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

25/04/2025

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 = 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} = 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} = zero

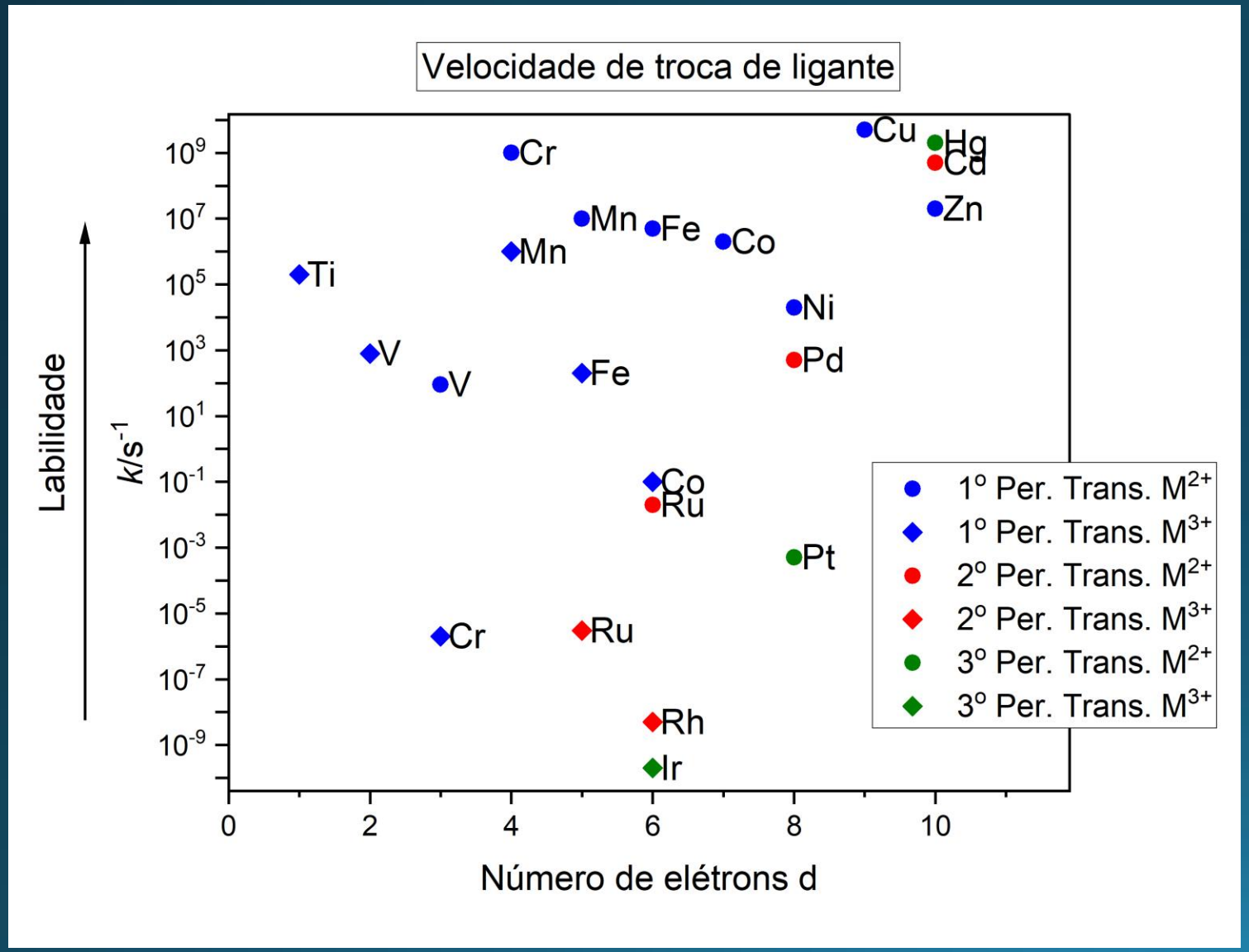
EECC = Energia de estabilização do Campo Cristalino

$\Delta_o = 10\ Dq$

Campo fraco (Dq)	Campo forte (Dq)
$d^1 = -4$	$d^1 = -4$
$d^2 = -8$	$d^2 = -8$
$d^3 = -12$	$d^3 = -12$
$d^4 = -6$	$d^4 = -16 + P$
$d^5 = zero$	$d^5 = -20 + 2P$
$d^6 = -4$	$d^6 = -24 + 2P$
$d^7 = -8$	$d^7 = -18 + P$
$d^8 = -12$	$d^8 = -12$
$d^9 = -6$	$d^9 = -6$
$d^{10} = zero$	$d^{10} = zero$

