

Química Inorgânica Avançada (IQU-708)

Química de Coordenação – Aula 1



Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria



Departamento de Química Inorgânica

27/03/2024

Química de Coordenação

Pequeno histórico

Histórico

Origem do nome “complexos”



Por que Cr e Pt iriam reagir se já estão com as suas valências completas?

Histórico

As cores sugerem fórmulas ou estruturas diferentes

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (amarelo)

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (violeta)

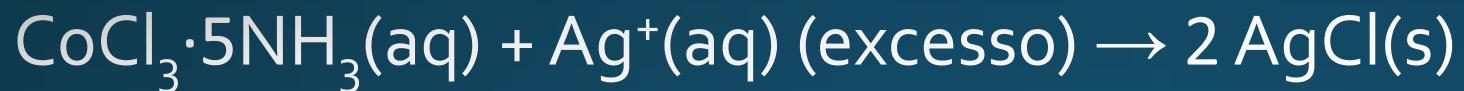
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (verde)

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (violeta-azulado)

Note as duas fórmula idênticas.
O produto obtido depende do método de
preparação

Histórico

A precipitação com solução de Ag^+ indica a forma de dissociação



Histórico

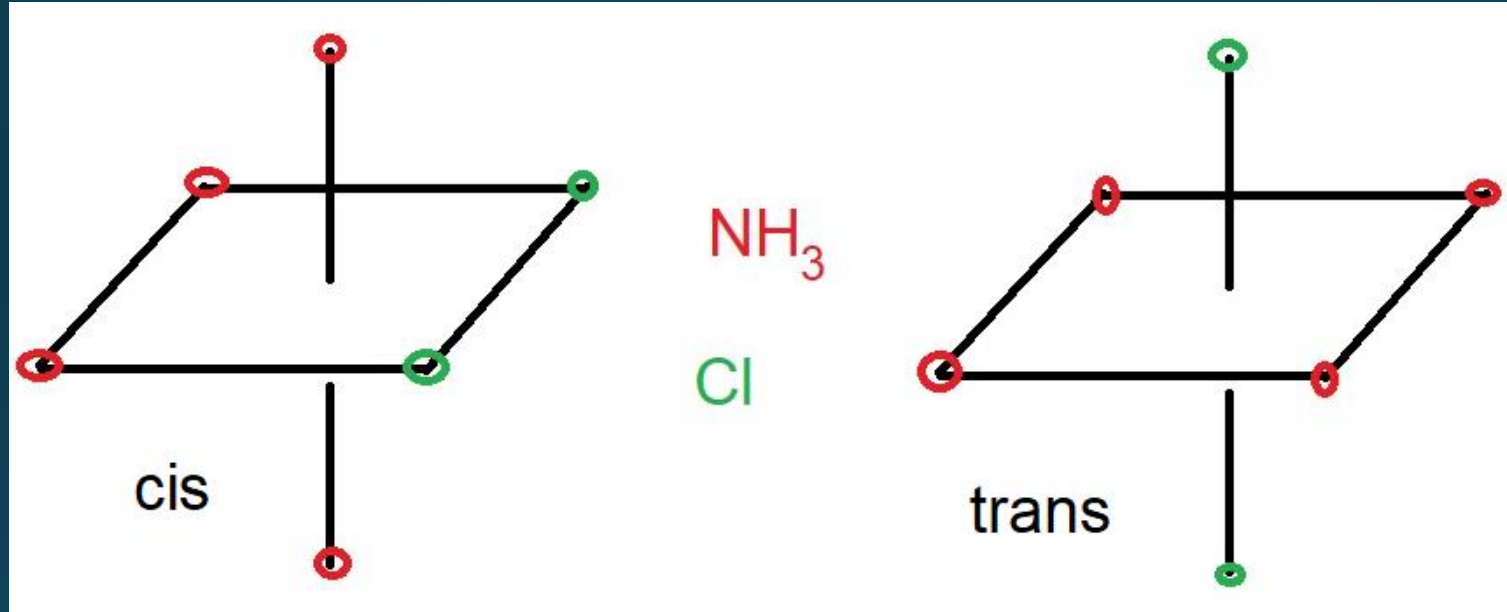
Para explicar esses fatos, Alfred Werner (Prêmio Nobel de Química de 1913) propôs, em 1893, os conceitos de *esfera de coordenação* e de *número de coordenação* (NC) e uma nova forma de escrever as fórmulas.*



*Santos, L. M.; Sarto, L. E.; Bozza, G. F.; de Almeida, E. T. Química de Coordenação: Um Sonho Audacioso de Alfred Werner. *Rev. Virtual Quim.* 6(5):1260-1281 (2014). DOI: 0.5935/1984-6835.20140083

Geometria e Isomeria

Complexos com seis ligantes são octaédricos

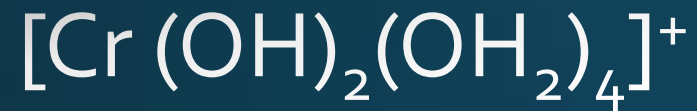


cis-[CoCl₂(NH₃)₄]Cl (violeta-azulado)

trans-[CoCl₂(NH₃)₄]Cl (verde)

Nomenclatura aditiva*

Fórmulas – ligantes em ordem alfabética, de acordo com a fórmula do ligante ou a abreviatura



*CONNELY, N. G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T.
Nomenclatura de Química Inorgânica - Recomendações da IUPAC de 2005
IST Press: Lisboa, 2017

Abreviaturas de ligantes

Mesmo em português, são mantidas as abreviaturas, geralmente em minúscula, para os nomes em inglês

acac = acetilacetato

amin = amônia, NH_3

aqua = água, OH_2

bpy = 2,2'-bipiridina

cloreto = Cl^-

Cp = ciclopentadienila, C_5H_5^-

en = etilenodiamina

ox = oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

hidróxido = OH^-

óxido = O^{2-}

Ph = fenila

phen = 1,10-fenantrolina

py = piridina

Grupos alquila, arila e similares, têm a 1ª letra em maiúscula, como Ph, Cp, etc.

Nomenclatura aditiva*

Nomes ligantes em ordem alfabética do nome (pode diferir da fórmula)
terminação "ato" para ânions
prefixos multiplicadores: di(bis), tri(tris), tetra(tetraquis), penta, hexa, etc.

$[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$ tetra-aquadi-hidroxidocromo(III)
tetra-aquadi-hidroxidocromo(1+)

$[\text{CoCl}_4(\text{NH}_3)_2]^-$ diamintetracloretocobaltato(III)
diamintetracloretocobaltato(1-)

$[\text{CoBr}_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$ diamindibrometoetilenodiaminacobalto(III)
diamindibrometoetilenodiaminacobalto(1+)

Teoria de Ligação de Valência - TLV

A aplicação da TLV aos compostos de coordenação permite explicar a correlação entre geometria e propriedades magnéticas, considerando os orbitais híbridos do átomo central.

tetraedro	sp^3
octaedro	d^2sp^3
quadrática plana	dsp^2
bipirâmide trigonal	dsp^3
pirâmide de base quadrada	dsp^3

Teoria de Ligação de Valência - TLV

Compostos de coordenação são formados por interação ácido-base.

ácido = metal (geralmente com carga positiva)

base = ligante (capaz de doar um par de elétrons isolado)

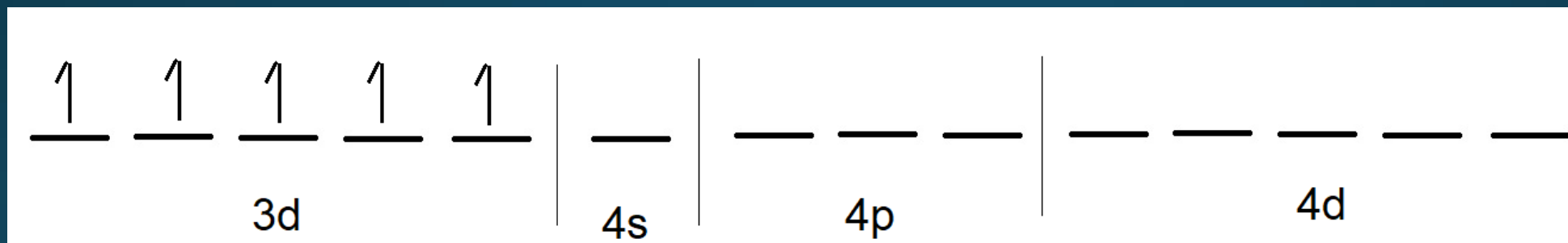
O ligante pode ser neutro ou negativo.

Exemplos de ligantes: NH_3 , H_2O , CN^- , CO , X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Teoria de Ligação de Valência - TLV

A Teoria de Ligação de Valência não é capaz de prever a geometria a partir da fórmula do composto.

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ octaédrico (d^2sp^3) paramagnético (1 elétron desemparelhado)

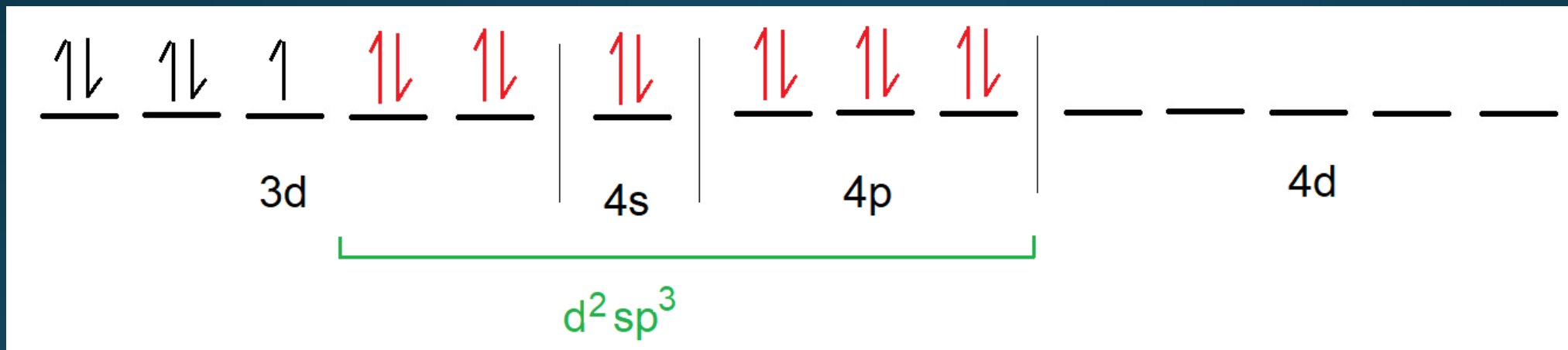


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

Teoria de Ligação de Valência - TLV

Rearranjando a configuração eletrônica do metal para liberar 6 orbitais híbridos d^2sp^3 (geometria octaédrica)

Cada ligante CN^- fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos d^2sp^3

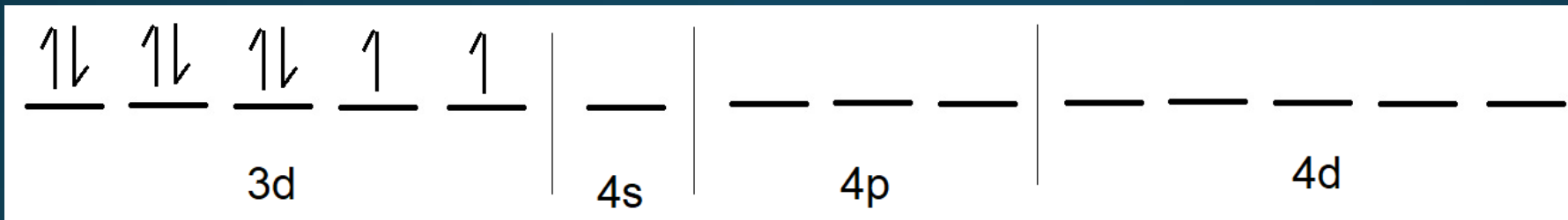


Justifica-se assim o paramagnetismo do $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, octaédrico (d^2sp^3), com 1 elétron desemparelhado.

Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ quadrático plano (dsp^2) diamagnético

$\text{Ni}^{2+} = [\text{Ar}] 4s^0 3d^8$

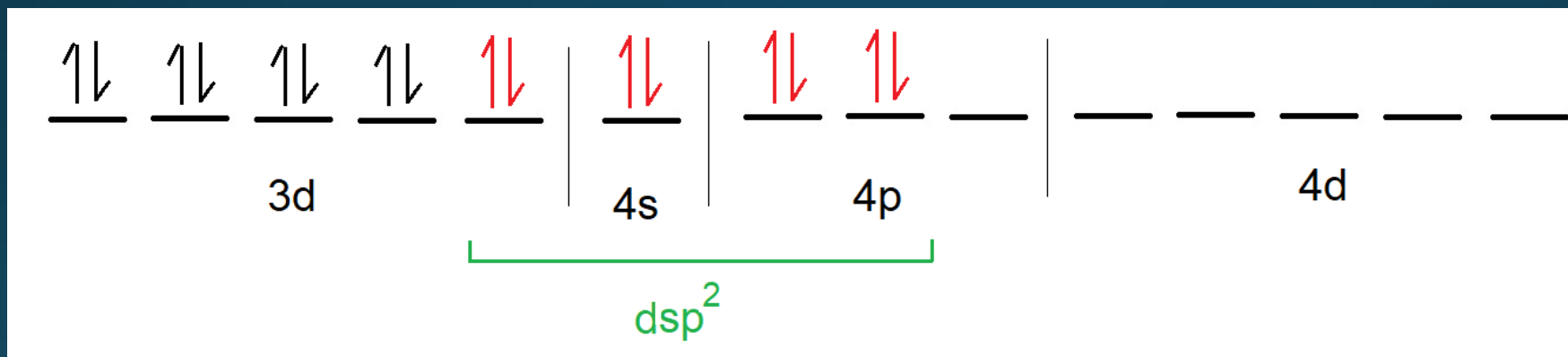


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

Teoria de Ligação de Valência - TLV

Rearranjando a configuração eletrônica do metal para liberar 4 orbitais híbridos dsp^2 (geometria quadrática plana)

Cada ligante CN^- fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos dsp^2

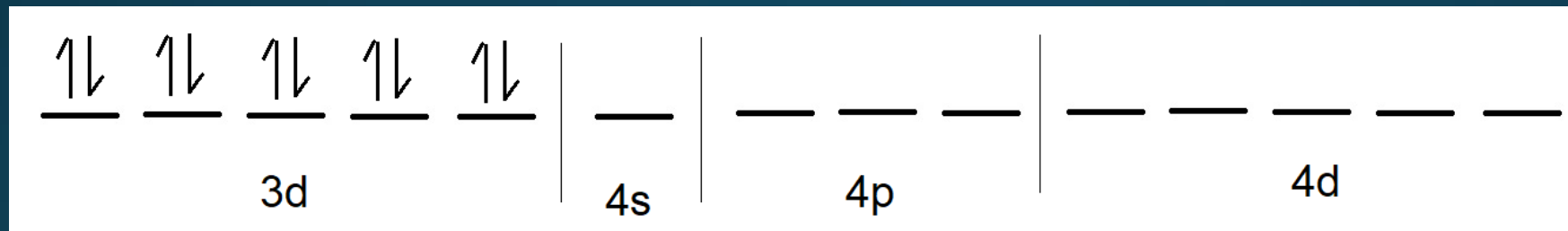


Justifica-se assim o diamagnetismo do $[Ni^{III}(CN)_4]^{2-}$, quadrático plano (dsp^2).

Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ tetraédrico (sp^3) diamagnético

$\text{Zn}^{2+} = [\text{Ar}] 4s^0 3d^{10}$

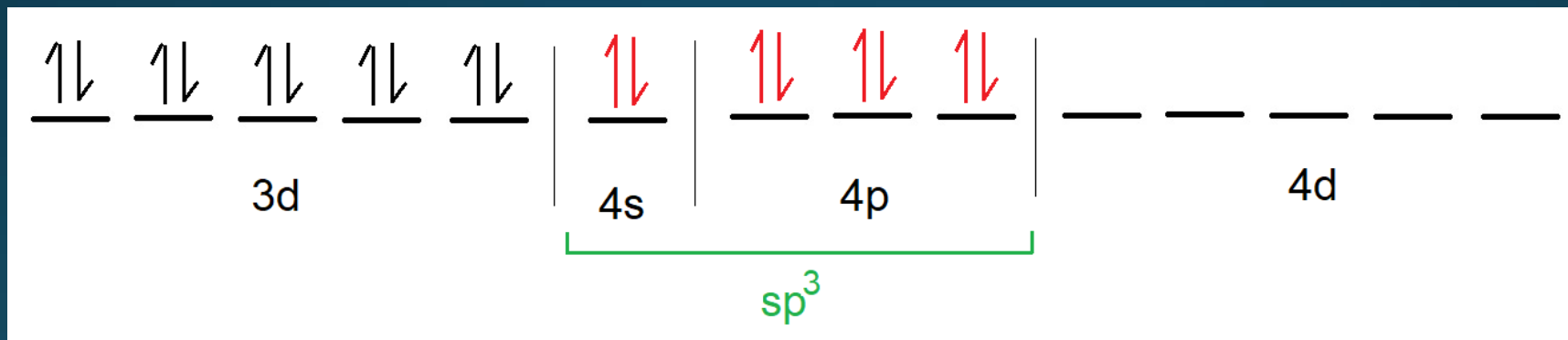


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

Teoria de Ligação de Valência - TLV

Não é necessário rearranjar a configuração eletrônica do metal pois já estão disponíveis 4 orbitais híbridos sp^3 (geometria tetraédrica)

Cada ligante CN^- fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos sp^3

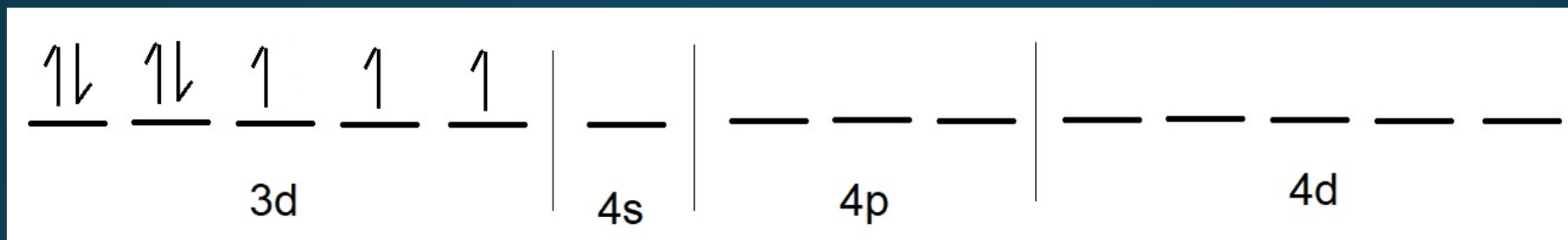


Justifica-se assim o diamagnetismo do $[Zn^{II}(CN)_4]^{2-}$, tetraédrico (sp^3)

Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ pirâmide de base quadrada (dsp^3)

Paramagnético (1 elétron desemparelhado)

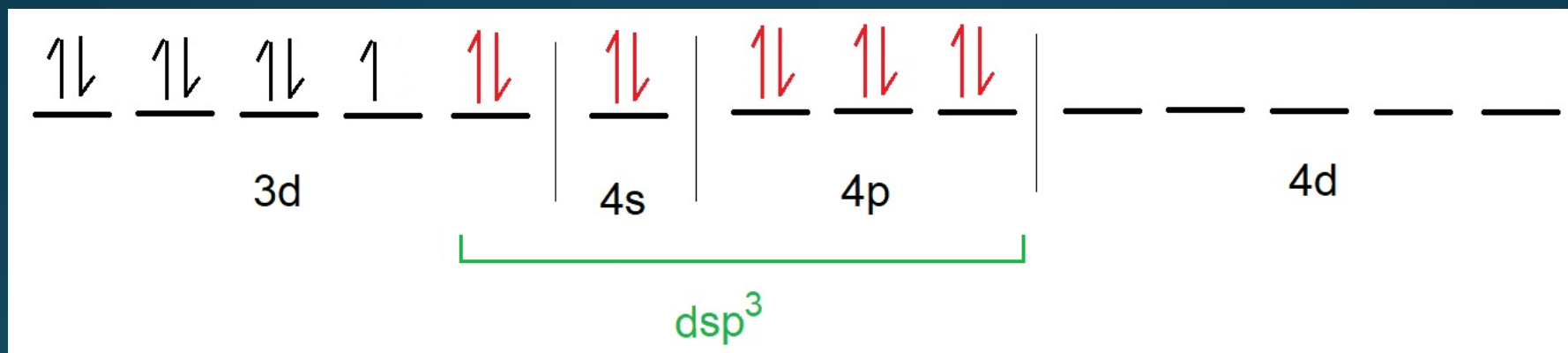


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

Teoria de Ligação de Valência - TLV

Rearranjando a configuração eletrônica do metal para liberar 5 orbitais híbridos dsp^3 (pirâmide de base quadrada)

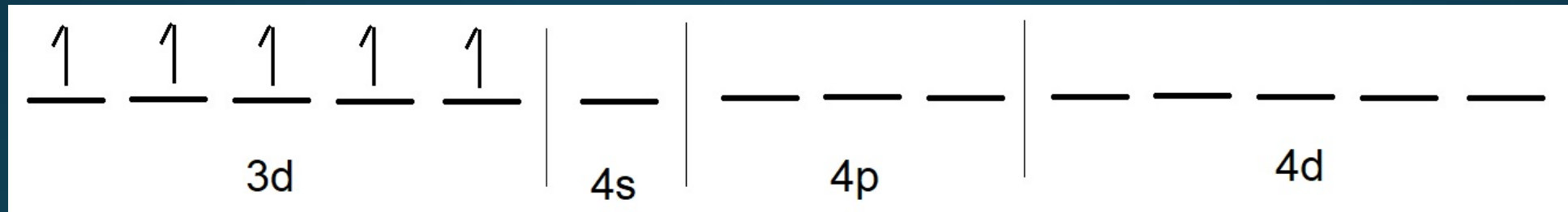
Cada ligante CN^- fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos dsp^2



Justifica-se assim o paramagnetismo do $[Co^{II}(CN)_5]^{3-}$, pirâmide de base quadrada (dsp^3), com 1 elétron desemparelhado.

Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ octaédrico (d^2sp^3) paramagnético (5 elétrons desemparelhados)

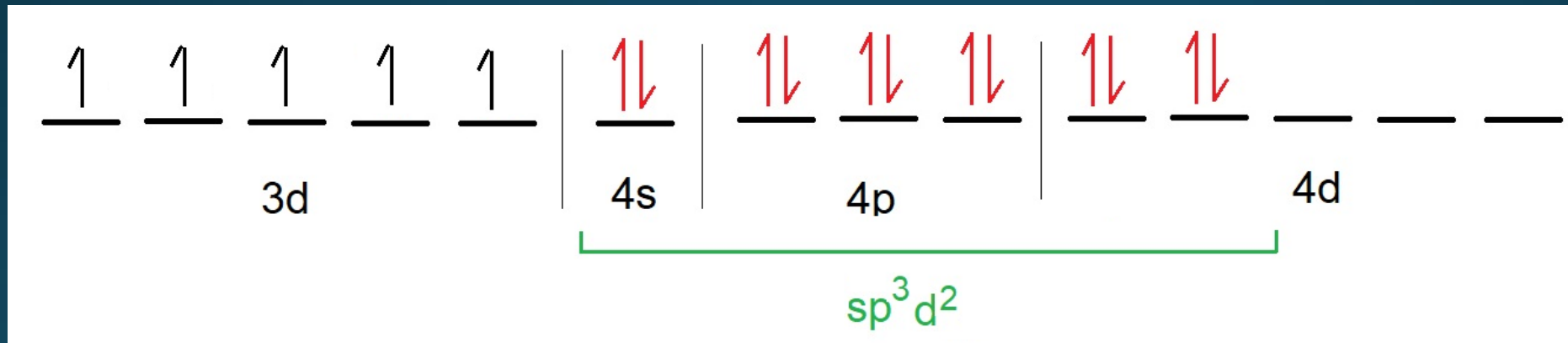


Cada ligante Cl^- doará um par de elétrons para o metal

Teoria de Ligação de Valência - TLV

Para manter 5 elétrons desemparelhados, são utilizados os "orbitais d externos" que formam 6 orbitais híbridos sp^3d^2 (geometria octaédrica).

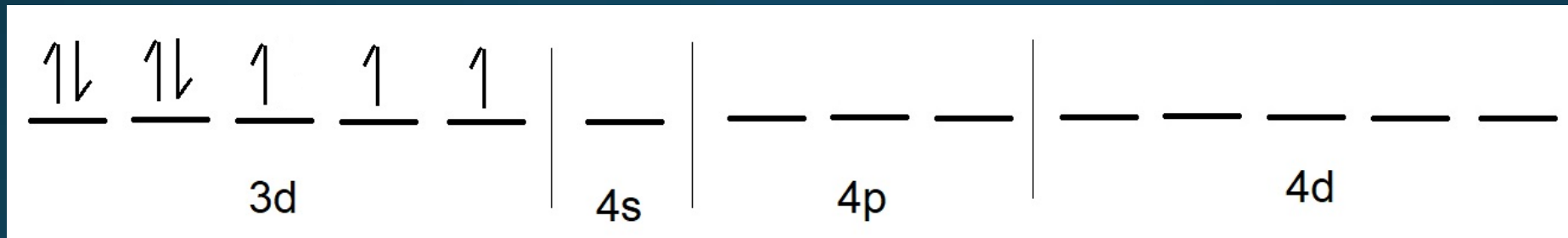
Cada ligante Cl^- fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos sp^3d^2



Justifica-se assim o paramagnetismo do $[Fe^{III}Cl_6]^{3-}$, octaédrico (d^2sp^3), com 5 elétrons desemparelhados.

Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[\text{Ni}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ octaédrico (d^2sp^3) paramagnético (1 elétron desemparelhado)

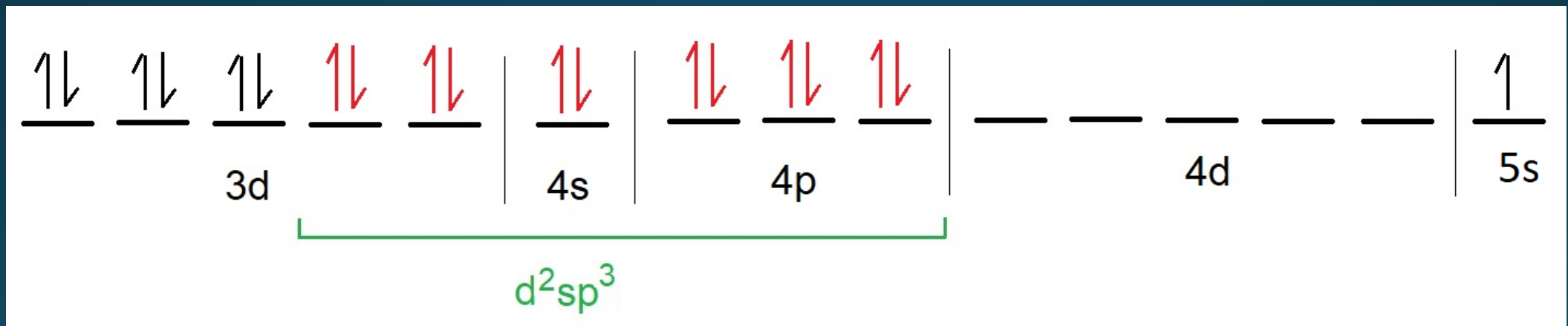


Cada ligante F^- doará um par de elétrons para o metal

Teoria de Ligação de Valência - TLV

Para ter 1 elétron desemparelhado, empregando orbitais híbridos sp^3d^2 (geometria octaédrica), com os orbitais d de mesmo número quântico principal, torna-se necessário utilizar o orbital d ou s mais externo.

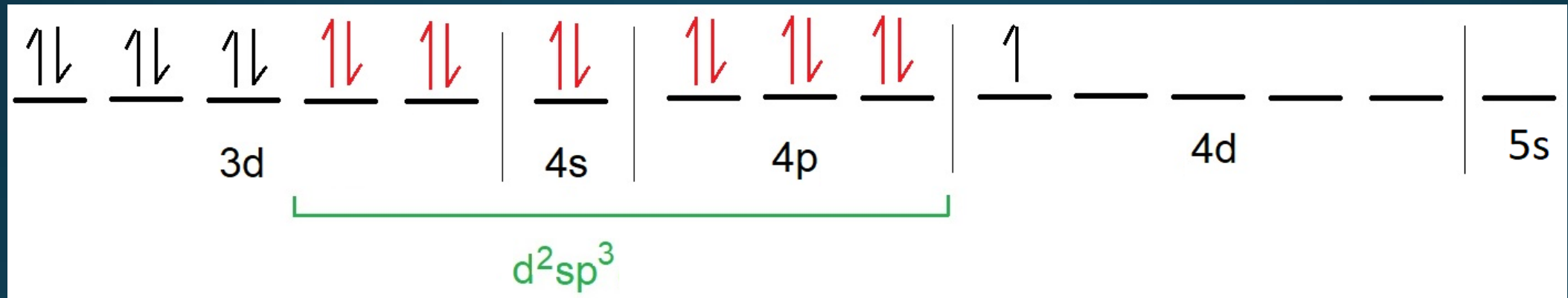
Cada ligante F^- fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos sp^3



Justifica-se assim o paramagnetismo do $[Ni^{III}F_6]^{3-}$, octaédrico (d^2sp^3), com 1 elétron desemparelhado.

Teoria de Ligação de Valência - TLV

Cada ligante F^- fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos sp^3



Justifica-se assim o paramagnetismo do $[Ni^{III}F_6]^{3-}$, octaédrico (d^2sp^3), com 1 elétron desemparelhado.

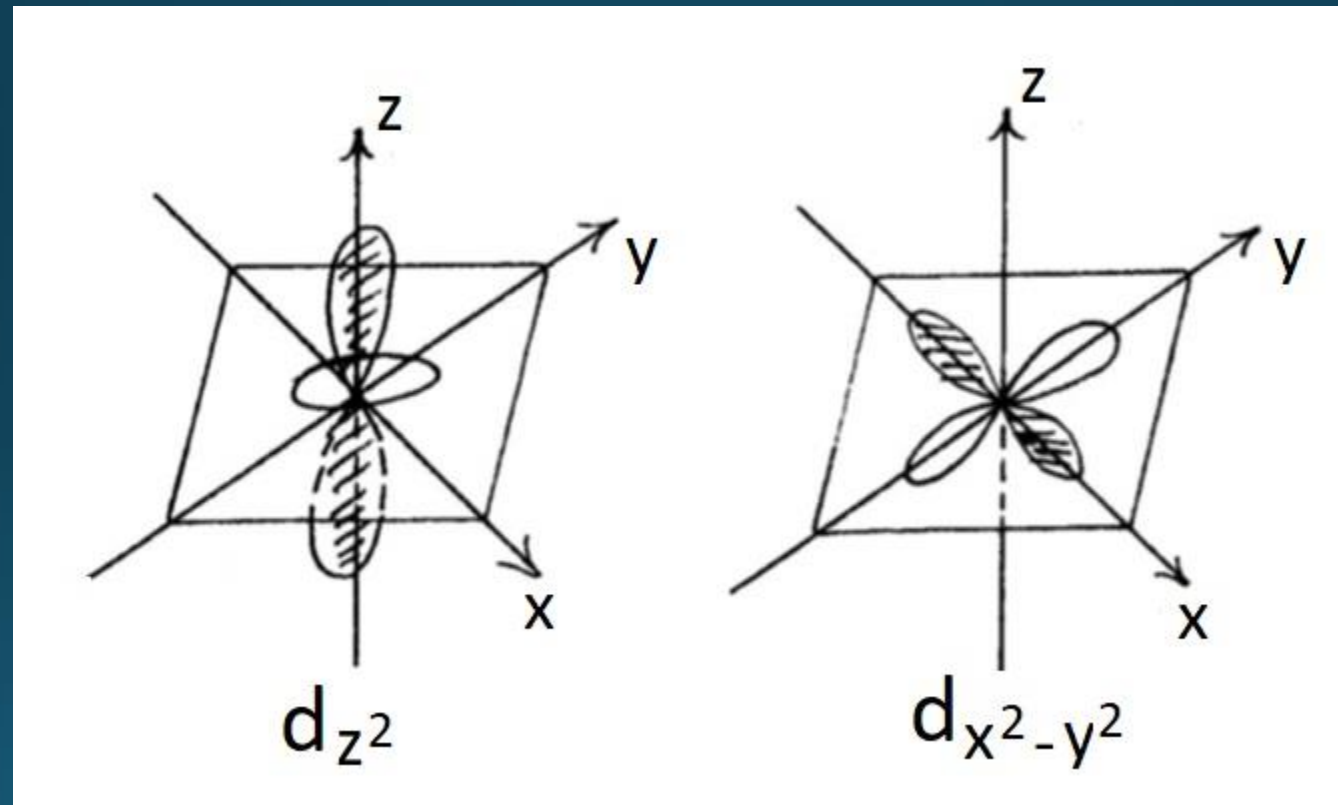
Teoria de Ligação de Valência - TLV

Limitações

- Permite apenas correlacionar a geometria com o magnetismo do composto.
- É um tanto arbitrário o uso dos orbitais d ou s internos ou externos.
- Não explica as cores dos complexos.

