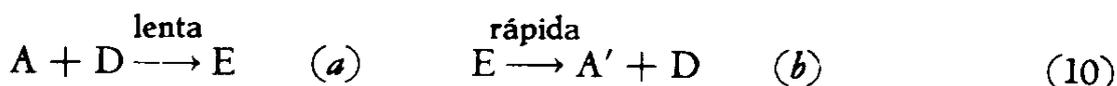
$$\text{velocidad} = k[A] \quad (7)$$



A velocidade de transformação do isômero *cis* a *trans* é igual ao produto da constante de velocidade para a reação pela concentração do isômero *cis* (9).

$$\text{velocidad} = k[\textit{cis}\text{-Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+] \quad (9)$$

A reação pode produzir também seguindo um mecanismo mais complicado (10) neste mecanismo, A se converte em A' por um processo que compreende a formação inicial de uma substância intermediária E (10a), que por sua vez se transforma em A' (10b). A formação de E exige um choque entre A e D. A velocidade deste processo deve ser proporcional a concentração de A e a de D, porque a probabilidade do choque depende diretamente destas concentrações.

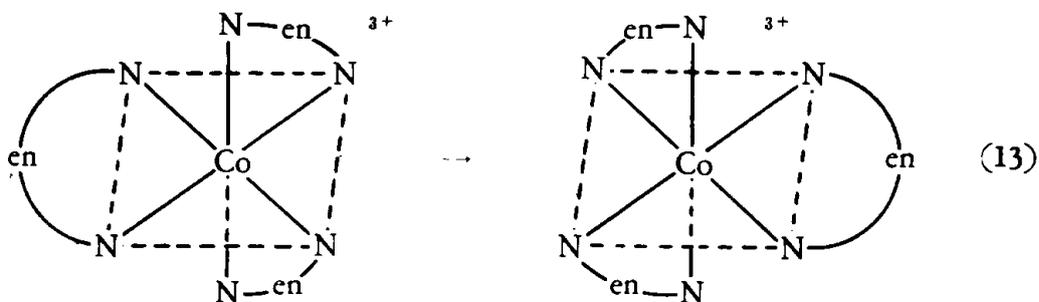


$$\text{velocidad de formación de E} \propto [A][D] \quad (11)$$

$$\text{velocidad} = k[A][D] \quad (12)$$

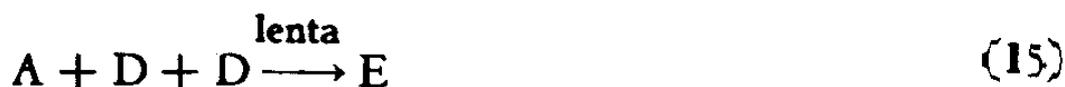
Em um processo que ocorre em várias etapas, a velocidade da reação total depende do passo mais lento, que se denomina *passo que determina a velocidade*. Se a dissolução de E é muito mais rápida que sua formação, A' se formará tão rapidamente como E. neste caso, a

velocidade de formação de A' é igual a velocidade de formação de E. Escrevendo novamente a expressão para E, encontramos que a velocidade da reação depende da concentração de D, apesar de que D não é consumido pela reação. D se denomina *catalisador*. A interconversão (13) dos isômeros óticos do $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ é catalisada pelo $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$. A expressão para a velocidade desta reação tem a forma (14). Se sabe que o passo que determina a velocidade da reação (13) consiste na transferência de um elétron de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ a $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (Seção 6.8).



$$\text{velocidad} = k[\text{Co}(\text{en})_3^{3+}][\text{Co}(\text{en})_3^{2+}] \quad (14)$$

Um terceiro mecanismo muito pouco provável para esta reação é o representado por (15),(16). Este mecanismo supõe a formação lenta de uma substância intermediária E por choque de A com duas moléculas de D (15).



Se E se decompõe tão rapidamente como se forma, as velocidades da formação de E e a de A' serão dadas pela expressão (17).

$$\text{velocidad} = k[\text{A}][\text{D}][\text{D}] = k[\text{A}][\text{D}]^2 \quad (17)$$

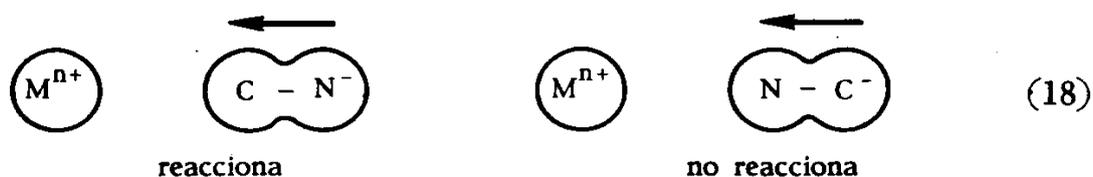
Os choques de três corpos são muito pouco prováveis, portanto as reações que ocorrem por este tipo de processo são muito lentas e muito escassas.

Temos escrito três expressões diferentes para os três diferentes tipos caminhos que vão de A a A'. Estas expressões se denominam *leis de velocidade* e descrevem o efeito da concentração sobre a mesma. Se a lei que expressa a velocidade tem a forma (7) se diz que é de ordem um, ou que é de primeira ordem em [A]. Se a lei que expressa a velocidade tem a forma (12) se diz que é uma lei de ordem dois, ou que tem uma dependência de ordem um de [A] e de [D]. a expressão (17), que representa uma lei de ordem três, indica que as reações que obedecem esta lei tem uma dependência de ordem um de [A] e uma dependência de ordem dois de [D].

A ordem de uma reação depende do número de espécies químicas e do número de vezes que cada espécie química figura na lei que expressa a velocidade. Frequentemente, a ordem de uma reação é igual ao número de partículas que chocam no passo que determina a velocidade da reação. Contudo, mais adiante encontraremos exemplos nos quais a ordem da reação é menor que o número de partículas que intervêm no passo que determina a velocidade. Do que antecede deve-se concluir que a lei que determina a velocidade de uma reação é não pode ser deduzida de considerações estequiométricas. A lei que expressa a velocidade da reação $A \rightarrow A'$ pode conter uma quantidade de espécies químicas que não estão incluídas na reação total, nem mesmo é obrigado que apareçam A ou A'. Se puder determinar experimentalmente a lei que determina a velocidade de uma reação, existe a possibilidade de conhecer quais são as espécies químicas que intervêm no passo que determina a velocidade e obter assim a informação vital para esclarecer o mecanismo da reação.

6.3- Colisões Eficazes

Se fosse possível prever o valor das constantes de velocidade, também seria possível determinar quais são as reações que devem proceder com grande velocidade e aquelas que são muito lentas. A teoria das colisões permite abordar o problema das constantes de velocidade na forma teórica. A velocidade de uma reação está dada por uma expressão que contém uma constante de velocidade e as concentrações das espécies químicas que intervêm no passo lento da reação. As concentrações aparecem, porque delas dependem a probabilidade de choques entre as espécies químicas que reagem. Se cada choque produzisse uma reação, o papel da constante de velocidade seria trivial. De fato ocorre que na maior parte das reações muitos choques são ineficazes. A constante de velocidade mede a eficácia dos choques e sua magnitude provém primeiramente das condições geométricas e da violência que se requer no choque.



Para reações entre partículas que não são moléculas esféricas ou íons de forma esférica, as partículas devem chocar com uma orientação bem definida para que se possa produzir a reação. Por isso se diz que a geometria do choque deve ser apropriada. Um íon cianeto, por exemplo, deve aproximar-se do íon metálico orientado de tal maneira que o extremo que choque seja o átomo de carbono, para formar uma ligação metal-carbono (18). A geometria das reações constitui um fator muito importante nas reações em fase gasosa, porém é menos importante em solução. Em solução, as moléculas se encontram aprisionadas por moléculas vizinhas como se estivessem em uma caixa, e normalmente chocam um grande número de vezes com seus vizinhos antes de mover-se a outro lugar. Assim, sempre que um CN^{-} se aproxima de um íon metálico chocará com ele um grande número de vezes antes que possa escapar e alguma destas colisões tenderão quase com seguridade a geometria apropriada para que ocorra a reação.

