

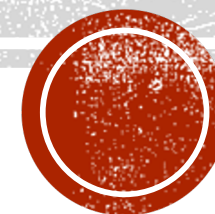
Química dos Metais de Transição
Compostos de Coordenação
Química Inorgânica 1
2020-2021

Propriedades Magnéticas de Complexos Metálicos : Paramagnetismo

Carlos Lodeiro Y Espiño

cle@fct.unl.pt

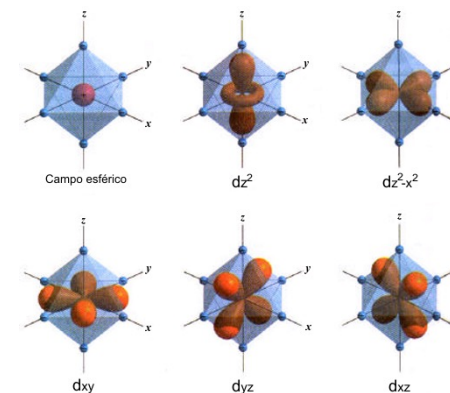
Gabinete 309-A



MAGNETOQUÍMICA

- A magnetoquímica é o ramo da química que se dedica à síntese e estudo de substâncias com interessantes propriedades magnéticas.
- O magnetismo molecular, entendido como um campo de estudo e não como um fenômeno, faz parte da magnetoquímica e da física do estado sólido que lida com sistemas moleculares.
- A magnetoquímica e o magnetismo molecular combinam medidas experimentais como a magnetometria com modelos hamiltonianos para racionalizar as propriedades magnéticas de diferentes sistemas, buscando uma aproximação de suas estruturas eletrônicas no caso de íons ou moléculas, ou suas bandas no caso de sólidos estendidos.

Orbitais d em metais de transição



INÍCIOS DA MAGNETOQUÍMICA

- Considera-se que o início da magnetoquímica, como é conhecido hoje, ocorreu em 1905 pelo físico francês Paul Langevin, que desenvolveu um modelo microscópico para explicar o diamagnetismo e o paramagnetismo que ainda está sendo estudado atualmente, enquanto o químico alemão Wilhelm Klemm participou decisivamente no preenchimento das bases da disciplina.

O desenvolvimento de métodos físicos para obter informações magnéticas precisas, bem termodinâmicas, como o magnetômetro - com a **balança de Gouy** no início do século XX - bem espectroscópico como **ressonância de spin eletrônica**, já em meados do século, foi crucial para o progresso da disciplina. Também no início do século XX foram feitas medições em compostos diamagnéticos que permitiram a preparação das **tabelas Pascal**, que ainda são usadas ocasionalmente para corrigir as medidas de suscetibilidade.



- Todos os electrões têm um momento magnético de rotação, que é uma propriedade fundamental intrínseca de partículas elementares, como massa ou carga eléctrica. Tipicamente, estes momentos são cancelados em pares, como cada orbital contém um par de electrões com momentos de sinal oposto, pelo princípio de exclusão de Pauli que os impede de ter o mesmo número quântico de spin.
- Quando pelo menos um elétron em um átomo, íon ou molécula é deixado sem pareamento, o material resultante é magnético.
- Fala-se de transição d_n ou íons de lantanídeos.
- Na presença de um campo magnético, todos os sistemas magnéticos experimentam o efeito Zeeman, uma divisão de níveis de energia magnética pela interação com um campo externo aplicado.
- Esta interacção com os resultados do campo magnético em um aumento da magnetização dentro da amostra, e uma atracção em um gradiente de campo magnético, o qual é quantificado experimentalmente como susceptibilidade magnética, por exemplo, com um equilíbrio de Gouy ou um magnetómetro Tipo SQUID.



SUSCEPTIBILIDADE MAGNETICA

Em materiais **paramagnéticos e diamagnéticos** sob ação de um campo estimulante não muito intenso a magnetização é proporcional à estimulação magnética aplicada, sendo por esta estimulação, qualquer que seja o valor do estímulo, sustentada: quando remove-se o campo estimulante, a magnetização destes materiais desaparece.

A **susceptibilidade magnética** (designada por χ_m) mede a capacidade que tem um material em magnetizar-se sob a ação de uma estimulação magnética - de um campo magnetizante - ao qual este é submetido.

$$X_g = I / m [C (R - R_0)] \quad \text{Susceptibilidade por massa}$$

$$X_m = X_g M \quad \text{Susceptibilidade magnetica molar}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828 \sqrt{(X_m T)} \quad \text{MB = magneton de Bohr}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{[n(n+2)]}$$



Medidas | Propriedades Magnéticas

A forma de poder distinguir experimentalmente entre complexos de **spin alto** e **spin baixo** é através das medidas magnéticas.

Os complexos podem ser classificados como:

DIAMAGNETICOS e PARAMAGNETICOS

DIAMAGNETICOS: tendência para serem repelidos por um campo magnético.

