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

28/06/2025

Química de Coordenação

Pequeno histórico

Histórico

Origem do nome "complexos"

$CrCl_3 + 6\ NH_3 \rightarrow CrCl_3 \cdot 6NH_3$

$PtCl_2 + 4\ NH_3 \rightarrow PtCl_2 \cdot 4NH_3$

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

Histórico

As cores sugerem fórmulas ou estruturas diferentes

$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	(amarelo)
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	(violeta)
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	(verde)
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	(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

$$CoCl_3 \cdot 6NH_3(aq) + Ag^+(aq)\ (excesso) \rightarrow 3\ AgCl(s)$$

$$CoCl_3 \cdot 5NH_3(aq) + Ag^+(aq)\ (excesso) \rightarrow 2\ AgCl(s)$$

$$CoCl_3 \cdot 4NH_3(aq) + Ag^+(aq)\ (excesso) \rightarrow 1\ AgCl(s)$$

Histórico

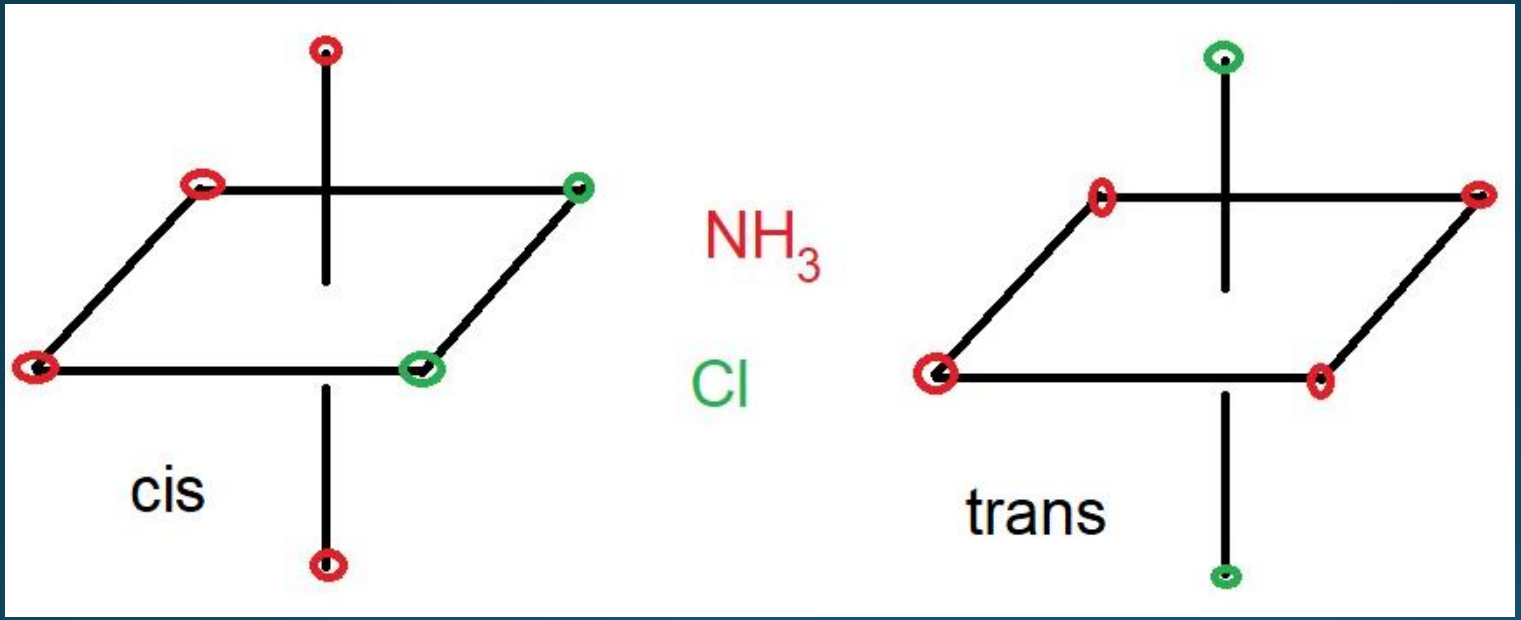
Para explicar esses fatos, Alfred Werner (Prêmio Nobel de Química de 1913) propôs, em 1893, os conceitos de *esfera de coordenação* e de *número de coordenação* (NC) e uma nova forma de escrever as fórmulas.*

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$

*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-$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ (violeta-azulado) *trans*-$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ (verde)

Nomenclatura aditiva*

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

$[Cr(OH)_2(OH_2)_4]^+$

$[CoCl_4(NH_3)_2]^-$

$[CoBr_2(en)(NH_3)_2]^+$ en = etilenodiamina

*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 = acetilacetonato

amin = amônia, NH_3

aqua = água, OH_2

bpy = 2,2'-bipiridina

cloreto = Cl^-

Cp = ciclopendienila, $C_5H_5^-$

en = etilenodiamina

ox = oxalato, $C_2O_4^{2-}$

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.

$[Cr(OH)_2(OH_2)_4]^+$ tetra-aquadi-hidroxidocromo(III)
tetra-aquadi-hidroxidocromo(1+)

$[CoCl_4(NH_3)_2]^-$ diamintetracloretocobaltato(III)
diamintetracloretocobaltato(1-)

$[CoBr_2(en)(NH_3)_2]^+$ 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.

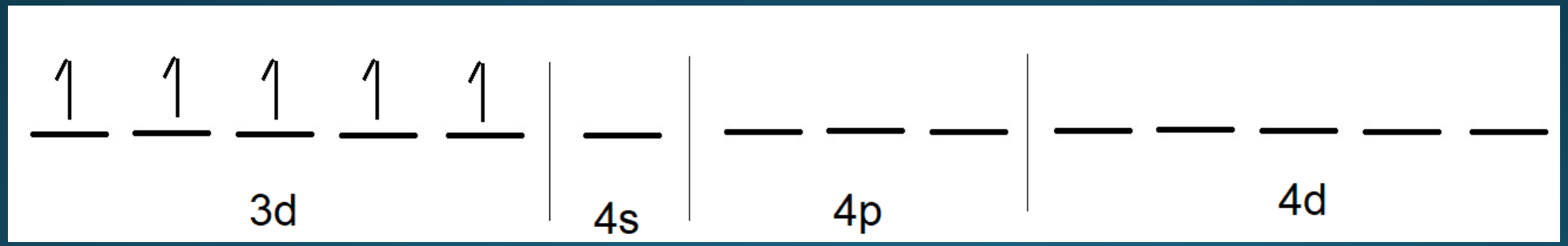
Exemplos de ligantes: NH_3, H_2O, CN^-, CO, X^- (X = F, Cl, Br, I)

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.

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

Fe^{3+} = [Ar] $4s^0\ 3d^5$

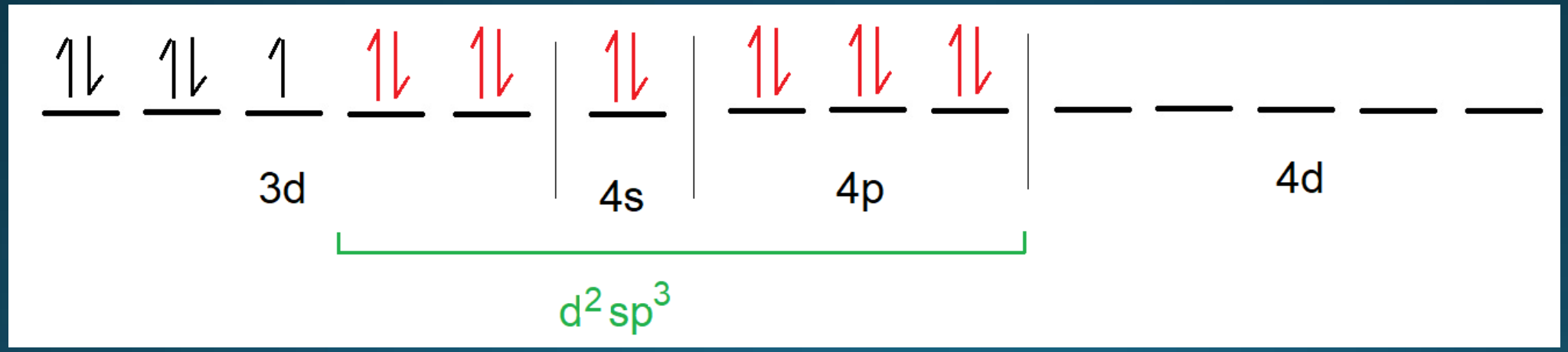


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

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

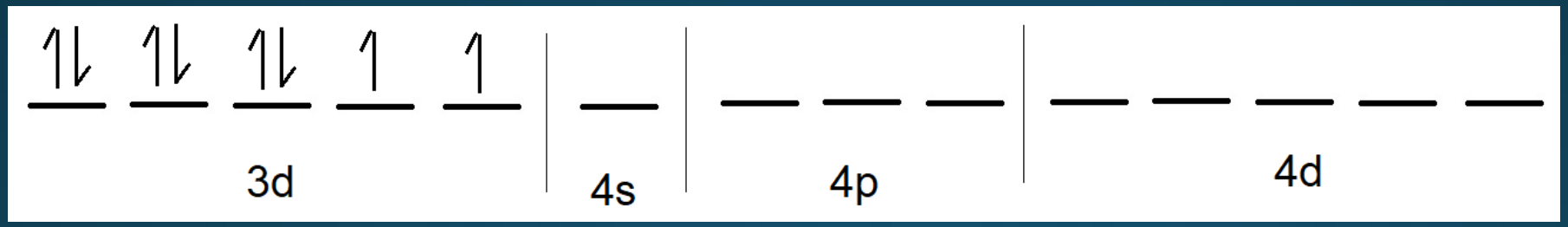


Justifica-se assim o paramagnetismo do $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, octaédrico (d^2sp^3), com 1 elétron desemparelhado.

Teoria de Ligação de Valência - TLV

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

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

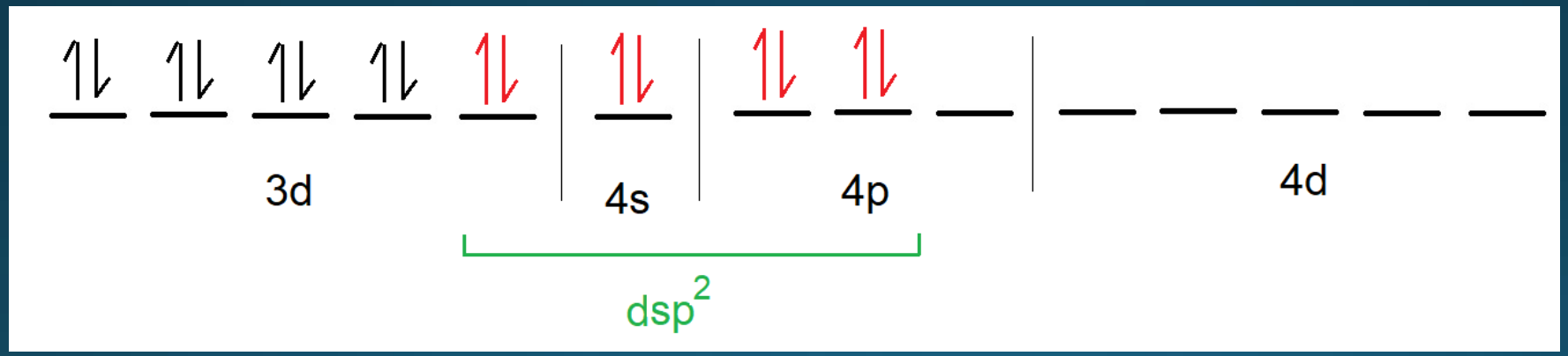


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

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

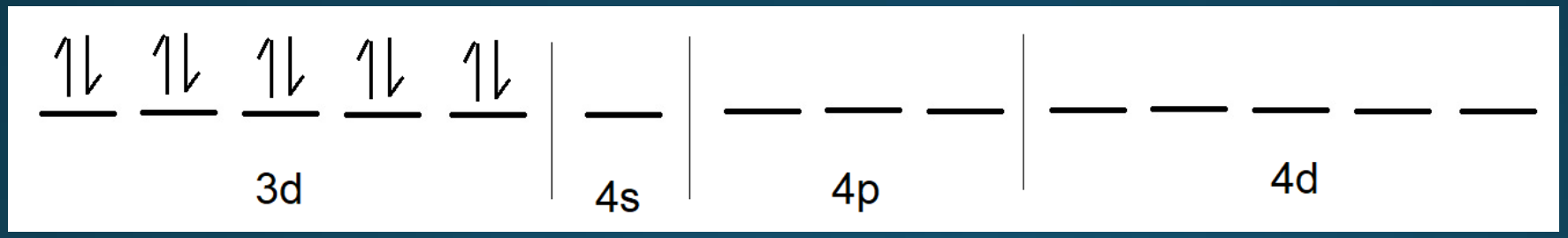


Justifica-se assim o diamagnetismo do $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$, quadrático plano (dsp^2).

