



UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDOS ESTRUTURAIS DE COMPOSTOS
NITROGENADOS DE COBRE(II) HEXACOORDENADO

KAMAL TEBCHERANI

TESE DE MESTRADO

Orientador: Dr. LESLIE GRAHAM HULETT

CAMPINAS

1978

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Leslie Graham Hulett, pela prestimosa e segura orientação permanentemente prestada.

À Unicamp, pela cordial acolhida.

À Finep, mantenedora dos trabalhos de Pesquisa.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela rara oportunidade e apoio financeiro proporcionados.

À Capes, pela ajuda de custo oferecida.

Aos Drs. Giuseppe Cilento e Aécio Pereira Chagas, esclarecidos Diretores do Instituto de Química.

À Ana Rosa Padilha, pelo atento e paciente trabalho datilográfico desta tese.

Ao Dr. Oswaldo Sala, da U.S.P., pela gentileza da permissão de uso do aparelho Raman.

Ao Dr. G.C. Percy, da Universidade de Cape Town, A. Sul, pela contribuição na análise elementar.

Aos Drs. Professores e aos Colegas, pelo apoio cultural e moral a nós prestado.

Aos Funcionários em geral, solícitos colaboradores.

Ao Dr. Jayr de Paiva Campello, como homenagem póstuma.

À Marisete.

Aos Sérgio, Renato e
minha Mãe.

RESUMO

Obtivemos espectros infravermelho e Raman (650-150 cm^{-1}) dos complexos $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Cu}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$. A comparação desses espectros com os equivalentes de zinco(II) e de níquel(II), para os quais existe um trabalho de deslocamento de bandas pelas trocas dos cátions metálicos por isótopos adequados⁽⁶⁰⁾, favoreceu a assinalação de bandas de estiramento Cu-N e de ligantes nos citados espectros.

Com essa orientação, designamos como sendo $\nu_{\text{Cu-N}}$ as bandas a 347 cm^{-1} e 271 cm^{-1} no íon $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$; a 295 cm^{-1} , 284 cm^{-1} e 264 cm^{-1} (ou 240 cm^{-1}) no íon $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$. A atribuição para o cátion $[\text{Cu}(\text{bipy})_3]^{2+}$ tornou-se mais difícil, pela pouca correspondência com os espectros de comparação (de zinco(II) e de níquel(II)).

Por outro lado, confrontando os espectros de Cu(II) entre si, pudemos notar que os mesmos refletiam o grau de rigidez relativa dos ligantes; tanto que o complexo com etilenodiamina apresentou espectros mais simples, que favoreceram atribuir a esse complexo uma simetria D_3 (e conseqüente aceitação de um efeito Jahn-Teller dinâmico); os espectros do complexo com 1,10-fenantrolina permitem admitir uma simetria entre D_3 e C_2 , determinada pela rigidez do ligante (que atenua o efeito distorsivo); por último, os espectros do complexo com 2,2'-bipiridina apresentam-se mais complicados que os outros acima citados, levando-nos à conclusão de uma simetria muito baixa (presumivelmente C_1).

Os nossos resultados corresponderam bem aos dados cristalográficos encontrados na literatura e puseram de manifesto a reconhecida "plasticidade" do íon Cu(II) como conseqüência do seu estado fundamental duplamente degenerado.

SUMMARY

Infrared and Raman spectra ($650-150\text{ cm}^{-1}$) have been obtained for the complexes $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Cu}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$. A comparison of these spectra with the spectra of the corresponding nickel(II) and zinc(II) complexes, for which previous assignments based on isotropic studies have been made, enabled an assignment of the Cu-N stretching frequencies to be made.

Thus, bands at 347 cm^{-1} and 271 cm^{-1} were assigned to $\nu\text{Cu-N}$ for the cation $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$, and bands at 295 cm^{-1} , 284 cm^{-1} and 264 cm^{-1} (or 240 cm^{-1}) for the $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ ion. The assignment of the $\nu\text{Cu-N}$ bands for the $[\text{Cu}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ion were more difficult owing to the poor correspondence with the related Ni(II) and Zn(II) spectra.

It was noted that a relationship exists between the rigidity of the ligand and the complexity of the spectra for the Cu(II) complexes. Thus the complex with en has simple spectra readily attributed to D_3 symmetry (a consequence of dynamic Jahn-Teller distortion); the spectra of the complex with phen suggest a symmetry between D_3 and C_2 , reflecting increased rigidity of the ligand; and the spectra of the bipy complex is more complicated suggesting a very low symmetry (probably C_1).

Our results correspond well with the reported crystallographic data and show the established "plasticity" of the Cu(II) ion in its doubly degenerate ground state.

ÍNDICE

	Pág.
I - INTRODUÇÃO	1
1. Considerações Gerais	1
2. O Teorema de Jahn-Teller	9
3. Referências Estruturais	16
4. Considerações de Ordem Vibracional	20
5. Os Ligantes	22
a) Etilenodiamina (en)	22
b) 2,2'-Bipiridina (bipy)	24
c) 1,10-Fenantrolina (phen)	26
6. Os Elementos de Relação	27
a) Zinco	27
b) Níquel	28
II - OBJETIVOS	31
III - PARTE EXPERIMENTAL	33
1. Origem dos Reagentes	33
2. Produção e Análise dos Complexos	34
3. Espectroscopia	38
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
1. Resultados	40
2. Considerações Gerais	42
3. Assinalação de Frequências dos Complexos	49
a) $[M(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$	49
b) $[M(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$	54
c) $[M(\text{en})_3]\text{SO}_4$	57
4. Comentários Sobre Distorções	63
V - CONCLUSÃO	68
VI - REFERÊNCIAS	70

	Pág.
VII - APÊNDICES	76
Apêndice 1 - Exemplos de Cálculos de Modos Normais de Vibração	76
1. Simetria O_h	76
2. Simetria D_3	80
3. Simetria C_2	82
4. Tabela de Caracteres de O_h , D_3 e C_2	84
Apêndice 2 - Considerações a Respeito do Ligante 2,2'-Bipiridilamina na Complexação com Ni(II), Cu(II) e Zn(II)	85
Apêndice 3 - Espectros Infravermelho e Raman dos complexos estudados	87

I. INTRODUÇÃO

1. Considerações Gerais

O cobre é o nono elemento da primeira série de transição, sendo importante não só pelas diversas aplicações proporcionadas pelas suas excepcionais características metálicas, tanto como metal puro como em "ligas", mas também em função das peculiaridades de seus inúmeros compostos.

É do interesse do nosso trabalho o conhecimento de algumas particularidades deste elemento, notadamente como íon em seus complexos.

Tendo o cobre número atômico 29, a distribuição dos elétrons no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. Esta disposição com o subnível 3d completo e o subnível 4s com apenas um elétron, assemelha-o aos metais "alcalinos"; apesar disso, em suas combinações ele se comporta como os elementos de transição, a não ser na estequiometria do estado de oxidação formal +1, quando pode ter alguma coisa em comum com os "alcalinos". Entretanto, ainda neste caso, dado que seu primeiro potencial de ionização é mais alto que o dos metais "alcalinos", deve-se admitir alguma participação dos orbitais "d" cheios nas ligações químicas. Por outro lado, o caráter metal de transição, em parte pode ser relacionado com o segundo e o terceiro potenciais de ionização, menores que os correspondentes aos metais "alcalinos", conforme se observa na Tabela

1 (1) abaixo:

Tabela 1

ELEMENTO	POTÊNCIAS DE IONIZAÇÃO (e V)		
	1º	2º	3º
Cobre	7,92	20,29	36,83
Sódio	5,138	47,29	-
Potássio	4,339	31,81	-

Em suas combinações o cobre pode apresentar números de oxidação I (d^{10}), II (d^9) e III (d^8), dos quais os dois primeiros são os mais comuns, ao passo que o Cu(II) é o mais estável e importante. Ressalve-se, contudo, que as estabilidades relativas em solução dependem muito da natureza dos ânions ou ligantes presentes, podendo ainda variar com o tipo de solvente; nos cristais pode ser assinalada a influência dos átomos vizinhos.

Com respeito aos seus complexos, o íon Cu(II)-cúprico - se comporta como metal de transição típico, quando predominam as coordenações quatro, cinco e seis. Já foram caracterizadas várias estereoquímicas diferentes (2), das quais e a título ilustrativo, damos exemplos na Tabela 2 (3) e nos gráficos a seguir, com especial ênfase à esfera de coordenação do íon metálico.

A grande maioria dos complexos de cobre(II) dá razão a estados fundamentais orbitalmente não degenerados, devido às distorções estabilizadoras que serão relatadas adiante. Nestas condições, o estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ corresponde às estereoquímicas octaédrica (tetragonal e

Tabela 2 - Estereoquímicas estabelecidas para os complexos de Cu(II).

ESTEREOQUÍMICA	EXEMPLOS	DISTÂNCIAS DAS LIGAÇÕES COBRE-LIGANTE (Å)	OBSERVAÇÕES	REF.
A) Complexos centrossimétricos				
Octaédrica - Oh	$K_2PbCu(NO_2)_6$	N-2,11	Estritamente Th Jahn-Teller dinâmico	4
Octaédrica	$Cu(NH_3)_4(SCN)_2$	N-2,08; S-3,00	-	5
tetragonalmente alongada	$Cu(NH_3)_4(NO_2)_2$ $Cu(H_2O)_4(HCO_2)_2$	N-1,99; N'-2,65 O-2,00; O'-2,36	Nitro-coordenação Ponte formato	6 7
Quadrada coplanar	$Cu(PyNO)_4(BF_4)_2$	O-1,91, 1,93	Átomo axialmente mais próximo: F-3,34	8
D_4h	$CaCuSi_4O_{10}$	O-1,91	Átomo axialmente mais próximo: 7,56	9
Octaédrica.	$CsCuCl_3$	$Cl_2Cl_2Cl_2$ Cl-2,28; Cl'-2,35	Ponte cloreto	10
rômbica	$Cu(H_2O)_6(ClO_4)_2$	$O_2O_2O_2O_2$ O-2,29; O'-2,26; O''-2,28	-	11
alongada	$Ba_2Cu(HCO_2)_6 \cdot 4H_2O$	$O_2O_2O_2O_2$ O-1,97; O'-2,02; O''-2,18	-	12
D_4h	$Cu(NH_3)_2Br_2$ Cu en Cl_2	N_2Br_2 N-1,93; Br-2,54; Br''-3,08 N_2Cl_2 N-2,02-2,03; Cl-2,30; Cl'-2,90	Ponte brometo Ponte cloreto	13 14
Quadrada coplanar	$Cu(en)_2(BF_4)_2$	N-2,02-2,03; F-2,56	-	15
rômbica	$Cu(3-Me\ acac)_2$ $Cu(salim)_2$ $Cu(Et_2N\ N'al)_2$	O-1,907 O-1,91; N-1,90 O-1,91; N-2,03	- - -	16 17 18

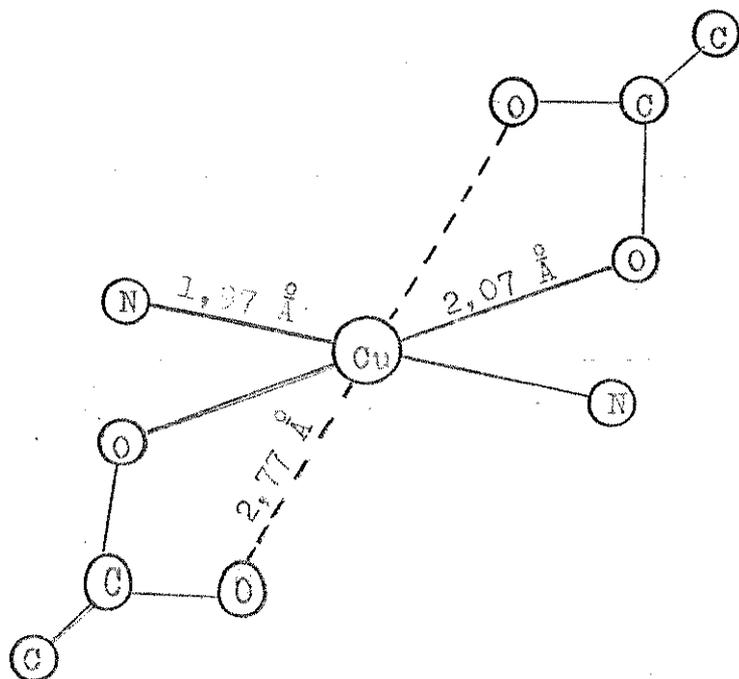
Tabela 2 - Continuação...

ESTEREOQUÍMICA	EXEMPLOS	DISTÂNCIAS DAS LIGAÇÕES COBRE-LIGANTE (Å)	OBSERVAÇÕES	REF.
Rômbica	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	N-1,97; O-2,07; O'-2,77	O'-40° do eixo Z	19
semi-alongada	$\text{Cu bipy}(\text{ONO})_2$	N-1,98; O-1,99; O'-2,48	O'-37° do eixo Z	20
Octaédrica	K_2CuF_4	F-1,95; F'-2,08	Ponte fluoreto	22
tetragonal	Ba_2CuF_6	F-1,85; F'-2,08	-	23
comprimida	$\text{Cu dien}_2(\text{NO}_3)_2$	N-2,01; N'-2,22	Simetria molecular C_2	24
Rômbica comprimida	$\text{Cu}(\text{metoxiacetato})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2\text{O}^1\text{O}^{\text{II}}\text{O}-1,93$; O'-2,13; O''-2,15	-	25
B) Complexos não centroisoméricos				
Tetraedro	CsCuCl_4	Cl-2,22	Simetria D_{4h}	26
comprimido	$\text{Cu}(\text{t-butil-salim})_2$	O-1,90; N-1,98	-	27
Bipirâmide	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \text{Ag}(\text{SCN})_3$	N-2,00; N'-1,92	Regular	28
trigonal	$ \text{Cu bipy}_2\text{I} $	-	Distorcida	29
	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6 \text{CuCl}_5$	Cl-2,296; Cl'-2,391	-	30
Pirâmide de base	$ \text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O} \text{SO}_4$	N-2,034; O-2,34; O'-3,48	Cu fora do plano N_4	31
quadrada	$ \text{Cu}(1,3\text{pn})_2\text{H}_2\text{O} \text{SO}_4$	N-2,00; O-2,54	Cu fora do plano N_4	32
C_2v	$\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{Quin}$	O-1,95; N-2,36	Cu fora do plano O_4	33
	$\text{Cu}(\text{PyNO})_2(\text{NO}_3)_2$	O-1,96; O'-2,44	Dímero	34
Octaédrica	$\text{Cu en}_3\text{SO}_4$	N-2,17	Jahn-Teller dinâmico	35
trigonal	$\text{Cu}(\text{ompa})_3(\text{ClO}_4)_3$	O-2,065	Jahn-Teller dinâmico	36

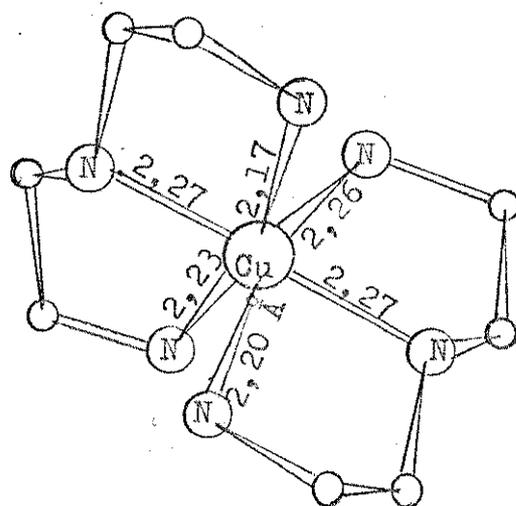
Tabela 2 - Continuação...

ESTEREOQUÍMICA	EXEMPLOS	DISTÂNCIAS DAS LIGAÇÕES COBRE-LIGANTE (Å)	OBSERVAÇÕES	REF.
Octaéd. cis-distorcida	Cu bipy ₂ (ONO) NO ₃	-	Jahn-Teller dinâmico	37
Rômbica	Cu dien ₂ Br ₂ H ₂ O	N-2,07; N'-2,40	-	38
tetragonal	CuH ₂ edta.H ₂ O	-	-	39
restrita	Cu(h facac) ₂ bipy	N-1,976; O-1,93; O'-2,296	Simétrica molecular C ₂	40
Coordenação oito	CaCu(CH ₃ CO ₂) ₄ .6H ₂ O	O-1,97; O'-2,97	Simetria molecular S ₄	41

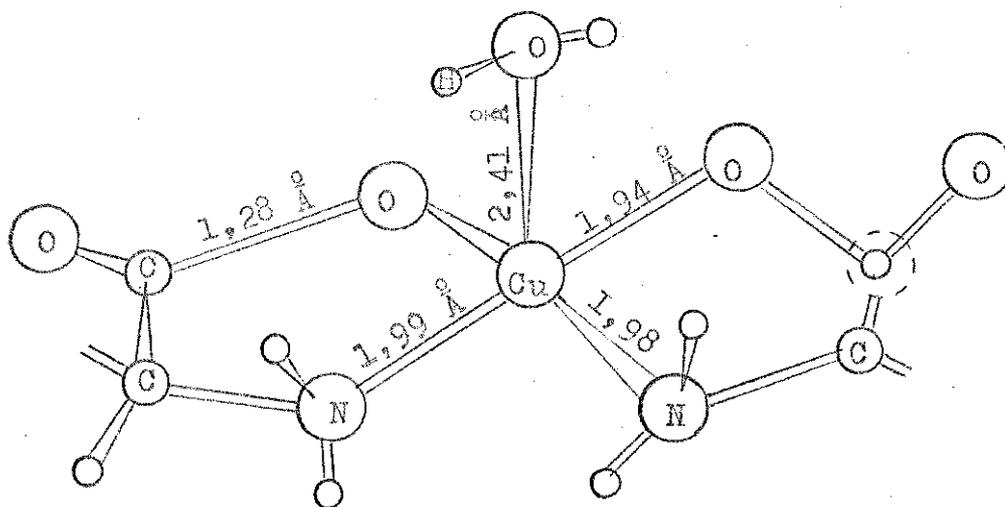
Exemplos de complexos mononucleares do íon Cu(II).



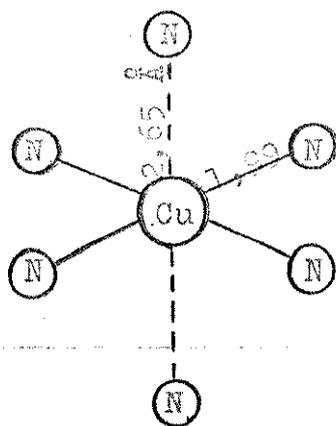
I - $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2$



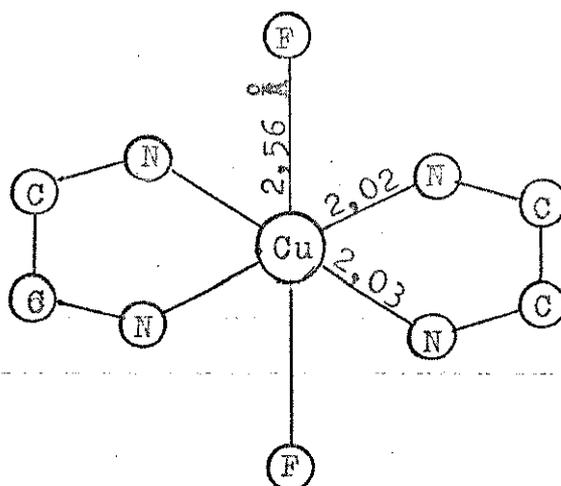
II - $[\text{Cu}(\text{dien})_2]^{2+}$



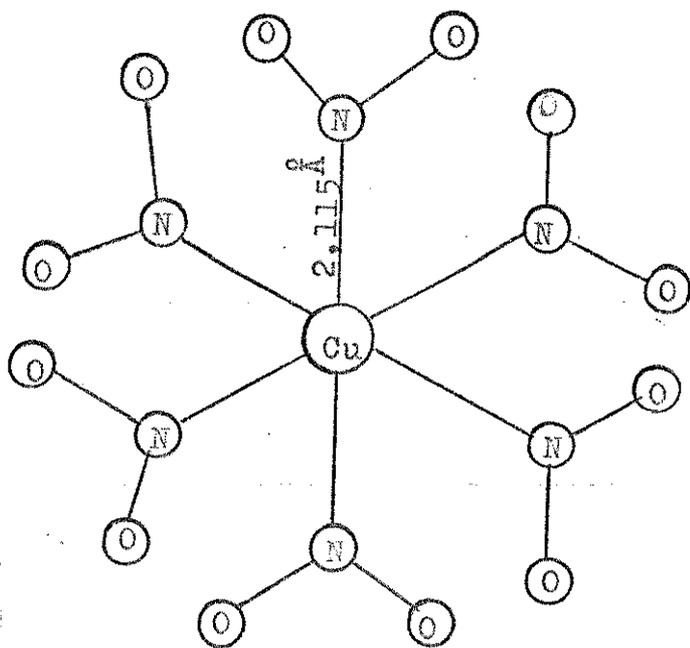
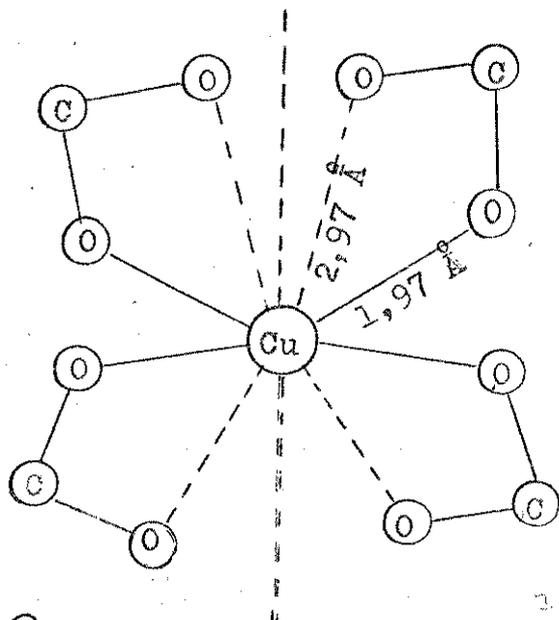
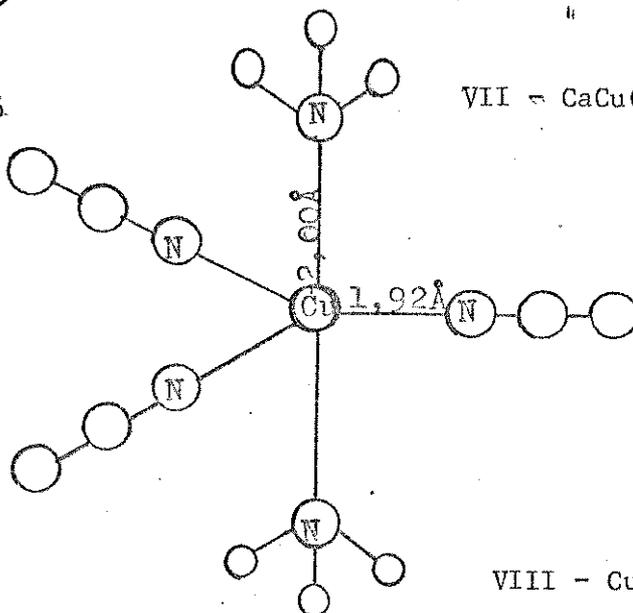
III - $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{CuN}_2\text{O}_4$



V - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$



IV - $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{BF}_4)_2$

VI - $K_2PbCu(NO_2)_6$ VII - $CaCu(CH_3CO_2)_4 \cdot 6H_2O$ VIII - $Cu(NH_3)_2Ag(SCN)_3$

rômbicamente alongada), quadrado-planar e pirâmide de base quadrada; d_{z^2} é das esterequímicas octaédrica (tetragonal e rômbicamente comprimida), octaédrica cis-distorcida e bi-pirâmide trigonal; $(d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1$ ou $(d_{z^2})^1 (d_{x^2-y^2})^2$ são estados fundamentais que podem corresponder à esterequímica octaédrica; d_{xy} pertence à tetraédrica comprimida; $(d_{xz})^2 (d_{yz})^1$ ou $(d_{xz})^1 (d_{yz})^2$ é das esterequímicas trigonal e tetraédrica alongada, etc... O diagrama abaixo (Figura 1) ilustra os estados fundamentais de algumas estereo

químicas; trata-se do desdobramento dos níveis de energia de um elétron do íon cobre(II) no campo cristalino de simetria axial, onde as simetrias quadrado-planar e axial, podem ser consideradas extremos da distorção tetragonal⁽⁴⁶⁾;

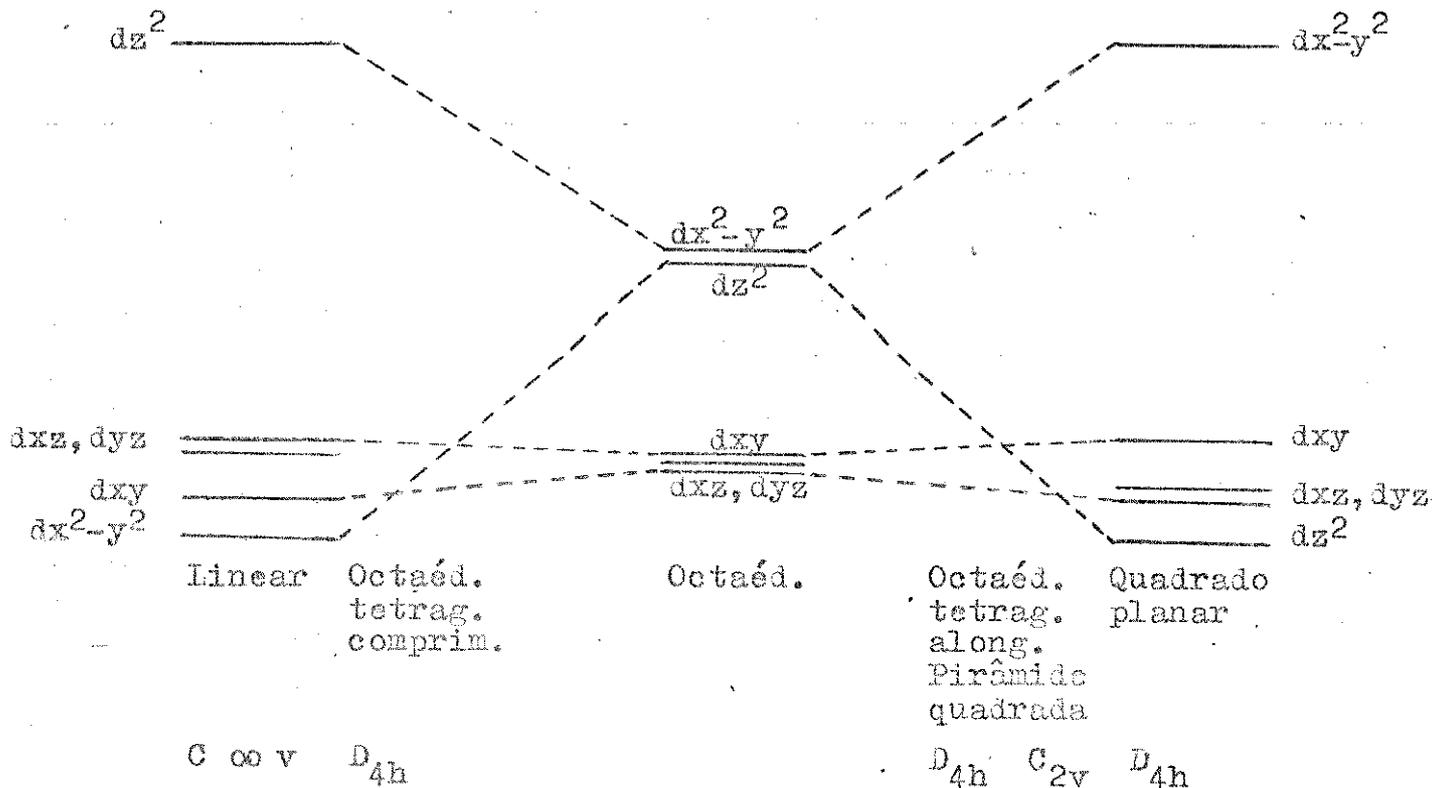


Figura 1

Os exemplos anteriormente dados ilustram bem a versatilidade do íon cobre(II) na formação de complexos, sendo que a diversidade de estruturas em grande parte pode ser atribuída aos efeitos de distorções relacionadas com a existência dos orbitais e_g de três elétrons.

J. Gazo e auxiliares⁽⁴⁴⁾ utilizam o termo "plasticidade" para descrever um caso especial dos complexos não rígidos, causada pela disposição da camada eletrônica do átomo

central. A esfera de coordenação dos complexos octaédricos de Cu(II), em contraste com muitos átomos centrais, demonstra claramente algumas pronunciadas propriedades de plasticidade (não rigidez), no sentido de que ela pode ter não uma, mas diversas configurações estáveis que diferem, como foi visto em alguns dos exemplos anteriores, nas distâncias metal-ligante e na disposição dos ligantes ao redor do átomo central. Essas propriedades de plasticidade são atribuídas a efeitos Jahn-Teller ou pseudo Jahn-Teller, com a existência dos termos eletrônicos degenerados e pseudo-degenerados. Por outro lado, as propriedades de plasticidade da esfera de coordenação do íon cobre(II), associadas às de estabilização do retículo cristalino, são responsáveis pelos chamados complexos isômeros de distorção do íon cúprico.

2. O Teorema de Jahn-Teller

Este teorema⁽⁴⁵⁾ estabelece que, para uma molécula não linear que se encontre em um estado eletronicamente degenerado, devem ocorrer distorções para eliminar a degenerescência e baixar a energia. É o que ocorre, por exemplo, nos complexos do íon cobre(II) em um campo octaédrico, onde o estado eletrônico básico é duplamente degenerado, uma vez que os orbitais e_g podem possuir duas configurações diferentes $(d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1$ e $(d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^1$.

Uma visualização física qualitativa destas distribuições admite que, no primeiro caso, estando o orbital d_{z^2} completamente preenchido e o orbital $d_{x^2-y^2}$ apenas parcial-

mente preenchido, o núcleo fica menos protegido ao longo dos eixos x e y e mais protegido ao longo do eixo z; e uma vez que se convencionou que as interações com os ligantes se dão em relação a estes três eixos, a consequência é uma menor atração entre o íon metálico e os ligantes no eixo z que nos eixos x e y; portanto, resultará uma molécula tetragonalmente alongada. Contrariamente, no segundo caso, quando o elétron solitário se encontra no orbital d_{z^2} , a interação com os ligantes é maior nele, notando-se uma distorção tetragonalmente achatada, ou seja, um composto axialmente comprimido.

Na teoria não existem fatos que indiquem qual destas distorções leva a uma estabilidade maior do complexo, nem que permitam predizer a natureza ou a extensão da distorção. Entretanto, de um lado se pode dizer que o afastamento dos orbitais superiores (e_g) deverá ser maior que o dos orbitais mais baixos (t_{2g}) e que ambos são pequenos em relação a $10Dq$ (Δ_0); por outro lado, a forma axialmente alongada aparenta ser a mais estável se for levada em conta a frequência com que aparece.

De outra forma, a teoria considera a distorção em complexos com seis ligantes equivalentes mas, à primeira vista, não trata de casos de ligantes não equivalentes e que poderiam não dar estados fundamentais degenerados. Para este caso, uma explicação⁽³⁾ é dada com o fato de que, em um campo octaédrico, as distâncias entre o íon metálico e os ligantes não equivalentes seriam arranjados de maneira que as posições mais altas da série espectroquímica fossem contrabalançadas por ligações mais longas, dando como resultado uma

simetria molecular irregular porém uma simetria eletrônica "efetiva" regular. Então, também neste caso seria requerida uma distorção para remover a degenerescência.

Em certos casos, como acontece com o composto $K_2PbCu(NO_2)_6$ ⁽⁴⁾, o cromóforo regular parece conflitar com as predições do teorema de Jahn-Teller. Hoje é aceito que o esqueleto nuclear do cromóforo sofre uma distorção dinâmica ⁽⁴⁶⁾. A princípio não havia muita certeza se a distorção envolve uma modificação dinâmica verdadeira ou uma mera pseudo-rotação ⁽⁴⁷⁾. Trabalhos posteriores, como o realizado por David L. Cullen e E.C. Lingafelter ⁽⁴⁸⁾ em tris(etilenodiamina) cobre(II), usando dados de difração de raios X tridimensionais e parâmetros térmicos anisotrópicos, confirmam a existência de Jahn-Teller dinâmico, pois que a simetria encontrada no caso estudado é mais elevada que a permitida pelo efeito Jahn-Teller. O complexo deve oscilar entre três distorções tetragonais equivalentes tal que, em determinado tempo, a estrutura aparenta ser regular.

M. Noak e G. Gordon ⁽⁴⁹⁾, pesquisando em complexos bipyridínicos de cobre(II) concluem que, nas soluções aquosas de complexos cúpricos, não é possível obter pelos métodos de ressonância magnética, mais dados que os do limite de velocidade da mudança de água por outro solvente, o que foi atribuído ao efeito Jahn-Teller dinâmico.

Por sua vez, R.G. Pearson ⁽⁵⁰⁾, face aos inúmeros trabalhos existentes, agrupa os efeitos Jahn-Teller em duas categorias. A primeira resulta de camadas incompletas de orbitais degenerados, incluindo o efeito Jahn-Teller de primei

ra ordem e o pseudo-efeito Jahn-Teller. A segunda resulta de orbitais moleculares cheios e que são próximos em energia, constituindo o efeito Jahn-Teller de segunda ordem. As duas categorias têm bases físicas muito diferentes e, como resultado, as distorções geométricas pela primeira são muito menores e normalmente levam somente a um efeito dinâmico. Em casos favoráveis, o efeito Jahn-Teller de segunda ordem produz distorções muito grandes, incluindo completa dissociação de uma molécula. Isso pode ocorrer mesmo quando os orbitais moleculares relevantes estão separados de uma energia de 32.000 cm^{-1} .

Ballhausen⁽⁵¹⁾ refere que as distorções em geral tomam o aspecto de deslocamento de átomos ligantes na forma de um dos modos normais de vibração da molécula. Para o octaedro regular, um dos modos mais simples é o movimento de dois átomos ligantes opostos para fora ou para dentro. Estes movimentos são mostrados na Figura 2. É possível que ambos estes movimentos conduzam a uma energia reduzida para o sistema, de tal forma que uma delas ou algum deslocamento semelhante, seja uma consequência do teorema de Jahn-Teller.

O efeito Jahn-Teller estático ocorre quando os deslocamentos dos átomos ligantes têm lugar só em uma das configurações, como por exemplo o caso (b) da Figura 2. É uma distorção permanente da molécula. O efeito Jahn-Teller dinâmico tem lugar quando ambas as configurações são de menor energia que a da forma não distorcida e a barreira energética para a interconversão entre elas é pequena; então a molécula se converte de uma forma para outra, por exemplo entre

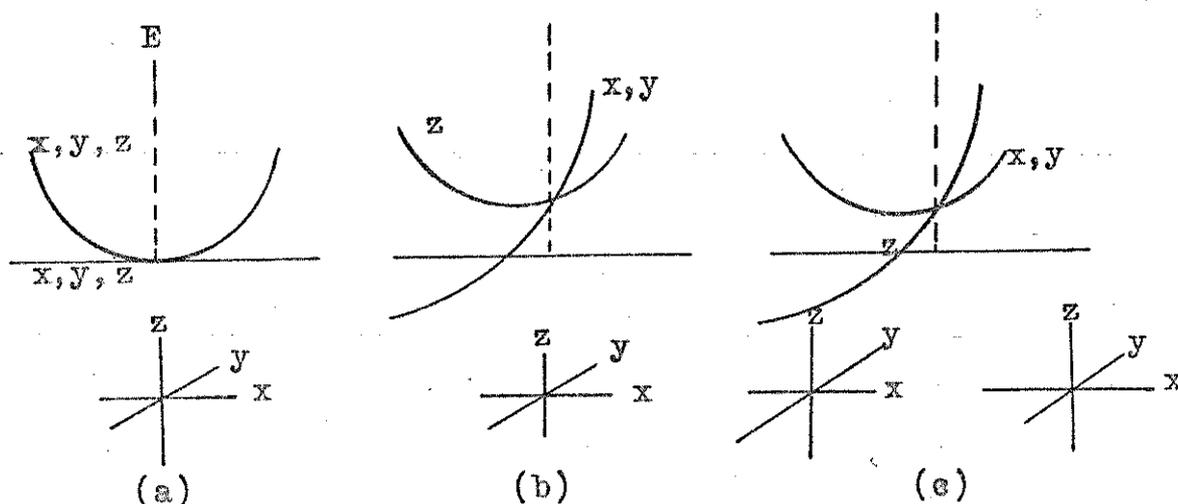


Figura 2 - Representação simplificada do deslocamento de átomos ligantes na forma dos modos normais para um octaedro regular⁽⁵¹⁾.

(b) e (c) da Figura 2. Aqui, a média de tempo das posições dos átomos ligantes pode ser muito próxima do octaedro regular.

Outra maneira interessante de abordar este assunto é a de Gazo e auxiliares⁽⁴⁴⁾, que relacionam efeito Jahn-Teller com "plasticidade" da esfera de coordenação do íon cobre(II), referindo que, no espaço dos deslocamentos normais do núcleo octaédrico, a superfície do potencial adiabático na aproximação vibrônica linear tem o aspecto do chamado "chapéu mexicano", mostrado na Figura 3. A profundidade da depressão depende da constante de acoplamento vibrônico linear (determinada pela velocidade de mudança dos estados eletrônicos com a mudança das distâncias metal-ligante).

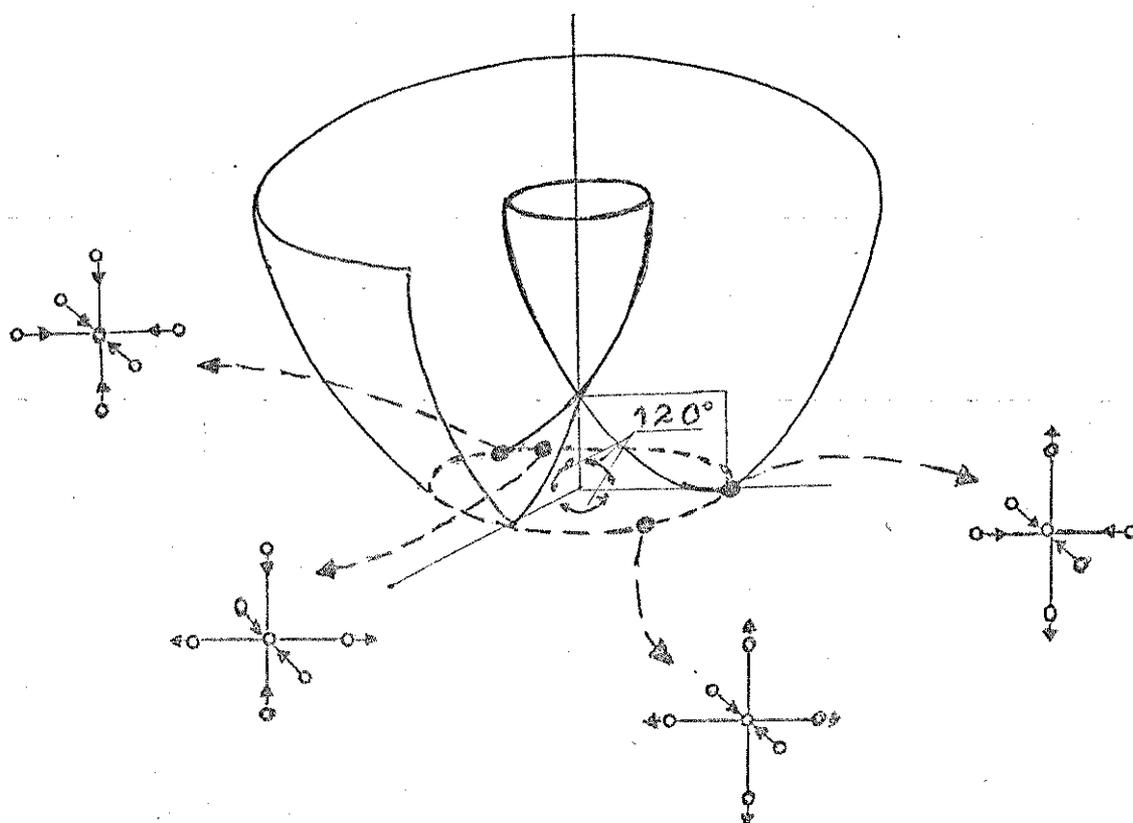


Figura 3

Nesta figura se vê que, na aproximação linear em consideração, o complexo octaédrico de Cu(II) tem uma contínua série de configurações de igual energia, correspondendo com a série de pontos mínimos ao longo da depressão circular. Há uma mudança do octaedro tetragonalmente distorcido em relação ao eixo z (Figura 3a.) para um octaedro também tetragonalmente distorcido, só que em relação ao eixo x (Figura 3b.) e ao eixo y (Figura 3c.), através da configuração intermediária onde os três pares de distâncias são diferentes (Figura 3d.) .

Na ausência de algum fator estabilizante, o sistema realiza movimentos circulares ininterruptos com respeito

à escavação, pelo que a configuração média é um octaedro sem distorção. E é esta contínua série de configurações nucleares de igual energia, determinada pelo potencial adiabático tipo "chapêu mexicano" que representa, em geral, a "plasticidade" da esfera de coordenação do Cu(II) e conduz à diversidade de distorções e aos estereoisômeros de seus complexos octaédricos. Estas explanações permitem aceitar que pode haver a transformação de distorções dinâmicas para estáticas, desde que haja a influência de um fator estabilizante. O fator externo de estabilização pode ser:

1. Alguma perturbação fraca que abaixe a simetria, como a influência da esfera de coordenação subsequente, interações moleculares (Van der Waals), pontes de hidrogênio, etc..
2. Interações cooperativas de complexos dinamicamente distorcidos, conduzindo a uma fase de transição. Nesse caso, o efeito de distorção dos centros vizinhos a um dado centro, também representa uma perturbação de abaixamento de simetria mas, ao contrário da anterior, ela tem caráter dinâmico (a temperaturas mais altas que a da fase de transição). Influências externas de abaixamento de simetria conduzem à deformação do complexo que, no caso de perturbações fracas, é muito pequena mas que podem se tornar muito maiores e estabilizar as distorções Jahn-Teller, quando em presença de efeito Jahn-Teller.

O resultado é que as fracas influências externas são ampliadas por interações vibrônicas. Nesse caso, a magnitude da distorção é sobretudo determinada pela grandeza do

efeito Jahn-Teller, enquanto que o caráter e direção da deformação dependem dos fatores estabilizadores externos. Por conseguinte, a "plasticidade" da esfera de coordenação do cobre(II) é causada pela estrutura eletrônica e vibrônica do complexo, mas sua manifestação depende do caráter e da natureza do fator estabilizador externo.

Estas conclusões teóricas são confirmadas por muitos trabalhos experimentais que empregam diversificadas técnicas e que nos possibilitam aduzir mais alguns aspectos dos compostos do íon cúprico.

3. Referências Estruturais

D.L. Cullen e E.C. Lingafelter⁽⁵²⁾, redeterminando a estrutura do $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ (en = etilenodiamina) por meio de dados de difração de raios X tridimensionais e parâmetros térmicos anisotrópicos de cristais unitários, encontram que o composto cristaliza no espaço trigonal. Este composto é isoestrutural com $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, sendo que o cobre e o enxofre se encontram em posições de simetria D_3 . Isto aparentemente representa uma violação do teorema de Jahn-Teller, contudo há alguma evidência de que existe o efeito dinâmico, uma vez que os parâmetros térmicos são maiores que os correspondentes ao complexo de níquel; mas não é fácil uma conclusão definitiva sobre a existência de tal efeito em vista da pequena diferença de parâmetros.

Os fatores de temperatura do cátion $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ são todos normais, exceto aqueles do átomo de nitrogênio, que su

gerem um efeito Jahn-Teller dinâmico. Conforme predisseram Dunitz e Orgel⁽⁵³⁾, o fator de temperatura dos átomos em complexos que exibem este efeito pode ser maior que o normal, sendo que no $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ foi encontrado ligeiramente maior que no $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ (que não deve estar sujeito a nenhuma distorção Jahn-Teller). Apesar da pequena diferença de valores e levando em conta a suscetibilidade desses parâmetros a erros sistemáticos, ainda assim é fortemente sugestiva a presença de um efeito Jahn-Teller com base no fato de que o máximo da direção do movimento térmico aparente do átomo de nitrogênio é aproximadamente paralelo à direção da ligação metal-nitrogênio no $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, contrariamente ao esperado pelas energias de estiramento e dobramento dos ângulos de ligação e também diferente do que foi encontrado no $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$.

