

Métodos Espectroscópicos em Química Inorgânica (IQG-475)

Aula de revisão



Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria



Departamento de Química Inorgânica

11/05/2022

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)

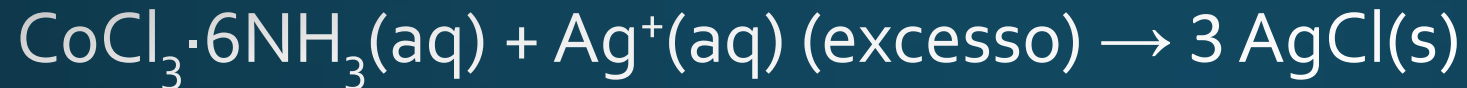
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (verde)

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

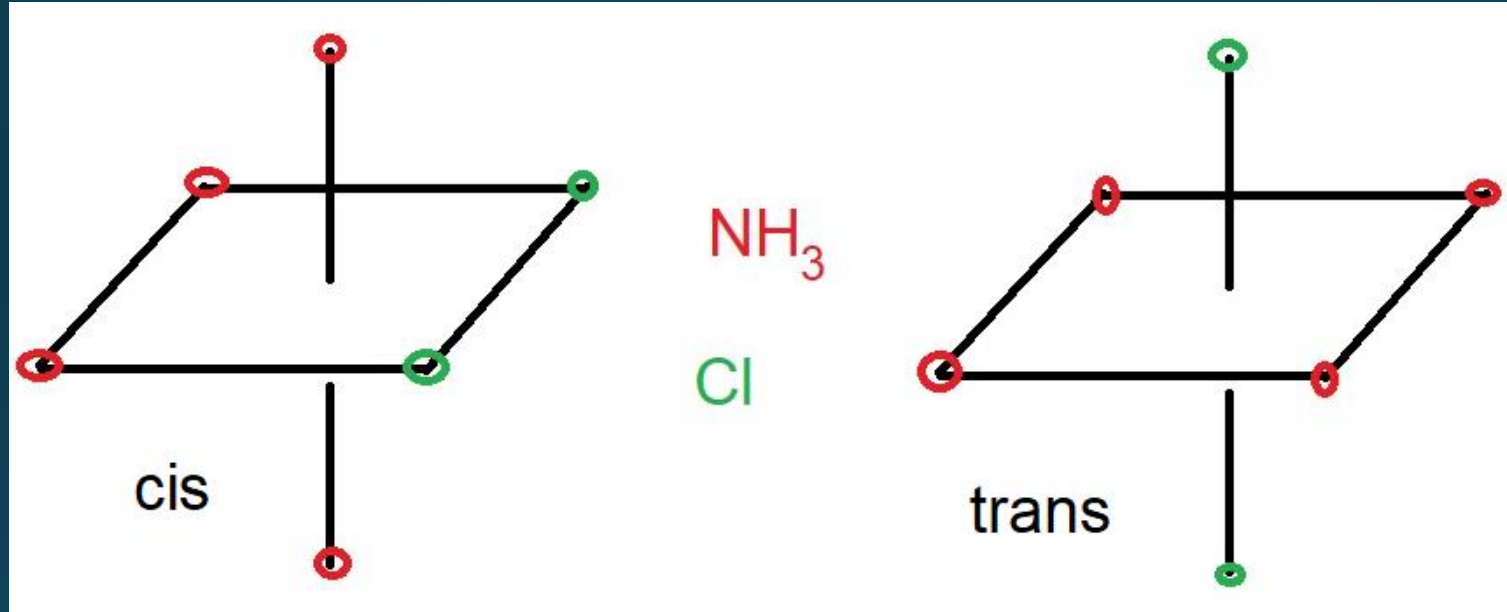
Para explicar esses fatos, Alfred Werner (Prêmio Nobel de Química de 1913) propôs, em 1893, os conceitos de *esfera de coordenação* e de *número de coordenação* (NC) e uma nova forma de escrever as fórmulas.*



*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

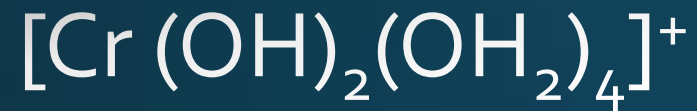


cis-[CoCl₂(NH₃)₄]Cl (violeta-azulado)

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

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.

