

# Química Inorgânica Avançada (IQU-708)

## Química de Coordenação – Aula 2



Roberto B. Faria

[faria@iq.ufrj.br](mailto:faria@iq.ufrj.br)

[www.iq.ufrj.br/~faria](http://www.iq.ufrj.br/~faria)



Departamento de Química Inorgânica

12/12/2022

# EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino

$$\Delta_o = 10 Dq$$

Campo fraco

$$d^1 = -(2/5) \Delta_o = -4 Dq$$

$$d^2 = -(4/5) \Delta_o = -8 Dq$$

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

$$d^4 = -(3/5) \Delta_o = -6 Dq$$

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

$$d^6 = -(2/5) \Delta_o = -4 Dq$$

$$d^7 = -(4/5) \Delta_o = -8 Dq$$

$$d^8 = -(6/5) \Delta_o = -12 Dq$$

$$d^9 = -(3/5) \Delta_o = -6 Dq$$

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

Campo forte

$$d^1 = -(2/5) \Delta_o = -4 Dq$$

$$d^2 = -(4/5) \Delta_o = -8 Dq$$

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

$$d^4 = -(8/5) \Delta_o + P = -16 Dq + P$$

$$d^5 = -(10/5) \Delta_o + 2P = -20 Dq + 2P$$

$$d^6 = -(12/5) \Delta_o + 2P = -24 Dq + 2P$$

$$d^7 = -(9/5) \Delta_o + P = -18 Dq + P$$

$$d^8 = -(6/5) \Delta_o = -12 Dq$$

$$d^9 = -(3/5) \Delta_o = -6 Dq$$

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

# EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino

$$\Delta_o = 10 Dq$$

Campo fraco (Dq)

$$d^1 = -4$$

$$d^2 = -8$$

$$d^3 = -12$$

$$d^4 = -6$$

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

$$d^6 = -4$$

$$d^7 = -8$$

$$d^8 = -12$$

$$d^9 = -6$$

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

Campo forte (Dq)