Por seu turno, O.P. Anderson⁽⁵⁴⁾ usando as mesmas técnicas no complexo $[\text{Cu}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ (bipy = 2,2'-bipiridilamina), encontrou que a geometria de coordenação ao redor do íon cúprico não é a esperada pelos estudos espectroscópicos. Observou quatro ligações Cu-N de igual comprimento, em média 2,031 Å; as duas outras ligações têm comprimentos desiguais, uma de 2,450 Å, outra de 2,226 Å. Esta desigualdade nos comprimentos das ligações mais longas é inesperada, pois muitos complexos que exibem uma distorção Jahn-Teller estática deste tipo apresentam as duas ligações mais longas com os comprimentos iguais. Comparando com o íon complexo $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$, que possui simetria D_3 ⁽⁵²⁾ e que apresenta as seis ligações Cu-N iguais a 2,150 Å em relação à média dos

comprimentos no complexo bipy (igual a 2,133 Å), é de se concluir que não há uma razão aparente para aquela desigualdade de comprimentos das ligações mais longas. Como os cálculos realizados para encontrar significativos contactos intra e interiônicos do tipo Van der Waals falharam em revelar algum empacotamento cristalino ou efeitos estéricos explicativos da distorção em comum, foi sugerido que a extensão da distorção desigual dos comprimentos de ligação deve ser controlada pela estrutura eletrônica do íon complexo.

Já a determinação das estruturas molecular e cristalina do $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (phen = 1,10-fenantrolina), encontrou que os cristais são monoclínicos⁽⁵⁵⁾. Os resultados obtidos não concordam com os encontrados por G.F. Koksza e auxiliares⁽⁵⁶⁾ que predizem a presença de uma distorção Jahn-Teller dinâmica às temperaturas ambiente e mais elevadas. O cátion complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ possui a geometria de coordenação de quatro ligações curtas e duas longas, consideradas típicas de distorção Jahn-Teller estática em sistemas de Cu(II) hexacoordenado. Foram comparados os parâmetros estruturais calculados com os resultados encontrados para os cátions complexos $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ (admitido como não distorcido) e $[\text{Cu}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (interpretado como estaticamente distorcido). A média dos comprimentos das seis ligações Cu - N no complexo fenantrolínico é 2,134 Å, muito próxima das já registradas, 2,133 Å do composto bipyridínico e 2,150 Å do complexo etilenodiamínico. Esta semelhança novamente sugere que a extensão total de uma possível distorção é constante e pode ser controlada pela estrutura eletrônica do complexo.

Para R.A. Palmer e T.S. Piper⁽⁵⁷⁾, que estudaram os espectros eletrônicos de complexos tipo $|M(\text{bipy})_3|^{2+}$ ($M = \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Fe(II)}$ e Ru(II)), existe a inevitável conclusão de que $|\text{Cu}(\text{bipy})_3|^{2+}$ é intrinsecamente trigonal, tanto no estado sólido como em solução. Realmente, este íon complexo deu razão a uma banda ν_1 a 6.400 cm^{-1} e uma segunda banda ν_2 a 14.400 cm^{-1} . A primeira é permitida na polarização perpendicular ($I C_3$), e a segunda em ambas as polarizações ($I, II C_3$). Os dados de polarização indicam que as assinalações devem ser ${}^2E \rightarrow {}^2A_2$ para ν_1 , e ${}^2E \rightarrow {}^2E$ para ν_2 . Apesar de que estas assinalações são baseadas na simetria trigonal, não pode ser deixada completamente de lado a hipótese de um campo octaédrico com forte componente tetragonal, que obtém um certo apoio em dados de ressonância eletrônica de spin. Essa distorção tetragonal com aumento do comprimento das ligações axiais de $0,2 \text{ \AA}$ ou mais em relação às ligações equatoriais, para resolver a degenerescência orbital (2E), está associada a um desdobramento orbital de mais de 10.000 cm^{-1} . Também, o aumento de intensidade das duas bandas na ordem de 20 a 30%, indo do cristal para a solução, muito menos que o esperado para alguma modificação estrutural grosseira (no $\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}$ o coeficiente de extinção aumenta de um fator de seis) levou os autores à conclusão de que existe um mesmo tipo estrutural no estado sólido e em solução.

4. Considerações de Ordem Vibracional

Foi aceito⁽⁵⁸⁾ que as altas forças de campo cristalino dos ligantes 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina têm o efeito de impor configuração de emparelhamento de spins em seus complexos de Fe(II). Por outro lado, na série de compostos $[M(N-N)_3](ClO_4)_2$ (N-N é bipy ou phen), a ordem normal das Energias de Estabilização de Campo Cristalino (E.E.C.C.) é Mn<Fe>Co<Ni>Cu>Zn, portanto irregular. Se é válida a interpretação de campo cristalino das frequências metal-ligante, a variação dessas frequências de estiramento metal-ligante (ν_{M-L}) pode refletir a seqüência modificada. Os espectros destas substâncias exibem quatro significativas bandas M-sensitivas das quais somente duas (próximas de 400cm^{-1}) correspondem à região de absorção do ligante. Como a mudança da banda ν_{M-N} principal exibe uma variação de frequência com a população orbital 3d, que é paralela com a seqüência de E.E.C.C. calculada em relação ao Fe(II) spin-emparelhado, a comparação dos espectros de pares de complexos $[M(bipy)_3](ClO_4)_2$ (onde M é Ni(II) e Cu(II)) torna-se altamente informativa da existência e extensão da distorção Jahn-Teller em complexos cúpricos. Pelos espectros de infravermelho a distorção de tais complexos é claramente observada, uma vez que as bandas ν_{M-N} da combinação com Ni(II) tornam-se dubletes no complexo com Cu(II). Associando dados de infravermelho e de constantes de estabilidade, surge a indicação de que $[Cu(bipy)_3](ClO_4)_2$ é tetragonalmente distorcido e que a estabilização a ele associada não excede 5.000cm^{-1} . Os comple-

xos $[M(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$) apresentam E.E.C.C. idênticas à dos correspondentes complexos bipyridínicos. Desde que não há desdobramento de banda no complexo fenantrolínico de $\text{Cu}(\text{II})$ e, portanto, dentro dos limites de detecção do método infravermelho phen é inadequado no expandir sua distância N-N suficientemente para acomodar a estrutura tetragonal termodinamicamente mais favorável, o fato é atribuído à presença do sistema de anéis fundidos (que confere à fenantrolina maior rigidez estérica que a existente na bipyridina).

Para R.G. Inskeep⁽⁵⁹⁾, que fez estudos de infravermelho dos complexos tris-2,2'-bipyridina e tris 1,10-fenantrolina de $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Zn}(\text{II})$ entre 250 e 2.000 cm^{-1} , os espectros de $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Zn}(\text{II})$ são essencialmente idênticos em cada série; o complexo de $\text{Fe}(\text{II})$ de cada ligante difere muito marcadamente dos seus homólogos. Entretanto, todos os espectros na região de alta frequência são registros de ligantes livres ligeiramente perturbados, daí que é na região abaixo de 600 cm^{-1} dos complexos de ambas as séries que aparecem as bandas não encontradas nos ligantes puros. Esta área oferece a melhor oportunidade de correlacionamento dos espectros com outras propriedades dos compostos.

Também bastante importante foi o trabalho efetuado por B. Hutchinson e colaboradores⁽⁶⁰⁾ com os espectros obtidos para os pares isotópicos dos cátions $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$. Com base nos deslocamentos isotópicos foram assinaladas bandas na região compreendida entre 375 e 175 cm^{-1} . Uma vez

que é admitido que os íons complexos $[M(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[M(\text{phen})_3]^{2+}$ pertencem à simetria D_3 , devem ser esperados três modos de estiramentos M-N (A_2 e $2E$) ativos ao infravermelho. Como os pesquisadores⁽⁶⁰⁾ observaram dois em alguns casos e três em outros, não ficou claro se algumas destas bandas são justapostas a cada outra ou se são desdobradas devido ao abaixamento de simetria. Sendo a ordem de massas dos três metais estudados $\text{Fe} \sim \text{Ni} < \text{Zn}$, os referidos autores asseguram que a ordem de frequência de estiramentos $\text{Fe(II)} \gg \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)}$ representa a ordem de forças das ligações M-N. Por outro lado, as esperadas bandas de dobramento $\text{N}-\hat{\text{M}}-\text{N}$ na região de baixa frequência são difíceis de serem identificadas pois que elas apresentaram pequenos deslocamentos isotópicos ($1,5-0,2 \text{ cm}^{-1}$). Contudo, como anteriormente haviam sido tentativamente assinaladas as bandas $220-210 \text{ cm}^{-1}$ para modos de dobramento $\text{N}-\hat{\text{Fe}}-\text{N}$ dos complexos de Fe(II), podem ser admitidas como semelhantes nos complexos de Ni(II) e Zn(II), só que a menores frequências.

Levando em conta os aspectos até agora descritos, nota-se que foram envolvidos somente alguns poucos íons metálicos e ligantes. Esta seleção foi deliberada com vistas aos objetivos do nosso trabalho, justificando também as abordagens seguintes e que encerram esta parte introdutória.

5. Os Ligantes

a) Etilenodiamina (en) - $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$

É bem conhecido⁽⁶¹⁾ que as conformações mais está-

veis do etano ($\text{CH}_3.\text{CH}_3$) e compostos monosubstituídos equivalentes ($\text{XCH}_2.\text{CH}_3$) são as "staggered". Para essas moléculas, as três conformações "staggered" produzidas na rotação em 360° de um grupo metila são equivalentes, sendo requerida uma energia de aproximadamente 3 kcal.mol^{-1} para sua interconversão. Por outro lado, nos etanos disubstituídos ($\text{XCH}_2.\text{CH}_2\text{Y}$), uma rotação em relação à ligação central C-C conduz a arranjos "staggered" não equivalentes correspondendo a uma estrutura "trans" e duas "gauche", conforme representação abaixo (Figura 4).

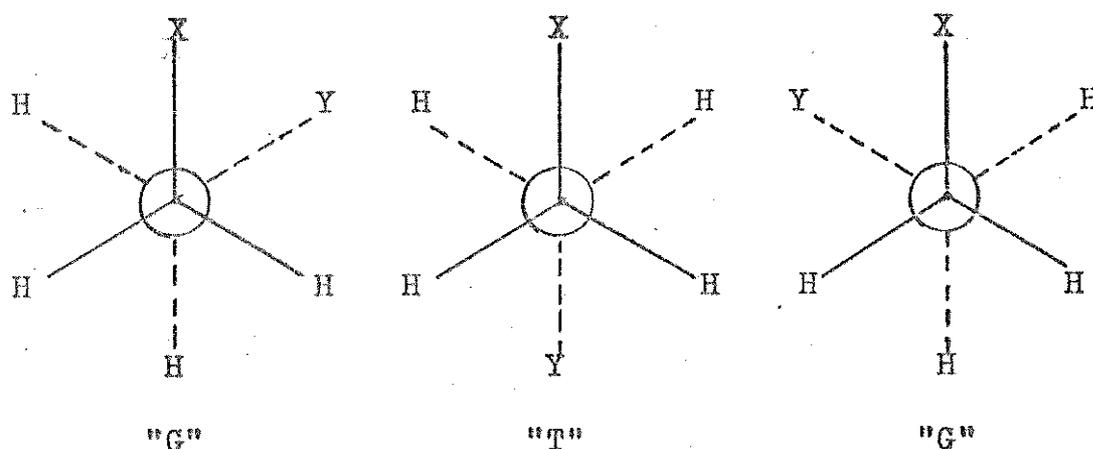


Figura 4

Isômeros rotacionais adicionais podem igualmente resultar pelo giro sobre C-X e C-Y, porém a interconversão de tais rotâmeros geralmente também requer energias relativamente pequenas sendo, por isso, muito rápidas na temperatura ordinária e em solução. Mesmo assim, há substancial evidência da existência separada desses rotâmeros.

Referente à etilenodiamina, as conformações mais

estáveis são as "gauche", o que se confirma quer pelos estudos de difração eletrônica⁽⁶²⁾ como pelo método L.C.A.O. - - EHMO (extensão de O.M. de Hückel), que caracterizam ângulos para N-C-C-N de aproximadamente $63,9^\circ$ medidos na forma cis⁽⁶³⁾, e também pelo processo EPEN (Empirical Potencial Using Eletrons and Nuclei)⁽⁶⁴⁾. Isto concorda com os dados experimentais e explica porque $H_2N(CH_2)_2NH_2$ está sempre na forma "gauche" em seus complexos quelados.

Etilenodiamina é um composto de consistência líquida viscosa, incolor, com densidade 0,9 e ponto de ebulição $\sim 116^\circ C$.

b) 2,2'-Bipiridina (bipy) - $C_{10}H_8N_2$

Há seis bipiridinas isômeras⁽⁶⁵⁾, mas tem sido devotada considerável atenção à 2,2'-bipiridina, que dá uma intensa cor vermelha com o íon ferroso, sendo por isso usada na química analítica.

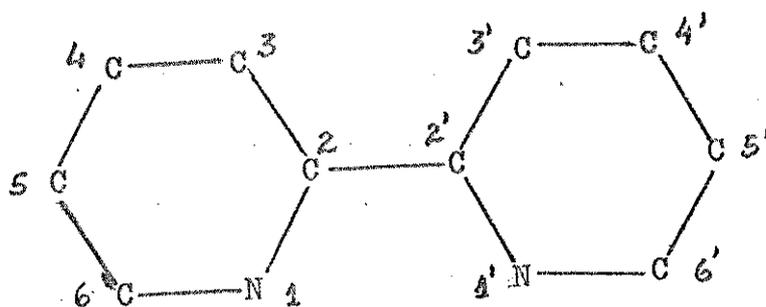


Figura 5

Apesar de se representar a biperidina com uma configuração cis-planar (Figura 5), como é usual encontrá-la em seus complexos, o ligante tem uma configuração trans-planar no estado sólido, conforme mostrado pelos estudos de raios-X (Figura 6).

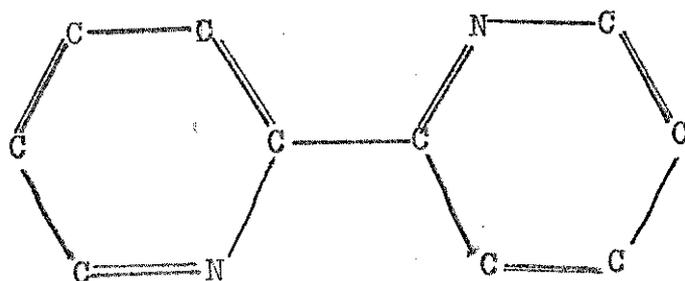


Figura 6

O estudo do momento dipolar (0,61 Debye para a molécula livre⁽⁶⁷⁾), mostra que a molécula é mais transóide que cisóide e não centroisomérica em solução de benzeno, desde que aparentemente apresenta um ângulo interplanar líquido entre 20 e 30°⁽⁶⁶⁾. Como acontece com os anéis heterocíclicos contendo um átomo que é mais eletronegativo que os demais com os quais se liga, cada segundo átomo dos anéis piridínicos é negativamente carregado (os outros sendo carregados positivamente), pois há transferência de elétrons para o átomo de nitrogênio. Outrossim, os átomos de hidrogênio têm cargas menores que nos compostos homocíclicos, em certa extensão refletindo as cargas dos átomos de carbono com os quais estão ligados. Dado que o ângulo interplanar é relativamente pequeno (baixo momento dipolar) e, sendo que a 2,2'-biperidina

assim como a 1,10-fenantrolina formam complexos metálicos com a mesma facilidade, a configuração trans da 2,2'-bipiridina deve converter-se na forma cis sem maiores dificuldades⁽⁶⁸⁾. Este composto é encontrado como um sólido branco, com ponto de fusão $\sim 70^{\circ}\text{C}$.

c) 1,10-Fenantrolina (Phen) - $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

Ao contrário da bipyridina, a o.fenantrolina é sustentada em uma conformação cis, sendo sempre encontrada como um ligante planar⁽⁶⁶⁾ (Figura 7).

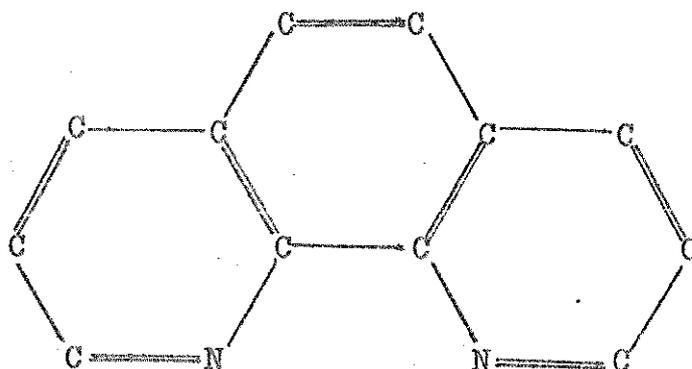


Figura 7

Seu momento dipolar é relativamente grande (3,64 D) a 25°C e os valores dos ângulos N-M-N foram encontrados como sendo apreciavelmente menores que 90° ; portanto, seus complexos trisquelados podem apresentar apreciável distorção trigonal. Cristalizada com água como monohidrato, tem ponto de fusão $\sim 102^{\circ}\text{C}$ e, quando anidra, ponto de fusão $\sim 117^{\circ}\text{C}$. Ferve sem decomposição a aproximadamente 360°C (69).

Ela possui uma tendência bem marcada de combinar

com uma variedade de íons metálicos, especialmente os divalentes do grupo de transição.

A o.fenantrolina e a 2,2'-bipiridina são bases relativamente fracas quando comparadas com a etilenodiamina⁽⁷⁰⁾, dando a entender que a ordem de estabilidade dos complexos bipyridínicos e fenantrolínicos envolve mais que as simples ligações do grupamento funcional $-C=N-C=C-N=C-$. Assim é que seus compostos fortemente coloridos, diamagnéticos e que são lentamente decompostos por ácidos, devem apresentar firmes ligações covalentes $3d^2 4s 4p^3$.

É um sólido branco.

6. Os Elementos de Relação

a) Zinco

O zinco, o cádmio e o mercúrio pertencem ao grupo II subgrupo B da Tabela Periódica. Alguns autores os consideram continuação do berílio e magnésio e que são incluídos no subgrupo A deste grupo. Efetivamente, enquanto berílio e magnésio têm muitas propriedades em comum com os "alcalinoterrosos" guardam também diversas relações com o zinco. Tal fato está condicionado à distribuição eletrônica do Zn que, tendo número atômico 30, apresenta a seguinte disposição de elétrons: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$. Trata-se de um átomo s^2 , como ocorre com os "alcalinoterrosos". Igualmente, por apresentar a camada "d" completa, não é possível esperar que existam efeitos de estabilização por campo ligante para o íon Zn^{2+} (71). Como consequência, a estereoquímica de

seus compostos está determinada unicamente por fatores de tamanho, interações eletrostáticas e forças de enlaces covalentes. Então, por efeito de tamanho o íon zinco(II) não adquire facilmente o número de coordenação seis - o óxido de zinco se encontra na forma tetraédrica e o cloreto de zinco, que cristaliza em pelo menos quatro formas polimorfas, tem duas ou mais destas formas com os átomos de zinco coordenados tetraedricamente. Deve ficar evidente que o zinco pode alcançar a hexacoordenação, porém o número de coordenação mais comum é quatro.

Sendo que o íon zinco(II) não apresenta transições eletrônicas, seus complexos são geralmente brancos.

b) Níquel

Este elemento faz parte do grupo VIII da Tabela Periódica, formando uma "triada" com o ferro e o cobalto. De número atômico 28, sua distribuição eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$. A rigor o níquel assim como os outros dois elementos deste grupo, deveriam atingir a octovalência mas, devido às ordenações eletrônicas, estes elementos apresentam valências variadas sem atingir o valor máximo teoricamente possível. No caso do níquel, o número de oxidação mais importante é dois e este cátion (níqueloso) sempre existe na forma do íon de cor verde hexaquo-níquel(II) nas soluções aquosas que não possuam complexantes fortes.

Octaédrico, tetraédrico e quadrado são os tipos estruturais mais frequentes do níquel(II) ⁽⁷²⁾; contudo, é uma característica do níquel que se estabeleçam complicados equi

lábrios entre estes tipos estruturais, que geralmente são uma função da temperatura e, às vezes, também das concentrações.

Como assinalado, o número de coordenação máximo deste elemento é seis, sendo que um grande número de ligantes neutrôs, especialmente aminas, deslocam parte ou toda a água do íon octaédrico $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ para formar diversos tipos de complexos. Esses compostos aminados têm cor variando do azul ao púrpura, contrastando com a cor verde do íon solvatado. Isso se explica com o deslocamento das bandas de absorção quando a água é substituída por outros ligantes situados na região mais forte da série espectroquímica. Os espectros que registram essas bandas podem ser interpretados facilmente pelo diagrama de níveis de energia dos íons d^8 . Verifica-se que podem ser esperadas três transições permitidas por spin: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$.

Do ponto de vista magnético, os complexos octaédricos de níquel(II) são muito simples e, a partir do diagrama de separação dos orbitais "d" e do esquema de níveis de energia encontrado na literatura, pode-se deduzir que todos esses complexos devem ter dois elétrons não emparelhados. Tal sempre se verifica, sendo que os momentos magnéticos variam entre 2,9 e 3,4 MB, dependendo da grandeza da contribuição orbital⁽⁷²⁾. Há todavia exceções, quando é possível que, em um campo ligante extremamente intenso, um nível singlete que se origina em um estado de Russel-Saunders de uma configuração d^7s ou d^7p pode baixar para se constituir no estado fundamental. Aparentemente se enquadra neste caso o cátion

$[\text{Ni}(\text{diars})_3]^{2+}$ (diars = o.fenilenobisdimetilarsina), que é diamagnético. Não apresentando degeneração orbital, os complexos octaédricos do íon níquel(II) não devem estar submetidos a efeitos de distorções tipo Jahn-Teller.

II. OBJETIVOS

Têm sido executadas inúmeras elaborações no sentido de esclarecer o comportamento inusitado do íon cúprico na formação de complexos. Mesmo que tenham sido alcançados bons esclarecimentos em muitos casos, as conclusões, geralmente atributivas, quase sempre dão margem à tentativa de obtenção de melhores dados para o estabelecimento de julgamentos mais precisos.