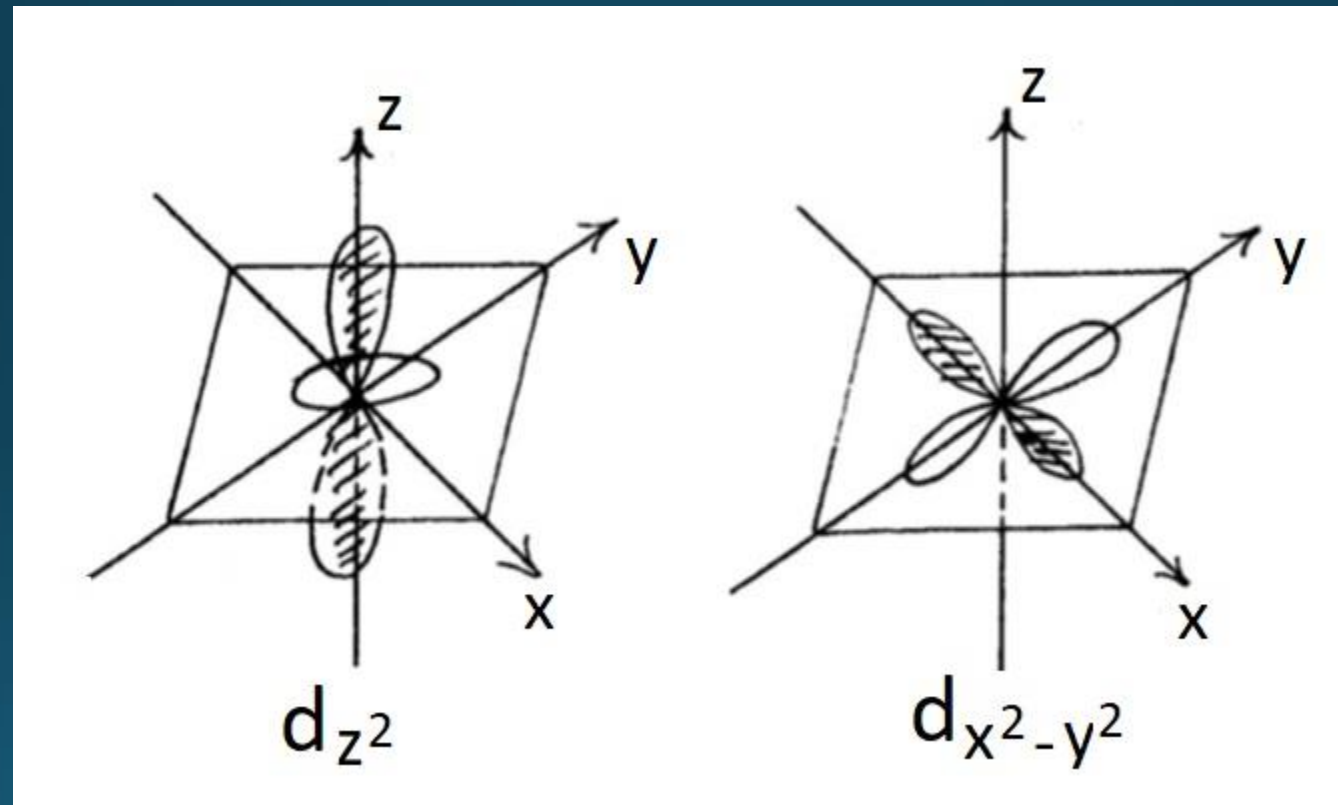
$[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$ tetra-aquadi-hidroxidocromo(III)
tetra-aquadi-hidroxidocromo(1+)

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

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

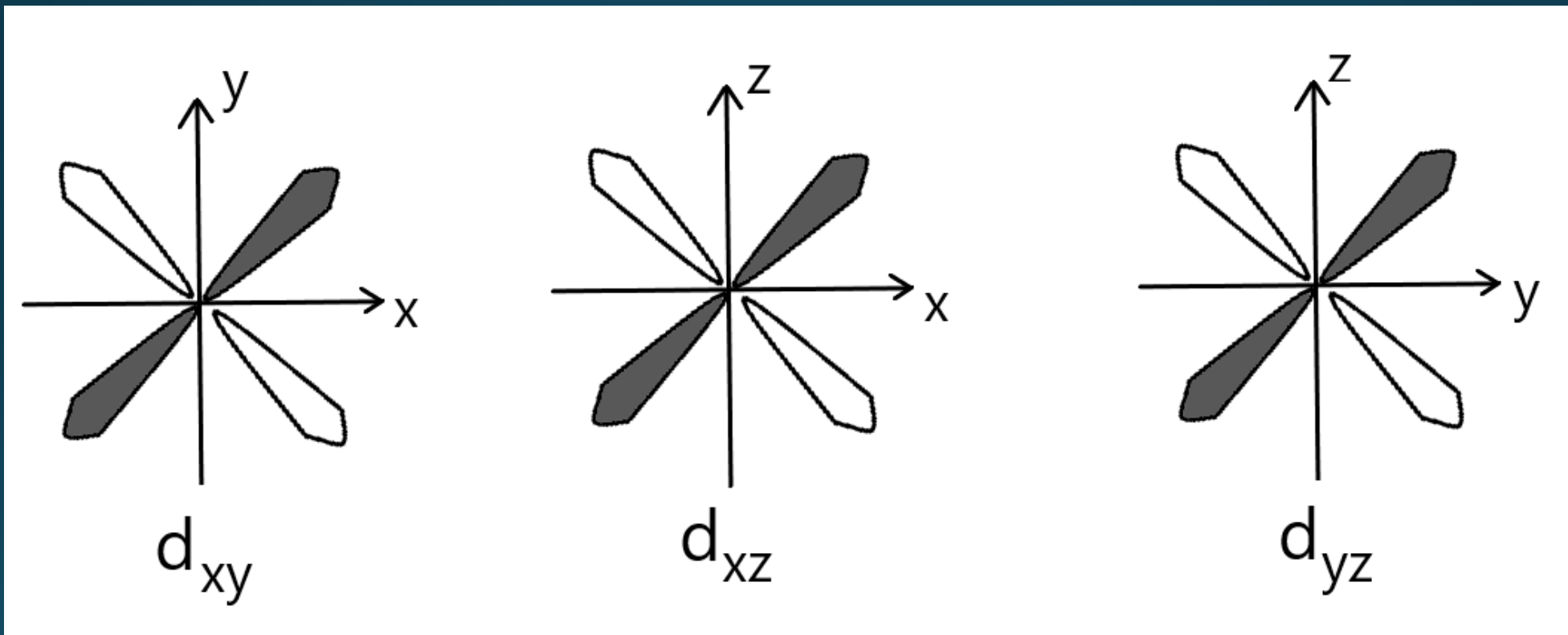
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



