

DETERMINAÇÃO DAS SUSCEPTIBILIDADES MAGNÉTICAS E DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Gennaro J. Gama e Carlos A.L. Filgueiras

Departamento de Química – UFMG; 31270 – Belo Horizonte (MG)

Recebido em 8/3/89

ABSTRACT

An experiment dealing with the measurement of magnetic properties of coordination compounds is described. The method used consists of the determination of $^1\text{HNMR}$ spectra of solutions of these compounds, and comparison of these spectra with those of the pure solvents. This method provides a simple means of studying the magnetic properties of coordination compounds and correlating them with other aspects such as their geometries.

INTRODUÇÃO

O conhecimento das propriedades magnéticas de compostos de coordenação é de importância fundamental na elucidação da estrutura destes compostos. As informações obtidas através destas propriedades, tais como susceptibilidades magnéticas, spin total e existência (ou não) de acoplamento spin-órbita (L-S), constituem importantes dados para a elucidação da geometria de um composto.

Normalmente, a técnica utilizada na determinação das propriedades magnéticas de um dado composto é a de Gouy¹, a qual é comumente aplicada a sólidos. No entanto, o equipamento necessário à aplicação desta técnica não é comumente encontrado na maioria dos laboratórios, ao contrário dos equipamentos de RMN, o que, por si só, já justifica o uso deste último equipamento para a realização de estudos de magnetismo.

UMA BREVE APRESENTAÇÃO DA TEORIA DO MAGNETISMO

Quando uma substância qualquer é imersa em um campo magnético, H , este campo irá induzir na substância um campo magnético interno, B , também chamado de "indução magnética"^{1,2}. Esta indução se caracteriza, no interior da substância, pela formação de pequenos dipolos magnéticos devidos à deformação da nuvem eletrônica molecular daquela substância. Esta indução pode também se caracterizar pela orientação de dipolos magnéticos permanentes nas moléculas da substância. O valor de B pode ser maior ou

menor que o valor de H . No primeiro caso a substância recebe a classificação de paramagnética (do grego *para* = "nas proximidades de"³), já que a substância é atraída pelo campo magnético; no segundo caso a substância é classificada como diamagnética (do grego *dia* = "separação"³), já que ela tende a se afastar do campo magnético (fig. 1).

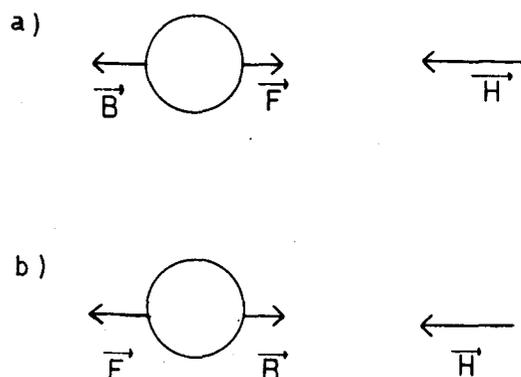


Figura 1. Interação de substâncias paramagnéticas (a) e diamagnéticas (b) com o campo magnético externo, H . F representa a força experimental pela substância e B a indução magnética.

Os vetores B e H se relacionam pela equação (1):

$$B = H + 4\pi I \quad (\text{Eq. 1})$$

onde I é o vetor intensidade de magnetização e dá a extensão do alinhamento dos dipolos induzidos (ou dos permanentes), com o campo magnético. É claro, então, que se a substância for paramagnética, I será orientado paralelamente a H , enquanto que se a substância for diamagnética, I se orientará antiparalelamente a H .

De uma forma geral, a repulsão experimentada por uma substância diamagnética se dá com uma magnitude bem menor do que a atração experimentada por uma paramagnética¹. Além disto, a intensidade de magnetização

em substâncias paramagnéticas varia dentro de uma faixa muito ampla e a sua magnitude é um dado de importância capital na elucidação estrutural de compostos de coordenação, o mesmo não ocorrendo com a intensidade de magnetização no caso de substâncias diamagnéticas. A Tabela 1 mostra os valores correspondentes das susceptibilidades magnéticas de compostos dia- e paramagnéticos. Nesta Tabela, os valores de susceptibilidade, x , são dados para qualquer x (por volume, por grama ou molar, como explicado adiante).

Tabela 1. Faixas de valores de susceptibilidades magnéticas, x , para diferentes tipos de compostos¹.

Tipo de composto	Sinal de x	Valores de x
Diamagnético	negativo	$\sim 1 \times 10^{-6}$ cgs
Paramagnético	positivo	10^{-6} a 10^{-4} cgs

Uma carga em movimento cria em torno de si um campo magnético. Este postulado fundamental do eletromagnetismo pode ser quantificado para o caso de um elétron, como é feito a seguir⁴.

Um elétron em um átomo pode ser modelado, em uma aproximação da realidade, como sendo uma esfera orbitando em torno de um ponto, sendo que esta esfera também possui um movimento de rotação⁴. Cada componente do movimento (translação e rotação) irá contribuir separadamente para a criação do campo magnético gerado pelo elétron. Analisemos primeiro o caso da translação, ao qual se dá o nome de "contribuição orbital".

O elétron ao deslocar-se em torno do núcleo dá origem a uma corrente i que é dada, de acordo com o eletromagnetismo, por

$$i = \frac{Q}{\tau} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde Q é a carga envolvida e τ é o período de órbita. Particularizando para o caso unieletrônico, temos

$$Q = e \quad (\text{Eq. 3a})$$

$$\tau = \frac{2\pi r}{v} \quad (\text{Eq. 3b})$$

onde e é a carga eletrônica, r é o raio da órbita e v é a velocidade do elétron. Substituindo as Eqs. (3a) e (3b) na Eq. (2) temos:

$$i = \frac{ev}{2\pi r} \quad (\text{Eq. 4})$$

Esta corrente, multiplicada pela área interna à órbita do elétron, irá conduzir ao valor do momento magnético associado à órbita do elétron, μ_e :

$$\mu_e = iA = i\pi r^2 \Rightarrow \mu_e = \frac{evr}{2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Por outro lado, o momento orbital, L , associado ao movimento eletrônico é dado pela Eq. 6:

$$L = mvr \quad (\text{Eq. 6})$$

onde m é a massa do elétron.