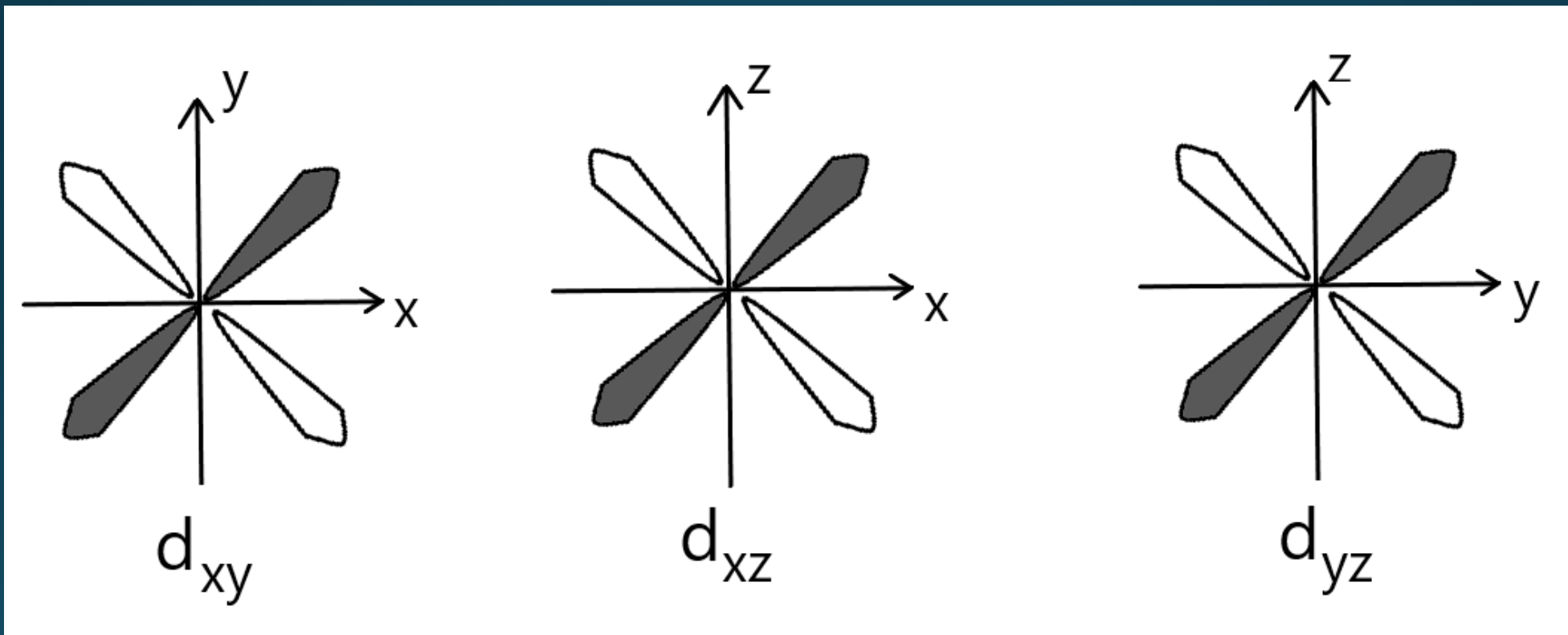
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



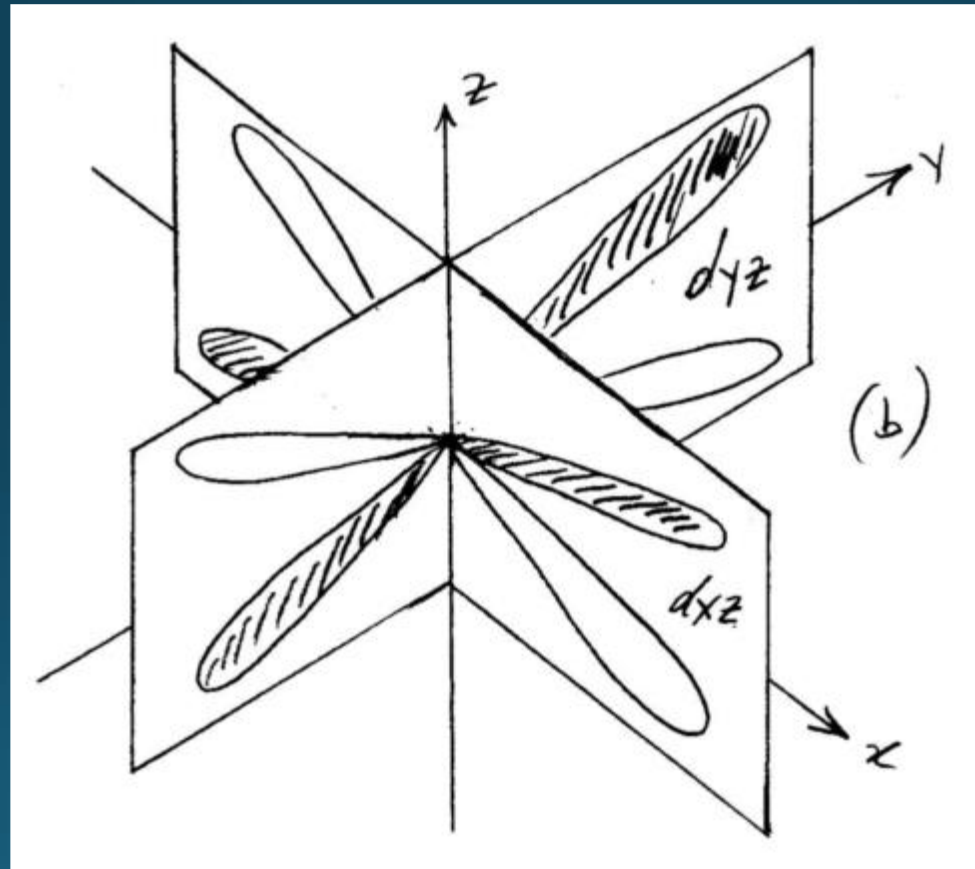
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



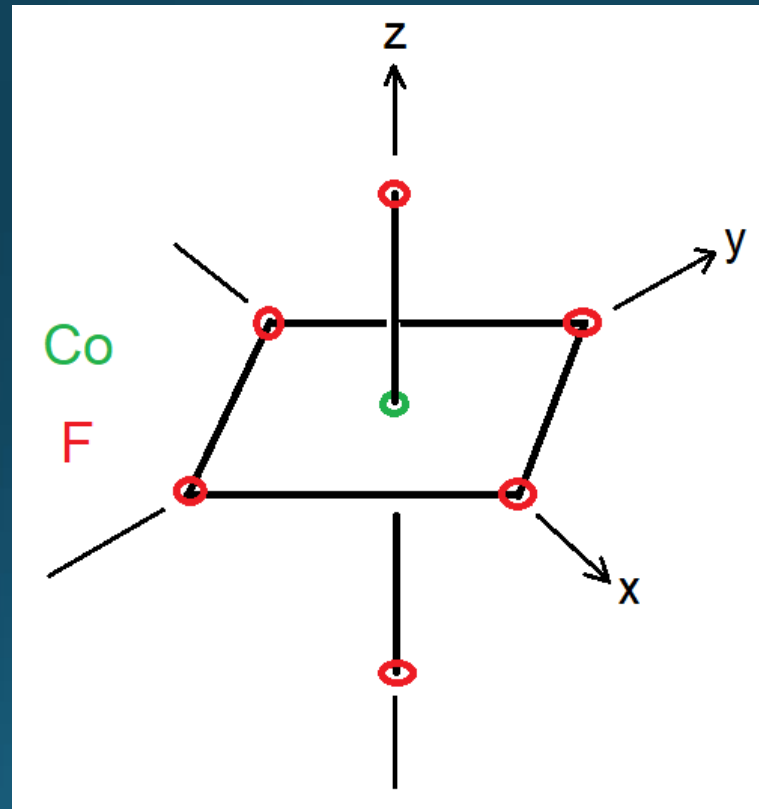
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria octaédrica - O_h

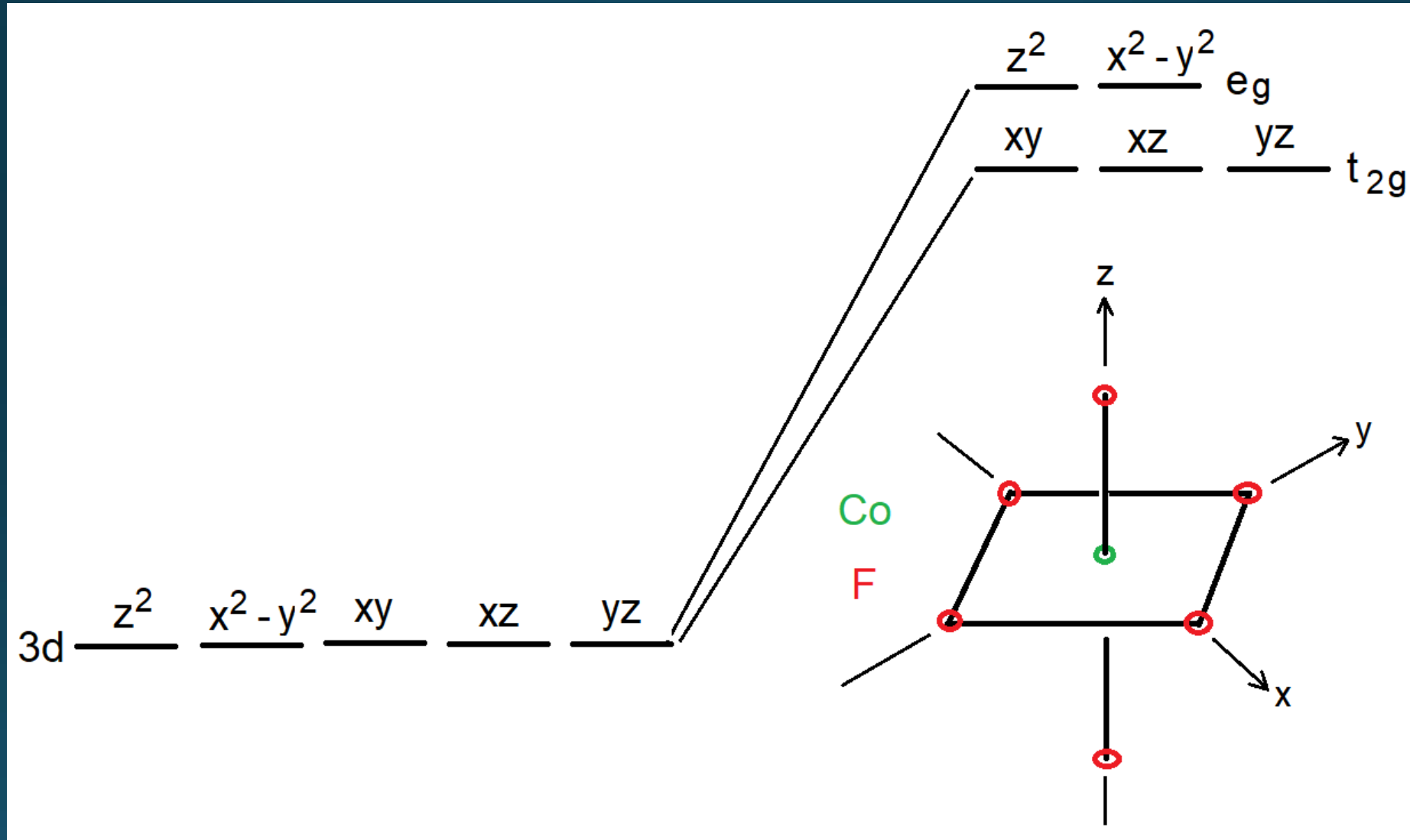


Teoria do Campo Cristalino - TCC

Baseia-se na repulsão que os ligantes fazem sobre os elétrons do metal central.

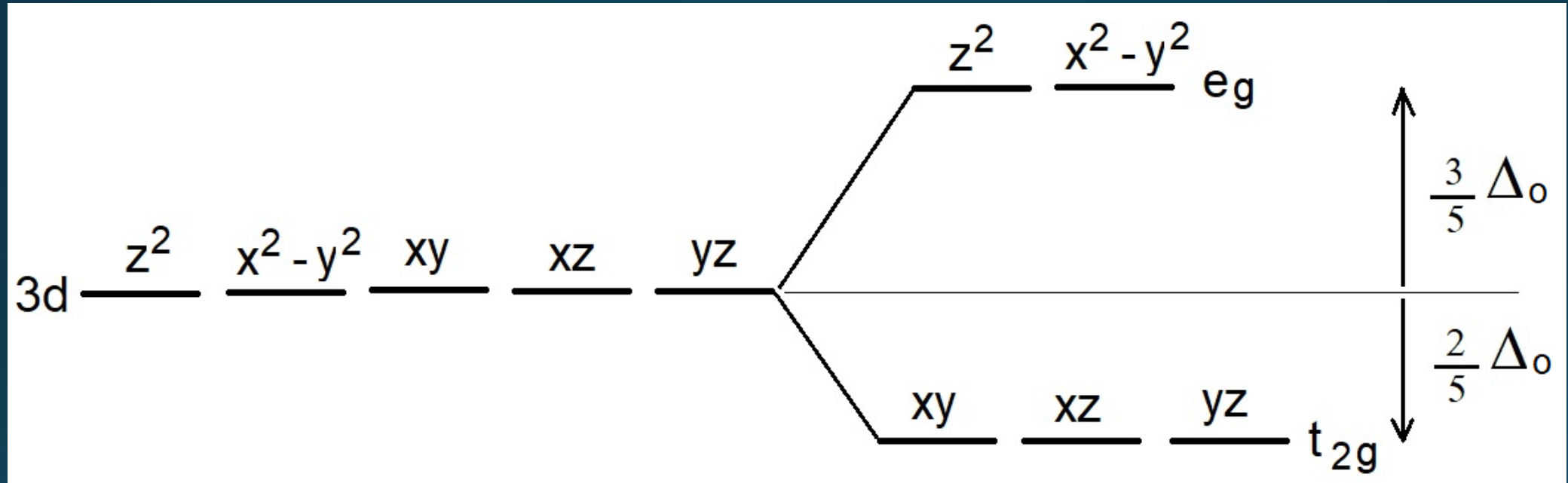
- Esta repulsão quebra a degenerescência de energia dos orbitais d do metal
- Os orbitais d se dividem em dois grupos
- Orbitais $e_g = d(z^2)$ e $d(x^2 - y^2)$
- Orbitais $t_{2g} = d(xy), d(xz), d(yz)$