Teoria de Ligação de Valência - TLV

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

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

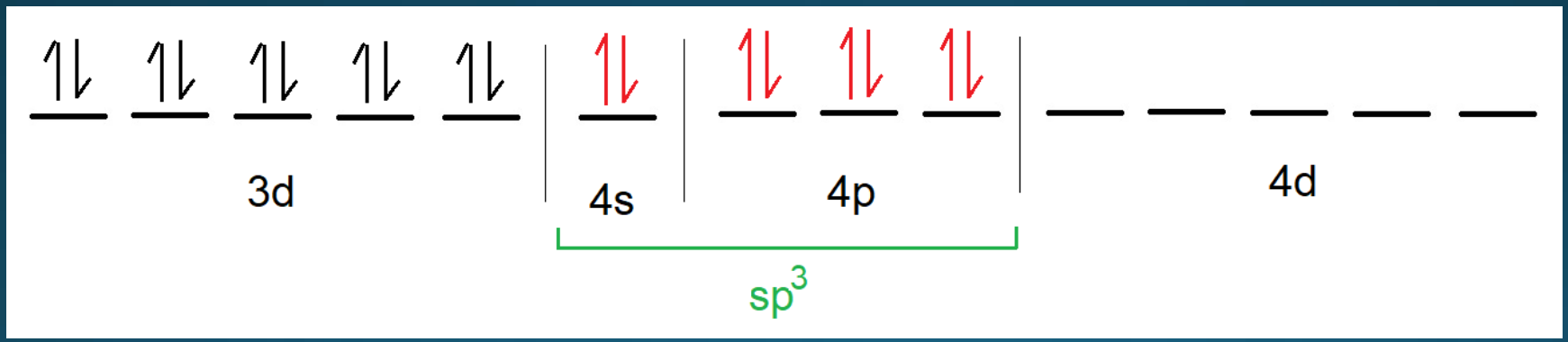


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

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

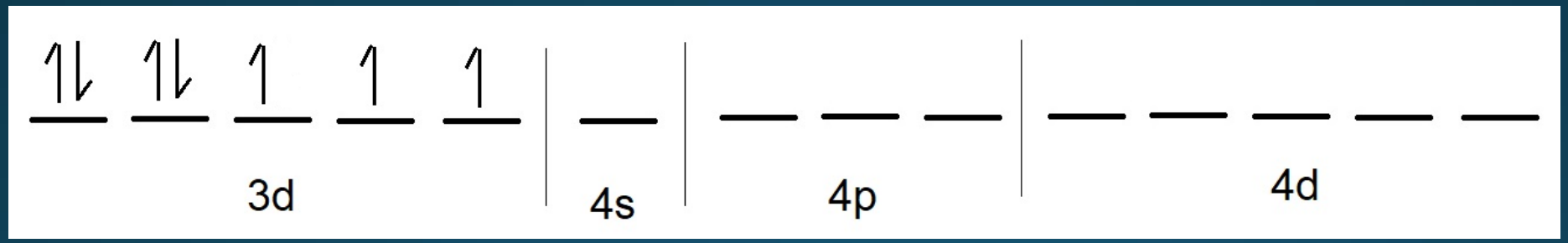


Justifica-se assim o diamagnetismo do $[Zn^{II}(CN)_4]^{2-}$, tetraédrico (sp^3)

Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[Co^{II}(CN)_5]^{3-}$ pirâmide de base quadrada (dsp^3)
Paramagnético (1 elétron desemparelhado)

Co^{2+} = [Ar] $4s^0\ 3d^7$

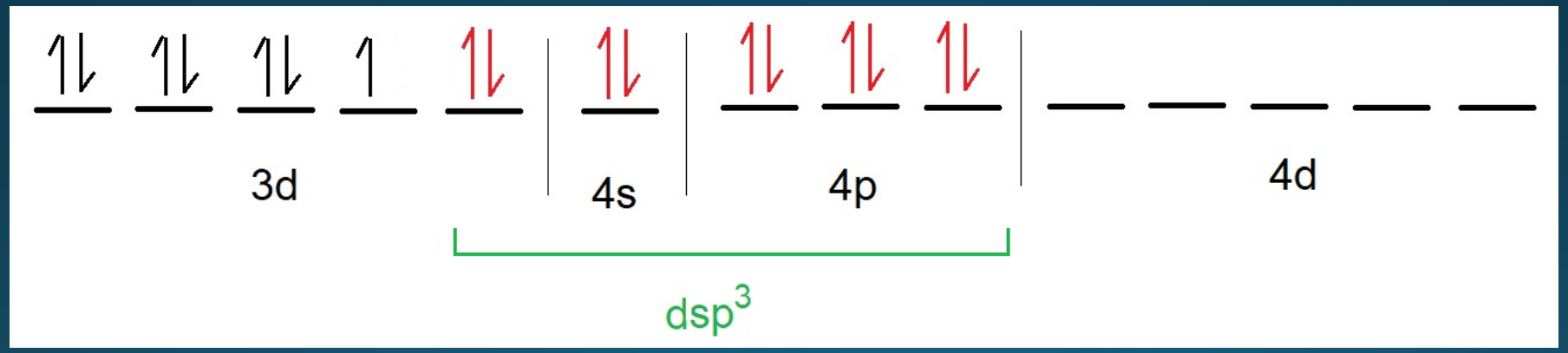


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

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

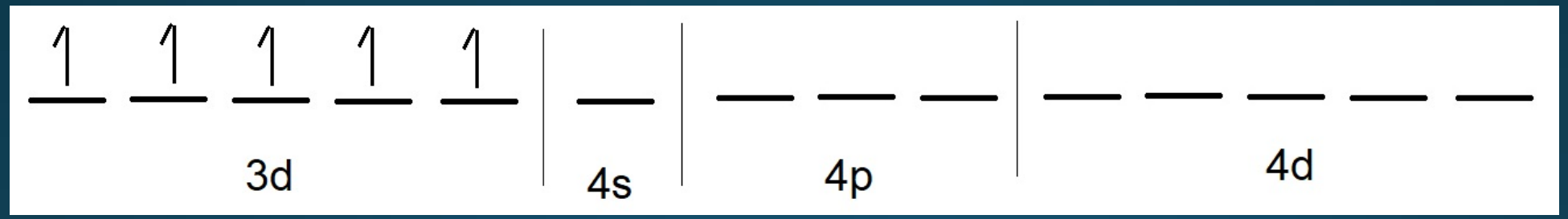


Justifica-se assim o paramagnetismo do $[Co^{II}(CN)_5]^{3-}$, pirâmide de base quadrada (dsp^3), com 1 elétron desemparelhado.

Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[Fe^{III}Cl_6]^{3-}$ octaédrico (d^2sp^3) paramagnético (5 elétrons desemparelhados)

Fe^{3+} = [Ar] $4s^0\ 3d^5$

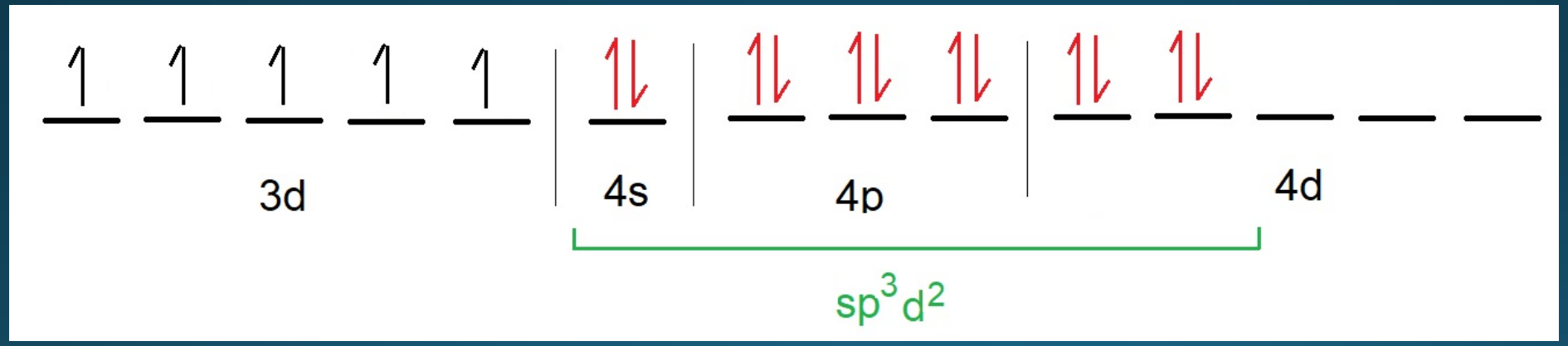


Cada ligante Cl^- doará um par de elétrons para o metal

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^3

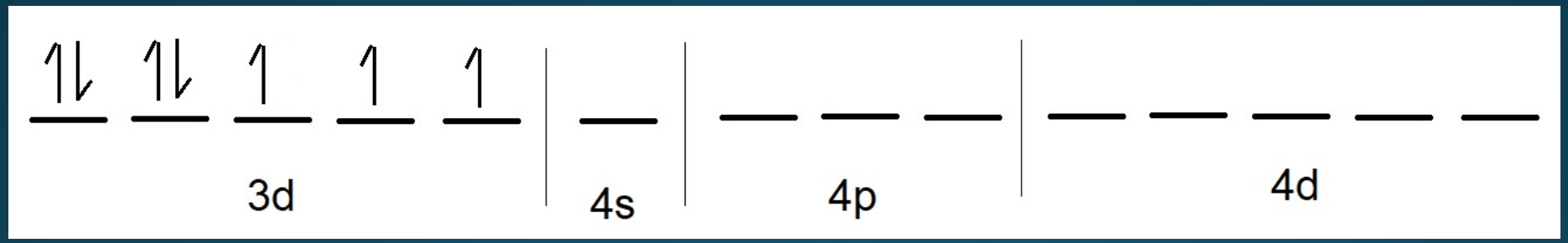


Justifica-se assim o paramagnetismo do $[Fe^{III}Cl_6]^{3-}$, octaédrico (d^2sp^3), com 5 elétrons desemparelhados.

Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[Ni^{III}F_6]^{3-}$ octaédrico (d^2sp^3) paramagnético (1 elétron desemparelhado)

Ni^{3+} = [Ar] $4s^0\ 3d^7$

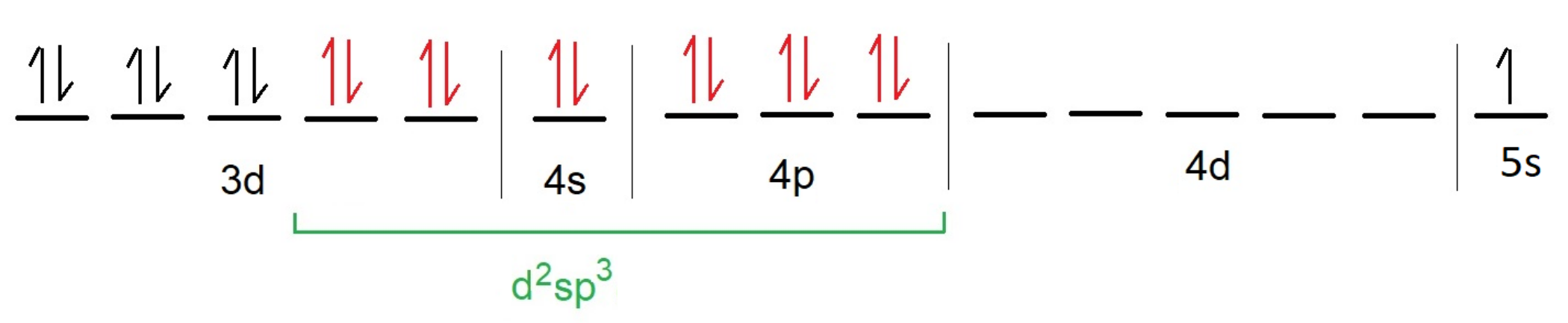


Cada ligante F^- doará um par de elétrons para o metal

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.

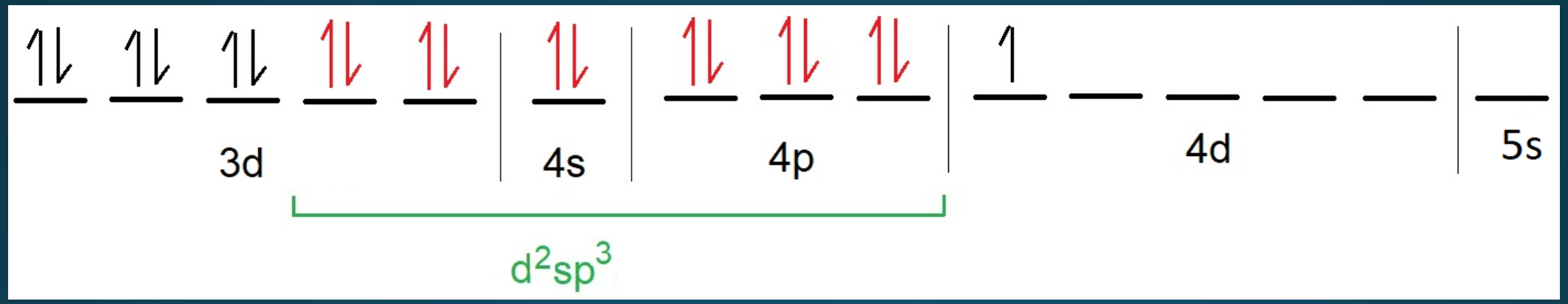
Cada ligante F^- fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos sp^3



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.

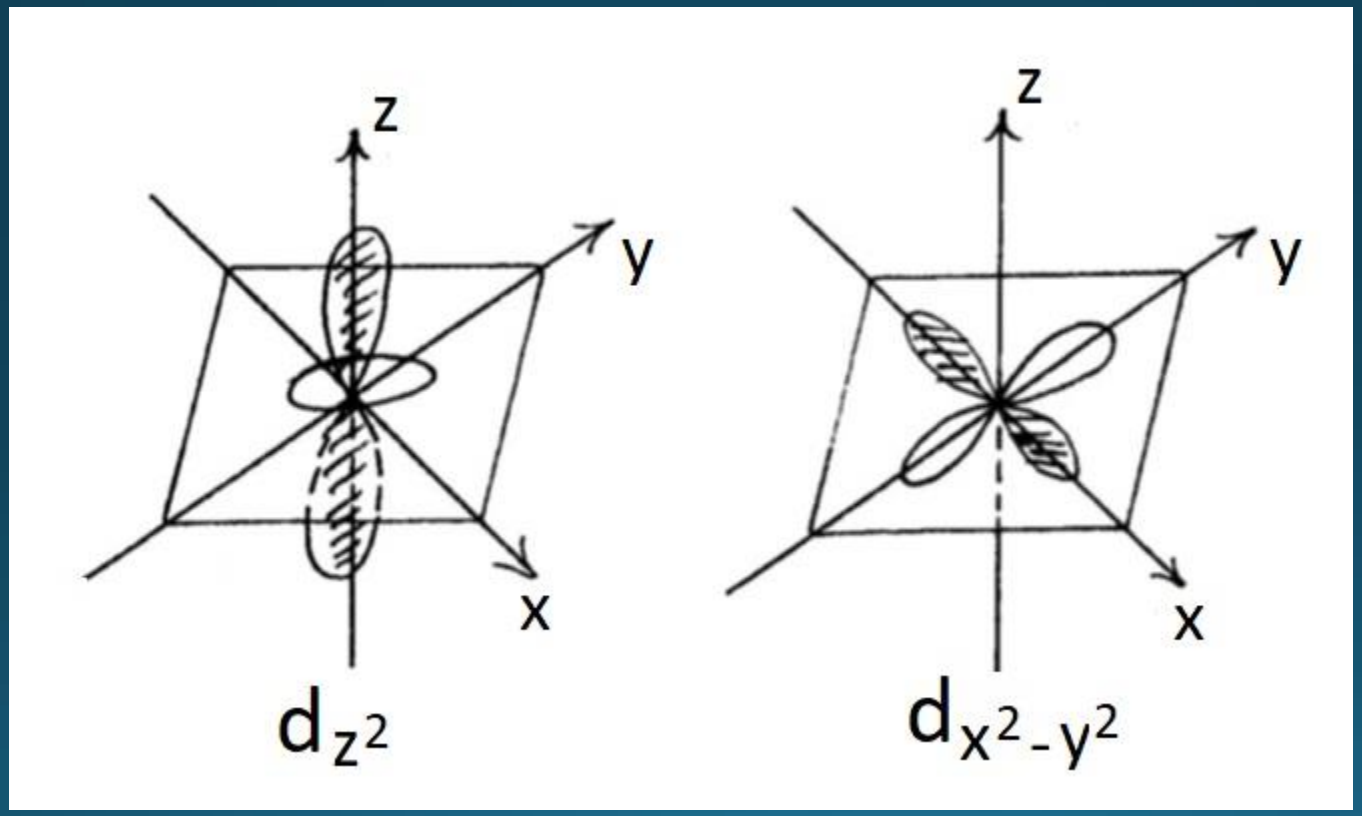
Teoria de Ligação de Valência - TLV

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.