Atraídos por essa perspectiva, propuzemo-nos a trabalhar na síntese e na interpretação estrutural qualitativa de alguns complexos de cobre(II). Para a nossa pesquisa escolhemos complexos tris-quelatos deste íon, dos quais, propositadamente, já tecemos várias considerações na unidade anterior. Como substâncias complexantes selecionamos a etileno-diamina, 2,2'-bipiridina e o.fenantrolina, justificando a escolha pela relativa facilidade com que estas substâncias reagem com os íons de metais de transição e pela sua condição de rigidez gradativa e crescente na ordem em que os compostos foram acima escritos. Esta última característica favorece o estudo do envolvimento de energias de estabilização de campo cristalino, de efeitos quelantes e de distorções tipo Jahn-Teller, principalmente, nos complexos correspondentes. Para que possamos chegar às necessárias conclusões, estudaremos e interpretaremos os espectros vibracionais de infravermelho e de Raman dos compostos sintetizados. E, sendo que nesses casos as conclusões são tiradas comparativamente, paralelamente aos complexos de cobre(II) (sistema d^9), traba-

lharemos em substâncias equivalentes de níquel(II) (sistema d^8) e de zinco(II) (sistema d^{10}). Como é óbvio em tais casos, haverá o adequado relacionamento dos dados experimentais com os da literatura referencial. Para ânions, optamos pelo perclorato (ClO_4^-) nos complexos bipyridínicos e fenantrolínicos, e sulfato (SO_4^{2-}) nos de etilenodiamina, o que se deve pela faculdade de tais íons praticamente não interferirem nos espectros vibracionais das substâncias correspondentes na região espectral do nosso trabalho, ou seja, entre 600 (650) e 150 cm^{-1} .

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. Origem dos Reagentes

Foram utilizadas substâncias originárias principalmente das indústrias Merck e Carlo Erba. Uma vez que os complexos obtidos por repetição através dessas substâncias apresentaram características semelhantes, independentemente da origem (o que foi constatado por microanálise e pelos respectivos espectros vibracionais) e compatíveis com as necessidades de nossa pesquisa, tais produtos foram aplicados sem purificação prévia, desde que as indicações rotuladas foram merecedoras de confiança. Uma exceção foi feita com o sulfato cúprico pentahidratado ($\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) da marca "Ecibra"; como não houvesse especificação do grau de pureza, a substância foi recristalizada a partir de sua solução aquosa saturada e quente.

Da marca "Carlo Erba", com título mínimo geralmente 99% e com teor de impurezas inferior ao limite de segurança de nossos trabalhos, empregamos:

- Etilenodiamina, $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, de massa molecular, M.M. = 60,09.
- o.Fenantrolina monohidratada, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, M.M. = 198,2.
- 2,2'-Bipiridina, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, M.M. = 156,18.
- Nitrato cúprico trihidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, M.M. = 241,60.
- Nitrato níqueloso hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, M.M. = 280,81.
- Sulfato de zinco heptahidratado, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, M.M. = 287,55.
- Sulfato níqueloso heptahidratado, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, M.M. = 280,88.

- Óxido de zinco, ZnO , M.M. = 81,369.
- Ácido perclórico, $HClO_4$, M.M. = 100,47.

Com a marca "Merck", de título mínimo 99,5%, aplicamos:

- o.Fenantrolina, monohidratada, M.M. = 198,3.
- 2,2'-Bipiridina, M.M. = 156,19.
- Perclorato de sódio monohidratado, $NaClO_4 \cdot H_2O$, M.M.=140,46.
- Óxido cúprico, CuO , M.M. = 79,54.

Da marca "Fischer Scient. Co.", usamos:

- Nitrato de zinco hexahidratado, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, M.M.=297,77.

2. Produção e Análise dos Complexos

Em cada caso sempre cuidamos de empregar pelo menos dois métodos de síntese diferentes, ao final optando pelo que apresentou melhores resultados. Um desses métodos consistiu na reação entre o ligante e o perclorato do íon metálico, o primeiro em solução com solvente orgânico e o segundo em solução aquosa. Os percloratos metálicos foram preparados pela reação entre ácido perclórico concentrado e o óxido metálico (no caso de cobre ou zinco) ou nitrato (no caso de níquel) em excesso. O produto foi filtrado e cristalizado da solução.

Todavia, os métodos que apresentaram resultados mais satisfatórios serão relatados adiante.

A análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio, que julgamos suficiente para os nossos objetivos,

foi executada na "Microanalytical Section, Depart. of Org. Chem., Univ. of Cape Town", África do Sul, por especial referência do Dr. G.C. Percy, e cujos resultados acompanham a descrição dos complexos.

Para a síntese dos complexos $|M(en)_3|SO_4$ utilizamos o processo de G. Gordon e R. Birdwhistel⁽⁷³⁾, consistente em adicionar cuidadosamente (gota a gota) etilenodiamina à solução aquosa aproximadamente molar do sulfato metálico correspondente, mediante agitação. A proporção mássica dos reagentes foi de 6 do ligante para 1 do cátion. O precipitado resultante foi filtrado, lavado com éter etílico e deixado secar sob pressão reduzida e sílica-gel por um período mínimo de 24 horas. No caso do composto de cobre em especial, cuidamos de não lavar com etanol ou outro solvente que pudessem conter água, dada a instabilidade do mesmo neste solvente, que provoca a conversão de $|Cu(en)_3|SO_4$ em $|Cu(en)_2(H_2O)_2|SO_4$.

Os complexos tipo $|M(phen)_3|(ClO_4)_2$ e $|M(bipy)_3|(ClO_4)_2$ foram melhor produzidos através de uma variação do método de G.C. Percy e D.A. Thornton⁽⁷⁴⁾, ou seja, adicionamos à solução aquosa e quente aproximadamente molar do composto metálico (nitrato ou sulfato), uma solução do ligante em metanol, mediante agitação. Na continuação juntamos uma solução aquosa de $NaClO_4 \cdot H_2O$ em grande excesso.

O precipitado resultante foi filtrado, lavado com água e com metanol e deixado secar sob a ação de sílica-gel em pressão reduzida, também por um período mínimo de 24 horas.

A proporção dos reagentes foi de 4:1, respectiva-

mente de ligante e do íon metálico.

Particularmente para os complexos de zinco, facilmente desfeitos pelos solvente utilizados, previnimos de fazer a lavagem com pouca água e pouco metanol, sendo ambos previamente resfriados em gelo.

A seguir relacionamos os complexos sintetizados, confrontando as porcentagens teóricas com as da análise elementar:

Sulfato de tris-etilenodiamina cobre(II), $\text{CuC}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\text{SO}_4$.

Surgiu como um sólido azul-celeste, depois que a cor da mistura reagente, pela adição cuidadosa de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, vai passando de azul-clara para azul-escura e, finalmente, para o precipitado referido.

Porcentagem teórica: C = 21,20%; H = 7,06%; N = 24,74%.

Porcentagem encontrada: C = 20,7%; H = 6,8%; N = 23,9%.

Sulfato de tris-etilenodiamina níquel(II), $\text{NiC}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\text{SO}_4$.

A precipitação formada pelas primeiras adições do $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se desfez com a agitação e, na sequência, a solução vai se tornando púrpura cada vez mais intensa, até que, no excesso do perclorato, reaparece e perdura o precipitado púrpura-róseo.

Porcentagem teórica: C = 21,51%; H = 7,17%; N = 25,09%.

Porcentagem encontrada: C = 21,6%; H = 7,2%; N = 25,0%.

Sulfato de tris-etilenodiamina zinco(II), $ZnC_6H_{24}N_6SO_4$.

Obtido como um sólido branco.

Porcentagem teórica: C = 21,11%; H = 7,03%; N = 24,63%.

Porcentagem encontrada: C = 20,7%; H = 6,8%; N = 24,1%.

Perclorato de tris-o.fenantrolina cobre(II), $CuC_{36}H_{24}N_6Cl_2O_8$.

Solução que inicia verde-clara e vai escurecendo, até que precipitou um sólido azul-celeste.

Porcentagem teórica: C = 53,83%; H = 2,99%; N = 10,46%.

Porcentagem encontrada: C = 53,6%; H = 2,9%; N = 10,2%.

Perclorato de tris-o.fenantrolina níquel(II), $NiC_{36}H_{24}N_6Cl_2O_8$.

A mistura passa de solução rósea ao precipitado da mesma cor.

Porcentagem teórica: C = 54,15%; H = 3,00%; N = 10,53%.

Porcentagem encontrada: C = 53,6%; H = 2,9%; N = 10,4%.

Perclorato de tris-o.fenantrolina zinco(II), $ZnC_{36}H_{24}N_6Cl_2O_8$.

Sólido branco.

Porcentagem teórica: C = 53,73%; H = 2,98%; N = 10,44%.

Porcentagem encontrada: C = 53,0%; H = 2,9%; N = 10,2%.

Perclorato de tris 2,2'-bipiridina cobre(II), $CuC_{30}H_{24}N_6O_2$.

Obtido como um sólido azul-celeste.

Porcentagem teórica: C = 49,28%; H = 3,28%; N = 11,49%.

Porcentagem encontrada: C = 48,8%; H = 3,2%; N = 11,3%.

Perclorato de tris 2,2'-bipiridina níquel(II), $\text{NiC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8$.

Sólido de cor rosa-médio.

Porcentagem teórica: C = 49,58%; H = 3,30%; N = 11,57%.

Porcentagem encontrada: C = 49,5%; H = 3,2%; N = 11,6%.

Perclorato de tris 2,2'-bipiridina zinco(II) monohidratado,

$\text{ZnC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cl}_6\text{O}_9$.

Sólido de cor branca.

Porcentagem teórica: C = 48,00%; H = 3,46%; N = 11,20%.

Porcentagem encontrada: C = 47,9%; H = 3,4%; N = 11,3%.

3. Espectroscopia

Os espectros de infravermelho foram tirados em um aparelho Perkin-Elmer modelo "180", com as seguintes especificações principais:

Limites de frequência: de 4.000 cm^{-1} a aproximadamente 180 cm^{-1} (para termôpilo Cs I);

Resolução: com feixe duplo, entre $1,5$ e 3 cm^{-1} , dependendo da frequência;

Requerimentos de força: 115V, 6Hz ou 230V, 50Hz, $1,2\text{K}_w$.

Nossos espectros foram registrados na região de 600 (650) a 150 cm^{-1} , as amostras tendo sido emulsionadas em Nujol e dispostas entre lâminas de polietileno (a compensação também foi feita com uma lâmina de polietileno).

Os espectros Raman foram tirados em um espectrômetro Jarrell-Ash, modelo 25-300 com duplo monocromador Czerny-Turner, constituído por duas redes de difração idênticas e

montadas em um mesmo eixo. O detector utilizado foi uma fotomultiplicadora ITT-FW 130, resfriada a -22°C , e o sinal amplificado por um amplificador D.C.. Como linhas excitantes foram utilizadas as radiações de 488,0 nm (azul) e 514,5 nm (verde) de um "laser" Spectro Physics de argônio. As frequências observadas foram medidas com uma precisão de 3 cm^{-1} .

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Resultados

Os espectros dos compostos em estudo foram colocados na parte final deste trabalho (Apêndice 3).

Contudo, para facilitar a interpretação qualitativa, projetamos as bandas de absorção de infravermelho e de Raman em forma reduzida, conforme pode ser visto nas Figuras 8 a 10. Os registros espectrais encontrados nas referidas figuras dos complexos fenantrolínicos, bipyridínicos e etilenodiamínicos de níquel, cobre e zinco, assim como dos ligantes livres na região de $650-150\text{ cm}^{-1}$ vêm assinalados nas Tabelas 3 a 5 seguintes.

Tabela 3 - Frequências de infravermelho dos compostos $|\text{Zn}(\text{en})_3|\text{SO}_4$ e etilenodiamina, bem como de infravermelho e de Raman dos complexos $|\text{M}(\text{en})_3|\text{SO}_4$ (M = Ni e Cu) na região de $650-150\text{ cm}^{-1}$.

En	$ \text{Ni}(\text{en})_3 \text{SO}_4$		$ \text{Cu}(\text{en})_3 \text{SO}_4$		$ \text{Zn}(\text{en})_3 \text{SO}_4$
I.V.	I.V.	R.	I.V.	R.	I.V.
	615	620	613	620	613
	532		538		
515			514		522
	507				
480			484		
		450		457	
405	408		401		402
			374		
	329	320		320	
315					295
	279		271	279	
		254			
	239	230	230		230
				221	
					198
		170			

Tabela 4 - Frequências de infravermelho dos compostos $[\text{Zn}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ e 2,2'-bipiridina, assim como de Raman e infravermelho dos complexos $[\text{M}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ (M = Ni e Cu) na região de $650-150 \text{ cm}^{-1}$.

Bipy	$[\text{Ni}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$		$[\text{Cu}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$		$[\text{Zn}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$
I.V.	I.V.	R.	I.V.	R.	I.V.
		650		640	
	635	631		634	
	620	620	622	627	626
				622	
		555	552	554	550
	540			548	
			491		
			480		
		455		457	
			440	440	
	433				432
425		424	420	427	
	410	411	408	408	412
400					
			365	361	
	358	356			355
				342	
	320				
			312		
	288			286	
	280		280		
	261	270	270	266	
		255		251	
230					237
			200		
				195	
180	183				188
			178	178	
				170	
168			164	162	
		150			

Tabela 5 - Frequências de infravermelho do composto 1,10'-ferriantrolina, assim como de Raman e infravermelho dos complexos $[\text{M}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (M = Ni, Cu e Zn) na região de 650-150 cm^{-1} .

Phen	$[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$		$[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$		$[\text{Zn}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$	
I.V.	I.V.	R.	I.V.	R.	I.V.	R.
	642		640	643	643	
	620		623	626	630	
				608		
	559	560	559	561	559	559
	548	549	545	547	545	548
508	509	511	511	513	510	508
498			500		501	
				488		
	480	483	480	481		480
					475	
				460		
				445		
					436	
	421	427	422	429	420	429
		412		416		411
408						
		300		302		
	295	291	295	291		291
			284	287	281	
		275		271		
			264			260
	254			250		252
248		238	240		246	
	190				196	
		188	182	182		
		176			178	170
	165					

2. Considerações gerais

A utilização dos dados de frequências vibracionais para resolver problemas estruturais e de ligações químicas na química de coordenação, apesar de muito difundida em nossos dias, traz o inconveniente da dificuldade em determinar

Fig. 8

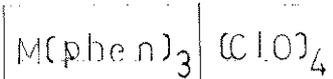
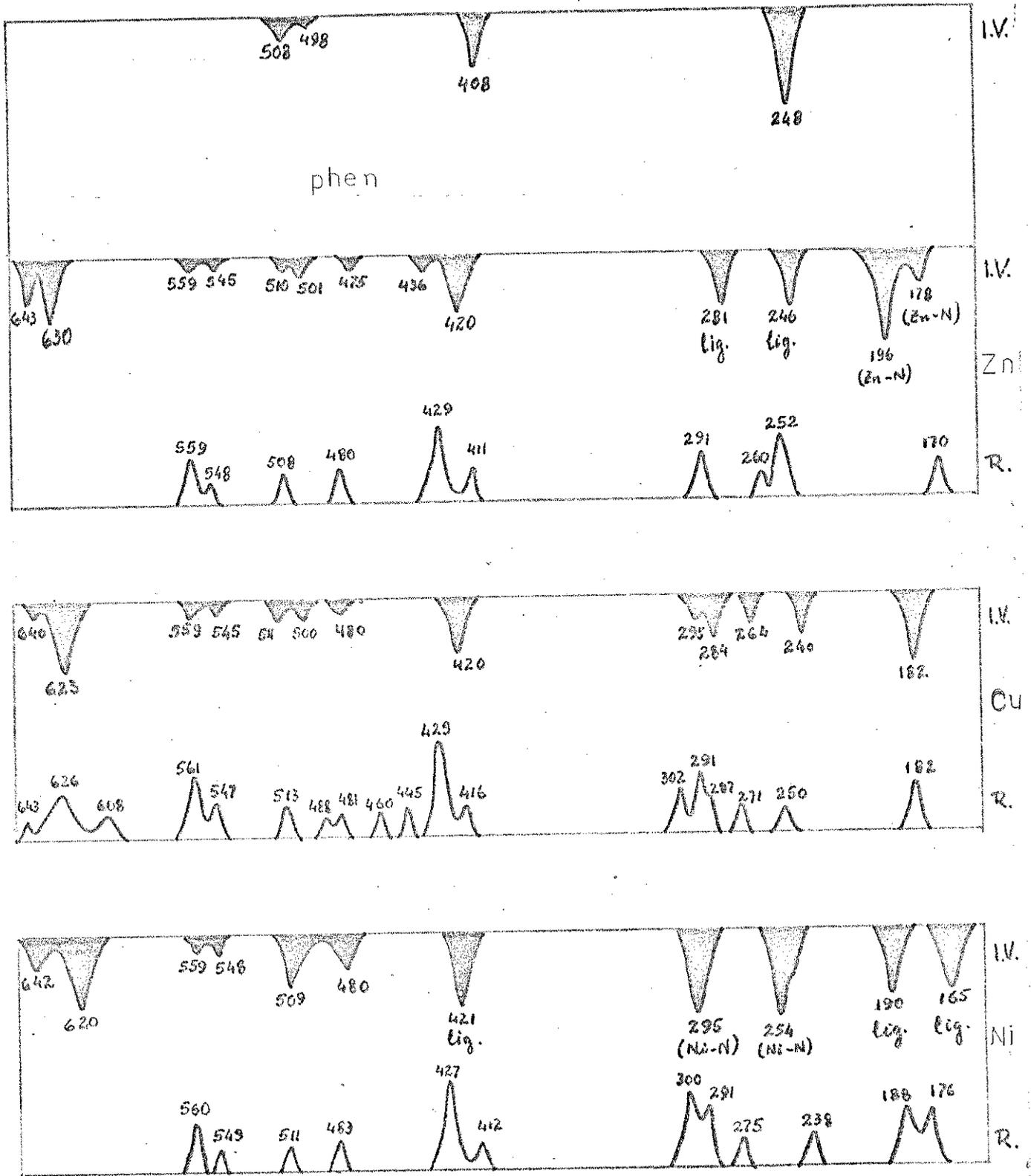