PARAMAGNETICOS: tendência para serem atraídos por um campo magnético

$$\mu = 2\{S(S+1)\}^{1/2} \mu_b$$

S= número quântico de spin total

$$S = 1/2N$$

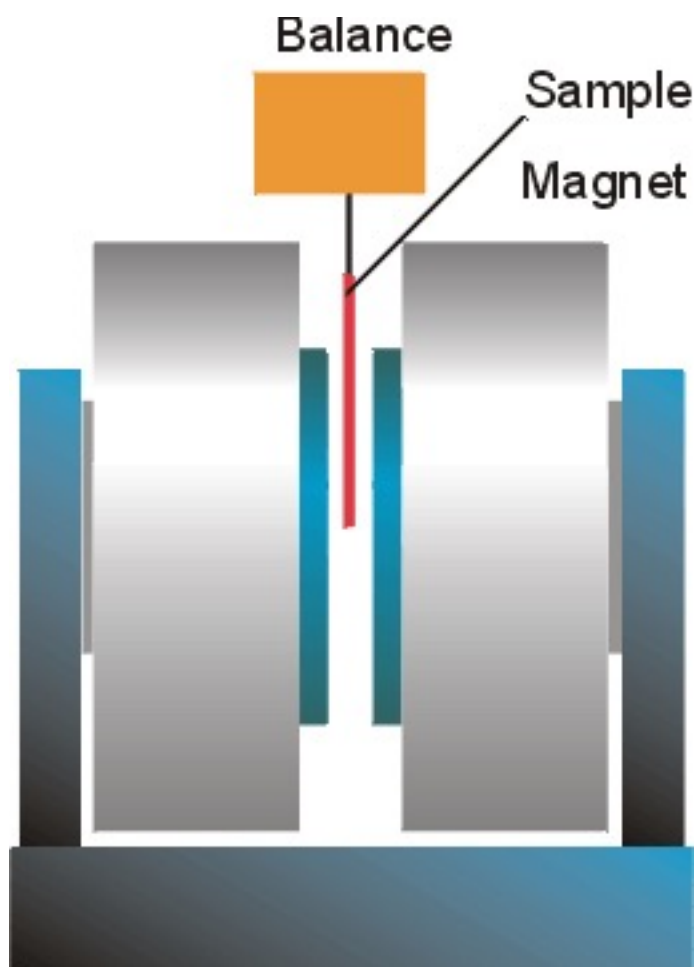
N= número de electrões desemparelhados

$$\mu = \{N(N+2)\}^{1/2} \mu_b$$

μ = momento mágetico; μ_b = magneton Bohr= constante



Medidas de susceptibilidade magnética



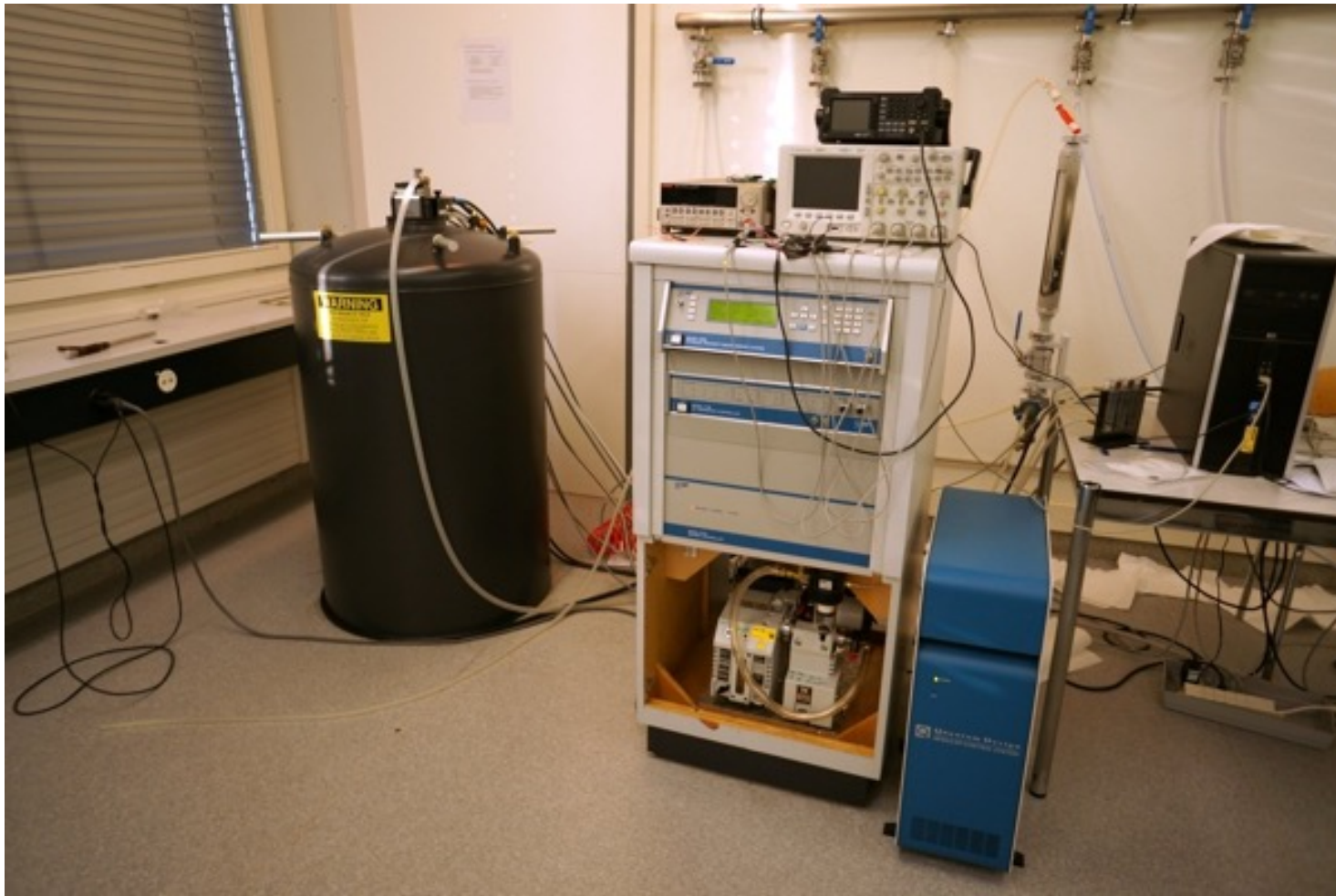
Balança de Gouy

As medidas são realizadas pela variação do peso de uma amostra quando introduzida num campo magnético.

As substâncias diamagnéticas mostram uma diminuição no peso registado, as substâncias paramagnéticas, mostram um aumento no peso registado.

Pela diferença de peso e sabendo a estequiometria do composto podemos calcular o momento magnético do composto.