Na maior parte das reações o fator mais importante na determinação da velocidade é dado pela *energia do choque*. Na reação do NH_3 com solução aquosa de Ag^+ , a molécula de

NH₃ ocupa o lugar de uma molécula de água coordenada. O choque deve proporcionar a energia necessária para que este processo possa ocorrer; do contrário a reação não ocorre. Quando as moléculas fazem uso de sua energia de choque e adotam uma configuração tal que a reação continua sem nova entrada de energia, se diz que são *complexos ativados*. A quantidade de energia necessária para formar o complexo ativado é denominada *energia de ativação* (figura 6-2). Naquelas reações cuja energia de ativação é pequena, a maior parte dos choques terá energia suficiente para produzir a reação. Se a energia de ativação é muito grande, todos os choques, exceto os mais violentos, são ineficazes. Em geral, a magnitude da constante de velocidade indica o inverso da magnitude da energia de ativação. O mecanismo da reação determina a configuração e a energia do complexo ativado e, portanto, a energia de ativação e a velocidade da reação.

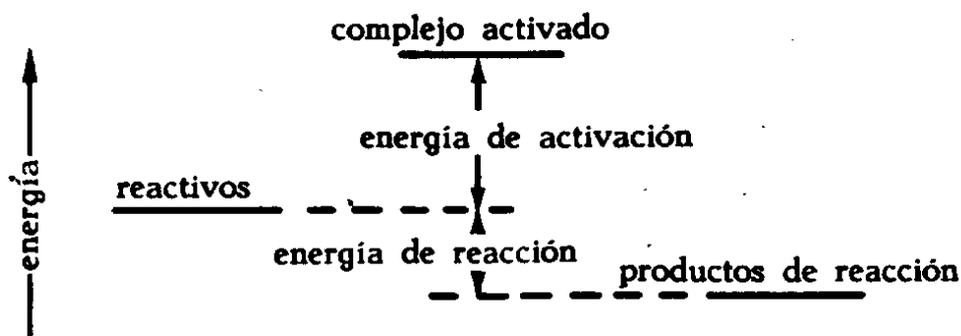


Figura 6-2. Energia relativa dos reagentes, do complexo ativado e dos produtos de reação.

É possível conseguir que reações que possuem uma energia de ativação muito grande procedam com uma velocidade apropriada aumentando a temperatura ou adicionando um catalisador. Um aumento da temperatura aumenta a velocidade das partículas dos reagentes e portanto a violência de seus choques. Por outro lado, os catalisadores modificam o mecanismo de reação de tal forma que o novo complexo, que contém o catalisador, pode formar-se a partir de choques de menor energia.

Também existem reações que podem ser produzidas por um mecanismo que não dependem de choques. Neste caso, a geometria da reação não afeta, por suposição, a constante de velocidade. No entanto, as reações deste tipo geralmente possuem energia de ativação, apesar de serem simples. A molécula que reage deve acumular energia que obtém dos choques com seus vizinhos (moléculas do solvente) ou por absorção de radiação, até adquirir a configuração do complexo ativado; agora a reação pode ocorrer. Neste tipo de processo, a constante de velocidade é uma medida do número de vezes que uma molécula acumula energia suficiente para reagir.

Para todas as reações é possível imaginar uma grande variedade de mecanismos. O mecanismo observado será aquele que produz a reação mais rápida nas condições da experiência. A contribuição dos processos mais lentos na reação total será pequena ou completamente desprezível.

6.4- Complexos Inertes e Lábeis

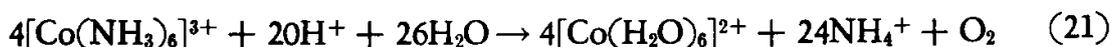
Os complexos cujos grupos ligantes podem ser substituídos rapidamente por outros, são denominados *complexos lábeis*; aqueles nos quais a substituição do grupo ligante é lenta, são denominados *inertes*. Para dar a esta diferença um certo caráter quantitativo, Henry Taube, que é atualmente professor de Química da Universidade de Stanford, sugeriu que se chamassem *lábeis* os complexos nos quais a substituição dos grupos ligantes ocorrem em menos de um minuto. Se especifica que a reação deverá ser realizada a 25°C e a concentração dos reagentes será 0,1M. apesar de que com freqüência se encontra que um complexo estável é inerte e que um complexo instável é lábil, esta correlação não é necessária. O íon cianeto forma complexos muito estáveis com íons metálicos como Ni²⁺ e Hg²⁺. A estabilidade indica que o equilíbrio (19) está muito deslocado para a direita e que o Ni²⁺ prefere o CN⁻ a H₂O como grupo ligante.



Se na solução é adicionado íon cianeto marcado com ¹⁴C, este é incorporado ao complexo de forma quase instantânea ⁸(20). Em consequência, podemos dizer que a estabilidade deste complexo não assegura o seu caráter inerte.



Os aminocomplexos de cobalto(III) como [Co(NH₃)₆]³⁺ são instáveis em solução ácida. Em estado de equilíbrio se observa a conversão quase total em [Co(H₂O)₆]²⁺, NH₄⁺ e O₂ (21).



No entanto, o [Co(NH₃)₆]³⁺ pode ser conservado durante vários dias em solução ácida a temperatura ambiente sem decomposição perceptível. A velocidade de decomposição é muito pequena, portanto o composto é instável em solução ácida, porém inerte.

No Capítulo V discutimos a estabilidade dos compostos de coordenação. Neste capítulo é considerada a velocidade de reação ou a labilidade. É importante recordar que estes termos se referem a fenômenos diferentes. A estabilidade de um complexo depende da *diferença de energia entre os reagentes e os produtos* (a energia de reação na Figura 6-2). Um composto estável tenderá a uma energia consideravelmente menor que seus possíveis produtos. A *labilidade* de um composto depende da *diferença de energia entre o composto e o complexo ativado*; se sua energia de ativação é grande, a reação será lenta.

No caso dos complexos hexacoordenados, é possível predizer com certa segurança quais são lábeis e quais são inertes. O primeiro a chamar a atenção sobre este fato foi Taube, notando que a estrutura eletrônica de um complexo desempenha um papel importante na velocidade de suas reações. Oferecemos a seguir uma classificação dos complexos hexacoordenados que se baseia no número e a classe de elétrons *d* que contém o átomo central.

Complexos lábeis

⁸ O íon cianeto marcado, ¹⁴CN⁻, é quimicamente quase idêntico ao CN⁻ não marcado, portanto, a reação continua, visto que a relação ¹⁴CN⁻/CN⁻ é igual a da solução.

1. Todos os complexos nos quais o átomo metálico central contém elétrons d em orbitais e_g (que são os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{x^2} que mostram os seis grupos ligantes, ver Seção 2-5), por exemplo $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $d^{10}(t_{2g}^6 e_g^4)$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $d^7(t_{2g}^5 e_g^2)$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $d^9(t_{2g}^6 e_g^3)$; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $d^8(t_{2g}^6 e_g^2)$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $d^5(t_{2g}^3 e_g^2)$.
2. Todos os complexos que têm menos de três elétrons d , por exemplo, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, d^1 ; $[\text{V}(\text{fen})_3]^{3+}$, d^2 ; $[\text{CaEDTA}]^{2-}$, d^0 .

Complexos inertes

Complexos d^3 octaédricos, além de sistemas de spin baixo d^4 , d^5 e d^6 , por exemplo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $d^3(t_{2g}^3)$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $d^5(t_{2g}^5)$; $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $d^6(t_{2g}^6)$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $d^6(t_{2g}^6)$.

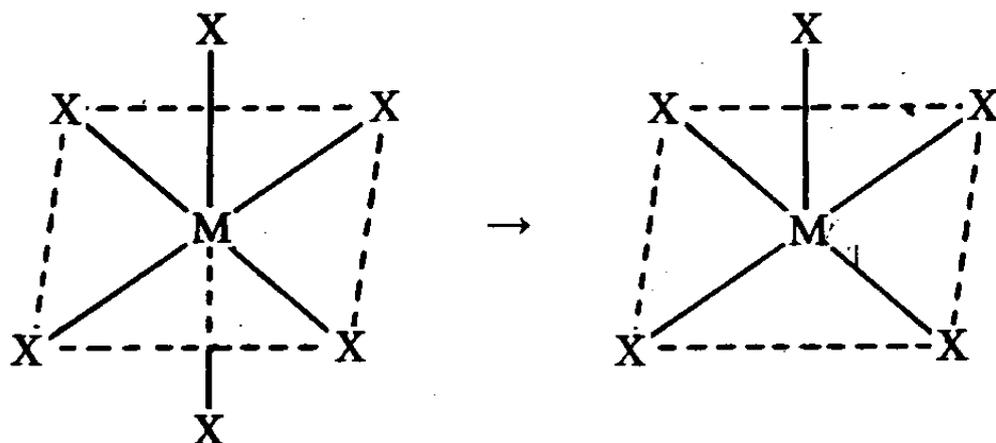
Através desta classificação é possível prever se um complexo octaédrico será inerte ou lábil, conhecendo suas propriedades magnéticas (se é de spin alto ou baixo) e o número de elétrons d que tem o átomo central.