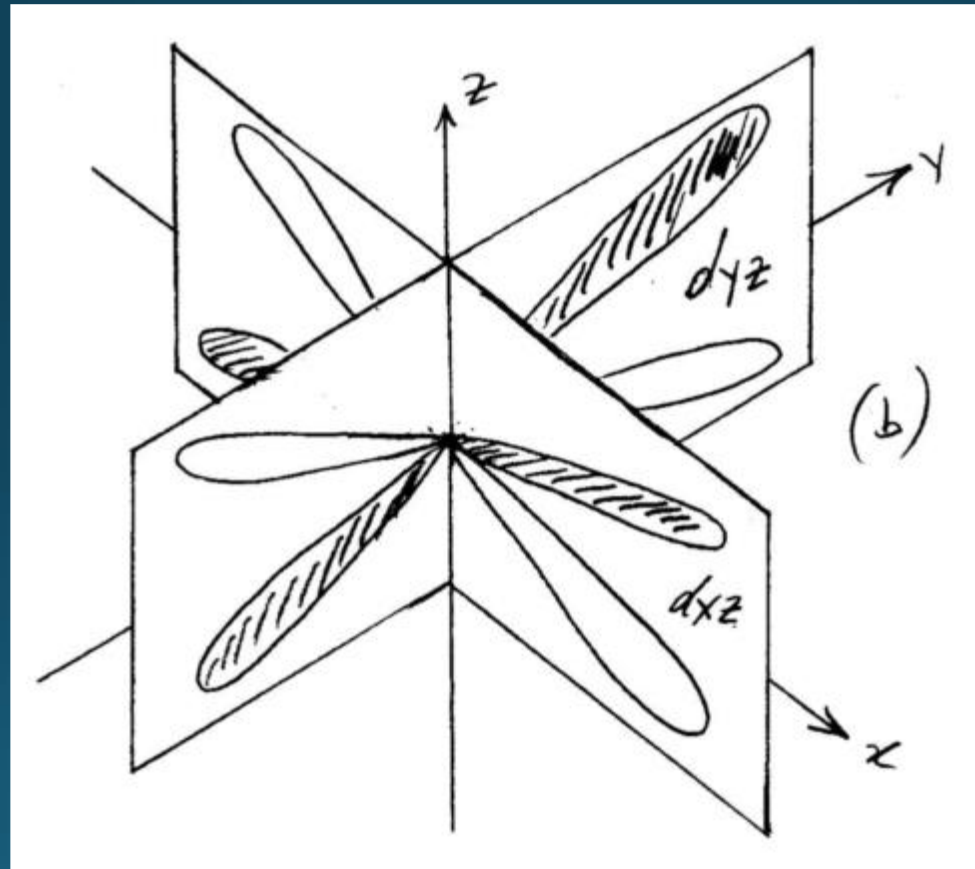
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



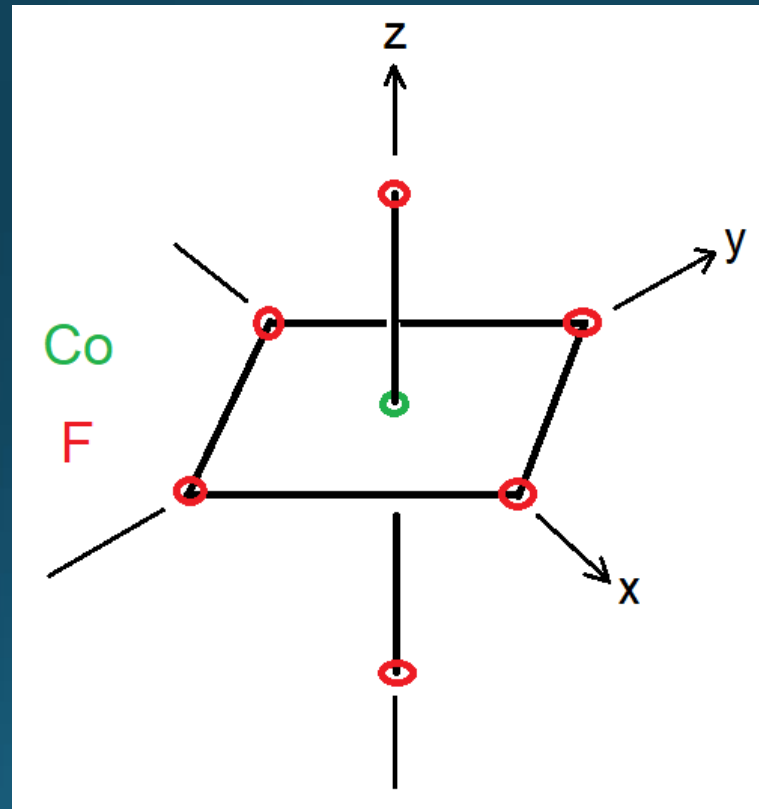
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria octaédrica - O_h

