

Ligando

Luís Spencer Lima

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

CITAÇÃO

Lima, L. S. (2014)

Ligando,

Rev. Ciência Elem., V2(04):310.

doi.org/10.24927/rce2014.310

EDITOR

José Ferreira Gomes,

Universidade do Porto

RECEBIDO EM

06 de março de 2010

ACEITE EM

14 de setembro de 2010

PUBLICADO EM

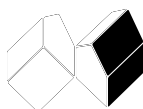
31 de dezembro de 2014

COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2014.

Este artigo é de acesso livre, distribuído sob licença Creative Commons com a designação [CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite a utilização e a partilha para fins não comerciais, desde que citado o autor e a fonte original do artigo.

rce.casadasciencias.org



Um ligando é uma molécula ou ião que se liga a um catião metálico central para formar um complexo. Para tal são necessários, no mínimo, dois ligandos. Estes comportam-se, normalmente, como bases de Lewis, pois utilizam pelo menos um par dos seus eletrões para formar uma ou mais ligações covalentes com o catião.

Os ligandos podem ser classificados de vários modos, atendendo a certas características, tais como o número de átomos coordenados ao catião central, a natureza dos átomos coordenantes, a sua carga, o número de eletrões doados ao catião central, entre outras.

Em seguida são apresentadas algumas das classificações mais comuns de ligandos:

- Quanto à carga

Os ligandos podem ser neutros (e.g. H_2O , NH_3 , CO) ou aniónicos (e.g. Cl^- , CN^- , OH^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

- Quanto ao posicionamento face ao catião metálico central

Quando um ligando está coordenado diretamente ao catião metálico, diz-se que faz parte da 1ª esfera de coordenação ou esfera de coordenação interna do complexo. Se o ligando não estiver diretamente ligado ao catião central, mas sim a funcionar como contra-ião para balançar a possível carga positiva ou negativa do complexo metálico, então diz-se que faz parte da 2ª esfera de coordenação ou esfera de coordenação externa. Neste caso, estes ligandos estabelecem ligações fracas com os ligandos da 1ª esfera de coordenação. Se o complexo for neutro, não possui 2ª esfera de coordenação. A estrutura que engloba o catião metálico e a 1ª esfera de coordenação designa-se por complexo e a estrutura global (catião central + 1ª e 2ª esferas de coordenação) designa-se por composto de coordenação (eletricamente neutro). Por exemplo, no composto de coordenação $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, a 1ª esfera de coordenação é composta pelo ião metálico cobalto (III) e os 6 ligandos amino (NH_3), com os aniões Cl^- a funcionarem como contra-íões. Se um dos aniões Cl^- substituir um ligando NH_3 , passando a fazer parte da 1ª esfera de coordenação, o composto de coordenação resultante é $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ que, apesar das semelhanças com o anterior, tem propriedades bastante diferentes, a começar na própria cor de cada um: enquanto o primeiro é cor de laranja, o segundo é cor-de-rosa.

- Quanto à denticidade

A denticidade de um ligando refere-se ao número de átomos que estão coordenados ao ião central. Se está ligado por apenas um átomo, então o ligando designa-se monodentado (e.g. H_2O , NH_3 , Br^-). Se são dois ou mais os átomos não contíguos que estão ligados em simultâneo ao ião central, então o ligando é polidentado ou quelante (bidentado – e.g. etilenediamina; tridentado – e.g. 1,4,7-triazaciclonoano; tetradentado – e.g. trietilenotetra-

mina; ...). Quando o ligando é quelante, normalmente o complexo designa-se por quelato. Quando um ligando possui dois átomos que se podem coordenar ao ião central sem ser em simultâneo, este denomina-se ambidentado, como é o caso do ião SCN^- . Nos complexos onde se liga pelo átomo de enxofre o ligando designa-se por tiocianato, enquanto nos complexos onde se liga pelo átomo de azoto designa-se por isotiocianato.

- Quanto à hapticidade

Este termo é utilizado para descrever o número de átomos contíguos que estão coordenados ao ião metálico e é representado pela letra grega η . O número de átomos contíguos é colocado no índice superior esquerdo. Por exemplo, o ferroceno é composto pelo ião central Fe^{2+} e por dois ligandos η^5 -ciclopentadienilo, o que significa que os 5 átomos de carbono de cada ligando participam na interação com o ião central.

- Quanto à capacidade dadora e aceitadora de densidade eletrónica π

A natureza dos ligandos é determinante na definição de muitas das propriedades dos complexos, como a sua cor, as suas propriedades magnéticas e a sua reatividade. A degenerescência das 5 orbitais d do metal pode ser eliminada devido à sua interação com as orbitais dos ligandos. Por exemplo, na geometria tetraédrica duas delas permanecem degeneradas mas diminuem a sua energia, enquanto as restantes também permanecem degeneradas entre si mas a um nível energético superior.

No caso da geometria octaédrica a situação é inversa. A diferença energética entre os dois conjuntos de orbitais nos complexos de ambas as geometrias depende essencialmente da natureza do ligando. Um ligando que tenha a capacidade de doar densidade eletrónica (e.g. Br^- , Cl^- , SCN^- , NO^3^-) minimiza esta diferença energética, sendo designado ligando de campo fraco, enquanto um ligando aceitador de densidade eletrónica π (e.g. CN^- , CO , NO^2^- , trifenilfosfina) maximiza a diferença energética entre os dois conjuntos de orbitais degeneradas, sendo designado por ligando de campo forte.

Aqueles que não são capazes nem de doar nem de receber densidade eletrónica (e.g. H_2O , NH_3 , etilenodiamina, piridina) causam um efeito intermédio e por isso são denominados ligandos de campo intermédio. Estes efeitos diferenciados dos ligandos conduziram à elaboração de uma classificação empírica comparativa, baseada na separação energética das orbitais d de valência dos catiões metálicos provocada por cada ligando, designada por série espectroquímica. Esta separação energética determina a forma de distribuição dos eletrões pelas orbitais d de valência, que é a causa da cor dos complexos, da sua reatividade ou das suas propriedades magnéticas, entre outras.

Refira-se que estas definições podem assumir um sentido mais lato na área da Bioquímica, onde, por exemplo, o catião cálcio pode ser considerado um ligando dado que se coordena à proteína calmodulina, considerada como o grupo central¹.