

Química de Coordenação (IQG-241)

Química Inorgânica II (IQG-364)

QAT - Química - Licenciatura



Aula 3

Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Departamento de Química Inorgânica



17/03/2024

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)

$$d^1 = -4$$

$$d^2 = -8$$

$$d^3 = -12$$

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

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

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

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

$$d^8 = -12$$

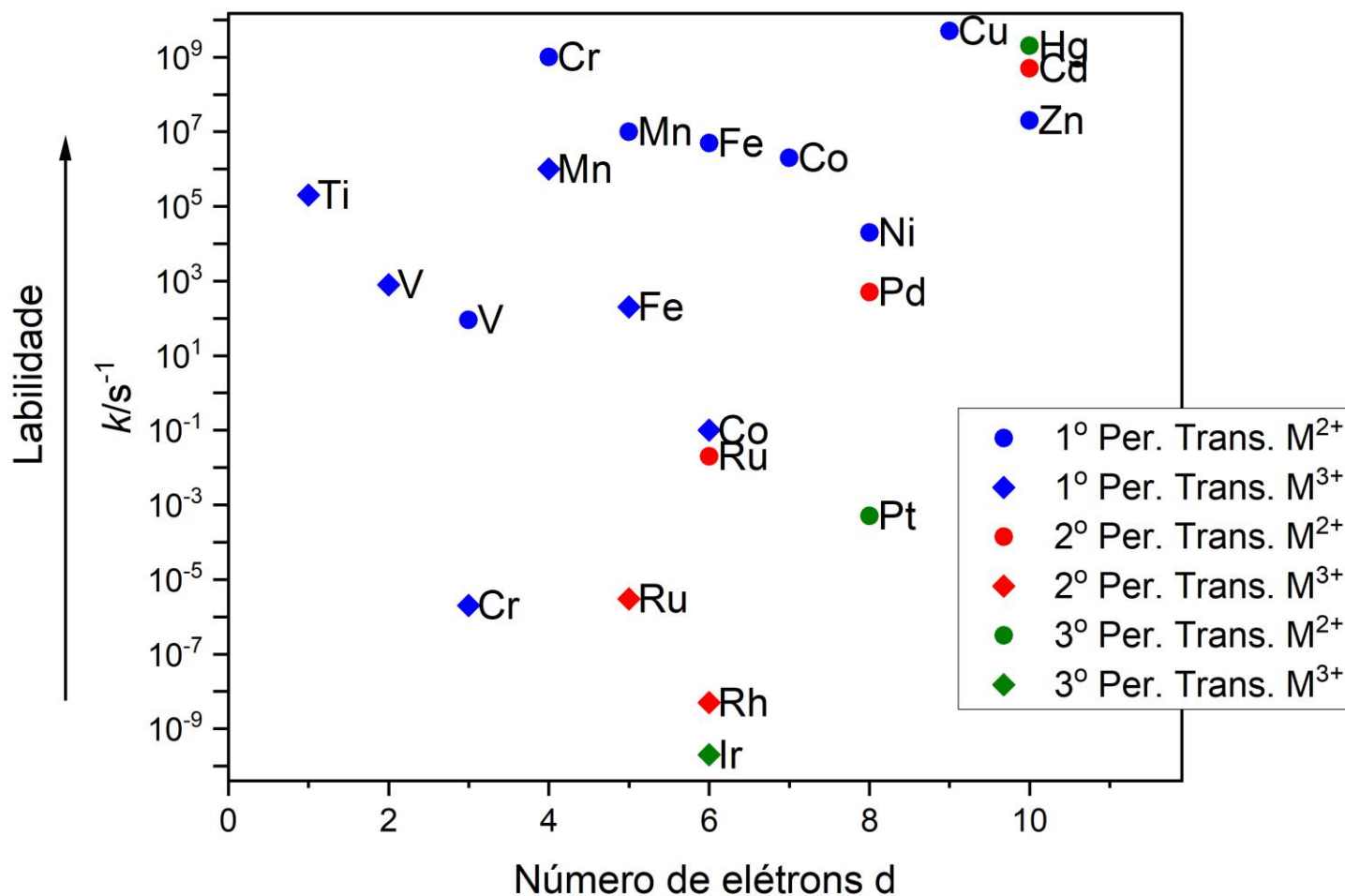
$$d^9 = -6$$

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

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Velocidade de troca de ligante