Teoria do Campo Cristalino - TCC



Teoria do Campo Cristalino - TCC

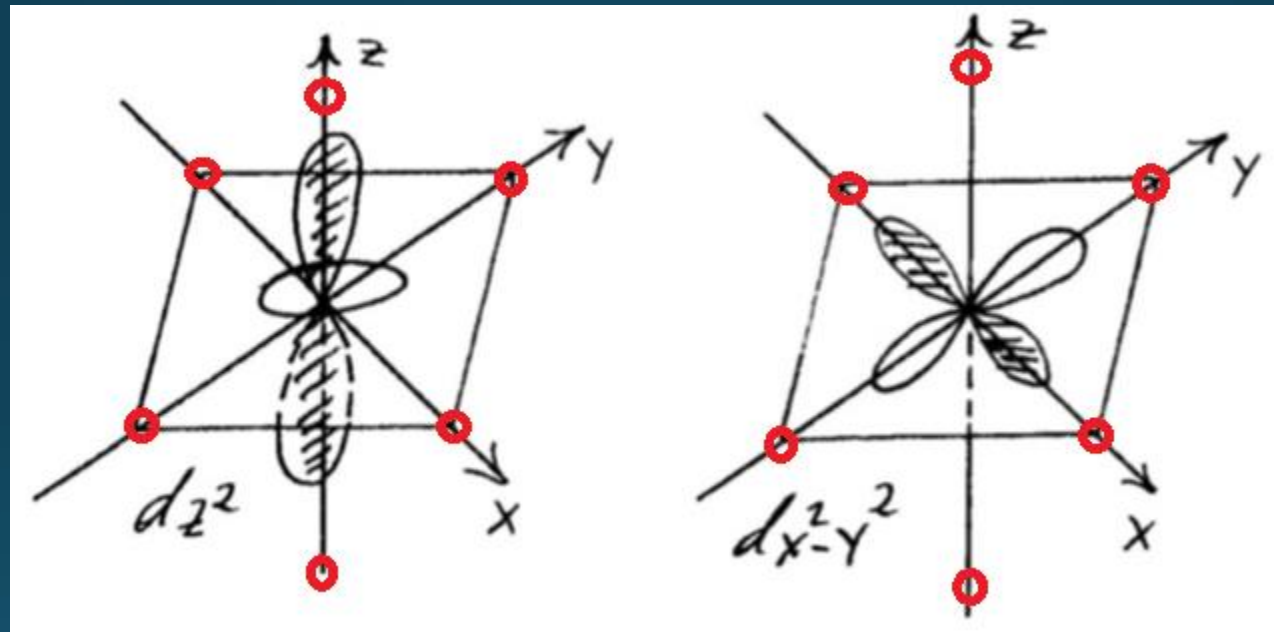
Geometria octaédrica - O_h



Δ_o = desdobramento octaédrico

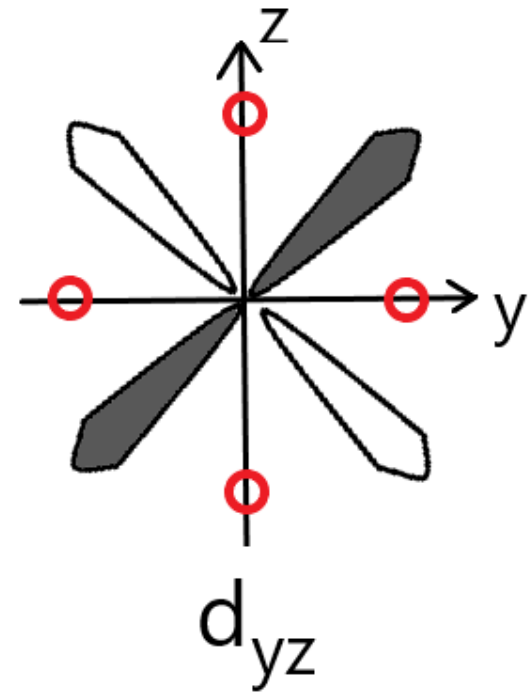
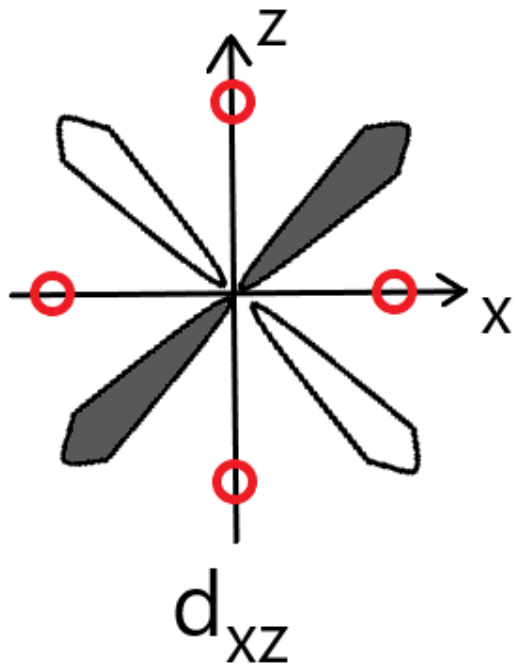
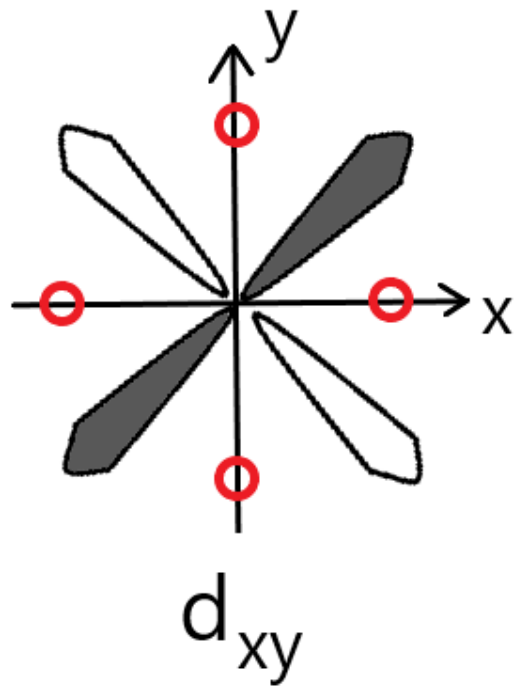
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria octaédrica - O_h



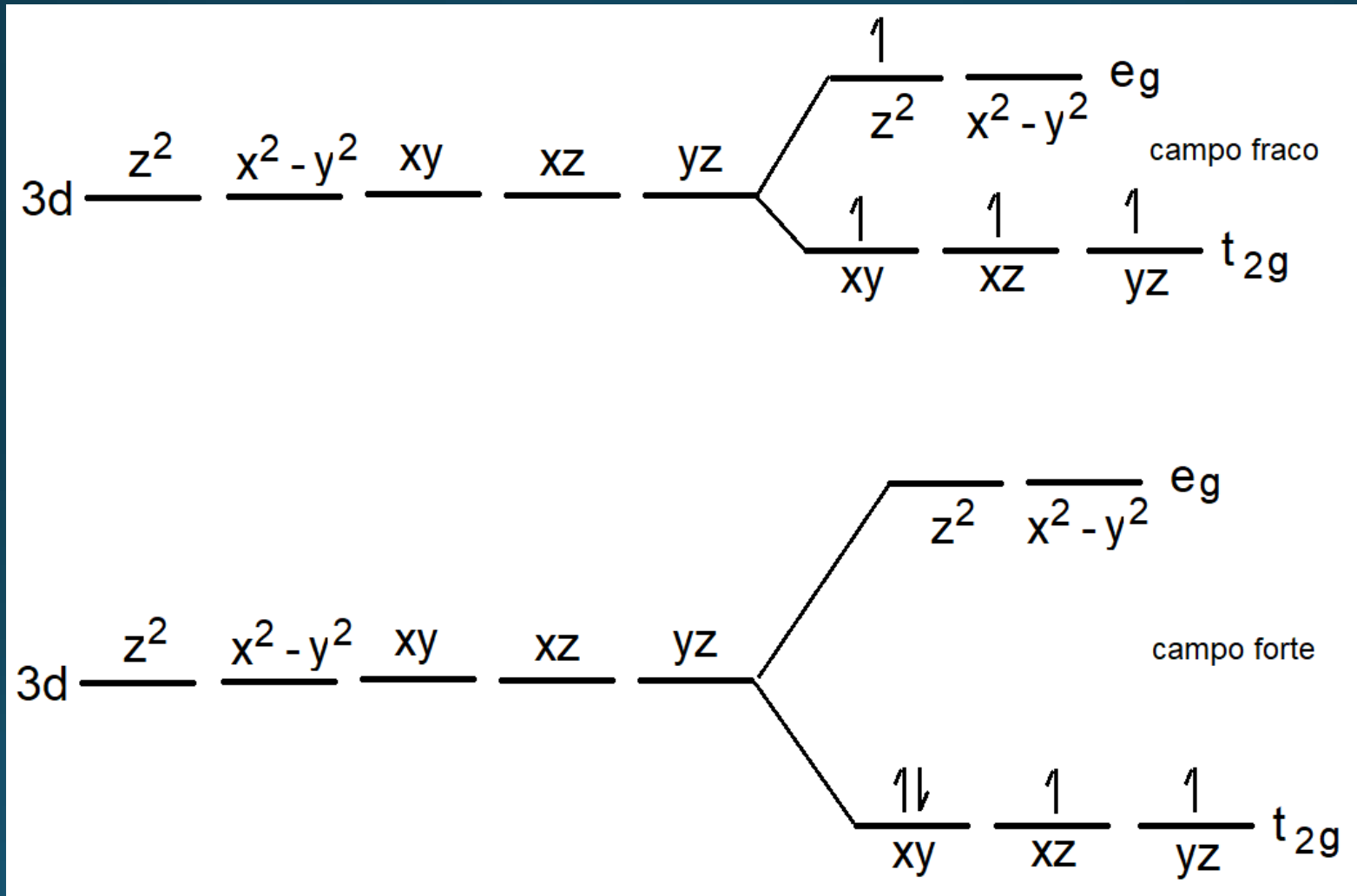
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



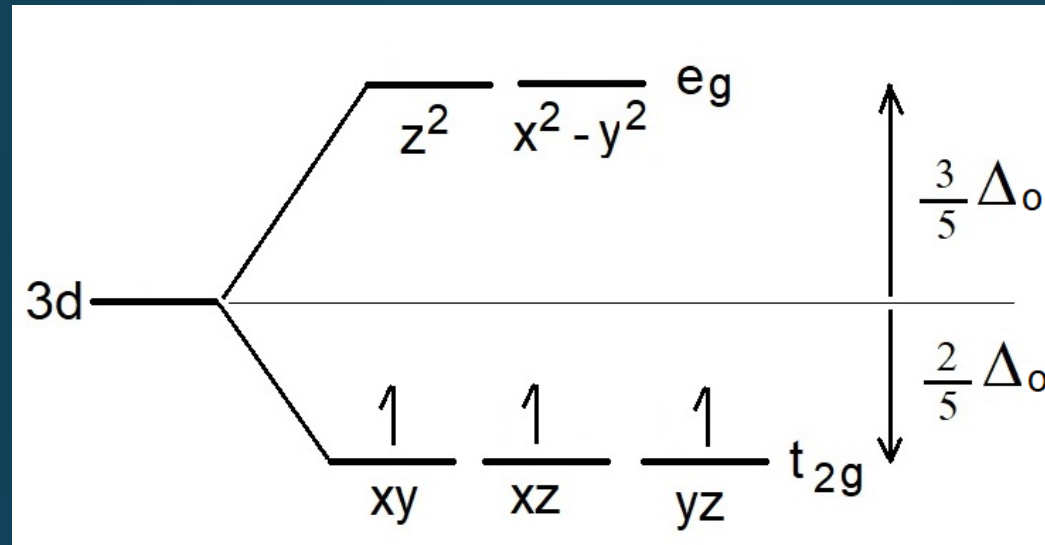
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Campo forte (spin baixo) × Campo fraco (spin alto)



Caso d⁴

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

$$d^1 = -(2/5) \Delta_o$$

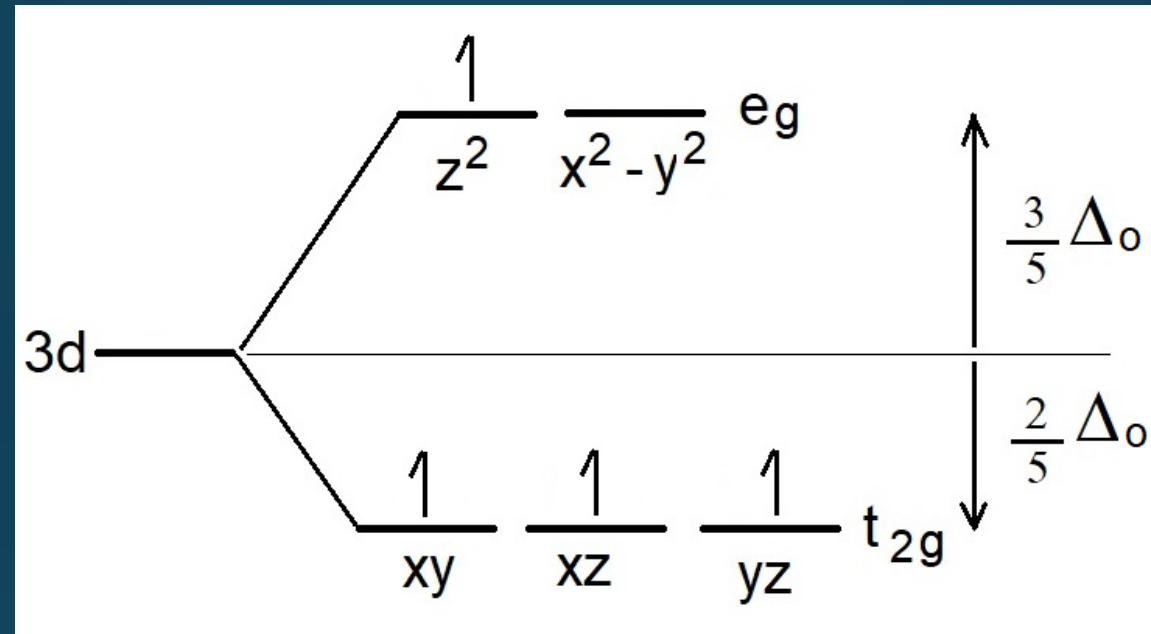
$$d^2 = -2 \times (2/5) \Delta_o = -(4/5) \Delta_o$$

$$d^3 = -3 \times (2/5) \Delta_o = -(6/5) \Delta_o$$

$$d^4 = -3 \times (2/5) \Delta_o + (3/5) \Delta_o = -(3/5) \Delta_o$$

$$d^5 = -3 \times (2/5) \Delta_o + 2 \times (3/5) \Delta_o = \text{zero}$$

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

$$d^1 = -(2/5) \Delta_o$$

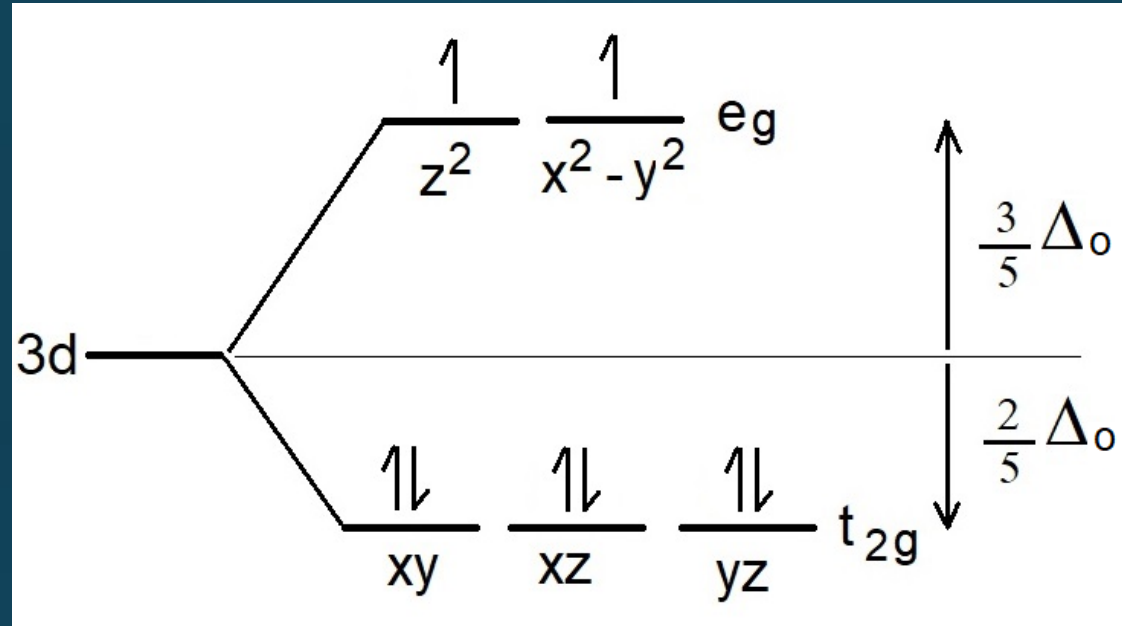
$$d^2 = -2 \times (2/5) \Delta_o = -(4/5) \Delta_o$$

