

Aula 10

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO: COR E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

META

Apresentar os aspectos que influenciam na cor e nas propriedades magnéticas dos compostos de coordenação;

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
Saber os aspectos que influenciam na cor e nas propriedades magnéticas dos compostos de coordenação;

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimentos básicos sobre compostos de coordenação;
Teoria do campo cristalino e teoria do orbital molecular;

Anne Souza

INTRODUÇÃO

Os estudos das cores e das propriedades magnéticas dos compostos de coordenação de metais do bloco *d* tem tido um papel importante no desenvolvimento de modelos para explicação da ligação metal-ligante.

A cor do complexo depende basicamente da natureza do íon metálico, do número de elétrons nos orbitais *d*, da disposição espacial dos ligantes em torno do íon metálico (por exemplo, os isômeros geométricos podem apresentar colorações diferentes) e da natureza dos ligantes.

A COR NOS COMPLEXOS

A interação da matéria com radiações eletromagnéticas (Figura 1) de comprimento de onda entre 450 e 750 nm, denominada luz visível se manifesta através das cores das substâncias. Por que motivo então, uma solução aquosa de sulfato de cobre tem cor azul esverdeada, enquanto que uma solução aquosa de permanganato de potássio é vermelho púrpura?

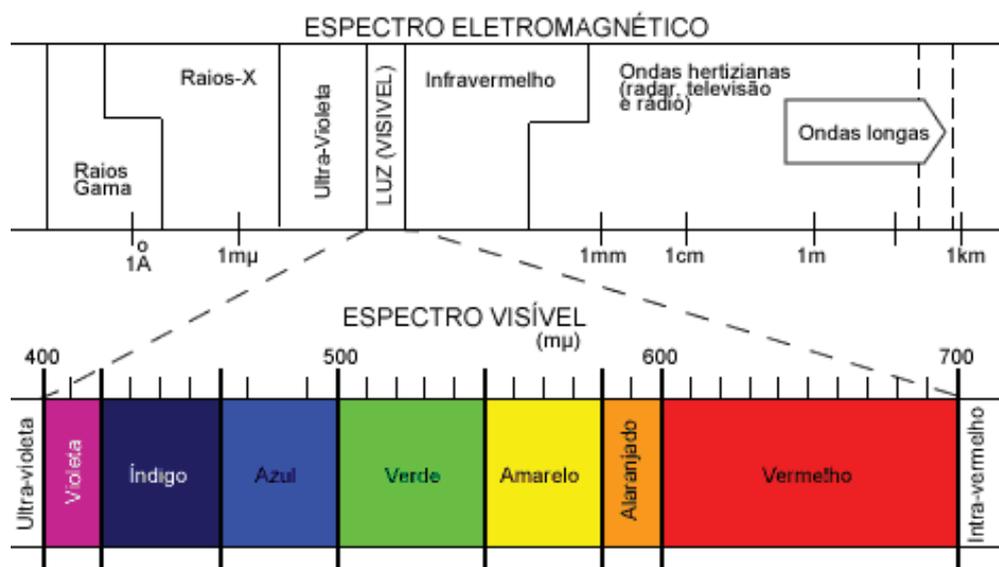


Figura 1. Espectro eletromagnético destacando a luz visível.

Quando a luz solar ou a de uma lâmpada incide sobre a solução de sulfato de cobre, radiações de todas as cores penetram no seu interior, mas praticamente apenas as radiações de comprimento de onda acima de 600 nm são absorvidas. As radiações que não são absorvidas correspondem basicamente às cores: violeta, azul, verde e amarelo, constituem somadas a coloração azul esverdeada da solução que é percebida pelos nossos olhos. A cor que uma substância exhibe corresponde, portanto, à fração da luz visível que ela não absorve. A absorção de radiações ultravioletas abaixo de 400 não é detectada pelo olho humano, e percebemos as radiações infravermelhas como calor.