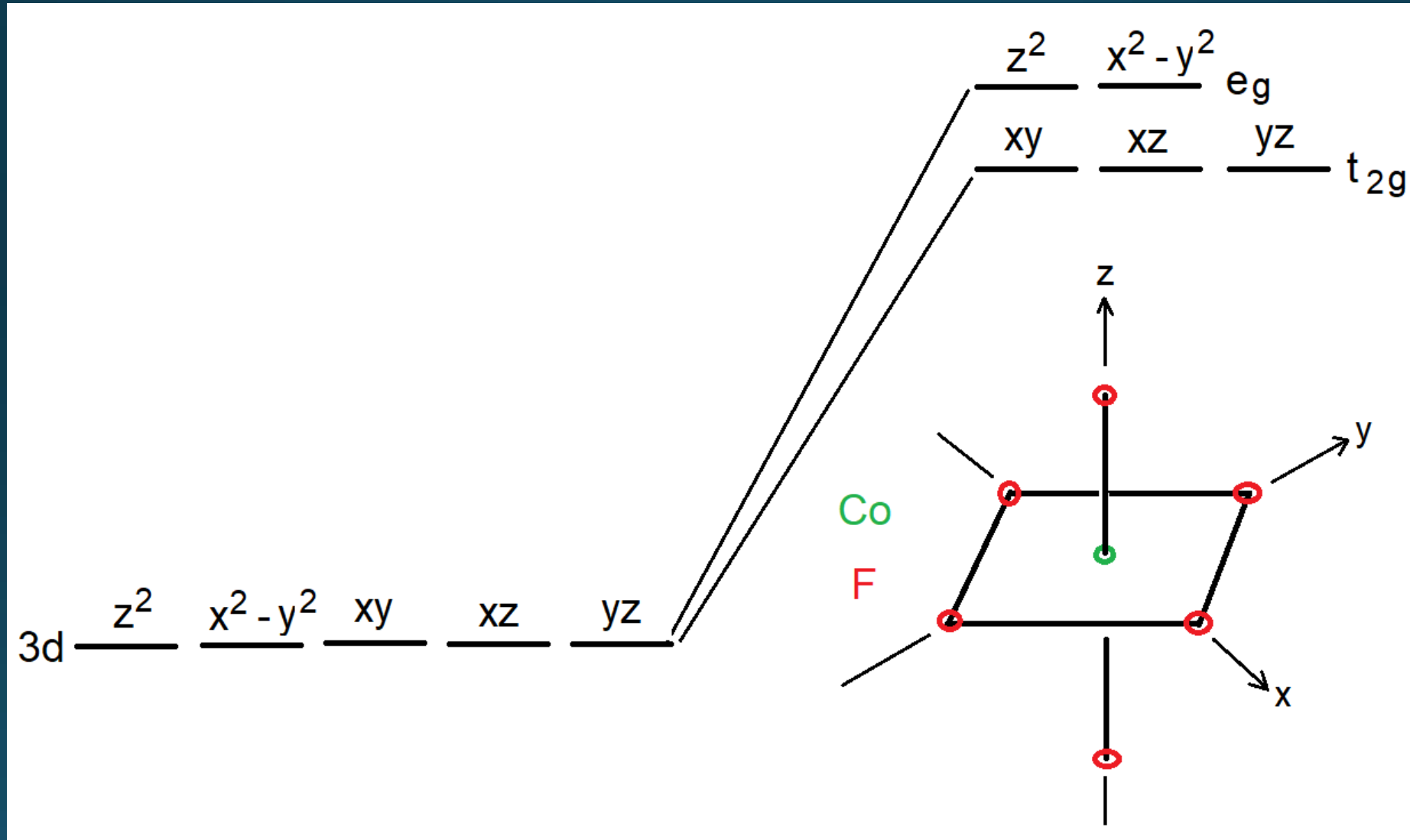


Teoria do Campo Cristalino - TCC

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

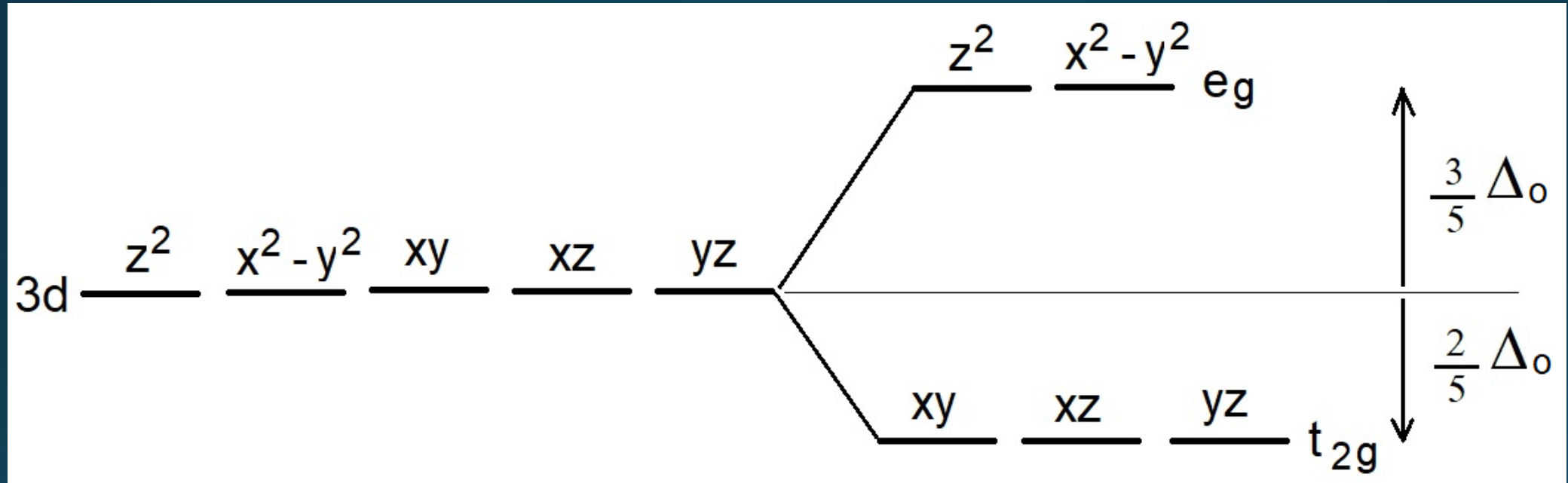
- Esta repulsão quebra a degenerescência de energia dos orbitais d do metal
- Os orbitais d se dividem em dois grupos
- Orbitais $e_g = d(z^2)$ e $d(x^2 - y^2)$
- Orbitais $t_{2g} = d(xy), d(xz), d(yz)$