Complexos mais inertes

1º Período de transição

Cr³⁺ d³ EECC = -12 Dq

Co³⁺ d⁶ EECC = -24 Dq (campo forte)

2º Período de transição (campo forte)

Ru²⁺ d⁶ EECC = -24 Dq

Ru³⁺ d⁵ EECC = -20 Dq

Rh³⁺ d⁶ EECC = -24 Dq

3º Período de transição (campo forte)

Ir³⁺ d⁶ EECC = -24 Dq

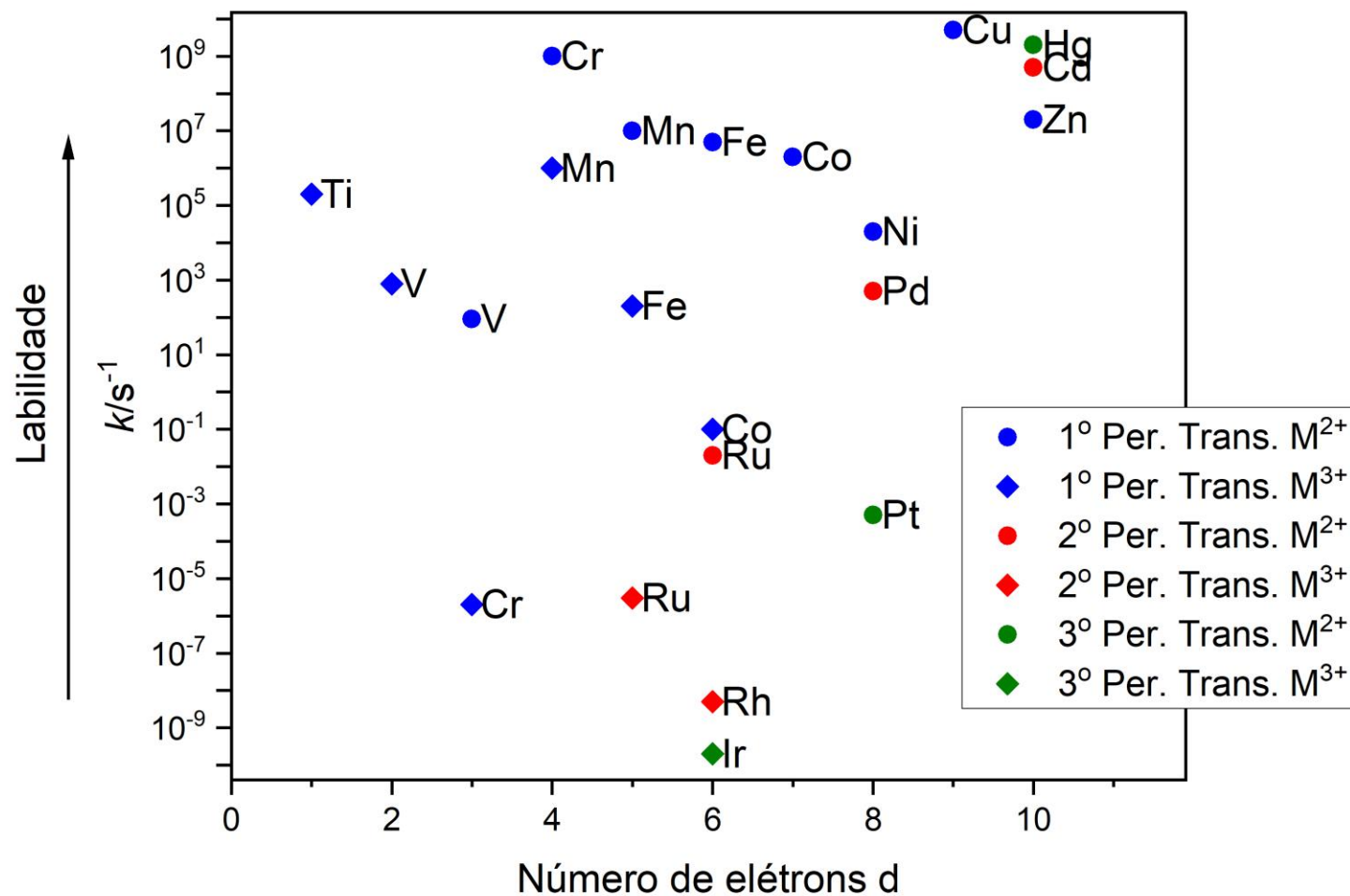
Pt²⁺ d⁸ EECC = -12 Dq

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

