

Química de Coordenação (IQG-241)

Química Inorgânica II (IQG-364)

QAT - Química - Licenciatura



Aula 2

Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

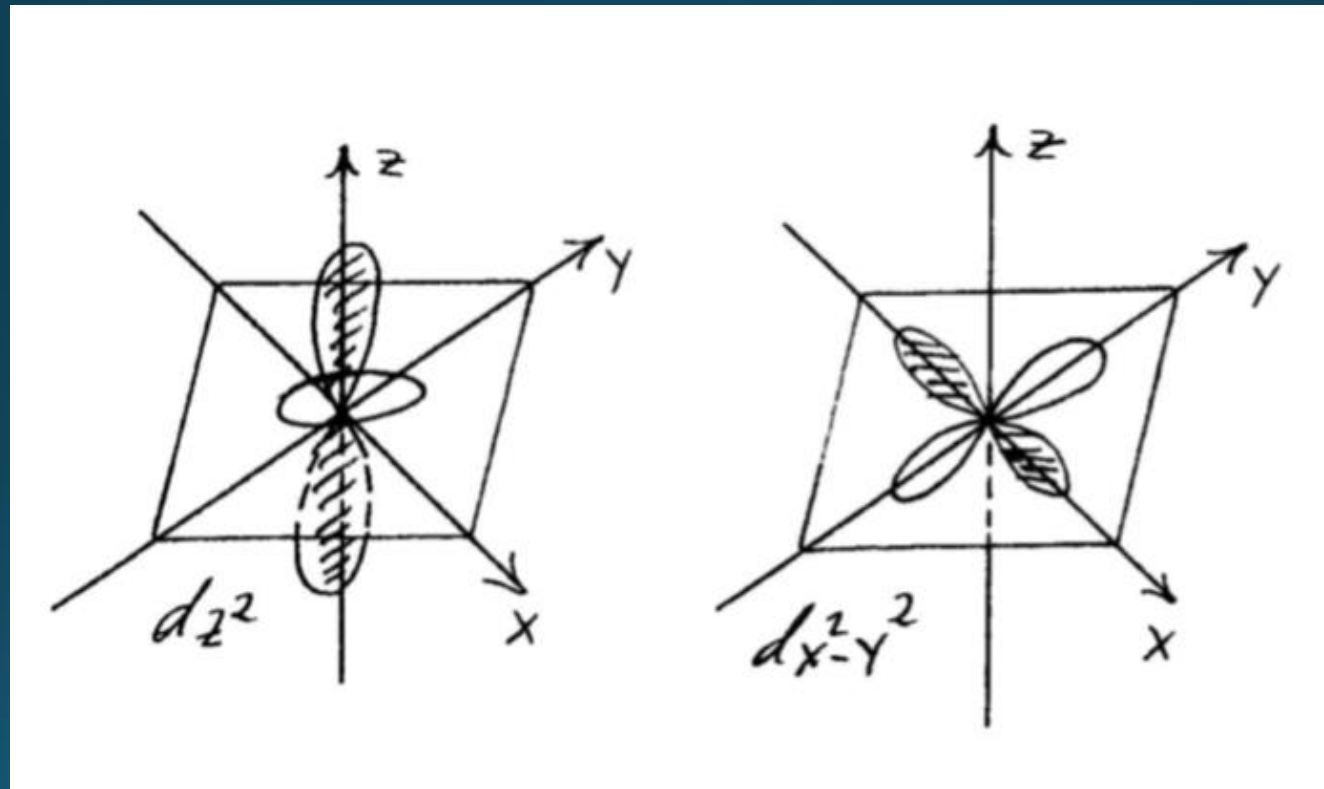
Departamento de Química Inorgânica



27/03/2024

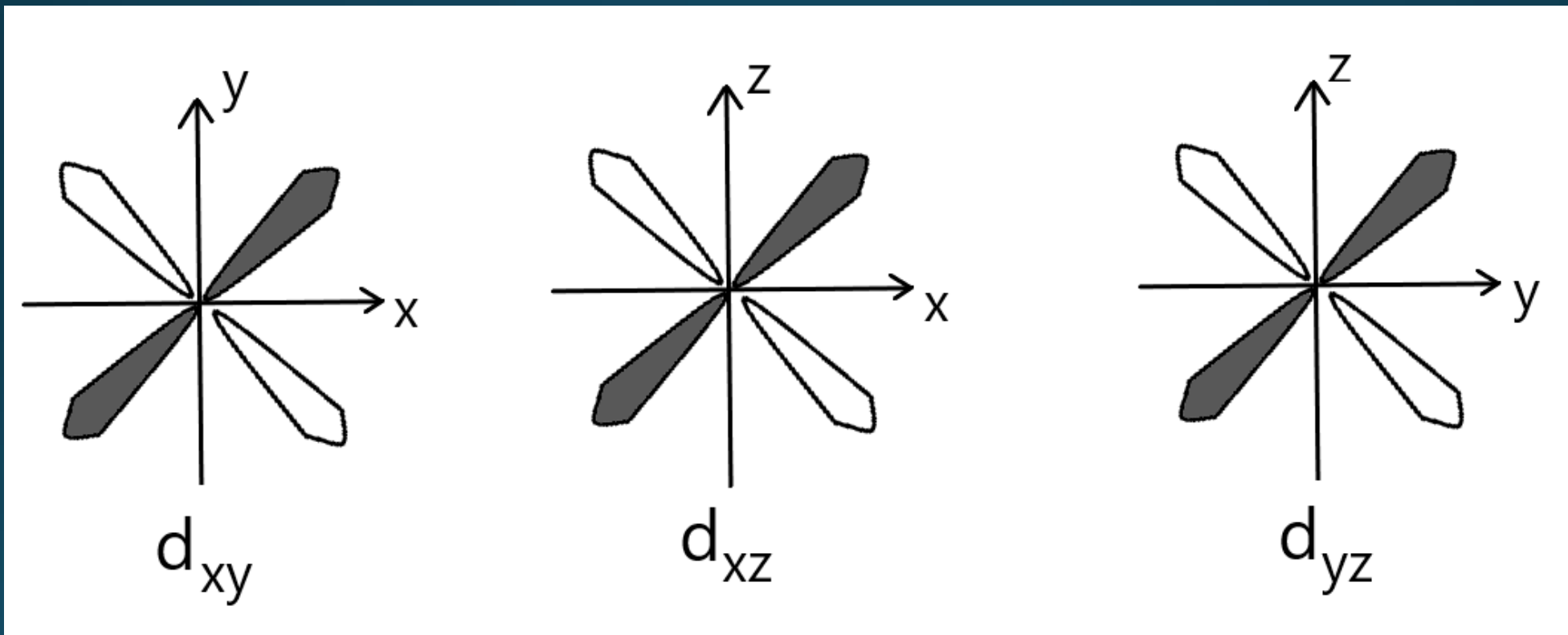
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



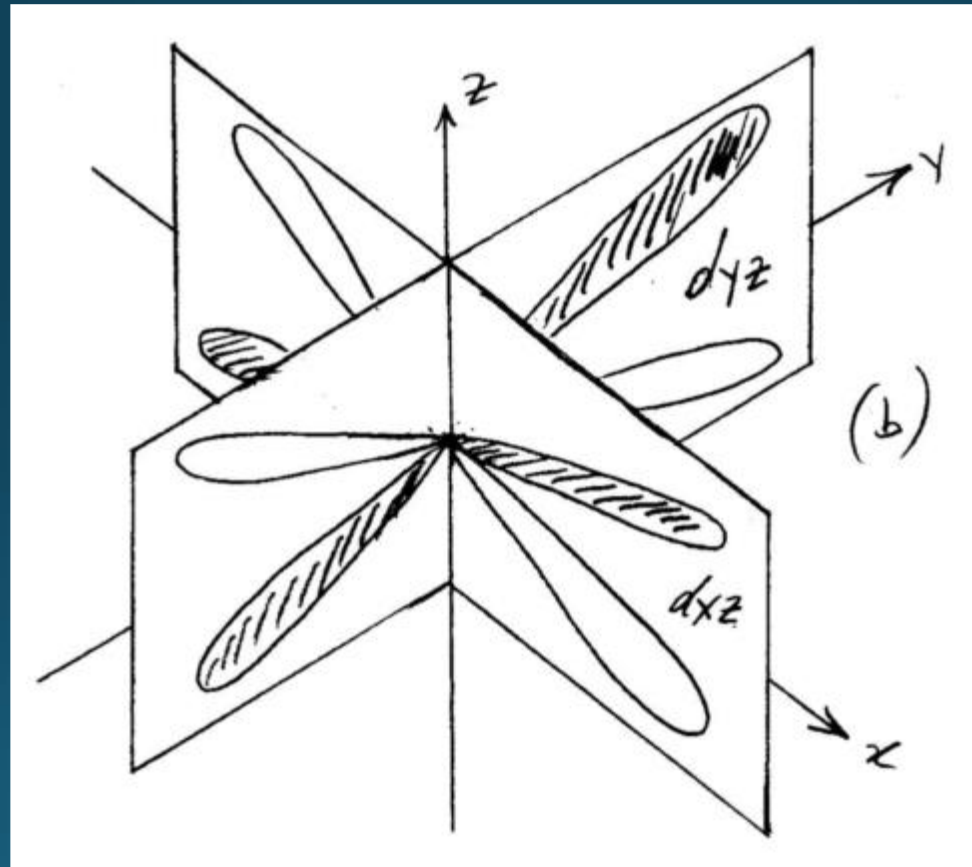
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