A eq. 7 define a quantidade fundamental do magnetismo, o magneto de Bohr, μ_b , que é o menor momento magnético que se pode produzir a partir de uma única carga¹.

$$\mu_b = \frac{e\hbar}{2m} \quad (\text{Eq. 7})$$

Dividindo a Eq. 5 pela Eq. 6, temos:

$$\mu_e L^{-1} = e(2m)^{-1} = g_e \mu_b \hbar^{-1} \quad (\text{Eq. 8})$$

A grandeza g_e introduzida na Eq. 8 objetiva apenas a manutenção da simetria das soluções das questões em eletromagnetismo. O seu valor é unitário e ele recebe o nome de "fator g orbital"^{1,4}.

No entanto, L , o momento orbital total, para o caso de um elétron em um átomo, sofre a restrição pela Mecânica Quântica de possuir apenas alguns valores específicos, que são uma função do número quântico azimutal, ℓ , daquele elétron⁴

$$L = (\ell(\ell+1))^{1/2} \hbar \quad (\text{Eq. 9})$$

Ou seja, substituindo a Eq. 9 na Eq. 8, tem-se:

$$\mu_e = g_e \mu_b (\ell(\ell+1))^{1/2} \quad (\text{Eq. 10})$$

Semelhantemente, a partir da experiência de Stern Gerlach⁴, postulou-se que o vetor S , correspondente ao momento de rotação do elétron, teria o seu módulo dado por:

$$S = (s(s+1))^{1/2} \hbar \quad (\text{Eq. 11})$$

Seguindo um tratamento semelhante àquele dado a L e μ_e chegamos a

$$\mu_s = g_s \mu_b (s(s+1))^{1/2} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde g_s é o chamado "fator g de spin"⁴ e tem o valor de 2.

Os vetores μ_e e μ_s podem-se combinar (fig. 2) dando origem ao vetor μ_j que é chamado de momento magnético

total. Consideremos o caso em que, na ausência de um campo magnético externo, μ_e é perpendicular a μ_s :

$$\mu_j^2 = \mu_s^2 + \mu_e^2 \quad (\text{Eq. 13})$$

Por substituição das Eqs. 10 e 12 na Eq. 13 tem-se:

$$\mu_j^2 = g_s^2 \mu_b^2 s(s+1) + g_e^2 \mu_b^2 \ell(\ell+1),$$

onde:

$$\mu_j = \mu_b [g_s^2 s(s+1) + g_e^2 \ell(\ell+1)]^{1/2}$$

que por substituição dos valores de g_s e g_e , e dividindo μ_j por μ_b dá:

$$\mu_j = [4s(s+1) + \ell(\ell+1)]^{1/2} \quad (\text{Eq. 14a})$$

Considerando o caso multieletrônico, com spin total, S , não nulo e momento angular orbital total representado por L , temos^{1,2,5}:

$$\mu_j = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \quad (\text{Eq. 14b})$$

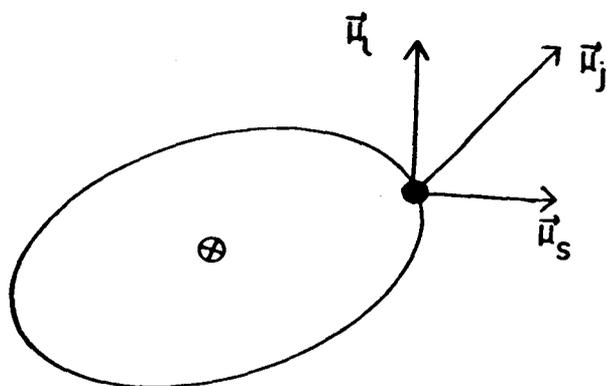


Figura 2. Combinação dos vetores $\vec{\mu}_s$ e $\vec{\mu}_L$ dando origem ao vetor $\vec{\mu}_j$. A esfera cheia representa o elétron e a cruz o núcleo.

As Eqs. 14a e 14b exprimem uma situação que em espectroscopia recebe o nome de "acoplamento spin - órbita"^{1,2}, ou seja, o momento magnético total é fruto de uma combinação entre o momento magnético de spin, μ_s , e o momento magnético orbital, μ_L .

Pode parecer ao leitor que, à primeira vista, a determinação do momento magnético total será sempre originada pela contribuição simultânea de μ_s e μ_L . No entanto, apenas em algumas situações especiais μ_L será não nulo ou positivo. Então, em um contexto prático as Eqs. 14a e 14b se reduzem à Eq. 12, a qual é cognominada de "equação só de spin"^{1,5}. Por outro lado, a existência do acoplamento spin - órbita (acoplamento L-S) pode ser prevista sem que se lance mão de recursos matemáticos mais complexos. Um processo prático para se realizar tal previsão é descrito na seção que se segue.

O acoplamento L-S^{1,5}

Consideremos, a título de exemplo, o conjunto de orbitais d de um íon metálico sob coordenação octaédrica. A disposição energética destes orbitais é mostrada na figura 3a. Se agora supusermos que esta espécie possui configuração d^1 (fig. 3b) veremos que o elétron d pode ocupar indistintamente qualquer dos orbitais do grupo t_2g (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Suponhamos que ele ocupe o orbital d_{xy} . Se este elétron agora mudar para o orbital d_{xz} não haverá modificação alguma de sua situação energética, e tampouco haverá uma modificação do spin total da espécie. Quando este tipo de transição é possível de ocorrer dizemos que a espécie é passível de apresentar acoplamento L-S, já que tal transição envolve uma variação nas coordenadas espaciais do elétron em torno do núcleo, estando os dois orbitais exemplificados em diferentes orientações espaciais.