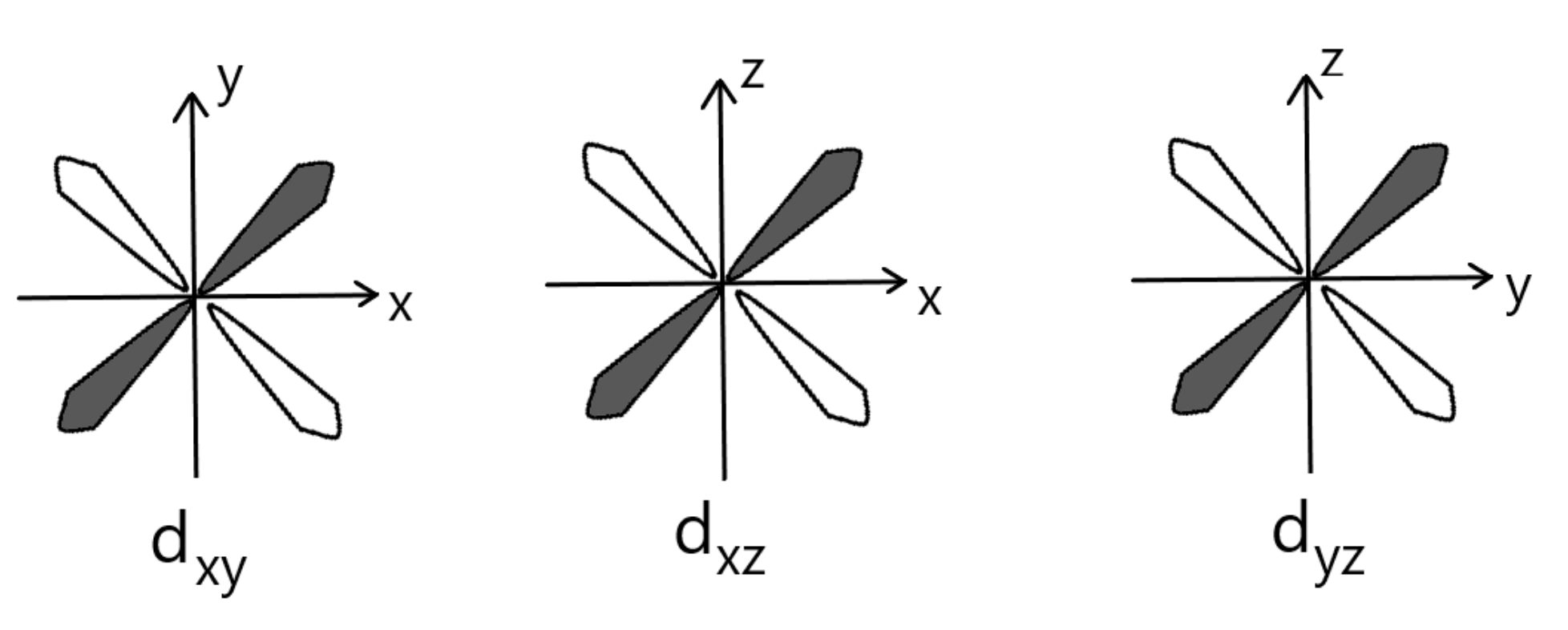
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



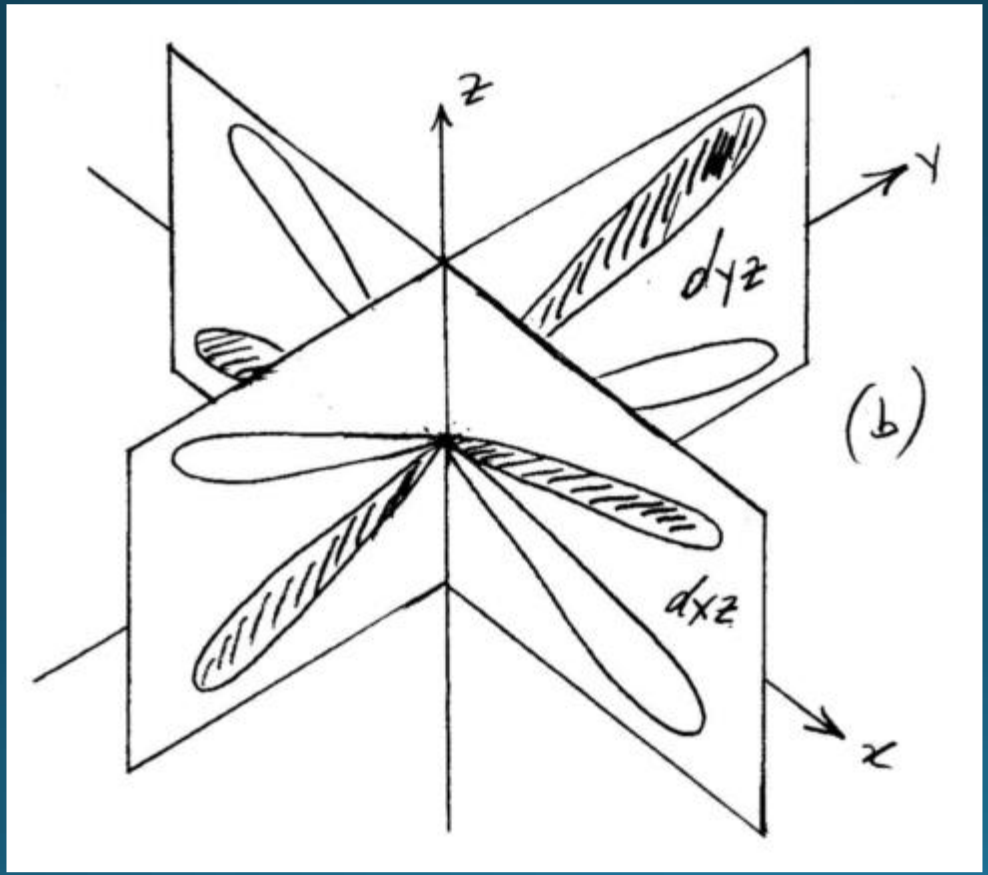
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



Teoria do Campo Cristalino - TCC

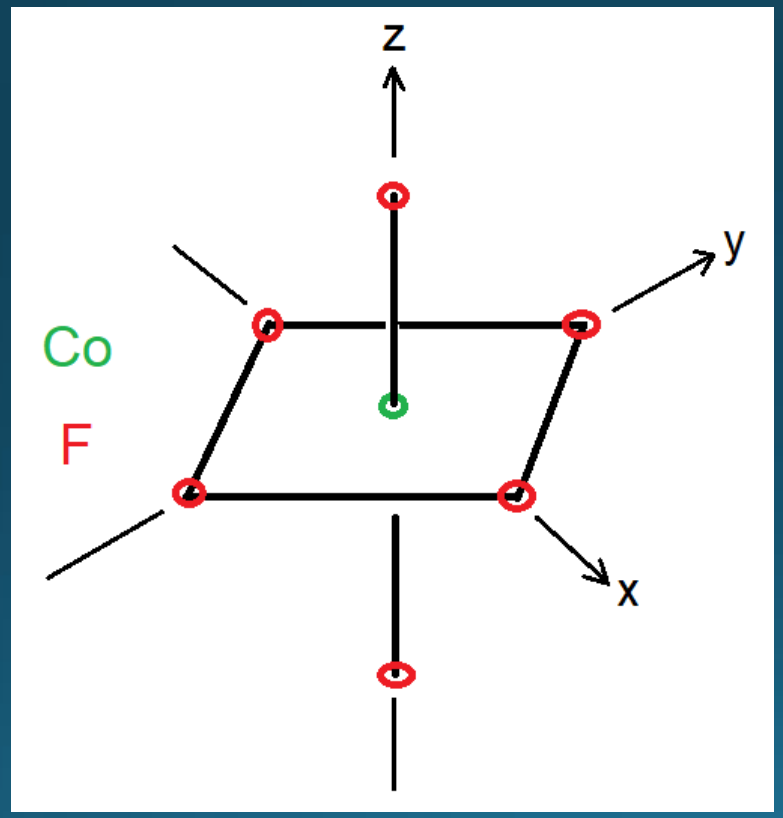
Orbitais d



Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria octaédrica - O_h

$[CoF_6]^{3-}$



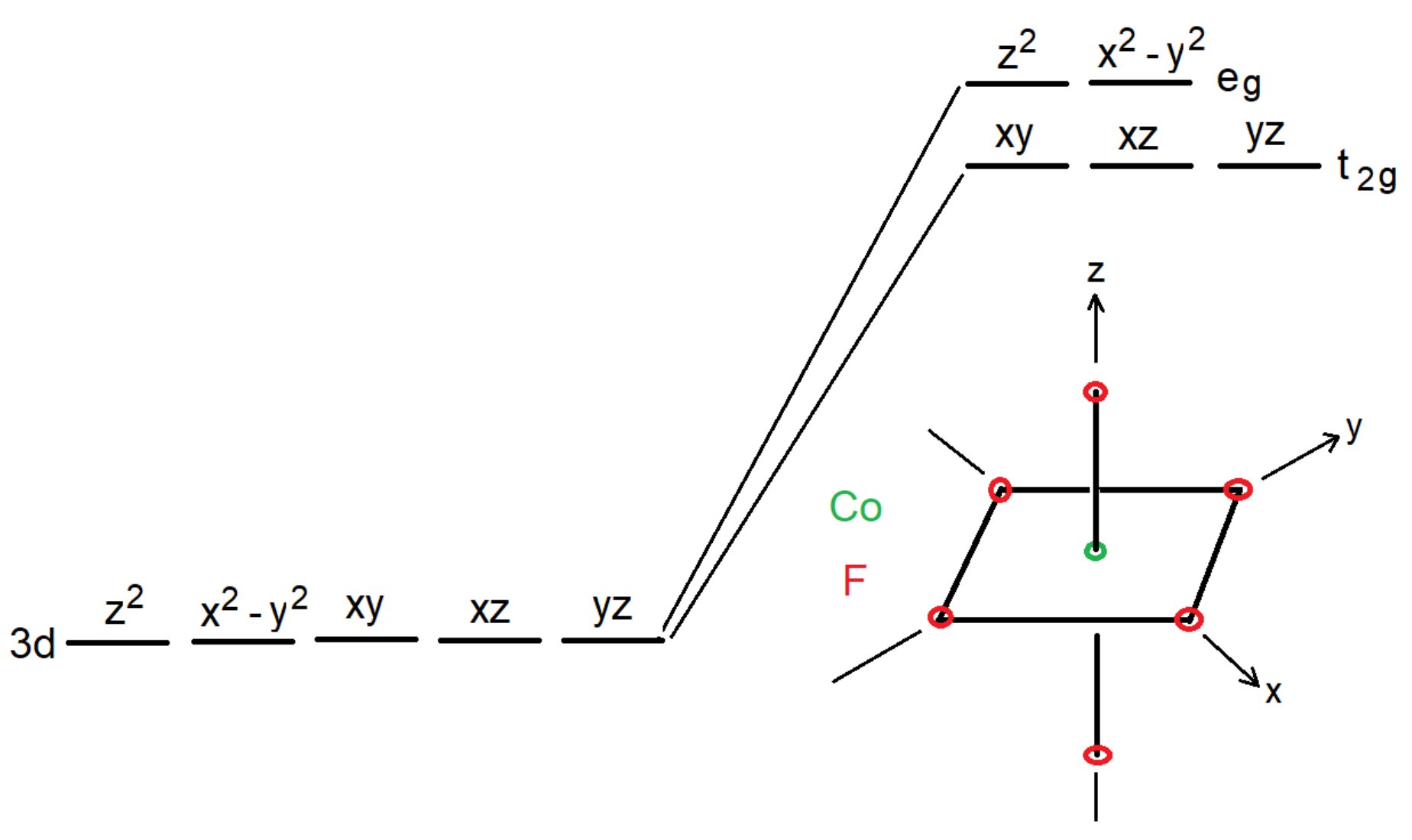
Teoria do Campo Cristalino - TCC

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)