$$d^1 = -4$$

$$d^2 = -8$$

$$d^3 = -12$$

$$d^4 = -16 + P$$

$$d^5 = -20 + 2P$$

$$d^6 = -24 + 2P$$

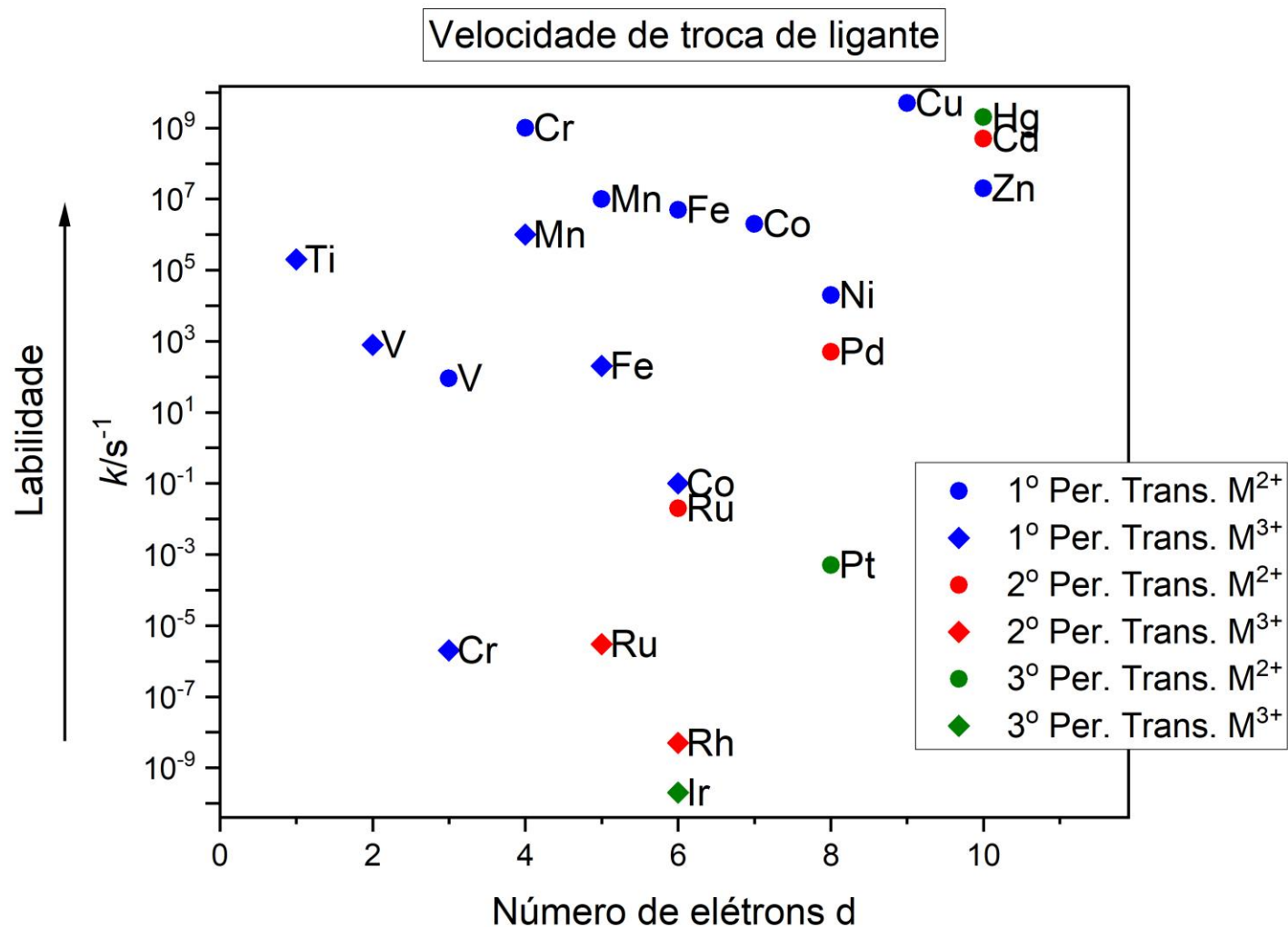
$$d^7 = -18 + P$$

$$d^8 = -12$$

$$d^9 = -6$$

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

# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Complexos mais inertes

1º Período de transição

$Cr^{3+}$   $d^3$  EECC = -12 Dq

$Co^{3+}$   $d^6$  EECC = -24 Dq (campo forte)

2º Período de transição (campo forte)

$Ru^{2+}$   $d^6$  EECC = -24 Dq

$Ru^{3+}$   $d^5$  EECC = -20 Dq

$Rh^{3+}$   $d^6$  EECC = -24 Dq

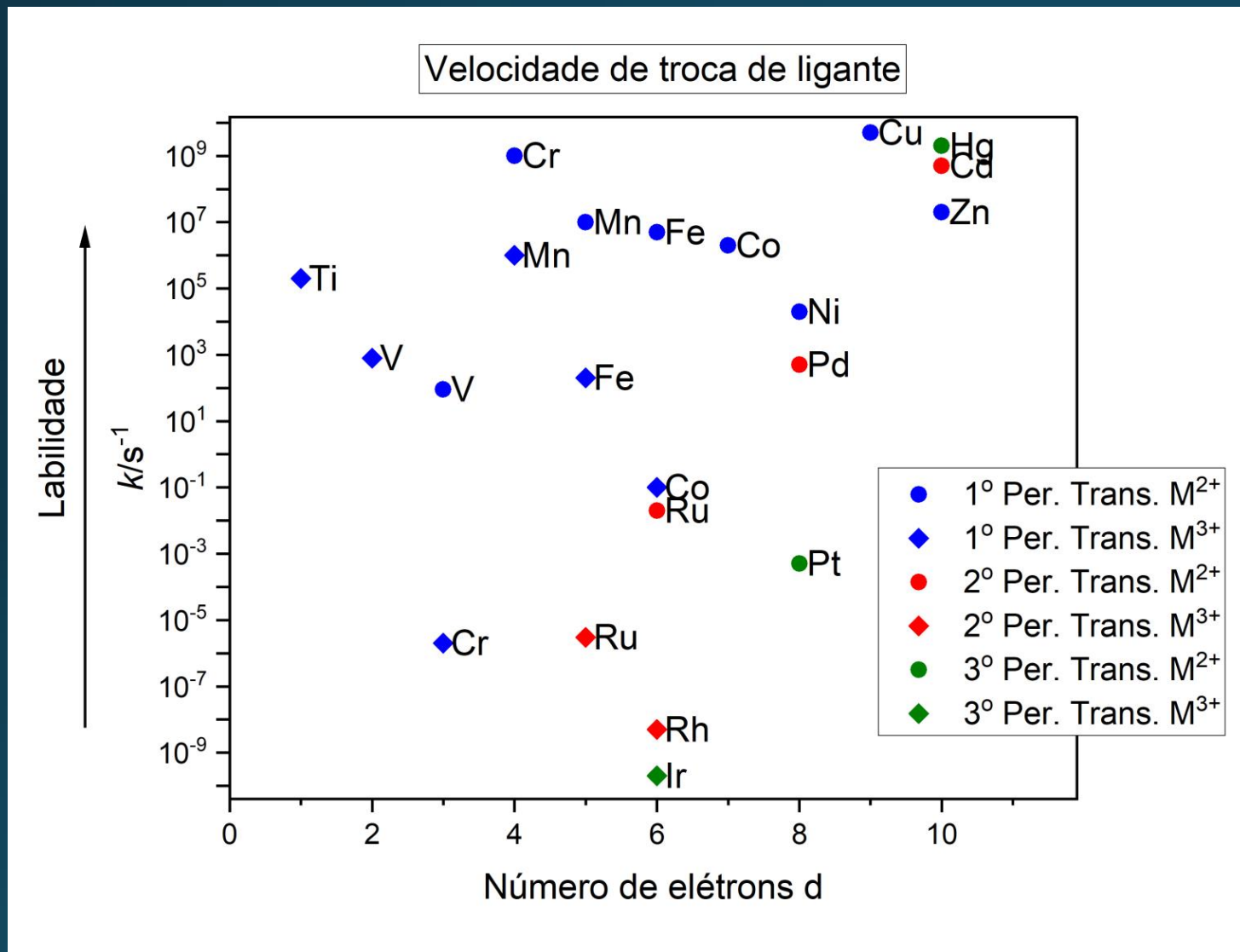
3º Período de transição (campo forte)

$Ir^{3+}$   $d^6$  EECC = -24 Dq

$Pt^{2+}$   $d^8$  EECC = -12 Dq

Pode-se concluir que uma elevada EECC contribui para a estabilidade (inércia) do complexo.

# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Sequência dos complexos inertes

1º Período de transição  $M^{2+}$   
 $Cu < Cr < Mn < Fe < Co < Ni < V$

1º Período de transição  $M^{3+}$   
 $Mn < Ti < V < Fe < Co < Cr$

# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Sequência dos complexos mais inertes

1º Período de transição  $M^{2+}$  (campo fraco)

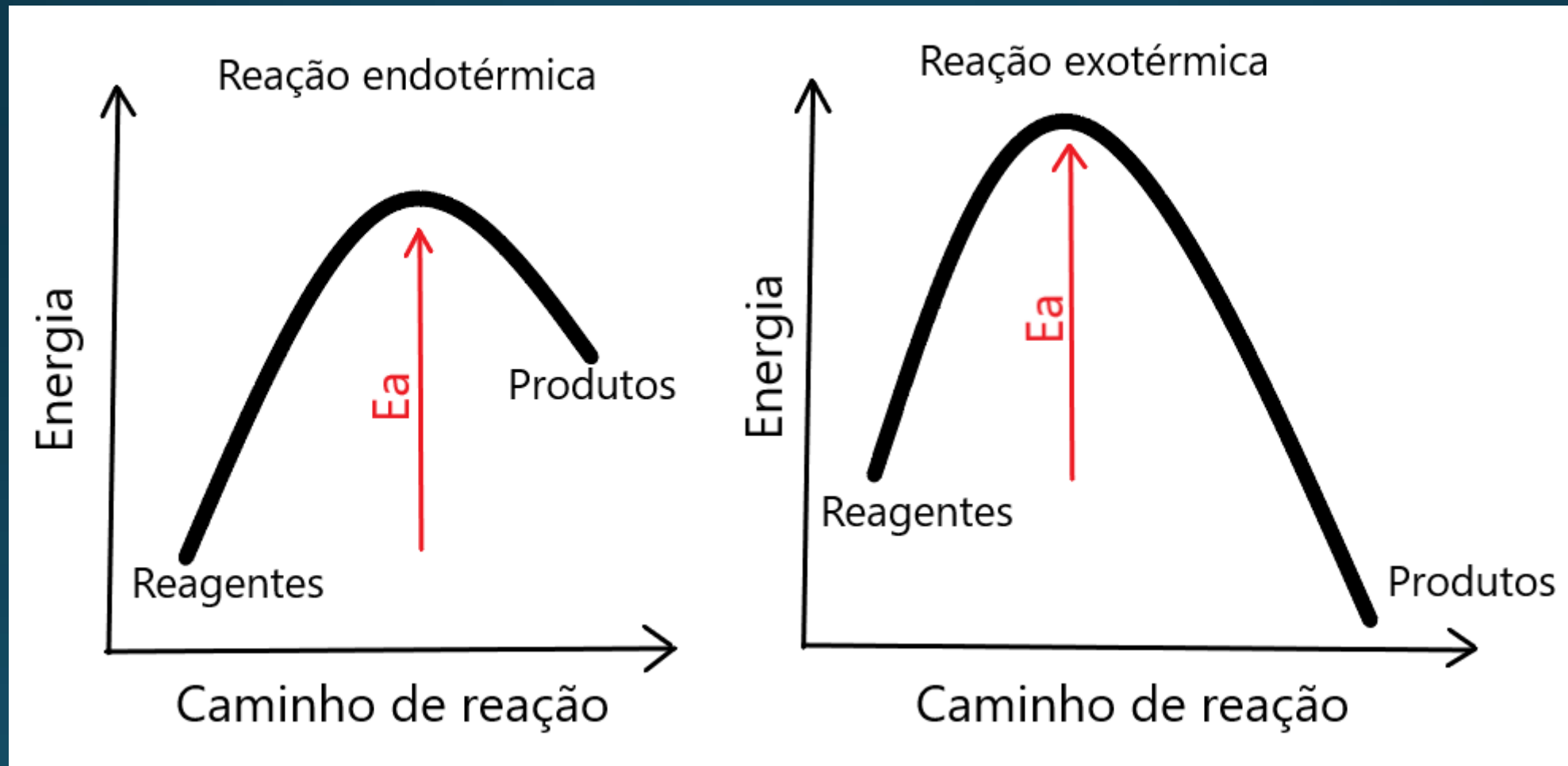
	Cu	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	V
	$d^9$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^3$
EECC	-6	-6	0	-4	-8	-12	-12

1º Período de transição  $M^{3+}$  (campo forte)

	Mn	Ti	V	Fe	Co	Cr
	$d^4$	$d^1$	$d^2$	$d^5$	$d^6$	$d^3$
EECC	-16	-4	-8	-20	-24	-12

Parece que a explicação das sequências não pode ser pela EECC.

# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Mecanismo dissociativo



Mecanismo associativo





# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Energia dos orbitais d, em diferentes geometrias (Dq)

	O <sub>h</sub>	BPT	PBQ	BPP
d(z <sup>2</sup> )	6	7,07	0,86	4,93
d(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	6	-0,82	9,14	2,82
d(xy)	-4	-0,82	-0,86	2,82
d(xz)	-4	-2,72	-4,57	-5,28
d(yz)	-4	-2,72	-4,57	-5,28

O<sub>h</sub> = octaedro (NC = 6)

BPT = bipirâmide trigonal (NC = 5)

PBQ = pirâmide de base quadrada (NC = 5)

BPP = bipirâmide pentagonal (NC = 7)

ET = Estado de transição

EACC = Energia de ativação =

$$= EECC_{\text{geometria ET}} - EECC_{\text{geometria inicial}}$$

Caso d<sup>1</sup>

O <sub>h</sub> → BPT	EECC <sub>inicial</sub> = -4	EECC <sub>ET</sub> = -2,72	EACC = 1,28
O <sub>h</sub> → PBQ	EECC <sub>inicial</sub> = -4	EECC <sub>ET</sub> = -4,57	EACC = -0,57
O <sub>h</sub> → BPP	EECC <sub>inicial</sub> = -4	EECC <sub>ET</sub> = -5,28	EACC = -1,28

# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Energia dos orbitais d, em diferentes geometrias (Dq)

	O <sub>h</sub>	BPT	PBQ	BPP
d(z <sup>2</sup> )	6	7,07	0,86	4,93
d(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	6	-0,82	9,14	2,82
d(xy)	-4	-0,82	-0,86	2,82
d(xz)	-4	-2,72	-4,57	-5,28
d(yz)	-4	-2,72	-4,57	-5,28

O<sub>h</sub> = octaedro (NC = 6)

BPT = bipirâmide trigonal (NC = 5)

PBQ = pirâmide de base quadrada (NC = 5)

BPP = bipirâmide pentagonal (NC = 7)

ET = Estado de transição

EACC = Energia de ativação =

$$= EECC_{\text{geometria ET}} - EECC_{\text{geometria inicial}}$$

Caso d<sup>2</sup>

O <sub>h</sub> → BPT	EECC <sub>inicial</sub> = -8	EECC <sub>ET</sub> = -5,44	EACC = 2,56
O <sub>h</sub> → PBQ	EECC <sub>inicial</sub> = -8	EECC <sub>ET</sub> = -9,14	EACC = -1,14
O <sub>h</sub> → BPP	EECC <sub>inicial</sub> = -8	EECC <sub>ET</sub> = -10,56	EACC = -2,56

# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Energia de ativação (EACC) – campo fraco

	BPT	PBQ	BPP
d <sup>1</sup>	1,28	-0,57	-1,28
d <sup>2</sup>	2,56	-1,14	-2,56
d <sup>3</sup>	5,74	2,00	4,26
d <sup>4</sup>	-1,08	-3,14	1,08
d <sup>5</sup>	0,0	0,0	0,0
d <sup>6</sup>	1,28	-0,57	-1,28
d <sup>7</sup>	2,56	-1,14	-2,56
d <sup>8</sup>	5,74	2,00	4,26
d <sup>9</sup>	-1,08	-3,14	1,08

O<sub>h</sub> = octaedro (NC = 6)

BPT = bipirâmide trigonal (NC = 5)

PBQ = pirâmide de base quadrada (NC = 5)

BPP = bipirâmide pentagonal (NC = 7)

ET = Estado de transição

EACC = Energia de ativação =

$$= EECC_{\text{geometria ET}} - EECC_{\text{geometria inicial}}$$

# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Por que os complexos octaédricos de  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ) são mais inertes que os de  $Cr^{2+}$  ( $d^4$ )?

Quais devem ser os mecanismos de troca de ligante para os complexos octaédricos de  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ) e  $Cr^{2+}$  ( $d^4$ )?

Energia de ativação (EACC) – campo fraco

	BPT	PBQ	BPP
$d^1$	1,28	-0,57	-1,28
$d^2$	2,56	-1,14	-2,56
$d^3$	5,74	2,00	4,26
$d^4$	-1,08	-3,14	1,08
$d^5$	0,0	0,0	0,0
$d^6$	1,28	-0,57	-1,28
$d^7$	2,56	-1,14	-2,56
$d^8$	5,74	2,00	4,26
$d^9$	-1,08	-3,14	1,08

$O_h$  = octaedro (NC = 6)

BPT = bipirâmide trigonal (NC = 5)

PBQ = pirâmide de base quadrada (NC = 5)

BPP = bipirâmide pentagonal (NC = 7)

ET = Estado de transição

EACC = Energia de ativação =

$$= EECC_{\text{geometria ET}} - EECC_{\text{geometria inicial}}$$

# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Por que os complexos octaédricos de  $Cr^{3+}$  ( $d^3$ ) são os mais inertes do primeiro período de transição?