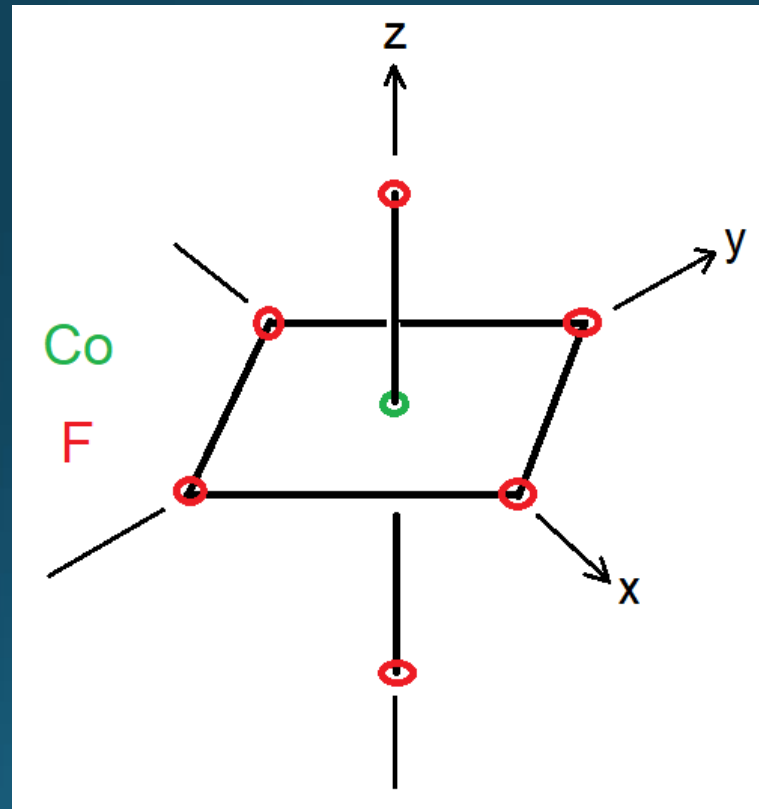
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria octaédrica - O_h

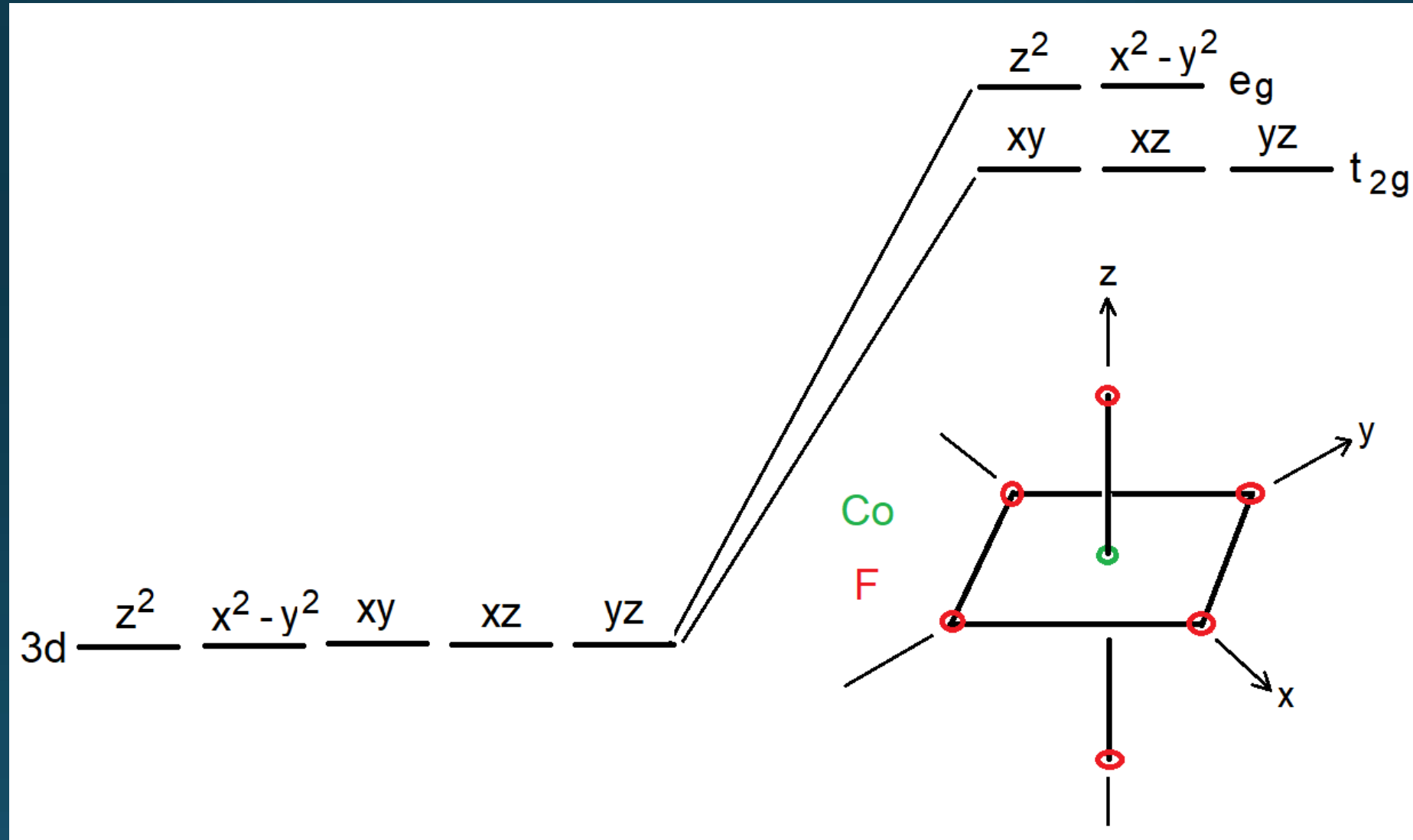


Teoria do Campo Cristalino - TCC

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

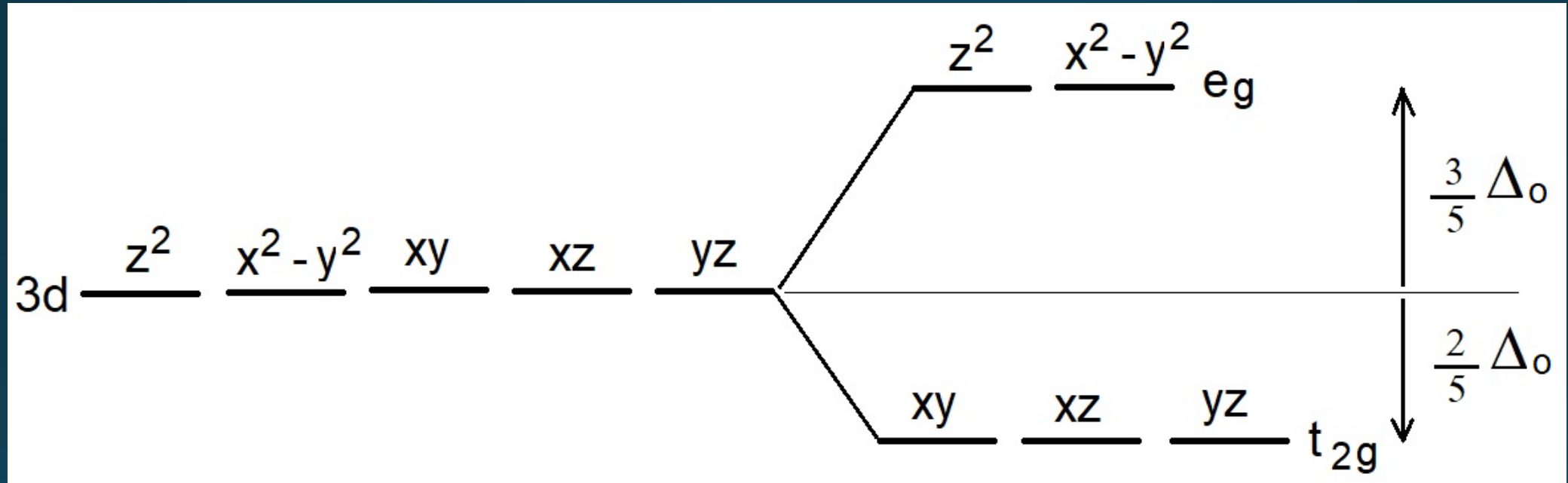
- Esta repulsão quebra a degenerescência de energia dos orbitais d do metal
- Os orbitais d se dividem em dois grupos
- Orbitais $e_g = d(z^2)$ e $d(x^2 - y^2)$
- Orbitais $t_{2g} = d(xy), d(xz), d(yz)$

