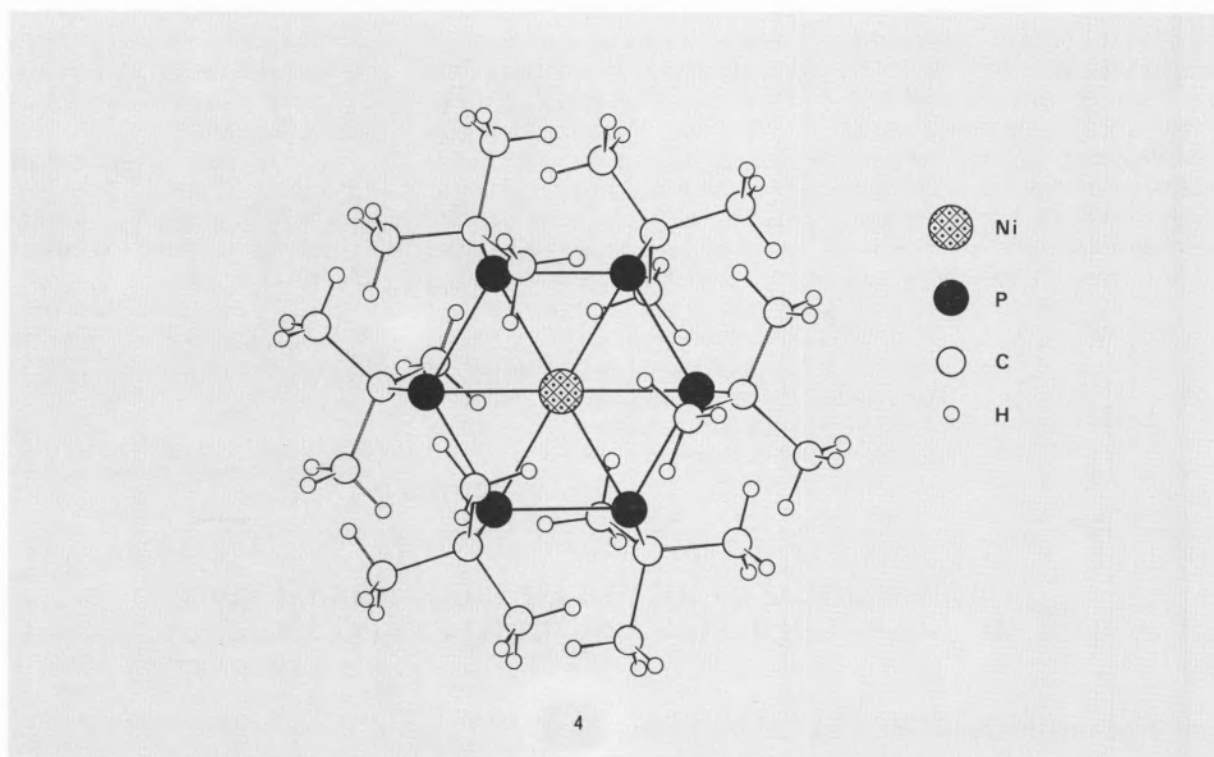


[Ni(P-*t*-Bu)₆]

Uma curiosa molécula do ponto de vista estrutural!

M. J. CALHORDA*



Como é do conhecimento mais ou menos geral, a estrutura habitual para um complexo de número de coordenação 6, que se pode representar por ML_6 , onde M designa o elemento central e L o ligando a ele coordenado, é tradicionalmente a octaédrica, **1**. Com o andar dos tempos e o aumento do número de compostos sintetizados, a estrutura de prisma trigonal, **2**, foi-se tornando cada vez mais frequente, em particular quando os ligandos L são bidentados, ou seja, quando se coordenam por dois átomos da mesma molécula, e o metal tem uma configuração electrónica que não privilegia a geometria octaédrica para a sua esfera de coordenação. No entanto, muitos químicos apres-

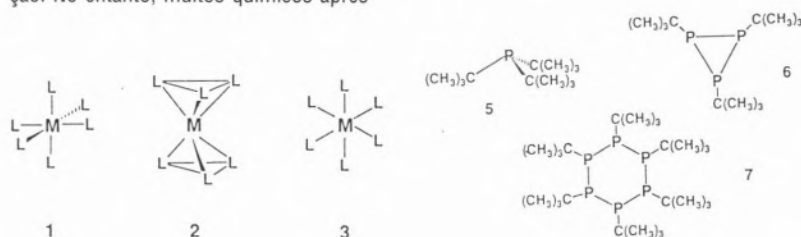
sados, ao representar a sua estrutura dum complexo octaédrico, não desenhavam algo parecido com **1**, mas sim aquilo que à primeira vista pareceria uma geometria hexagonal plana, **3**.