Qual deve ser o mecanismo de troca de ligante para os complexos octaédricos de  $Cr^{3+}$  ( $d^3$ )?

Energia de ativação (EACC) – campo fraco

	BPT	PBQ	BPP
$d^1$	1,28	-0,57	-1,28
$d^2$	2,56	-1,14	-2,56
$d^3$	5,74	2,00	4,26
$d^4$	-1,08	-3,14	1,08
$d^5$	0,0	0,0	0,0
$d^6$	1,28	-0,57	-1,28
$d^7$	2,56	-1,14	-2,56
$d^8$	5,74	2,00	4,26
$d^9$	-1,08	-3,14	1,08

$O_h$  = octaedro (NC = 6)

BPT = bipirâmide trigonal (NC = 5)

PBQ = pirâmide de base quadrada (NC = 5)

BPP = bipirâmide pentagonal (NC = 7)

ET = Estado de transição

EACC = Energia de ativação =

$$= EECC_{\text{geometria ET}} - EECC_{\text{geometria inicial}}$$

# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Sequência dos complexos mais inertes

1º Período de transição  $M^{2+}$  (campo fraco)

	Cu	<	Cr	<	Mn	<	Fe	<	Co	<	Ni	<	V
	d <sup>9</sup>		d <sup>4</sup>		d <sup>5</sup>		d <sup>6</sup>		d <sup>7</sup>		d <sup>8</sup>		d <sup>3</sup>
EECC	-6		-6		0		-4		-8		-12		-12
EACC (PBQ)	-3,14		-3,14		0,0		-0,57		-1,14		2,00		2,00

Note que:

- Quanto menor a EECC, mais inerte
- Quanto maior a EACC, mais inerte

A EACC (PBQ) explica as extremidades desta sequência, sendo um argumento um pouco melhor do que a EECC de cada complexo.

# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Energia de ativação (EACC) – campo forte

	BPT	PBQ	BPP
d <sup>1</sup>	1,28	-0,57	-1,28
d <sup>2</sup>	2,56	-1,14	-2,56
d <sup>3</sup>	5,74	2,00	4,26
d <sup>4</sup>	7,02	1,43	2,98
d <sup>5</sup>	8,30	0,86	1,70
d <sup>6</sup>	11,48	4,00	8,52
d <sup>7</sup>	4,66	-1,14	5,34
d <sup>8</sup>	5,74	2,00	4,26
d <sup>9</sup>	-1,08	-3,14	1,08

O<sub>h</sub> = octaedro (NC = 6)

BPT = bipirâmide trigonal (NC = 5)

PBQ = pirâmide de base quadrada (NC = 5)

BPP = bipirâmide pentagonal (NC = 7)

ET = Estado de transição

EACC = Energia de ativação =

$$= EECC_{\text{geometria ET}} - EECC_{\text{geometria inicial}}$$

# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Por que os complexos de  $Rh^{3+}$  ( $d^6$ ) e  $Ir^{3+}$  ( $d^6$ ) são muito inertes?

Qual deve ser o mecanismo de troca de ligante para os complexos octaédricos de  $Rh^{3+}$  ( $d^6$ ) e  $Ir^{3+}$  ( $d^6$ ) ?

Energia de ativação (EACC) – campo forte

	BPT	PBQ	BPP
$d^1$	1,28	-0,57	-1,28
$d^2$	2,56	-1,14	-2,56
$d^3$	5,74	2,00	4,26
$d^4$	7,02	1,43	2,98
$d^5$	8,30	0,86	1,70
$d^6$	11,48	4,00	8,52
$d^7$	4,66	-1,14	5,34
$d^8$	5,74	2,00	4,26
$d^9$	-1,08	-3,14	1,08

$O_h$  = octaedro (NC = 6)

BPT = bipirâmide trigonal (NC = 5)

PBQ = pirâmide de base quadrada (NC = 5)

BPP = bipirâmide pentagonal (NC = 7)

ET = Estado de transição

EACC = Energia de ativação =

$$= EECC_{\text{geometria ET}} - EECC_{\text{geometria inicial}}$$



# Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Sequência dos complexos mais inertes

1º Período de transição  $M^{3+}$  (campo forte)

	Mn	<	Ti	<	V	<	Fe	<	Co	<	Cr
	d <sup>4</sup>		d <sup>1</sup>		d <sup>2</sup>		d <sup>5</sup>		d <sup>6</sup>		d <sup>3</sup>
EECC	-16		-4		-8		-20		-24		-12
EACC (PBO)	1,43		-0,57		-1,14		0,86		4,00		2,00