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Velocidade de troca de ligante



Sequência dos complexos inertes

1º Período de transição M²⁺
Cu < Cr < Mn < Fe < Co < Ni < V

1º Período de transição M³⁺
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)

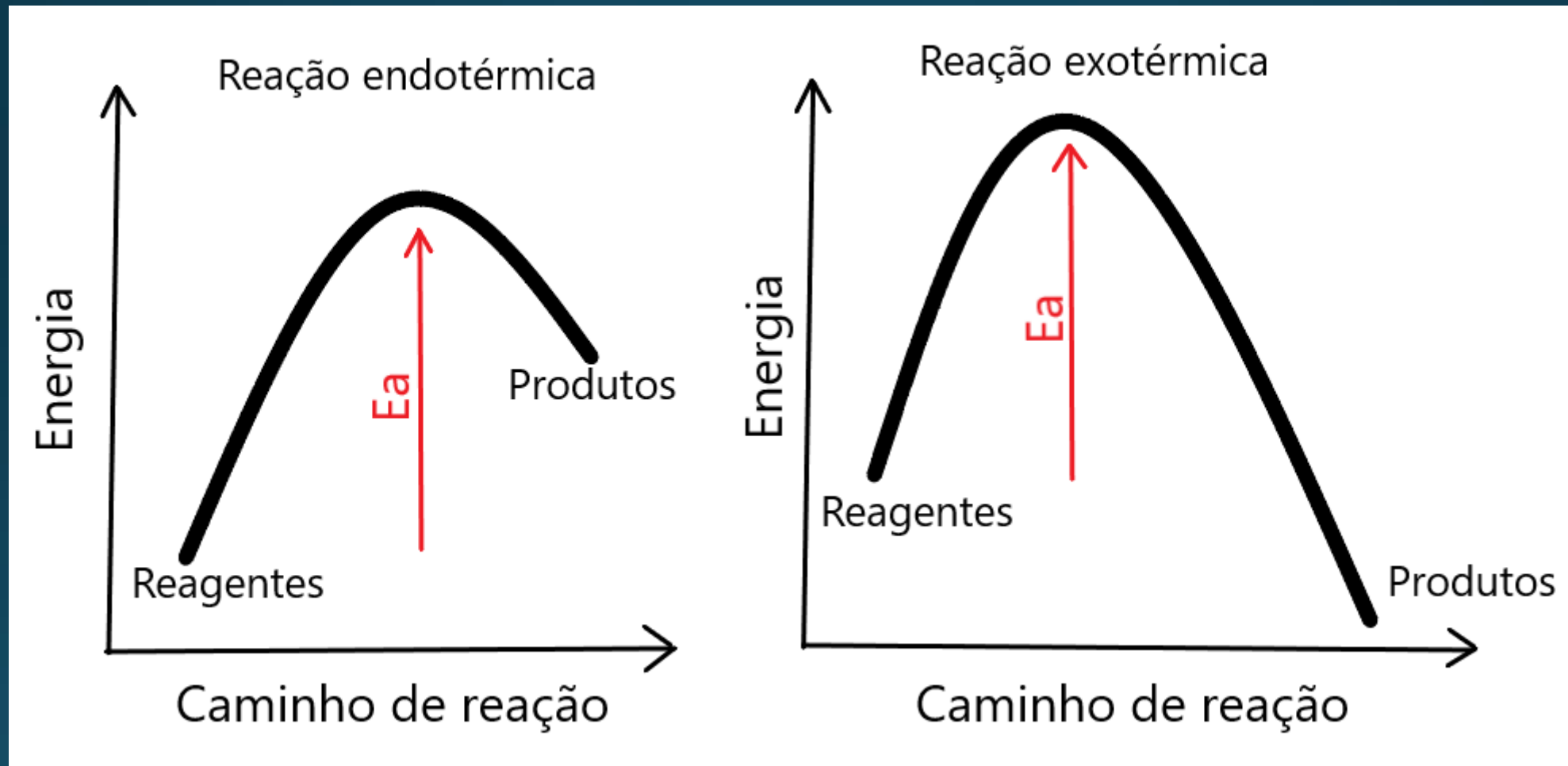
	Cu	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	V
	d^9	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^3
EECC	-6	-6	0	-4	-8	-12	-12