$$d^3 = -3 \times (2/5) \Delta_o = -(6/5) \Delta_o$$

$$d^4 = -3 \times (2/5) \Delta_o + (3/5) \Delta_o = -(3/5) \Delta_o$$

$$d^5 = -3 \times (2/5) \Delta_o + 2 \times (3/5) \Delta_o = \text{zero}$$

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

$$d^6 = -(2/5) \Delta_o + P$$

$$d^7 = -(4/5) \Delta_o + 2P$$

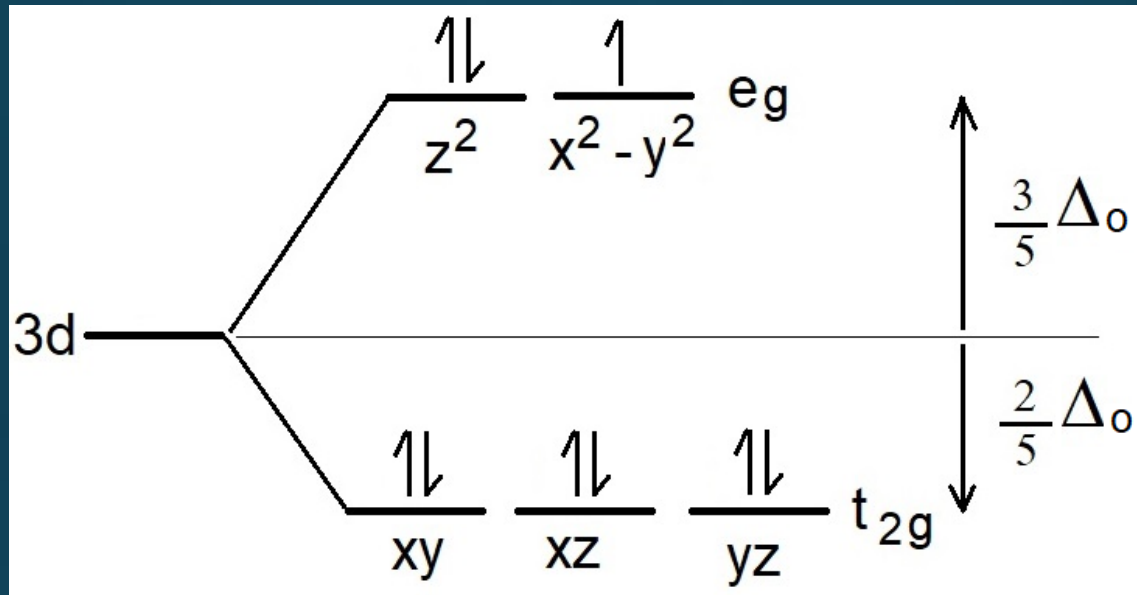
$$d^8 = -(6/5) \Delta_o + 3P$$

$$d^9 = -(3/5) \Delta_o + 4P$$

$$d^{10} = \text{zero} + 5P$$

P = Energia de emparelhamento

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

$$d^6 = -(2/5) \Delta_o + P$$

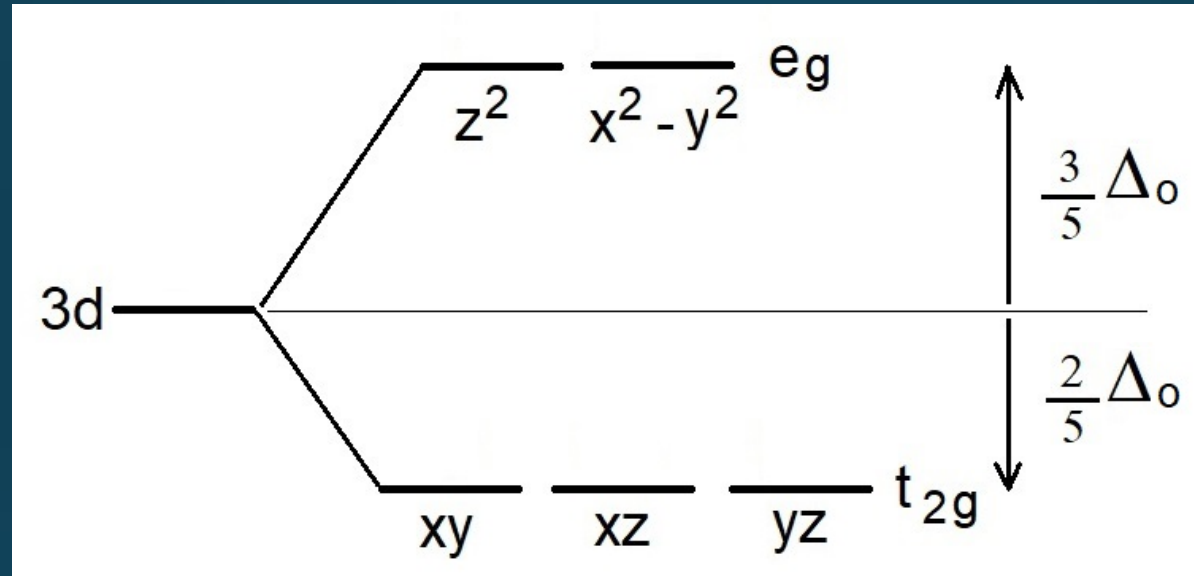
$$d^7 = -(4/5) \Delta_o + 2P$$

$$d^8 = -(6/5) \Delta_o + 3P$$

$$d^9 = -(3/5) \Delta_o + 4P$$

$$d^{10} = \text{zero} + 5P$$

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

$$d^1 = -(2/5) \Delta_o$$

$$d^2 = -(4/5) \Delta_o$$

$$d^3 = -(6/5) \Delta_o$$

$$d^4 = -(3/5) \Delta_o$$

$$d^5 = \text{zero}$$

$$d^6 = -(2/5) \Delta_o + P$$

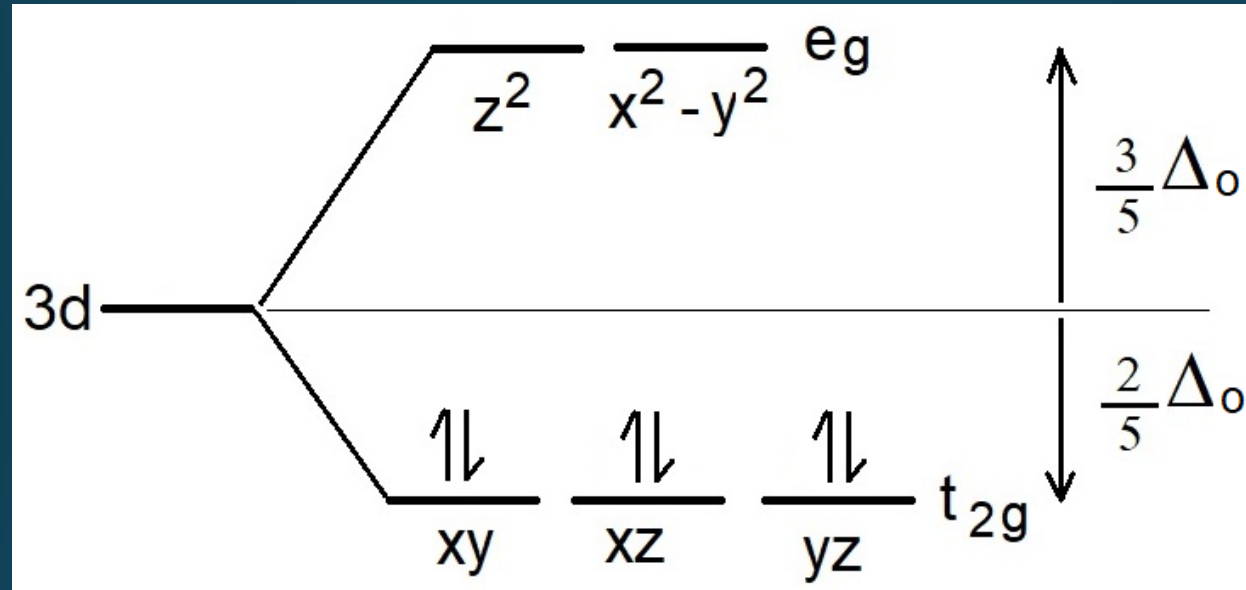
$$d^7 = -(4/5) \Delta_o + 2P$$

$$d^8 = -(6/5) \Delta_o + 3P$$

$$d^9 = -(3/5) \Delta_o + 4P$$

$$d^{10} = \text{zero} + 5P$$

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo forte

$$d^1 = -(2/5) \Delta_0$$

$$d^2 = -2 \times (2/5) \Delta_0 = -(4/5) \Delta_0$$

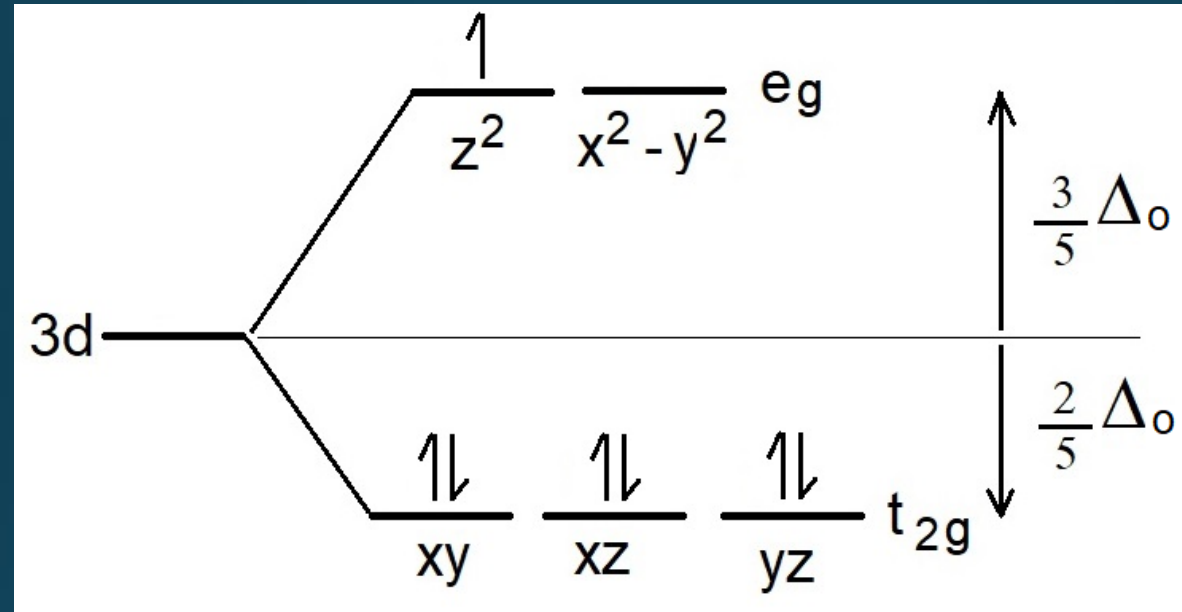
$$d^3 = -3 \times (2/5) \Delta_0 = -(6/5) \Delta_0$$