Teoria do Campo Cristalino - TCC



Teoria do Campo Cristalino - TCC

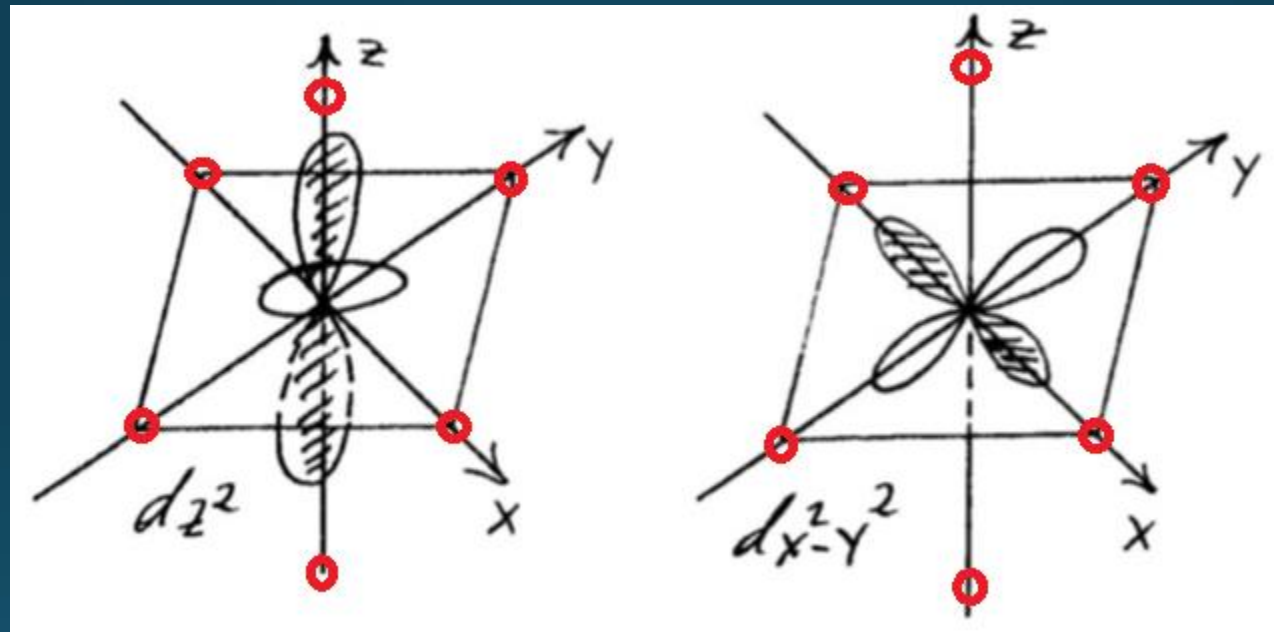
Geometria octaédrica - O_h



Δ_o = desdobramento octaédrico

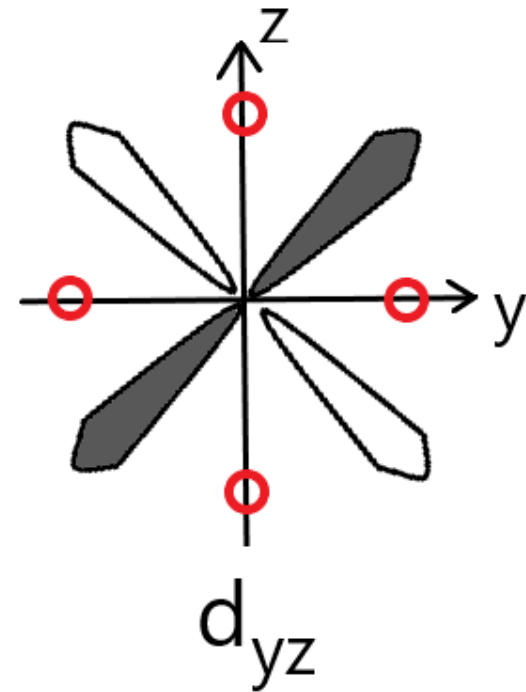
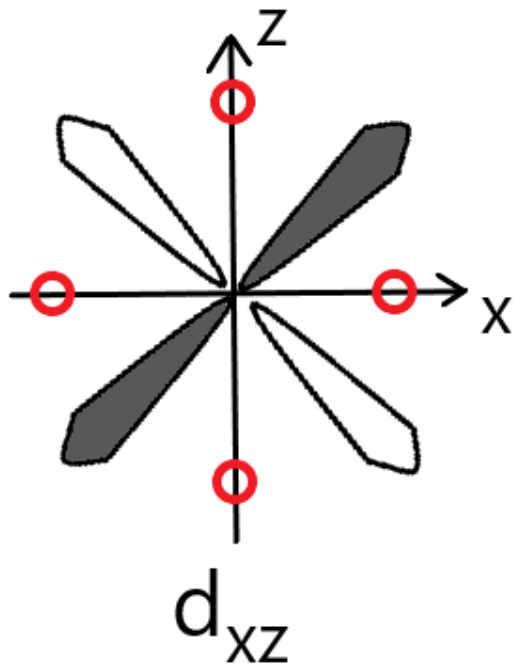
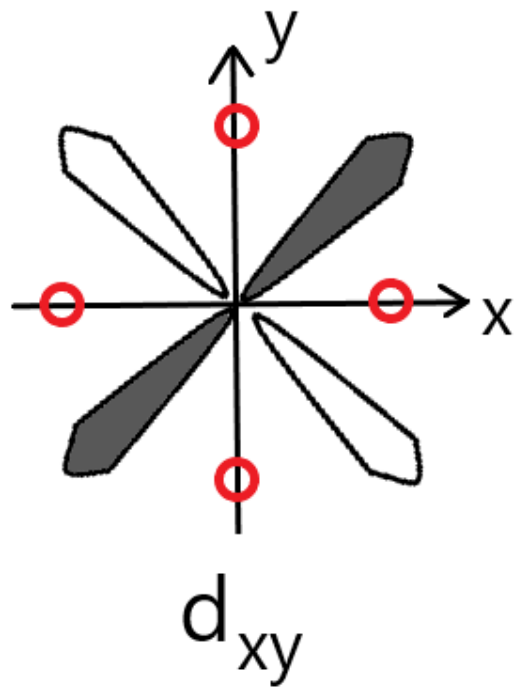
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria octaédrica - O_h



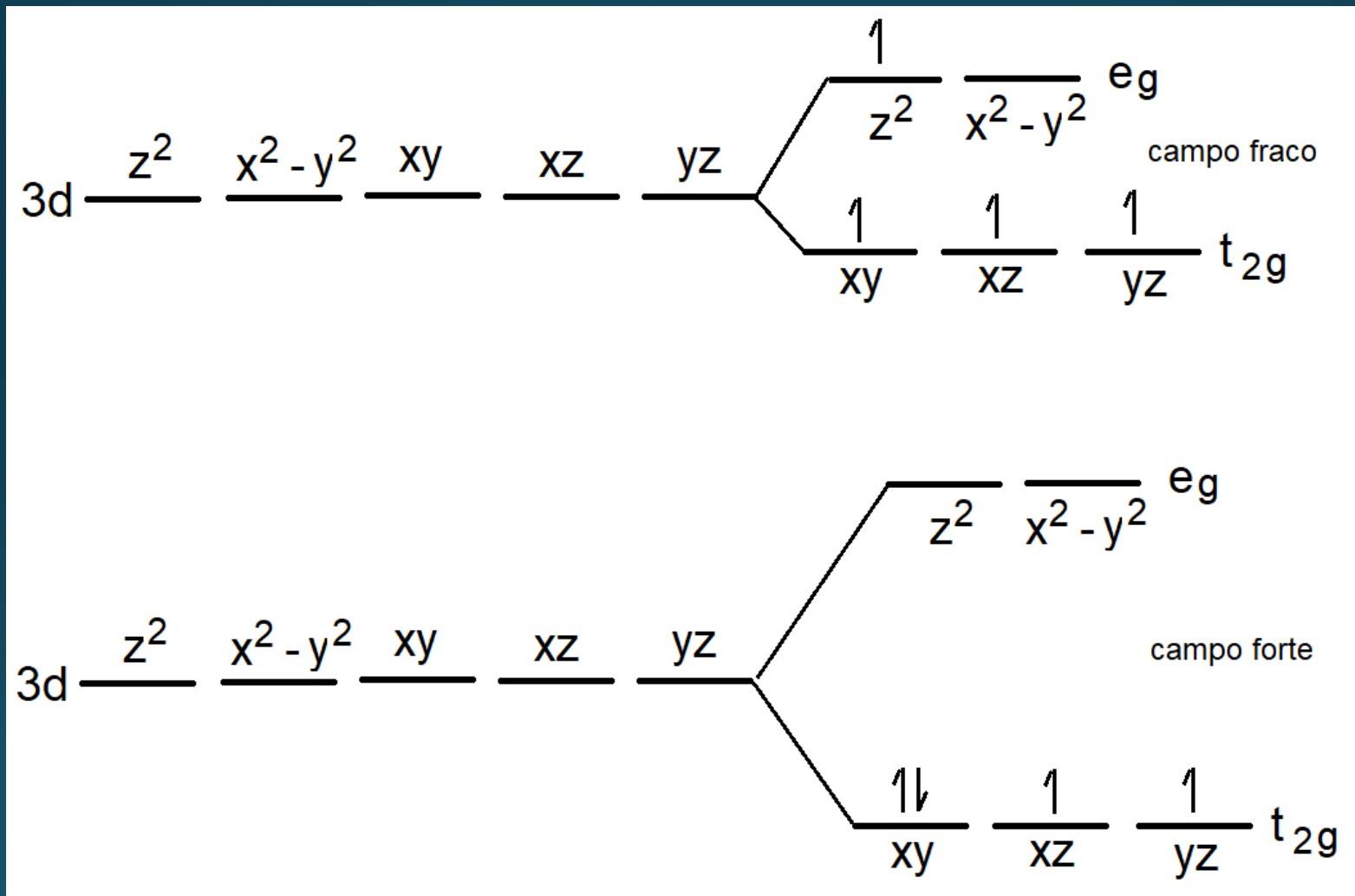
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Orbitais d



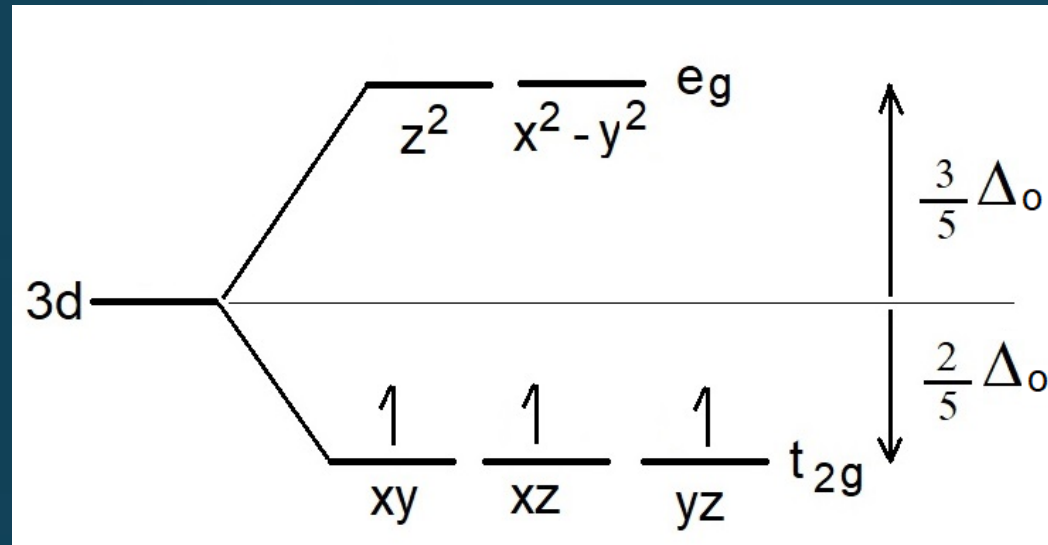
Teoria do Campo Cristalino - TCC

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



Caso d^4

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

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

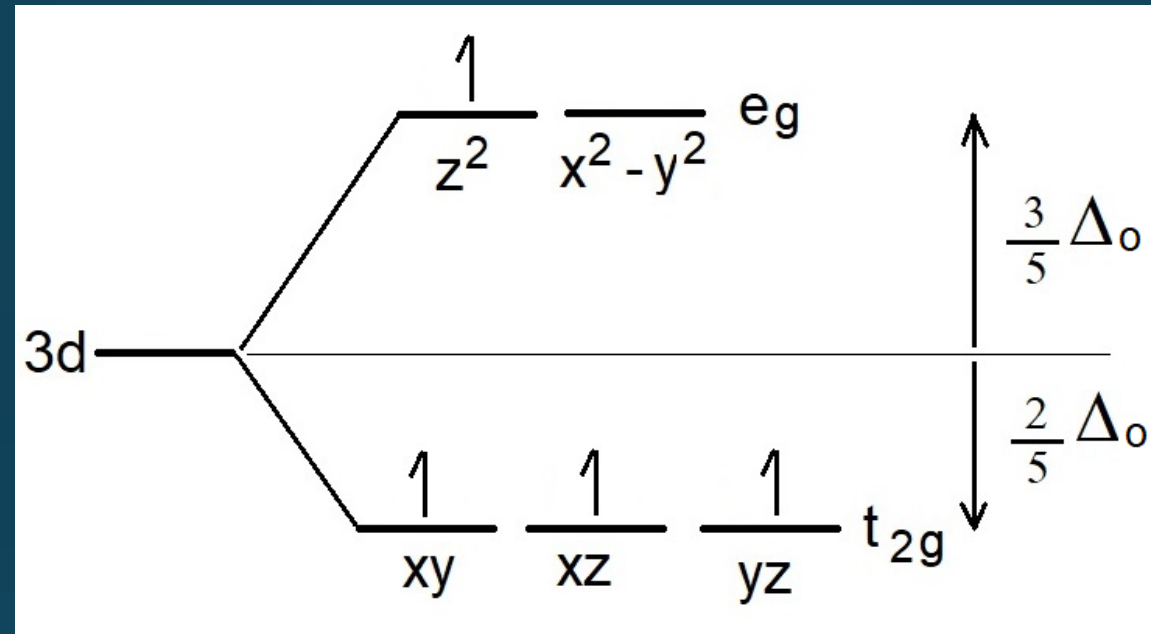
$$d^2 = -2 \times (2/5) \Delta_o = -(4/5) \Delta_o$$