Fig. 9

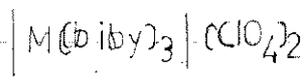
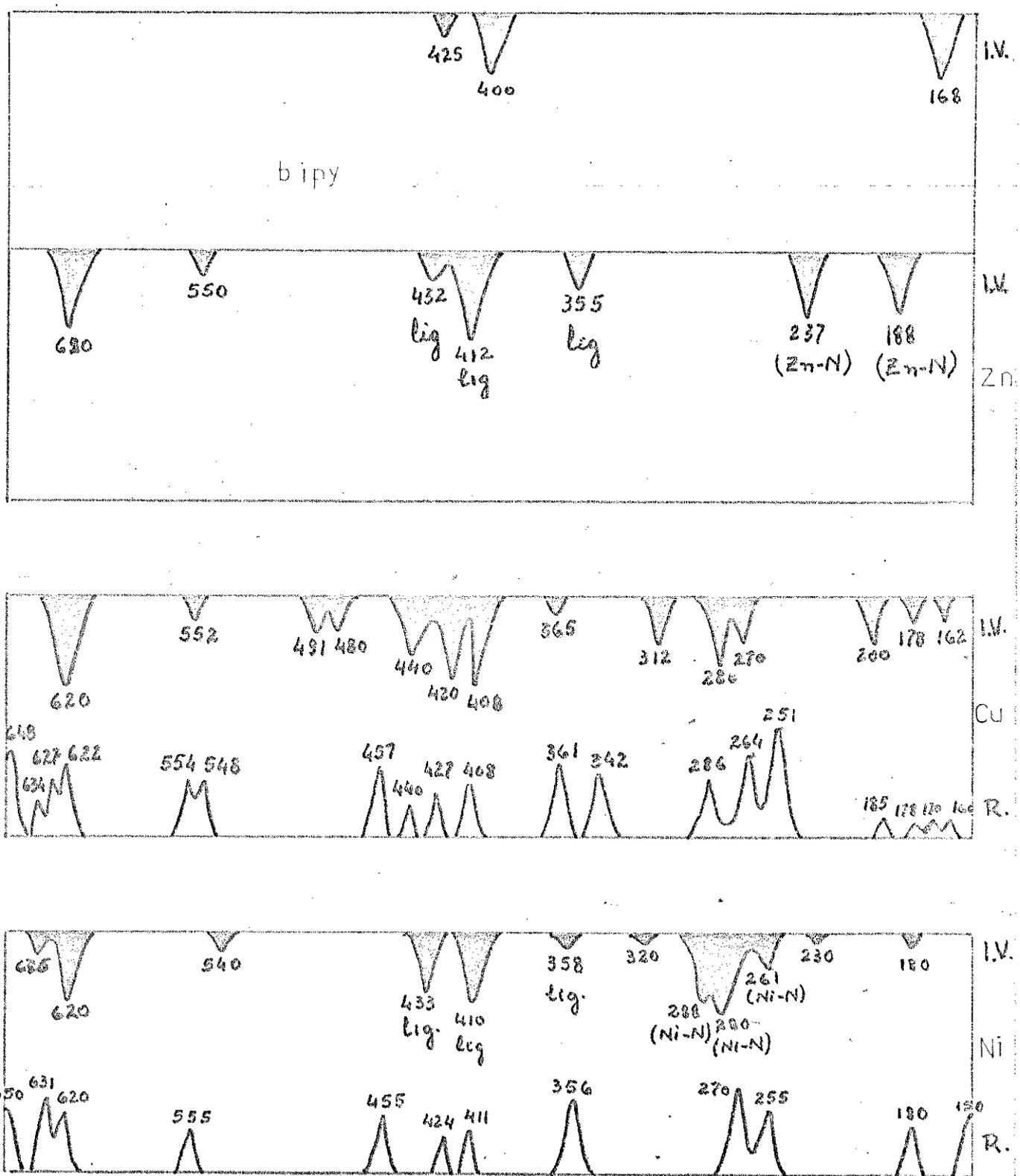
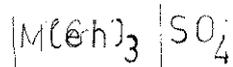
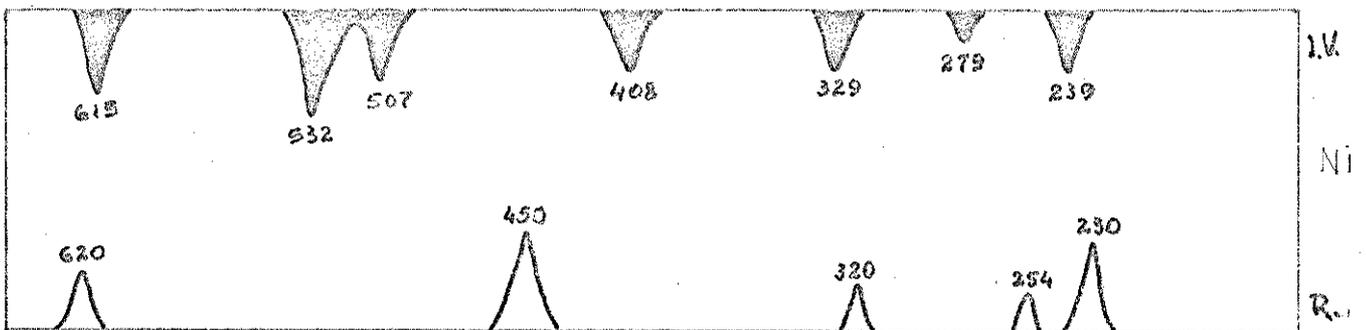
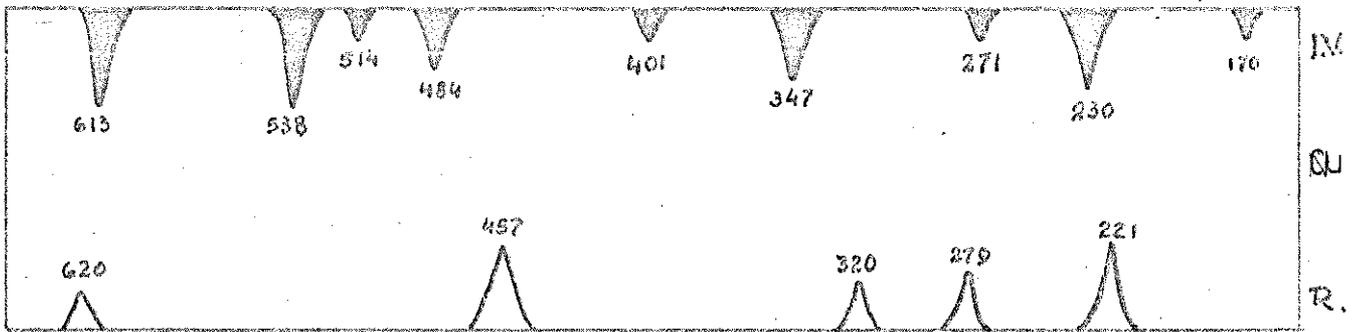
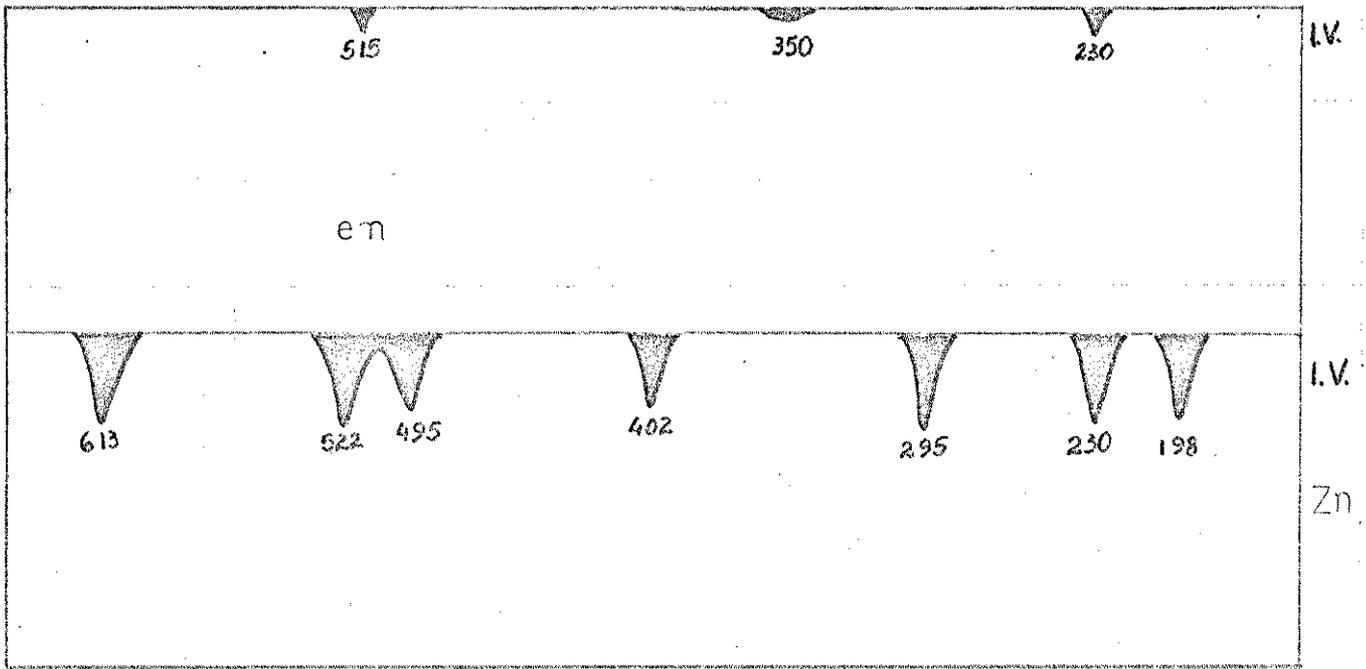


Fig. 10



a direção e a extensão dos deslocamentos das frequências de ligação metal-ligante, tanto que Adams⁽⁷⁵⁾ admitia em 1967 : "Há complicadas variações de frequências M-L com a mudança de M em dado tipo de complexo de metal de transição, sendo muito difícil racionalizar essas tendências".

Mesmo que não seja nosso intuito o tratamento quantitativo, achamos conveniente discutir a informação de Thornton⁽⁷⁶⁾ segundo a qual os métodos empregados para a assinalação das frequências do estiramento metal-ligante (ν_{M-L}) têm como base a relação

$$\nu = (1/2\pi c) \sqrt{f/\mu} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde c é a velocidade da luz, f a constante de força, μ a massa molecular reduzida. Pela Eq.1, pode-se ver que a ligação se torna mais forte quando a constante de força fica maior e que a massa reduzida é importante na determinação da frequência de vibração; então, se na molécula for substituído um átomo por outro que lhe seja isótopo, haverá uma mudança desprezível na constante de força, mas uma modificação apreciável na massa reduzida.

Contudo, existe uma séria restrição à aplicação desta expressão pois ela é deduzida para moléculas diatômicas em condições especiais (por ex., do estado gasoso). Quando se tratar de moléculas poliatômicas sólidas, líquidas ou em solução, em que as frequências detectadas refletem a sobreposição de uma série de movimentos diversificados, dentro das próprias moléculas e no meio circundante, a referida fórmula só pode ter um significado de remota aproximação.

De qualquer forma, o objetivo primordial no estudo dos espectros vibracionais de complexos metálicos é assinalar as bandas "principais" de estiramento, uma vez que essas vibrações fornecem as mais importantes informações estruturais e de ligações. A dificuldade dessas atribuições, conforme acima anotado, deve-se principalmente ao acoplamento vibracional, que pode produzir diversas bandas muitas vezes admitidas como originadas dessas vibrações mas que diferem no grau de sua dependência. É por esse motivo que se considera "principal", menos acoplada ou banda vibracionalmente mais pura, a que possuir maior independência vibracional. Segundo Nakamoto⁽⁷⁸⁾, o uso de qualquer destes títulos não tem maior significado físico senão o de subtender que as vibrações não se localizam necessariamente em ligações particulares ou ângulos do grupo, mas que podem ser combinações de suas coordenadas de valência.

Pelo que foi dito, pode-se entender porque as assinalações das frequências de estiramento têm sido efetuadas através dos chamados "métodos empíricos"; eles se estribam no fato de que, se uma banda se desloca significativamente ao ser substituído um íon coordenado por outro, ela pode ser considerada como de ν_{M-L} . Apesar de que o processo envolve um fator atributivo, ele tem produzido resultados merecedores de confiança, toda vez que se comparam com outros métodos mais matemáticos.

Entretanto, um processo mais efetivo e de cuja referência⁽⁶⁰⁾ nos serviremos em nossas discussões posteriores é o que utiliza isótopos dos íons metálicos. A essência des

se trabalho é o deslocamento de bandas no infravermelho que resulta pela substituição de um isótopo metálico por outro em determinado complexo, mantendo-se o ligante nas mesmas condições.

Desde que sejam caracterizadas as bandas de ν_M-L , para chegar à conclusão sobre a estrutura do composto usam-se análises de coordenadas normais que se baseiam em um modelo simplificado do complexo e predizem as frequências. No estudo da teoria de grupo, Cotton⁽⁷⁹⁾ diz que uma transição fundamental pode ser ativa no infravermelho, isto é, dá razão a uma banda de absorção, se o modo vibracional envolvido pertence à mesma representação que uma ou diversas coordenadas. Em outros termos⁽⁸⁰⁾, em uma direta aproximação, as vibrações ativas ao infravermelho para as transições vibracionais estão em função do momento dipolar da molécula com uma dada simetria, sendo que esse momento dipolar deve variar sob as operações de simetria da mesma maneira que x , y e z .

E quanto à atividade ao Raman, ela se verifica se o modo vibracional envolvido pertencer à mesma representação que um ou mais dos componentes do tensor de polarizabilidade da molécula⁽⁷⁹⁾. Também é de se anotar que a variação do momento dipolar se verifica pelo afastamento ou aproximação dos centros positivos (núcleos) dos componentes da molécula, enquanto que a polarizabilidade acontece como consequência das ações que determinam separação de cargas (positiva e negativa).

No Apêndice 1 pode ser observado um exemplo do cálculo de coordenadas normais.

O método baseado no modelo simplificado do composto, também apresenta um inconveniente⁽⁸¹⁾, qual seja o de produzir assinalações irreais quando aplicado a moléculas com um certo grau de complexidade.

3. Assinalação de frequências dos complexos



Nestes como em outros complexos as atribuições de frequências de estiramento têm variado entre os diversos pesquisadores, devido às dificuldades anteriormente justificadas. Particularmente aqui (assim como nos compostos tris-bipy) de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) na região de 300-200 cm^{-1} , Inskeep⁽⁵⁹⁾ assume que as vibrações de estiramento M-N correspondem às bandas de frequências mais altas que estejam ausentes no ligante livre (299 cm^{-1} para o complexo ferriantrolínico de níquel, 300 cm^{-1} para o de cobre e 288 cm^{-1} para o de zinco).

Por seu turno e conforme já reportado por nós, Percy e colaboradores⁽⁷⁴⁾ admitem que as frequências de estiramento de uma série de complexos de íons da primeira série de transição variam com a população dos orbitais d de forma paralela com a mudança de suas energias de estabilização de campo cristalino. Nesta base admitem que, em complexos $[M(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, há duas bandas com sensibilidade ao íon metálico entre 600 e 400 cm^{-1} e duas entre 400 e 200 cm^{-1} , sendo que apenas um valor entre os doze propostos nesta série concorda com a indicação de Inskeep (288 cm^{-1} para o comple-

xo de zinco).

Outros autores (82,83) também fizeram assinalações não concordantes com as dos pesquisadores acima citados, o que confirma a apregoada dificuldade de atribuição.

Baseando-se nos deslocamentos produzidos nas bandas espectrais de infravermelho dos íons $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$ pela substituição de ^{58}Ni por ^{62}Ni e de ^{64}Zn por ^{68}Zn , respectivamente, Hutchinson e colaboradores (60) atribuem bandas a $301,5 \text{ cm}^{-1}$, 260 cm^{-1} e $246,8 \text{ cm}^{-1}$ como de $\nu\text{Ni-N}$ no complexo $[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$, e bandas a $203,5 \text{ cm}^{-1}$ e $175,0 \text{ cm}^{-1}$ como de $\nu\text{Zn-N}$ no complexo $[\text{Zn}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$.

Como os cálculos de modos vibracionais prevêem os componentes $A_2 + 2E$ no infravermelho, e $A_1 + 2E$ no Raman para a simetria D_3 que os autores sugerem para os dois compostos, é preciso justificar a ausência de uma banda no íon $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$. Estes pesquisadores argumentam que a terceira banda prevista pelos cálculos deve estar "escondida" sob aquela registrada a $224,0 \text{ cm}^{-1}$ que não apresenta sensibilidade à substituição do isótopo metálico e que por isso é registrada como uma frequência do ligante. Em nossa opinião, tal banda pode estar situada na região abaixo de 150 cm^{-1} e então não resolvida no trabalho dos referidos autores.

Reportando-nos aos nossos complexos $[\text{M}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, podemos observar na Figura 8 que os espectros apresentam como que duas partes distintas, uma situada abaixo de 350 cm^{-1} que nos permitirá tentar considerações de simetria, outra acima desta frequência. Nesta região mais alta há uma razoável concordância entre os três espectros de infravermelho.

lho, mas no Raman já existe diferença pois não aparecem nos complexos de Ni(II) e de Zn(II) as três bandas do complexo de Cu(II) na região de 650 cm^{-1} - 600 cm^{-1} , assim como as duas frequências a 460 cm^{-1} e 445 cm^{-1} .

Apesar de que alguns autores⁽⁷⁴⁾ tenham indicado bandas nessa região como sendo de $\nu\text{M-N}$, atualmente se considera improvável que tal ocorra acima de 400 cm^{-1} e, se algumas bandas denotam sensibilidade metálica nessa faixa, na realidade se trata de bandas de ligante acopladas.

Estabelecendo uma relação com o trabalho de deslocamentos isotópicos⁽⁶⁰⁾, notamos que o nosso espectro de infravermelho para $[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ apresenta frequências a 297 cm^{-1} e 254 cm^{-1} (esta com um "ombro" a aproximadamente 248 cm^{-1}) que podem ser atribuídas como de $\nu\text{Ni-N}$. O citado "ombro" pode ser imaginado como a banda equivalente a $246,8\text{ cm}^{-1}$ do trabalho de Hutchinson e não perfeitamente resolvido em nosso espectro possivelmente por limitações de aparelhagem.

Para $[\text{Zn}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, as duas bandas registradas que atribuímos como de $\nu\text{Zn-N}$ (também apoiados naquela referência), estão a 196 cm^{-1} e 178 cm^{-1} ; conforme já argumentamos, a terceira banda pode se encontrar abaixo de 150 cm^{-1} , região não cogitada em nossas elaborações.

Na região abaixo de 450 cm^{-1} tivemos no infravermelho, além das bandas de $\nu\text{M-N}$, bandas a 421 cm^{-1} , 190 cm^{-1} e 165 cm^{-1} que designamos para estiramentos do ligante no composto de níquel, uma vez que estão em boa correspondência com as do trabalho de referência, respectivamente a $425,5$

cm^{-1} , $192,8 \text{ cm}^{-1}$ e $166,0 \text{ cm}^{-1}$. Apenas não encontramos aquelas a 237 cm^{-1} e 188 cm^{-1} . Para o complexo de zinco, assinamos como de estiramentos do ligante, as bandas a 420 cm^{-1} (correspondente a $423,0 \text{ cm}^{-1}$ do trabalho de apoio), 281 cm^{-1} (equivalente a $287,5 \text{ cm}^{-1}$) e 246 cm^{-1} (equivalente a $244,0 \text{ cm}^{-1}$); não tivemos registro da banda de $166,0 \text{ cm}^{-1}$.

Não sendo do nosso conhecimento algum trabalho isotópico correlato para a substância de Cu(II), nos propomos atribuir as frequências de estiramento em nosso espectro de infravermelho orientados pelos respectivos complexos de Ni(II) e Zn(II) e pelas tendências das energias de estabilização. Assim é que indicamos as bandas a 295 cm^{-1} , 284 cm^{-1} , 264 cm^{-1} e 240 cm^{-1} para $\nu\text{Cu-N}$. E devem ser bandas de ligante as encontradas em 423 cm^{-1} e 182 cm^{-1} .

Na Figura 8, pode ser notado que nossos espectros de infravermelho de níquel e zinco apresentam boa concordância entre si, o mesmo ocorrendo no Raman, a não ser nas regiões de $300-250 \text{ cm}^{-1}$ e $200-150 \text{ cm}^{-1}$, em que o complexo de Ni(II) tem um maior número de bandas.

Na região situada abaixo de 350 cm^{-1} notamos que os três espectros no Raman registram bandas a 291 cm^{-1} , que atribuímos ao ligante. Para o Ni(II), a banda no Raman a 300 cm^{-1} corresponde à de 295 cm^{-1} do infravermelho, enquanto que a de 238 cm^{-1} (R) corresponde ao "ombro" da de 254 cm^{-1} (i.v.). Isso faculta admitir que tais bandas são de simetria E , enquanto que a de 254 cm^{-1} (i.v.) pode ser $\nu\text{Ni-N}$ de simetria A_2 , e a de 275 cm^{-1} (R), também $\nu\text{Ni-N}$, de simetria A_1 . Se bem que caiba dúvida quanto a esta última, pe-

lo fato da vibração simétrica ser a de maior frequência (mas não necessariamente), é aceitável admitir que o íon $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ pertence à simetria D_3 .

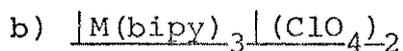
Para o complexo de $\text{Zn}(\text{II})$, a situação é um pouco mais complicada, pelo fato de não haver muita correspondência entre seus espectros de infravermelho e de Raman. Se comparamos os números de bandas nos três espectros abaixo de 350 cm^{-1} e admitindo, como o fizemos, que o $\text{Zn}(\text{II})$ possui registros abaixo de 150 cm^{-1} , podemos ver bastante analogia, como seja (Tabela 6).

Tabela 6 - Número de bandas abaixo de 350 cm^{-1} .

Ni (II)		Cu (II)		Zn (II)	
I.V.	R.	I.V.	R.	I.V.	R.
5	6	5	6	4	4

Por conseguinte, também é razoável consignar aos íons $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$ a simetria D_3 , pelo que a esperada distorção tetragonal do $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ não é suficientemente grande para refletir um abaixamento acentuado no espectro vibracional. Adicionalmente, se considerarmos que as quatro bandas de infravermelho existentes no espectro desse composto entre 300 e 200 cm^{-1} podem representar um desdobramento das bandas (i.v.) de $\nu_{\text{Ni-N}}$ a 295 cm^{-1} e 254 cm^{-1} (e seu "ombro"), e que a semelhança dos espectros no Raman para $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$ não é bem refletida no espectro de $\text{Zn}(\text{II})$, há uma boa indicação de que o efeito de campo cristalino obe

dece a ordem Ni=Cu>Zn, como já fora anteriormente considerado nos trabalhos de Thornton e colaboradores⁽⁷⁶⁾.



À semelhança do que ocorreu com os complexos de fenantrolina, neste caso também são divergentes as assinalações de frequências de estiramento metal-ligante feitas pelos diferentes pesquisadores. Para exemplificar, Inskeep⁽⁵⁹⁾ baseado no critério de que $\nu\text{M-L}$ é a maior frequência que na região baixa do espectro infravermelho (ou seja na região do Cs Br) não existe no ligante, faz designações a 286 cm^{-1} , 297 cm^{-1} e 280 cm^{-1} , respectivamente para $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Zn}(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2$.

Por seu turno, Percy e Thornton⁽⁷⁴⁾, ainda orientados na semelhança de variação de frequência de infravermelho com a população dos orbitais d dos íons metálicos, indicam as bandas a 440 cm^{-1} , 415 cm^{-1} , 362 cm^{-1} e 295 cm^{-1} para $\nu\text{Ni-N}$ no complexo $[\text{Ni}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$; 434 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , 355 cm^{-1} e 280 cm^{-1} para $\nu\text{Cu-N}$ em $[\text{Cu}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$; e 439 cm^{-1} , 418 cm^{-1} , 360 cm^{-1} e 239 cm^{-1} para Zn-N no composto $[\text{Zn}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$.

Pode-se notar que nenhum dos valores concorda nos dois trabalhos, o mesmo acontecendo com as atribuições de outras obras consultadas^(81,83,84,85).

Já no artigo base⁽⁶⁰⁾ existem as designações de infravermelho a $293,1\text{ cm}^{-1}$, $282,9\text{ cm}^{-1}$ e $267,3\text{ cm}^{-1}$ para $\nu\text{Ni-N}$ de $[\text{Ni}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bem como a 235 cm^{-1} a 186 cm^{-1} para $\nu\text{Zn-N}$ de $[\text{Zn}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, consideradas em ra-

zão dos deslocamentos isotópicos produzidos pela troca ^{62}Ni - ^{58}Ni e de ^{64}Zn por ^{68}Zn . Os autores admitem que duas frequências de ligantes provavelmente estão camufladas pelas fortes bandas $\nu\text{Zn-N}$ e que tanto o composto de níquel como o de zinco devem pertencer à simetria D_3 .

Falando dos nossos espectros, podemos ver que aqui não aparece a separação entre as regiões abaixo de 350 cm^{-1} e a que lhe fica acima. Esta região superior compreende bandas não relacionadas com $\nu\text{M-L}$ e se algumas frequências apresentarem sensibilidade metálica, também devem ser consideradas (como visto para os complexos de fenantrolina) como sendo de ligantes acopladas. A Figura 09 permite verificar que os espectros infravermelho de Ni(II) e de Zn(II) possuem boa semelhança nesta faixa (a não ser pela frequência de 635 cm^{-1} encontrada a mais no níquel(II)). Por sua vez o espectro de Cu(II) é mais complicado e, em relação ao Ni(II) tem a mais as seguintes bandas: uma entre 408 e 440 cm^{-1} e duas a 491 cm^{-1} e 480 cm^{-1} . A menos tem a frequência de 635 cm^{-1} .

Na região abaixo de 450 cm^{-1} , pelo confronto com a referência de apoio, podemos fazer as seguintes indicações em nossos espectros de infravermelho: a 288 cm^{-1} , 280 cm^{-1} e 261 cm^{-1} para $\nu\text{Ni-N}$; a 237 cm^{-1} e 188 cm^{-1} para $\nu\text{Zn-N}$. E como bandas do ligante em relação às dos deslocamentos isotópicos (que colocamos entre parênteses), designamos as seguintes: 433 cm^{-1} (438,4), 410 cm^{-1} (412,3), 358 cm^{-1} (359,0), 280 cm^{-1} (282,9), 261 cm^{-1} (257,0) e 180 cm^{-1} (164,0) no espectro infravermelho de níquel(II), e 432 cm^{-1} (433,0), 412 cm^{-1} (419,0), 355 cm^{-1} (357,0), 237 cm^{-1} (235,0) e 188 cm^{-1}

(186,0), no espectro de Zn(II). Não encontramos as bandas de $288,5 \text{ cm}^{-1}$, $248,0 \text{ cm}^{-1}$ e $172,6 \text{ cm}^{-1}$ indicadas no trabalho dos isótopos.