$$d^4 = -4 \times (2/5) \Delta_0 = -(8/5) \Delta_0 + P$$

$$d^5 = -5 \times (2/5) \Delta_0 = -(10/5) \Delta_0 + 2P$$

$$d^6 = -6 \times (2/5) \Delta_0 = -(12/5) \Delta_0 + 3P$$

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo forte

$$d^7 = -(12/5) \Delta_o + (3/5) \Delta_o = -(9/5) \Delta_o + 3P$$

$$d^8 = -(12/5) \Delta_o + 2 \times (3/5) \Delta_o = -(6/5) \Delta_o + 3P$$

$$d^9 = -(12/5) \Delta_o + 3 \times (3/5) \Delta_o = -(3/5) \Delta_o + 4P$$

$$d^{10} = -(12/5) \Delta_o + 4 \times (3/5) \Delta_o = \text{zero} + 5P$$

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino

Campo fraco

$$d^1 = -(2/5) \Delta_o$$

$$d^2 = -(4/5) \Delta_o$$

$$d^3 = -(6/5) \Delta_o$$

$$d^4 = -(3/5) \Delta_o$$

$$d^5 = \text{zero}$$

$$d^6 = -(2/5) \Delta_o + P$$

$$d^7 = -(4/5) \Delta_o + 2P$$

$$d^8 = -(6/5) \Delta_o + 3P$$

$$d^9 = -(3/5) \Delta_o + 4P$$

$$d^{10} = \text{zero} + 5P$$

Campo forte

$$d^1 = -(2/5) \Delta_o$$

$$d^2 = -(4/5) \Delta_o$$

$$d^3 = -(6/5) \Delta_o$$

$$d^4 = -(8/5) \Delta_o + P$$

$$d^5 = -(10/5) \Delta_o + 2P$$

$$d^6 = -(12/5) \Delta_o + 3P$$

$$d^7 = -(9/5) \Delta_o + 3P$$

$$d^8 = -(6/5) \Delta_o + 3P$$

$$d^9 = -(3/5) \Delta_o + 4P$$

$$d^{10} = \text{zero} + 5P$$

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino

Considerando apenas os emparelhamentos que aparecem a mais em campo forte

Campo fraco

$$d^1 = -(2/5) \Delta_o$$

$$d^2 = -(4/5) \Delta_o$$

$$d^3 = -(6/5) \Delta_o$$

$$d^4 = -(3/5) \Delta_o$$

$$d^5 = \text{zero}$$

$$d^6 = -(2/5) \Delta_o$$

$$d^7 = -(4/5) \Delta_o$$

$$d^8 = -(6/5) \Delta_o$$

$$d^9 = -(3/5) \Delta_o$$

$$d^{10} = \text{zero}$$

Campo forte

$$d^1 = -(2/5) \Delta_o$$

$$d^2 = -(4/5) \Delta_o$$

$$d^3 = -(6/5) \Delta_o$$

$$d^4 = -(8/5) \Delta_o + P$$

$$d^5 = -(10/5) \Delta_o + 2P$$

$$d^6 = -(12/5) \Delta_o + 2P$$

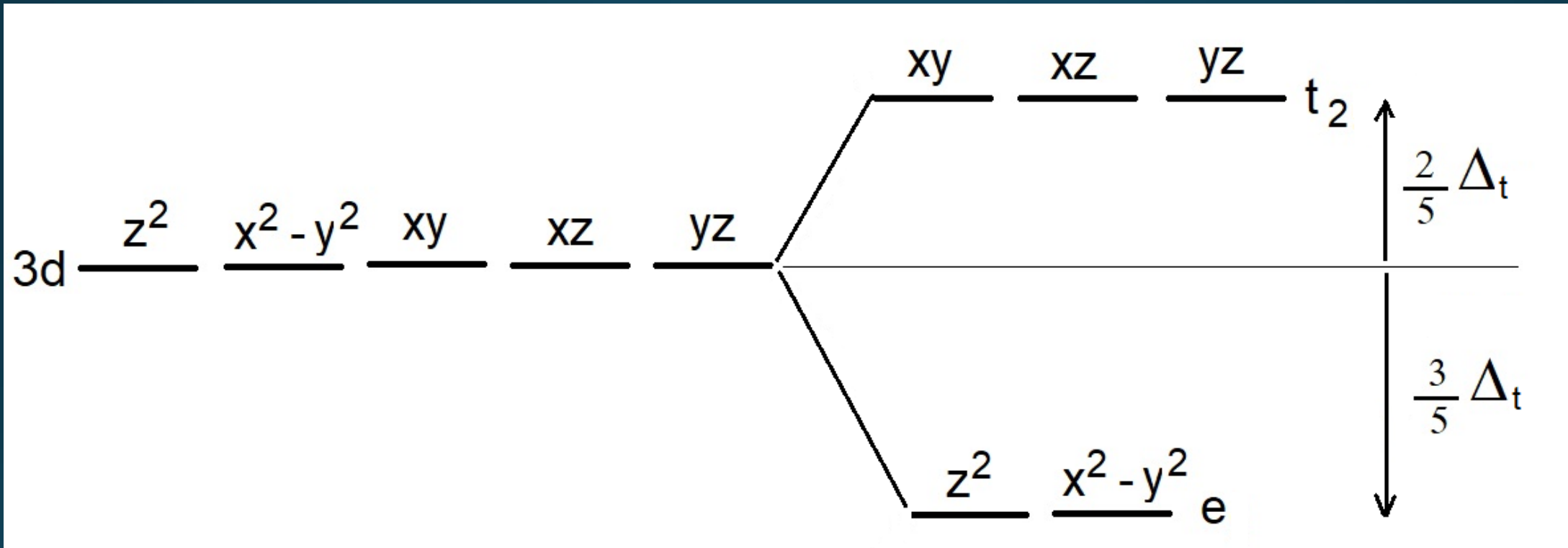
$$d^7 = -(9/5) \Delta_o + P$$

$$d^8 = -(6/5) \Delta_o$$

$$d^9 = -(3/5) \Delta_o$$

$$d^{10} = \text{zero}$$

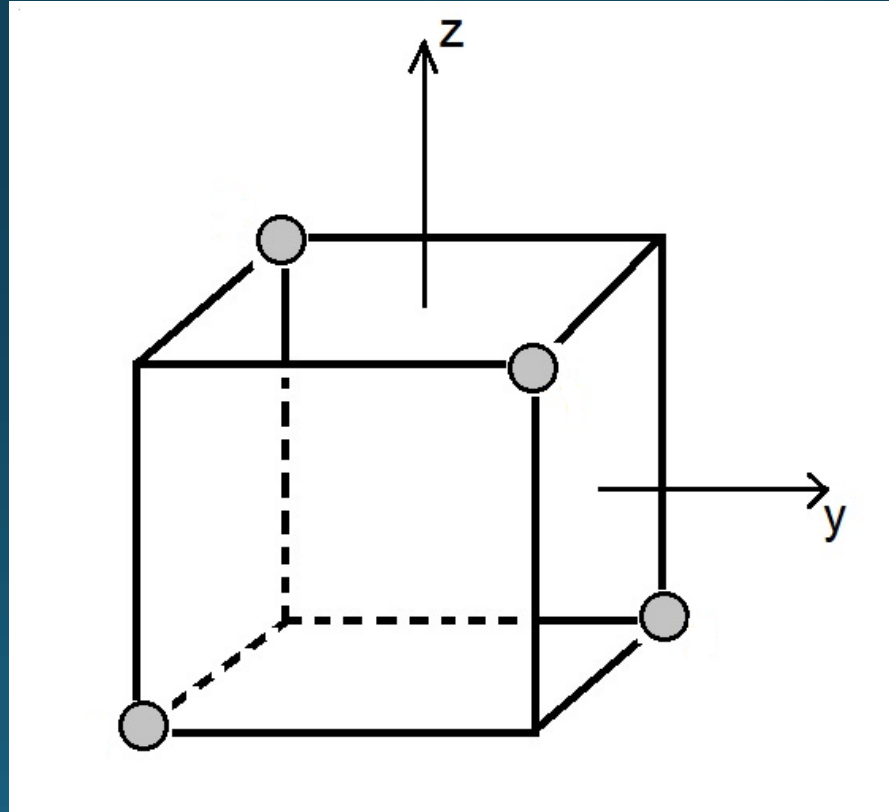
Geometria tetraédrica



$$\Delta_t = \text{desdobramento tetraédrico} = \left(\frac{4}{9}\right)\Delta_o$$

Geometria tetraédrica

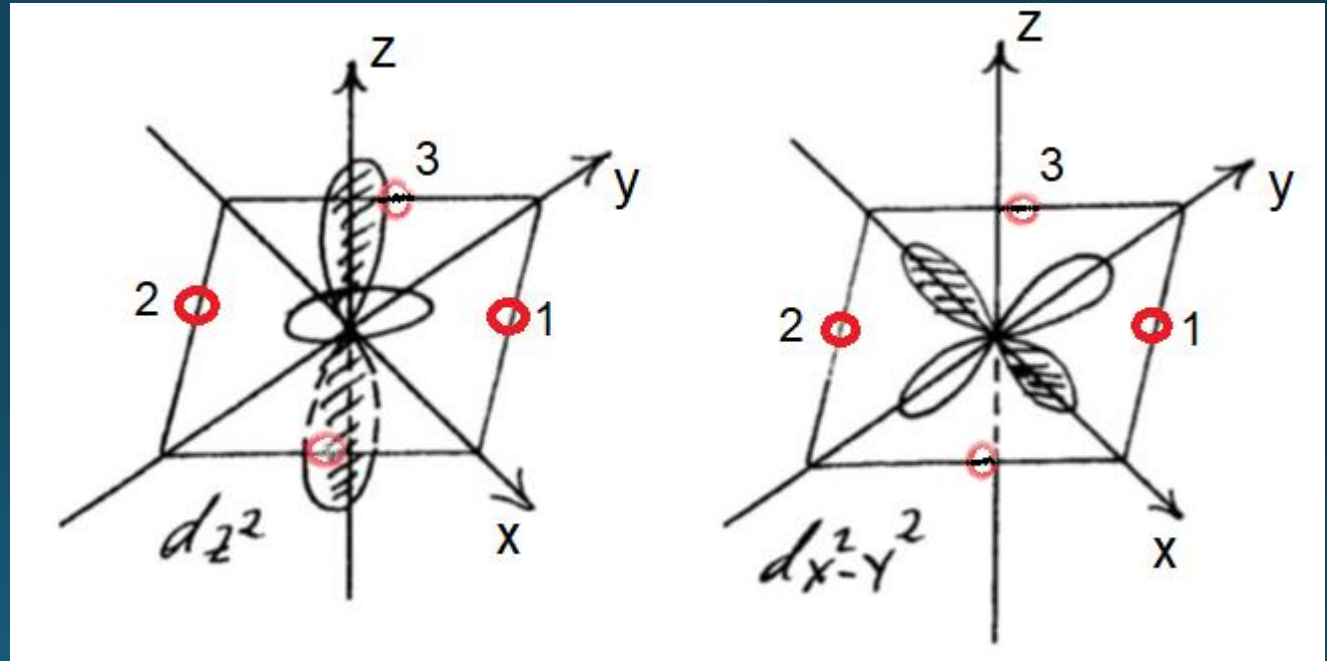
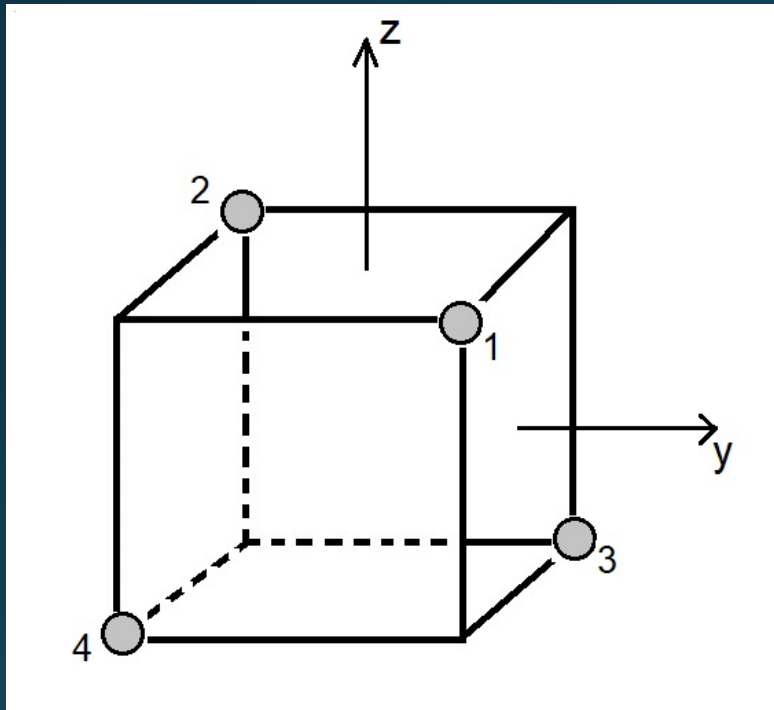
Os orbitais d não apontam diretamente para os ligantes, por isso sofrem menos repulsão dos ligantes, causando um menor desdobramento de energia.



$$\Delta_t = (4/9)\Delta_o$$

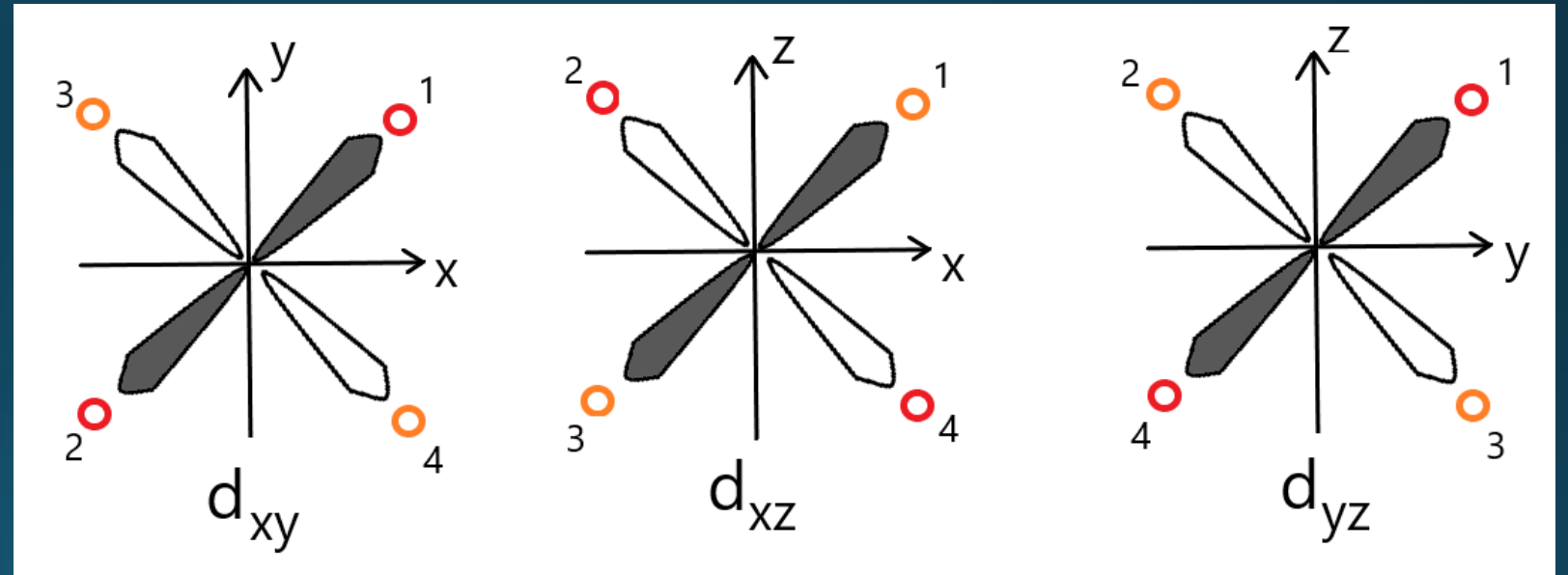
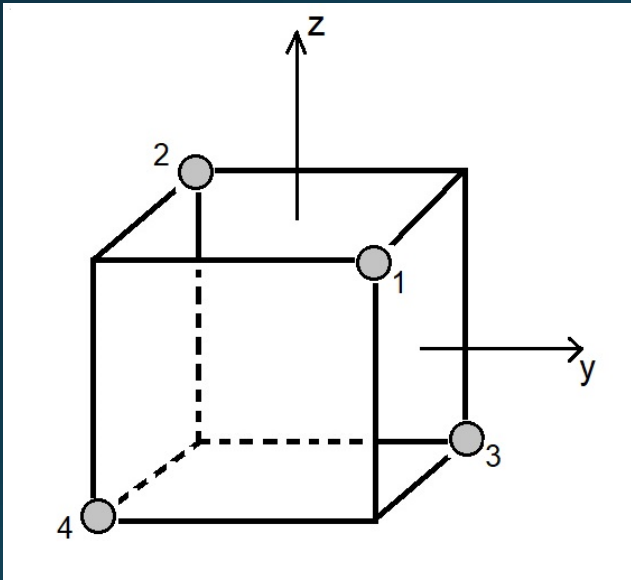
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria tetraédrica - T_d



Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria tetraédrica - T_d



Fatores que afetam a magnitude de Δ

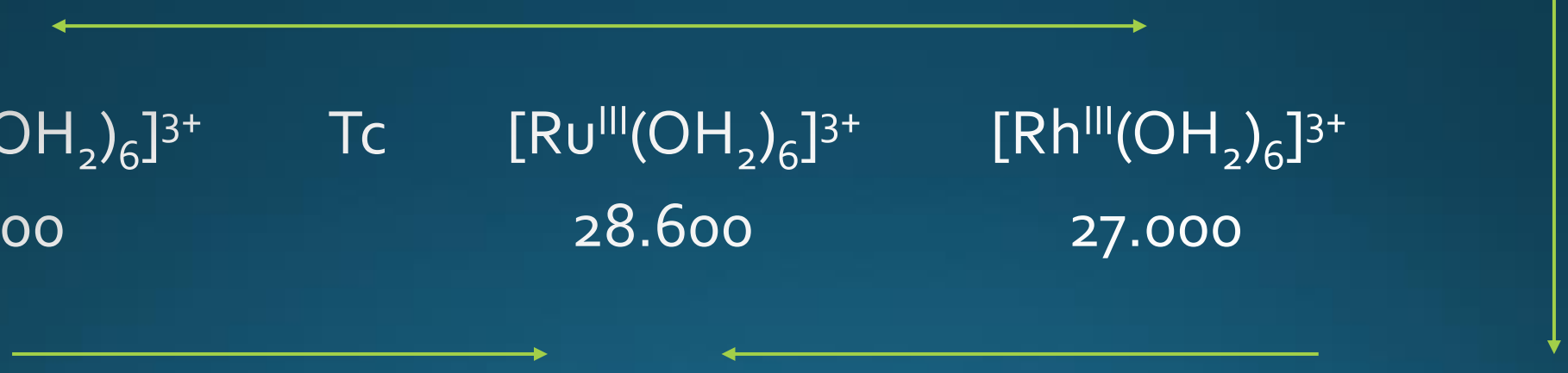
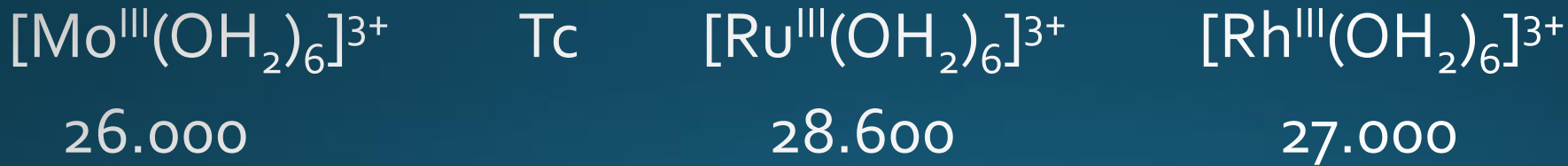
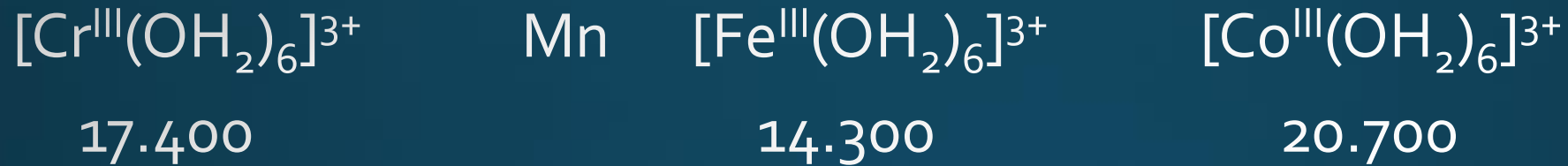
Estado de oxidação do metal

	Δ_o/cm^{-1}
$[\text{Cr}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$	22.000
$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$	15.060
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22.870
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10.200
$[\text{Co}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$	20.300
$[\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$	13.100

Quanto maior o estado de oxidação do metal, mais fortemente os ligantes são atraídos para perto do metal, produzindo uma maior repulsão entre os elétrons do ligante e do metal e, conseqüentemente, um maior Δ