A liquid helium based **cryostat** allows ranging the temperature from 2 to 350 K. Superconducting magnets produce a vertical magnetic field varying from -9 to +9 Tesla. SQUID



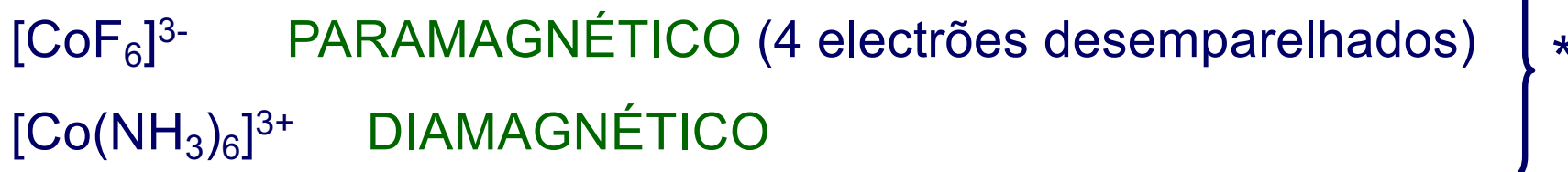


- Magnetic fields up to 14 T
- Temperature control from 1.8 K to 400 K with 1% accuracy
- 25.4 mm bore
- Closed cycle cryogenic refrigerator

<http://oregonstate.edu/engr/magnetics/physical-properties-measurement-system-ppms>



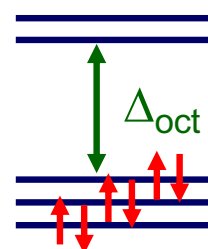
EXEMPLOS:



Co(III) $P \cong 60 \text{ kcal/mole}$

d^6

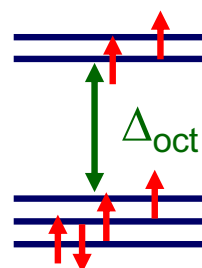
$$\Delta_{\text{oct}} \begin{cases} \Delta_{\text{F}^-} = 37 \text{ kcal/ mole (fraco) SA} \\ \Delta_{\text{NH}_3} = 66 \text{ kcal/ mole (forte) SB} \end{cases}$$



$P < \Delta_{\text{oct}}$

diamagnético

0 e⁻ desemparelhados

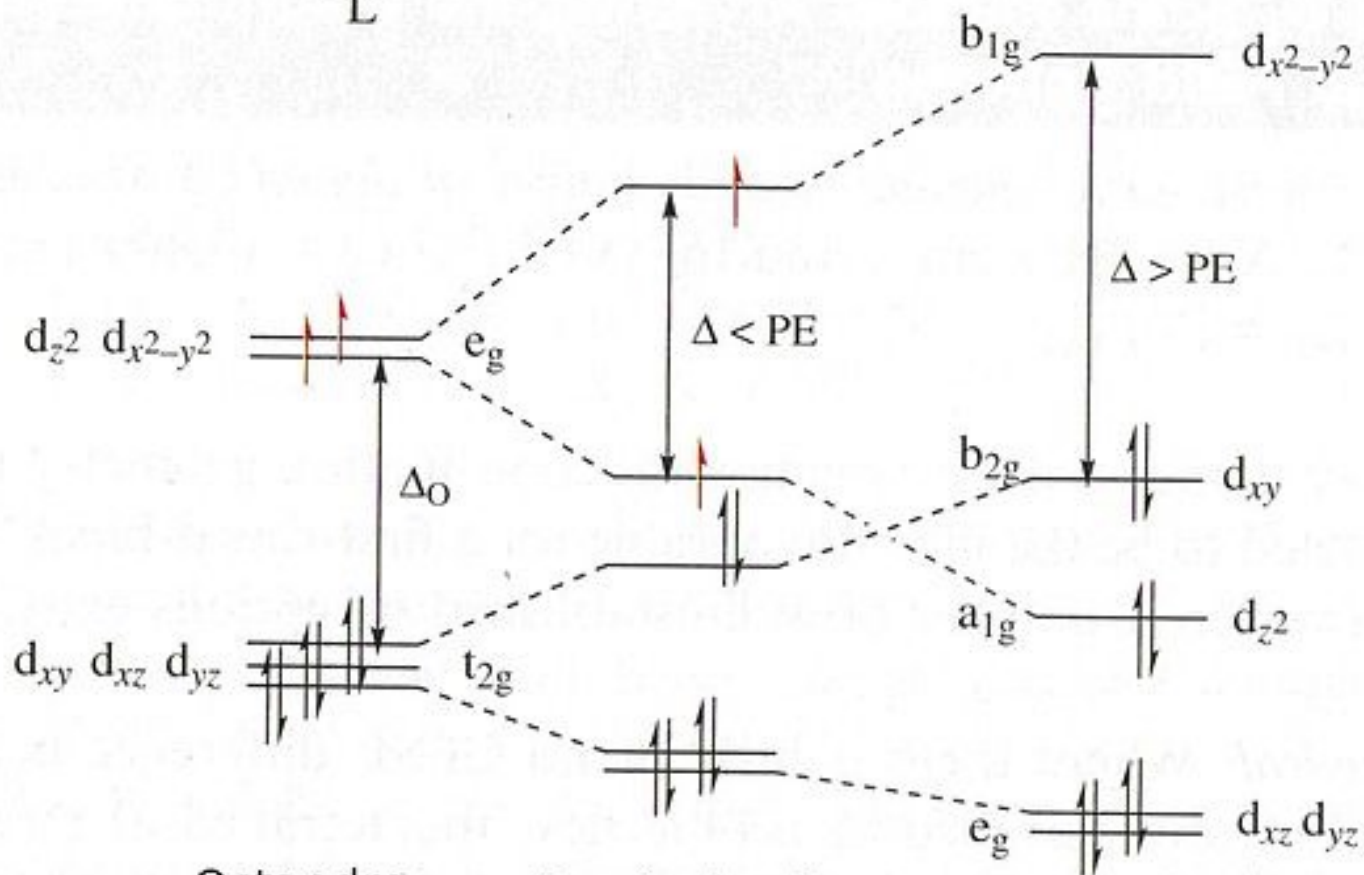
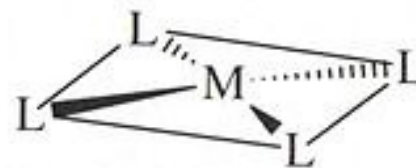
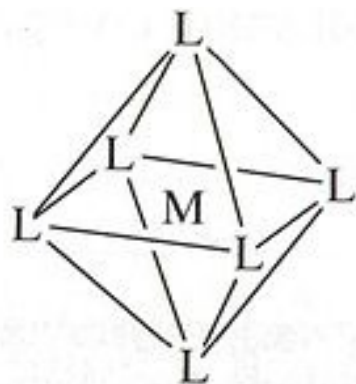