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

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

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

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

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

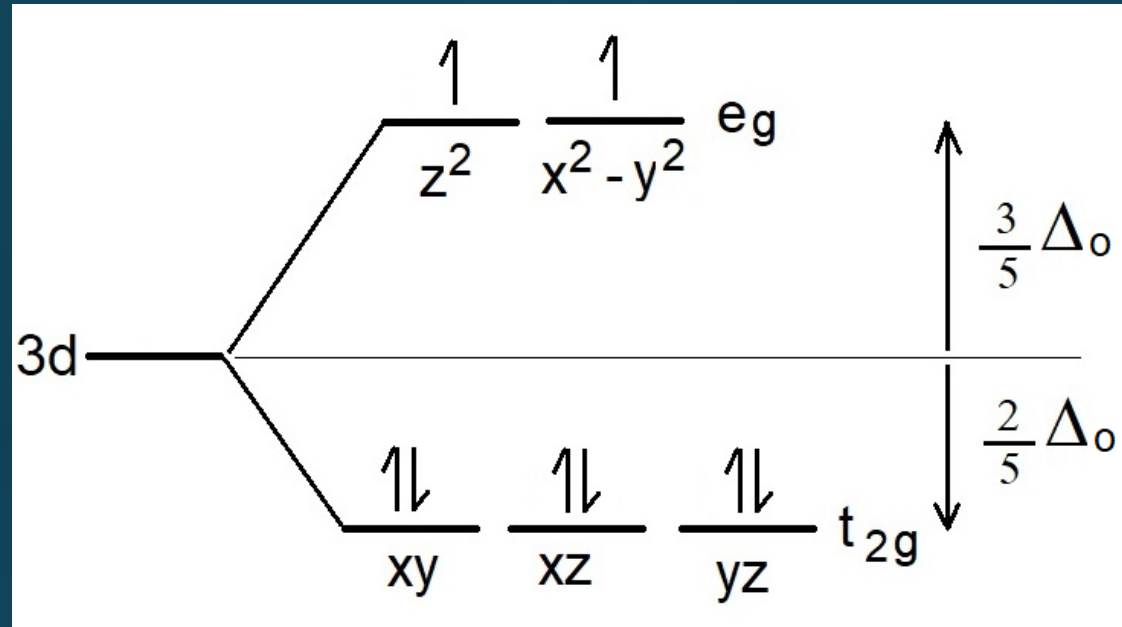
$$d^2 = -2 \times (2/5) \Delta_o = -(4/5) \Delta_o$$