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 _h	BPT	PBQ	BPP
d(z ²)	6	7,07	0,86	4,93
d(x ² -y ²)	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_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 =

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

Caso d¹

O _h → BPT	EECC _{inicial} = -4	EECC _{ET} = -2,72	EACC = 1,28
O _h → PQB	EECC _{inicial} = -4	EECC _{ET} = -4,57	EACC = -0,57
O _h → BPP	EECC _{inicial} = -4	EECC _{ET} = -5,28	EACC = -1,28

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



Energia dos orbitais d, em diferentes geometrias (Dq)

	O _h	BPT	PBQ	BPP
d(z ²)	6	7,07	0,86	4,93
d(x ² -y ²)	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_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 =

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

Caso d²

O _h → BPT	EECC _{inicial} = -8	EECC _{ET} = -5,44	EACC = 2,56
O _h → PQB	EECC _{inicial} = -8	EECC _{ET} = -9,14	EACC = -1,14
O _h → BPP	EECC _{inicial} = -8	EECC _{ET} = -10,56	EACC = -2,56

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes



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 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 ⁹		d ⁴		d ⁵		d ⁶		d ⁷		d ⁸		d ³
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 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



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 ⁴		d ¹		d ²		d ⁵		d ⁶		d ³
EECC	-16		-4		-8		-20		-24		-12
EACC (PBO)	1,43		-0,57		-1,14		0,86		4,00		2,00