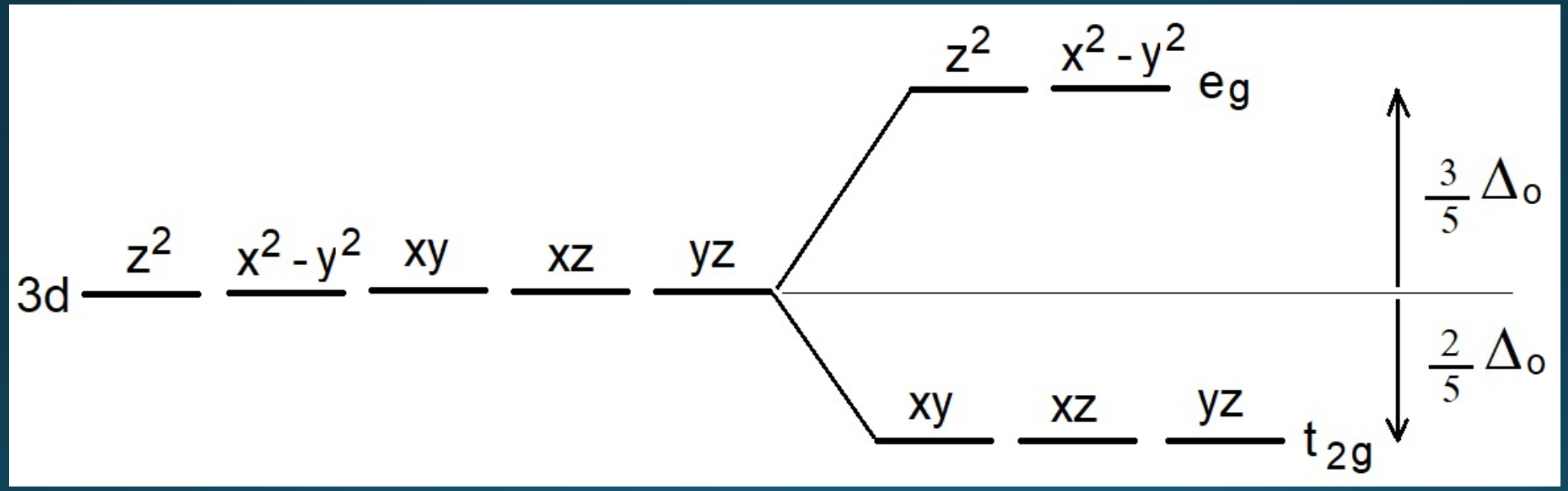
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1		
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xy,xz,yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x,y,z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

Teoria do Campo Cristalino - TCC



Teoria do Campo Cristalino - TCC

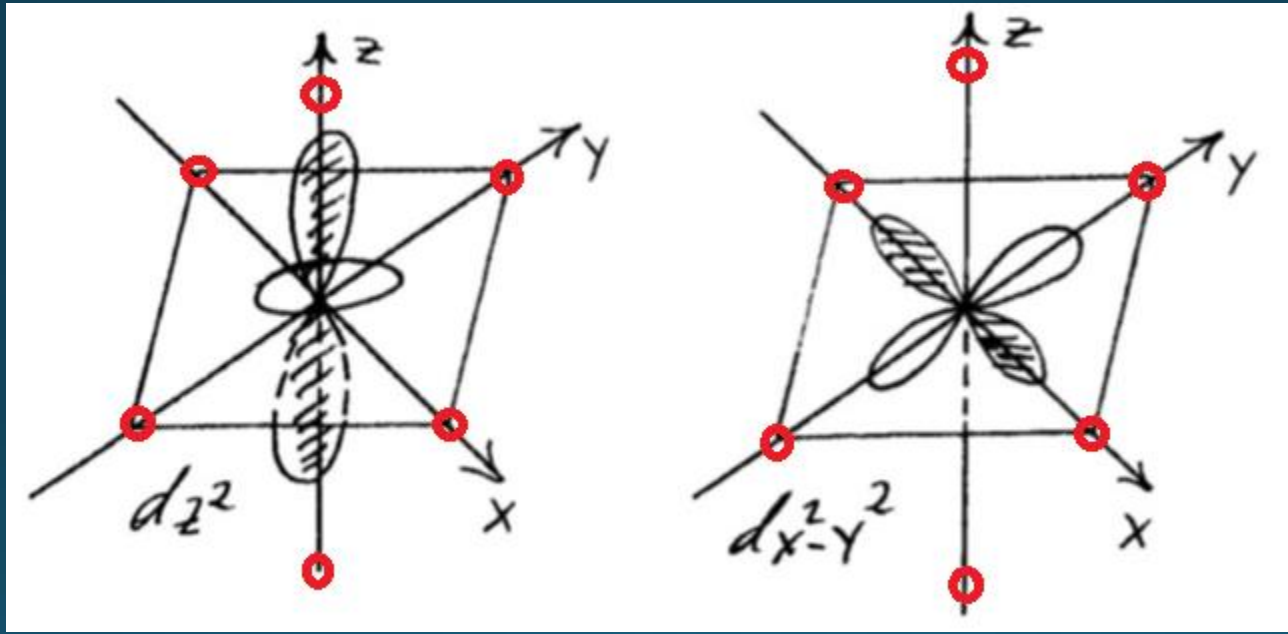
Geometria octaédrica - O_h



Δ_o = desdobramento octaédrico

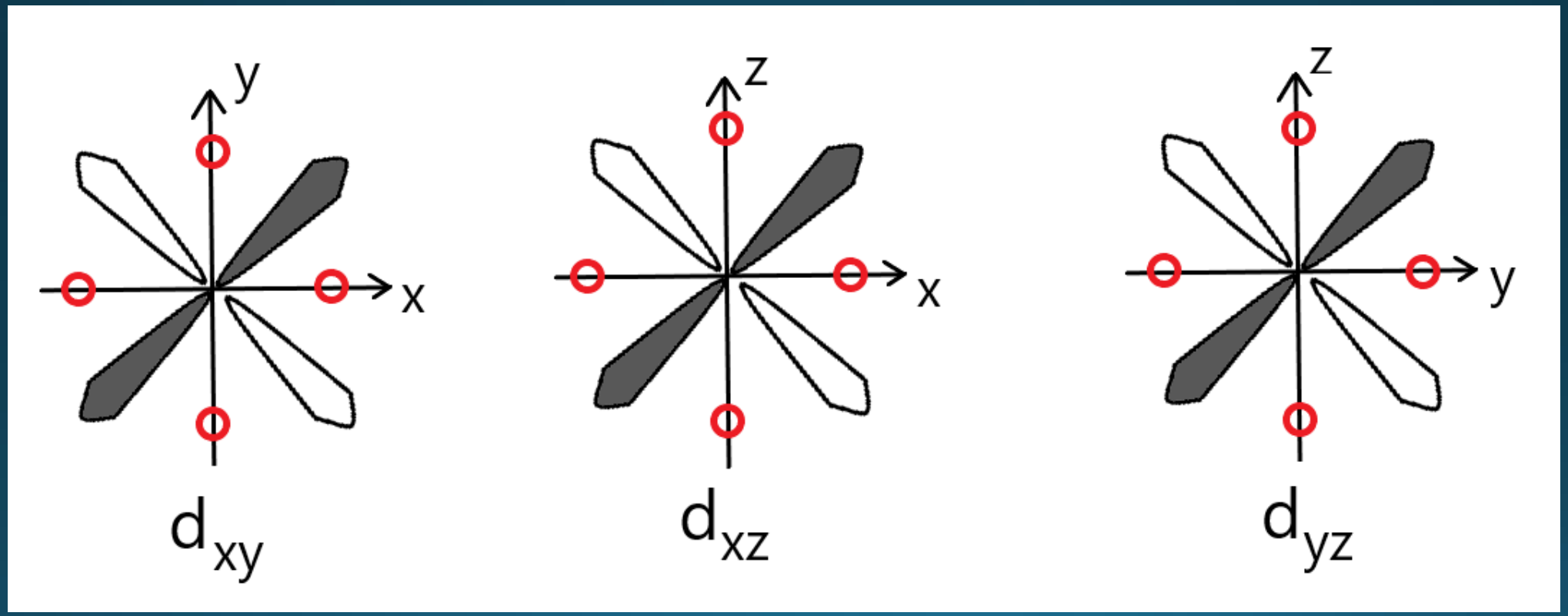
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria octaédrica - O_h



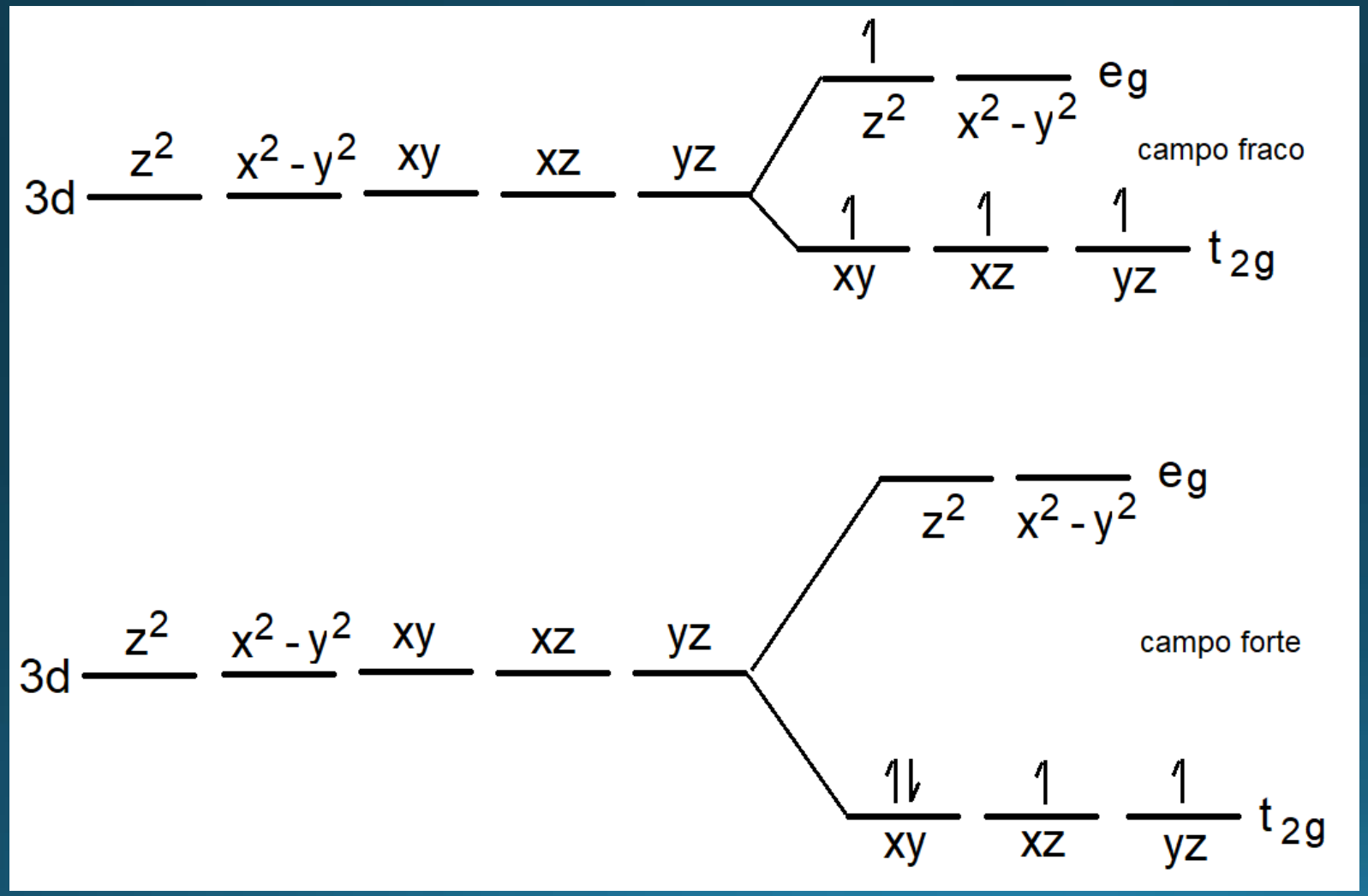
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



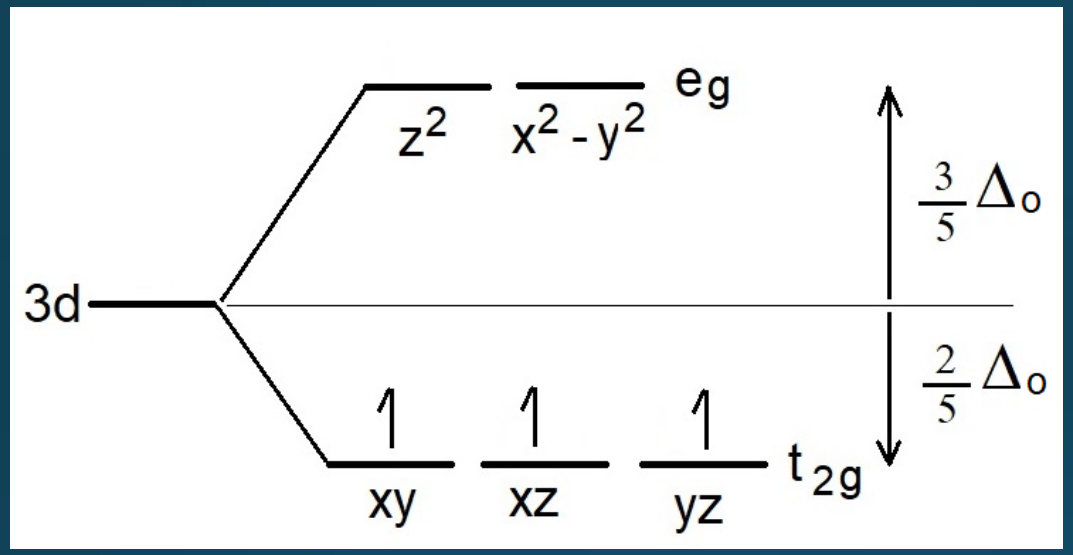
Teoria do Campo Cristalino - TCC

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



Caso d^4

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

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

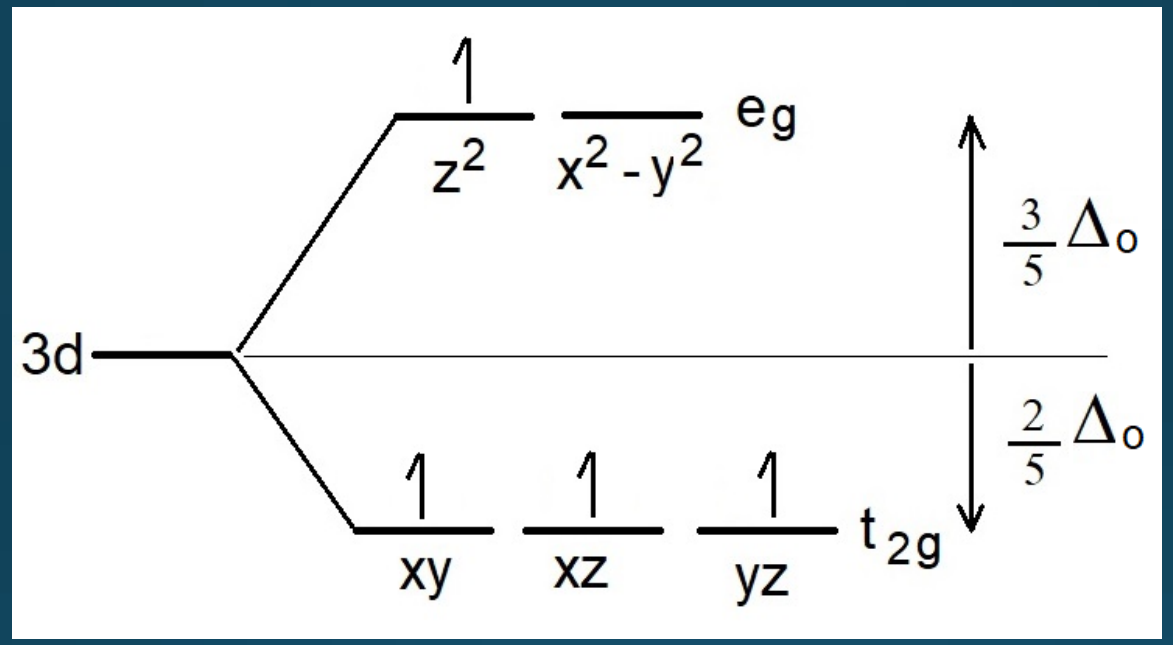
$d^2 = -2\times(2/5)\,\Delta_o = -(4/5)\,\Delta_o$