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

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

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

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

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

$$d^7 = -(4/5) \Delta_0 + 2P$$

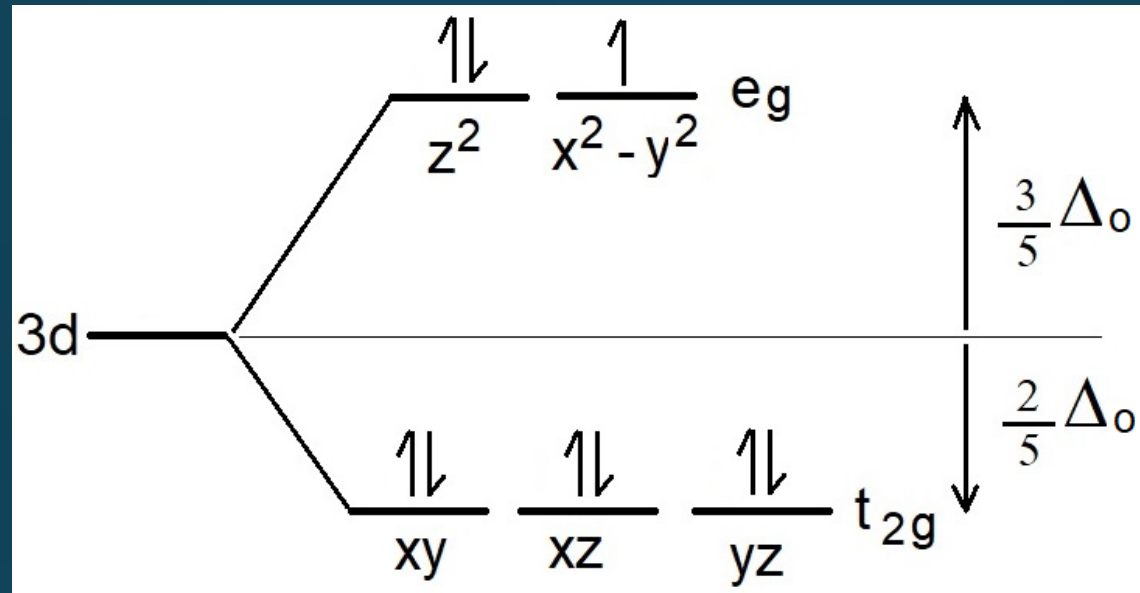
$$d^8 = -(6/5) \Delta_0 + 3P$$

$$d^9 = -(3/5) \Delta_0 + 4P$$

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

P = Energia de emparelhamento

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

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

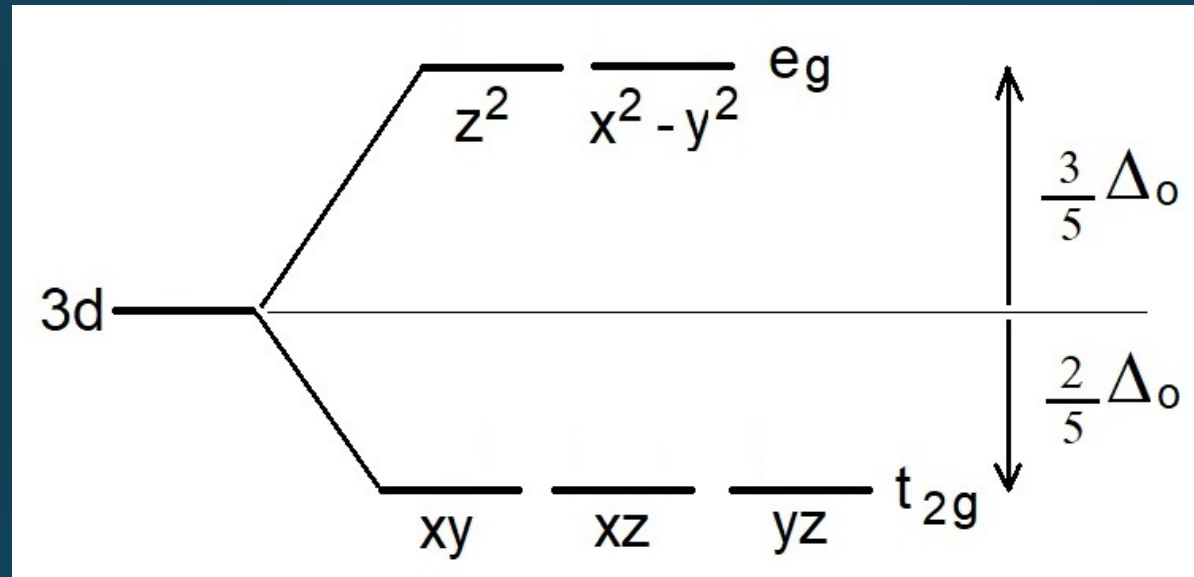
$$d^7 = -(4/5) \Delta_o + 2P$$

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

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

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

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo fraco

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

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

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

$$d^4 = -(3/5) \Delta_0$$

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

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

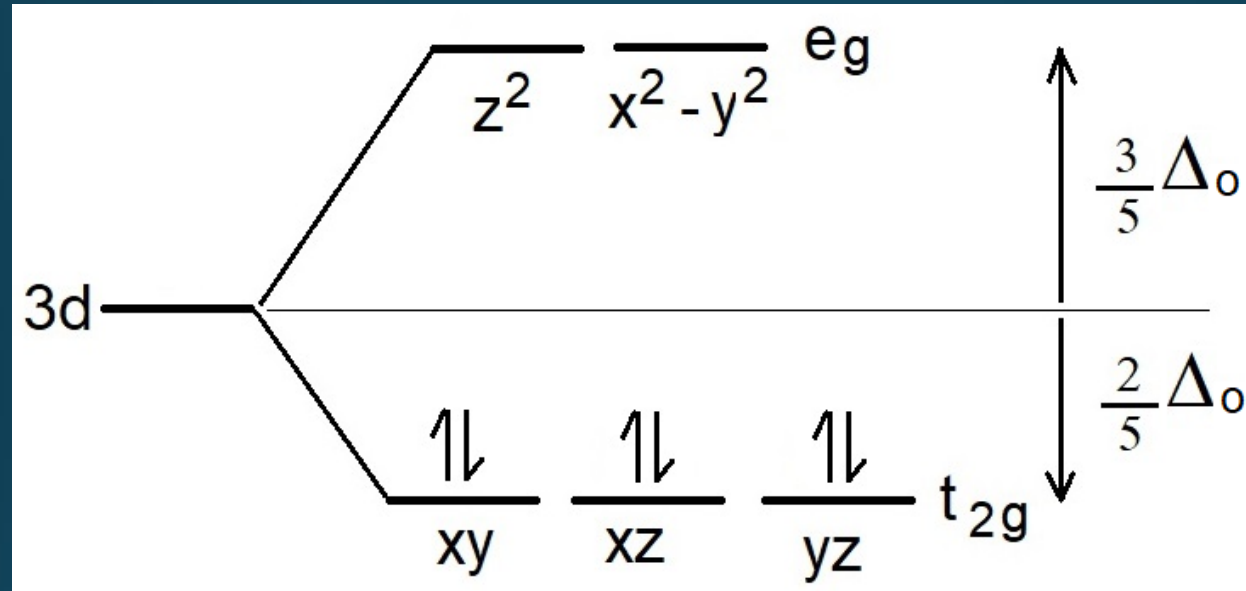
$$d^7 = -(4/5) \Delta_0 + 2P$$

$$d^8 = -(6/5) \Delta_0 + 3P$$

$$d^9 = -(3/5) \Delta_0 + 4P$$

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

EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino



Campo forte

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

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

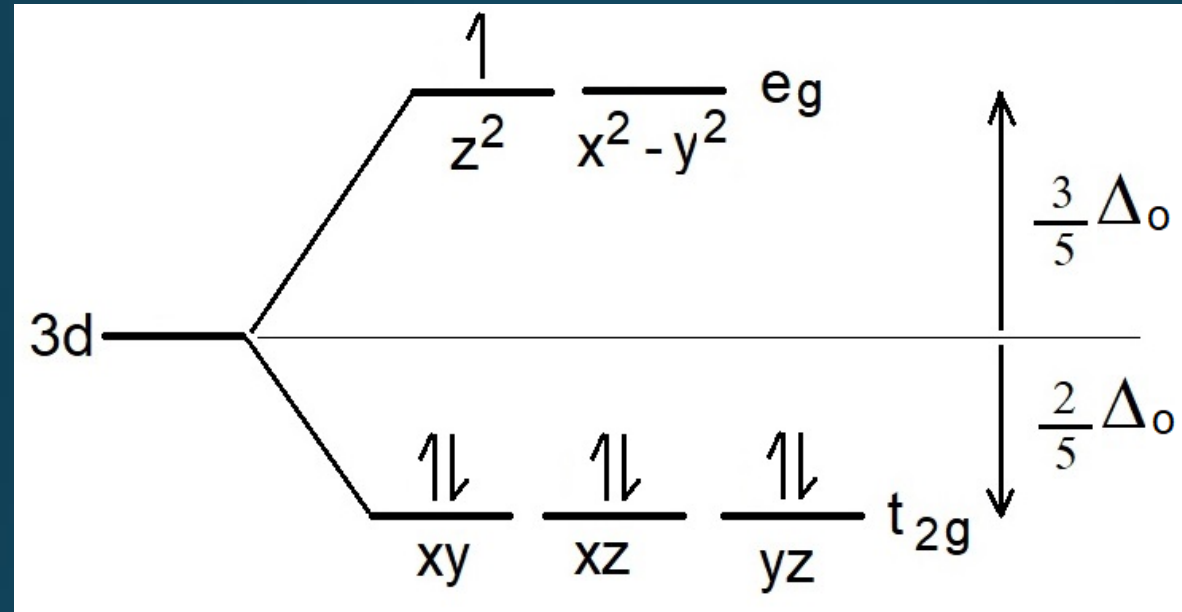
$$d^3 = -3 \times (2/5) \Delta_0 = -(6/5) \Delta_0$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