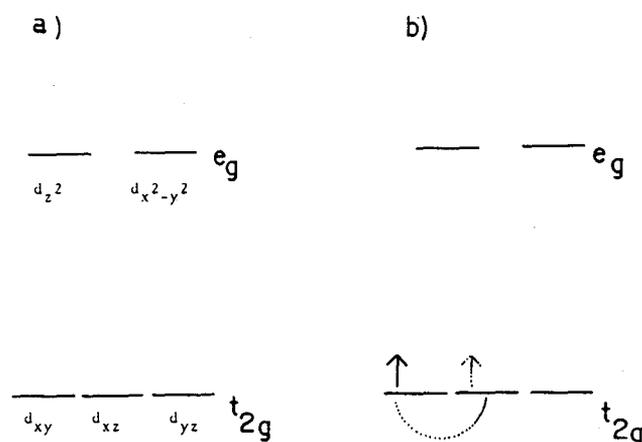


Figura 3. Desdobramento dos orbitais d de um íon metálico sob coordenação octaédrica (a). Em (b) representa-se uma transição do tipo que conduz ao acoplamento L-S.

Uma maneira mais fácil de visualizar a existência do acoplamento L-S é dada pelo enunciado a seguir:

Se, dentro de um mesmo grupo de orbitais, todos possuindo a mesma energia, porém diferentes populações, um orbital qualquer deste grupo puder ser transformado em outro do mesmo grupo a partir de simples operações de rotação em torno de um eixo que passe pelo núcleo, a espécie que possui a configuração orbital considerada poderá apresentar acoplamento L-S.

Imaginando a forma dos orbitais d vemos que todos eles, à exceção do d_{z^2} , podem ser convertidos uns nos outros por simples rotações. Desta maneira a espécie d^1 exemplificada acima irá apresentar acoplamento L-S já que os orbitais d_{xy} e d_{xz} possuem a mesma energia, diferentes populações e podem ser convertidos um no outro por uma simples rotação de 90° em torno do eixo

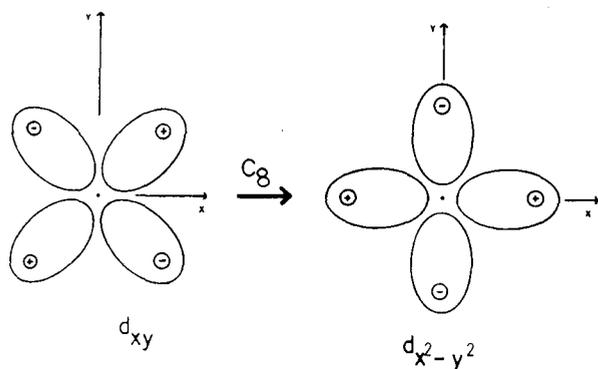


Figura 4. Transformação do orbital d_{xy} no orbital $d_{x^2-y^2}$. O símbolo C_8 representa um giro de 45° , ao longo do eixo z e em sentido horário. Os sinais (+) e (-) representam os sinais da função de onda naquela região.

x. Como exemplo adicional a transformação do orbital d_{xy} no orbital $d_{x^2-y^2}$ é mostrada na figura 4.

O leitor pode experimentar o processo acima com uma espécie d^1 sob coordenação tetraédrica e verificar que não deve ocorrer acoplamento L-S, enquanto que para uma espécie d^3 os resultados são exatamente o inverso daqueles obtidos para uma espécie d^1 .

TEORIA DO MÉTODO^{6,9}

Consideremos uma solução de uma substância paramagnética, representando as moléculas de solvente por S e as de soluto por P (fig. 5). O campo magnético intrínseco do soluto irá criar uma magnetização nas moléculas de solvente (diamagnéticas) de maneira que elas reagirão criando um campo magnético interno (indução magnética), B' , em sentido oposto àquele com origem no soluto.

Ao obtermos o espectro de RMN¹H desta solução o campo magnético do aparelho aí aplicado, H , terá que vencer, além da resistência natural do solvente à magnetização, o campo B' provocado pelo soluto. O campo total aplicado, H , será então

$$H = H_0 + B' \quad (\text{Eq. 15})$$

onde H_0 é o valor do campo do aparelho a ser aplicado para se provocar a ressonância dos prótons do solvente quando na ausência de um soluto paramagnético. Isto equivale a dizer que os prótons do solvente se encontram "mais protegidos" e o campo a ser aplicado é agora maior ($H > H_0$). Este fato é o que se observa experimentalmente.

Retornando à Eq. 1 e dividindo seus termos por H , vem:

$$\frac{B}{H} = 1 + \frac{4\pi I}{H} \quad (\text{Eq. 16})$$

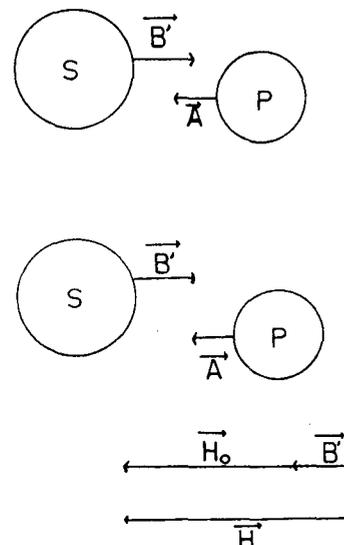


Figura 5. Interação das moléculas de um solvente diamagnético, (S), com um soluto paramagnético (P). Os símbolos A e B' representam, respectivamente, o campo magnético permanente gerado pelo soluto e a indução magnética no solvente.

onde $IH^{-1} = \chi$, é definido como sendo a susceptibilidade magnética por volume de substância imersa no campo H .

Se χ e χ_0 representam as susceptibilidades por volume unitário da solução e do solvente, respectivamente, pode-se escrever

$$\Delta\chi = \chi - \chi_0 = IH^{-1} - I_0H_0^{-1} \quad (\text{eq. 17})$$

Evans⁸ demonstrou que a variação do valor do campo ($\Delta H = H - H_0$) pode ser relacionada à variação da susceptibilidade com a magnetização. Por isso, o método aqui apresentado é conhecido como método de Evans. Assim sendo, pode-se escrever

$$\frac{\Delta H}{H_0} = (2/3)\pi\Delta\chi \quad (\text{Eq. 18})$$

Lembrando que, em RMN

$$H_0 = \omega_0\gamma^{-1} \quad (\text{Eq. 19a})$$

vem que

$$\Delta H = \gamma^{-1}\Delta\omega \quad (\text{Eq. 19b})$$

onde ω_0 representa a frequência de ressonância e γ é a constante giromagnética, podemos transformar a Eq. 18 nas Eqs. 20a e 20b de cunho mais prático^{6,7}.