Teoria do Campo Cristalino - TCC



Teoria do Campo Cristalino - TCC

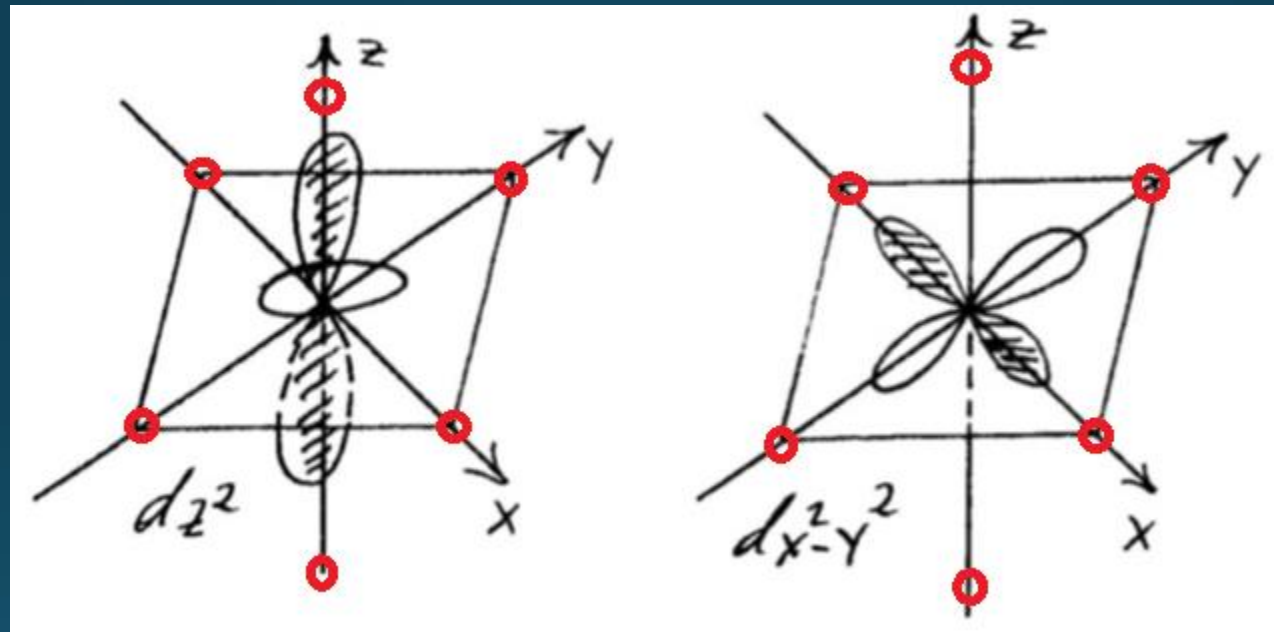
Geometria octaédrica - O_h



Δ_o = desdobramento octaédrico

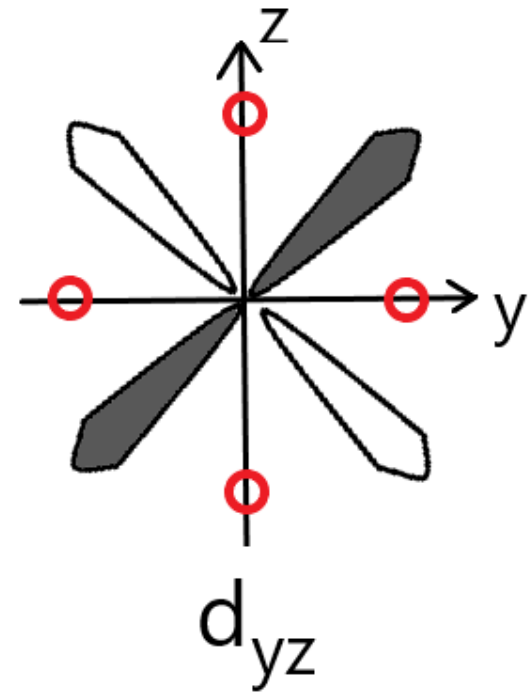
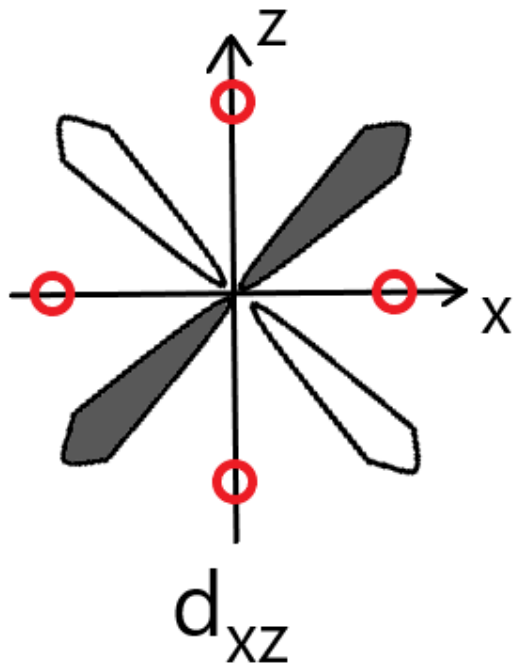
