

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE LANTANÍDIOS

Números de Coordenação em Complexos de Lantanídeos (Cotton, Cap. 4.5, pag. 50)

Princípios Gerais:

Ln^{3+} :

Alta carga +3: Favorece a formação de complexos de Ln;

Raio iônico grande: La^{3+} (1,032Å) \rightarrow Lu^{3+} (0,861Å) ; comparados a metais de transição tais como Ti^{3+} = 0,670Å \Rightarrow Pode-se acomodar mais de 6 ligantes em sua esfera de coordenação;

Orbitais f dos Ln^{3+} são **internos**, são blindados dos efeitos do ambiente (dos ligantes) \Rightarrow Orbitais f **não** participam de **ligações direcionais** \Rightarrow Não há preferência pela coordenação octaédrica como nos metais de transição;

Portanto: O **Número de Coordenação (NC)** depende de como os ligantes podem ser empacotados ao redor do íon Ln^{3+} central, ou seja, para os Ln, **$\text{NC}=2 \rightarrow 12$** ;

Geometrias previstas para os complexos de Ln^{3+} :

Os poliedros podem ser previstos pelos modelos de repulsão de par eletrônico (VSEPR= Valence Shell Electronic Pair Repulsion, ou RPEV=Repulsão dos Pares de Elétrons de Valência):

$\text{NC}=2$: Linear, com desvios devido a interações agósticas $\text{M} \dots \text{H}-\text{CR}$ (ligações eletrodeficientes, com 3 átomos e 2 elétrons);

$\text{NC}=3$: Trigonal Plana, com desvios devido a interações agósticas $\text{M} \dots \text{H}-\text{CR}$;

$\text{NC}=4$: Tetraédrica

$\text{NC}=5$: Bipirâmide Trigonal

$\text{NC}=6$: Octaédrica

$\text{NC}=8$ e 9 : Muito comuns (em 1986 eram 60% das estruturas conhecidas)

Além destes, outros poliedros de coordenação são conhecidos (Mostrar Figura com Poliedros com **$\text{NC}=6$ a 12**)

Portanto, **Fatores Estéricos** determinam o **NC** e a **Geometria** adotada pelos complexos de Ln^{3+} .

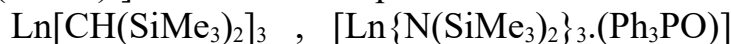
Existem dois Efeitos para **saturação da esfera de coordenação** nos Ln:

Efeitos de 1ª ordem:

É dada pela repulsão **entre os átomos doadores** de ligantes pequenos tais como H_2O e Cl^- . Neste caso, o NC é determinado por **quantos ligantes podem se acomodar ao redor do íon Ln**. Exemplos: LnCl_6 e $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

Efeitos de 2ª ordem:

É dada pela repulsão entre os substituintes volumosos de ligantes grandes, tais como alcóxidos, arilóxidos bis(trimetilsilil)amida [$-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], isolobal alquil [$-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$] e mesitil. Exemplos:



Exemplos de Números de Coordenação (NC):

NC=2:

$[\text{Yb}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ com ângulos C-Yb-C de 137° , devido a interações agósticas Yb...H-C (não tem Figura)

NC=3:

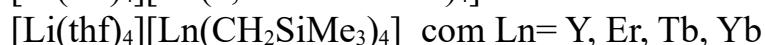
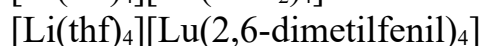
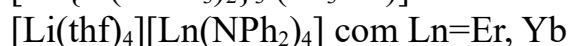
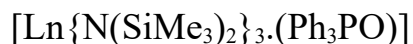
$\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ onde Ln= Y, La, Pr, Nd, Sm, Lu

$\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ onde Ln= Y, todos os Ln (Cotton, Fig 4.9, p.47)

$\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)]_3$ (Cotton, Fig 4.11, p.48)

NC=4:

(não tem Fig)

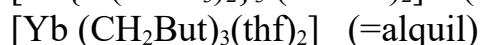


NC=5:

(não tem Fig)

É um NC raro.