É possível notar que agora já não existe tanta semelhança entre os espectros de níquel e de zinco nesta região, ao contrário da série anteriormente estudada; a principal diferença está nas frequências de 261 cm^{-1} , 280 cm^{-1} , 288 cm^{-1} do i.v. de níquel que praticamente inexitem no correspondente de zinco.

Ainda com respeito ao complexo níqueloso, admitindo que a banda a 280 cm^{-1} (i.v.) equivale à de 270 cm^{-1} (R) e que a de 261 cm^{-1} (i.v.) corresponde à de 255 cm^{-1} (R), não está fora de cogitações assumir que elas são dos componentes E esperados na simetria D_3 . Difícil é caracterizar os outros componentes, pois se existe uma possibilidade para A₂ (288 cm^{-1} no i.v.), não encontramos a correspondente banda A₁ no Raman. Todavia, cabe o recurso de aceitar, como já o fizeram Huchinson e colaboradores⁽⁶⁰⁾, que as bandas não caracterizadas ou estão superpostas uma na outra ou se desdobram pelo abaixamento da simetria (tanto no zinco como no níquel). Então, nessa suposição, pode-se reconhecer como sendo D_3 a simetria dos íons $|\text{Ni}(\text{bipy})_3|^{2+}$ e $|\text{Zn}(\text{bipy})_3|^{2+}$.

Passando ao $|\text{Cu}(\text{bipy})_3|(\text{ClO}_4)_2$, para o qual não encontramos referências de deslocamentos isotópicos, a interpretação dos espectros é realmente mais complicada do que para o composto de fenantrolina. Com efeito, tanto no infravermelho como no Raman existem muitas diferenças quando se faz a comparação com os espectros de níquel (Tabela 7). É as

sim que as bandas de Cu(II) a 164 cm^{-1} e 200 cm^{-1} do infravermelho não encontram equivalência no espectro de Ni(II), da mesma forma que as frequências 230 cm^{-1} e 288 cm^{-1} de níquel não são correspondidas no cobre. Contudo, é no Raman que se notam as maiores divergências, sendo que abaixo de 350 cm^{-1} as bandas de Cu(II) a 342 cm^{-1} , 286 cm^{-1} , 195 cm^{-1} e 170 cm^{-1} não são encontradas no Ni(II); acima de 350 cm^{-1} o espectro de Cu(II) tem a mais as frequências de 440 cm^{-1} , 548 cm^{-1} e 627 cm^{-1} .

O acentuado incremento na complexidade dos espectros de Cu(II) em relação aos de Ni(II) em especial, é uma evidência de que o $[\text{Cu}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ tem uma simetria mais baixa que D_3 , não se podendo desprezar a idéia de uma simetria C_2 ou mesmo C_1 . Esta baixa simetria é resultado de uma acentuada distorção tetragonal, ainda mais quando se vê que o estado duplete do ligante (435 cm^{-1} e 400 cm^{-1}) se torna triplete no complexo de cobre (440 cm^{-1} , 420 cm^{-1} e 408 cm^{-1}).

Tabela 7 - Número de bandas abaixo de 350 cm^{-1} .

Ni (II)		Cu(II)		Zn(II)
I.V.	R.	I.V.	R.	I.V.
6	4	6	8	2

c) $[\text{M}(\text{en})_3]\text{SO}_4$

Encontramos apenas um trabalho isotópico⁽⁸⁷⁾ relacionado com esta série, mesmo assim o tratamento realizado consistiu na permuta de hidrogênio por deutério no ligante.

É sabido que esse tipo de abordagem é mais desvantajoso que a troca do íon metálico pelo fato de se detectarem muito pequenos deslocamentos, particularmente quando ocorrem acoplamentos extensivos. Outro inconveniente é que bandas originárias de vibrações no ligante envolvendo o átomo doador mas não o íon metálico podem ser erroneamente assinaladas como de ν_{M-L} (76). Apesar disso, essa (87) foi a referência mais atualizada que encontramos para os complexos de etilenodiamina, conforme podemos deduzir analisando as atribuições dos vários pesquisadores.

Baldwin (88), por exemplo, faz assinalações a 1.088 cm^{-1} e 609 cm^{-1} relacionadas com o grupo sulfato, no $[\text{Cu}(\text{en})_3] \text{SO}_4$.

Para Adams (89), as frequências de estiramento M-N associadas com ligações de ordem ~ 1 estão na faixa de $600-200 \text{ cm}^{-1}$, sendo fatores que influem na posição das bandas a estereoquímica e o número de coordenação, a natureza e a massa do metal, e outros ligantes. Admite que os valores de frequência mais baixos estão associados com os ligantes cíclicos e os mais altos estão relacionados com as aminas, etilenodiamina e hidrazina. E designa as frequências de 515 cm^{-1} e 480 cm^{-1} para $\nu_{\text{Ni-N}}$ no $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{PtCl}_4]$ e de 590 cm^{-1} e 506 cm^{-1} para $\nu_{\text{Cu-N}}$ no $[\text{Cu}(\text{en})_3] \text{SO}_4$.

Em outro estudo existe a indicação de que os complexos de etilenodiamina de Cr(II) e de Cu(II) são isomorfos, sendo atribuídas as bandas de 526 cm^{-1} e 508 cm^{-1} para a deformação NH_2 e a de 483 cm^{-1} para dobramento de anel da substância $[\text{Cr}(\text{en})_3] \text{SO}_4$; na mesma ordem foram conferidas as ban-

das de 526 cm^{-1} e 469 cm^{-1} para $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$.

De outro lado, Hulett⁽⁹¹⁾ observou que os espectros vibracionais da série de complexos $[\text{M}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) mostram cinco bandas abaixo de 700 cm^{-1} que se deslocam na mesma ordem que as energias de estabilização de campo cristalino e que podem ser assinaladas como vibrações da molécula sensitivas ao metal. Confirma que as energias na região de $500\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ mostram os esperados deslocamentos, indicando que são sensitivas à substituição metálica. E atribui as bandas nas faixas de $300\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$, $490\text{-}520 \text{ cm}^{-1}$ e $500\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ como devidas às vibrações do ligante acopladas a alguma vibração metal-ligante. Outrossim, admite que a banda na região de $390\text{-}410 \text{ cm}^{-1}$ ocorre onde não se encontram vibrações do ligante, devendo ser de metal-nitrogênio, apesar de que sua sensitividade metálica não é maior que qualquer outra abaixo de 700 cm^{-1} .

Lever e Mantovani⁽⁸⁷⁾ atribuem bandas a 482 cm^{-1} (anel), 392 cm^{-1} e 317 cm^{-1} ($\nu\text{Cu-N}$), e 356 cm^{-1} , 279 cm^{-1} e 215 cm^{-1} (frequências não definidas perfeitamente) para o complexo $[\text{Cu}(\text{en})_3](\text{BF}_4)_2$. Admitem que os modos de estiramento metal-ligante em complexos de etilenodiamina podem ser encontrados a frequências semelhantes ou mais baixas que as correspondentes $\nu\text{M-N}$ dos complexos metal-amônia, uma vez que a massa efetiva do átomo de nitrogênio aumenta; as constantes de força contudo possam sofrer ligeiro aumento com a quelação, entretanto não mudam muito. Por conseguinte, as frequências de estiramento Cu-N em $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ devem ser esperadas próximas de 400 cm^{-1} e não acima de 500 cm^{-1} .

Agora, quando passamos à análise espectral das substâncias por nós sintetizadas, notamos que os espectros geralmente apresentam duas partes distintas, uma acima, outra abaixo de 350 cm^{-1} . Na região acima deste limite, os espectros apresentam quatro bandas, tanto para Ni(II) (615 cm^{-1} , 532 cm^{-1} , 507 cm^{-1} e 408 cm^{-1}) como para Zn(II) (613 cm^{-1} , 532 cm^{-1} , 495 cm^{-1} e 402 cm^{-1}); no espectro de Cu(II) existem cinco frequências nesta região (613 cm^{-1} , 538 cm^{-1} , 514 cm^{-1} , 484 cm^{-1} e 401 cm^{-1}). São elas bandas de ligante que apresentam boa analogia posicional e de número nos três compostos.

Quando comparamos as bandas espectrais dos complexos da série $|\text{M}(\text{en})_3|^{2+}$ com os das séries $|\text{M}(\text{phen})_3|^{2+}$ e $|\text{M}(\text{bipy})_3|^{2+}$ é fácil notar a maior simplicidade espectral dos complexos em, não só na região inferior como na mais alta que 350 cm^{-1} . O fato evidencia uma estrutura mais regular (simetria mais elevada) destes complexos.

Como os complexos $|\text{M}(\text{phen})_3|^{2+}$ são mais regulares que os $|\text{M}(\text{bipy})_3|^{2+}$ e como possuímos dados de deslocamentos com isótopos, vamos estabelecer o relacionamento das séries de etilenodiamina e fenantrolina. Para nossas assinalações aceitamos que as frequências de estiramento M-L são mais elevadas quando o ligante é acíclico do que nos ligantes cíclicos.

Estudando a região abaixo de 350 cm^{-1} , um fato que devemos apontar é o pequeno número de frequências do ligante. A justificativa é a menor complexidade da etilenodiamina em relação à 1,10-fenantrolina (e mesmo à 2,2'-bipiridina). Com

respeito às bandas de estiramento metal-ligante, somos induzidos a fazer as seguintes atribuições no infravermelho: a 329 cm^{-1} e 279 cm^{-1} no íon $|\text{Ni}(\text{en})_3|^{2+}$, 347 cm^{-1} e 271 cm^{-1} no íon $|\text{Cu}(\text{en})_3|^{2+}$, 295 cm^{-1} e 198 cm^{-1} no íon $|\text{Zn}(\text{en})_3|^{2+}$. Neste caso, as frequências 230 cm^{-1} (para níquel (II)), 230 cm^{-1} e 170 cm^{-1} (para cobre (II)) e 230 cm^{-1} (para zinco(II)) devem ser consideradas como do ligante. É evidente que ao fazermos estas designações, estamos admitindo que os íons complexos pertencem à simetria O_h ; com efeito, os cálculos dos modos vibracionais dessa simetria permitem saber que dois deles são ativos no infravermelho, 2 Tlu, sendo que um deles refere-se ao estiramento vibracional e o outro, ao dobramento de ângulo. Então, nas assinalações que fizemos, em cada caso uma das frequências será de $\nu\text{M-N}$ e a outra de dobramento de ângulo ou de ligante acoplado.

Mas também não se pode desconsiderar a possibilidade de que sejam de estiramento metal-ligante as bandas de 329 cm^{-1} , 279 cm^{-1} e 239 cm^{-1} para $|\text{Ni}(\text{en})_3|^{2+}$; 347 cm^{-1} , 271 cm^{-1} e 230 cm^{-1} para $|\text{Cu}(\text{en})_3|^{2+}$; 295 cm^{-1} , 230 cm^{-1} e 198 cm^{-1} para $|\text{Zn}(\text{en})_3|^{2+}$. As bandas do ligante estariam acopladas com as de estiramento M-N.

Com esta nova alternativa, estamos reconhecendo uma simetria D_3 para os complexos, com os três modos de estiramento previstos pelos cálculos ($A_2 + 2E$) no infravermelho.

Sob outro ponto de vista, quando comparamos os resultados dos três compostos da série etilenodiamina entre si torna-se notável a grande concordância entre os espectros, tanto que o níquel(II) e o zinco(II) têm o mesmo número de

bandas no infravermelho e o cobre tem duas a mais, uma na região de $450-550 \text{ cm}^{-1}$ e outra abaixo de 200 cm^{-1} .

Quanto aos espectros no Raman, o de Ni(II) e o de Cu(II) concordam muito bem quanto ao número e às posições das frequências (Tabela 8).

Tabela 8 - Número de bandas abaixo de 350 cm^{-1} .

Ni (II)		Cu (II)		Zn (II)
I.V.	R.	I.V.	R.	I.V.
3	3	4	3	3

Levando em conta a simplicidade dos espectros (quando relacionados com os das duas outras séries) e a semelhança que apresentam entre si, propomos que a simetria dos complexos tris-etilenodiamina oscila entre aproximadamente O_h (Ni(II) e Zn(II) e D_3 (Cu(II))).

Também se torna patente através de nossas explicações que as atribuições dos autores anteriormente citados (89,90,91) são errôneas, pois todos fazem designações de ν_{M-N} na faixa acima de 400 cm^{-1} , quase sempre baseando-se exclusivamente no deslocamento das frequências do ligante na formação do complexo. Na realidade não existe uma justificativa plausível para que as bandas dos complexos de en devam estar tão acima das frequências dos complexos de phen e de bipy (confirmadas abaixo de 400 cm^{-1} pelo estudo com isotopos metálicos (60)).

Comentários sobre distorções.

Nesta altura de nossas discussões, está evidenciado que os complexos de zinco(II) e níquel(II) das três séries por nós estudadas são de estrutura regular, possuindo a simetria D_3 . Esta afirmação o fazemos não só em função da análise dos nossos espectros vibracionais mas principalmente baseados em dados bibliográficos razoavelmente seguros, como por exemplo os que concluem pela estrutura octaédrica^(94,95) como resultado da análise dos espectros de absorção em termos de campo ligante, às vezes associada ao estudo dos dicromismos circulares⁽⁹⁶⁾. A ratificação da simetria D_3 proposta para esses complexos vem através de dados cristalográficos, mais seguros porque são menos atributivos.

Mas, se é relativamente fácil concluir sobre as estruturas dos complexos níquelosos e de zinco(II), o mesmo não ocorre com os correspondentes de cobre(II) pelos motivos já apreciados em nossa introdução. Esta a razão porque, além do relato que fizemos dos espectros vibracionais, complementamos nossas discussões relatando os resultados de estudos feitos pelos pesquisadores com técnicas diferentes.

O uso de difração de raios-X (já comentado anteriormente), permitiu a Anderson⁽⁵⁵⁾ reconhecer no sistema $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ a existência de uma geometria de coordenação de quatro ligações mais curtas (2,022 Å, 2,003 Å e 2,065 Å) e duas ligações axiais mais longas (2,335 Å e 2,321 Å) para Cu-N, característica da distorção tetragonal.

Entretanto, alguns estudos de espectros eletrôni-

cos polarizados de cristais unitários em conjunto com resultados espectrais de ressonância spin eletrônica (r.s.e.)⁽⁹⁷⁾ colocam alguma dúvida com respeito à simetria D_3 , apoiando-se na circunstância de que o fator g encontrado no estudo de cristais desse complexo é claramente axial $|g_3 > (g_2 + g_1)/2|$ e que o fator g_3 tem uma boa correlação com as ligações axiais e não com a direção do eixo C_3 característico da simetria D_3 . No caso do espectro de absorção eletrônica, a banda encontrada de 7.600 cm^{-1} é atribuída à transição $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$, enquanto que a de 15.400 cm^{-1} é para a transição $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$. Nesse trabalho existem considerações semelhantes para o íon $[\text{Cu}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Entretanto é interessante ressaltar que em trabalho anterior realizado por Palmer e Piper⁽⁵⁷⁾, é admitido que $[\text{Cu}(\text{bipy})_3] \cdot \text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é isomorfo com o análogo de zinco e que o íon complexo de cobre(II) possui um sítio de simetria D_3 ou C_3 . Mas também argüem a possibilidade desse complexo estar distorcido para a simetria mais baixa seguinte, C_2 , e que a distorção ocorre ao acaso em relação aos três eixos diedros, conferindo ao sítio do íon cúprico uma pseudo-simetria trigonal. Assinalam a banda de 6.400 cm^{-1} do espectro de absorção (fortemente polarizada e permitida somente na polarização perpendicular) para a transição ${}^2E \rightarrow {}^2A_1$, e a banda encontrada a 14.300 cm^{-1} (com intensidade tanto na polarização perpendicular como na paralela) para a transição ${}^2E \rightarrow {}^2E$. Prosseguem dizendo que o pequeno desdobramento ($200\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$) dos componentes paralelo e perpendicular da banda 2E pode ser atribuído a um fraco componente de campo digonal (ou podendo ser vibrônico na origem). A Figura 11 é

do diagrama de níveis de energia que os autores sugerem para o campo ligante predominantemente trigonal do $|\text{Cu}(\text{bipy})_3|^{2+}$.

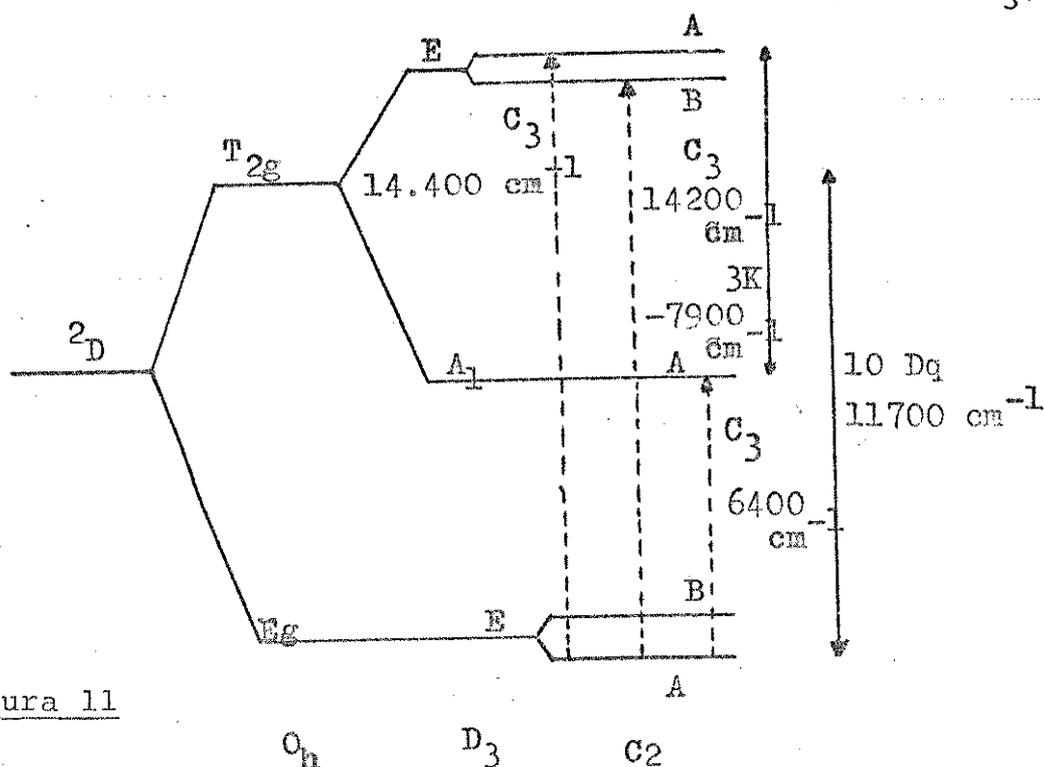


Figura 11

Ocorre que esses argumentos baseados somente nos espectros ópticos e cristalográficos não eram confirmados pelos dados de r.s.e. (feitos com pó de $|\text{Cu}(\text{bipy})_3|(\text{NO}_3)_2$) que davam um tensor g isotrópico à temperatura ambiente, mas anisotrópico a -196°C . Isso pode ser interpretado como indicando um apreciável efeito Jahn-Teller dinâmico (distorção "tetragonal").

Nesse caso os autores referidos admitem que se pode interpretar o espectro r.s.e. em termos de uma simetria C_2 .

Isto posto, cumpre-nos assinalar que as pesquisas de Palmer e Piper⁽⁵⁷⁾ foram realizadas anteriormente à aplicação de métodos cristalográficos mais precisos, entretanto serve aos nossos intentos de mostrar a dificuldade para solucionar problemas estruturais unicamente pela interpretação

de espectros, tanto que os autores, no caso discutido, se põem em dúvida entre as simetrias D_3 e C_2 .

Concernente ao íon $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$, nos últimos anos a maioria dos autores reconhece para o mesmo a simetria D_3 . Para exemplificar, assimocorre com Hathaway e colaboradores⁽⁹⁷⁾, que admitem a existência de um efeito Jahn-Teller dinâmico para o $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$, graças à interpretação dos espectros eletrônico e de r.s.e. em cristais unitários.

O mesmo efeito é reconhecido por Cullen e Lingafelter⁽⁵²⁾, apoiados em dados de difração de raios-X e parâmetros térmicos anisotrópicos (conforme já citado em outro local).

Apesar de que o nosso trabalho não apresente grande abrangência, quando relacionamos as informações da leitura com os nossos resultados podemos ver que as conclusões se assemelham em muitos aspectos. Os nossos espectros vibracionais apresentam um aumento de complexidade mais ou menos regular no sentido da etilenodiamina para a 1,10-fenantroli-na e 2,2'-bipiridina, refletindo o grau de rigidez dos ligantes no complexo. Então, sendo em o ligante mais "flexível", opõe pouca resistência à mudança de configurações das permitidas pelas distorções tetragonais; o resultado é uma contínua conversão de uma forma na outra (as energias de conversão são pequenas e aproximadamente iguais), não sendo detectada nenhuma das distorções em particular (Figuras 2 e 3). Pela rapidez das transformações e pela igualdade de suas energias, é possível pensar que as transições podem ser vibrônicas, pois se realizam em um período de tempo inferior ao das

vibracionais e que constituem o limite de tempo (10^{-12} - 10^{-13} s) de detecção pelo método que utilizamos.

Em contraposição, a complexidade intermediária dos espectros i.v. e R. do $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, dá a entender que este rígido ligante de três anéis conjugados oferece uma grande barreira à interconversão, e o composto se estabiliza em uma das configurações distorcidas, de onde resultou a nossa dificuldade para decidir entre as simetrias D_3 e C_2 .

Por último, o ligante bipy de rigidez intermediária, não permite uma mudança contínua de configurações mas tem capacidade de uma relativa movimentação que confere ao complexo estabilizar-se em uma simetria muito baixa (possivelmente C_1). Esta nossa dedução contraria as afirmações de Palmer e Piper⁽⁵⁷⁾ admitindo que a quelação do íon $\text{Cu}(\text{II})$ aquado por ligantes rígidos como bipy e phen confere grande resistência (e mesmo imunidade) às distorções Jahn-Teller.

É verdade que a técnica por nós adotada, como seja de analisar espectros vibracionais para conclusões estruturais, apresenta algumas limitações, a mais ponderável das quais é a da assinalação exata das bandas espectrais. Pudemos notar no desenvolvimento de nossa dissertação que as atribuições não podem ser feitas com precisão, a não ser que sejam usados cálculos como os dos deslocamentos de bandas pelas trocas isotópicas e mesmo assim restariam algumas dúvidas (como foi possível observar na nossa referência base⁽⁶⁰⁾).