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$



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)

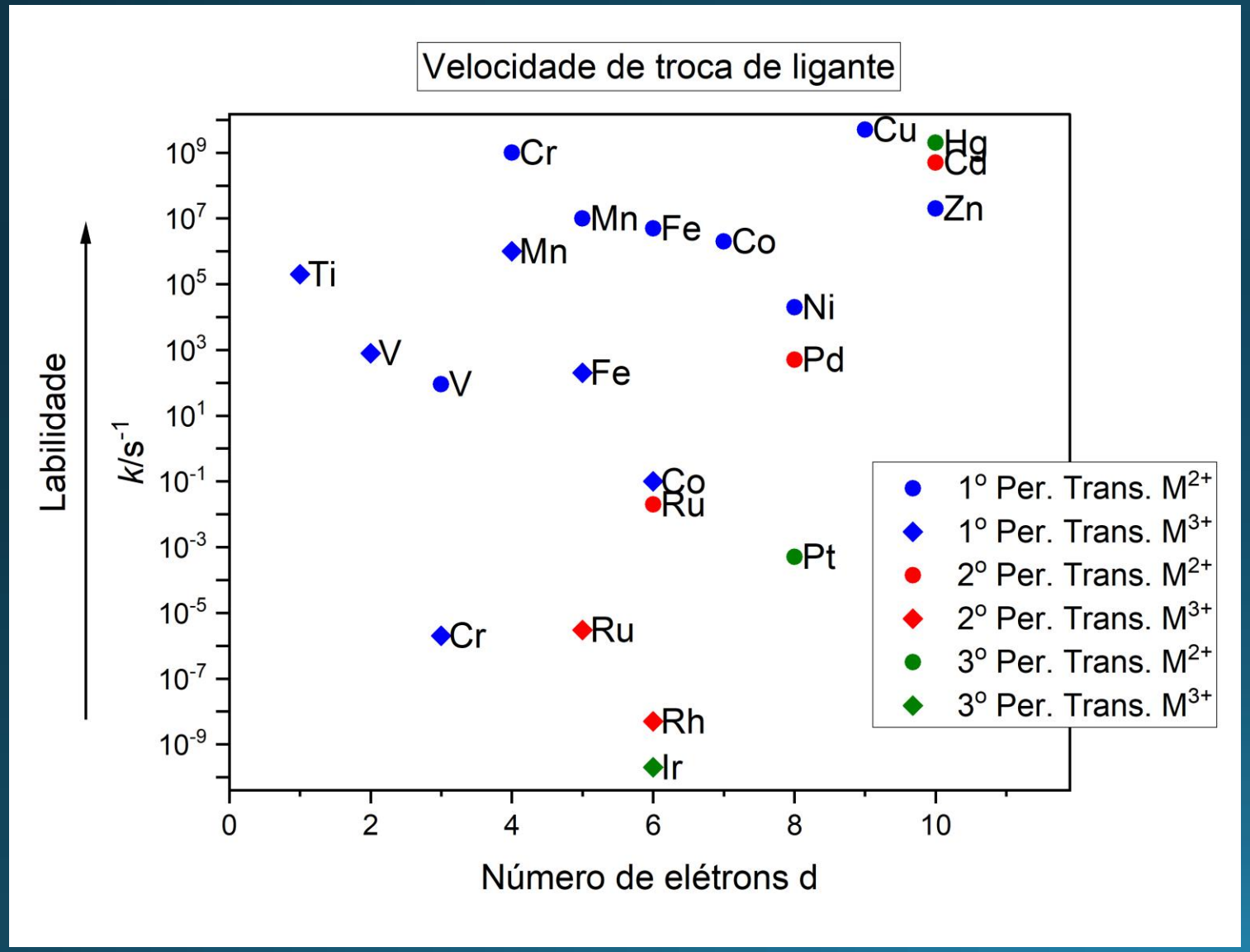
Ir^{3+} d^6 EECC = -24 Dq

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

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$



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

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$

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

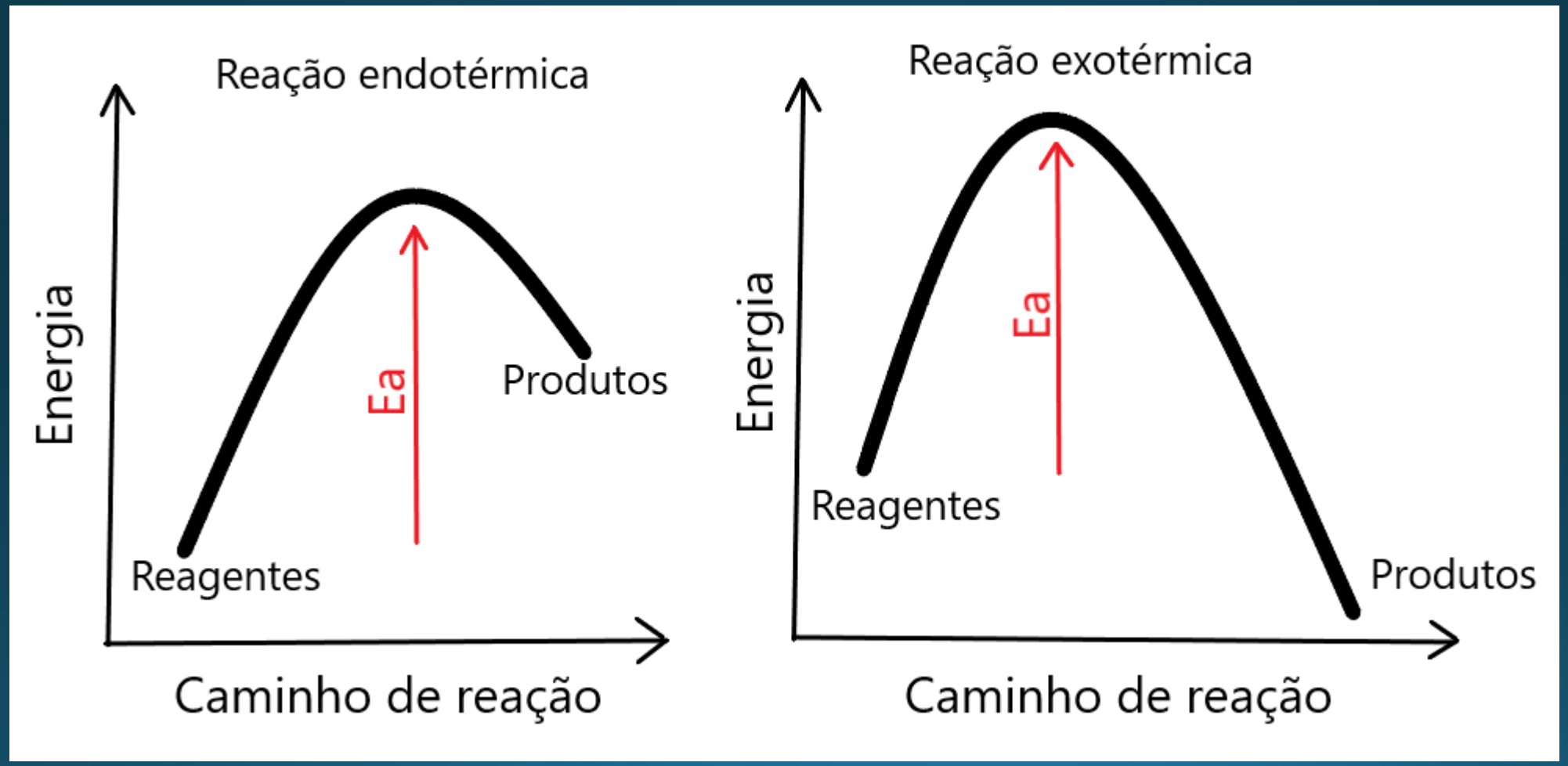
1º Período de transição M^{3+} (campo forte)

	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

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$



Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$

Mecanismo dissociativo

$[M(OH_2)_6]^{n+} \longrightarrow H_2O + [M(OH_2)_5]^{n+}$ (estado de transição pentacoordenado)

$[M(OH_2)_5]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{n+}$

Mecanismo associativo

$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_6L]^{m+}$ (estado de transição heptacoordenado)

$[M(OH_2)_6L]^{m+} \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$

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

Caso d^1

$O_h \longrightarrow$ BPT	$EECC_{inicial} = -4$	$EECC_{ET} = -2,72$	EACC = 1,28
$O_h \longrightarrow$ PBQ	$EECC_{inicial} = -4$	$EECC_{ET} = -4,57$	EACC = -0,57
$O_h \longrightarrow$ BPP	$EECC_{inicial} = -4$	$EECC_{ET} = -5,28$	EACC = -1,28

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$

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

Caso d^2

$O_h \longrightarrow$ BPT	$EECC_{inicial} = -8$	$EECC_{ET} = -5,44$	EACC = 2,56
$O_h \longrightarrow$ PBQ	$EECC_{inicial} = -8$	$EECC_{ET} = -9,14$	EACC = -1,14
$O_h \longrightarrow$ BPP	$EECC_{inicial} = -8$	$EECC_{ET} = -10,56$	EACC = -2,56