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

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

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

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

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

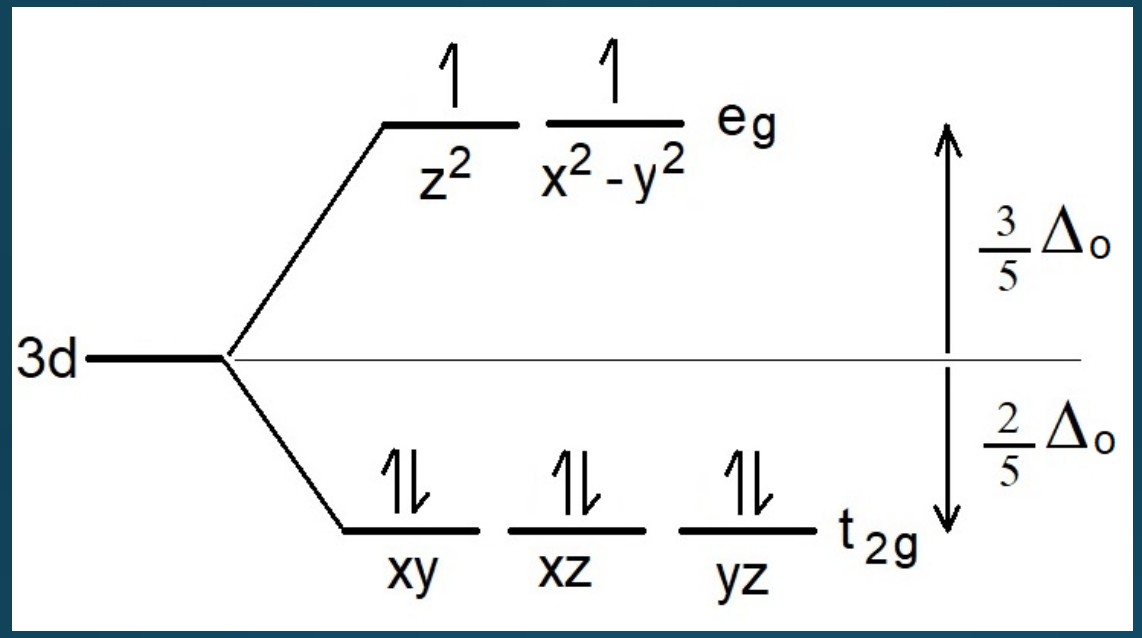
$d^2 = -2\times(2/5)\,\Delta_o = -(4/5)\,\Delta_o$

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

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

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

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino

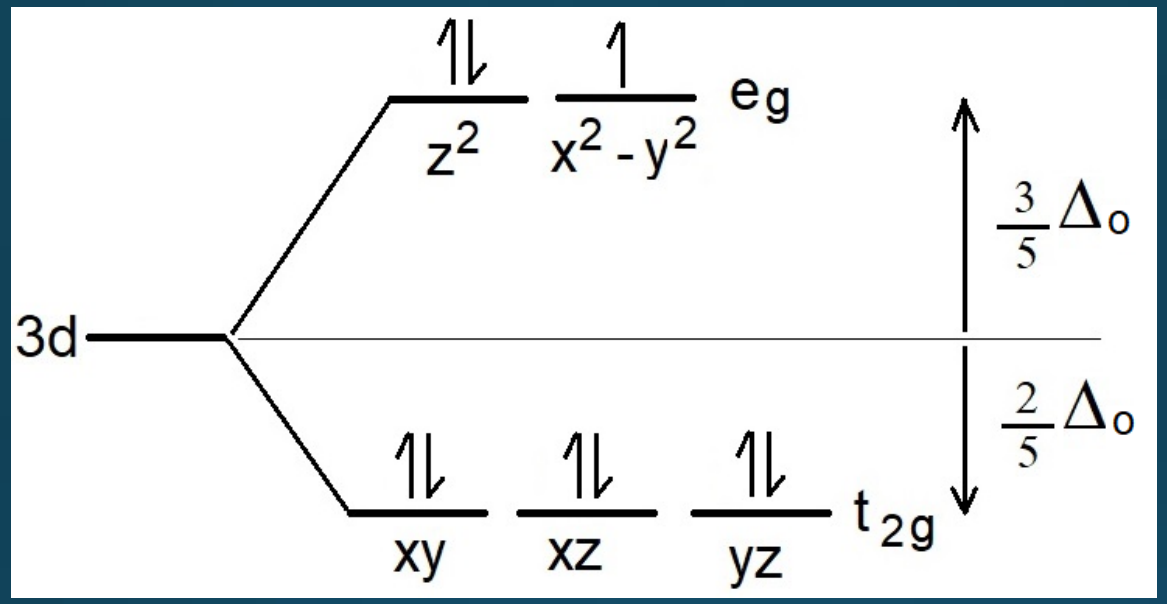


Campo fraco

$d^6 = -(2/5)\,\Delta_o + P$
$d^7 = -(4/5)\,\Delta_o + 2P$
$d^8 = -(6/5)\,\Delta_o + 3P$
$d^9 = -(3/5)\,\Delta_o + 4P$
d^{10} = zero + 5P

P = Energia de emparelhamento

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

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

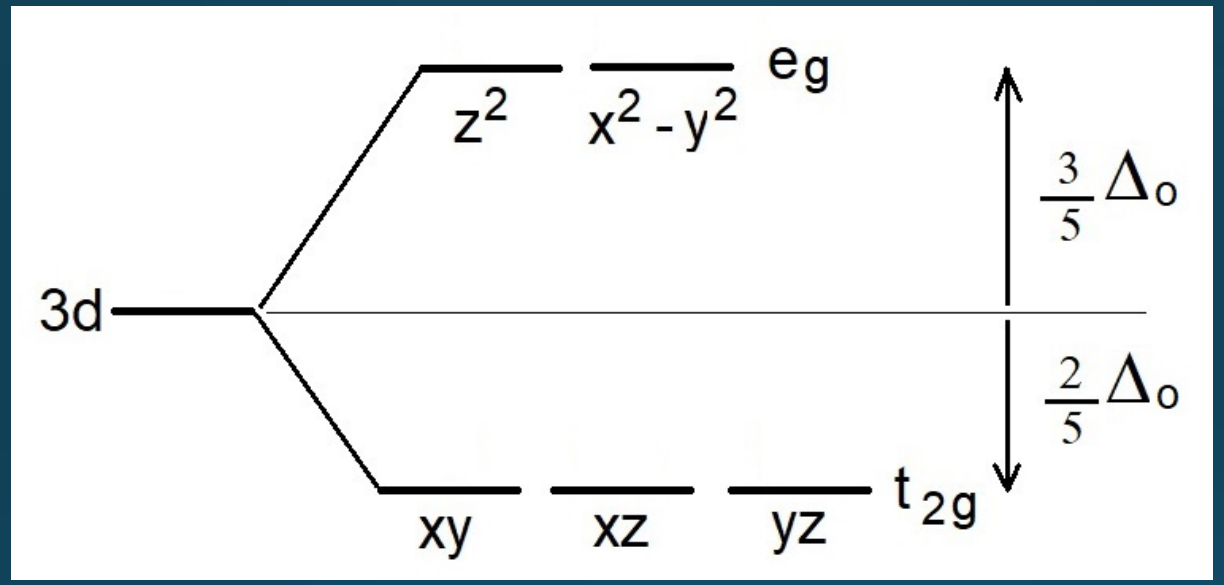
$d^7 = -(4/5)\,\Delta_o + 2P$

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

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

d^{10} = 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 = zero

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

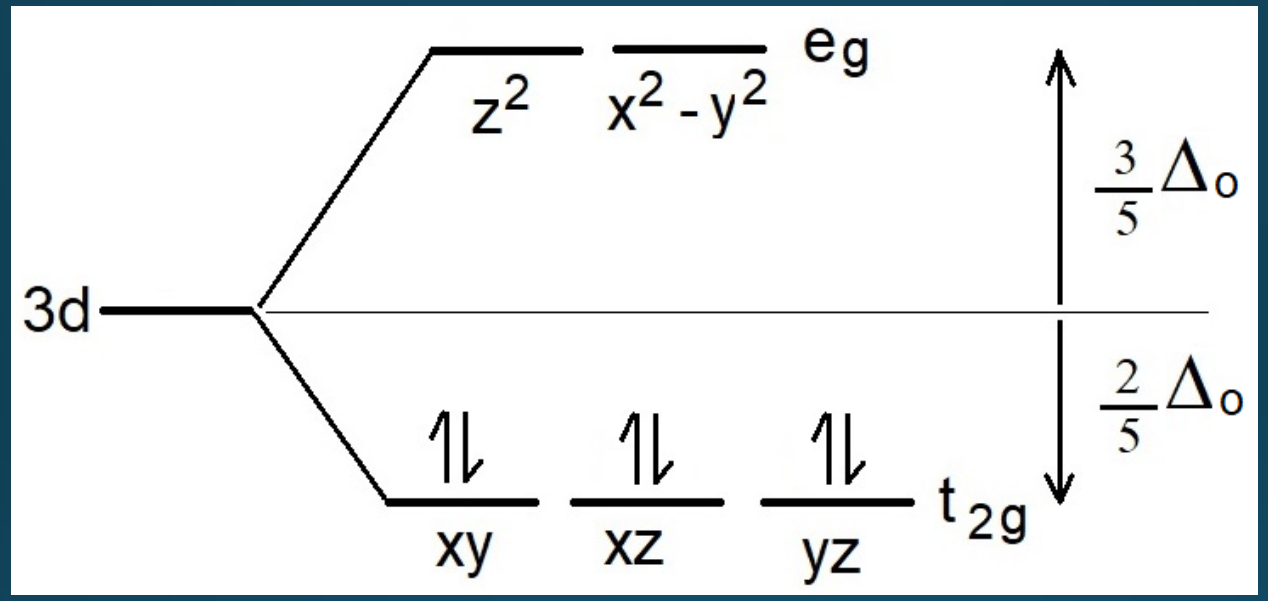
$d^7 = -(4/5)\,\Delta_o + 2P$

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

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

d^{10} = zero + 5P

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo forte

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

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

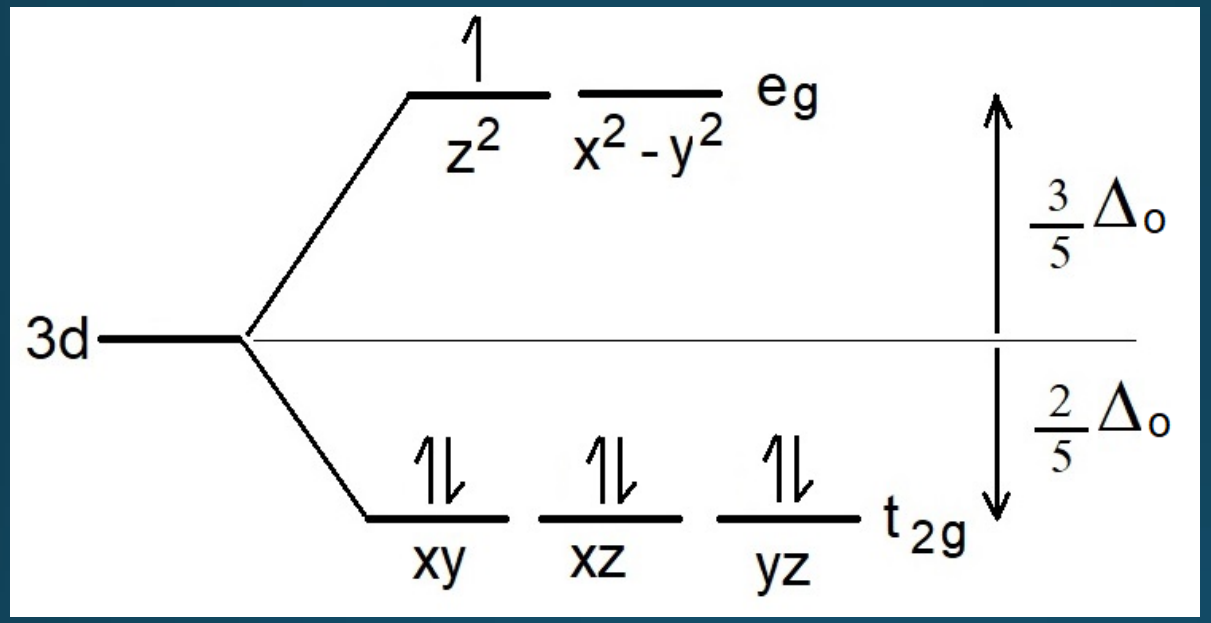
$d^3 = -3\times(2/5)\,\Delta_o = -(6/5)\,\Delta_o$