Contudo, em termos de uma boa aproximação, a variação de complexidade dos nossos espectros refletiu bem a interpretação de estruturas por vias cristalográficas, feita pelos autores que consultamos.

V. CONCLUSÃO

Ao final de nossas pesquisas experimentais e bibliográficas, chegamos às seguintes conclusões:

1. Conforme previsto, a síntese dos complexos por nós selecionados não ofereceu maiores dificuldades.
2. A escolha dos compostos correlatos de zinco(II) (como sistema d^{10} , não sujeito à estabilização por campo cristalino e nem aos efeitos Jahn-Teller) e de níquel(II) (como sistema d^8 , submetido à estabilização por campo cristalino mas não aos efeitos Jahn-Teller) foi muito oportuna, pois representou um subsídio muito grande para a interpretação dos espectros dos complexos de cobre(II) (um sistema d^9 , sujeito às duas ações).
3. A seleção dos ligantes também foi adequada, uma vez que sua complexação com o cátion cúprico refletiu a "rigidez" gradativa, onde a "flexível" etilenodiamina favoreceu o efeito Jahn-Teller dinâmico, a "rígida" 1,10-fenantrolina estabilizou uma estrutura aproximadamente regular (entre D_3 e C_2), e a relativamente "flexível" 2,2'-bipiridina, ainda que não permitisse um Jahn-Teller dinâmico, possibilitou um grande efeito distorsivo (ao ponto de levar o complexo a uma simetria muito baixa, provavelmente C_1).
4. Mesmo que a interpretação qualitativa dos espectros vibracionais não se constitua em fonte absolutamente segura para atribuições estruturais (pela dificuldade das assinalações precisas de bandas), os nossos espectros apresenta-

ram boa concordância com os dados cristalográficos encontrados na literatura.

5. Ressalvadas as limitações do método empregado, acreditamos ter atingido os objetivos a que nos propuzemos com este trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Cotton e Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 2a. Ed., p. 414 e 793.
2. B.J. Hathaway, *Essays in Chem.*, 2 (1971) 61-92.
3. B.J. Hathaway e D.E. Billing, *Coordin. Chem. Revs*, 5 (1970) 143.
4. N.N. Isaacs e C.H.L. Kennard, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 386.
5. M.A. Porai Koshitz, *Zhur. Strukt. Khim*, 4 (1963) 548.
6. M. Burovska e M.A. Porai Koshitz, *Zhur. Strukt. Khim*, 7 (1961) 712.
7. R. Kiriyaama, H. Ibamoto e K. Matsuo, *Acta Cryst.*, 11 (1954) 482.
8. D.S. Brown, J.D. Lee e B.G.A. Melson, *Chem. Comm.*, (1968) 852.
9. A. Pobst, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 733.
10. A.W. Schlucter, R.A. Jacobson e R.E. Rundle, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 277.
11. N.V. Mani e S. Rasasershan, *Z. Krist.*, 115 (1961) 97.
12. R.V.G. Sundara Rao, *Z. Krist.*, 110 (1958) 231.
13. F. Hanic, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 739.
14. G. Giuseppetti e F. Mazzi, *Rend. Soc. mineral ital.*, 11 (1955) 202.
15. D.S. Brown, J.D. Lee e B.J. Hathaway, *Chem. Comm.*, (1967) 369.
D.S. Brown, J.D. Lee e B.G.A. Melson, *Acta Cryst.*, B24 (1968) 730.
16. I. Robertson e M.R. Truter, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 309.

17. E.N. Baker, I. Hall e N. Waters, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 680.
18. C.P. Nash e W.P. Schaefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1319.
19. Y.A. Simonov, A.V. Ablov e T.I. Malinovski, *Kristallografiya*, 8 (1963) 201.
20. F.S. Stephens, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2081.
21. M.B. Cinzi, C. Guastini, A. Musatti, *Acta Cryst.*, B25, (1969) 1833.
22. K. Knox., *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 991.
23. H.G. Von Schnering, *Z. Anorg. Allgem., Chem.*, 353 (1967) 13.
24. F.S. Stephens, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 883.
25. C.K. Prout, R.A. Armstrong e F. J. C. Rossoti, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2791.
26. B. Morosin e E.C. Lingafelter, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 50.
27. T.P. Cheeseman, D. Hall e T.N. Waters, *J. Chem. Soc.* (1966) 685.
28. Huang Jin-Ling, Li Jien Ming, *Acta Chim. Sinica*, 32 (1966) 162.
29. G.A. Barclay, B.F. Haskins e C.H.L. Kennard, *J. Chem. Soc.* (1963) 5691.
30. K.N. Raymond, D.W. Meek e J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1111.
31. F. Mazzi, *Acta Cryst.*, 8 (1955) 137.
B. Morosin, *Acta Cryst.*, B24 (1969) 19.
32. J. Howatson e B. Morosin, *Comunicação privada*, ver ref. 3.

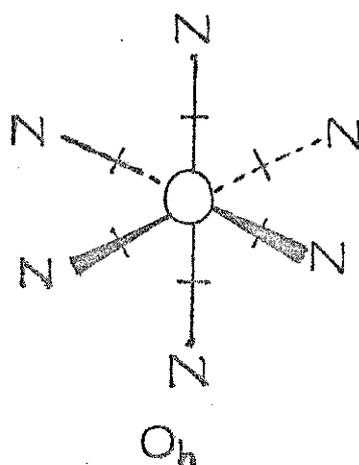
33. P. Joan e Q. Fernando, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 1971.
34. S. Scaynicar e B. Matrovic, *Chem. Comm.*, (1967) 297.
35. M. Cola, G. Giusippetti e F. Mazzi, *Atti Accad. Sci. Torino*, 96 (1962) 381.
36. M.D. Justen, M.S. Hussain e P.G. Lenhert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5623.
37. I.M. Procter e F.S. Stephens, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1248.
38. F.S. Stephens, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2233.
39. F.S. Stephens, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1723.
40. M.V. Vetdis, G.H. Schreiber e T.E. Grugh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1859.
41. D.A. Langs e C.R. Hare, *Chem. Commun.*, (1970) 890.
42. Y.A. Siminov, A.V. Ablov e T.I. Malinovski, *Kristallografiya*, 8 (1963) 265.
43. C.M. Weeks, A. Cooper, D.A. Norton, *Acta Cryst.*, 325 (1969) 443.
44. J. Gazo, I.B. Bersuber, J. Garaj, M. Kabesova e J. Kohout, *Coordin. Chem. Rev.*, 19 (1976) 253-297.
45. H.A. Jahn e E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, A161, (1937) 220.
46. B.J. Hathaway, *Essays in Chem.*, 2 (1971) 61.
47. A.D. Liehr e C.J. Balhausen, *Ann. Phys.*, (1958) 304.
48. D.E. Cullen e E.C. Lingafelter, *Inorg. Chem.*, 9 (8), (1970) 1958.
49. M. Noak e G. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 48 (6), (1968) 2689.
50. R.G. Pearson, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 72 (6), (1975) 2104.
51. C.J. Balhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, p.193, McGraw Hill, New York, 1962.

52. D.L. Cullen e E.C. Lingafelter, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1858.
53. J.D. Dunitz e L.E. Orgell, *J. Phys. Chem. Solids*, 3(1957) 20.
54. O.P. Anderson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2597.
55. O.P. Anderson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1237.
56. G.F. Kokoszka, C.W. Reimann, H.C. Allen Jr. e G. Gordon, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1657.
57. R.A. Palmer e T.S. Piper, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 864.
58. D.A. Thornton, *South African Journal of Science*, 70 (1974) 110.
59. R.G. Inskeep, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 763.
60. B. Hutchinson, J. Takemoto e K. Nakamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3335.
61. L. Randon, W.A. Lattham, W.J. Hehre e J.A. Pople, *J. Chem. Soc.*, (1973) 693.
62. A. Yokozeki e K. Kushitsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, (1970) 2664.
63. N. Hadjialiades, A. Diot e T. Theophanides, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 1005-7.
64. A.N. Burgess, L.L. Schipman, R.A. Nemenoff e H.A. Scherag, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 23.
65. G.M. Badger, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, (1961) 259-61.
66. M.R. Mc Winnie e J.D. Miller, *Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem.*, 12 (1969) 135.
67. O. Borgen, B. Mestnedt e T. Skanvik, *Acta Chem. Scand.*, A30 (1976) 43-6.
68. B. Graham e J.R. Thirtle, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 12, (1958) 387.

69. J.R. Thirtle, *The Chem. of Heteroc. Comp.*, 14(2) (1964) 224 e 277.
70. W. Brandt, F.P. Dwyer e E.C. Oyarfas, *Chem. Revs.*, (1954) 975.
71. F. Cotton e G. Wilkinson, *Química Inorganica Avanzada* (ed. espanhola), (1975) 640.
72. F. Cotton e G. Wilkinson, *Química Inorganica Avanzada* (ed. espanhola), (1975) 912.
73. G. Gordon e R. Birdwhistell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81(1959) 3567.
74. G.C. Percy e D.A. Thornton, *J. Mol. Structure*, 10 (1971) 39-48.
75. D.M. Adams, *Metal Ligand and Related Vibrations*, Arnold, London (1967) pg. 285.
76. D.A. Thornton, *South African Journal of Science*, 70(1974) 70-73.
77. D. Hadzi in M. Davies (Ed.), Elsevier (Amsterdam), *Infrared Spectra and Molec. Struct.* 226.
78. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York (1970), pg. 269.
79. F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley Interscience, New York (1963) pg. 264-265.
80. J.P. Fackler Jr. *Symmetry in Coordination Chemistry*, Academic Press, New York (1971) pg. 73.
81. G.T. Behnke e K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 433-40.
82. A.A. Schilt e R.C. Taylor, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 211.
83. R.J.H. Clark e C.S. Williams, *Spect. Acta*, 23A (1967) 1055.

84. C. Postmus, J.R. Ferraro e W. Wozniak, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2030-32.
85. S.N. Ghosh, *Inorg. Nucl. Chem. Letter*, 5, (1969) 841-3.
86. A.B.P. Lever e E. Mantovani, *Inorg. Chem.*, 10 (4), (1971) 817-26.
87. M.E. Baldwin, *Spect. Acta*, 19 (1963) 315-20.
88. D.M. Adams, *Metal Ligand and Related Vibrations*, Arnold, London (1967) pg. 281 e 309.
89. A.C. Ernshaw, L.F. Larworthy e K.C. Patel, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1339.
90. L.G. Hulett, Tese de Doutorado (PhD), Universidade de Cape Town, África do Sul, (1972) 117-28.
91. C.K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.*, 9 (1955) 1362.
92. T.J. Hurley e M.A. Robinson, *Inorg. Chem.*; 7 (1968) 33.
93. O. Bostrup e C.K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.*, 11 (1967) 1223.
94. M.A. Robinson, J.D. Curry e D. Busch, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1178-81.
95. S.F. Pavkovic e D.W. Meck, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 20-6.
96. R.E. Waddel, *J. Chem. Soc. Dalton*, 9 (1973) 944-49.
97. B.J. Hathaway, P.G. Hodgson e P.C. Power *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2009.

APÊNDICE 1

Exemplo do Cálculo dos Modos Normais de Vibração.1. Simetria O_h Figura 12

Inicialmente se determinam os MODOS TOTAIS ($\Gamma_{tot.}$). Na tabela de caracteres (Tabela 9a) verifica-se quais os elementos de simetria de O_h e, realizando as correspondentes operações de simetria, encontra-se:

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{tot.}$	21	0	-1	3	-3	-3	-1	0	5	3

OBS.: Como não é muito fácil resolver em função de C_3 , faz-se uma aproximação admitindo que esse eixo coincide com um dos eixos cartesianos, quando a resolução da matriz correspondente dá:

$$\begin{vmatrix} \cos 120^\circ & 0 & 0 \\ 0 & \cos 120^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \Rightarrow \begin{vmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

Segue-se a resolução de cada uma das representações irreduzíveis indicadas na Tabela 9a em relação aos modos totais e de conformidade com a expressão:

$$a_i = 1/h \sum_R \chi(R) \cdot \chi_i(R) \quad (\text{Eq. 2})$$

onde a_i indica a representação irreduzível, h é a ordem do grupo (soma do número de vezes que aparece cada operação de simetria e, em nosso caso, igual a 48), $\chi(R)$ é o caráter da matriz da representação redutível e $\chi_i(R)$ é o caráter da matriz da representação irreduzível. Então:

$$A_{1g} = 1/48 (21+0-6+18-9-3-6+0+15+18) = 48/48 = 1$$

$$A_{2g} = 1/48 (21+0+6-18-9-3+6+0+15-18) = 0/48 = 0$$

$$E_g = 1/48 (42-0-0+0-18-6-0-0+30+0) = 48/48 = 1$$

$$T_{1g} = 1/48 (63+0+6+18+9-9-6+0-15-18) = 48/48 = 1$$

$$T_{2g} = 1/48 (63+0-6-18+9-9+6+0-15+18) = 48/48 = 1$$

$$A_{1u} = 1/48 (21+0-6-18-9+3+6-0-15-18) = 0/48 = 0$$

$$A_{2u} = 1/48 (21+0+6-18-9+3-6-0-15+18) = 0/48 = 0$$

$$E_u = 1/48 (42-0-0+0-18+6-0+0-30+0) = 0/48 = 0$$

$$T_{1u} = 1/48 (63+0+6+18+9+9+6+0+15+18) = 144/48 = 3$$

$$T_{2u} = 1/48 (63+0-6-18+9+9-6+0+15+18) = 48/48 = 1$$

Pelo cálculo se vê que são 21 modos totais:

$$\Gamma_{\text{tot.}} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 3T_{1u} + T_{2u} \quad (\text{Eq. 3})$$

Desses modos, contudo, devem ser excluídos seis (três de translação e três de rotação molecular), conforme a

relação

$$\Gamma_g = 3N - 6 \quad (\text{Eq. 4})$$

onde Γ_g representa o número de modos normais "genuínos" e N é o número de átomos da molécula. Portanto, o número de modos normais "genuínos" será $\Gamma_g = (3 \times 7) - 6 = 15$.

A tabela de caracteres (Tabela 9a) traz que Γ_{rot} (modos rotacionais) correspondem a T_{1g} e Γ_{transl} (modos translacionais) são de T_{1u} . Logo:

$$\Gamma_g = A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u} \quad (\text{Eq. 5})$$

Prosseguindo, verifica-se a contribuição das coordenadas internas particulares para os modos normais, à semelhança do que foi feito para os modos totais.

Modos de Estiramento M-N (Γ_{M-N})

	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂	i	6S ₄	8S ₆	3σh	6σd
Γ_{M-N}	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

$$A_{1g} = 1/48 (6+12+6+12+12) = 48/48 = 1$$

$$A_{2g} = 1/48 (6-12+6+12-12) = 0/48 = 0$$

$$E_g = 1/48 (12+12+24) = 48/48 = 1$$

$$T_{1g} = 1/48 (18+12-6-12-12) = 0/48 = 0$$

$$T_{2g} = 1/48 (18-12-6-12+12) = 0/48 = 0$$

$$A_{1u} = 1/48 (6+12+6-12-12) = 0/48 = 0$$

$$A_{2u} = 1/48 (6-12+6-12+12) = 0/48 = 0$$

$$E_u = 1/48 (12+12-24) = 0/48 = 0$$

$$T_{1u} = 1/48 (18+12-6+12+12) = 48/48 = 1$$

$$T_{2u} = 1/48 (18-12-6+12-12) = 0/48 = 0$$

$$\Gamma_{M-N} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

Modos de Dobramento N-M-N (Γ_{N-M-N})

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_{N-M-N}	12	0	2	0	0	0	0	0	4	2

$$A_{1g} = 1/48 (12+12+12+12) = 48/48 = 1$$

$$A_{2g} = 1/48 (12-12+12-12) = 0/48 = 0$$

$$E_g = 1/48 (24+24) = 48/48 = 1$$

$$T_{1g} = 1/48 (36-12-12-12) = 0/48 = 0$$

$$T_{2g} = 1/48 (36+12-12+12) = 48/48 = 1$$

$$A_{1u} = 1/48 (12+12-12-12) = 0/48 = 0$$

$$A_{2u} = 1/48 (12-12-12+12) = 0/48 = 0$$

$$E_u = 1/48 (24-24) = 0/48 = 0$$

$$T_{1u} = 1/48 (36-12+12+12) = 48/48 = 1$$

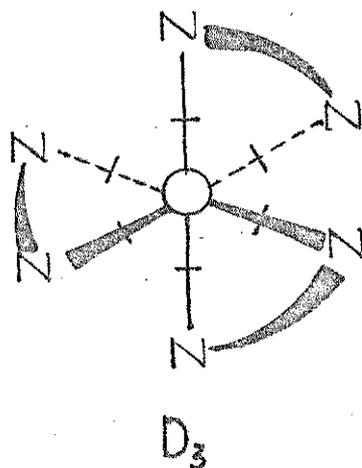
$$T_{2u} = 1/48 (36+12+12-12) = 48/48 = 1$$

$$\Gamma_{N-M-N} = A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

Abstraindo-se A_{1g} e E_g (dobramentos simétricos) chega-se a

$$\Gamma_g = A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$$

Na tabela de caracteres (Tabela 9) pode-se ver que são ativos no Raman A_{1g} , E_g , T_{2g} (um total de três bandas representando seis vibrações); e são ativos no infravermelho $2T_{1u}$ (um total de duas bandas representando seis vibrações).

2. Simetria D_3 Figura 13

Agindo-se da forma como se fez para a simetria O_h e tendo como base a tabela de caracteres (Figura 9b), resulta a seguinte seqüência:

Modos Totais

	E	$2C_3$	$3C_2$
$\Gamma_{tot.}$	21	0	-1

$$A_1 = 1/16 (21-3) = 18/6 = 3$$

$$A_2 = 1/16 (21+3) = 24/6 = 4$$

$$E = 1/16 (42+0) = 42/6 = 7$$

$$\Gamma_{tot.} = 3A_1 + 4A_2 + 7E$$

São 21 modos totais dos quais, tirando os três modos rotacionais, $\Gamma_{rot.} = A_2 + E$, e os três modos translacio-

nais, $\Gamma_{\text{trans.}} = A_2 + E$, fica:

$$\Gamma_g = 3A_1 + 2A_2 + 5E$$

E a contribuição das coordenadas internas particulares para os modos vibracionais:

Modos de Estiramento M-N

	E	$2C_3$	$3C_2$
$\Gamma_{\text{M-N}}$	6	0	0

$$A_1 = 1/6 (6) = 6/6 = 1$$

$$A_2 = 1/6 (6) = 6/6 = 1$$

$$E = 1/6 (12) = 12/6 = 2$$

$$\Gamma_{\text{M-N}} = A_1 + A_2 + 2E$$

Modos de Dobramento N-M-N α

	E	$2C_3$	$3C_2$
$\Gamma_{\text{N-M-N}\alpha}$	6	0	0

$$A_1 = 1/6 (6) = 6/6 = 1$$

$$A_2 = 1/6 (6) = 6/6 = 1$$

$$E = 1/6 (12) = 12/6 = 2$$

$$\Gamma_{\text{N-M-N}\alpha} = A_1 + A_2 + 2E$$

Modos de Dobramento N-M-N β

	E	$2C_3$	$3C_2$
$\Gamma_{\text{N-M-N}\beta}$	3	0	1

$$A_1 = 1/6 (6) = 6/6 = 1$$

$$A_2 = 1/6 (0) = 0/6 = 0$$

$$E = 1/6 (6) = 6/6 = 1$$

$$\Gamma_{N-M-N\beta} = A_1 + E$$

Consultando a Tabela 9b, nota-se que são ativos no Raman $A_1 + 2E$ (três bandas representando 5 vibrações) e são ativos no infravermelho $A_2 + 2E$ (três bandas representando cinco vibrações).

3. Simetria C_2

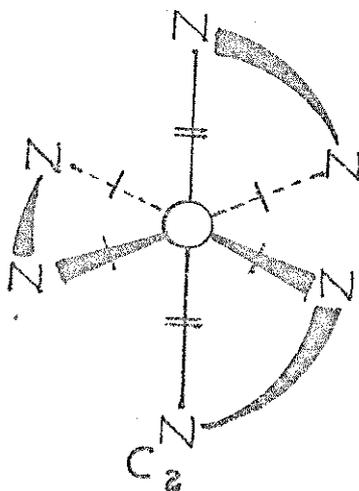


Figura 14

Sendo que ao passar de $\underline{D_3}$ para $\underline{C_2}$ há um abaixamento de simetria (em que $\underline{C_2}$ passa a ser um subgrupo de $\underline{D_3}$), pode-se deduzir os modos vibracionais relacionando os elementos comuns das Tabelas 9b e 9c:

D_3	E	C_3	$3C_2$	C_2	E	C_2
A_1	1	χ	1	A	1	1
A_2	1	χ	-1	B	1	-1
E	2	$-\chi$	0	A+B	2	0

Assim, quando se passa de D_3 para C_2 :

$$\begin{array}{lcl}
 \underline{D_3} & \longrightarrow & \underline{C_2} \\
 A_1 & = & A \\
 A_2 & = & B \\
 E & = & A+B
 \end{array}$$

Como os modos ν_M-N da simetria D_3 são $A_1 + 2E(R)$ e $A_2 + 2E(i.v.)$, a correspondência com C_2 será $A + 2A + 2B (R)$ e $B + 2A + 2B(i.v.)$ ou $3A + 2B(R)$ e $2A + 3B(i.v.)$. Pode-se ver $2A + 2B (C_2)$ representa o desdobramento de $2E (D_3)$, pelo que $A (C_2)$ equivale a $A_1 (D_3)$ e $B (C_2)$ equivale a $A_2 (D_3)$. Tanto A como B são ativos no Raman e no infravermelho (duas bandas representando duas vibrações em cada caso).