$P > \Delta_{\text{oct}}$

paramagnético

4 e⁻ desemparelhados





d^8 Octaédrico AS

Quadrangular Plano AS

QP BS



METAIS DE TRANSIÇÃO

Mo(V)	4d ¹		$S = 1/2$	
Fe(III)	3d ⁵		$S = 5/2$	SA
Mn(II)			$S = 1/2$	SB
Fe(II)	3d ⁶		$S = 2$	SA
			$S = 0$	SB
Co(II)	3d ⁷		$S = 3/2$	SA
			$S = 1/2$	SB
Cu(II)	3d ⁹		$S = 1/2$	
Cu(I)	3d ¹⁰		$S = 0$	



Table 19.3 Calculated spin-only magnetic moments

Ion	N	S	μ/μ_B	
			Calculated	Experimental
Ti^{3+}	1	$\frac{1}{2}$	1.73	1.7–1.8
V^{3+}	2	1	2.83	2.7–2.9
Cr^{3+}	3	$\frac{3}{2}$	3.87	3.8
Mn^{3+}	4	2	4.90	4.8–4.9
Fe^{3+}	5	$\frac{5}{2}$	5.92	5.9

Table 19-3

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



Compostos Tetraédricos

$$\Delta_{\text{Tet}} \ll \Delta_{\text{Oct}} \quad (\Delta_{\text{Tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{Oct}})$$

Campo esférico

Tetraédrico - T

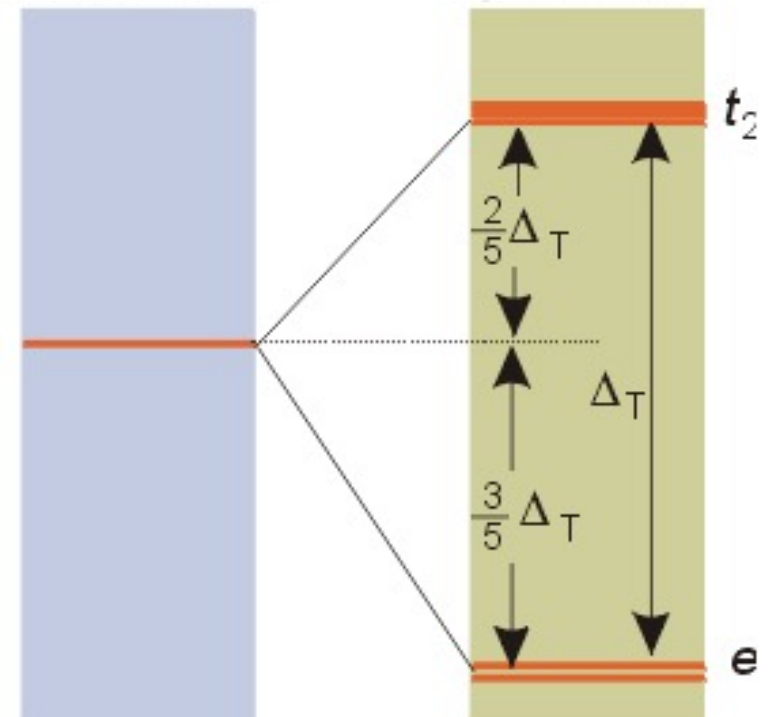
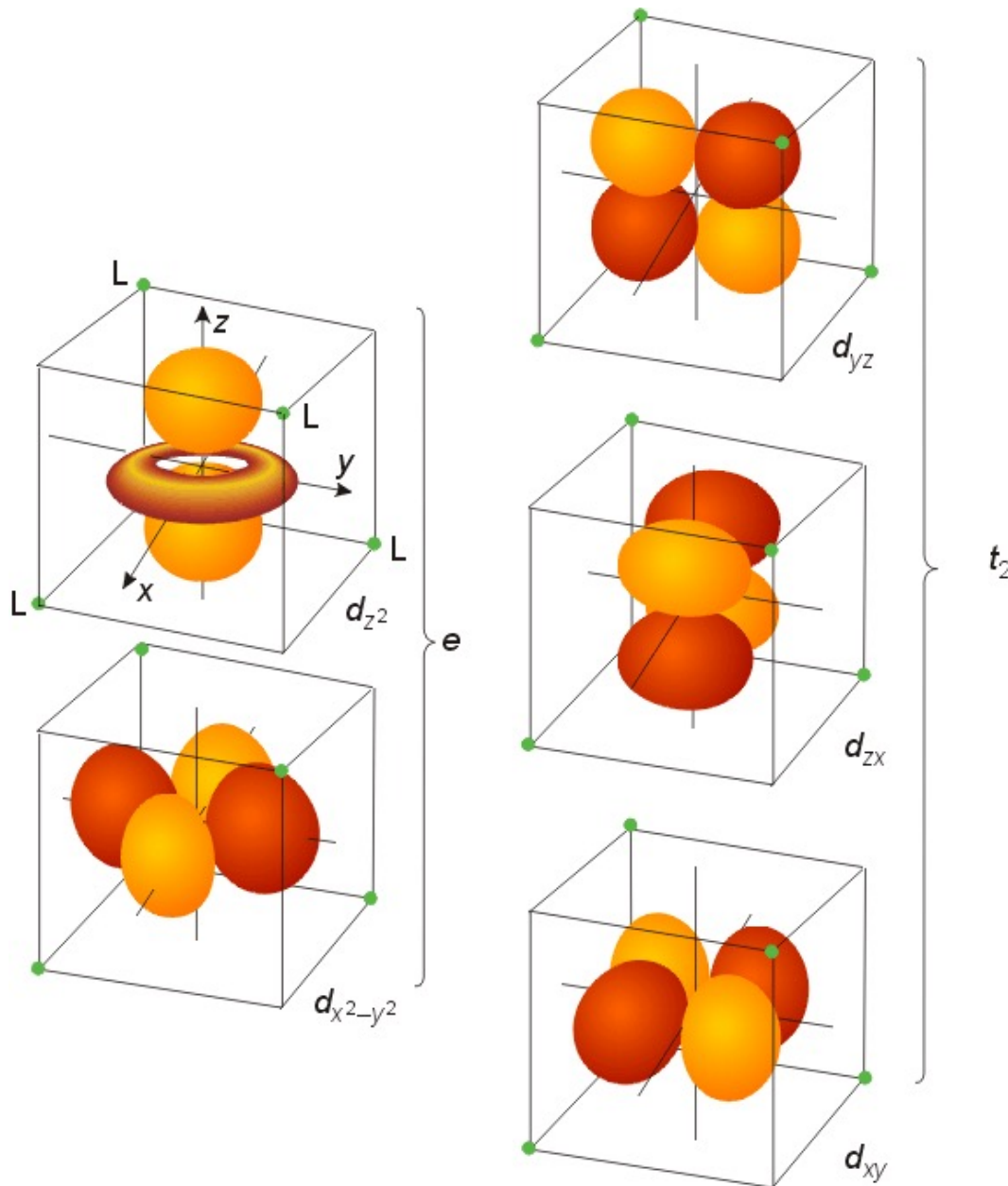