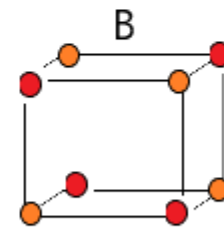
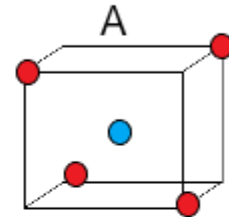
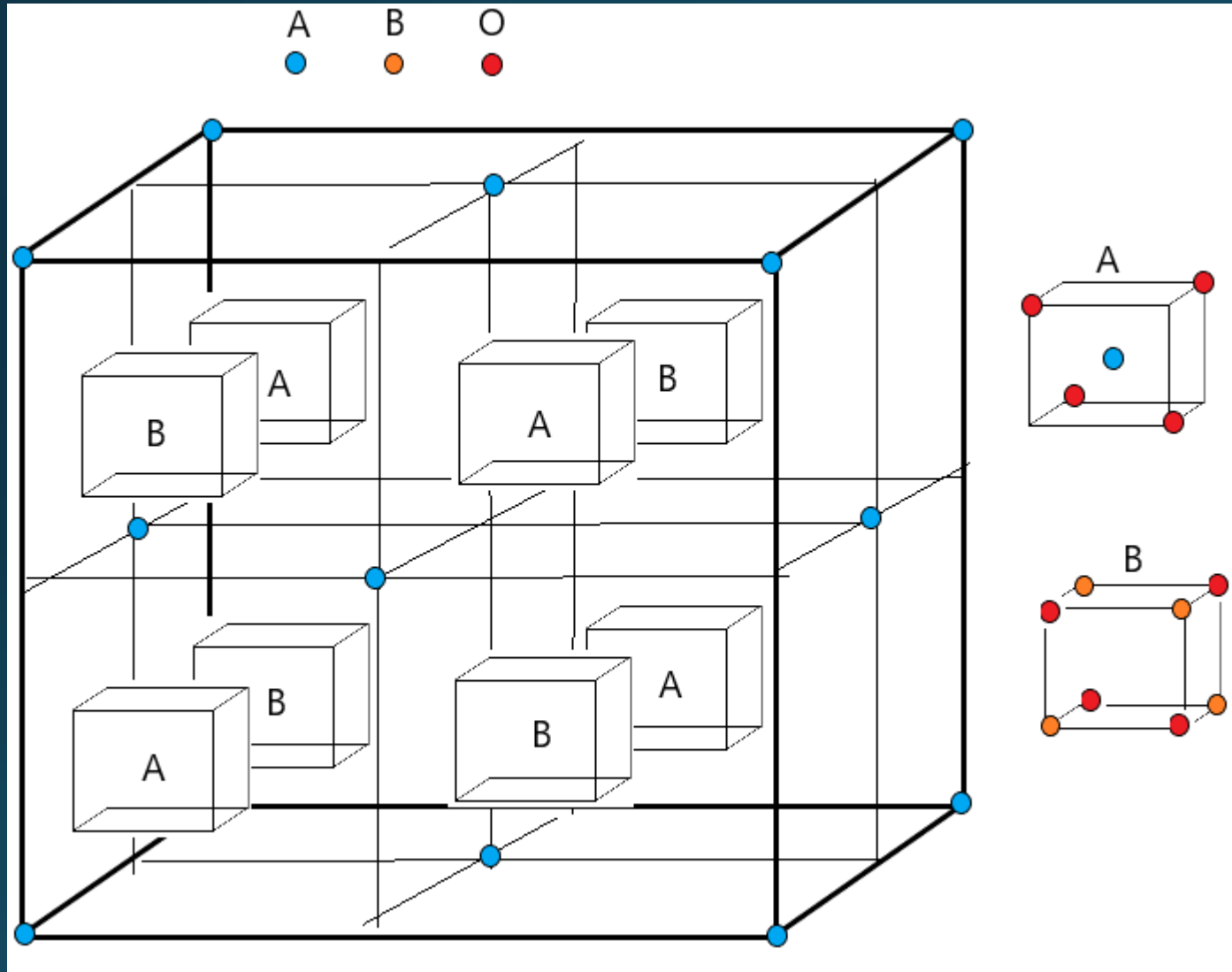
Note que:

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

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

Evidências experimentais da EECC

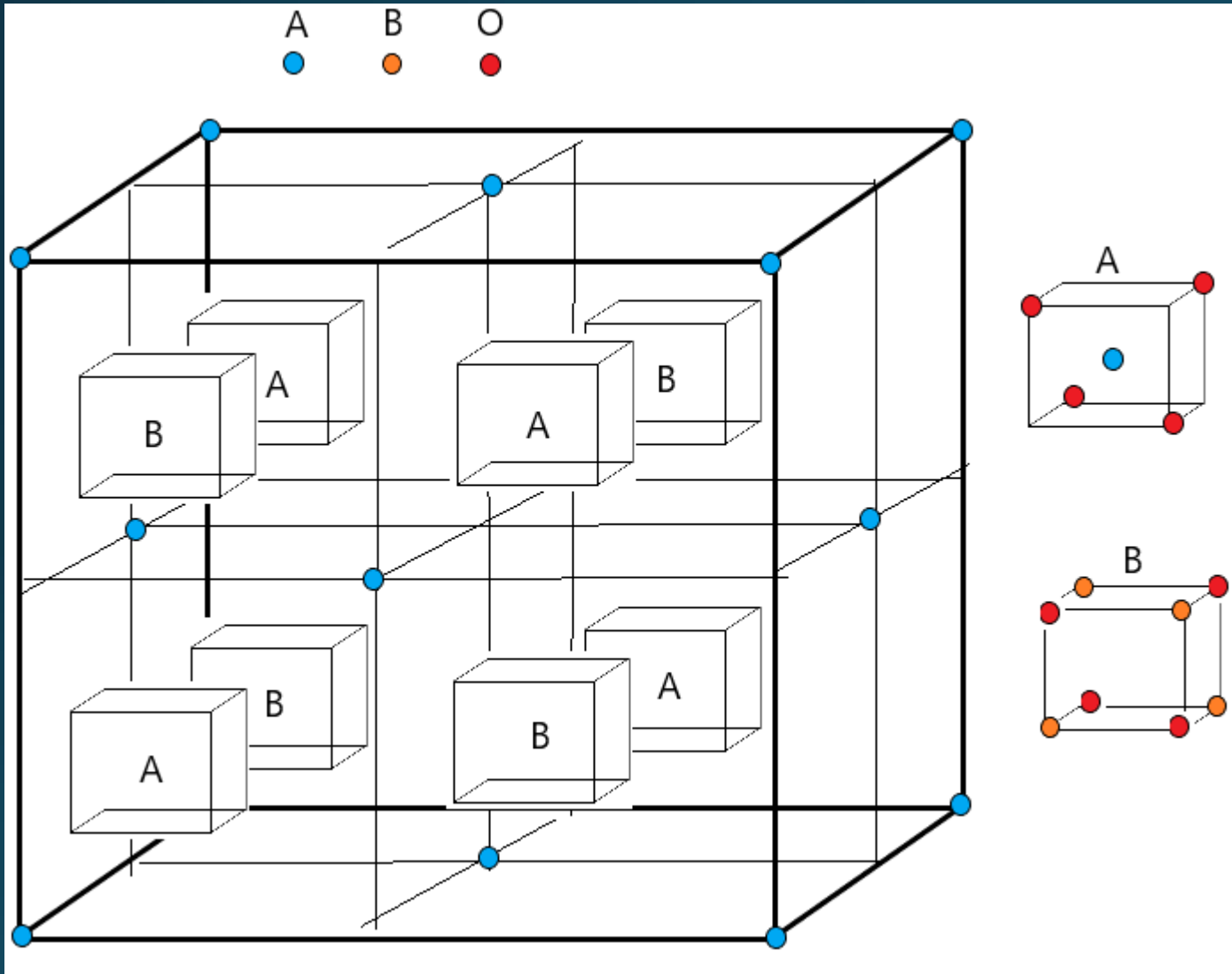
Espinélios



$MgAl_2O_4$ é o mineral espinélio (normal)

Evidências experimentais da EECC

Espinélios



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

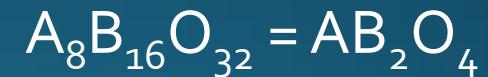
$$8A \text{ nos vértices} = 8(1/8)A = 1A$$