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = (2/3)\pi\Delta\chi \quad (\text{Eq. 20a})$$

$$\frac{3\Delta\omega}{2\pi\omega_0} = \Delta\chi \quad (\text{Eq. 20b})$$

onde $\Delta\omega(\omega_0)^{-1}$ é a variação relativa da frequência de ressonância dos prótons do solvente, em ppm, e é obtida diretamente subtraindo o valor de δ (solução) do valor de δ (solvente puro), ou seja

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \delta(\text{solv.}) - \delta(\text{sol.}) \quad (\text{Eq. 21})$$

A susceptibilidade por volume, $\Delta\chi$, dá a extensão da magnetização que um volume unitário de uma certa substância apresenta. Esta susceptibilidade apresenta as dimensões de V^{-1} (em geral ml^{-1}).

A susceptibilidade por volume pode ser convertida na susceptibilidade por massa^{6,7} simplesmente dividindo $\Delta\chi$ pela concentração do soluto em g ml^{-1} , C . A susceptibilidade por massa, $\Delta\chi_g$, dá a extensão de magnetização de um grama de uma dada substância e possui dimensões de m^{-1} (em geral g^{-1}).

$$\Delta\chi_g = \Delta\chi C^{-1} = 3\Delta\omega(2\pi\omega_0 C)^{-1} \quad (\text{Eq. 22})$$

Desmembrando $\Delta\chi_g$ em seus constituintes, pode-se reescrever a Eq. 22 como:

$$x_g - x_0 = \frac{3\Delta\omega}{2\pi\omega_0 C} \quad (\text{Eq. 23a})$$

ou

$$x_g = \frac{3\Delta\omega}{2\pi\omega_0 C} + x_0 \quad (\text{Eq. 23 b})$$

onde x_0 é a susceptibilidade por massa do solvente e x_g é a susceptibilidade por massa do soluto. O valor de x_0 é avaliado somando-se a susceptibilidade de cada átomo que constitui uma molécula do solvente e dividindo o resultado final pela massa molar do solvente. Os valores de algumas contribuições atômicas são fornecidas na Tabela 2. Uma série mais completa de valores é fornecida na referência 1 e o procedimento para o cálculo de x_0 é detalhado por Crawford e Swanson.⁶

A susceptibilidade por mol, ou susceptibilidade molar, x_M , pode ser obtida a partir de x_g , simplesmente multiplicando esta última pela massa molar do soluto^{6,7}:

$$x_M = x_g M \quad (\text{Eq. 24})$$

A interpretação de x_M segue paralelamente às das outras susceptibilidades. A dimensão agora é de mol^{-1} . Recomenda-se ao leitor que acompanhe as transformações feitas a partir da Eq. 22 fazendo a análise dimensional em cada etapa, verificando que as Eqs. 22, 23a, 23b e 24 são interconvertíveis apenas pela aplicação das relações entre título de soluções, volume, massa e mol.

A Eq. 24 representa um ponto crucial na análise magnética pois o valor de x_M é aquele que dará as informações que poderão ser relacionadas com a estrutura do soluto.

Tabela 2. Valores das correções diamagnéticas (d_n) para alguns sítios¹.

Sítio	d_n ($\times 10^6/\text{mol}$)	Sítio	d_n ($\times 10^6/\text{mol}$)
Li ⁺	1.0	H	2.93
Na ⁺	6.8	N (f)	4.61
K ⁺	14.9	Cl (g)	20.10
Cu ²⁺	12.8	Br (g)	30.60
Co ²⁺	12.8	o-phen (e)	128.0
Ni ²⁺	12.8	dipy (e)	105.0
Cl ⁻ (a)	23.4	N (h)	5.57
Br ⁻ (a)	34.6	N (i)	1.54
SO ₄ ²⁻ (a)	40.1	N (j)	2.11
C	6.00		
O (b)	4.61		
O (c)	-1.73		
C = C	-5.5		
C (d)	-0.24		
H ₂ O (e)	13		

(a): Na forma de contra-íon; (b): Oxigênio hidroxílico e de éteres; (c): Oxigênio de carbonilas; (d): Carbono em anéis aromáticos; (e): Como ligante em compostos de coordenação; (f): Nitrogênio de anel heterocíclico; (g): Participando de ligações covalentes; (h): Nitrogênio em cadeias abertas; (i). Nitrogênio de monoamidas; (j) nitrogênio de diamidas e imidas.

No entanto, o valor de x_M precisa ainda ser refinado, no intuito de subtrair a contribuição dos sítios diamagnéticos presentes na molécula do soluto (diluição magnética)^{1,6,7}:

$$x_{Mc} = x_M + \sum d_n \quad (\text{Eq. 25})$$

onde x_{Mc} é a susceptibilidade molar corrigida e d_n é a contribuição diamagnética do n -ésimo átomo presente na molécula do soluto. Os valores de d_n são sempre negativos e a literatura costuma apresentar os seus módulos¹, daí justificando o sinal de adição na Eq. 25. Os valores de d_n são os mesmos utilizados para se calcular x_0 , e estão relacionados na Tabela 2.

A partir do valor de x_{Mc} iremos deduzir a relação existente entre as características estruturais do soluto e os resultados experimentais que o método nos fornece. O caminho que nos traz a esta relação passa pela Lei de Curie a qual é apresentada a seguir.

A LEI DE CURIE^{1,2}

O enunciado da Lei de Curie pode ser feito como se segue:

A susceptibilidade à magnetização de um dado material é inversamente proporcional à temperatura absoluta do material. Este enunciado transcrito na forma de uma equação, toma a seguinte forma:

$$x = cT^{-1} \quad (\text{Eq. 26})$$

onde x representa qualquer uma das susceptibilidades já apresentadas, c é a constante de Curie e T é a temperatura absoluta do material quando da determinação de x .