Table 19.4 Values of Δ_T for representative tetrahedral complexes

Complex	Δ_T/cm^{-1}
VCl_4	9010
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	3300
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	2900
$[\text{CoI}_4]^{2-}$	2700
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	4700

$$\Delta_{\text{Tet}} \ll \Delta_{\text{Oct}} \quad (\Delta_{\text{Tet}} = 4/9 \Delta_{\text{Oct}})$$

Table 19-4

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



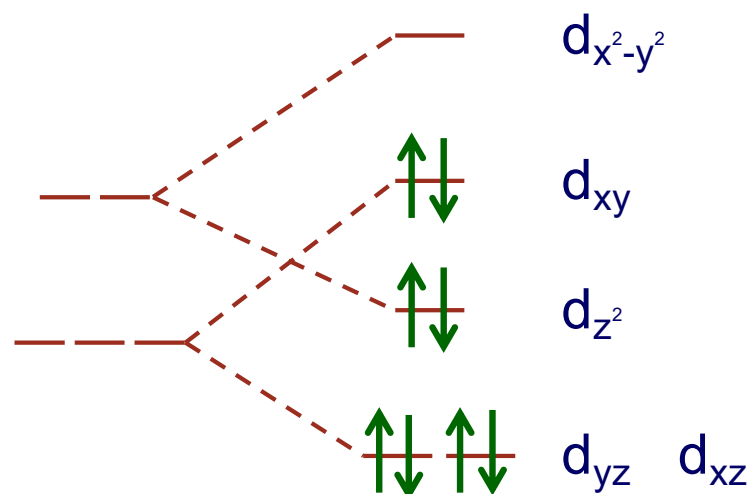
Os complexos de $nc = 4$ dos seguintes iões metálicos, d^8

Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III)

formam **Complexos Quadrangulares Planos**

que em geral são **diamagnéticos**.

O nível de energia mais elevado, $d_{x^2-y^2}$, encontra-se vago e todos os restantes níveis ocupados por pares de electrões.