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$

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

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$

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

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$

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

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$

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

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$

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

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$

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

Reatividade de complexos - Labilidade dos Ligantes

$$[M(OH_2)_6]^{n+} + L \longrightarrow [M(OH_2)_5L]^{m+} + H_2O$$

Sequência dos complexos mais inertes

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

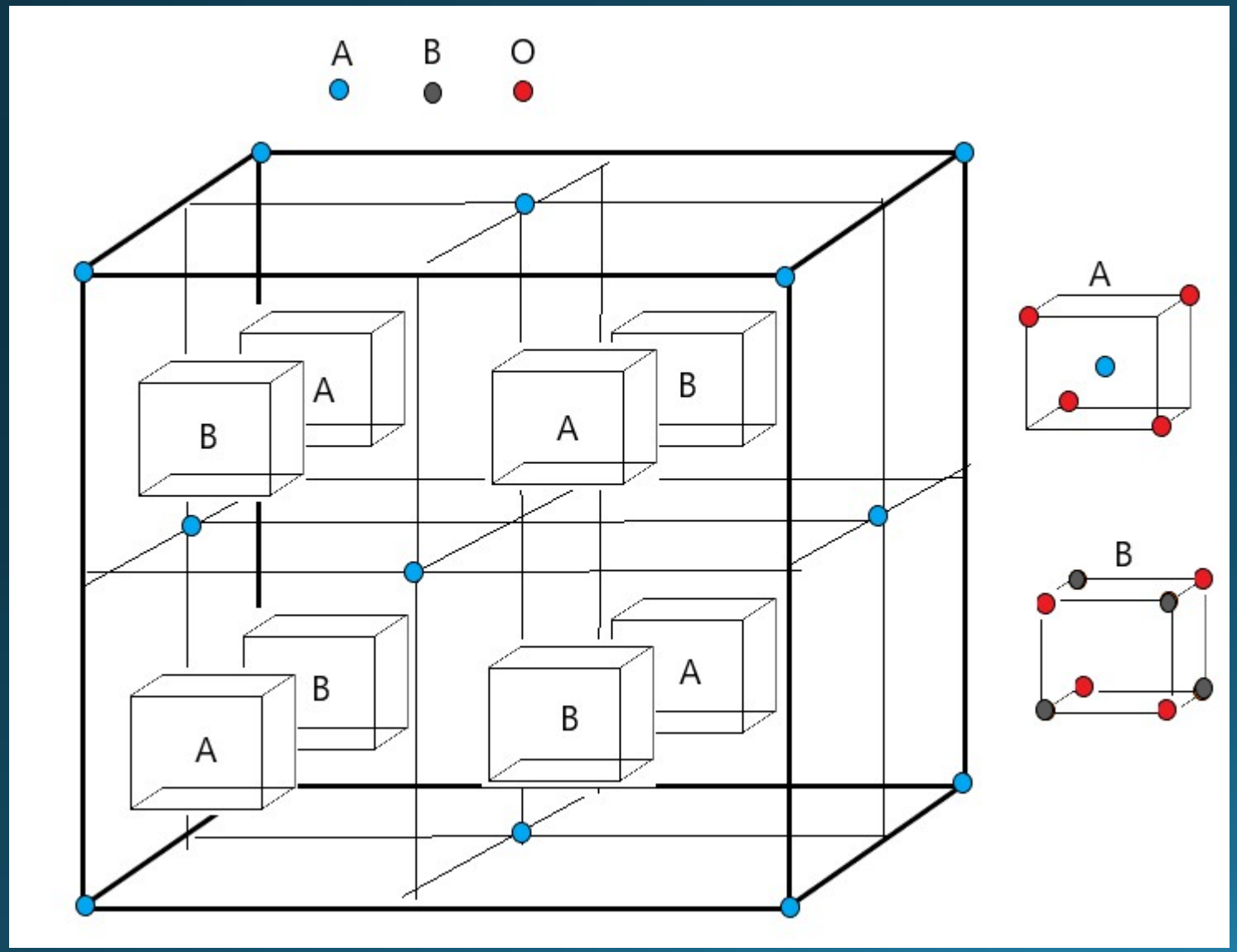
	Mn	<	Ti	<	V	<	Fe	<	Co	<	Cr
	d^4		d^1		d^2		d^5		d^6		d^3
EECC	-16		-4		-8		-20		-24		-12
EACC (PBQ)	1,43		-0,57		-1,14		0,86		4,00		2,00