Quando $x = x_{Mc}$ a constante c toma a forma

$$c = \frac{N\mu^2 \mu_b^2}{3k} \quad (\text{Eq. 27})$$

onde N é o número de Avogadro, μ é o momento magnético do soluto, μ_b é o magneto de Bohr e k é a constante de Boltzman.

Substituindo a Eq. 27 na Eq. 26 e fazendo $x = x_{Mc}$, obtemos:

$$x_{Mc} = \frac{N\mu^2 \mu_b^2}{3kT} \quad (\text{Eq. 28})$$

Resolvendo esta equação para μ obtemos

$$\mu = (3k)^{1/2} (N\mu_b^2)^{-1/2} [x_{Mc}T]^{1/2} \quad (\text{Eq. 29a})$$

o que, por substituição dos valores corretos de k, N e μ_b (Tabela 3), se apresenta na forma mais simples:

$$\mu = 2,83 [x_{Mc}T]^{1/2} \quad (\text{Eq. 29b})$$

Tabela 3. Valores das constantes utilizadas nas equações (29a) e (29b)⁴.

Constante	Valor	Dimensões
N	$6,022 \times 10^{23}$	mol^{-1}
k	$1,381 \times 10^{-16}$	erg K^{-1}
μ_b	$9,271 \times 10^{-21}$	erg gauss^{-1}

Chegamos então a uma equação baseada apenas em dados experimentais e que pode ser comparada àquelas apresentadas no início deste trabalho (Eqs. 10, 12 e 14). Temos, assim, três igualdades possíveis:

$$\mu_{ef} = 2,83 [x_{Mc}T]^{1/2} = [L(L+1)]^{1/2} \quad (\text{Eq. 30})$$

$$\mu_{ef} = 2,83 [x_{Mc}T]^{1/2} = 2 [S(S+1)]^{1/2} \quad (\text{Eq. 31})$$

$$\mu_{ef} = 2,83 [x_{Mc}T]^{1/2} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \quad (\text{Eq. 32})$$

Destas três equações apenas as duas últimas nos interessam, já que a primeira trata de substâncias com spin total nulo, ou sejam, substâncias diamagnéticas. O símbolo μ_{ef} significa *momento magnético efetivo* e é utilizado na literatura^{1,2,5,10} para representar o momento magnético de uma espécie paramagnética após feitas as correções expressas pelas Eqs. 23b e 25.

A Eq. 31 é aplicada quando não há acoplamento L-S. O valor do spin total é então determinado a partir de dados experimentais. Já a Eq. 32 é aplicada quando existe acoplamento L-S. Para se empregar esta equação supõe-se que o valor de S já seja conhecido, determina-se L , e obtém-se o termo de Russell-Saunders da espécie, $2S+1L$, comparando-o, então com o termo fornecido pela literatura para o sítio paramagnético. Na prática, a decisão de se empregar a Eq. 32 é tomada quando a Eq. 31 conduz a valores extremamente elevados para S .

PARTE EXPERIMENTAL

Foram obtidos os espectros de RMN¹H das soluções de 13 compostos, os quais se encontram listados na Tabela 4.

Foram utilizados 3 solventes, a saber: água ($\delta = 4,70$, $x_o = 0,58 \times 10^{-6} \text{ g}^{-1}$); MeNO₂ ($\delta = 4,40$, $x_o = 0,30 \times 10^{-6} \text{ g}^{-1}$); DMF ($\delta = 2,85$, $x_o = 0,52 \times 10^{-6} \text{ g}^{-1}$). Deve-se evitar o uso de solventes protogênicos. Quando tal precaução não for possível de ser tomada, o hidrogênio ácido não deve ser utilizado como padrão para os cálculos.

Como padrão externo foi utilizado um capilar com aproximadamente 1,5 mm de diâmetro interno, preenchido até 4 cm de altura apenas com TMS. Este capilar foi colocado no tubo já contendo a amostra, tomando cuidado para que a abertura do capilar ficasse alguns centímetros acima da superfície da solução. Deve-se ter a máxima cautela para que a solução não penetre no capilar e para que o TMS não saia, o que invalida a análise, podendo indicar erroneamente que todos os compostos são diamagnéticos. Os espectros foram obtidos no aparelho. Varian modelo EM 360A de 60MHz. As soluções foram deixadas em repouso durante alguns minutos dentro do tubo de RMN para que todo o sistema atingisse o equilíbrio térmico.

A concentração utilizada deve estar sempre na faixa entre 0,02 e 0,08 gml⁻¹, pois abaixo desta faixa a contribuição diamagnética do solvente se torna considerável, mascarando o paramagnetismo do soluto. Por outro lado, em valores acima desta faixa o deslocamento do pico do solvente pode ser tão pronunciado que pode cair em vários ppm além do TMS, não sendo observado. Reserva-se então para substâncias com S grande os valores mais baixos de C e para aquelas com S pequeno, os mais altos.

A título de exemplo o procedimento para o cálculo dos parâmetros magnéticos do composto [Ni(H₂O)₆]Br₂ é descrito no Quadro 1.

A título de comparação, os valores de μ_{ef} para alguns íons de metais do primeiro período de transição se encontram listados na Tabela 5, de acordo com a literatura.

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Novamente fazendo referência à Tabela 4 podemos analisar a relação das propriedades magnéticas com a geo-

Tabela 4. Valores de x_{Mc} , C (g/ml) e μ_{ef} para espécies complexas de íons do primeiro período de transição. Os valores de μ_{ef} estão em unidades μ_b . Todas as medidas foram realizadas em nossos laboratórios.