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

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

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

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 = 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} = zero + 5P

Campo forte

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

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

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

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

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

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

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

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

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

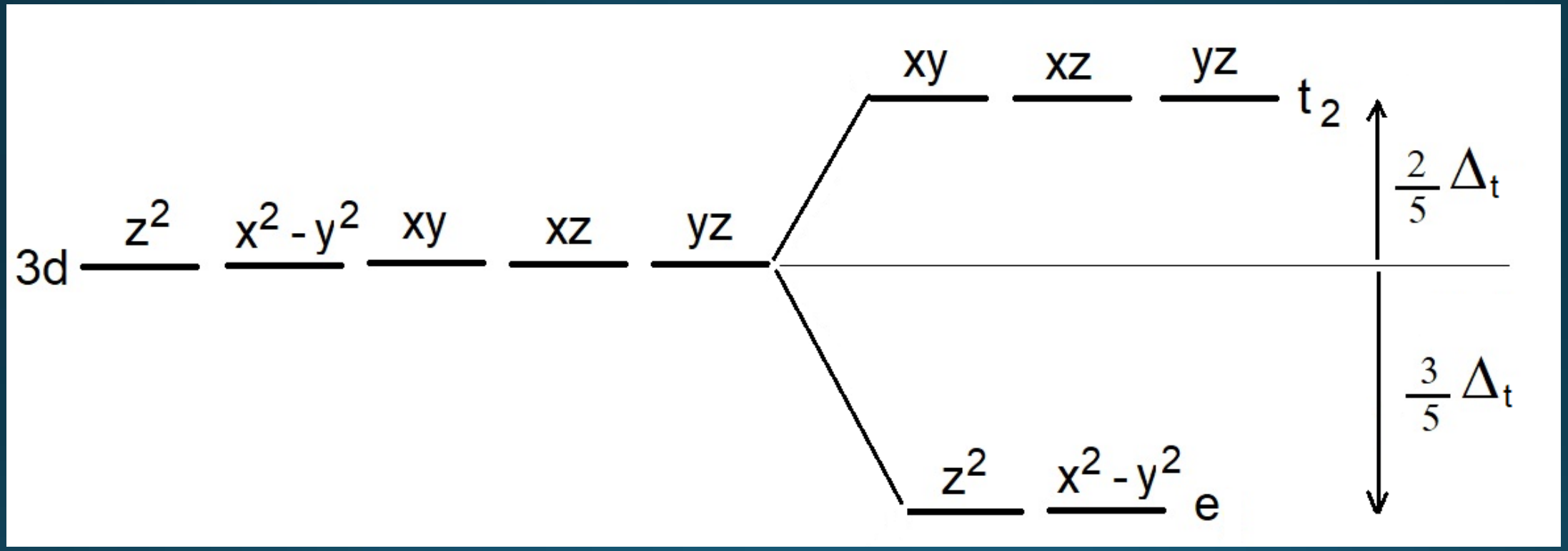
d^{10} = zero + 5P

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino

Considerando apenas os emparelhamentos que aparecem a mais em campo forte

Campo fraco	Campo forte
$d^1 = -(2/5)\,\Delta_o$	$d^1 = -(2/5)\,\Delta_o$
$d^2 = -(4/5)\,\Delta_o$	$d^2 = -(4/5)\,\Delta_o$
$d^3 = -(6/5)\,\Delta_o$	$d^3 = -(6/5)\,\Delta_o$
$d^4 = -(3/5)\,\Delta_o$	$d^4 = -(8/5)\,\Delta_o + P$
$d^5 = \text{zero}$	$d^5 = -(10/5)\,\Delta_o + 2P$
$d^6 = -(2/5)\,\Delta_o$	$d^6 = -(12/5)\,\Delta_o + 2P$
$d^7 = -(4/5)\,\Delta_o$	$d^7 = -(9/5)\,\Delta_o + P$
$d^8 = -(6/5)\,\Delta_o$	$d^8 = -(6/5)\,\Delta_o$
$d^9 = -(3/5)\,\Delta_o$	$d^9 = -(3/5)\,\Delta_o$
$d^{10} = \text{zero}$	$d^{10} = \text{zero}$

Geometria tetraédrica

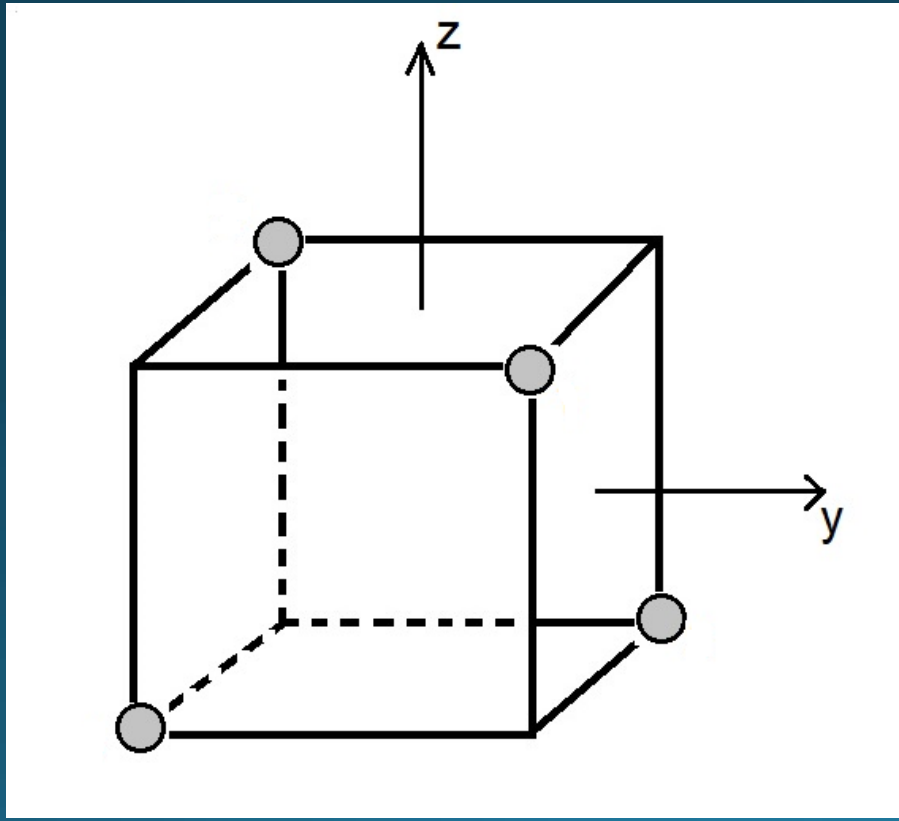


Δ_t = desdobramento tetraédrico = $(4/9)\Delta_o$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1		
T_2	3	0	-1	-1	1	(x,y,z)	(xy,xz,yz)

Geometria tetraédrica

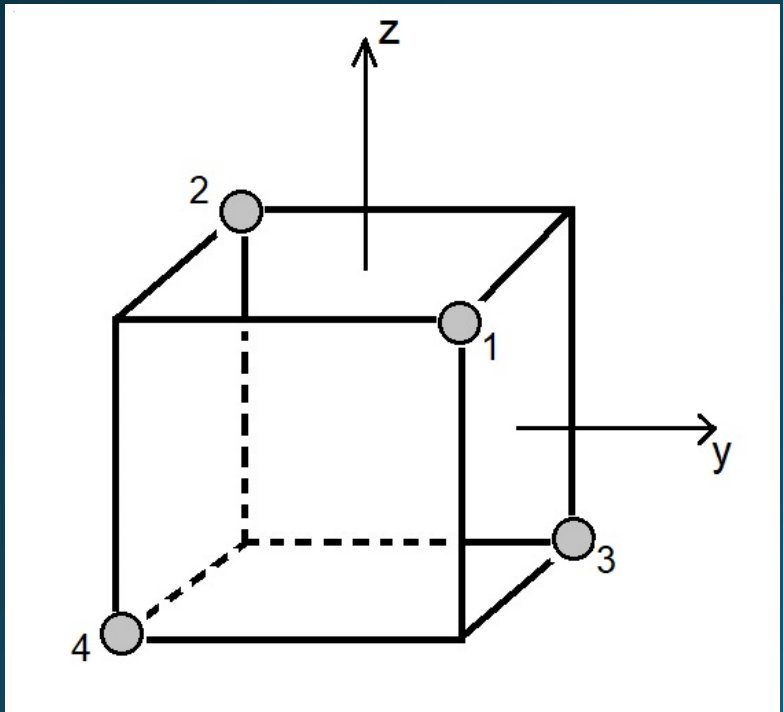
Os orbitais d não apontam diretamente para os ligantes, por isso sofrem menos repulsão dos ligantes, causando um menor desdobramento de energia.