Complexos abaixo tem geom. bipirâmide trigonal como esperado:



NC=6:

(não tem Fig)

Sais de $\text{Cs}_2\text{LiLnCl}_6$ (Ln= La - Lu): ânion $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ em sítios cúbicos

Dicetonatos com ligantes volumosos: $[\text{Ln}(\text{ButCOCHCOBut})_3]$ com Ln= Tb-Lu

Prisma Trigonal distorcido: $[\text{Ln}\{\text{S}_2\text{P}(\text{ciclohexil})_2\}_3]$

Octaédrico: $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{M}(\text{NCS})_6]$ com M= Y, Pr-Yb

NC=7:

Geometrias mais comuns: Octaédrica encapuzada e Prisma Trigonal encapuzado

$\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}$ com L=Base de Lewis= H_2O , py (Cotton Fig 4.3a, p 40)

Bipirâmide Pentagonal: $\text{Ln}(\text{thf}_4)\text{X}_3$ com X= Cl^- , NCS^-

Prisma Trigonal Encapuzado: Ba_2EuCl_7 com íons $[\text{EuCl}_7]^{4-}$

Gd-tex (Cotton, Fig. 4.8 p45)

NC=8:

Geometrias mais comuns: Dodecaedro ou Antiprisma Quadrado

Dodecaedro: $(\text{Ph}_4\text{As}) [\text{Ln}(\text{S}_2\text{PEt}_2)_4]$

Antiprisma Quadrado: $(\text{Et}_4\text{N})[\text{M}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ com M= Nd, Eu

Cúbico: $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{M}(\text{NCS})_7(\text{H}_2\text{O})]$ com M= La-Nd, Dy, Er

$[\text{La}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Cotton Fig 4.3b, p. 40)

NC=9:

Geometria mais comum: Prisma Trigonal triencapuzado

$[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ de todos os Ln em sais cristalinos (Cotton Fig 4.1 p37)

LnCl_3 com Ln= La - Gd (Cotton Fig 3.4 p. 27)

LnBr_3 com Ln= La - Pr

$[\text{Ln}(\text{terpy})_3]^{3+}$ onde terpy= polidentado= 2,2':6'2"-terpiridil (Fig. 4.7)

Cátion dimérico com pontes de Cl^- (Cotton Fig 4.2 p.38)

$\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3^-$ (Cotton Fig 4.5 p.43)

NC=10 a 12:

Altos NC são difíceis de se obter pois ocorre congestionamento de ligantes sobre o átomo central

Estes NC estão associados a ligantes multidentados com ângulo de mordedura pequeno tais como NO_3^-

$\text{La}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ NC= 2.2 + 2.3 = 10 (Cotton Fig 4.6 p. 44)

$\text{Ln}(\text{18-coroa-6})(\text{NO}_3)_3$ NC= 6.1 + 2.3 = 12 (Cotton Fig 4.4 p. 42)

Obs: 18= número de membros no anel do éter coroa

6= número de hetero-átomos (átomos de O no éter)

Os poliedros de coordenação são necessariamente irregulares nestes altos NC, mas quando todos os ligantes são idênticos, geometrias próximas da icosaédrica ocorre, como p.ex: $[\text{Pr}(\text{1,8-naftiridina})_6]^{3+}$ e $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ em sais cristalinos

OBSERVAÇÕES GERAIS:

As geometrias apresentadas são para os complexos no estado sólido. As estruturas podem ser diferentes quando em solução, devido à minimização da influência do contra-íon em solução.

Isômeros são possíveis em solução, mas devido à labilidade dos complexos de Ln, eles são raramente observados.

A Contração Lantanídica e os Números de Coordenação:

Generalizando (existem exceções):

↓ Raio com o ↑Z (contração lantanídica) => ↓ o número de ligantes que podem ser acomodados ao redor do Ln. Portanto o NC ↓ com o ↑Z
↑ Tamanho do ligante => ↓ NC do Ln