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

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

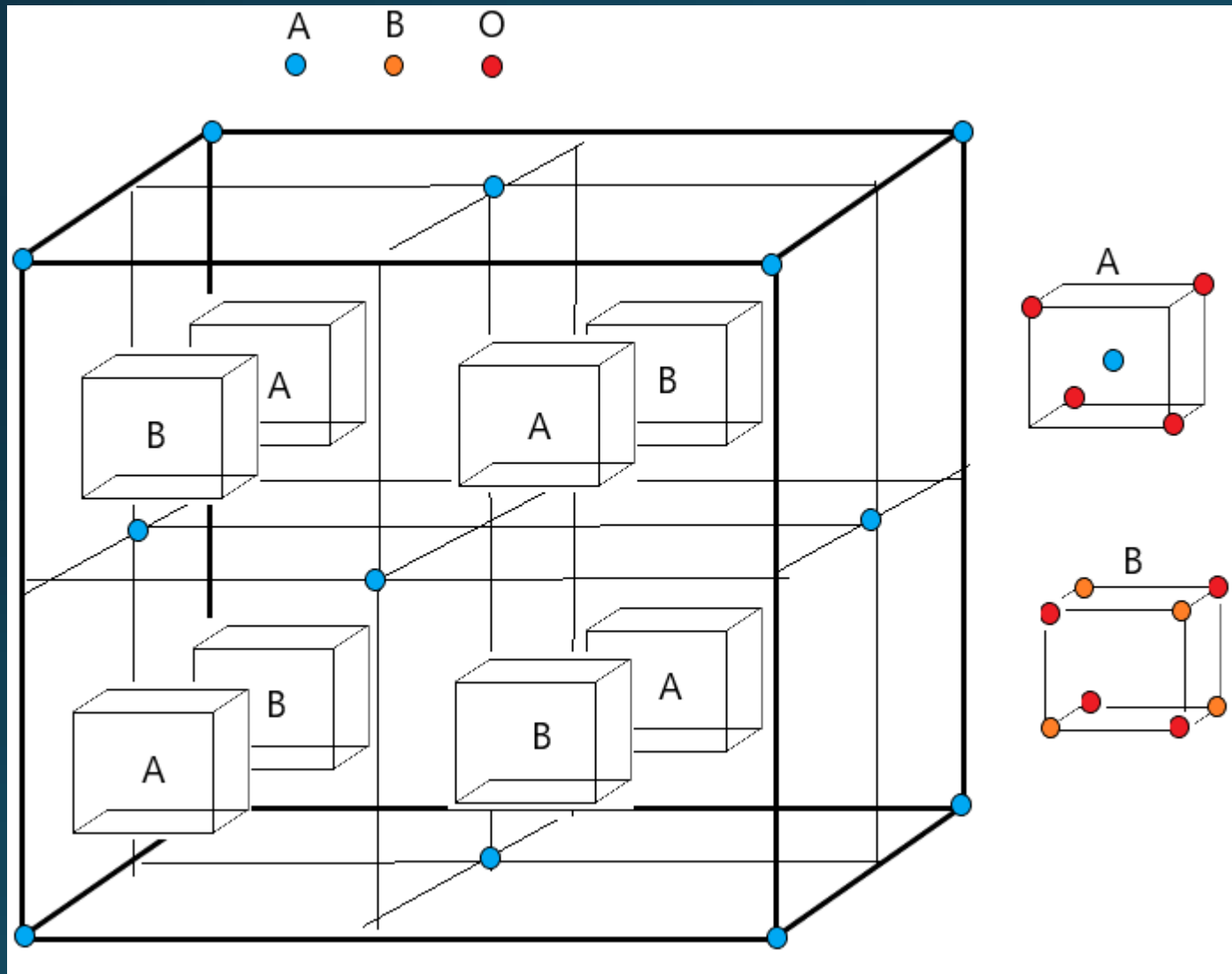
$$(4B \text{ por cubo B}) \times 4 = 16 B$$

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



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 NiFe_2O_4 é um espinélio invertido?

Considera-se o íon 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 Ni^{2+} tem grande preferência pelo sítio octaédrico, ao invés de formar



o Ni^{2+} invade o sítio octaédrico e expulsa metade dos átomos de 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, Fe_3O_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 Fe^{2+} tem preferência (embora pequena) pelo sítio octaédrico, ao invés de formar



o Fe^{2+} invade o sítio octaédrico e expulsa metade dos átomos de 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 Mn_3O_4 é um espinélio normal?

O Mn_3O_4 é, na verdade $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$.

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

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

Como o 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 MnFe_2O_4 é um espinélio normal?

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

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.



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-}