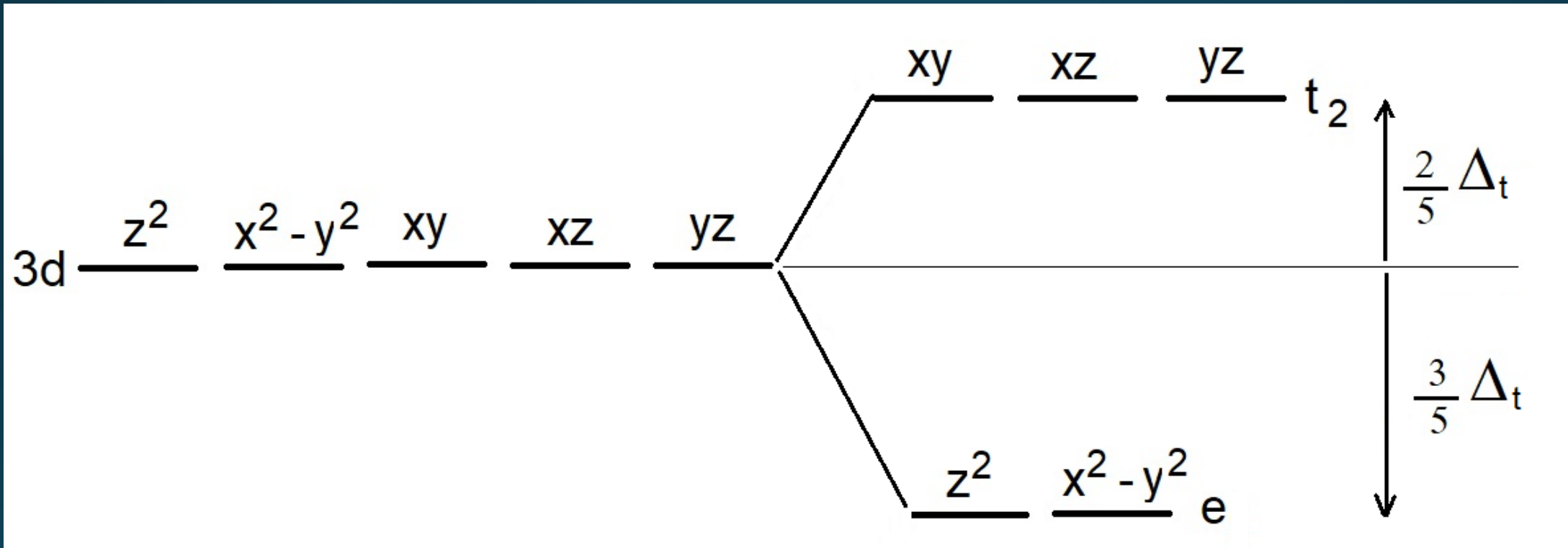
$$d^7 = -(9/5) \Delta_o + P$$

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

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

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

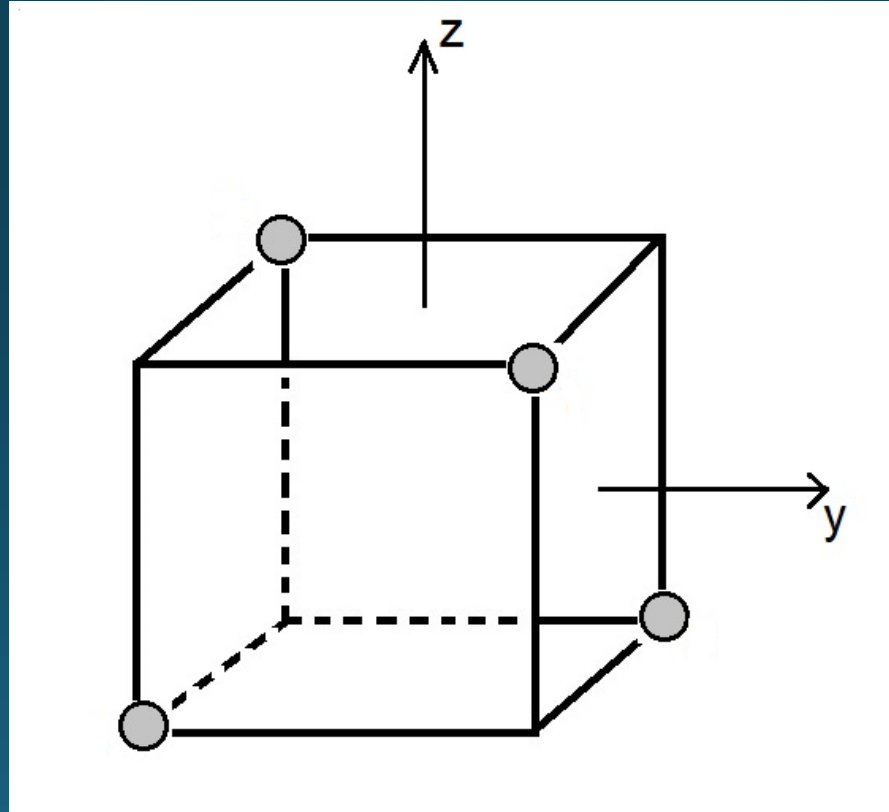
Geometria tetraédrica



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

Geometria tetraédrica

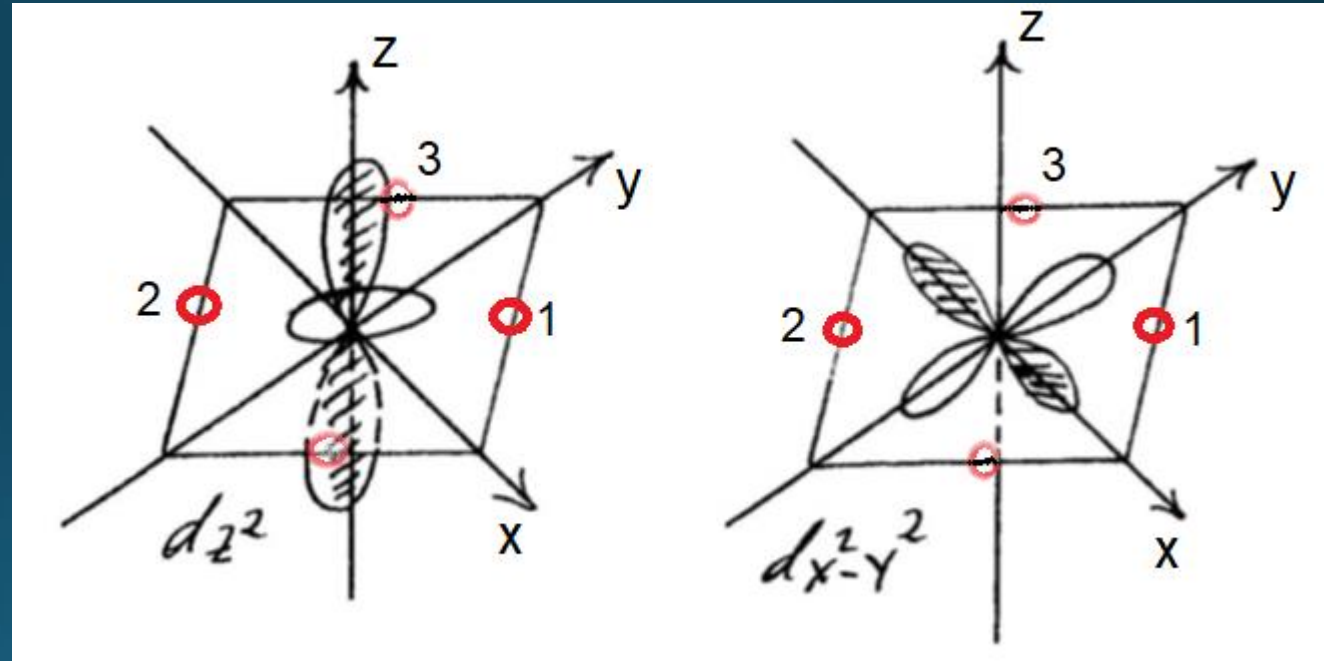
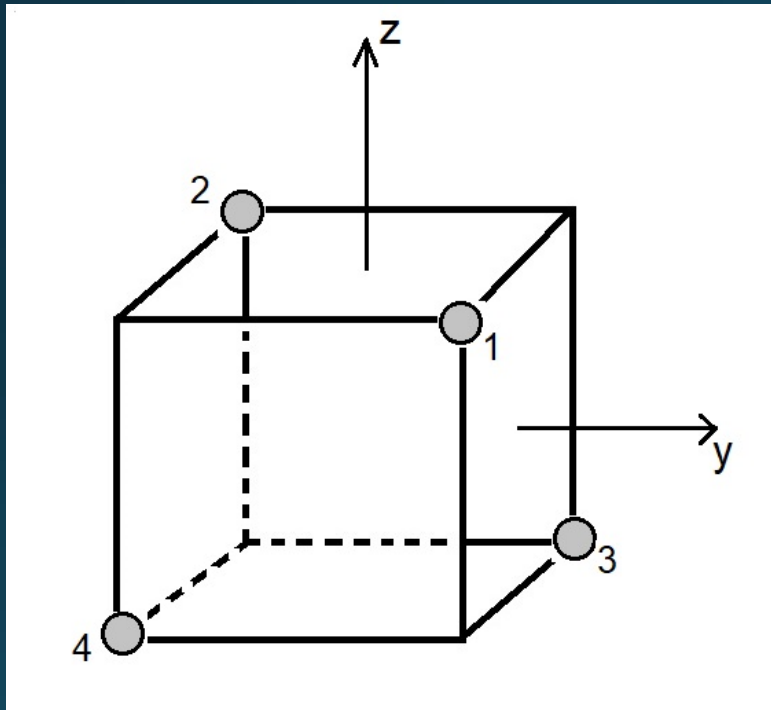
Os orbitais d não apontam diretamente para os ligantes, por isso sofrem menos repulsão dos ligantes, causando um menor desdobramento de energia.



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

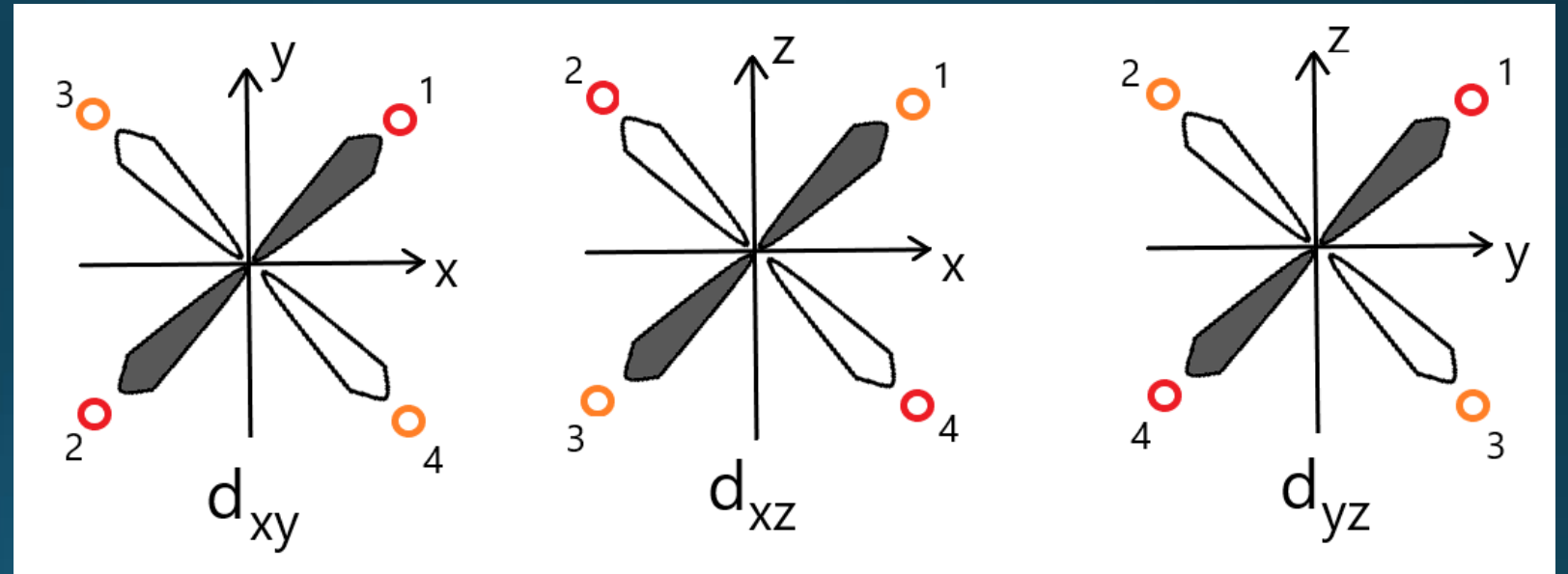
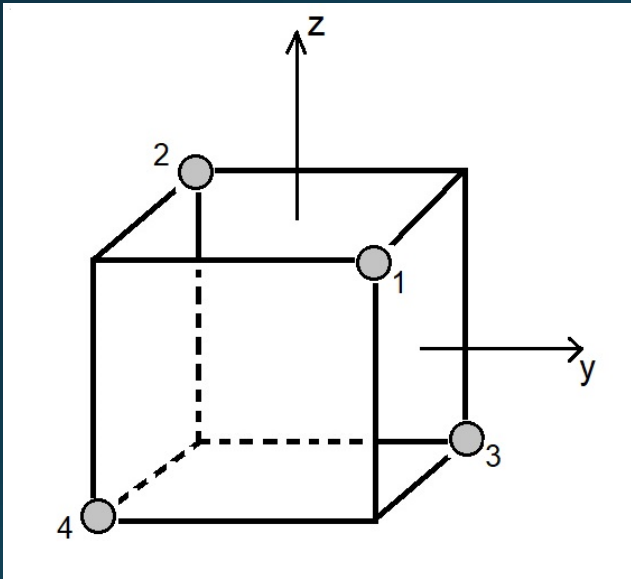
Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria tetraédrica - T_d