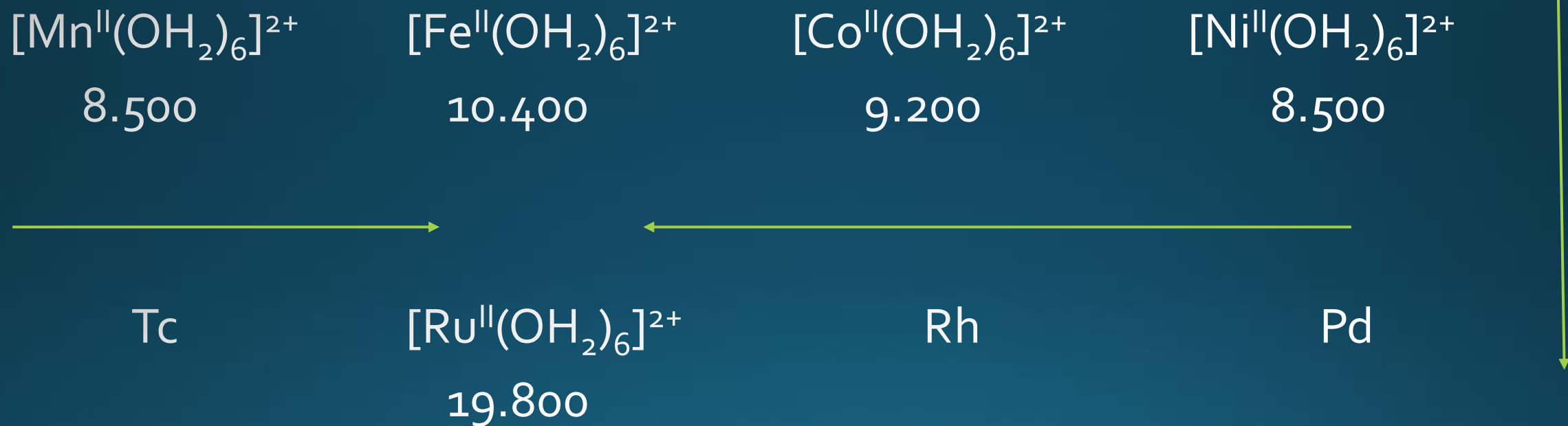
Fatores que afetam a magnitude de Δ

Posição do metal na tabela periódica – valores de Δ_o/cm^{-1}



Fatores que afetam a magnitude de Δ

Posição do metal na tabela periódica – valores de Δ_o/cm^{-1}



Fatores que afetam a magnitude de Δ

Posição do metal na tabela periódica – valores de Δ_o/cm^{-1}

$[\text{Cr}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ 22.000	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ 21.800	Fe	$[\text{Co}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ 20.300	↓
Mo	$[\text{Tc}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ 28.400	Ru	$[\text{Rh}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ 20.500	
W	$[\text{Re}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ 32.800	Os	$[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ 27.000	

Fatores que afetam a magnitude de Δ

Posição do metal na tabela periódica:

Como Δ sempre aumenta quando se desce na tabela periódica, os complexos dos elementos do segundo e do terceiro períodos de transição são sempre de campo forte (spin baixo).

Fatores que afetam a magnitude de Δ

Geometria e número de ligantes

		Δ/cm^{-1}
$[\text{V}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$	O_h	15.400
$[\text{V}^{\text{IV}}\text{Cl}_4]$	T_d	7.900
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	O_h	10.200
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	T_d	5.900

Quanto maior o número de ligantes, maior a repulsão sobre os elétrons do metal e, conseqüentemente, um maior Δ .

Na geometria tetraédrica os ligantes não estão posicionados na direção dos lóbulos dos orbitais e, conseqüentemente, produzem uma menor repulsão sobre os elétrons do metal e um menor Δ .

Fatores que afetam a magnitude de Δ

Natureza dos ligantes

	Δ_0/cm^{-1}
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$	26.600
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{3+}$	22.300
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	17.400
$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$	15.060
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{3+}$	23.160
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	22.870
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	20.760
$[\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3+}$	13.100

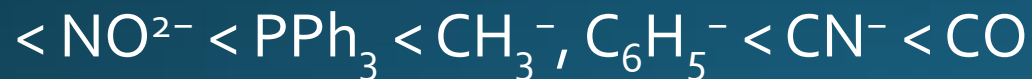
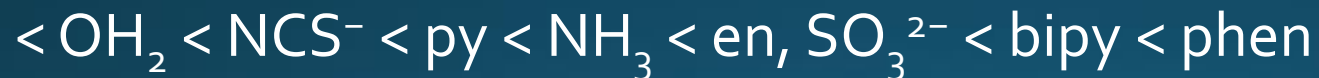
Não é fácil explicar o efeito do ligante sobre o desdobramento Δ .

Ligantes negativos deveriam produzir um grande valor de Δ , mas nem sempre isso ocorre.

Fatores que afetam a magnitude de Δ

Natureza dos ligantes – Série espectroquímica

Campo fraco



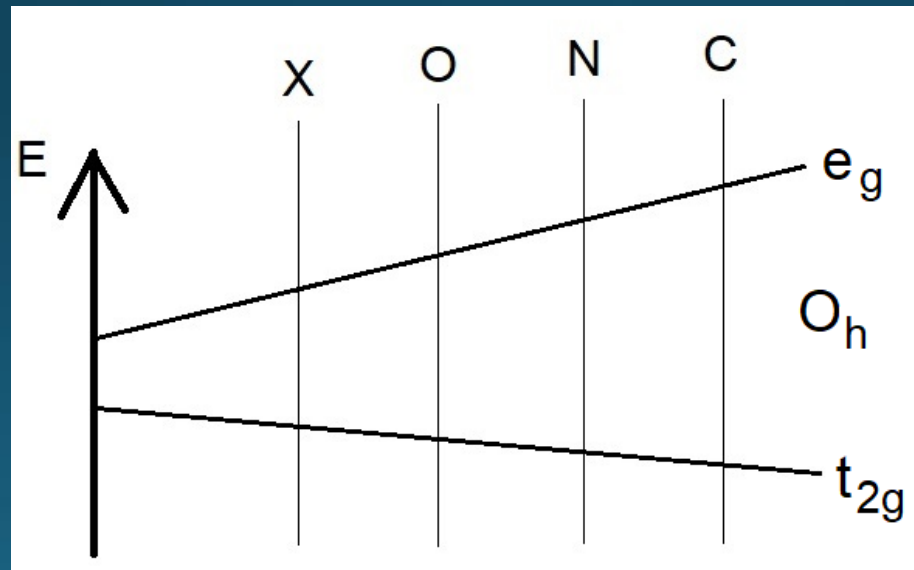
Campo forte

Fatores que afetam a magnitude de Δ

Série espectroquímica resumida

Campo fraco

Campo forte



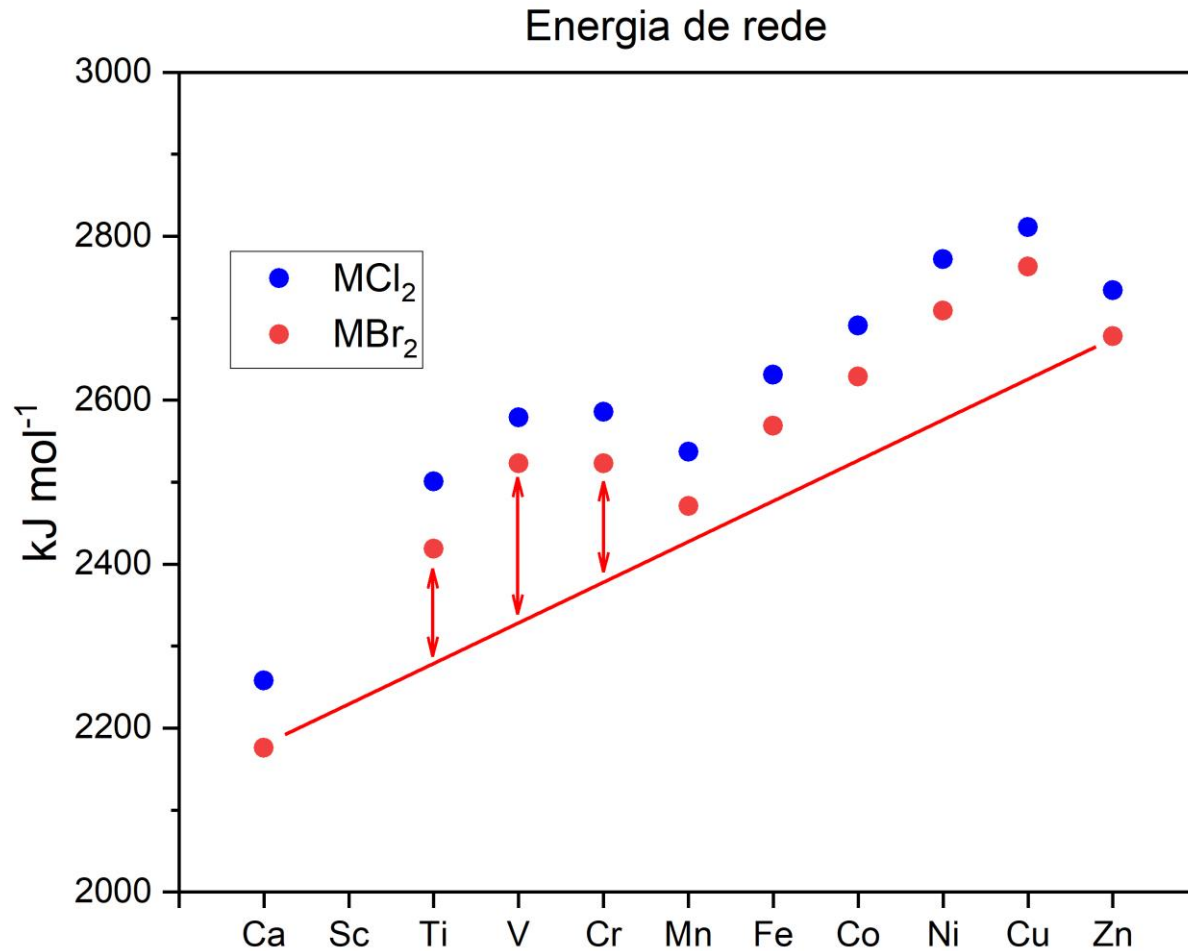
Estimando $\Delta_o(\text{cm}^{-1})$ por tabelas

$$\Delta_o = g \times f \times 1000$$

	Δ_o/cm^{-1} (exp.)	Δ_o/cm^{-1} (estimado)
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$	26.600	$17,4 \times 1,7 \times 1000 = 29.580$
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{3+}$	22.300	$17,4 \times 1,28 \times 1000 = 22.272$
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	17.400	$17,4 \times 1,00 \times 1000 = 17.400$
$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$	15.060	$17,4 \times 0,90 \times 1000 = 15.660$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{3+}$	23.160	$18,2 \times 1,28 \times 1000 = 23.296$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	22.870	$18,2 \times 1,25 \times 1000 = 22.750$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	20.760	$18,2 \times 1,00 \times 1000 = 18.200$
$[\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3+}$	13.100	$18,2 \times 0,90 \times 1000 = 16.380$

Evidências experimentais da EECC

Energia do retículo cristalino – haletos de M^{2+}



Campo fraco

$d^0 = \text{zero}$

$d^1 = -(2/5) \Delta_o$

$d^2 = -(4/5) \Delta_o$

$d^3 = -(6/5) \Delta_o$

$d^4 = -(3/5) \Delta_o$

$d^5 = \text{zero}$

$d^6 = -(2/5) \Delta_o$

$d^7 = -(4/5) \Delta_o$

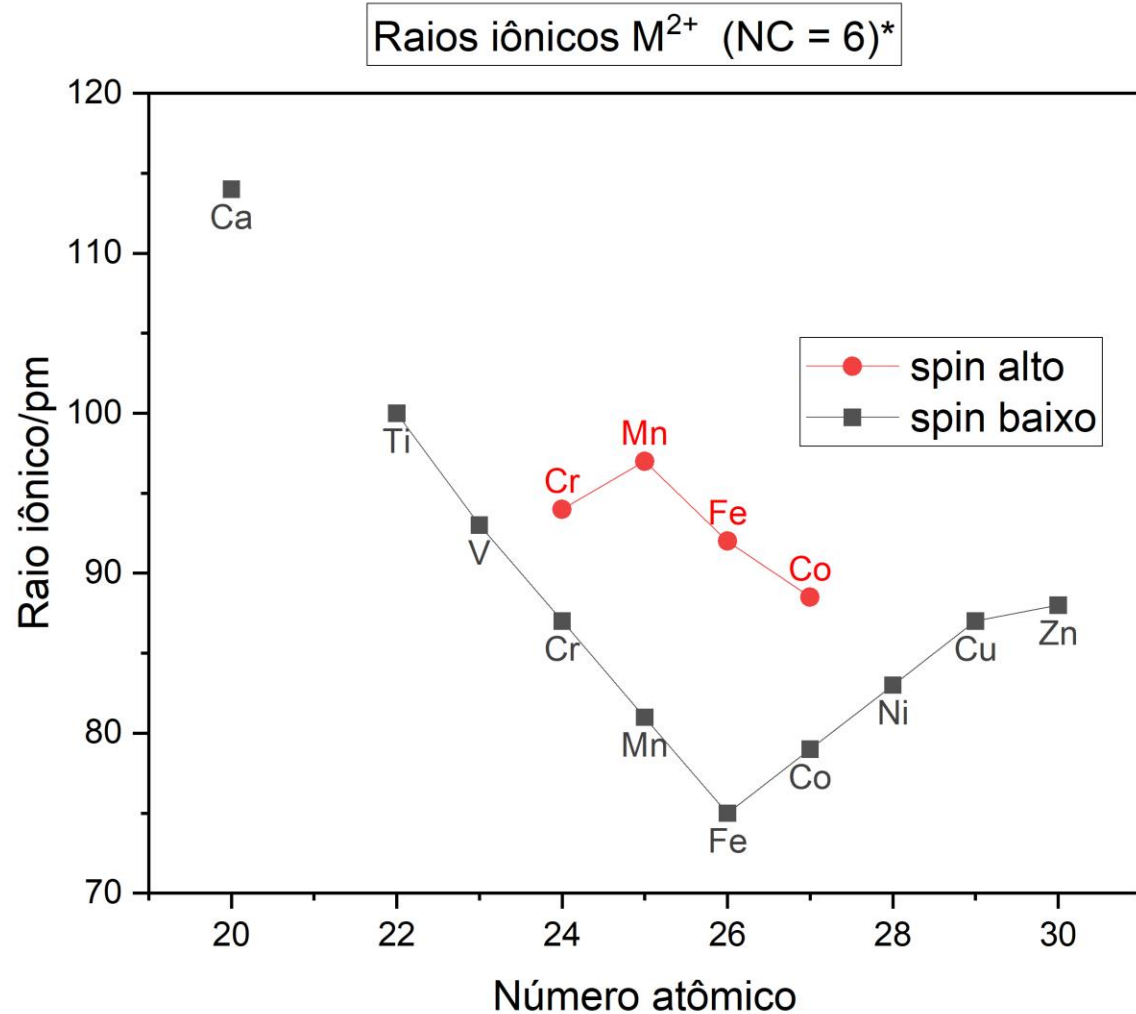
$d^8 = -(6/5) \Delta_o$

$d^9 = -(3/5) \Delta_o$

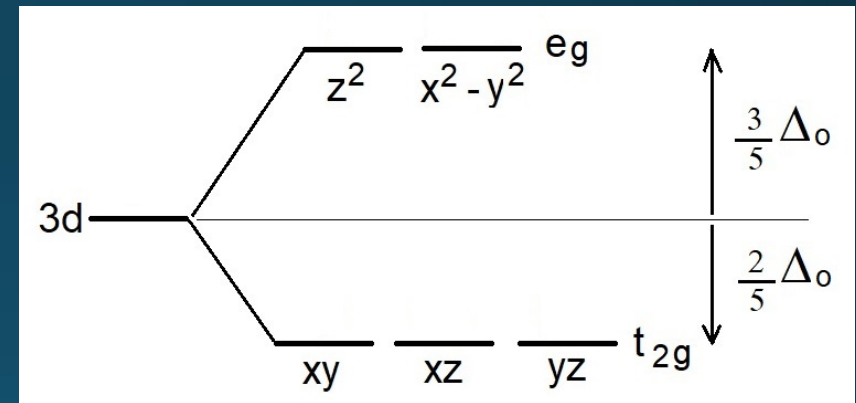
$d^{10} = \text{zero}$

Evidências experimentais da TCC

Raio iônico M^{2+}



*Shanon, R. D. *Acta Crystallogr* A32:751 (1976)