A teoria do campo cristalino permite apresentar uma classificação mais detalhada que esta simples divisão em “inertes” e “lábeis”. Trata-se de comparar a energia de separação produzida pelo campo cristalino de um composto de coordenação, com o de seu complexo ativado (lembramos que o termo “complexo ativado” se refere a uma configuração das moléculas dos reagentes que é tal que a reação pode continuar sem novas contribuições de energia).

Se a energia de separação produzida pelo campo cristalino é muito maior para o composto que para o complexo ativado, o composto reagirá lentamente; se a diferença é pequena, a reação será rápida. A diferença entre a ESCC para um composto e para um complexo ativado derivado daquele, afeta a velocidade de reação, porque a variação da ESCC é somada a energia de ativação do processo. Se o complexo ativado possui uma energia de estabilização menor que o composto original, esta perda de estabilidade ao passar para o complexo ativado aumenta a energia de ativação e diminui portanto a velocidade.

Tabela 6-1

Energias de estabilização por campo cristalino para complexos octaédricos e pirâmide de base quadrada de spin alto



Sistema	ESCC, Δ		Variación de la ESCC, Δ_0
	Octaédrico	Piramidal cuadrangular	
d^0	0	0	0
d^1, d^6	0,40	0,45	-0,05
d^2, d^7	0,80	0,91	-0,11
d^3, d^8	1,20	1,00	+0,20
d^4, d^9	0,60	0,91	-0,31
d^5, d^{10}	0		0

Calculou-se a ESCC pra complexos octaédricos ativados e para complexos ativados da forma de pirâmide de base quadrada (Tabela 6-1). Com estes dados pôde-se calcular a perda de ESCC ao se formar o complexo ativado. Há evidência considerável que permite supor que muitos complexos octaédricos reagem por um processo que inclui um composto intermediário pentacoordenado (Seção 6-7). No entanto, estes cálculos devem ser considerados como uma primeira aproximação, porque o modelo em que se baseiam pode não ser estritamente válido em todos os casos e é seguramente incorreto em alguns.

Os dados da Tabela 6-1 demonstram que ao passar de um complexo octaédrico d^3 ou d^8 a um complexo ativado de base piramidal quadrada há uma perda apreciável de ESCC. Deve-se esperar como conseqüência que estes complexos reagem lentamente e na realidade assim o fazem. Todos os outros complexos de spin alto deveriam reagir rapidamente, predição que também se cumpre. Foram feitos cálculos similares para complexos de spin baixo. Usando os resultados dos cálculos para complexos de spin alto de se spin baixo, resulta que as velocidades das reações de complexos inertes parecidos deveriam diminuir na ordem $d^5 > d^4 d^8 \sim d^3 > d^6$ (os sistemas d^5 , d^4 e d^6 são configurações de spin baixo). Existe certa confirmação experimental para apoiar esta seqüência.

Também pode-se prever com mais detalhes o comportamento dos complexos com relação a sua velocidade de reação levando em conta a carga e o tamanho do átomo central. As regras aplicadas ao explicar a estabilidade dos complexos metálicos (Seção 2-5), podem ser aplicadas frequentemente também para explicar seu comportamento cinético. Os íons pequenos, fortemente carregados, são os que formam os complexos mais estáveis. Analogamente, estes íons formam complexos que reagem lentamente. Assim, tem-se que a labilidade decresce ao aumentar a carga do átomo central para uma série isoeletrônica $[\text{AlF}_6]^{3-} > [\text{SiF}_6]^{2-} > [\text{PF}_6]^- > \text{SF}_6$. De forma similar, a velocidade da troca de água (22) decresce ao aumentar a carga do cátion na ordem $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ > [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} > [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.



Os complexos cujo átomo central tem um raio iônico pequeno reagem mais lentamente que aqueles que possuem um átomo central de raio iônico maior, por exemplo, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Em uma série de complexos metálicos octaédricos com os mesmos grupos ligantes, aqueles cujo íon central possui a maior relação de carga e raio são os que reagem mais lentamente. A validade deste generalização é apoiada pelos dados de troca de água que são resumidos na Figura 6-3. É interessante observar que dos elementos de transição do quarto período da Figura 6-3, o mais lento para reagir é o $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que é um sistema d^8 como o predito na teoria do campo cristalino. (Os íons M^{2+} hidratados do quarto período são todos complexos de spin alto). A grande velocidade para o $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi atribuída a troca de moléculas de água por cima e por baixo do plano do quadrado dos complexos octaédricos com distorção tetraédrica. As quatro moléculas de água situadas no plano do quadrado parecem reagir de forma consideravelmente mais lenta.

Em geral, os complexos tetracoordenados (tanto tetraédricos como quadrados planares) reagem mais rapidamente que os sistemas análogos hexacoordenados. Como explicado anteriormente, o complexo muito estável $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ sofre uma troca rápida com $^{14}\text{CN}^-$ (20). A velocidade de troca é pequena para complexos hexacoordenados que têm aproximadamente a mesma estabilidade, por exemplo $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. É possível que a maior velocidade das reações dos complexos tetracoordenados seja devido ao fato de que existe espaço suficiente nas proximidades do íon central para que um quinto grupo possa penetrar na esfera de coordenação. A presença de um quinto grupo ajudaria a liberar um dos grupos ligantes originais.

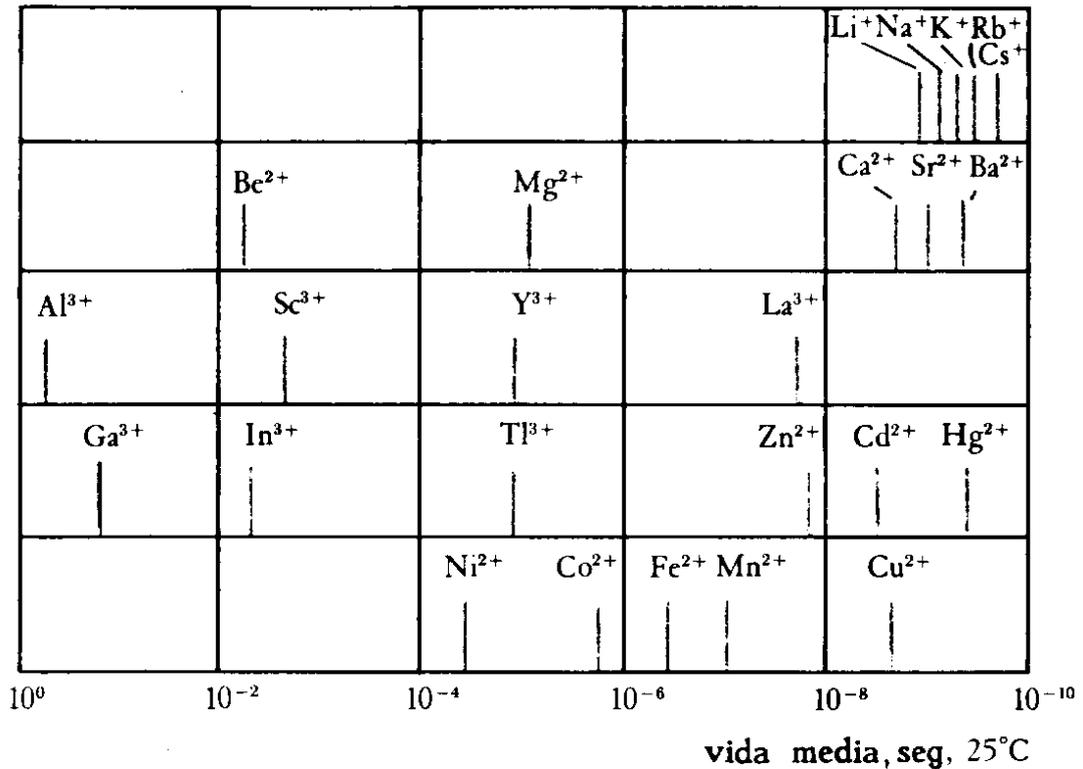


Figura 6-3. Vidas médias para a troca de água para íons metálicos hidratados (Tirado de M. Eigen, *Pure Appl. Chem.*, 6, 105, 1963).