$S = 0$
diamagnético



Distorções Geométricas

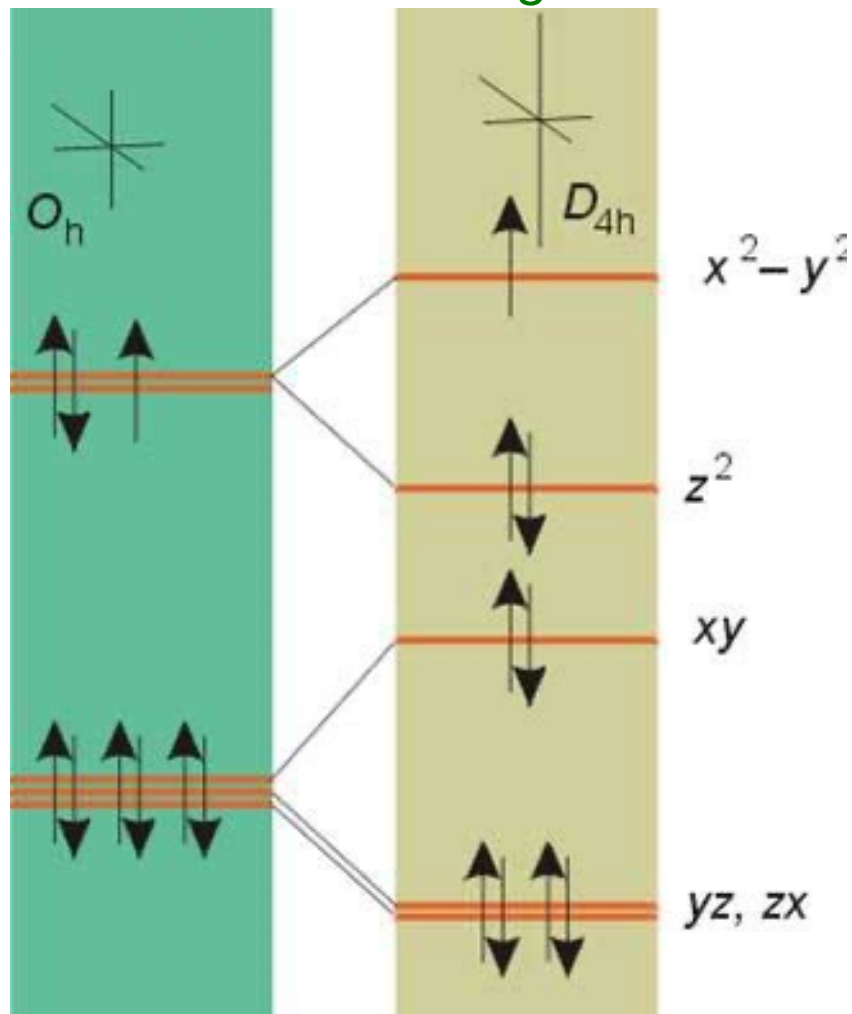


Estrutura Electrónica

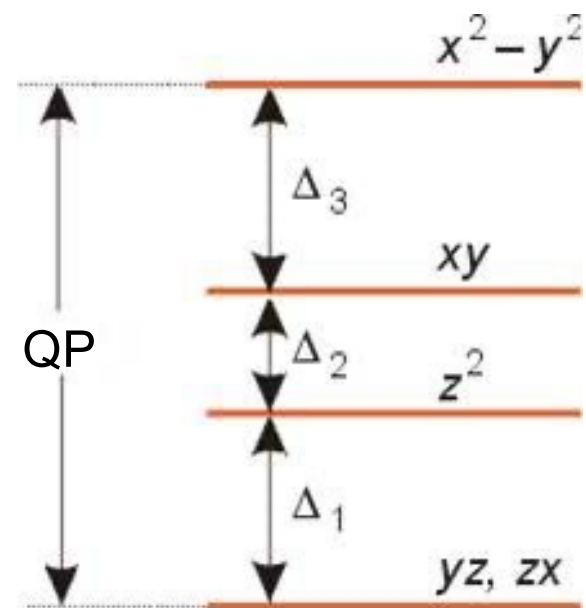
distorções à simetria octaédrica

octaédrica

tetragonal

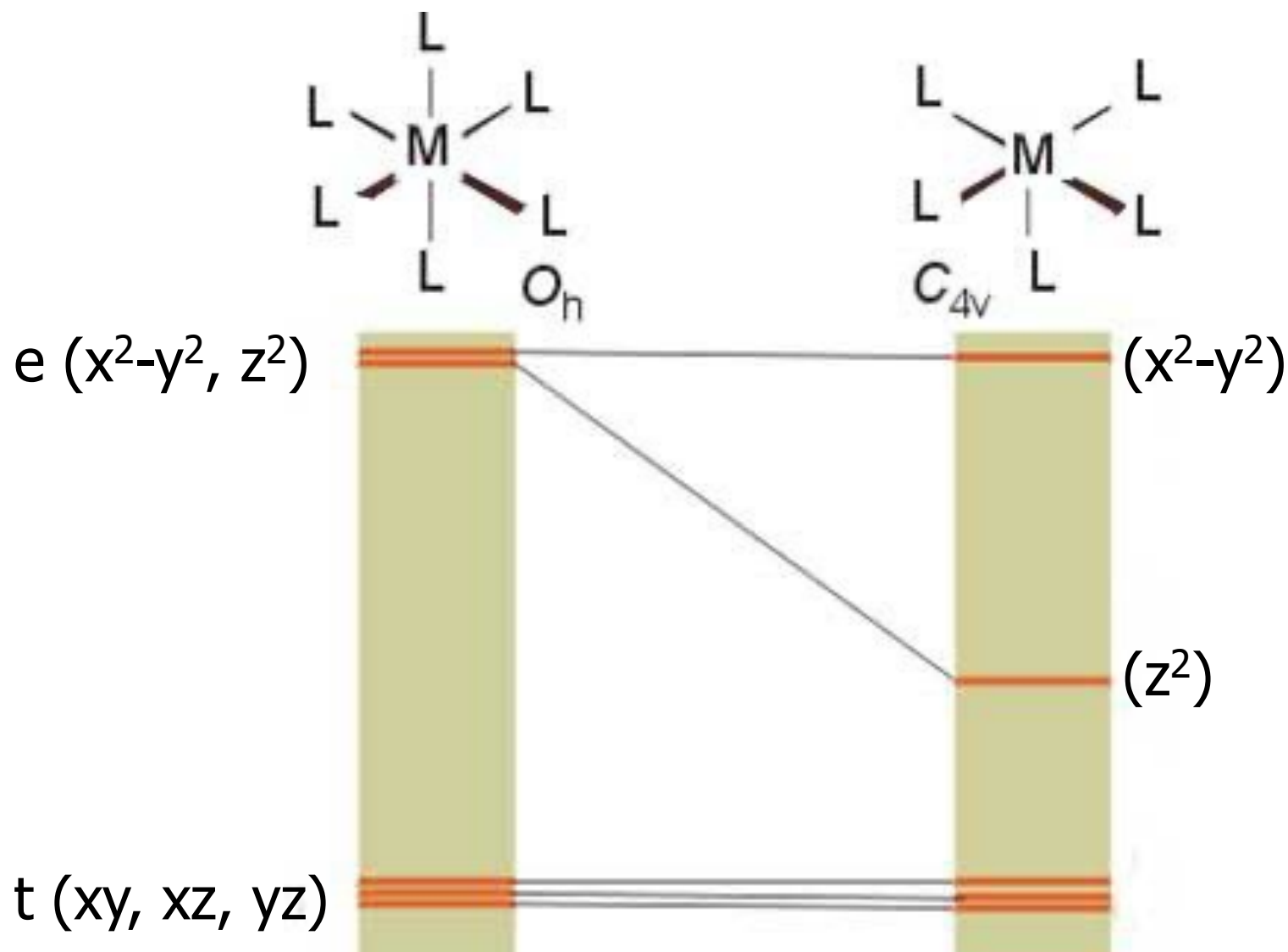


quadrangular plana

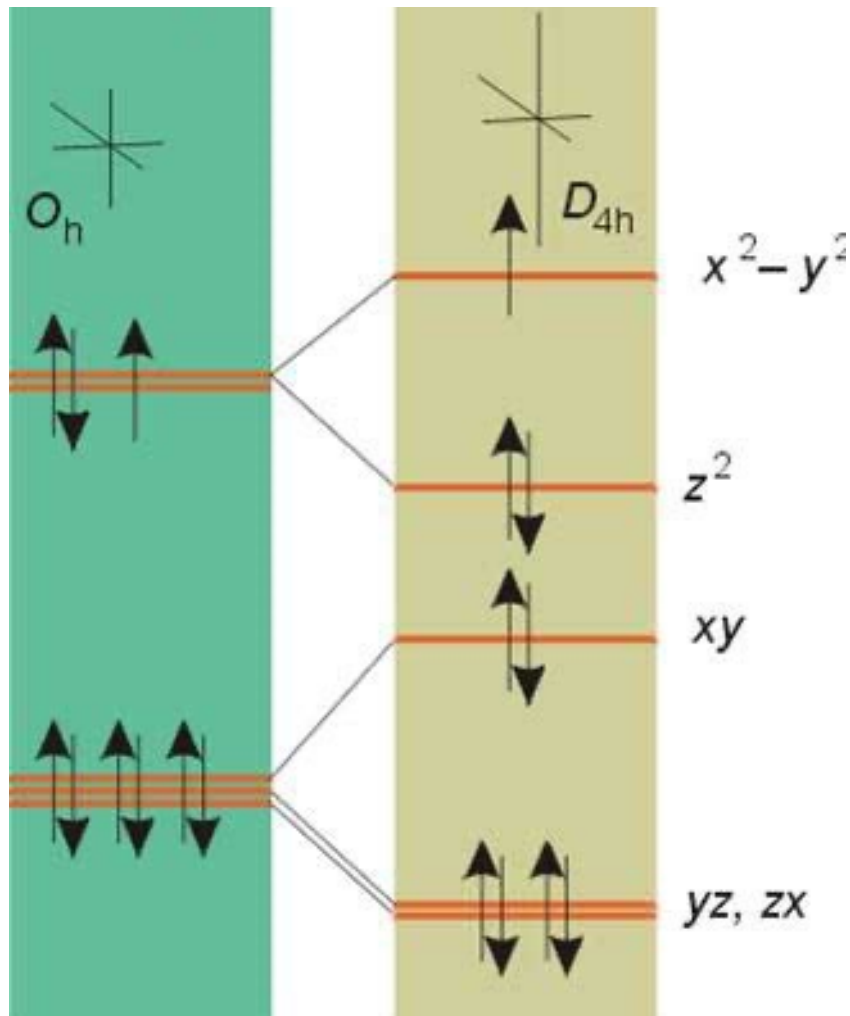


Penta-coordenado versus hexa-coordenado