Composto	elétrons em 3d	Solv.	C (g/ml)	x_{Mc} (mol^{-1})	μ_{ef}
VO (acac) ₂	1	MeNO ₂	0,041	$1,41 \times 10^{-3}$	1,82
[Cr (aq) ₆] Cl ₃	3	DMF	0,050	$5,67 \times 10^{-3}$	3,68
K ₃ [Fe (CN) ₆]	5	H ₂ O	0,082	$1,66 \times 10^{-3}$	1,99
K ₄ [Fe (CN) ₆]	6	H ₂ O	0,017	0	0
[Co (aq) ₆] Br ₂	7	H ₂ O	0,044	$5,96 \times 10^{-3}$	3,77
[Ni (aq) ₆] Br ₂	8	H ₂ O	0,076	$3,01 \times 10^{-3}$	2,68
[Cu (aq) ₆] SO ₄	9	H ₂ O	0,105	$1,13 \times 10^{-3}$	1,64
Cu ₂ (OAc) ₄ . 2aq	9	H ₂ O	0,017	$2,51 \times 10^{-3}$	2,44
(TEA) ₂ [MnBr ₄]	5	MeNO ₂	0,050	$1,56 \times 10^{-2}$	6,06
(TEA) ₂ [CoBr ₄]	7	MeNO ₂	0,053	$1,15 \times 10^{-2}$	5,19
(TEA) ₂ [NiBr ₄]	8	MeNO ₂	0,030	$7,70 \times 10^{-3}$	4,26
(TEA) ₂ [CuBr ₄]	9	MeNO ₂	0,033	$3,35 \times 10^{-3}$	2,82
K ₂ [Ni (CN) ₄] . aq	8	H ₂ O	0,016	0	0

TEA = cátion tetraetilamônio.

Quadro 1. Procedimento para o cálculo dos parâmetros magnéticos do composto [Ni(H₂O)₆]Br₂.

Dados iniciais:

$$M = 326,598 \text{ g mol}^{-1}$$

Solvente: água ($\delta = 4,60$ ou $4,60 \times 10^{-6}$, considerando a relação entre ppm e δ).

Solução $C = 0,07637 \text{ g ml}^{-1}$. ($\delta = 3,30$ ou $3,30 \times 10^{-6}$)

Temperatura de obtenção do espectro: 296 K.

Procedimento:

1º) Cálculo de $\Delta\omega/\omega_0$:

$$(\Delta\omega/\omega_0) = \delta (\text{solv.}) - \delta (\text{solução})$$

$$(\Delta\omega/\omega_0) = 4,60 \times 10^{-6} - 3,30 \times 10^{-6} = 1,30 \times 10^{-6}$$

2º) Cálculo de Δx :

$$\Delta x = (3/2 \pi)(\Delta\omega/\omega_0) = (3/2 \pi)(1,30 \times 10^{-6}) = 6,20 \times 10^{-7} \text{ ml}^{-1}$$

3º) Cálculo de Δx_g :

$$\Delta x_g = \Delta x/C = 6,20 \times 10^{-7} / 0,07637 = 8,13 \times 10^{-6} \text{ g}^{-1}$$

4º) Cálculo de x_0 : (Tabela 2)

$$x_0 = \Sigma d_n / M_{\text{solv.}} = (2x d_H + d_O) / (2x A_H + A_O) = [(2,293 + 4,61) / (2 \times 1,008 + 15,999)] \times 10^{-6} = 0,58 \times 10^{-6} \text{ g}^{-1}$$

5º) Cálculo de x_g :

$$x_g = \Delta x_g + x_0 = (8,13 + 0,58) \times 10^{-6} = 8,71 \times 10^{-6} \text{ g}^{-1}$$

6º) Cálculo de x_M :

$$x_M = x_g M = 8,71 \times 10^{-6} \times 326,598 = 2,84 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$$

7º) Cálculo de Σd_n para o soluto: (Tabela 2)

$$\Sigma d_n = [6d(\text{H}_2\text{O}_{\text{coord.}}) + d(\text{Ni}) + 2d(\text{Br}^-)] =$$

$$\Sigma d_n = [6 \times 13 + 12,8 + 2 \times 34,6] \times 10^{-6} = 1,60 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$$

8º) Cálculo de x_{Mc} :

$$x_{Mc} = x_M + \Sigma d_n = 2,84 \times 10^{-3} + 1,60 \times 10^{-4} = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$$

9º) Cálculo de μ_{ef} :

$$\mu_{ef} = 2,83 [x_{Mc} T]^{1/2} = 2,83 [3,00 \times 10^{-3} \times 296]^{1/2} = 2,67 \mu_b$$

10º) Cálculo de S :

Utilizando a Eq. 31 vemos que não há acoplamento L-S. O valor obtido para S a partir desta equação é de 0,93 (≈ 1), o que indica uma espécie com dois elétrons de spins paralelos, de acordo com o previsto pela TCC.

Tabela 5. Valores de μ_{ef} para íons de metais do primeiro período de transição de acordo com a literatura corrente em Química Inorgânica. Os valores de μ_{ef} estão dados em magnetos de Bohr.

Íon	nº elétrons		μ_{ef}			
	em	3d	ref. 1	ref. 13	ref. 14	ref. 15
V (IV), Oh	1		~1,73	~1,73	—	—
Mn (II) (*)	5		5,6–6,0	5,92	—	5,9
Fe (III), Oh, CF	5		2,0–2,5	—	> 2,0	—
Fe (II), Oh, CF	6		0	0	0	0
Co (II), Oh, cf	7		—	~ 3,87	—	3,9
Ni (II), Oh	8		2,8–3,5	2,8–4,0	—	2,8
Cu (II), Oh	9		1,7–2,2	1,7–2,2	—	1,7
Co (II), Td	7		~5,5	~ 5,2	—	—
Cr (III), Oh	3		3,7–3,9	3,8	—	3,9
Ni (II), Td	8		4,1	4,47	—	—
Cu (II), Td	9		2,2	—	—	—

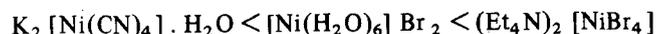
CF = campo forte; cf = campo fraco; Oh = octaédrico.

Td = tetraédrico.

* : Para qualquer geometria, sob campo fraco.

metria de um composto. Utilizaremos como exemplo as espécies de Ni(II), que se apresentam sob 3 geometrias — quadrada, octaédrica e tetraédrica.

Os momentos magnéticos crescem na seguinte ordem:



Sendo os três compostos derivados do Ni(II) a discrepância de comportamento entre eles só pode ser explicada em termos estruturais.