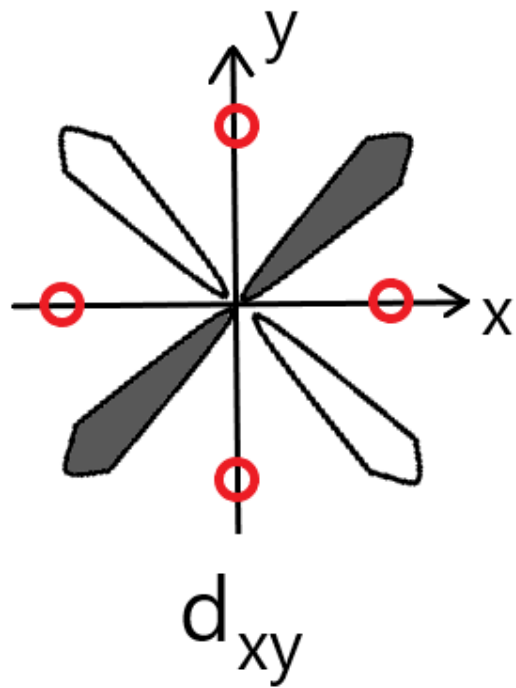
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria octaédrica - O_h



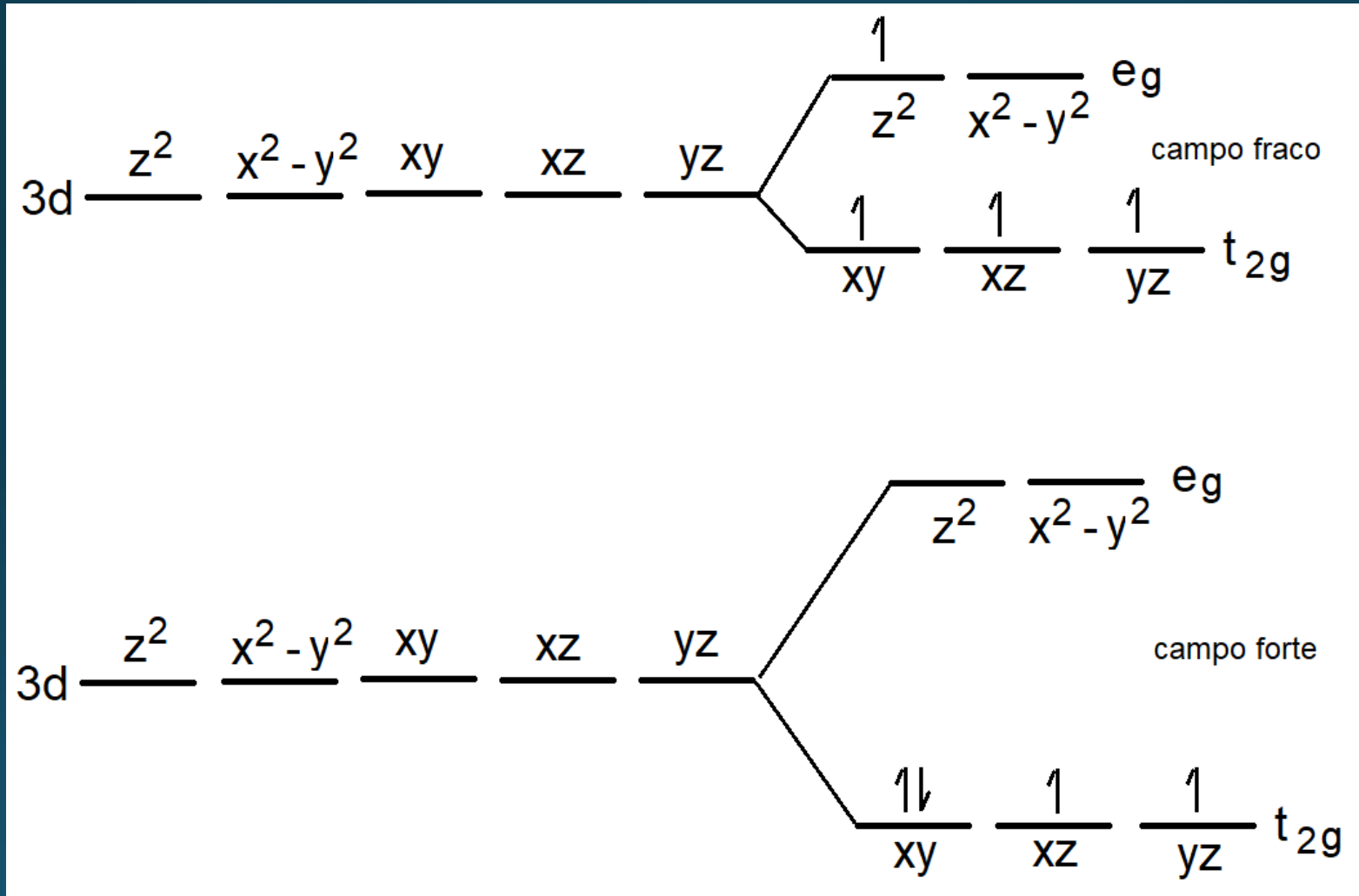
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