ex. proteínas hémicas



Teorema de Jahn-Teller distorções



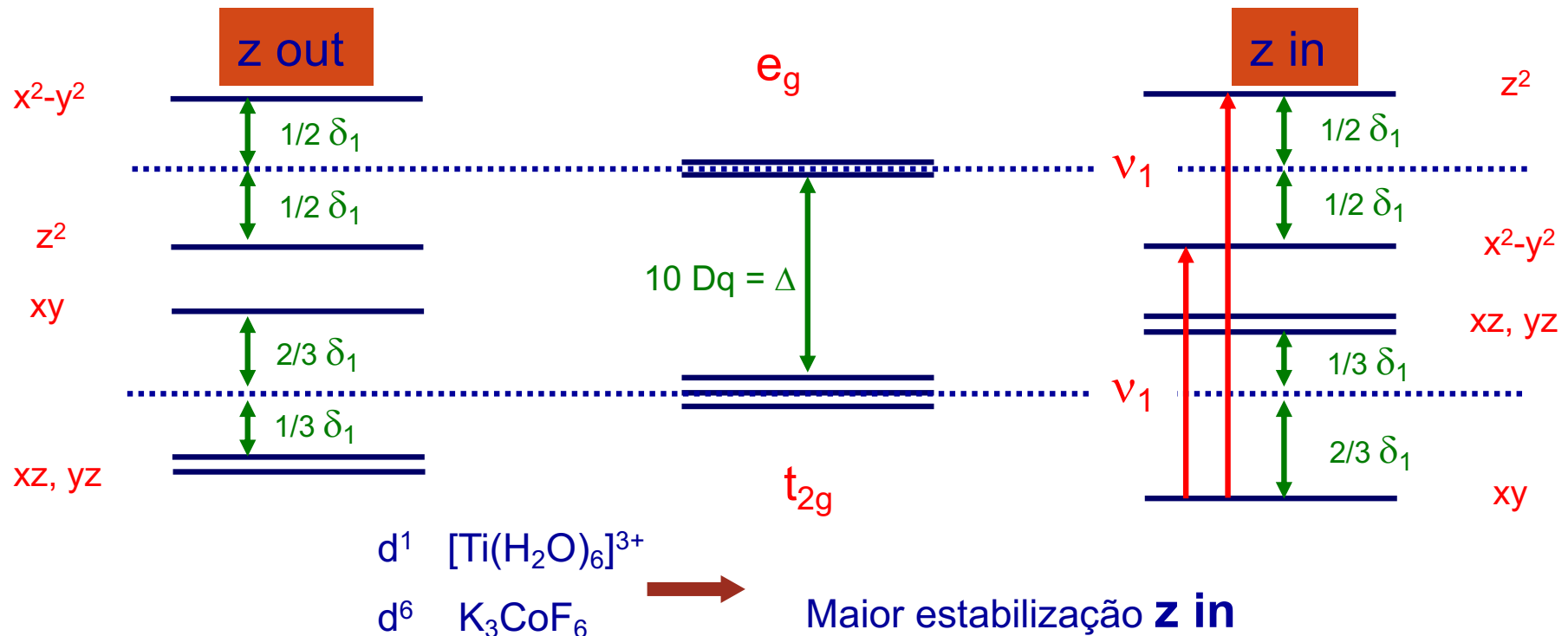
Se a configuração electrónica do estado fundamental num complexo não linear tem degenerescência orbital, o complexo adquire uma estrutura distorcida para remover a degenerescência e atingir um estado de menor energia.