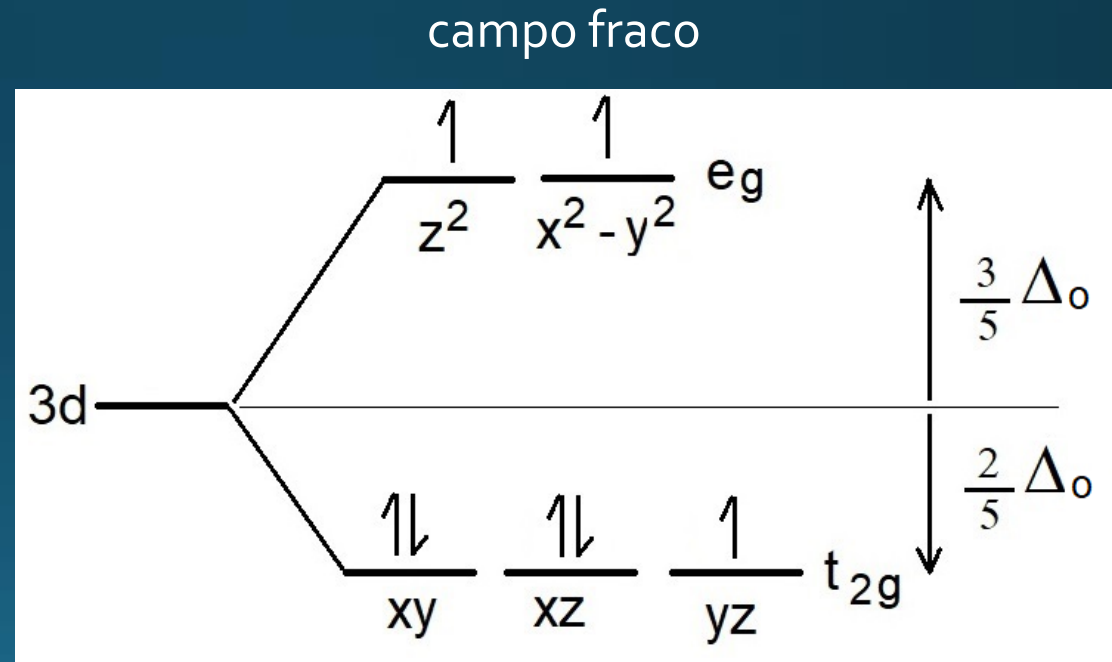
Evidências experimentais da EECC

Facilidade de oxidação de complexos octaédricos



Potenciais de Redução

ligante	E°
OH_2	1,83
ox	0,57
phen	0,42
edta	0,37
en	0,18
NH_3	0,11
CN^-	-0,83



Estimando $\Delta_o(\text{cm}^{-1})$ por tabelas

$$\Delta_o = g \times f \times 1000$$

Δ_o/cm^{-1} (estimado)

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$9,0 \times 1,0 \times 1000 = 9.000$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ox})_3]^{4-}$	$9,0 \times 0,99 \times 1000 = 8.910$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_6]^{2+}$	$9,0 \times 1,28 \times 1000 = 11.520$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$9,0 \times 1,25 \times 1000 = 11.250$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$	$9,0 \times 1,7 \times 1000 = 15.300$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$18,2 \times 1,0 \times 1000 = 18.200$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{4-}$	$18,2 \times 0,99 \times 1000 = 18.018$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_6]^{2+}$	$18,2 \times 1,28 \times 1000 = 23.296$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$18,2 \times 1,25 \times 1000 = 22.750$
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{4-}$	$18,2 \times 1,7 \times 1000 = 30.940$

Energia de emparelhamento

P/cm^{-1}

Co(II) = 20.800

Co(III) = 23.625

Co(III) d^6

spin alto

spin baixo

EECC

$-(2/5) \Delta_o$

$-(12/5) \Delta_o + 2P$

Evidências experimentais da EECC

Octaedro × Tetraedro

A natureza escolhe entre 3 tipos:

- octaedro campo fraco (spin alto)
- octaedro campo forte (spin baixo)
- tetraedro campo fraco (spin alto)

O balanço de forças e a energia das diferentes estruturas é que determinam a estrutura final.

- Quanto mais ligantes, mais ligações químicas e, portanto, mais estável deve ser o complexo (favorece o octaedro)
- Se os ligantes são volumosos, a repulsão eletrostática entre eles favorece as geometrias com menos ligantes (tetraédrica)
- A EESO (energia de estabilização do sítio octaédrico) pode explicar a preferência por certas geometrias

Evidências experimentais da EECC

Octaedro × Tetraedro

Energia de estabilização do sítio octaédrico (EESO)

$$\text{EESO} = \text{EECC (octaedro)} - \text{EECC (tetraedro)}$$

$$1\Delta_o = 10Dq$$

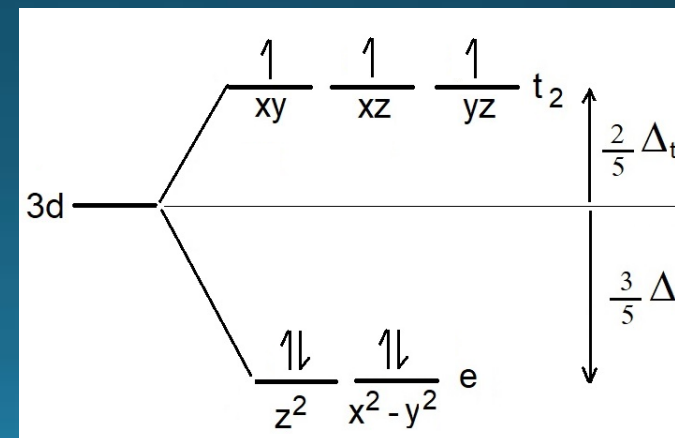
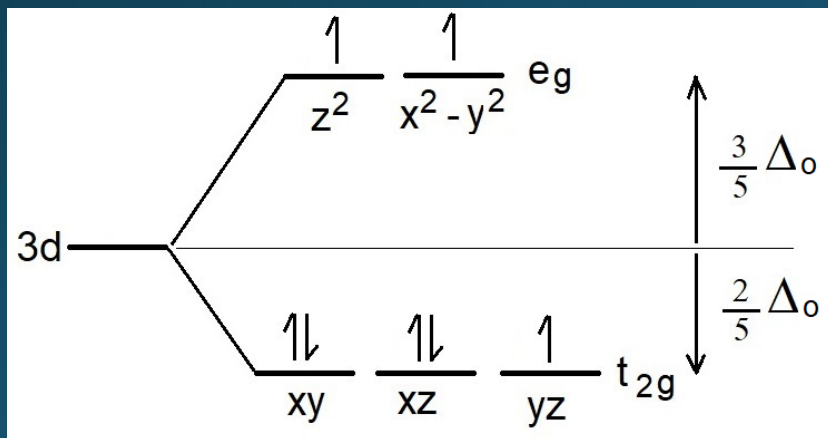
Exemplo para o caso d^7 , campo fraco

$$\text{EECC (octaedro)} = -2 \times (2/5)\Delta_o = -(4/5)\Delta_o + 2P$$

$$\text{EECC (tetraedro)} = -2 \times (3/5)\Delta_t = -(6/5)\Delta_t = -(6/5)(4/9)\Delta_o = -(2/5)(4/3)\Delta_o = -(8/15)\Delta_o + 2P$$

$$\text{EESO} = -(4/5)\Delta_o - [-(8/15)\Delta_o] = -(12/15)\Delta_o - [-(8/15)\Delta_o] = -(4/15)\Delta_o = -0,2666... \Delta_o = -2,67 Dq$$

O_h



T_d

Evidências experimentais da EECC

Octaedro × Tetraedro

Energia de estabilização do sítio octaédrico (EESO)

$$\text{EESO} = \text{EECC (octaedro)} - \text{EECC (tetraedro)}$$

$$1\Delta_o = 10Dq$$

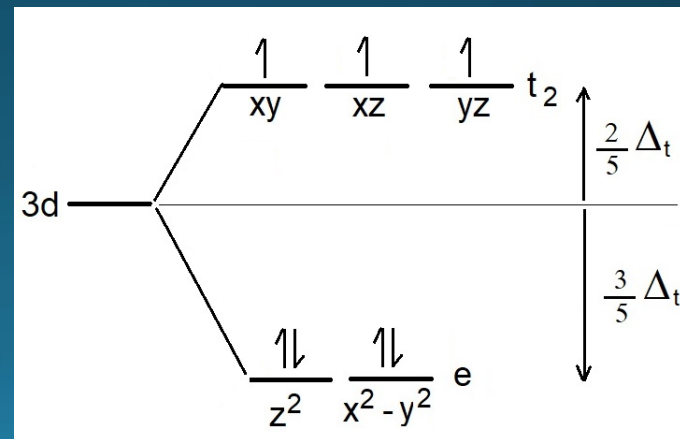
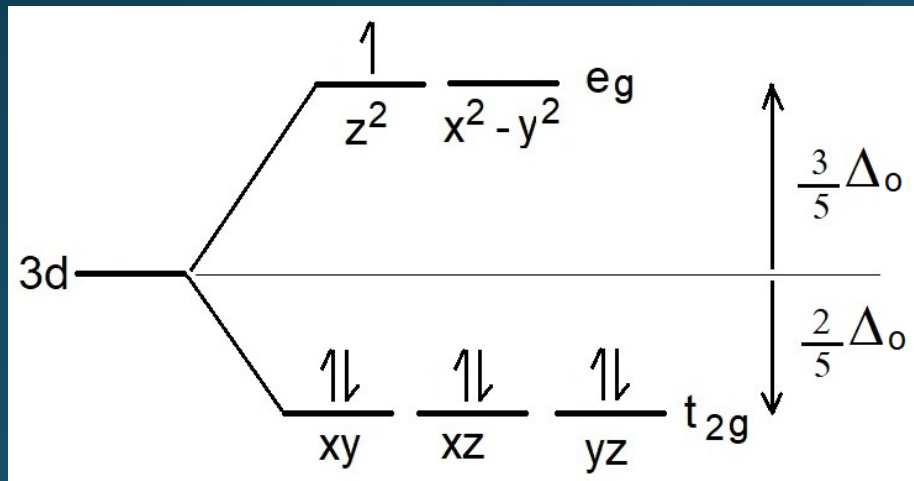
Exemplo para o caso d^7 , campo forte

$$\text{EECC (octaedro)} = -6 \times (2/5)\Delta_o + (3/5)\Delta_o = -(9/5)\Delta_o + 3P$$

$$\text{EECC (tetraedro)} = -2 \times (3/5)\Delta_t = -(6/5)\Delta_t = -(6/5)(4/9)\Delta_o = -(2/5)(4/3)\Delta_o = -(8/15)\Delta_o + 2P$$

$$\text{EESO} = -(9/5)\Delta_o - [-(8/15)\Delta_o] = -(27/15)\Delta_o - [-(8/15)\Delta_o] = -(19/15)\Delta_o = -1,2666... \Delta_o = -12,67 Dq + P$$

O_h



T_d

Evidências experimentais da EECC

Octaedro × Tetraedro

Energia de estabilização do sítio octaédrico (EESO)

$$\text{EESO} = \text{EECC (octaedro)} - \text{EECC (tetraedro)}$$

	EESO (campo fraco)/ Dq	EESO (campo forte)/Dq
d ¹	-1,33	-1,33
d ²	-2,67	-2,67
d ³	-8,45	-8,45
d ⁴	-4,22	-14,22 + P
d ⁵	0,0	-20 + 2P
d ⁶	-1,33	-21,33 + 2P
d ⁷	-2,67	-12,67 + P
d ⁸	-8,45	-8,45
d ⁹	-4,22	-4,22
d ¹⁰	0,0	0,0

$$1\Delta_o = 10Dq$$

Evidências experimentais da EECC

Octaedro × Tetraedro

Energia de estabilização do sítio octaédrico (EESO)

$$\text{EESO} = \text{EECC (octaedro)} - \text{EECC (tetraedro)}$$

	EESO (campo fraco)/ Dq	EESO (campo forte)/Dq	
d ¹	-1,33	-1,33	<p>Conclusões:</p> <ol style="list-style-type: none">1- O octaedro é sempre mais estável.2- Metais com alta carga positiva favorecem ainda mais o octaedro pois atraem mais os ligantes, aumentando Δ_o ou $10Dq$.3- Metais com alta carga positiva favorecem a configuração de campo forte, cujos valores de EESO são maiores para d⁴ a d⁷.
d ²	-2,67	-2,67	
d ³	-8,45	-8,45	
d ⁴	-4,22	-14,22 + P	
d ⁵	0,0	-20 + 2P	
d ⁶	-1,33	-21,33 + 2P	
d ⁷	-2,67	-12,67 + P	
d ⁸	-8,45	-8,45	
d ⁹	-4,22	-4,22	
d ¹⁰	0,0	0,0	

Por que $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ são tetraédricos e $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ são octaédricos?

EESO (campo fraco)

EESO (campo forte)

d^1	-1,33	-1,33
d^2	-2,67	-2,67
d^3	-8,45	-8,45
d^4	-4,22	-14,22 + P
d^5	0,0	-20 + 2P
d^6	-1,33	-21,33 + 2P
d^7	-2,67	-12,67 + P
d^8	-8,45	-8,45
d^9	-4,22	-4,22
d^{10}	0,0	0,0

Caso do $[\text{MnCl}_4]^{2-}$

- Cl^- é um ligante de campo fraco
- Mn^{2+} é d^5
- EESO = 0,0 Dq
- Então deveria ser octaédrico pois tem mais ligantes.

Explicação:

- Ligantes negativos são mais volumosos, tornando menos estáveis os complexos octaédricos.
- A existência do complexo $[\text{MnF}_6]^{4-}$ confirma a tendência octaédrica para ligantes pequenos.

Por que $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ são tetraédricos e $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ são octaédricos?

EESO (campo fraco)

d^1	-1,33
d^2	-2,67
d^3	-8,45
d^4	-4,22
d^5	0,0
d^6	-1,33
d^7	-2,67
d^8	-8,45
d^9	-4,22
d^{10}	0,0

EESO (campo forte)

d^1	-1,33
d^2	-2,67
d^3	-8,45
d^4	-14,22 + P
d^5	-20 + 2P
d^6	-21,33 + 2P
d^7	-12,67 + P
d^8	-8,45
d^9	-4,22
d^{10}	0,0

Caso do $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ e $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

- Cl^- e Br^- são ligantes de campo fraco
- Co^{2+} é d^7
- EESO = -2,67 Dq
- Então deveria ser octaédrico pois tem mais ligantes.

Explicação:

Ligantes negativos são mais volumosos, tornando menos estáveis os complexos octaédricos.

Por que $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ são tetraédricos e $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ são octaédricos?

EESO (campo fraco)		EESO (campo forte)
d^1	-1,33	-1,33
d^2	-2,67	-2,67
d^3	-8,45	-8,45
d^4	-4,22	-14,22 + P
d^5	0,0	-20 + 2P
d^6	-1,33	-21,33 + 2P
d^7	-2,67	-12,67 + P
d^8	-8,45	-8,45
d^9	-4,22	-4,22
d^{10}	0,0	0,0

Caso do $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

- água fica no meio da série espectroquímica, mas atua, geralmente, como ligante de campo fraco
- Mn^{2+} é d^5
- EESO = 0,0 Dq
- Então deveria ser octaédrico pois tem mais ligantes.

Explicação:

Ligantes neutros são menos volumosos, permitindo complexos octaédricos estáveis.

Por que $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ são tetraédricos e $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ são octaédricos?

EESO (campo fraco)

d^1	-1,33
d^2	-2,67
d^3	-8,45
d^4	-4,22
d^5	0,0
d^6	-1,33
d^7	-2,67
d^8	-8,45
d^9	-4,22
d^{10}	0,0

EESO (campo forte)

d^1	-1,33
d^2	-2,67
d^3	-8,45
d^4	-14,22 + P
d^5	-20 + 2P
d^6	-21,33 + 2P
d^7	-12,67 + P
d^8	-8,45
d^9	-4,22
d^{10}	0,0

Caso do $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

- água fica no meio da série espectroquímica, mas atua, geralmente, como ligante de campo fraco
- Co^{2+} é d^7
- EESO = -2,67 Dq
- Deveria ser octaédrico pois tem mais ligantes e pela EESO.

Explicação:

Pela EESO, pelo maior número de ligantes e pelo fato dos ligantes neutros serem menos volumosos, permitindo complexos octaédricos estáveis.