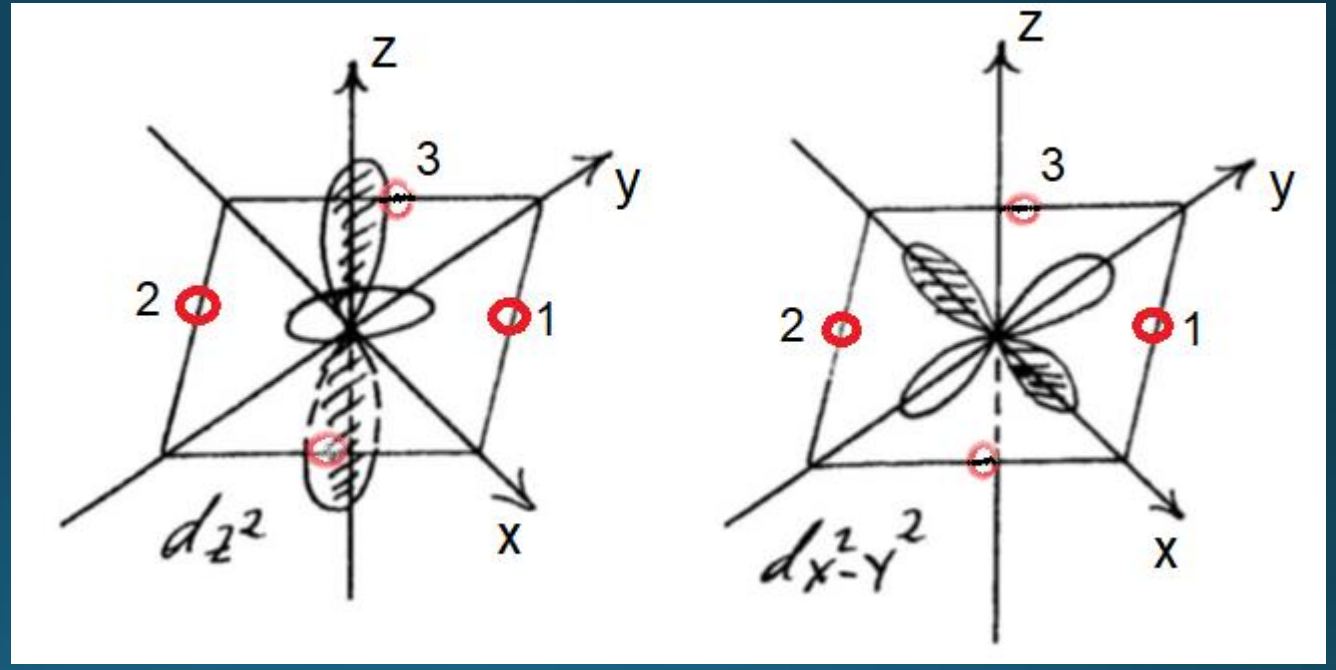


$$\Delta_t = (4/9)\Delta_o$$

Teoria do Campo Cristalino - TCC

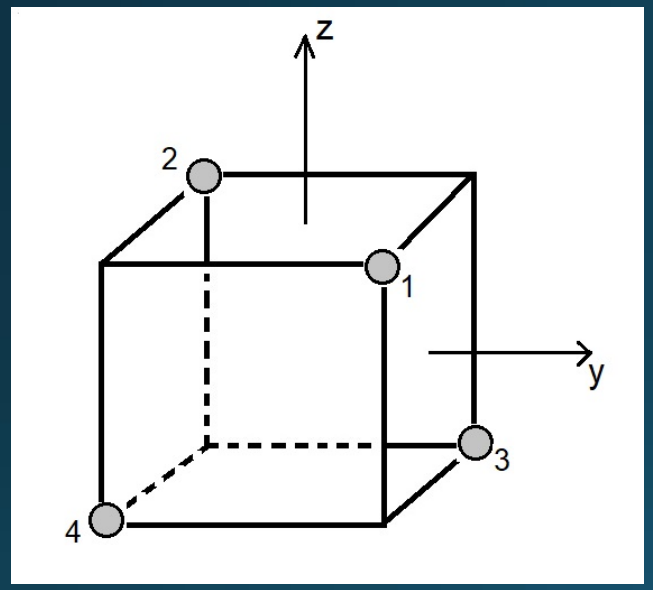
Geometria tetraédrica - T_d

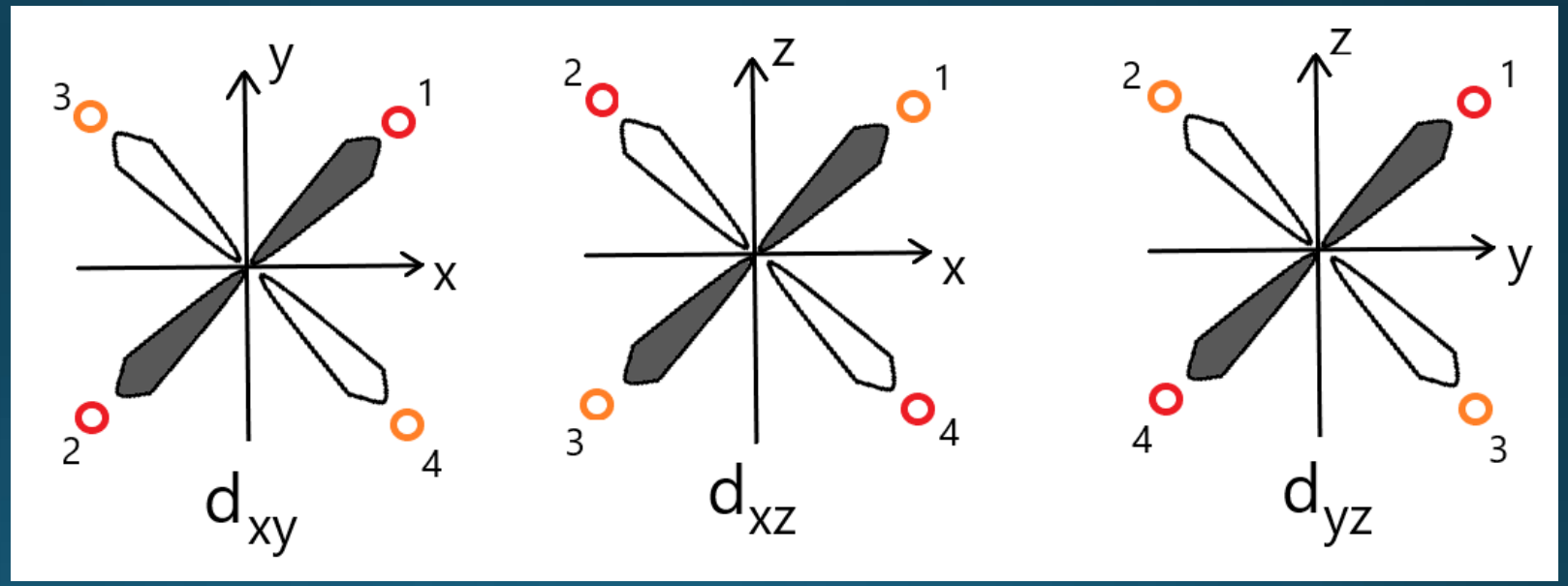




Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria tetraédrica - T_d





Fatores que afetam a magnitude de Δ

Estado de oxidação do metal

	Δ_o/cm^{-1}
$[Cr^{IV}F_6]^{2-}$	22.000
$[Cr^{III}F_6]^{3-}$	15.060
$[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	22.870
$[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+}$	10.200
$[Co^{IV}F_6]^{2-}$	20.300
$[Co^{III}F_6]^{3-}$	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, consequentemente, um maior Δ

Fatores que afetam a magnitude de Δ

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

$[Cr^{III}(OH_2)_6]^{3+}$	Mn	$[Fe^{III}(OH_2)_6]^{3+}$	$[Co^{III}(OH_2)_6]^{3+}$
17.400		14.300	20.700
$[Mo^{III}(OH_2)_6]^{3+}$	Tc	$[Ru^{III}(OH_2)_6]^{3+}$	$[Rh^{III}(OH_2)_6]^{3+}$
26.000		28.600	27.000

Fatores que afetam a magnitude de Δ

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

$[Mn^{II}(OH_2)_6]^{2+}$	$[Fe^{II}(OH_2)_6]^{2+}$	$[Co^{II}(OH_2)_6]^{2+}$	$[Ni^{II}(OH_2)_6]^{2+}$
8.500	10.400	9.200	8.500
Tc	$[Ru^{II}(OH_2)_6]^{2+}$	Rh	Pd
	19.800		

Fatores que afetam a magnitude de Δ

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

$[Cr^{IV}F_6]^{2-}$	$[Mn^{IV}F_6]^{2-}$	Fe	$[Co^{IV}F_6]^{2-}$
22.000	21.800		20.300
Mo	$[Tc^{IV}F_6]^{2-}$	Ru	$[Rh^{IV}F_6]^{2-}$
	28.400		20.500
W	$[Re^{IV}F_6]^{2-}$	Os	$[Ir^{IV}F_6]^{2-}$
	32.800		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}
$[V^{IV}Cl_6]^{2-}$	O_h	15.400
$[V^{IV}Cl_4]$	T_d	7.900
$[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+}$	O_h	10.200
$[Co^{II}(NH_3)_4]^{2+}$	T_d	5.900

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

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

Fatores que afetam a magnitude de Δ

Natureza dos ligantes

	Δ_o/cm^{-1}
$[Cr^{III}(CN)_6]^{3-}$	26.600
$[Cr^{III}(en)_3]^{3+}$	22.300
$[Cr^{III}(OH_2)_6]^{3+}$	17.400
$[Cr^{III}F_6]^{3-}$	15.060
$[Co^{III}(en)_3]^{3+}$	23.160
$[Co^{III}(NH_3)_6]^{2+}$	22.870
$[Co^{III}(OH_2)_6]^{3+}$	20.760
$[Co^{III}F_6]^{3+}$	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

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < ONO^-, OPCl_3 < N_3^- < F^-$

$< OS(CH_3)_2 < OC(NH_2)_2$, $OH^- <$ ox, malonato, O^{2-}

$< OH_2 < NCS^- <$ py $< NH_3 <$ en, $SO_3^{2-} <$ bipy $<$ phen

$< NO^{2-} < PPh_3 < CH_3^-, C_6H_5^- < CN^- < CO$

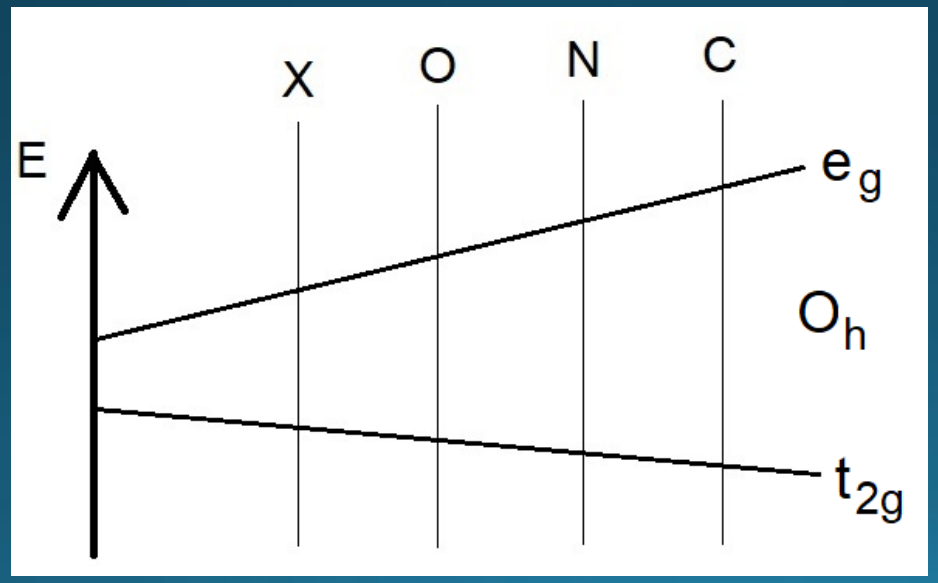
Campo forte

Fatores que afetam a magnitude de Δ

Série espectroquímica resumida

Campo fraco Campo forte

$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < OH_2 < NH_3 < en < CN^- < CO$



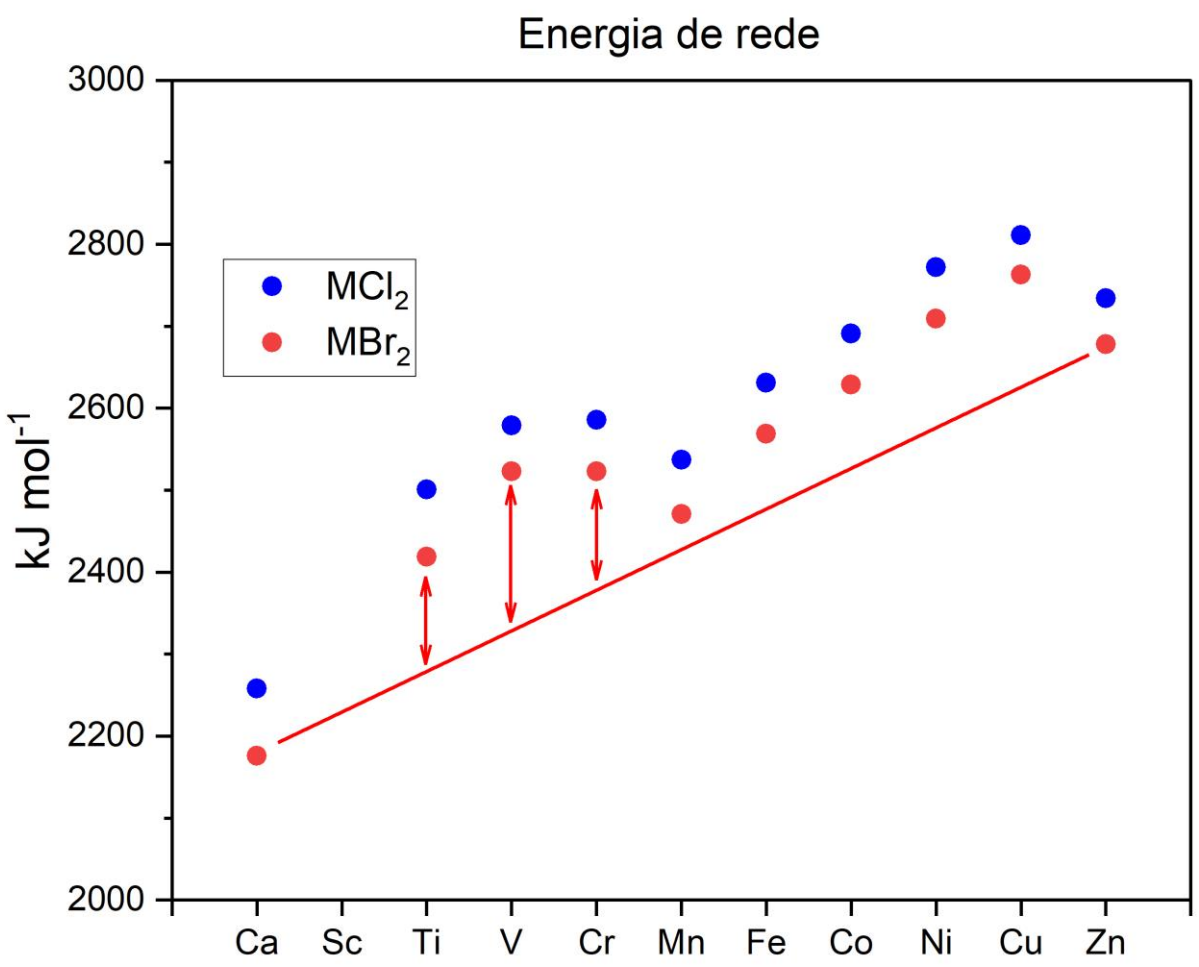
Estimando Δ_o(cm^{-1}) por tabelas

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

	Δ_o/cm^{-1} (exp.)	Δ_o/cm^{-1} (estimado)
$[Cr^{III}(CN)_6]^{3-}$	26.600	17,4 × 1,7 × 1000 = 29.580
$[Cr^{III}(en)_3]^{3+}$	22.300	17,4 × 1,28 × 1000 = 22.272
$[Cr^{III}(OH_2)_6]^{3+}$	17.400	17,4 × 1,00 × 1000 = 17.400
$[Cr^{III}F_6]^{3-}$	15.060	17,4 × 0,90 × 1000 = 15.660
$[Co^{III}(en)_3]^{3+}$	23.160	18,2 × 1,28 × 1000 = 23.296
$[Co^{III}(NH_3)_6]^{2+}$	22.870	18,2 × 1,25 × 1000 = 22.750
$[Co^{III}(OH_2)_6]^{3+}$	20.760	18,2 × 1,00 × 1000 = 18.200
$[Co^{III}F_6]^{3+}$	13.100	18,2 × 0,90 × 1000 = 16.380