O primeiro composto é diamagnético; o segundo é paramagnético e não apresenta acoplamento L-S; o terceiro é paramagnético e apresenta acoplamento L-S. Se construirmos os diagramas de orbitais atômicos para o Ni(II) (d^8), de acordo com a Teoria do Campo Cristalino, chegamos aos diagramas da figura 6, na qual se apresentam, também, as superposições dos espectros das soluções e dos solventes puros. Se, em lugar do padrão externo referido anteriormente, for utilizado um outro constituído de um capilar contendo uma mistura de TMS e de solvente puro, o resultado é idêntico àqueles mostrados naquela figura, em um único espectro. Aqueles diagramas explicam os resultados experimentais muito bem. Para o caso do hexaaquacomplexo (geometria octaédrica) a única maneira de se distribuir os elétrons nos orbitais d é aquela mostrada na figura 6a. Aplicando o processo prático descrito anteriormente vemos que não existe a possibilidade de acoplamento L-S, já que as populações dos orbitais de um mesmo grupo são idênticas. A equação a ser aplicada é então a Eq. 31. A previsão teórica feita com esta equação indica que μ_{ef} deve ter um valor de $2,82\mu_B$, valor muito próximo do obtido experimentalmente ($2,62\mu_B$). Já para o caso do complexo tetraédrico, a diferente ocupação dos orbitais do

grupo t_2 (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) permite que o acoplamento L-S se faça presente (fig. 6b), o que é confirmado experimentalmente. O valor esperado para μ_{ef} , de acordo com a Eq. 32 é de $4,47\mu_B$ e o valor obtido experimentalmente foi de $4,26\mu_B$. O leitor pode experimentar aplicar a Eq. 31 para este caso e verificar que o valor de S assim obtido é absurdo. O terceiro e último caso trata do composto quadrado. Os ligantes cianeto são muito fortes e provocam um grande desdobramento dos orbitais d, conforme mostrado na figura 6c. Além disso, se considerarmos que a geometria quadrada pode ser derivada da octaédrica, da qual foram subtraídos os dois ligantes ao longo do eixo z, vemos que todos os orbitais com componentes neste eixo (d_{xz}, d_{yz} e d_{z^2}) serão energeticamente favorecidos^{1,2,5}. Estas considerações nos conduzem ao preenchimento dos orbitais d conforme mostrado na figura 6c, já que o desdobramento energético dos orbitais d é tão grande que os elétrons são preferencialmente emparelhados nos orbitais de mais baixa energia^{1,11}. Esta distribuição eletrônica explica o diamagnetismo do composto. É interessante notar que a absorção da solução aquosa de $K_2 [Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ é observada em campo mais baixo do que a absorção da água pura. Isto pode ser explicado pela existência de oito elétrons emparelhados na camada de valência do átomo de níquel, o que provoca uma grande oposição à magnetização, sendo o composto fortemente repellido pelo campo magnético. Por outro lado, se considerarmos a formação dos orbitais moleculares no composto¹² vemos que as ligações σ e π presentes na esfera de coordenação no níquel, juntamente com aquelas presentes na estrutura interna dos ligantes, formam uma nuvem eletrônica cilíndrica simétrica em relação ao plano da molécula (fig. 7), contendo 48 elétrons além daqueles da camada interna dos átomos de níquel, carbono e nitrogênio.