Aos complexos quadrangulares planos não é aplicável a generalização relativa a relação de carga e raio, que dá bons resultados no caso de complexos hexacoordenados. Assim, para a tríade do níquel tem-se que o tamanho do íon M^{2+} aumenta ao aumentar o número atômico, porém a velocidade de reação diminui na ordem $Ni^{2+} > Pd^{2+} \gg Pt^{2+}$. A velocidade de troca de Cl^- com o $[AuCl_4]^-$ é aproximadamente 10^4 vezes maior que a do $[PtCl_4]^{2-}$, apesar de que, se aplicado o critério da carga dos íons metálicos, deveria-se esperar o contrário.

Como observado anteriormente, a *velocidade* de uma reação *depende de seu mecanismo*; o mecanismo compreende a configuração e a energia do complexo ativado e, portanto, a energia de ativação. Nos *sistemas octaédricos*, a energia de ativação depende fortemente da *ruptura de ligações metal-grupo ligante*; portanto, se o átomo possui uma *carga positiva* grande este fato *retarda* a perda de *um grupo ligante*. Nos *sistemas tetracoordenados*, tem grande importância a *formação de novas ligações metal-grupo ligante*, que é favorecida pela presença de uma *carga positiva* grande sobre o *íon metálico*.

Em conseqüência, as regras que permitem prever o comportamento da velocidade de reação nos sistemas hexacoordenados frequentemente não pode ser aplicada a complexos de índice de coordenação menor. Como o comportamento relativo a velocidade de reação depende do mecanismo e como se sabe que as reações dos complexos metálicos procedem de acordo com uma grande variedade de caminhos, é impossível formular generalizações aplicáveis a todos os

complexos, quaisquer que seja o tipo de mecanismo de reação. Apesar do que acabamos de dizer, as regras esboçadas nesta seção dão resultados que estão surpreendentemente de acordo com os resultados experimentais, no caso dos complexos octaédricos.

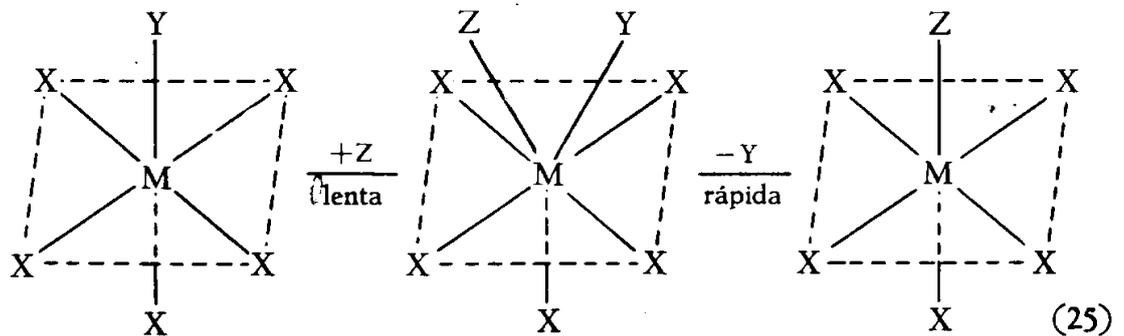
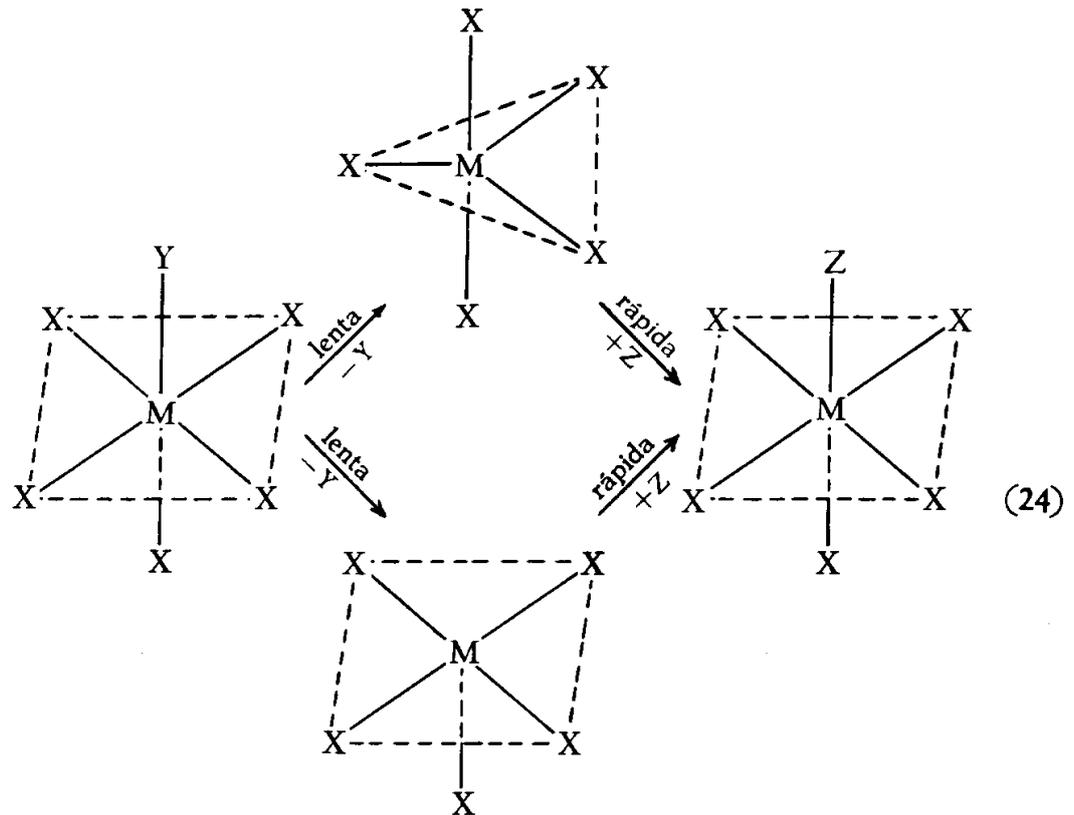
6-5. Mecanismo das Reações de Substituição

Consideremos agora a aplicação de diversas técnicas, entre elas a cinética, a determinação dos mecanismos de reação. As reações dos compostos de coordenação podem ser divididos em duas grandes categorias; *reações de substituição* e *reações redox*. Cada uma delas admite uma grande variedade de mecanismos possíveis.



Existem dois mecanismos básicos para reações de substituição: processos de *dissociação* e processos de *deslocamento*. Ilustraremos estes dois mecanismos para o caso da reação geral de substituição octaédrica (23). O *mecanismo de dissociação* consiste na perda lenta de Y para dar um composto intermediário ou pentacoordenado. Este passo é o que determina a velocidade. A subsequente adição de Z ao composto intermediário é rápida (24). Este processo se denomina processo $\text{S}_{\text{N}}1$ que significa *substituição nucleofílica unimolecular*. A reação é nucleofílica porque o grupo ligante que chega busca um centro positivo (como o é o núcleo de um átomo), que neste caso é o átomo metálico. *Reações unimoleculares* são aquelas nas quais o passo que determina a velocidade compreende apenas uma molécula, átomo ou íon.

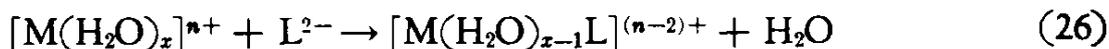
As reações de *deslocamento* ou mecanismos $\text{S}_{\text{N}}2$ compreendem a formação de uma substância intermediária heptacoordenada em um passo lento e sua dissociação em uma etapa rápida (25). Esta reação é *bimolecular*; tem duas espécies químicas afetadas na etapa lenta. Estes dois mecanismos podem ser diferenciados, observando que em um processo $\text{S}_{\text{N}}1$ a característica mais importante consiste na ruptura de uma ligação; em um processo $\text{S}_{\text{N}}2$ a formação de uma ligação adicional metal-grupo ligante. A designação $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$ indica então a importância relativa da formação e ruptura de ligações na etapa que determina a velocidade de uma reação. estudaremos agora alguns sistemas para ver como se obteve a informação sobre o mecanismo das reações de substituição em compostos de coordenação.