A absorção de energia radiante pela matéria é um processo que envolve moléculas, átomos, íons metálicos. Para entender como isso ocorre é necessário considerar a situação inicial dessas entidades. Imagine-se para isso uma molécula diatômica: ela gira em torno de um eixo e vibra, alterando a distância entre seus átomos e, além disso, os elétrons de seus átomos estão localizados em orbitais bem definidos. Pode-se dizer que a energia total (E_t) de uma molécula é o resultado da soma das contribuições de energia eletrônica (E_{elet}) da energia vibracional (E_{vibr}) e da energia rotacional (E_{rot}):

$$E_t = E_{\text{elet}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}}$$

Quando essa molécula entra em contacto com um feixe de radiação eletromagnética ela pode adquirir energia e girar ou vibrar mais intensamente, ou ainda ter os elétrons de seus átomos transferidos para orbitais de maior energia. Em outros termos, diz-se que pela absorção de energia se pode alterar o nível de energia da molécula, em seus componentes rotacional, vibracional ou eletrônico. Obviamente tudo depende da molécula considerada e da quantidade de energia envolvida (comprimento de onda da radiação), conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1. Tipos de radiação, seus intervalos em comprimento de onda e os tipos de transição envolvidas.

Radiação		Intervalo de comprimento de onda	Transições atômicas ou moleculares envolvidas
Raios X		10^{-3} - 10 nm	Elétrons das camadas K e L
Ultravioleta		10-400 nm	Elétrons de camadas intermediárias e de valência
Luz visível	violeta	400-465 nm	Elétrons de valência
	azul	465-493 nm	
	verde	493-559 nm	
	amarelo	559-580 nm	
	laranja	580-617 nm	
	vermelho	617-750 nm	
infravermelho		750 nm-1mm	vibrações moleculares
microondas		1 mm - 1 m	rotações moleculares
ondas de rádio		1m-1000 m	-----

Quando submetemos uma molécula, um átomo, um íon à radiações eletromagnéticas, cujos comprimentos de onda variam continuamente, e registrando a fração de energia absorvida, obtém-se um espectro de absorção. Podem ser obtidos também espectros de emissão, quando se registra a emissão de energia radiante em função do comprimento de

Voltando ao assunto cores das substâncias podemos nos perguntar se o vermelho das rosas é uma propriedade intrínseca das rosas ou será devido apenas à luz que incide sobre elas?

A cor de um objeto depende tanto da luz que ilumina esse objeto quanto de suas propriedades específicas. As cores de soluções frequentemente usados nos laboratórios são o resultado principalmente de transições eletrônicas. A cor que vemos de uma solução é a sua cor complementar, e esta complementariedade está relacionada com o círculo abaixo (Figura 3), o qual mostra uma relação entre as cores primárias (vermelho, azul e verde) e as cores complementares.



Figura 3. Relação entre as cores primárias (vermelho, azul e verde) e as cores complementares.

Para entender melhor esses fatos vamos ver como as cores podem ser somadas e subtraídas (Figura 4). Subtrair cores consiste em eliminar uma ou mais das componentes da luz. Por exemplo, misturar tintas equivale a subtrair cores. Sabemos que tinta azul misturada com tinta amarela dá tinta verde. O que acontece é que os pigmentos da tinta azul absorvem na região do vermelho no espectro eletromagnético e os pigmentos da tinta amarela absorvem na região do azul do espectro eletromagnético. Sobra a componente intermediária que vemos, isto é, o verde.