Teoria do Campo Cristalino - TCC

Geometria tetraédrica - T_d



Fatores que afetam a magnitude de Δ

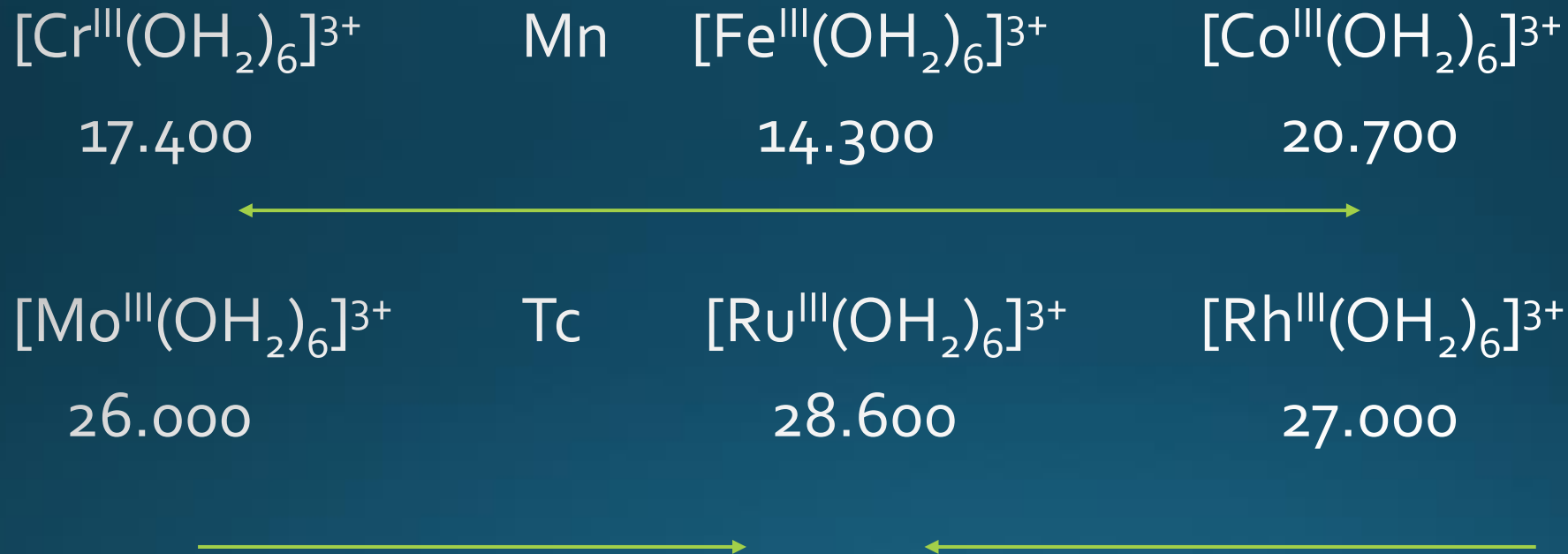
Estado de oxidação do metal

	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

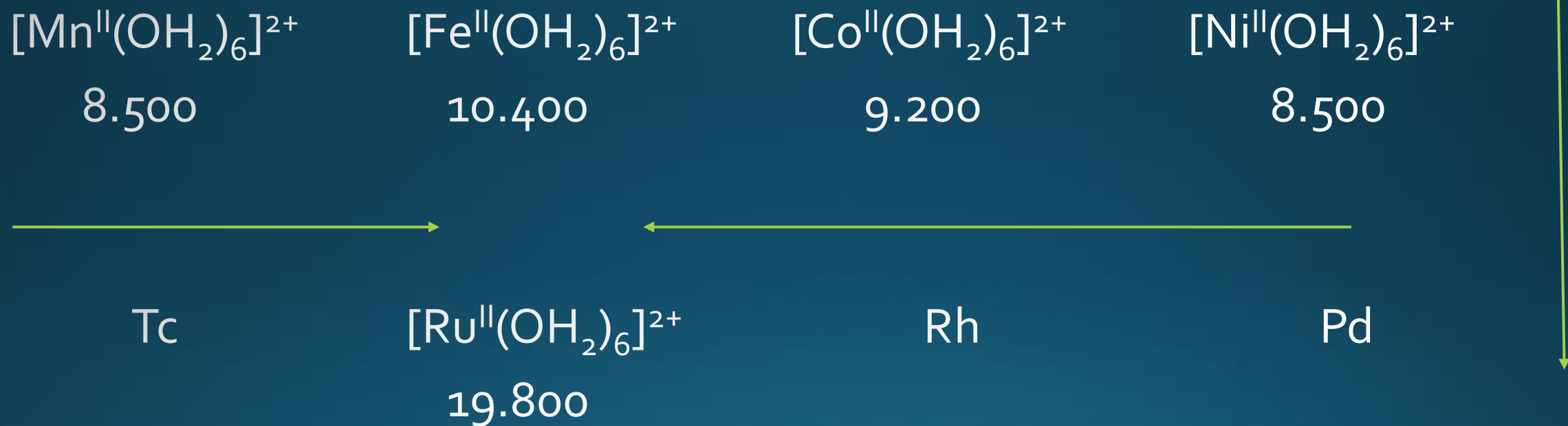
Fatores que afetam a magnitude de Δ

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

The diagram illustrates the trend of crystal field splitting energy (Δ_o) for octahedral complexes of transition metals. The values are listed for various complexes, and arrows indicate the general trend: increasing from left to right and from top to bottom in the periodic table.

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_o/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

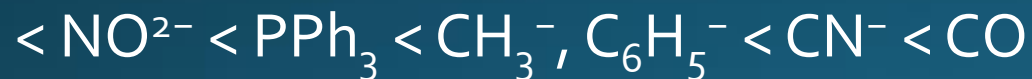
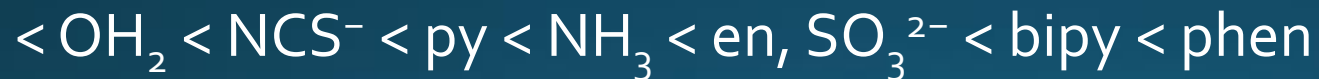
Não é fácil explicar o efeito do ligante sobre o desdobramento Δ .