Por último, a título ilustrativo, damos uma idéia gráfica simplificada (Figura 15) de como os vários complexos trisbiquelados podem passar de uma simetria mais alta para outra mais baixa apenas pela mudança de comprimento de ligação, o que representa distorções tetragonais

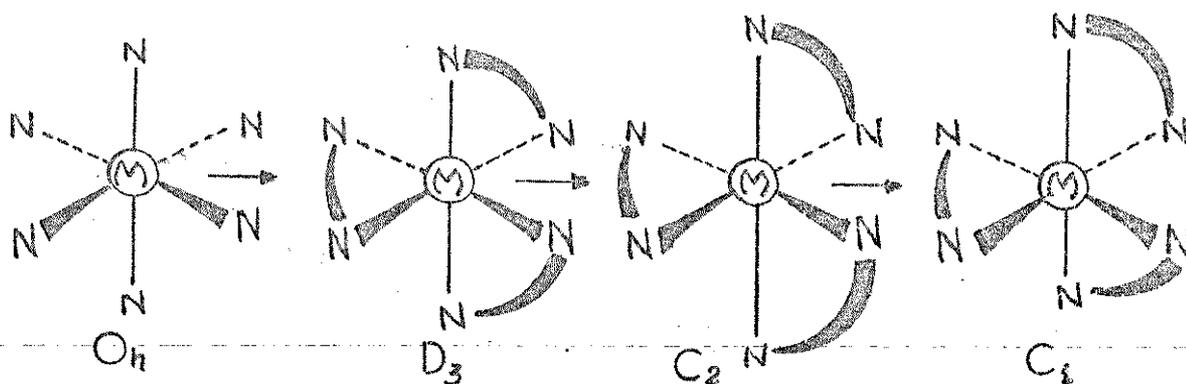


Figura 15

Tabela 9

Tabela de caracteres das simetrias O_h (9a), D_3 (9b) e C_2 (9c).

Tabela 9a.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

Tabela 9b.

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$

Tabela 9c.

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

APÊNDICE 2

Considerações a Respeito do Ligante 2,2'-Bipiridilamina na Complexação com Ni(II), Cu(II) e Zn(II).

O trabalho apresentado nesta tese incluiu complexos de etilenodiamina, 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina. Contudo, no início dos nossos trabalhos experimentais prevíamos a inclusão de complexos com 2,2'-bipiridilamina (bipyam), quando teríamos uma boa gradação na rigidez dos ligantes, uma vez que a 2,2'-bipiridilamina estaria localizada entre etilenodiamina e 2,2'-bipiridina; a idéia que tínhamos a respeito desse ligante é que a presença do grupo aminogênio entre os dois anéis piridínicos deveria reduzir mas não quebrar o "overlap" entre eles.

Por outro lado deve ser notado que, indo da etilenodiamina para a 2,2'-bipiridilamina, a complexação com o cobre determina que o anel complexo aumente de cinco para seis membros, o que usualmente se reflete no decréscimo da força do campo ligante. O quanto se tornam efetivos esses efeitos pudemos verificar nas tentativas que fizemos para sintetizar os complexos tris-bipyam de Ni(II), Cu(II) e Zn(II), quando se formaram apenas os complexos de níquel(II) e de zinco(II). Em relação ao cobre, o produto final sempre foi $[\text{Cu}(\text{bipyam})_2](\text{ClO}_4)_2$. Um estudo dos espectros no visível já reportados para Ni(II) é resumido abaixo (Tabela 10). As transições mostradas nesta tabela são as duas primeiras permitidas por campo ligante. Consultando um diagrama de Orgel vimos que essas transições aumentam de energia com o incremento da for-

ça do campo ligante (isto é, os estados ${}^3A_{2g}$, ${}^3A_{2g}$ e ${}^3A_{1g}(F)$ são divergentes para o aumento de D_q). Então é possível deduzir a força de campo ligante dos quatro ligantes considerados, que é: phen > bipy > en > bipyam ≈ NH₃.

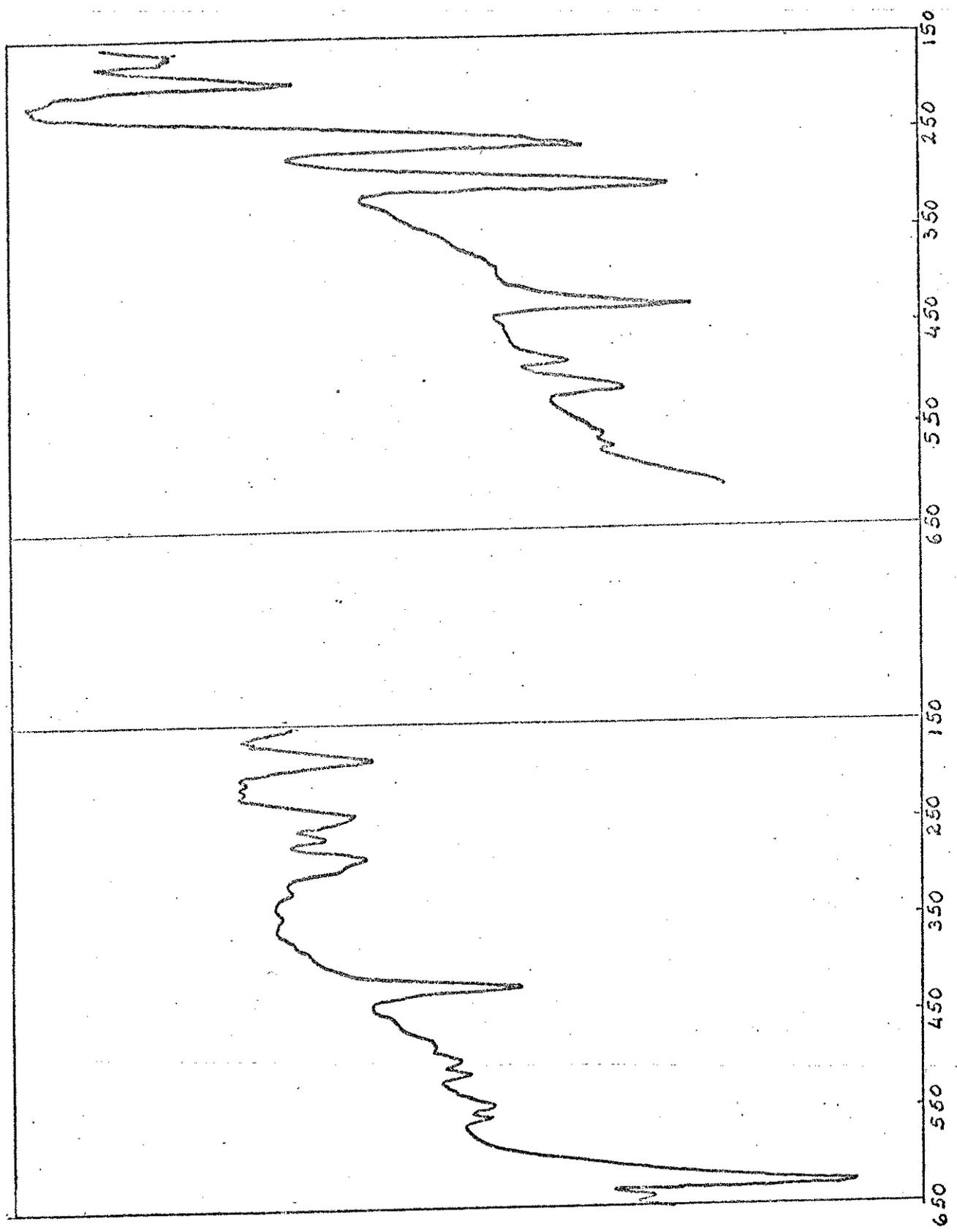
Isso talvez explique porque já tenham sido referidos diversos complexos tris de Cu(II) com phen e bipy (de forças de campo ligante relativamente altas), enquanto só tem sido mencionados dois complexos tris-etilenodiamina, mais particularmente $[Cu(en)_3]SO_4$ e $[Cu(en)_3](BF_4)_2$.

Esse fato pode indicar que o ligante etilenodiamina constitui o limite inferior para a formação de complexos tris-Cu(II), e ainda aqui o íon contrário pode impedir a formação do complexo tris. Consequentemente, o ligante bipyam de força de campo ainda menor que en, provavelmente é demasiado fraco para formar um complexo tris, limitando-se aos complexos mono e bis-quelatos. Nesse aspecto pode-se estabelecer analogia com amônia que tem um campo de força semelhante a bipyam e sendo que o complexo $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ nunca foi reportado.

Tabela 10 - Frequências de transições, no visível, para alguns complexos nitrogenados de Ni(II).

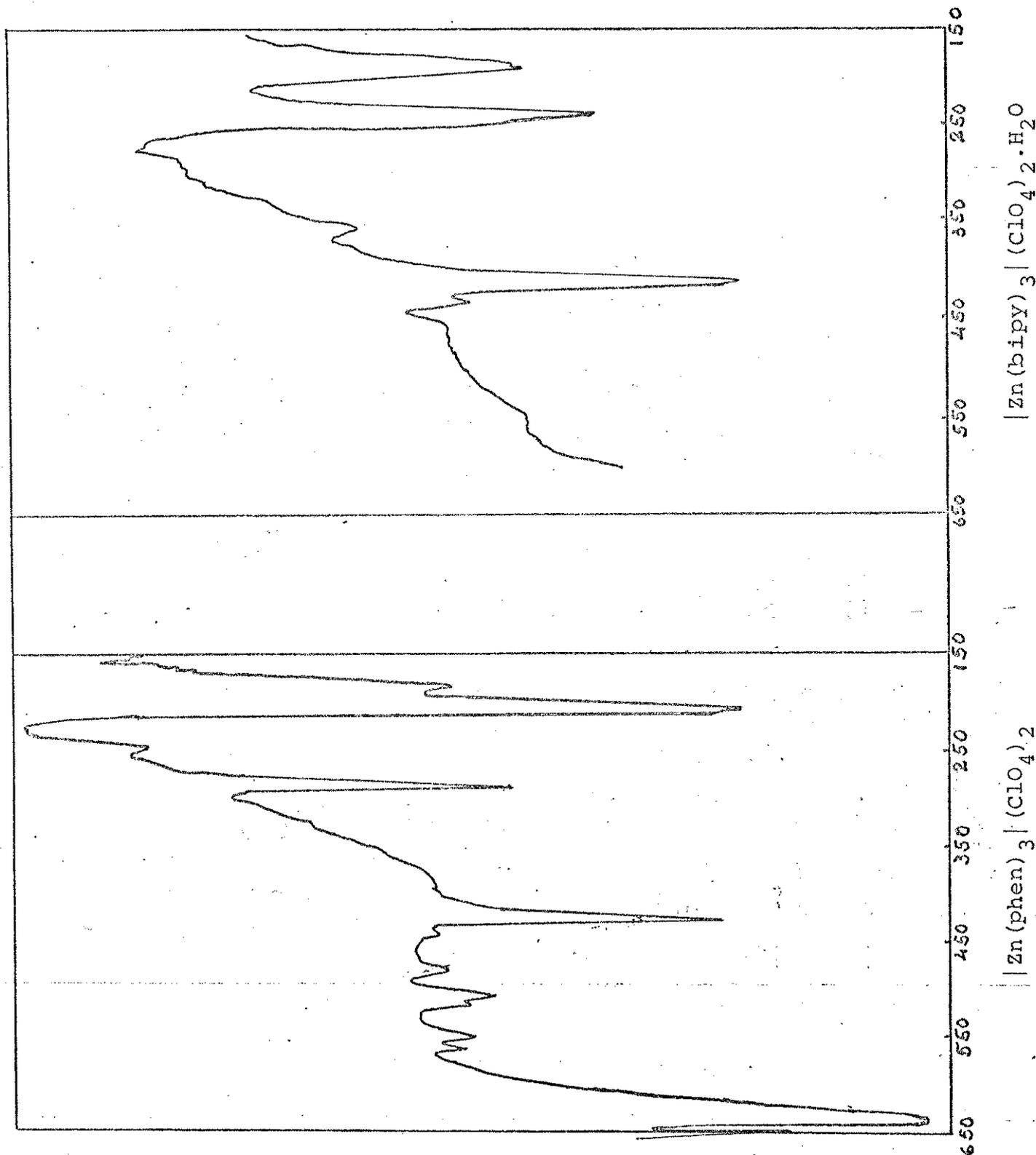
ÍON COMPLEXO	FREQUÊNCIAS DE TRANSIÇÕES		REF.
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	
$[Ni(phen)_3]^{2+}$	12.700	19.300	91
$[Ni(bipy)_3]^{2+}$	12.650	19.200	91
$[Ni(en)_3]^{2+}$	11.200	18.350	91
$[Ni(bipyam)_3]^{2+}$	10.900	17.700	92
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10.750	17.500	93

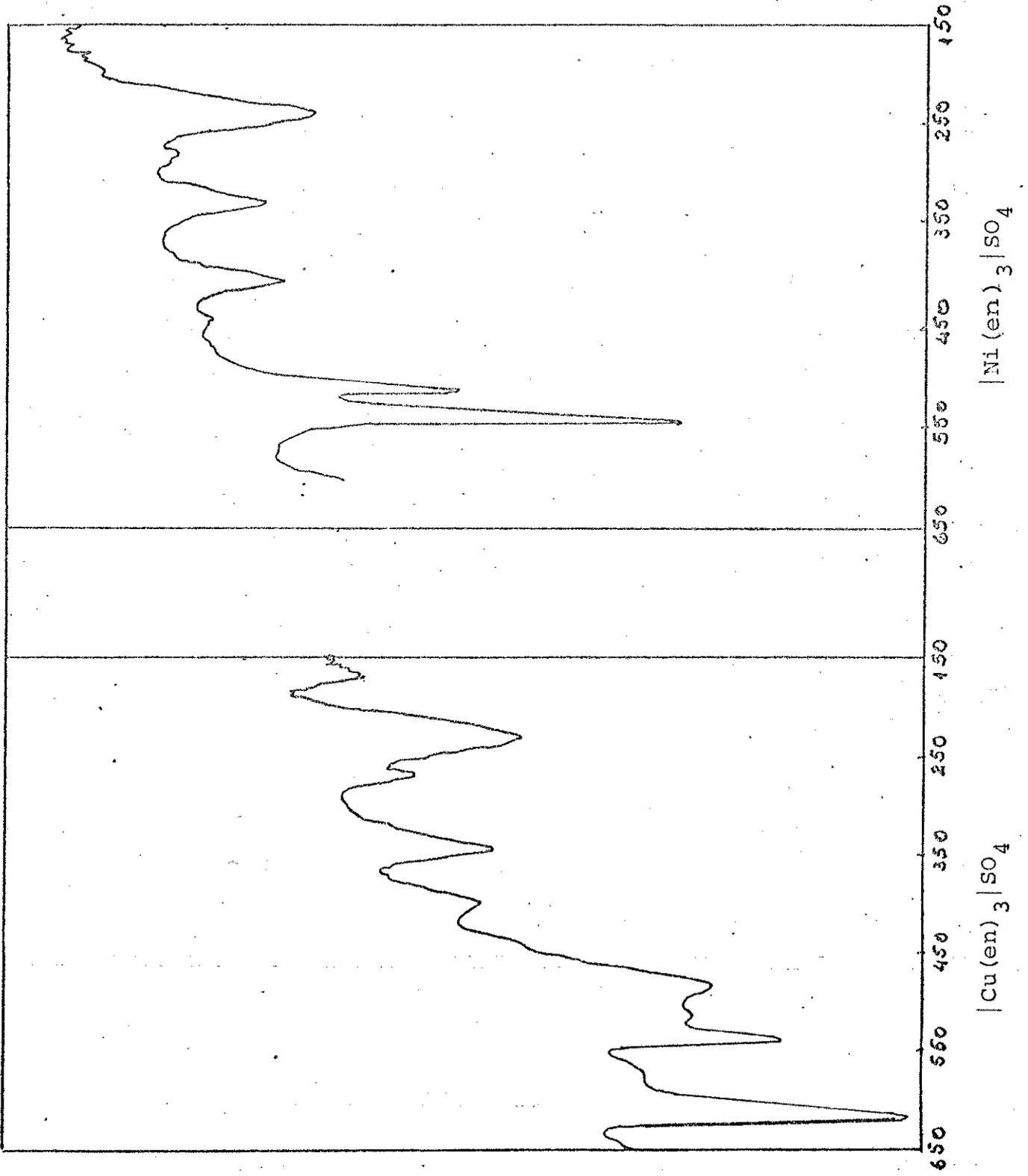
Apendice 3

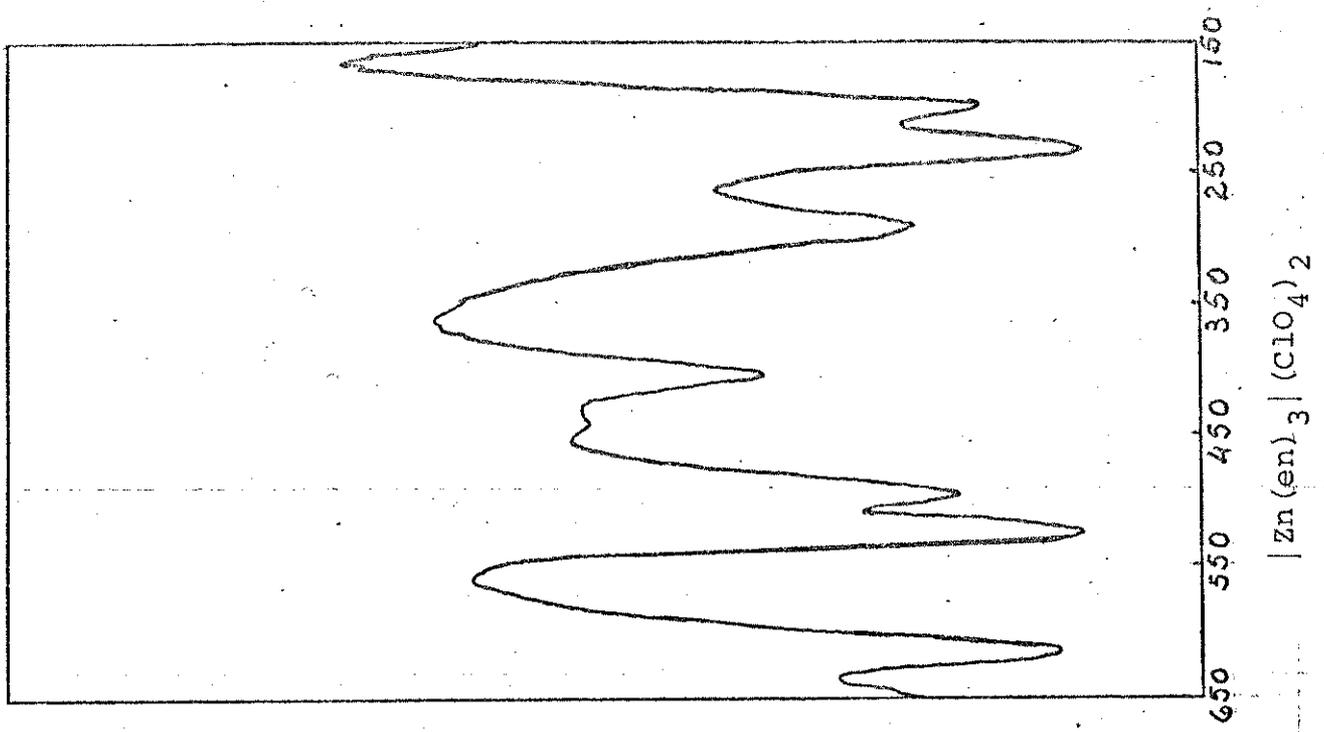


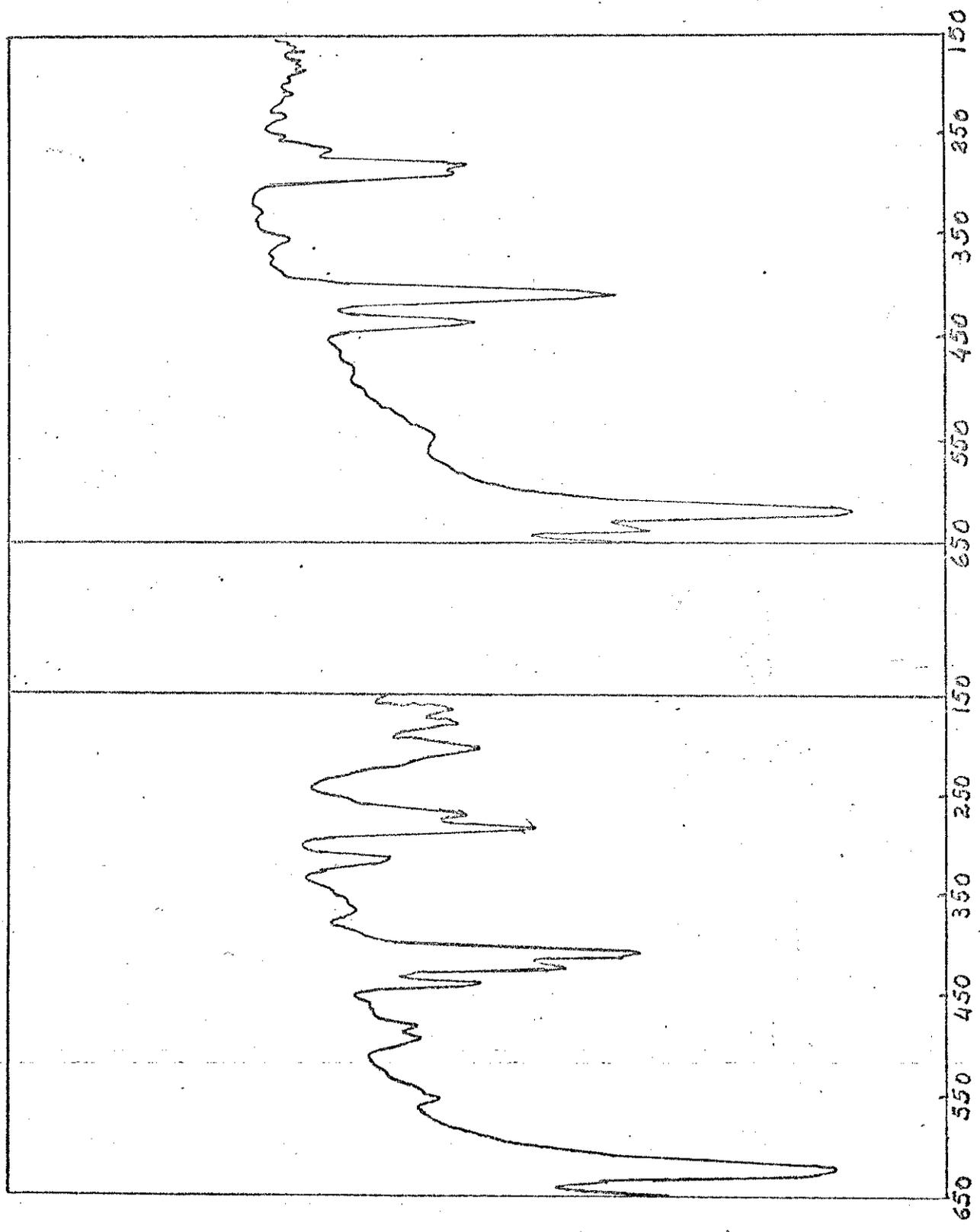
$[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$









$[\text{Cu}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Ni}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$