6-6 Reações de Substituição Octaédricas

A reação de substituição mais importante em dissolução aquosa é a da troca de água (22), que foi estudada para numerosos íons metálicos (Figura 6-3). Na troca da água da esfera de coordenação do metal com a água que atua como solvente ocorre com grande rapidez no caso da maioria dos íons metálicos. Por este motivo, a velocidade de reações deste tipo foi estudada empregando técnicas de relaxamento. Estes métodos consistem no seguinte: um sistema que está em equilíbrio é perturbado, por exemplo, por um brusco aumento de temperatura. Nestas novas condições ou seja a temperaturas mais altas, já não estará em equilíbrio. O que se mede é a velocidade com que volta a alcançar o estado de equilíbrio. Se é possível modificar a temperatura de uma solução em 10^{-8} segundos, pode-se medir a velocidade de reações que durem mais de 10^{-8} segundos.

Também foi medida a velocidade com que são substituídas as moléculas de água coordenadas por SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, EDTA e outras espécies químicas no caso de numerosos íons metálicos (26). As velocidades destas reações dependem da concentração do íon metálico hidra-



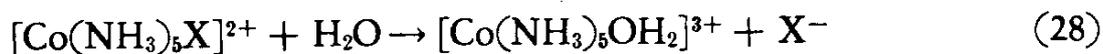
tado, porém são independentes da concentração do grupo ligante que entra e substitui a água. A lei que resulta é de ordem um, Equação (27). Em muitos casos encontra-se que a velocidade

$$\text{velocidad} = k[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+} \quad (27)$$

de uma reação do tipo (26) para um certo metal dado é independente da natureza do grupo ligante que pode ser H_3O , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ou EDTA (L). Estas observações, unidas ao fato de que a lei cinética não inclui o grupo ligante que entra, sugerem que as reações deste tipo são produzidas por um mecanismo no qual a etapa lenta consiste na ruptura de uma ligação entre o íon metálico e a água. A espécie química resultante coordena então rapidamente com qualquer grupo ligante próximo.

Como indicado na Seção 6-4 o fato de que os íons metálicos hidratados mais carregados, como Al^{3+} e Sc^{3+} , trocam H_2O mais lentamente que os íons M^{2+} e M^+ , também constitui uma indicação de que a ruptura de uma ligação é o passo mais importante que determina a velocidade destas reações. A evidência que se obtém destes estudos não é conclusiva, porém sugere que os processos $\text{S}_{\text{N}}\text{E}$ são importantes nas reações de substituição de íons metálicos hidratados.

Os aminocomplexos de cobalto(III) são provavelmente os compostos de coordenação mais amplamente estudados. Estes compostos são usados particularmente bem para os estudos cinéticos por sua estabilidade, facilidade de preparação e pela lentidão de suas reações. A maior parte das pesquisas sobre estes complexos foi realizada em solução aquosa, por isso deve-se considerar em primeiro lugar como reagem estes complexos com a água que constitui o solvente. Em geral, observa-se que a amônia ou as aminas coordenadas ao cobalto(III) são substituídas muito lentamente pela água, pela qual geralmente só se considera a substituição de ligantes que não sejam aminas.



Tem-se estudado as reações do tipo (28) que resultaram ser de primeira ordem no complexo de cobalto (X pode ser um ânion qualquer). Como em solução aquosa a concentração da água sempre é aproximadamente igual a 55,5M, não é possível determinar os efeitos da variação da concentração de água sobre a velocidade de reação. Em solução aquosa, é impossível distinguir experimentalmente entre as leis cinéticas (29) e (30), visto que k pode ser simplesmente igual a $k'[\text{H}_2\text{O}] = k'[55,5]$. Como conseqüência, as leis cinéticas não permitem decidir se a água intervém ou não na etapa que determina a velocidade. Para esclarecer se estas reações procedem por um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ de deslocamento de X por água ou por uma dissociação $\text{S}_{\text{N}}1$ seguida pela adição de água, deve-se obter dados experimentais de outro tipo.

$$\text{velocidad} = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}] \quad (29)$$

$$\text{velocidad} = k'[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{H}_2\text{O}] \quad (30)$$

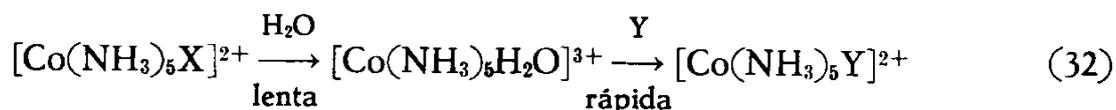
Há dois tipos de experimentos que tem proporcionado boa informação sobre o mecanismo destas reações. A velocidade de hidrólise (deslocamento de um cloreto por água) do *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ é aproximadamente 10^3 vezes maior que a de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Contudo, supõe-se que um aumento da carga do complexo fortalece as ligações entre o metal e o grupo ligante e portanto retardaria sua ruptura. Também é de se esperar que o aumento da carga do complexo tenha o efeito de atrair os grupos ligantes e favoreça as reações de deslocamento. Como o que se observa é uma diminuição da velocidade ao aumentar a carga sobre o complexo, parece que o processo que opera é do tipo de dissociação (S_N1).

Outro indício que se obtém ao estudar a hidrólise de uma série de complexos relacionados com o *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$. Nestes complexos, a etilendiamina foi substituída por diaminas similares, nas quais os átomos de hidrogênio foram substituídos por grupos CH_3 . Os complexos que contêm as aminas substituídas reagem mais rapidamente que o complexo de etilendiamina. Ao substituir H por CH_3 aumenta-se o volume dos grupos ligantes. Ao se preparar modelos destes compostos, observa-se que ao aumentar o volume dos grupos ligantes é mais difícil para um grupo ligante atacante aproximasse do átomo metálico. Esta acumulação estérica deve retardar uma reação S_N2 . Ao acumular grupos ligantes volumosos nas proximidades do metal, o que se faz é favorecer um processo de dissociação, porque ao eliminar um grupo ligante se alivia o congestionamento. Portanto, o aumento de velocidade observado quando se usam ligantes mais volumosos constitui uma boa evidência a favor de um processo S_N1 .

Como resultado do grande número de estudos sobre os aminocomplexos ácidos do cobalto(III) parece que a substituição do grupo ácido por água ocorre por um processo de caráter primordialmente dissociativo. A união entre o cobalto e o grupo ligante se estira até uma distância crítica antes que uma molécula de H_2O começa a entrar na esfera de coordenação. Em complexos cuja carga é $2+$ ou maior, a ruptura de uma ligação metal-grupo ligante é muito difícil e então aumenta a importância da molécula de água entrante.



Tem-se observado que a substituição de um grupo ácido (X^-) em um complexo de cobalto(III) por um grupo diferente de H_2O (31) ocorre pela substituição inicial pela água solvente, com substituição subsequente da água pelo novo grupo Y (32). É por esta razão que em muitas reações do cobalto(III) as velocidades de reação (31) são iguais as velocidades de hidrólise (28)



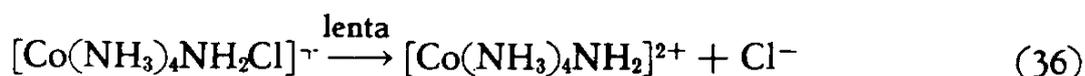
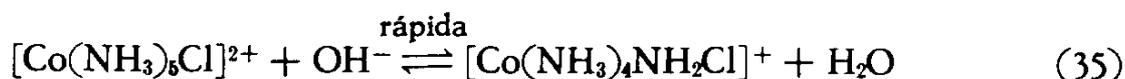
Em relação com sua reatividade frente aos complexos aminados do cobalto(III) o íon hidróxido ocupa uma posição única. Reage muito rapidamente (umas 10^6 vezes mais rápido que

o H₂O) com aminocomplexos de cobalto(III) em uma reação de *hidrólise básica* (33). Nesta reação observa-se que a velocidade depende da concentração do grupo ligante OH⁻ em uma equação de primeira ordem, porém a cinética é de ordem dois. Este fato, junto a rapidez pouco comum da reação, faz pensar que o OH⁻ é um reagente nucleófilo excepcionalmente bom frente a Co(III) e que a reação é produzida através de um produto intermediário do tipo S_N2. No entanto, existe outro mecanismo (35), (36), (37) que também explica este comportamento. Na



$$\text{velocidad} = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{OH}^-] \quad (34)$$

reação (35), o [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ atua como um ácido de Brønsted para dar [Co(NH₃)₄NH₂Cl]⁺, que é conhecido como composto *amido* (que contém $\text{:}\ddot{\text{N}}\text{H}_2^-$) que é a base conjugada do [Co(NH₃)₅Cl]²⁺. A partir daqui, a reação procede por um mecanismo S_N1 (36) para dar um composto intermediário pentacoordenado que reage com as abundantes moléculas do solvente para dar o produto final observado (37). Este mecanismo é consistente com uma cinética de ordem dois e no entanto compreende um mecanismo S_N1. Como a reação é produzida através da base conjugada do complexo inicial em um processo S_N1 que determina a velocidade, é designada com o símbolo S_N1CB.