Evidências experimentais da EECC

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



Campo fraco

d^0 = 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 = zero

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

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

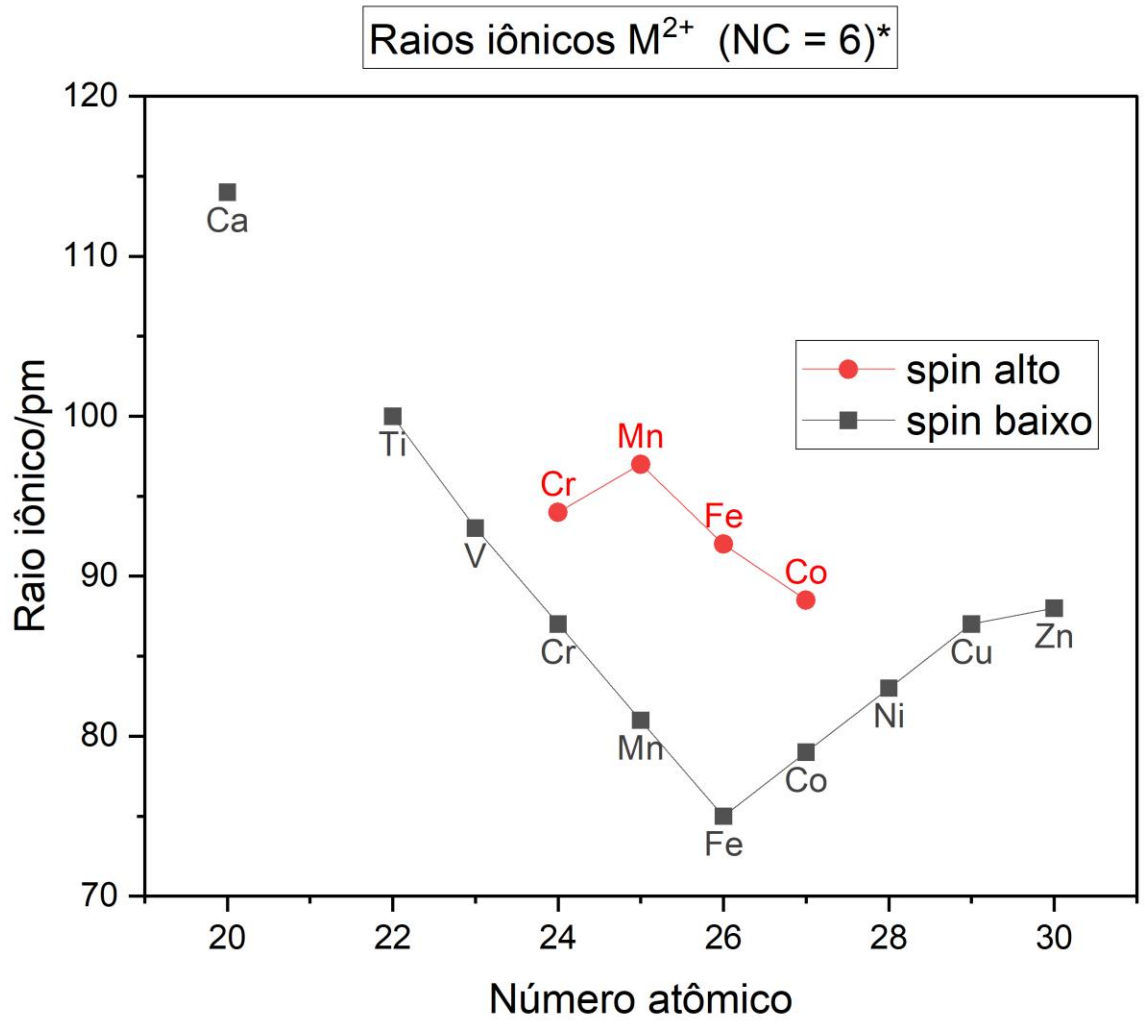
$d^8 = -(6/5)\,\Delta_o$

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

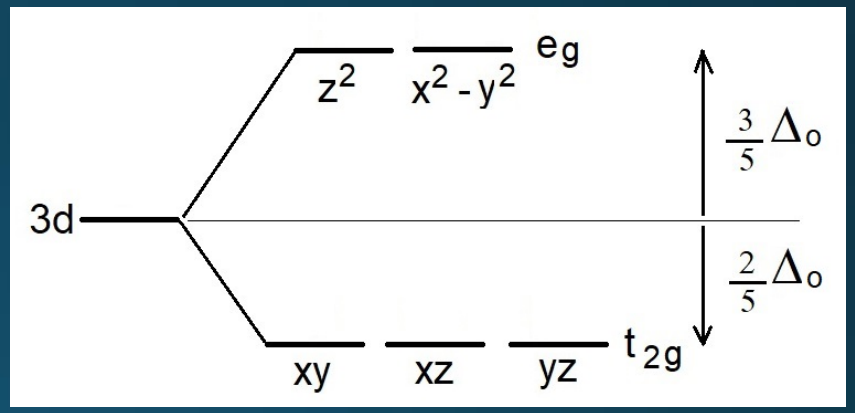
d^{10} = zero

Evidências experimentais da TCC

Raio iônico M^{2+}



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



Evidências experimentais da EECC

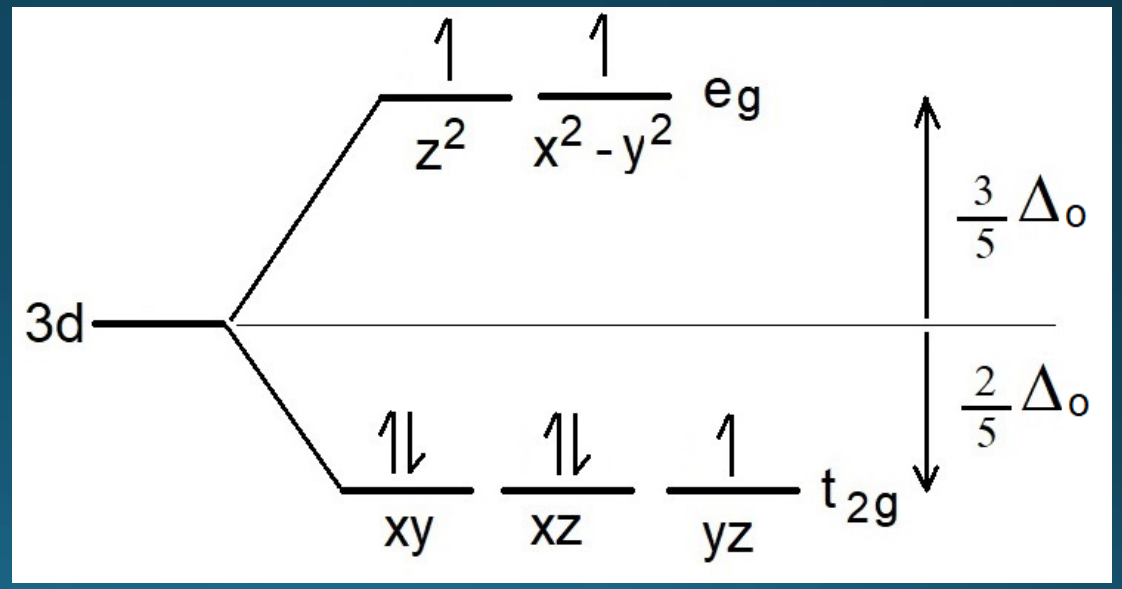
Facilidade de oxidação de complexos octaédricos

$$[Co^{II}L_6] \longrightarrow e^- + [Co^{III}L_6]$$
$$Co^{II}\ (d^7) \longrightarrow e^- + Co^{III}\ (d^6)$$

Potenciais de Redução

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

campo fraco



$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < ox < OH_2 < NH_3 < en < phen < CN^- < CO$

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

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

	Δ_o/cm^{-1} (estimado)
$[Co^{II}(OH_2)_6]^{2+}$	$9{,}0 \times 1{,}0 \times 1000 = 9.000$
$[Co^{II}(ox)_3]^{4-}$	$9{,}0 \times 0{,}99 \times 1000 = 8.910$
$[Co^{II}(en)_6]^{2+}$	$9{,}0 \times 1{,}28 \times 1000 = 11.520$
$[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+}$	$9{,}0 \times 1{,}25 \times 1000 = 11.250$
$[Co^{II}(CN)_6]^{4-}$	$9{,}0 \times 1{,}7 \times 1000 = 15.300$
$[Co^{III}(OH_2)_6]^{2+}$	$18{,}2 \times 1{,}0 \times 1000 = 18.200$
$[Co^{III}(ox)_3]^{4-}$	$18{,}2 \times 0{,}99 \times 1000 = 18.018$
$[Co^{III}(en)_6]^{2+}$	$18{,}2 \times 1{,}28 \times 1000 = 23.296$
$[Co^{III}(NH_3)_6]^{2+}$	$18{,}2 \times 1{,}25 \times 1000 = 22.750$
$[Co^{III}(CN)_6]^{4-}$	$18{,}2 \times 1{,}7 \times 1000 = 30.940$

Energia de emparelhamento

P/cm^{-1}

Co(II) = 20.800

Co(III) = 23.625

Co(III)	d^6	EECC
spin alto		$-(2/5)\,\Delta_o$
spin baixo		$-(12/5)\,\Delta_o + 2P$

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)

EESO = EECC (octaedro) – EECC (tetraedro)

$1\Delta_o = 10Dq$

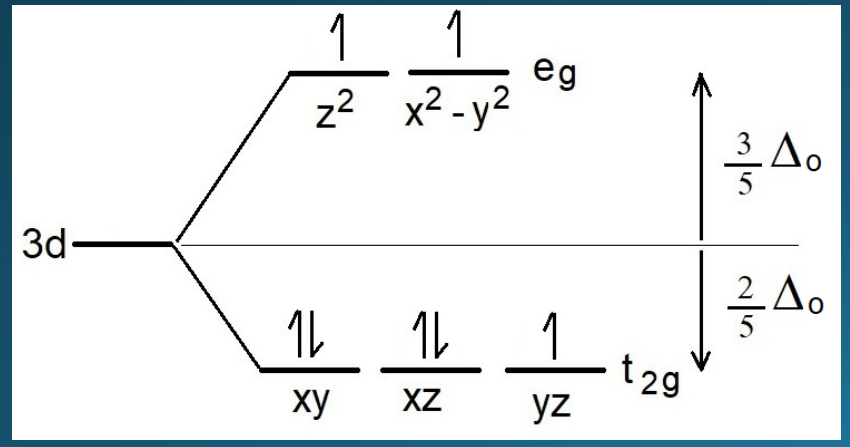
Exemplo para o caso d^7, campo fraco

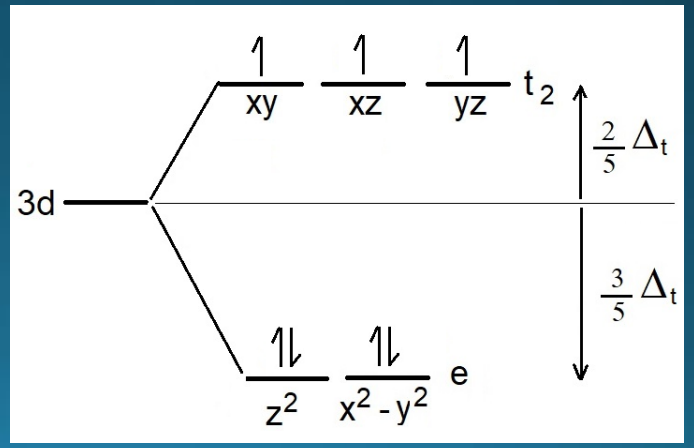
EECC (octaedro) = $-2\times(2/5)\Delta_o = -(4/5)\Delta_o + 2P$

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

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

O_h





T_d

Evidências experimentais da EECC

Octaedro × Tetraedro

Energia de estabilização do sítio octaédrico (EESO)

EESO = EECC (octaedro) – EECC (tetraedro)

$1\Delta_o = 10Dq$

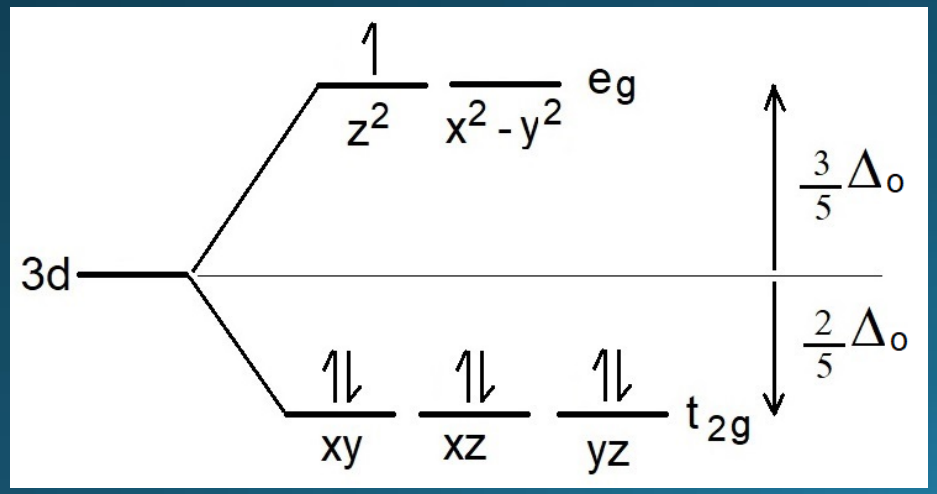
Exemplo para o caso d^7, campo forte

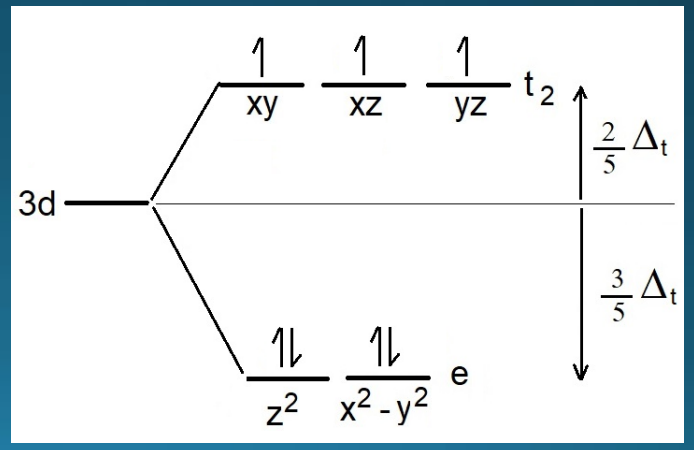
EECC (octaedro) = $-6\times(2/5)\Delta_o + (3/5)\Delta_o = -(9/5)\Delta_o + 3P$

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

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

O_h





T_d

Evidências experimentais da EECC

Octaedro × Tetraedro

Energia de estabilização do sítio octaédrico (EESO)

EESO = EECC (octaedro) – 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)

EESO = EECC (octaedro) – 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

Conclusões:

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 d^4 a d^7.

Por que $[MnCl_4]^{2-}$, $[CoBr_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ são tetraédricos e $[MnF_6]^{4-}$, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ 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 $[MnCl_4]^{2-}$

- 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.

Por que $[MnCl_4]^{2-}$, $[CoBr_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ são tetraédricos e $[MnF_6]^{4-}$, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ 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 $[CoBr_4]^{2-}$ e $[CoCl_4]^{2-}$

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

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

Por que $[MnCl_4]^{2-}$, $[CoBr_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ são tetraédricos e $[MnF_6]^{4-}$, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ 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 $[MnF_6]^{4-}$

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

Explicação:
O fluoreto, apesar de negativo, é menos volumoso, permitindo complexos octaédricos estáveis.

Por que $[MnCl_4]^{2-}$, $[CoBr_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ são tetraédricos e $[MnF_6]^{4-}$, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ 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 $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$

- 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 $[MnCl_4]^{2-}$, $[CoBr_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ são tetraédricos e $[MnF_6]^{4-}$, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ 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 $[Co(OH_2)_6]^{2+}$

- água fica no meio da série espectroquímica, mas atua, geralmente, como ligante de campo fraco
- Co^{2+} é d^7
- EESO = -2,67 Dq
- Então deveria ser octaédrico
- E também porque o octaedro tem mais ligantes.

Explicação:
Pela EESO, pelo maior número de ligantes do octaedro e pelo fato dos ligantes neutros menos volumosos permitirem complexos octaédricos estáveis.