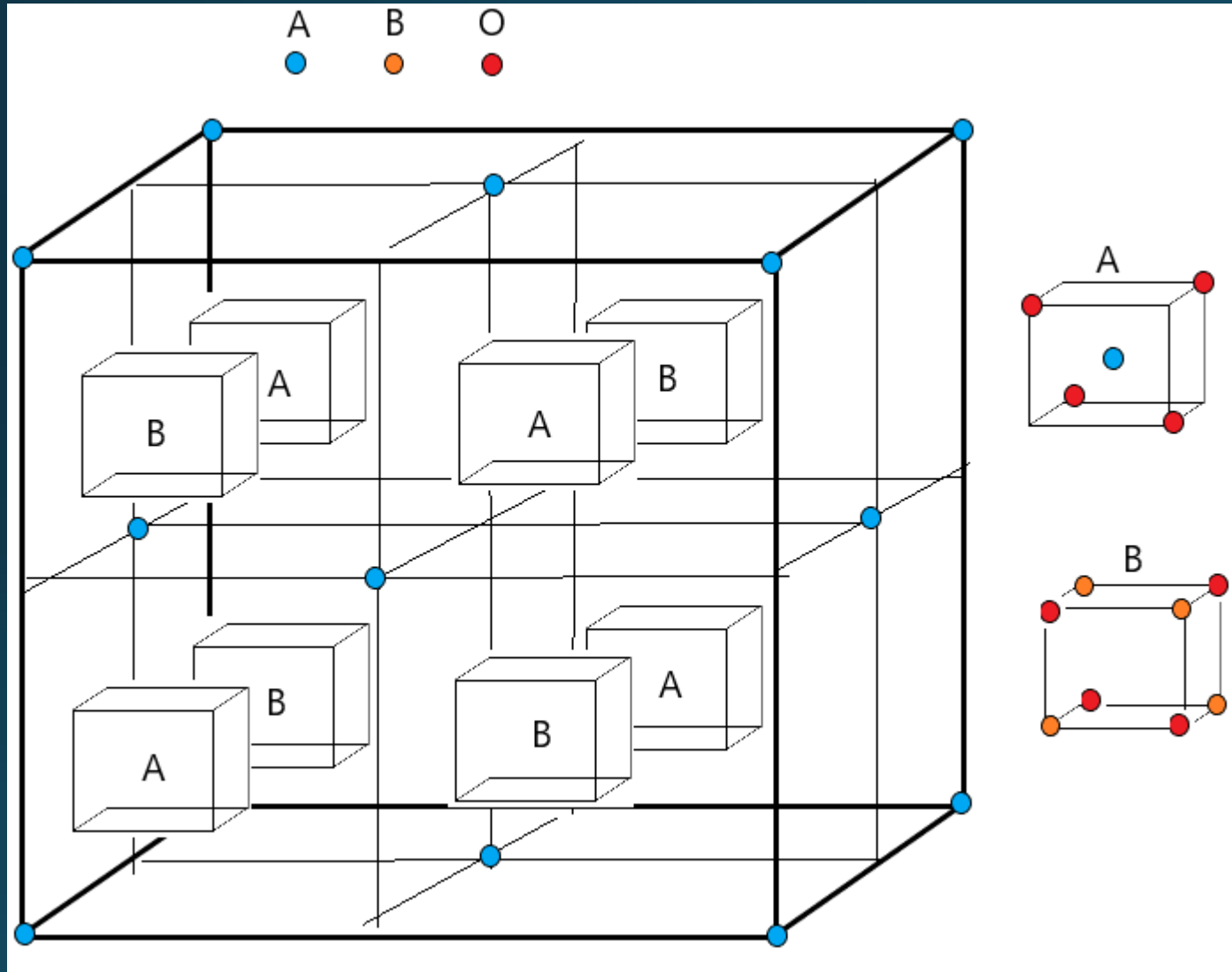
Nem a EECC de cada complexo, e nem a EACC(PBO) conseguem explicar consistentemente esta sequência.

Note que:

- Quanto menor a EECC, mais inerte
- Quanto maior a EACC, mais inerte

# Evidências experimentais da EECC

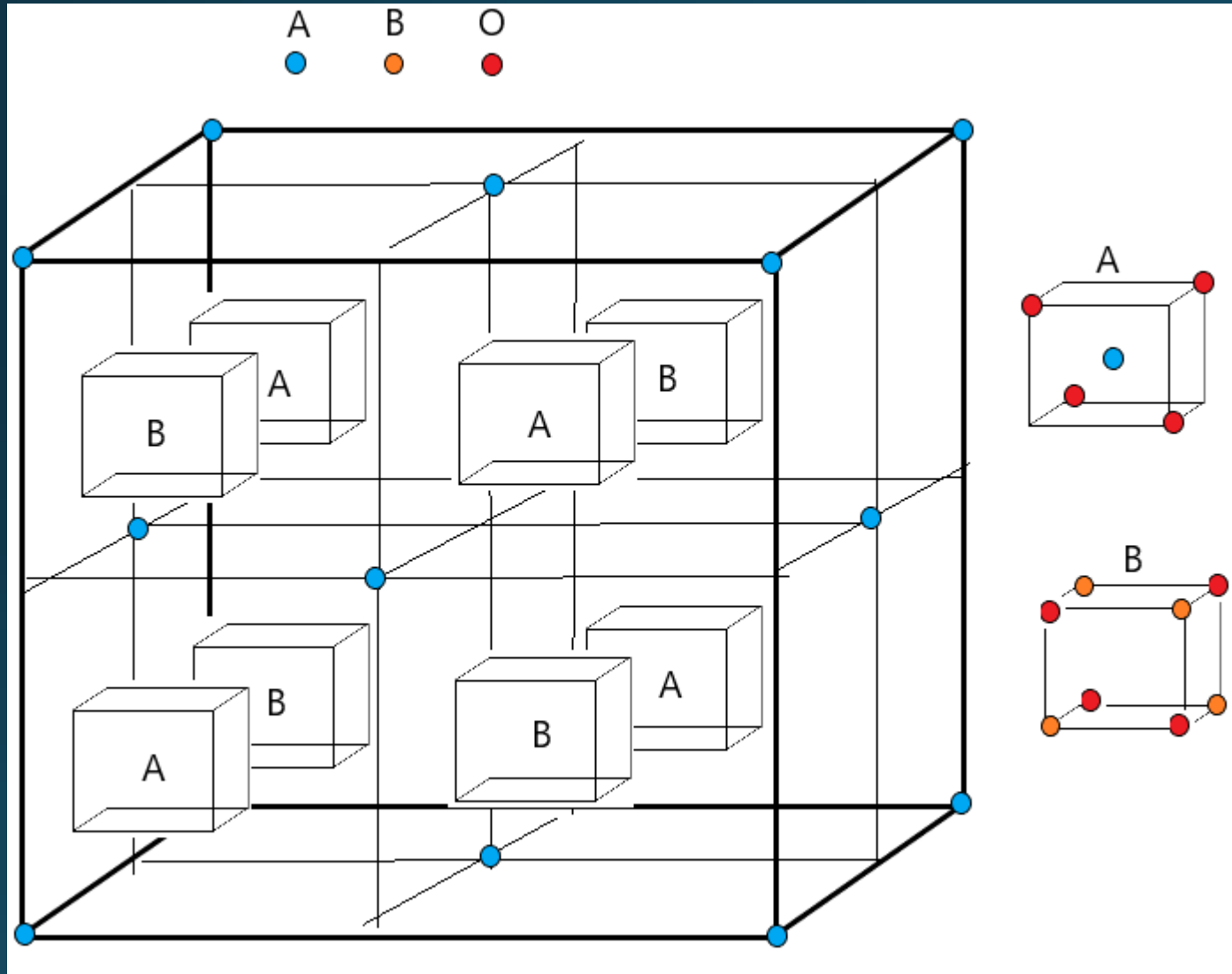
## Espinélios



$MgAl_2O_4$  é o mineral espinélio (normal)

# Evidências experimentais da EECC

## Espinélios



$$6A \text{ no centro das faces} = (6/2)A = 3A$$

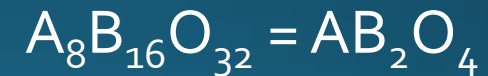
$$8A \text{ nos vértices} = 8(1/8)A = 1A$$

$$4A \text{ nos cubos A} = 4A$$

$$\text{Total} = 8A$$

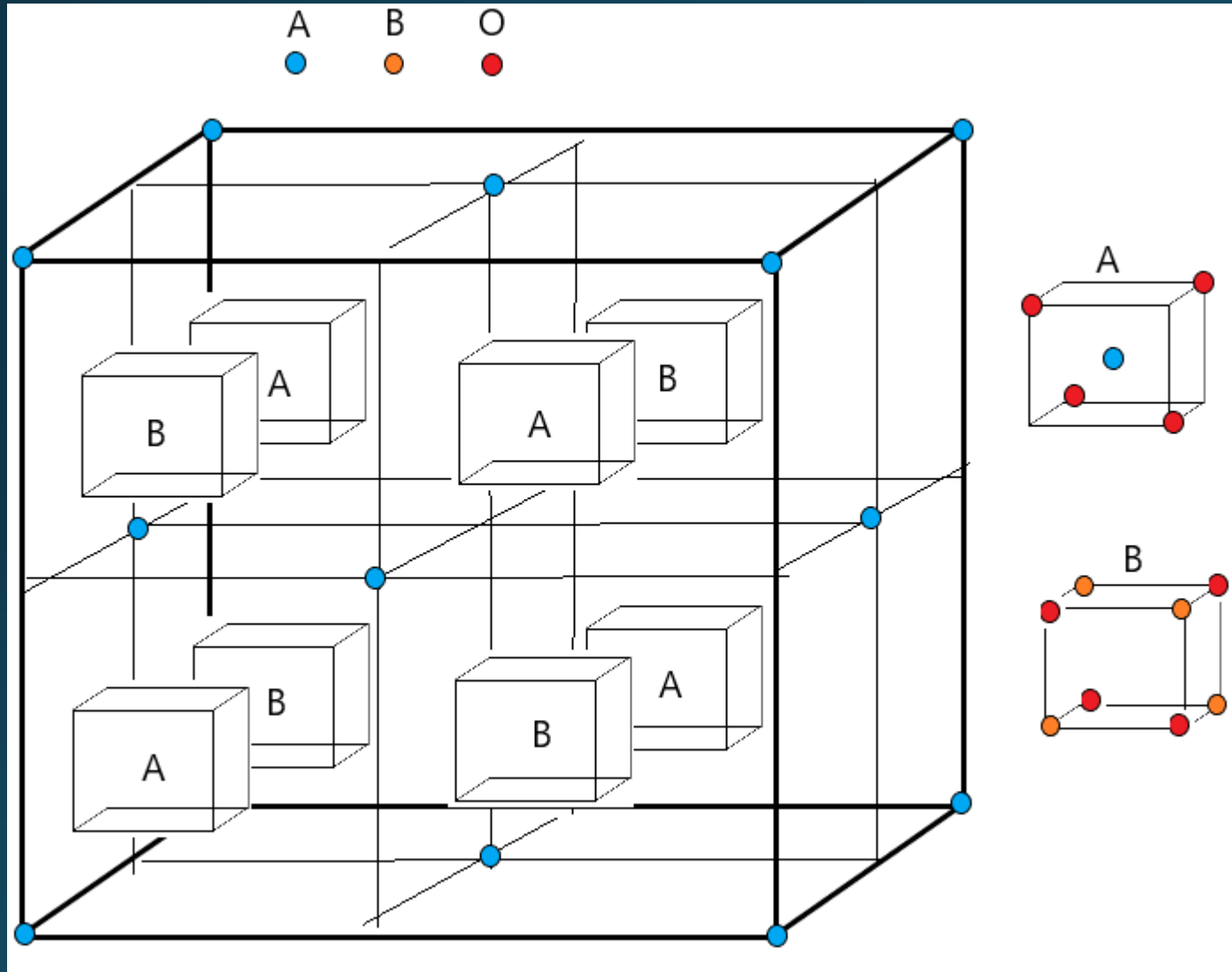
$$(4B \text{ por cubo B}) \times 4 = 16 B$$