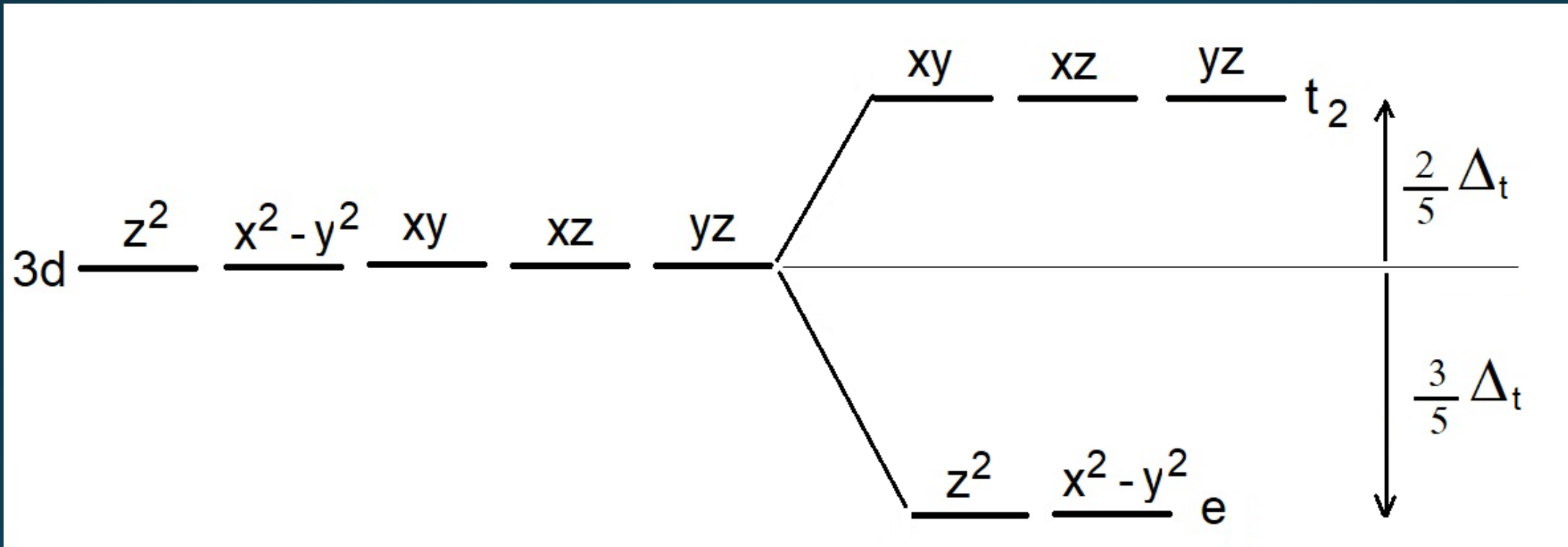
Teoria do Campo Cristalino - TCC

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



Caso d^4

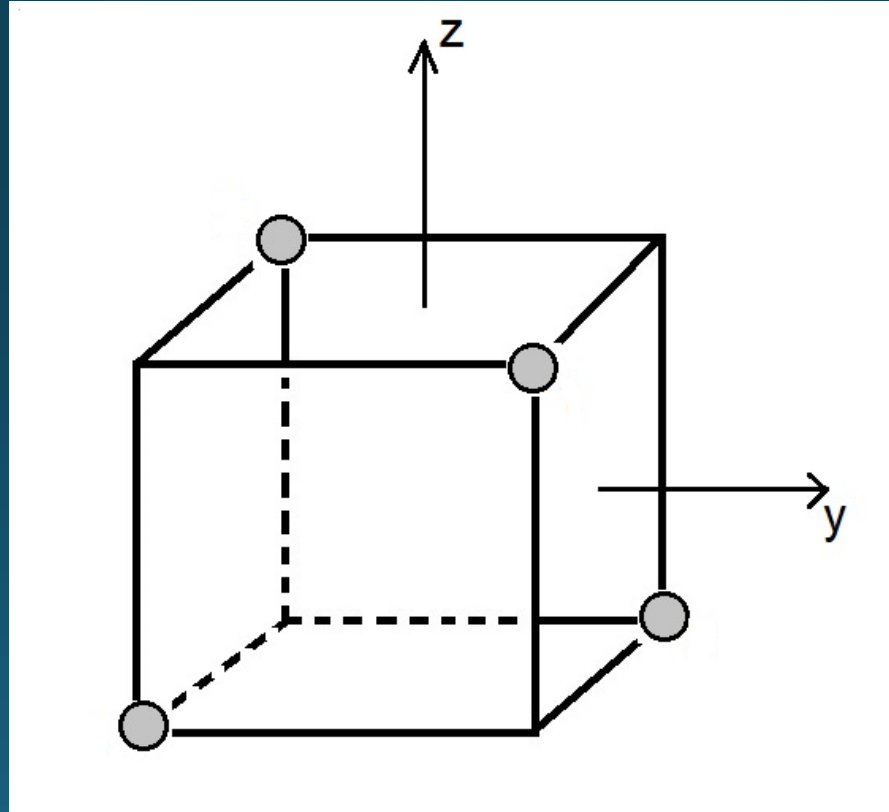
Geometria tetraédrica



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

Geometria tetraédrica

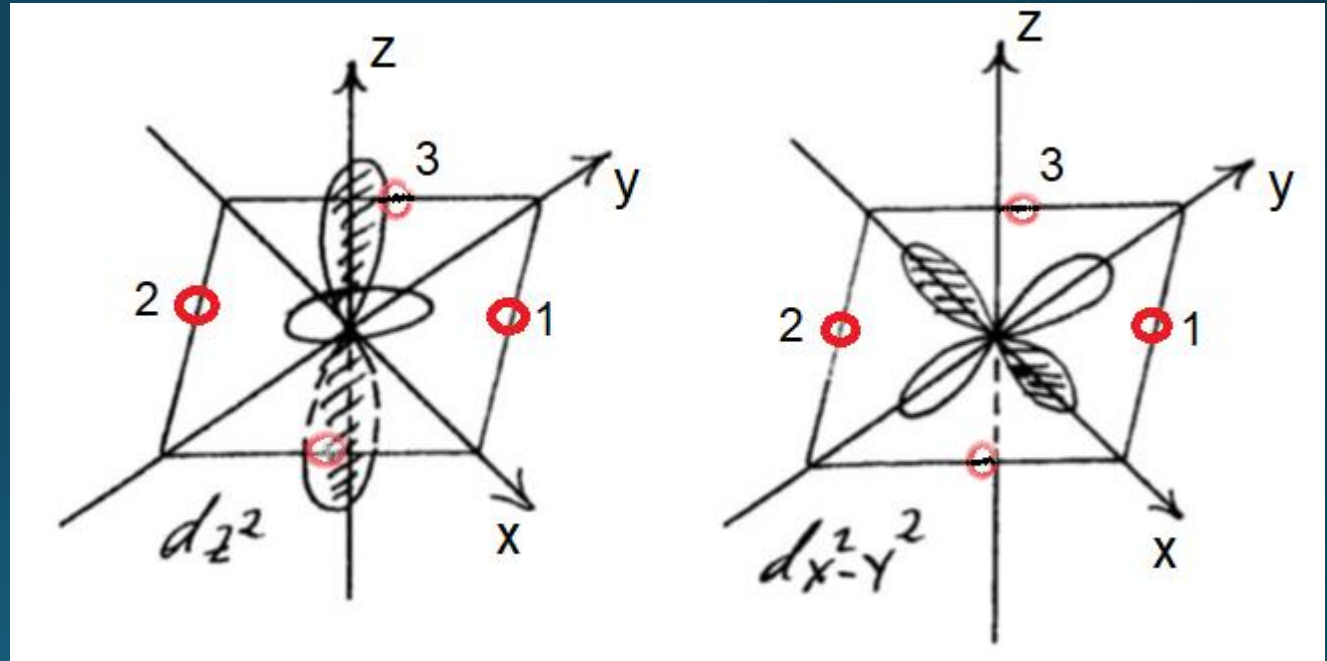
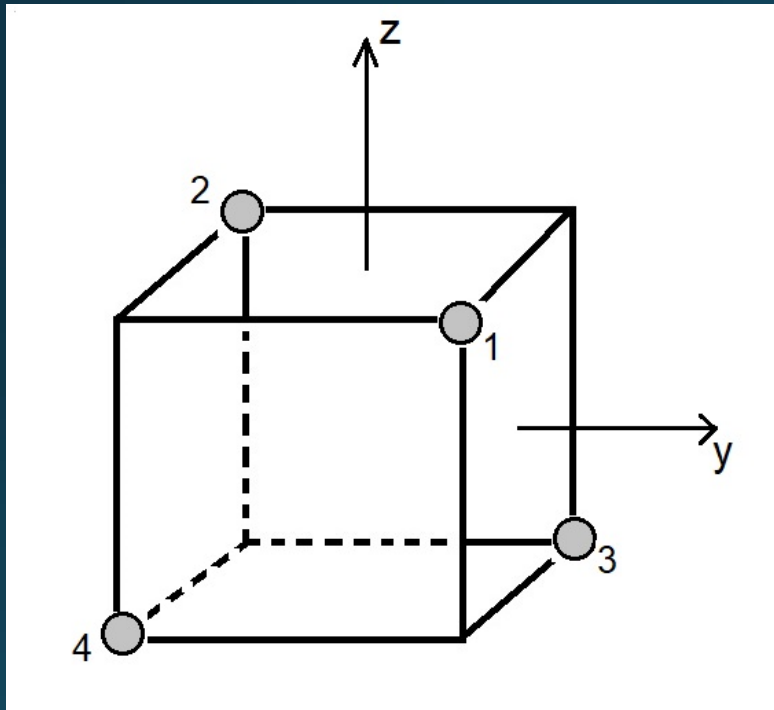
Os orbitais d não apontam diretamente para os ligantes, por isso sofrem menos repulsão dos ligantes, causando um menor desdobramento de energia.



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

Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria tetraédrica - T_d



Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria tetraédrica - T_d