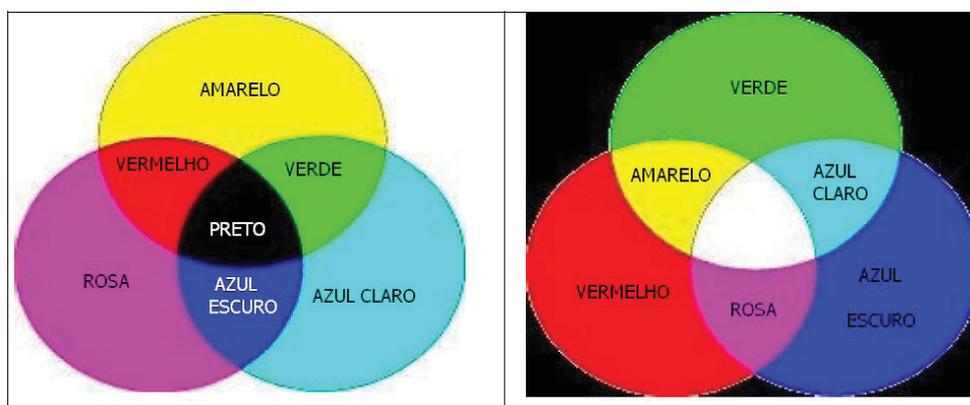


Figura 4. Relação entre as cores primárias (vermelho, azul e verde) e as cores complementares.

Os complexos de metais de transição são fascinantes pelas variedades de cores que exibem. Para um determinado metal, esta mudança de coloração também pode ser observada em função do ligante. Por exemplo, os compostos $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ e $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ possuem o mesmo metal central mas apresentam cores diferentes, respectivamente rosa e azul. O sangue, que contém um composto de coordenação de Fe(II) coordenado a hemoglobina é vermelho devido a transições eletrônicas que ocorrem entre o centro de Fe(II) e o anel porfirínico da estrutura Heme. Tanto o ferro como o cobalto são metais de transição que apresentam orbitais *d* semipreenchidos.

As cores dos compostos de coordenação geralmente são determinadas pelos átomos centrais, embora também possam ser devidas a outros cromóforos (ou pigmentos) que façam parte da sua composição.

Os cinco orbitais *d* de um íon de um metal de transição têm a mesma energia (degenerados). Entretanto, num íon complexo esta degenerescência é quebrada. Por exemplo, para uma simetria octaédrica os orbitais d_{xy} , d_{zx} e d_{yz} (t_{2g}) têm a mesma energia, mas os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (e_g) têm uma energia maior. Sendo esta diferença simbolizada *E*, um íon complexo pode absorver radiação eletromagnética de acordo com a relação:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

onde *E* é a energia usada para promover um elétron de um orbital *d* ocupado para um orbital *d* vazio, com maior energia; *h* é a constante de Planck; *c* é a velocidade da luz; ν é frequência da radiação e λ é o comprimento de onda da radiação.

O surgimento de cores nestes compostos acontece porque a diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g (10 Dq) frequentemente corresponde a energia de fótons da região do visível do espectro eletromagnético. Ou seja, quando λ corresponder a um comprimento de onda de luz visível (entre 700 nm e 400 nm), o íon absorverá luz e apresentará uma cor. Por exemplo, quando uma substância absorver a parte vermelha da luz branca, a substância apresentará uma cor ciano (verde + azul).

As energias dessas transições eletrônicas não são iguais, ou seja, os valores de 10 Dq variam em função de diversos fatores associados a natureza e a outros fatores relacionados as ligações entre o átomo central e os ligantes. Este fato, além de ser um dos determinantes para geração de cores ou tonalidades, tem possibilitado o desenvolvimento de técnicas analíticas com variadas aplicações práticas.

FATORES QUE AFETAM O VALORE DE 10 DQ

A separação dos dois conjuntos de orbitais de energias diferentes nos complexos é chamada de parâmetro do desdobramento do campo cristalino

($10 Dq$ ou Δ). Existe uma série de fatores que influenciam no valor de $10 Dq$. A energia correspondente a este parâmetro (a energia de estabilização do campo cristalino, EECC) varia de composto para composto. É provável que você tenha percebido que a natureza do ligante e a geometria do campo cristalino influem sobre a energia desse parâmetro. Mas além destes fatores, o número de oxidação do átomo central e o número quântico principal (n) do orbital d do nível de valência desse átomo também afetam o valor de $10 Dq$.