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



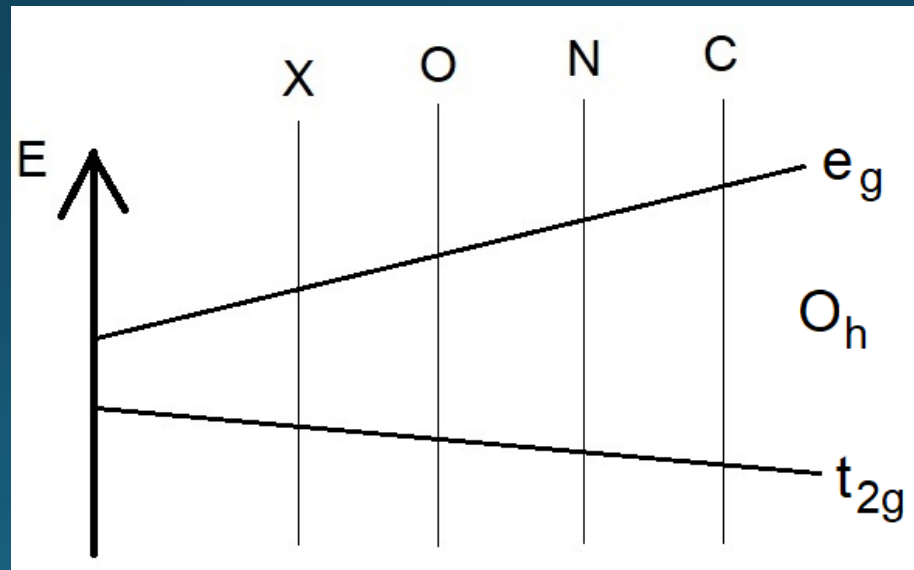
Campo forte

Fatores que afetam a magnitude de Δ

Série espectroquímica resumida

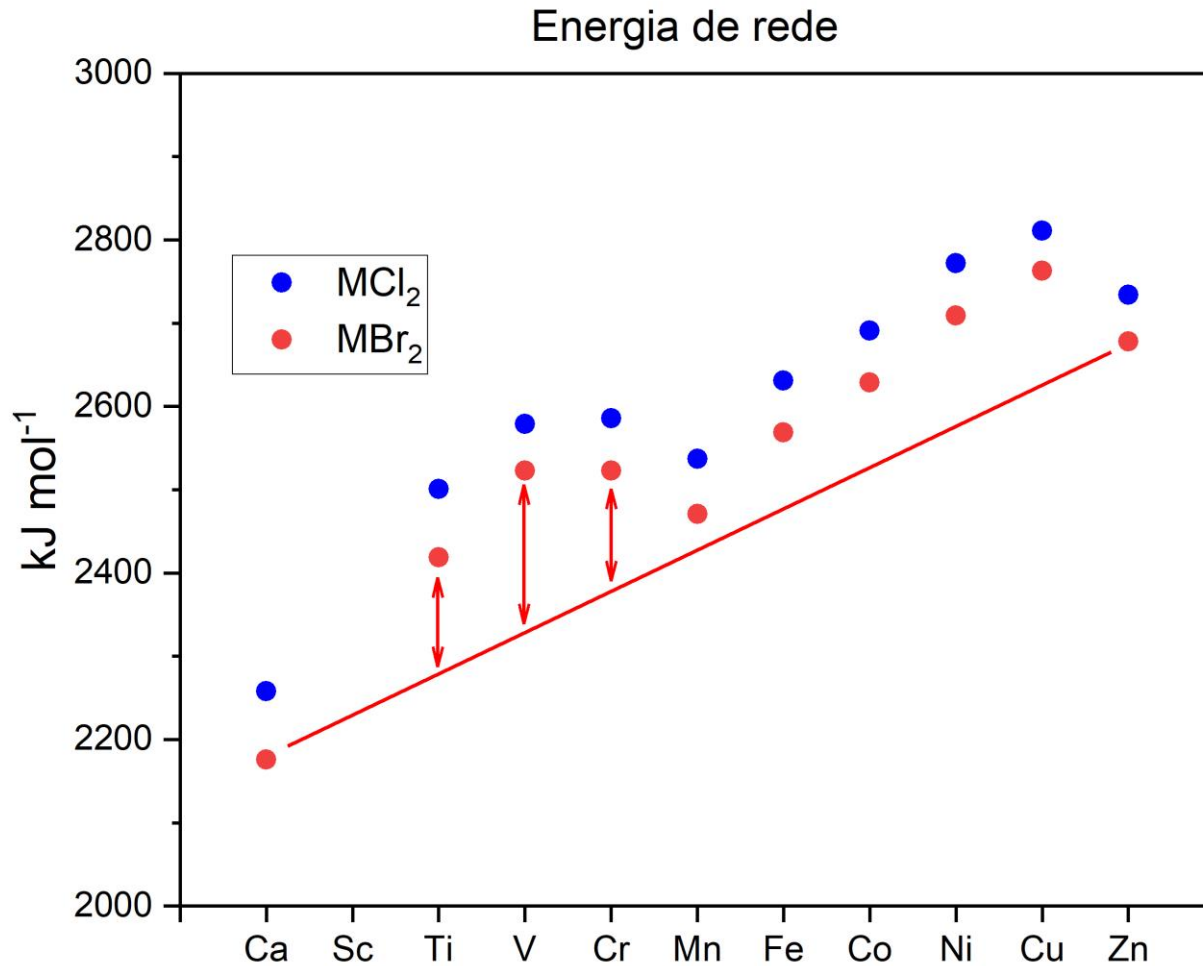
Campo fraco

Campo forte



Evidências experimentais da EECC

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



Campo fraco

$d^0 = \text{zero}$

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

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

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

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

$d^5 = \text{zero}$

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

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

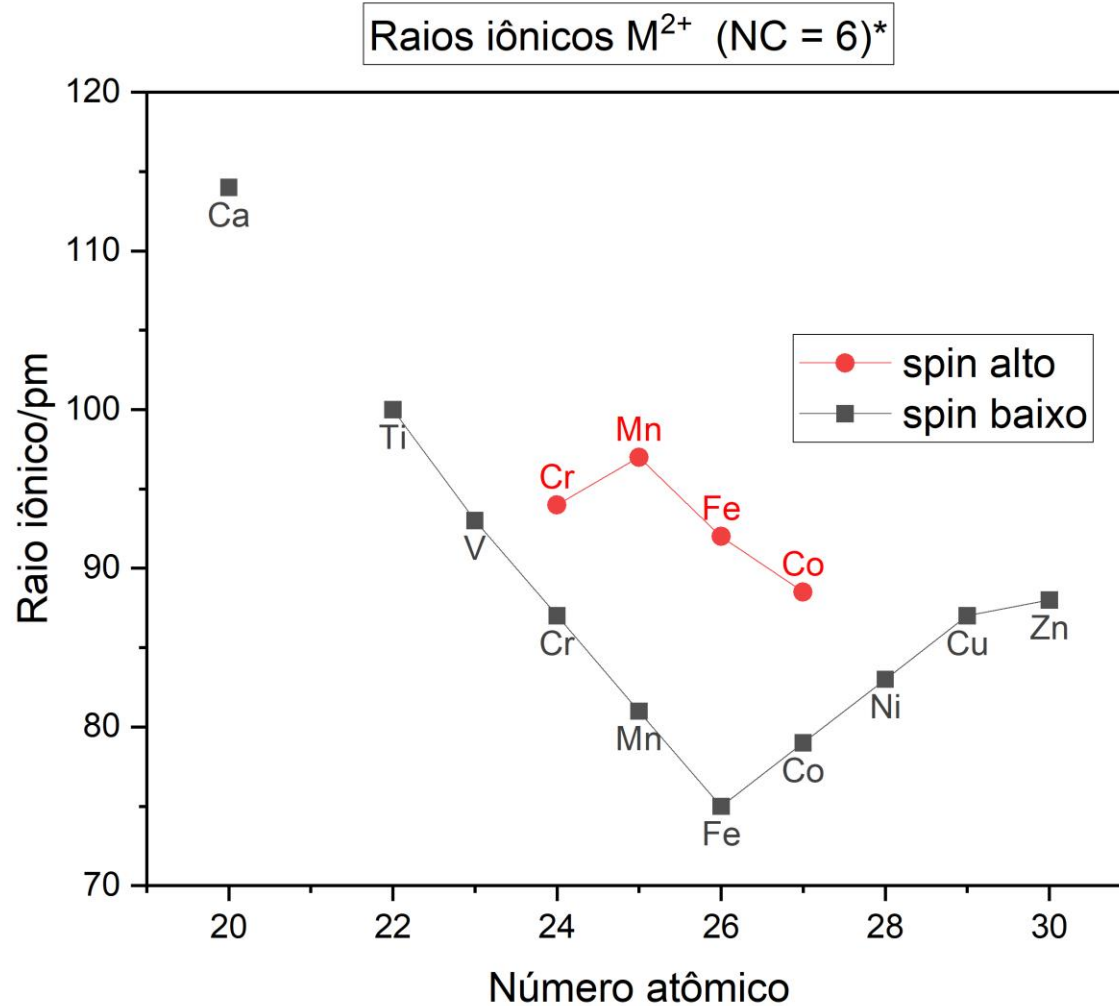
$d^8 = -(6/5) \Delta_o$

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

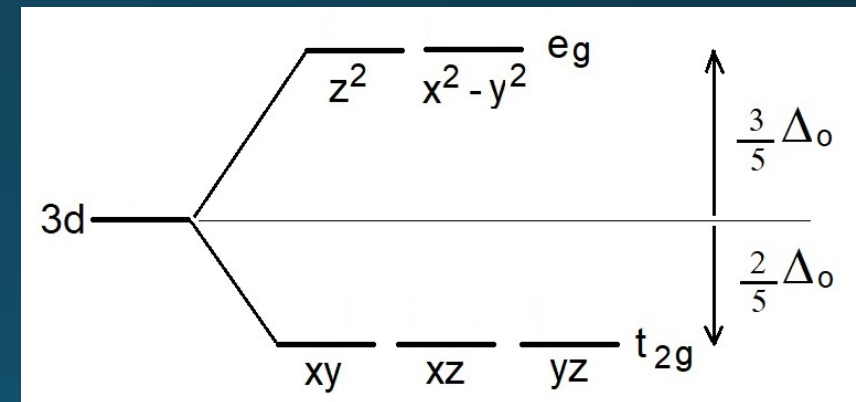
$d^{10} = \text{zero}$

Evidências experimentais da TCC

Raio iônico M^{2+}



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



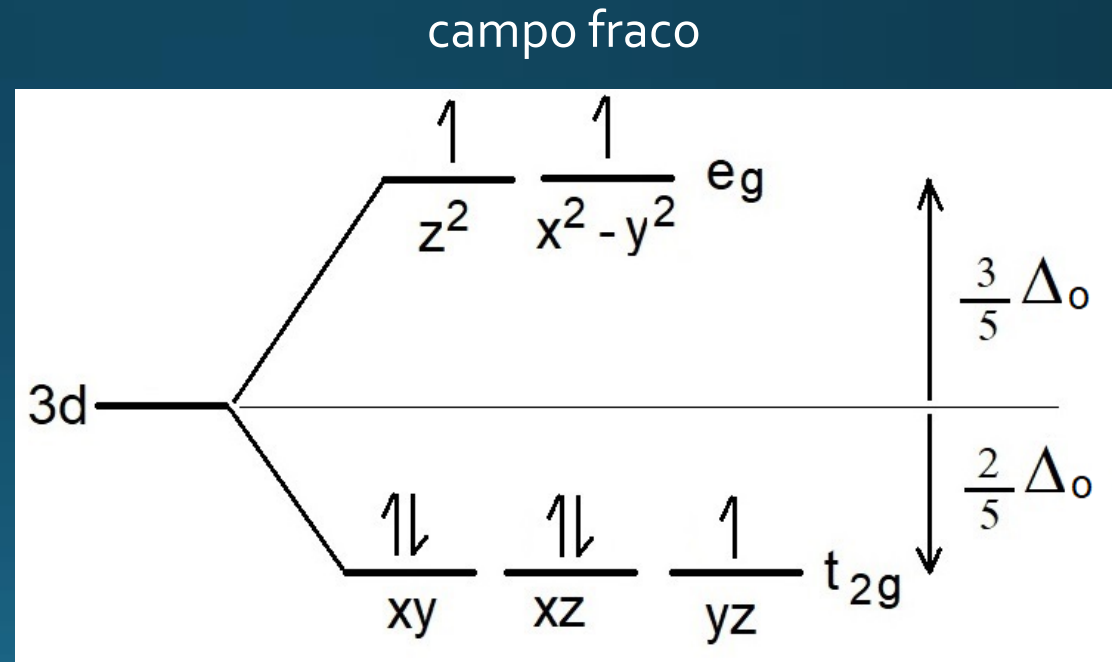
Evidências experimentais da EECC

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



Evidências experimentais da EEC

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)

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

$$1\Delta_o = 10Dq$$

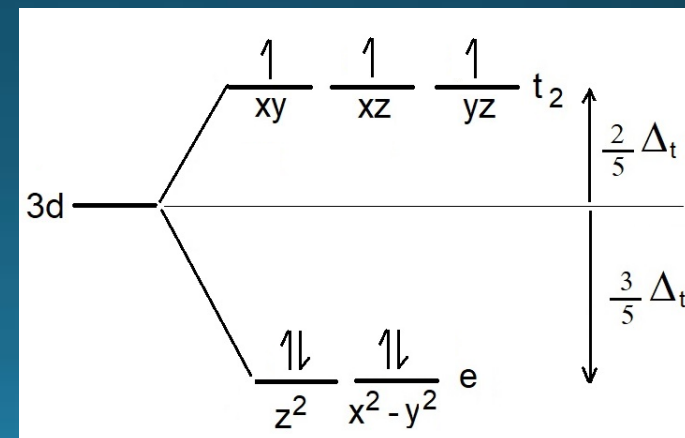
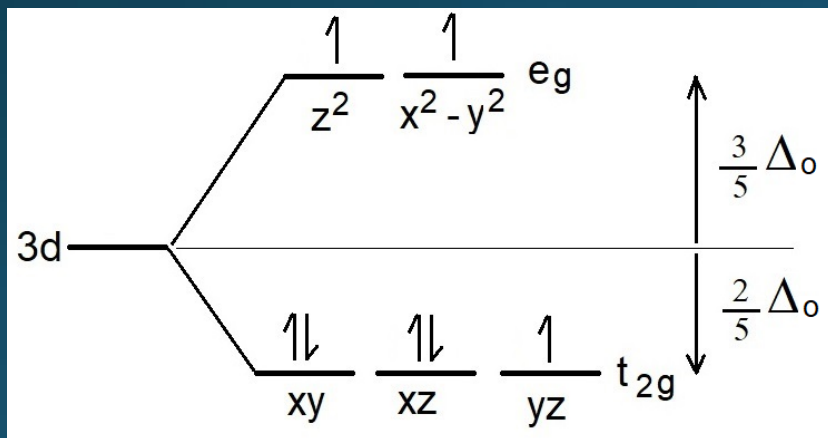
Exemplo para o caso d^7 , campo fraco

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

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

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

O_h



T_d

Evidências experimentais da EECC

Octaedro × Tetraedro

Energia de estabilização do sítio octaédrico (EESO)

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

$$1\Delta_o = 10Dq$$

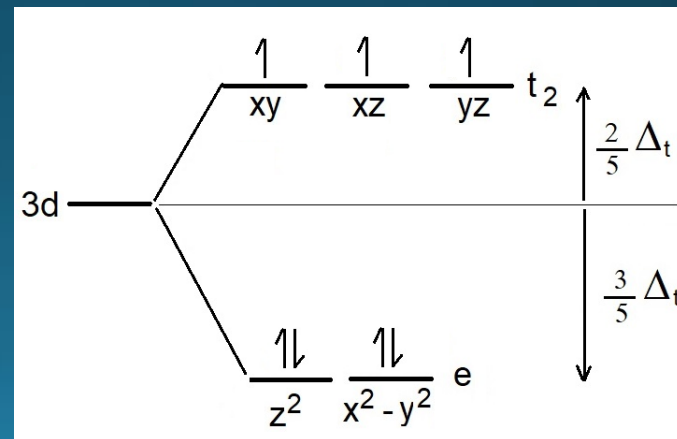
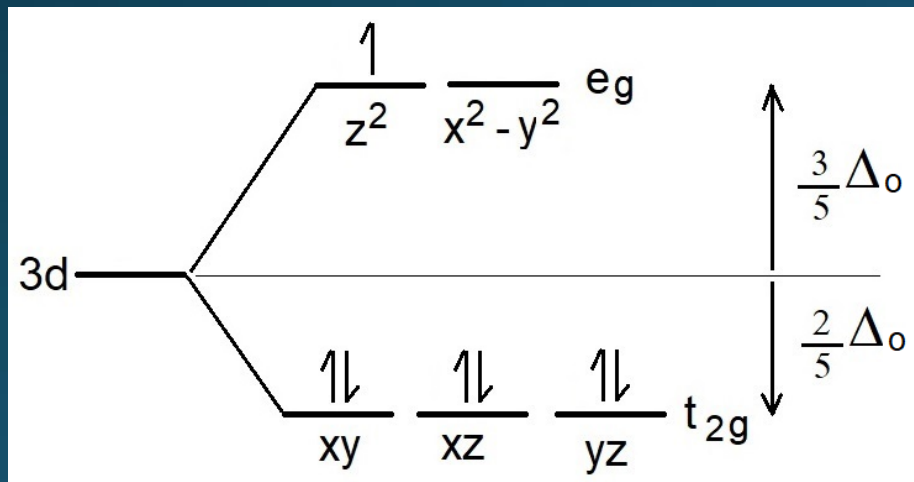
Exemplo para o caso d^7 , campo forte

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

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

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

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)

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

- 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 $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 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)

-1,33
-2,67
-8,45
$-14,22 + P$
$-20 + 2P$
$-21,33 + 2P$
$-12,67 + P$
-8,45
-4,22
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)

-1,33
-2,67
-8,45
-14,22 + P
-20 + 2P
-21,33 + 2P
-12,67 + P
-8,45
-4,22
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
- $\text{EESO} = 2,67 Dq$
- 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. ⁴⁵