A tarefa de determinar qual destes dois mecanismos explica melhor os fatos é muito difícil. No entanto, existe evidência muito convincente a favor do mecanismo baseado na hipótese S_N1CB. Entre os melhores argumentos citaremos os seguintes: os complexos octaédricos de cobalto(III) reagem em geral por um processo de dissociação e não há nenhuma razão convincente para admitir que o OH⁻ deve iniciar um processo S_N2. O íon hidroxila não é muito nucleófilo frente a Pt(II) e não parece razoável supor que seja excepcionalmente reativo frente ao Co(III). Nas reações do Co(III) em soluções não aquosas há excelente evidência para admitir a existência dos compostos intermediários pentacoordenados propostos no mecanismo S_N1CB.

Existe finalmente outro indício importante que consiste na observação que se em complexo de Co(III) não há ligações N-H, o complexo reage lentamente com o OH⁻. Este fato permite inferir com certa segurança que as propriedades ácido-base do complexo são mais importantes para a velocidade de reação que as propriedades nucleofílicas do OH⁻. A reação de hidrólise alcalina dos aminocomplexos do cobalto(III) ilustra o fato freqüente da possibilidade de diversas interpretações dos dados cinéticos e a necessidade de realizar experimentos

baseados em raciocínios muitos sutis para poder eliminar um ou mais dos mecanismos possíveis.

Tem-se estudados as reações de substituição de uma grande variedade de complexos octaédricos. Na maior parte dos casos em que tem-se tentado uma interpretação do mecanismo foi postulado um processo dissociativo. Isto não deve surpreender, porque a presença de seis grupos ligantes ao redor do átomo central não deixa muito espaço livre para agregar outro grupo. Em muitos poucos casos foi apresentada evidências a favor de compostos intermediários heptacoordenados ou a favor da influência do grupo ligante entrante. Em consequência, o mecanismo S_N2 não pode ser descartado e continua sendo uma etapa concebível para explicar a substituição octaédrica.

6.7 Substituição Quadrangular Plana

Se o índice de coordenação do metal é menor que seis, os complexos reagirão provavelmente por um processo de deslocamento de mecanismo S_N2 . Destes complexos, nos que o índice de coordenação do metal é menor que seis, os mais estudados são os complexos tetracoordenados de platina(II). Foi apresentada evidência experimental a favor de sua interpretação mediante o mecanismo S_N2 . A Tabela 6-2 mostra as velocidades de reação de certos complexos de platina(II) que possuem diferentes cargas. Na série de complexos que são apresentados na Tabela 6-2, a carga varia de -2 a +1 e no entanto a velocidade de reação se modifica em um fator de apenas dois (o qual representa um efeito muito pequeno). A medida que a carga sobre o complexo é mais positiva, a quebra de uma ligação Pt-Cl deveria ser cada vez mais difícil, porém, em troca, a situação é mais favorável para a formação de uma nova ligação. O efeito pequeno da carga sobre a velocidade de reação sugere que ambos os processos, tanto a formação como a quebra de ligações são importantes, como é característico para mecanismos S_N2 .

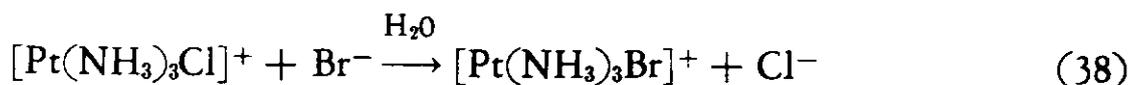
Se a cinética fosse de ordem dois, ou seja, de ordem um no complexo de Pt(II) e de ordem um no grupo ligante entrante, haveria uma excelente evidência em apoio da importância do grupo ligante. Como efeito, os resultados do estudo das reações de numerosos complexos de platina(II) com grande variedade de grupos ligantes confirmam este ponto de vista. Há uma pequena complicação que se deve ao fato de que a água, que atua como solvente, é também um grupo ligante potencial. O resultado é que reações como a (38) obedecem uma lei de velocidade

Tabela 6-2

A velocidade das Reações de certos complexos de Pt(II)

<i>Reacción</i>	<i>t_{1/2} a 25° C, min</i>
$[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}]^- + \text{Cl}^-$	300
$[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{PtNH}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]^0 + \text{Cl}^-$	310
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]^+ + \text{Cl}^-$	300
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+} + \text{Cl}^-$	690

que contém dois termos (39). Quando se observa uma lei cinética deste tipo se supõe que a reação é produzida por dois mecanismos, só um deles envolve o Br⁻ no passo que determina a velocidade.



$$\text{velocidad} = k[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+] + k' [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+][\text{Br}^-] \quad (39)$$

A experiência adquirida com as reações da platina(II) indica que a etapa independente do Br⁻ não é um processo S_N1, por isso foi postulado que primeiro o solvente água substitui o Cl⁻ em uma etapa lenta e logo o Cl⁻ é substituído por Br⁻ em uma etapa rápida. A Figura 6-4 descreve este mecanismo. Foi demonstrada a participação do solvente realizando experimentos similares em um certo número de solventes diferentes. Se o solvente é um mau grupo ligante, (CCl₄, C₆H₆) a cinética é de ordem dois e o grupo ligante provavelmente penetra diretamente no complexo, se o solvente é um bom grupo ligante (H₂O, alcoóis), o caminho de ordem um também contribui para a reação.

A influência do solvente é muito grande tanto nas reações dos complexos quadrangulares planos de platina(II) como no caso dos complexos octaédricos do cobalto(III). Deve-se levar em conta que em todos os processos que ocorrem em solução, o solvente desempenha um papel importante. Por esta razão, o comportamento que se observa em água pode diferir muito do que é encontrado em outros solventes.

Atualmente se aceita geralmente que os complexos de platina(II) reagem por um mecanismo S_N2. Parece provável que este processo também é o que predomina nas reações de substituição de outros complexos quadrangulares, porém foi realizado poucos trabalhos experimentais neste campo. Quando o grupo ligante entrante desempenha um papel na determinação da velocidade de reação, torna-se muito importante determinar quais são os grupos ligantes que provocam as reações mais rápidas.

Os estudos cinéticos permitiram concluir que os grupos ligantes com um grande efeito trans (Seção 4-8) também são adicionados rapidamente a complexos de platina(II). Os grupos, tais como as fosfinas, SCN⁻, e I⁻ reagem rapidamente com os complexos de platina(II); as aminas, Br⁻ e Cl⁻ reagem com velocidade intermediária; H₂O e OH⁻ reagem lentamente. Em parte, este efeito reflete o caráter *nucleofílico* (a atração por um centro positivo) destes grupos e indica que o OH⁻ possui pouco caráter nucleofílico, ao menos frente a Pt(II). No entanto, a ordem de reatividade não reflete somente a atração dos grupos ligantes por um centro positivo. Se fosse assim, o Cl⁻ deveria certamente reagir mais rapidamente que os ânions maiores, como Br⁻ e I⁻. o íon iodeto cede elétrons mais facilmente que o íon cloreto. A correlação entre o potencial de oxidação do grupo entrante e sua reatividade é razoavelmente boa. Em geral se observa que os grupos mais facilmente oxidáveis são os que reagem mais rapidamente com os complexos de platina(II).

Foi realizado apenas um número muito limitado de estudos cinéticos e de mecanismos de reação para complexos metálicos tetraédricos. Estes complexos são muito menos frequentes que os octaédricos e suas reações de substituição são muito rápidas. É possível que a grande velocidade destas reações represente um indício, ao menos parcial, de que ocorrem mediante um

mecanismo S_N2. A energia de ativação que é requerida para produzir a reação é reduzida se um dos grupos ligantes entrantes é capaz de ajudar a romper a ligação metal-grupo ligante.