As razões para os efeitos desses fatores serão discutidas nos itens a seguir:

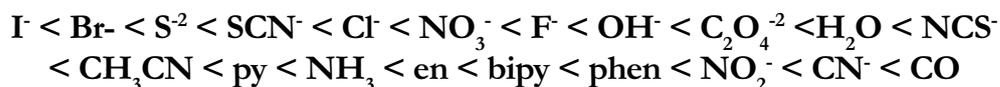
a) Efeito da simetria de campo cristalino:

Quanto maior o número de ligantes, mais forte é o campo, pois o valor de $10 Dq$ depende do número de ligantes e de seu arranjo em torno do átomo metálico. Assim, um complexo octaédrico terá sempre um campo mais forte do que um tetraédrico formado pelas mesmas espécies de ligantes e metais. Os compostos tetraédricos são geralmente de campo fraco.

Isto ocorre pelo fato dos ligantes ficarem mais próximos dos orbitais d no primeiro caso (octaédrica) do que no segundo (tetraédrica) e também pela presença de mais ligantes interagindo de forma mais direta com menos orbitais do átomo central.

b) Efeito da natureza do ligante:

O parâmetro de desdobramento do campo ligante varia de acordo com a natureza do ligante. Verificou-se que determinados ligantes provocam um maior desdobramento de campo do que outros, ou seja, aumenta a energia da transição e a luz absorvida terá um comprimento de onda menor, resultando em diferentes cores para os respectivos complexos. Dados experimentais evidenciaram que independente da identidade do íon metálico a mesma ordem é seguida. Ryutarô Tsuchida propôs organizar os ligantes em ordem crescente de energia das transições a qual chamou de série espectroquímica:



Como se pode observar, o desdobramento provocado, por exemplo, pelo ligante CN^- é muito maior do que o provocado pelos íons haleto, onde as transições são de baixa energia. A teoria do campo cristalino por considerar que a natureza da interação metal-ligante é de natureza puramente eletrostática não consegue explicar a série espectroquímica, que é explicada pela teoria do orbital molecular.

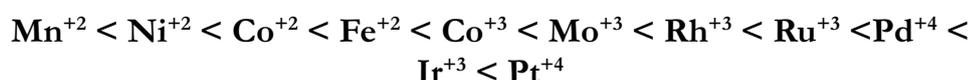
c) Efeito da carga do íon central:

Quanto maior for o número de oxidação do metal maior o valor de $10 Dq$. Isso acontece porque uma carga positiva elevada no íon metálico fará com que ele atraia fortemente os ligantes aniônicos ou polares, aumentando

a interação eletrostática entre eles e os elétrons nos orbitais *d*. Essa variação também reflete o tamanho menor dos íons de maior carga e, conseqüentemente as menores distâncias metal-ligante resultando em energias de interação mais fortes. Para os metais de transição da primeira série, os valores de Δ_o para um metal com número de oxidação +3 são, aproximadamente, 50% maiores do que para um metal com número de oxidação +2.

d) Efeito da identidade do metal:

O valor do desdobramento do campo aumenta significativamente à medida que se desce num mesmo grupo da tabela periódica. Isso ocorre devido ao tamanho maior dos átomos dos orbitais 4*d* e 5*d* em relação aos orbitais 3*d*, o que aumenta a interação com os ligantes. Por isso, a maioria dos complexos do 2º e 3º períodos é de campo forte. A força do campo ligante tem sua ordem crescente de energia (aproximadamente) apresentada abaixo:



O aumento de $10 Dq$ como o valor de *n* pode ser explicado pela distância entre os elétrons *d* que, num sistema (n+1)*d* é maior do que num sistema *nd*, permitindo acomodações eletrônicas mais fáceis no primeiro tipo de sistema do que no segundo. Essa possibilidade faz com que os complexos octaédricos de elementos cujos elétrons *d* de valência estejam em 4*d* ou 5*d* sejam, quase sempre, de spin baixo.

MAGNETISMO DOS COMPLEXOS

A distinção experimental entre complexos de spin alto e spin baixo está baseada nas suas propriedades magnéticas. Os complexos são classificados como diamagnéticos se eles são repelidos por um campo magnético e como paramagnéticos se eles são atraídos por um campo magnético.