Teorema de Jahn-Teller

Distorções tetragonais de simetria octaédrica

“Moléculas não lineares que se encontram em estados electrónicos degenerados tendem a apresentar estruturas distorcidas que conduzem a menores simetrias, removendo a degenerescência e baixando a energia.”



Distorção da geometria octaédrica:

- Alongamento no eixo do z e compressão nos eixos do x e y.
- Orbitais com componentes xy aumentam a energia e com z diminuem.
- Quebra nas degenerescências.

t_{2g} em $d_{yz,xz}$ e d_{xy}

e_g em d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$

TETRAGONAL

- Afastamento dos ligandos situados nos eixos dos z implica estabilização nos orbitais d_{z^2} , d_{xz} e d_{yz} .

No limite, quando se dá a quebra de ligação, $nc = 4$



QUADRANGULAR PLANA

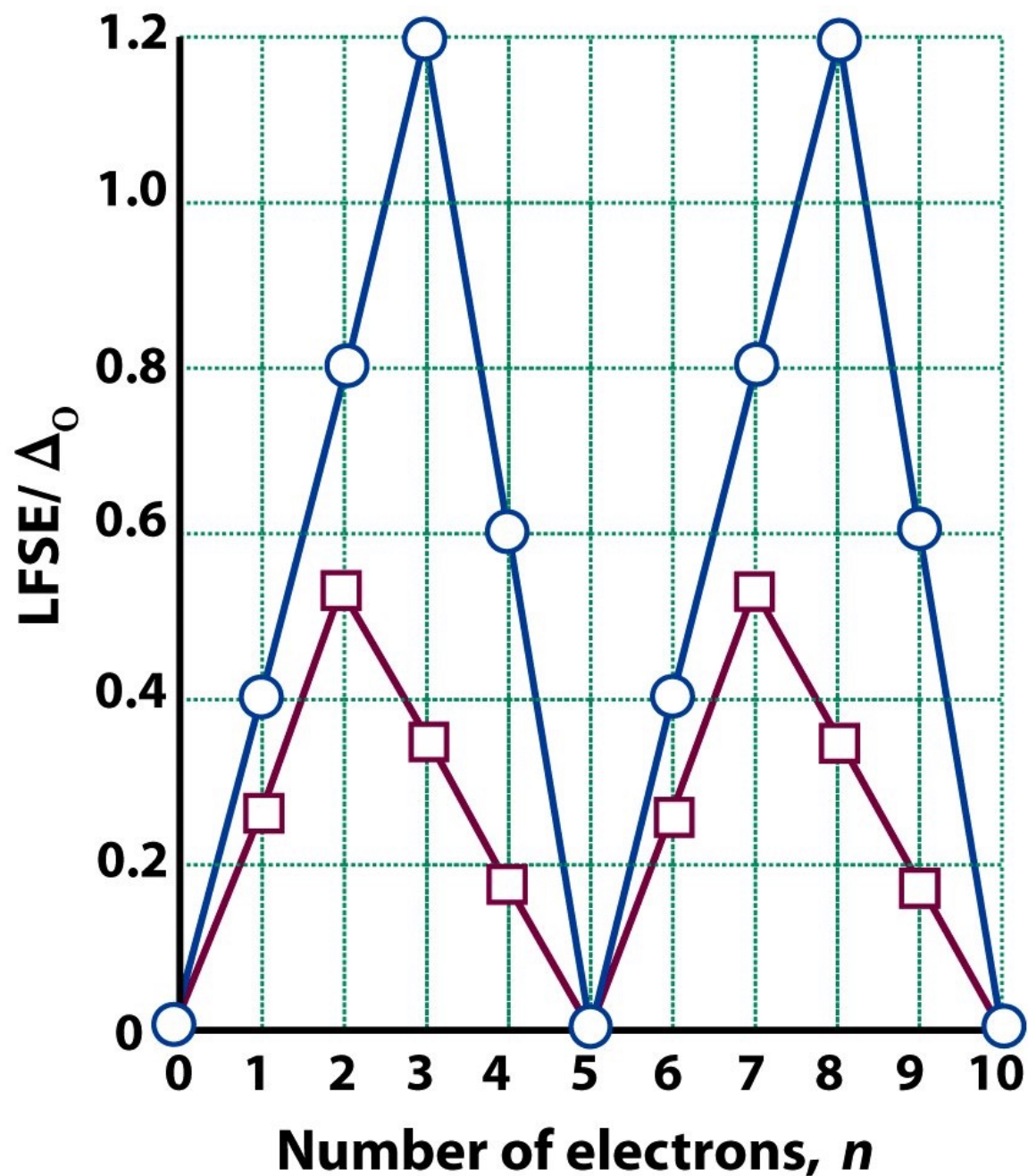


Tabela 3. Configurações eletrônicas dos íons metálicos que apresentam o efeito

Jahn-Teller:

d^1	Sim
d^2	Sim
d^3	Não
d^4	Sim (Spin Alto)
	Sim (Spin Baixo)
d^5	Não (Spin Alto)
	Sim (Spin Baixo)
d^6	Sim (Spin Alto)
	Não (Spin Baixo)
d^7	Sim (Spin Alto)
	Sim (Spin Baixo)
d^8	Não
d^9	Sim





EECL para
configurações d^n
para complexos
octaédricos de spin
alto (**círculos azul**) y
tetraédricos
(**quadrados vermelhos**)

Figure 19-11
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



Bibliografia

- 1.-Química Inorgánica, Ed. Pearson. Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe. 4º Edición. Pearson Prentice Hall. Chapters 19 and 20