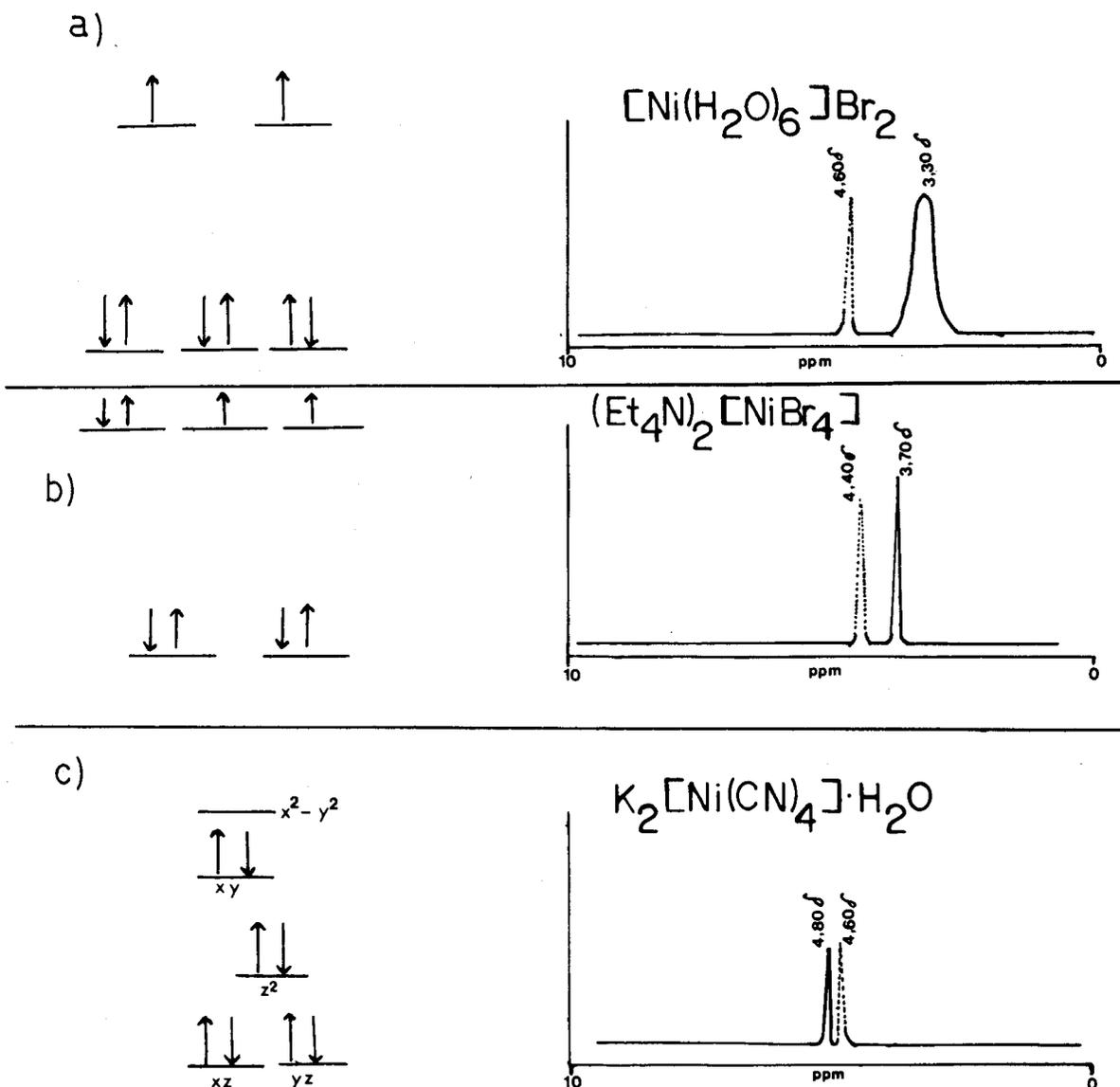


Figura 6. Desdobramento dos orbitais d do Ni(II), d^8 , sob as coordenações O_h (a), T_d (b) e quadrada (c). Ao lado dos diagramas de orbitais se encontram os espectros dos solventes (....) e das soluções (—).

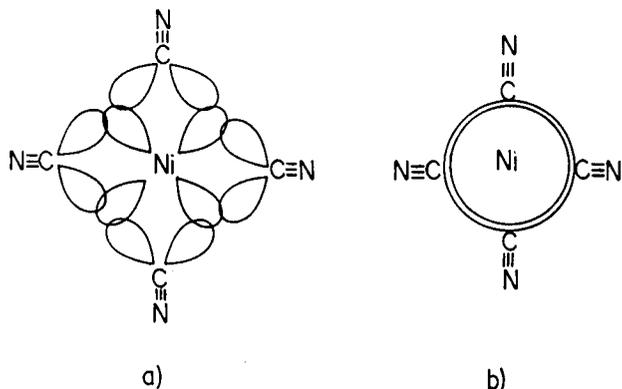


Figura 7. Esquema representativo das ligações π entre o Ni(II) e os ligantes CN^- (a). Para maior clareza foram omitidas as ligações σ Ni-CN e a nuvem eletrônica interna dos ligantes. Em (b) representa-se o "anel de elétrons" formado pelas ligações representadas em (a).

Esta configuração, um anel de elétrons, é extremamente reativa à magnetização. Novamente somos levados à conclusão de que esta espécie deve ser fortemente repelida pelo campo magnético, justificando os resultados experimentais.

O tratamento aqui desenvolvido para as espécies de Ni(II) pode ser estendido aos demais compostos da Tabela 4, relacionando a geometria das espécies complexas com os resultados experimentais. Cabe lembrar que a concentração dos aquacomplexos presentes na Tabela 4 se refere à massa do composto hidratado obtido após a dissolução dos sais anidros, ou seja, tal concentração não exprime simplesmente a massa do sal anidro dividida pelo volume final da solução.

Um estudo interessante refere-se à variação do magnetismo com a temperatura, tal como se descreve na referência 1 para o dímero $[Cu(OAc)_2 \cdot H_2O]_2$. Estudos dessa natureza podem ser feitos desde que se disponha de um aparelho de RMN munido de criostato.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro do CNPq e ao Prof. João P. Braga (UFMG) pelas discussões referentes à parte teórica deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Figgis, B.N.; Lewis, J.; *The Magnetochemistry of Chemical Compounds*, in Lewis, J.; Wilkins, R.G. (Eds.): *Modern Coordination Chemistry*, Interscience, N. York (1960) pp. 400-454.
- 2 Day, M.C.; Selbin, J.; *Theoretical Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Reinhold, N. York (1969) pp. 391-514.
- 3 Ferreira, Aurélio B.H.; *Novo Dicionário da Língua Portuguesa*, 1ª ed., Nova Fronteira, R.J. (1983).
- 4 Eisberg, R.; Resnick, R.; *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, 4ª ed., Campus, R.J. (1986).
- 5 Nicholls, D.; *Complexes and First-Row Transition Elements*, McMillan, London (1974) pp. 73-111.
- 6 Crawford, T.H.; Swanson, J.; *J. Chem. Educ.*, (1971) 48, 382.
- 7 Hughes, J.G.; Lawson, P.J.; *J. Chem. Educ.*, (1987) 64, 973.
- 8 Evans, D.F.; *J. Chem. Soc.*, (1959) 2003.
- 9 Deutsch, J.L.; Poling, S.M.; *J. Chem. Educ.*, (1969), 46 167.
- 10 Carlin, R.L.; *J. Chem. Educ.* (1966), 43, 521.
- 11 Jolly, W.L.; *Modern Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1984) pp. 404-420.
- 12 Cotton, F.A.; *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd ed., Wiley - Interscience, N. York (1971) pp. 210-211.
- 13 Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry - A Comprehensive Text*, 4th ed., John Wiley, N. York (1980) pp. 619-821.
- 14 Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford (1984) p. 1266.
- 15 Purcell, K.F.; Kotz, J.C.; *Inorganic Chemistry*, W.B. Saunders Philadelphia (1977) p. 578.

ARTIGO

PROPRIEDADES ELETRÓSTÁTICAS DE ÁCIDOS NUCLÉICOS: ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS

Marçal de Oliveira Neto

*Departamento de Química - Fundação Universidade de Brasília - Campus Universitário Asa Norte;
70910 - Brasília (DF)*

Recebido em 14/04/88; cópia revisada em 04/01/89

ABSTRACT

In this work two applications of Quantum Mechanics in problems involving biological macromolecules are presented. Firstly, the guanine and uracil of tRNA^{Phe} potentially reactive sites towards electrophiles are studied by calculations on the associated molecular electrostatic potentials and the static steric accessibilities. Each of these sites is treated in its environment within the macromolecule. The possible significance of the electrostatic potentials

and accessibilities in connection with observed chemical reaction is discussed.

In the second part, some aspects of the base sequence influence on B-DNA attraction for water molecule are described. The homopolymeric sequences poly(dA), poly(dT) and poly(dG), poly(dC) on the double helical structure of B-DNA are employed as a model segments of the polymer. The results are used to discuss the general hydration features of those systems and are compared with experimental studies of DNA single crystals.