Algum problema? Confiando nas ideias feitas sobre representação química, o autor de tal versão (**3**) pensaria que o seu desenho teria que representar um complexo octaédrico (**1**). Pois que mais podia ser? Esta interpretação simplista foi com certeza abalada pela síntese recente dum complexo de níquel, cuja estrutura foi determinada por difracção de raios-X, **4**, tendo-se observado que os seis átomos de fósforo ligados ao

metal e o próprio níquel estão todos no mesmo plano: a estrutura é mesmo hexagonal plana!

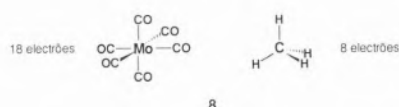
A síntese deste complexo ilustra mais um caso de *serendipity*: o químico preparativo pegou num frasco cujo rótulo indicava $P(t\text{-Bu})_3$, **5**, para fazer mais uma vez "a reacção do costume", mas na realidade o que estava no frasco era $(P\text{-}t\text{-Bu})_3$, **6**! Na presença de $NiCl_2$ anidro, o anel de três membros abriu-se e dois deles juntaram-se para fazer o novo ligando $(P\text{-}t\text{-Bu})_6$, **7**, obviamente desconhecido como ligando livre, no meio do qual se aninhou o átomo metálico, em mais um exemplo de síntese assistida.

Um olhar mais prolongado para a estrutura de **4** mostra que este agregado (relativamente estável: decompõe-se devagar em solução) se mantém porque o níquel não consegue sair do "buraco": os volumosos grupos *t*-Bu, ocupando alternadamente posições acima e abaixo do plano NiP_6 , como se vê em **4**, dificultam a aproximação seja do que for do níquel e



não o deixam sair assim muito facilmente.

Além da sua estrutura curiosa, a primeira do seu tipo, o complexo **4** tem mais uma particularidade. Os químicos inorgânicos (e ainda mais a variante dos químicos organometálicos) gostam de contar electrões e ter compostos que obedecem à regra dos 18 electrões,⁵ numa ampliação da velha regra do octeto usada, por exemplo, para os compostos de carbono ou azoto.²¹ Casos típicos de compostos que obedecem a estas regras são, para o caso dos 18 electrões, o Mo(CO)_6 , em que o molibdénio está num estado de oxidação formal 0, tendo seis electrões de valência e recebendo mais dois por cada grupo carbonilo, CO, e o CH_4 , em que o carbono "tem" oito electrões: os seus quatro e os quatro do hidrogénio, **8**.



No caso do complexo $[\text{Ni(P-}t\text{-Bu)}_6]$, se se fizerem as contas, conclui-se que o ligando é neutro e o complexo também, o que obriga o níquel a ser formalmente Ni(0) e a ter uma configuração electrónica de valência d^8 . Com efeito, cada átomo de fósforo coordenado liga-se a dois fósforos, os seus vizinhos no anel de seis membros, e ao carbono terciário do grupo $t\text{-Bu}$, ou seja é semelhante ao átomo de fósforo numa bem comportada fosfina PR_3 , neutra, bem conhecida como doadora de dois electrões. Então o níquel tem à sua volta nada menos do que $10 + 6 \times 2 = 22$ electrões! Claro que alguém tentou interpretar estes resultados, fazendo cálculos teóricos e estudando mais umas coisas. Para os interessados recomenda-se a leitura dos artigos originais, refs. 2 e 4, e para todos aconselha-se a ter prudência nos desenhos quando quiserem representar estruturas correspondentes a um número de coordenação 6.

BIBLIOGRAFIA

1. R. Hoffmann, P. Laszlo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 1.
2. R. Ahlrichs, D. Fenster, H. Oesen, W. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31** (1992) 323.
3. O termo tem sido usado, em inglês, para descrever descobertas inesperadas obtidas por acaso. Para mais informações sobre a sua origem e ocorrência ver, por exemplo, R. M. Roberts *Serendipity - Accidental Discoveries in Science*, Wiley, NY, 1989.
4. K. Dehnicke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31** (1992) 424.
5. K. E. Purcell e J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Holt Saunders Int. Ed., Philadelphia, 1977.
6. R. L. Dekock e H. B. Gray, *Chemical Structure and Bonding*, Benjamin/ Cummings, London, 1980.

* IST.

CROMATÓGRAFO LÍQUIDO-LÍQUIDO MODELO 1050 DA NOSSA REPRESENTADA «HEWLETT-PACKARD»

Produtos de Qualidade para Cromatografia Líquida Detector de Diodo Array com HPLC ^{3D} Chemstation

- Detecção sensível independente das circunstâncias
- Recolha de células
- Espectros de alta resolução mesmo para baixas absorvâncias
- Resultados fiáveis para registos GLP
- Acesso a matrix 3-D
- Confirmação de pureza durante a análise
- Controlo individual HP que garante a conformidade de cada detector com as especificações



SOQUÍMICA

Sociedade de Representações de Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso • 1500 LISBOA
Tels.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69 • Telex 62 419
Rua 5 de Outubro, 269 — Apartado 1327 — 4106 PORTO CODEX
Tels.: 69 30 69 / 606 86 82 / 600 30 48 • Fax: 600 08 34 • Telex: 26 049