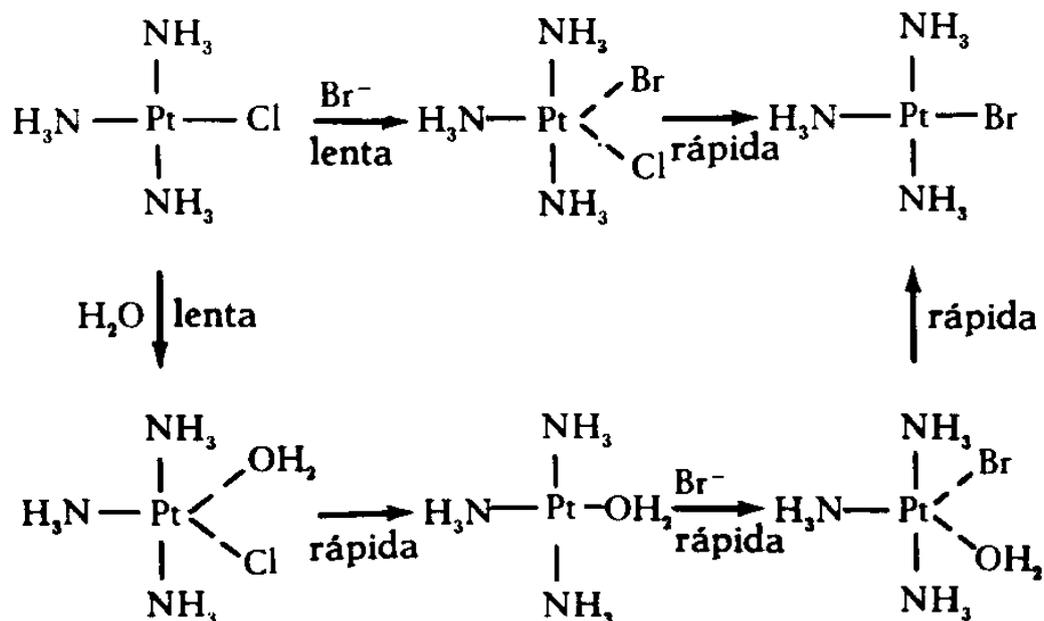
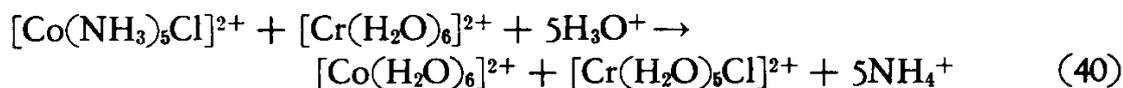


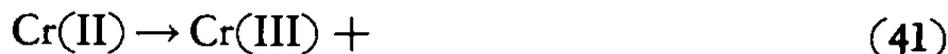
Figura 6-4 Mecanismo de la reacción (38)

6-8 Mecanismos das Reações Redox

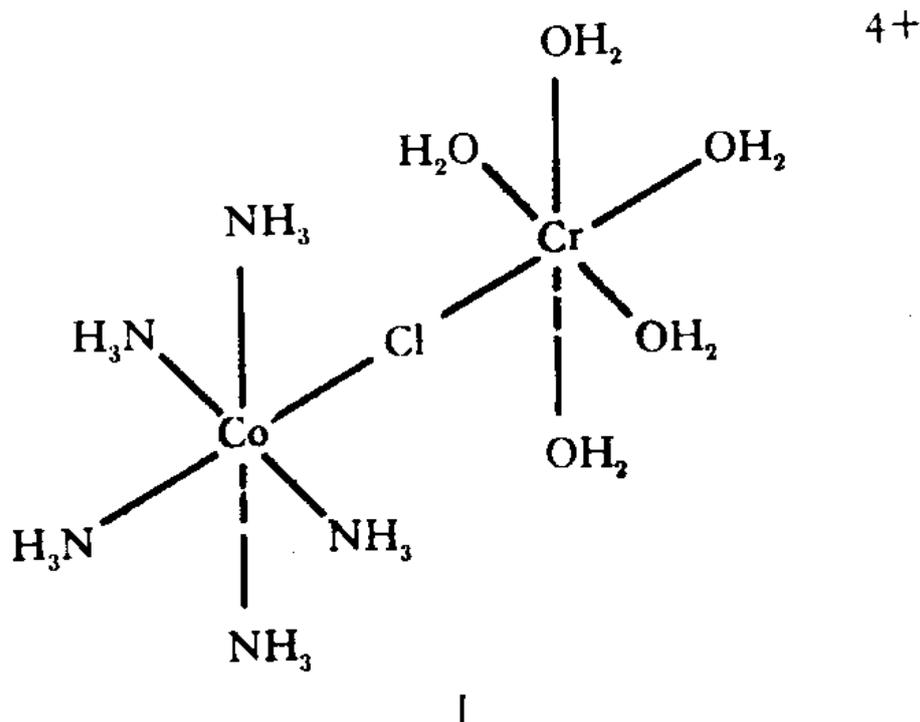
Consideremos agora a outra categoria de reações de compostos de coordenação, constituída pelas reações redox. São denominadas *reações redox* aquelas nas quais varia o estado de oxidação de alguns átomos. Na reação (40), o estado de oxidação do Co varia de 3+ a 2+ (o Co é reduzido); o estado de oxidação do cromo aumenta de 2+ a 3+ (o Cr é oxidado). Esta variação no estado de oxidação implica a transferência de um elétron do Cr(II) a Cr(III) (41), (42).



Ao propor um mecanismo para esta reação, deve-se indicar como é transferido o elétron. Neste caso, aparecem como possíveis dois passos. Em um deles, supõe-se que o elétron salta efetivamente de uma espécie a outra. Este mecanismo é denominado de *transferência eletrônica* ou de *complexo ativado da esfera exterior*. Em outro processo, supõe-se que o oxidante e o redutor são colocados em contato mútuo através de uma molécula, átomo ou íon que pode ser atravessado pelo elétron. Este mecanismo é denominado de *transferência atômica* ou de *complexo ativado com ponte*.

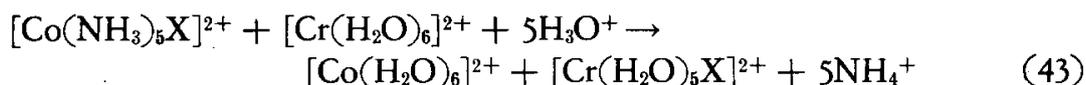


Taube e seus colaboradores realizaram experimentos muito elegantes para demonstrar a validade da etapa de transferência atômica. Uma das muitas reações estudadas foi a reação (40). Observou-se que ao reduzir o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ por meio de Cr^{2+} o derivado de Cr^{3+} obtido sempre contém um íon cloreto. Realizaram-se então estudos mais detalhados dissolvendo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ marcado com $^{36}\text{Cl}^-$ em uma solução que contém Cr^{2+} e Cl^- não marcado. Depois da redução, que ocorre muito rapidamente, examinou-se o $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ obtido, encontrando que só continha íons $^{36}\text{Cl}^-$ marcados. Isto demonstra que o complexo de cobalto constitui a única fonte de cloro que se encontra no complexo de cromo(III). Para explicar este processo foi proposto um mecanismo cujo complexo ativado contém átomos de cobalto e de cromo ligados através de um íon cloreto(I). A ponte de cloreto proporciona um bom sistema para a transferência de elétrons de um metal a outro, da mesma maneira que um fio de cobre que conecta dois

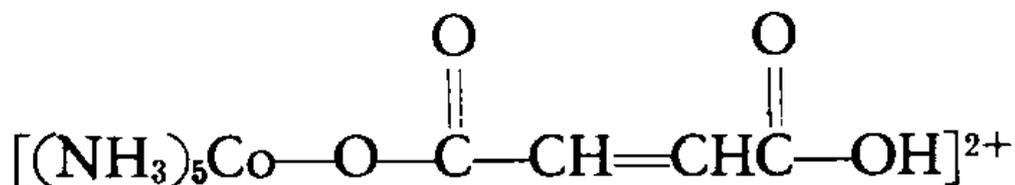


eletrodos constitui um bom sistema para a transferência de elétrons. Uma vez que um elétron foi transferido do Cr(II) ao Co(III) , o Cr(III) formado atrai o Cl^- mais intensamente que o Co(II) e como consequência o Cl^- chega a formar parte do complexo de Cr(III) . A transferência direta de um elétron do complexo de cromo ao complexo de cobalto seguida pela transferência do $^{36}\text{Cl}^-$ parece muito pouco provável. Como efeito, se o mecanismo fosse este, era esperado que o Cl^- não marcado da solução fosse incorporado ao complexo de Cr(III) com a mesma facilidade que o $^{36}\text{Cl}^-$ ligado inicialmente ao cobalto.