Em um átomo ou íon livre, ambos os momentos angulares orbital e de spin dão origem a um momento magnético e contribuem para o paramagnetismo. Quando um átomo ou íon é parte de um complexo, qualquer momento angular orbital pode ser eliminado (ou suprimido) como resultado das interações dos elétrons com o seu ambiente não esférico. Entretanto, o momento angular de spin dos elétrons continua existindo, e dá origem ao paramagnetismo de spin, que é característico de muitos complexos de metal *d*.

O valor do momento magnético de um complexo *d* pode normalmente ser interpretado em termos do número de elétrons desemparelhados que ele contém e, conseqüentemente, a medida pode ser usada para distinguir entre complexos de spin alto e de spin baixo.

Por exemplo, o complexo d_6 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ não tem elétrons desemparelhados, e desta forma deve apresentar momento magnético nulo e ser de spin baixo. Já

o complexo d_6 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ tem quatro elétrons desemparelhados, e desta forma tem momento magnético não nulo e é de spin alto.

CONCLUSÃO

A cor do complexo depende, dentre outros fatores, da natureza do íon metálico, do número de elétrons nos orbitais d , da disposição espacial dos ligantes em torno do íon metálico (por exemplo, os isômeros geométricos podem apresentar colorações diferentes) e da natureza dos ligantes.

Medidas magnéticas podem ser usadas para determinar o número de elétrons desemparelhados em um complexo e, conseqüentemente identificar sua configuração no estado fundamental.



RESUMO

Num complexo, formado por um metal do bloco d com vários ligantes, os níveis dos orbitais d não se encontram todos na mesma energia, devido ao efeito que exercem esses ligantes. Portanto, existem alguns níveis com mais energia e outros com menos energia. Quando irradiado com radiação eletromagnética de frequência adequada, esta é absorvida, provocando a transferência de um elétron de um nível de energia mais baixo para um nível de energia mais alto. Dependendo da diferença de energia existente entre os dois níveis, que depende do tipo de complexo, absorverá uma frequência ou outra, e portanto será observado uma cor ou outra.

A cor do complexo depende basicamente da natureza do íon metálico, do número de elétrons nos orbitais d , da disposição espacial dos ligantes em torno do íon metálico (por exemplo, os isômeros geométricos podem apresentar colorações diferentes) e da natureza dos ligantes.

Medidas magnéticas podem ser usadas para determinar o número de elétrons desemparelhados em um complexo e, conseqüentemente identificar sua configuração no estado fundamental.



PRÓXIMA AULA

Aula prática: determinação da energia de estabilização do campo cristalino.



AUTOAVALIAÇÃO

1. Por que os compostos contendo metais de transição são, na sua maioria, coloridos?
2. Como ocorre a separação energética entre os orbitais d , quando um íon metálico é submetido a um campo ligante octaédrico?
3. Como ocorre a separação energética entre os orbitais d , quando um íon metálico é submetido a um campo ligante tetraédrico?
4. Qual o nome dado a diferença de energia observada entre os orbitais d , quando um íon metálico é submetido a um campo octaédrico?
5. A energia da radiação eletromagnética aumenta ou diminui com a diminuição do seu comprimento de onda?
6. Dois compostos de coordenação (A e B) contendo íons de metais de transição apresentam as colorações violeta (composto A) e amarela (composto B).
 - (a) Utilizando a Tabela 2, prediga o comprimento de onda em que os compostos absorvem radiação eletromagnética.
 - (b) Como pode ser explicada a absorção das radiações obtidas no item (a) pelos compostos A e B.
 - (c) Qual dos dois compostos apresenta a maior diferença de energia entre os orbitais d ?
7. O que é a série espectroquímica?
8. Quais fatores afetam os valores de $10Dq$?
9. Defina complexos diamagnéticos e paramagnéticos?
10. Explique como surge as propriedades magnéticas de complexos e metais d .

REFERÊNCIAS

- BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination Chemistry**, Editorial Reverté, 1978.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. 4ª. Ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.
- VOGEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4a. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.