$$(4O \text{ por cubo}) \times 8 = 32 O$$



# Evidências experimentais da EECC

## Espinélios



A encontra-se num ambiente tetraédrico formado por 4 oxigênios

B encontra-se num centro octaédrico formado por 6 oxigênios



# Evidências experimentais da EECC

## Espinélios

Por que o  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  é um espinélio invertido?

Considera-se o íon  $\text{O}^{2-}$  como um ligante de campo fraco.

$\text{Ni}^{2+} d^8$  EESO = -8,45 Dq (grande preferência pelo sítio octaédrico)

$\text{Fe}^{3+} d^5$  EESO = 0,0 Dq ( não tem preferência)

Como o  $\text{Ni}^{2+}$  tem grande preferência pelo sítio octaédrico, ao invés de formar



o  $\text{Ni}^{2+}$  invade o sítio octaédrico e expulsa metade dos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  formando



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

# Evidências experimentais da EECC

## Espinélios

Por que a magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é um espinélio invertido?

A magnetita é, na verdade  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ .

$\text{Fe}^{2+} d^6$  EESO = -1,33 Dq (pequena preferência pelo sítio octaédrico)

$\text{Fe}^{3+} d^5$  EESO = 0,0 Dq ( não tem preferência)

Como o  $\text{Fe}^{2+}$  tem preferência (embora pequena) pelo sítio octaédrico, ao invés de formar



o  $\text{Fe}^{2+}$  invade o sítio octaédrico e expulsa metade dos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  formando



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

# Evidências experimentais da EECC

## Espinélios

Por que o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é um espinélio normal?

O  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é, na verdade  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ .

$\text{Mn}^{2+}$   $d^5$  EESO = 0,0 Dq (não tem preferência)

$\text{Mn}^{3+}$   $d^4$  EESO = -4,22 Dq (preferência pelo sítio octaédrico)

Como o  $\text{Mn}^{3+}$  tem preferência pelo sítio octaédrico, ele forma



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

# Evidências experimentais da EEOC

## Espinélios

Por que o  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  é um espinélio normal?

$\text{Mn}^{2+}$   $d^5$  EESO = 0,0 Dq (não tem preferência)

$\text{Fe}^{3+}$   $d^5$  EESO = 0,0 Dq (não tem preferência)

Íons +2 são mais estáveis quando tetracoordenados e íons +3 são mais estáveis quando hexacoordenados.

$(\text{Mn}^{\text{II}})_t[\text{Fe}_2^{\text{III}}]_o\text{O}_4$  Espinélio normal

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



# Espinélios

- Além dos compostos do tipo  $A^{II}B_2^{III}O_4$ , também podem possuir estrutura de espinélio compostos do tipo



- O metal  $A^{II}$  pode ser um cátion com raio iônico (NC = 6) entre 65 e 95 pm.

Mg

(Ca) - - - - Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

Cd - - - Sn

(Hg)

Ca e Hg, que possuem raios grandes, 100 e 102 pm, respectivamente, não formam espinélios com  $O^{2-}$ , só com os ânions maiores.

- O metal  $B^{III}$  pode ser um cátion com raio iônico (NC = 6) entre 60 e 70 pm, e também o  $Al^{3+}$  (raio = 53 pm).

Al

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, - - - - Ga

Rh

(In)

$In^{3+}$  (r = 80 pm), só forma espinélio com  $S^{2-}$

Os ânions podem ser:

$O^{2-}$

$S^{2-}$

$Se^{2-}$

$Te^{2-}$