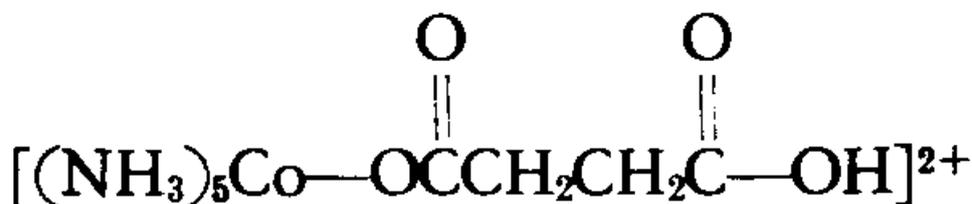
O estudo da reação (40) e similares representa uma boa escolha, porque os complexos de Co(III) e Cr(III) são inertes, mesmo que os de Cr(II) e Co(II) sejam lábeis. Portanto, a reação redox, que é rápida, termina muito antes que se comece a produzir reações de substituição nos complexos de Co(III) e Cr(III). Devido ao seu caráter lábil, o complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ pode perder rapidamente uma molécula de água para formar o composto intermediário ativado I, que contém uma ponte. Os resultados obtidos requerem um mecanismo no qual o cloreto coordenado nunca possa escapar só para a solução, porque neste caso se formariam quantidades apreciáveis de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ não marcado. O mecanismo que supõe a existência de uma ponte de $^{36}\text{Cl}^-$ entre o cromo e o cobalto durante a transferência de elétrons parece explicar muito bem os resultados experimentais.



Tem-se estudado a redução de uma série de complexos do cobalto(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ por meio de soluções de cromo(II). Com X igual a NCS^- , N_3^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, Cl^- , Br^- e SO_4^{2-} , observou-se a transferência do grupo X ao cromo (43). Estes resultados indicam que todas as reações procedem pelo mecanismo de transferência atômica. As velocidades destas reações aumentam de acordo com a seguinte ordem $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$. É provável que os íons que mais facilmente formam pontes e que fornecem a melhor etapa para os elétrons sejam também os que produzem as reações mais rápidas. É interessante observar que no complexo



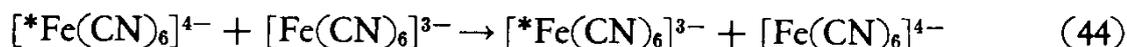
é facilmente reduzido por Cr(II), mesmo que a redução de



seja muito mais lenta. Acredita-se que a diferença é devido a que, apesar de que ambos os grupos formem ponte entre o cobalto e o cromo, a molécula orgânica que contém duplas ligações carbono e carbono é um condutor muito melhor de elétrons.

As reações redox que ocorrem por transferência de elétrons através de um grupo ponte são muito comuns. Nas reações estudadas, depois da reação redox ser produzida pela transferência do átomo que se faz de ponte. Este resultado não é necessariamente uma consequência do mecanismo, porém quando não se produz é difícil determinar se no processo há intervenção de um átomo ponte ou não. Há um certo número de reações redox que procedem

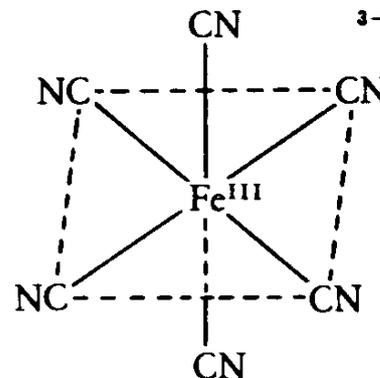
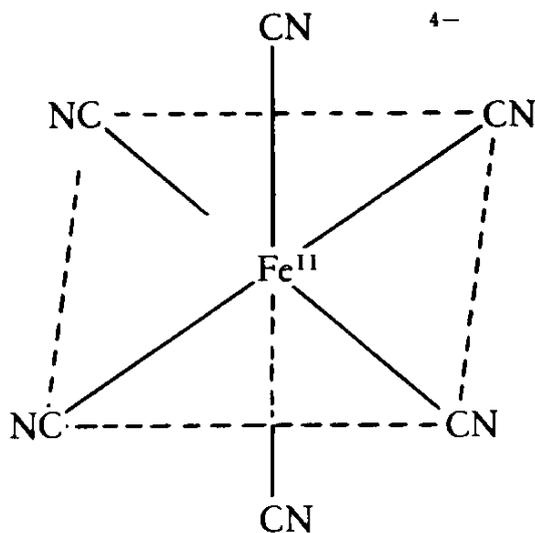
provavelmente por um mecanismo direto de transferência eletrônica. A velocidade da reação redox (44) (que na realidade não é nenhuma reação) pode ser estudada marcando qualquer dos complexos mediante um isótopo radioativo do Fe ou com ^{14}C ; esta reação é extremamente rápida.



Tanto o íon ferrocianeto como o íon ferricianeto são inertes. O $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ é um sistema d^6 de spin baixo; o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é um sistema d^5 de spin baixo; portanto as reações de perda ou troca de CN^- ou qualquer reação de substituição são todas muito lentas. A reação redox é muito rápida, este fato unido a que as reações de substituição são lentas, elimina a possibilidade de um mecanismo de transferência de elétrons através de um complexo ativado com ponte, porque a formação deste complexo ativado equivale a um processo de substituição.

Se eliminamos o processo de ponte, só sobra a transferência direta de elétrons. Por Razões teóricas, existe um requerimento crítico para este processo. O *princípio de Franck-Condon* estabelece que durante o intervalo de tempo no qual é feita uma transição eletrônica não se pode ter uma troca apreciável na disposição dos átomos. Em outros termos, os elétrons que são mais rápidos se movem muito mais depressa que os átomos, muito mais pesados que eles. consideremos agora o efeito deste princípio em um processo de transferência direta. Os grupos ligantes podem se aproximar mais do íon Fe^{3+} que do íon $\text{Fe}^{2+}(\text{II})$, que é maior. Durante a transferência de um elétron do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ não se move nenhum dos átomos Fe, C ou N. o resultado da transferência será um $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ no qual as ligações Fe-C são muito grandes e um $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ no qual as ligações Fe-C são muito curtas. Estes dois produtos terão uma energia superior a dos íons normais, nos quais as distâncias Fe-C são as que eles correspondem (é dito que elas dão ao sistema a energia mínima).

O exemplo descrito constitui um exemplo de máquina que produz o movimento perpétuo. Pegamos os íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, transferimos elétrons e obtemos os mesmos íons que possuem agora, cada um deles, uma energia maior. Um processo no qual obtém-se um ganho líquido de energia como o descrito aqui é impossível; a descrição da reação não pode estar correta. A reação só pode ocorrer se fornecermos pelo menos a mesma quantidade de energia que obtemos. É assim que antes que possa ocorrer a transferência eletrônica, as ligações Fe-C do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ devem se encurtar, as ligações Fe-C do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ devem alargar-se e para que ocorra deve-se somar energia ao sistema. Uma configuração adequada para esta reação seria aquela na qual os íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ tivessem geometrias equivalentes. Neste caso, reagentes e produtos da reação no processo de transferência de elétrons seriam equivalentes e não seria produzida energia como resultado do processo de transferência eletrônica.



II

É possível explicar as velocidades de muitas reações que ocorrem pelo mecanismo de transferência eletrônica, considerando a quantidade de energia necessária para que os reagentes e os produtos da reação se pareçam. Como os íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ já são muito parecidos é necessário apenas uma pequena quantidade de energia (a energia de ativação) para que sejam suficientemente parecidos. Por esta razão a transferência eletrônica pode ser rápida. A reação (45) é muito lenta. Os complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ não diferem grandemente em seu tamanho, pelo qual dever-se-ia esperar que a troca de elétrons entre estes dois complexos fosse rápida. No entanto, os dois complexos diferem em sua configuração eletrônica. O $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ é $t_{2g}^5 e_g^2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ é t_{2g}^6 . Por esta razão, antes que se possa produzir a transferência eletrônica, deve-se trocar os comprimentos das ligações Co-N além das configurações eletrônicas. Este é o motivo pelo qual a reação é muito lenta.



Existem outros fatores que influenciam na velocidade dos processos de transferência direta de elétrons. Quanto maior é a condutividade de seus grupos ligantes, por exemplo, mais facilmente deveria ser a produção da transferência eletrônica entre dois complexos. Supõe-se que os íons cianeto são bons condutores e efetivamente encontra-se que as reações de transferência eletrônica entre complexos cianetos parecidos, são rápidas. O mesmo se observa com os sistemas muito condutores $[\text{M}(\text{fen})_3]^{n+}$ e $[\text{M}(\text{bipi})_3]^{n+}$ em relação com $[\text{M}(\text{en})_3]^{n+}$ e $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$.