Note que:
- Quanto menor a EECC, mais inerte
- Quanto maior a EACC, mais inerte

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

Evidências experimentais da EECC

Espinélios



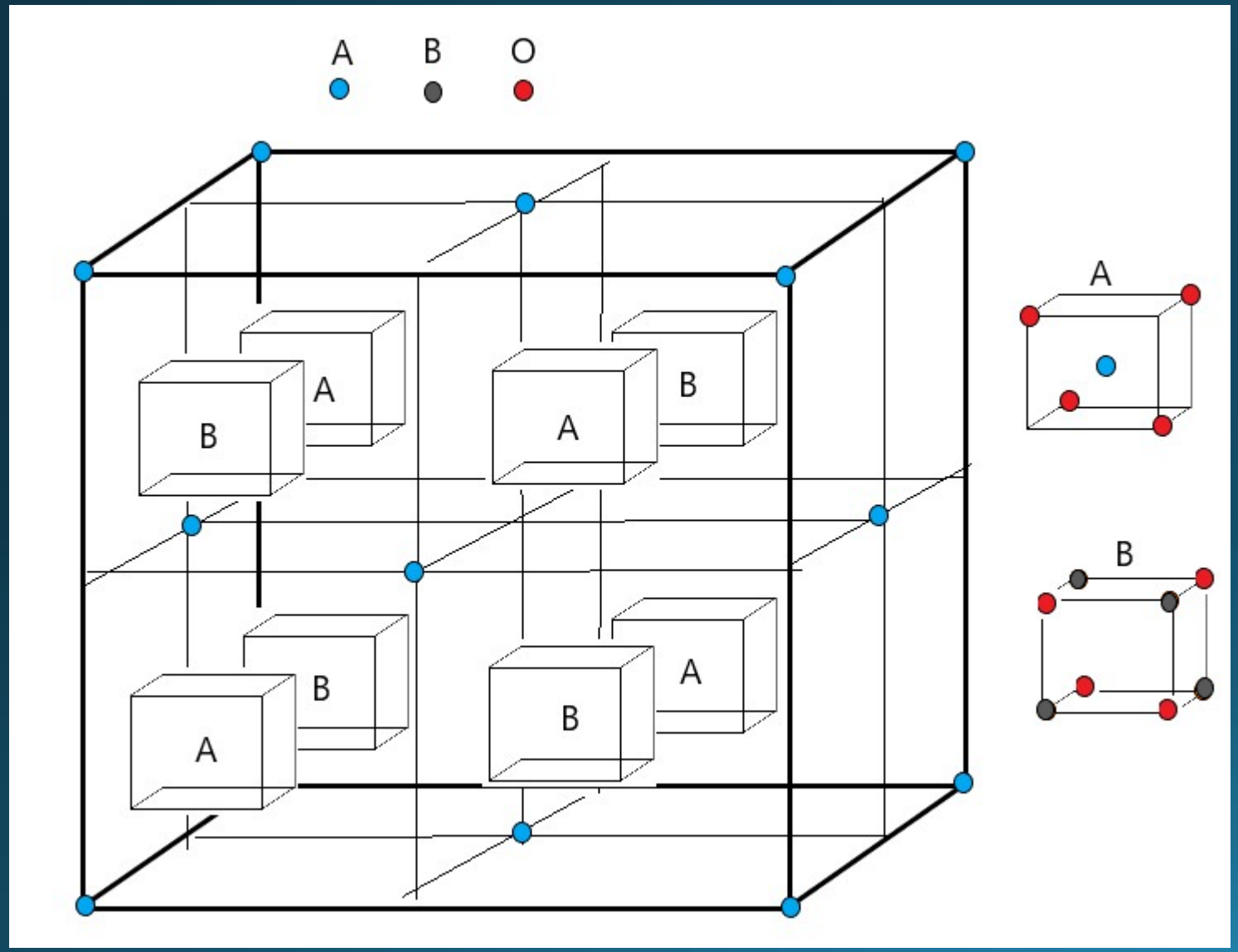
$(A^{II})_t[B_2^{III}]_oO_4$ Normal

$(B^{III})_t[A^{II}\,B^{III}]_oO_4$ Invertido

$MgAl_2O_4$
é o mineral espinélio (normal)

Evidências experimentais da EECC

Espinélios



6A no centro das faces = (6/2)A = 3A
8A nos vértices = 8(1/8)A = 1A
4A nos cubos A = 4A
Total = 8A

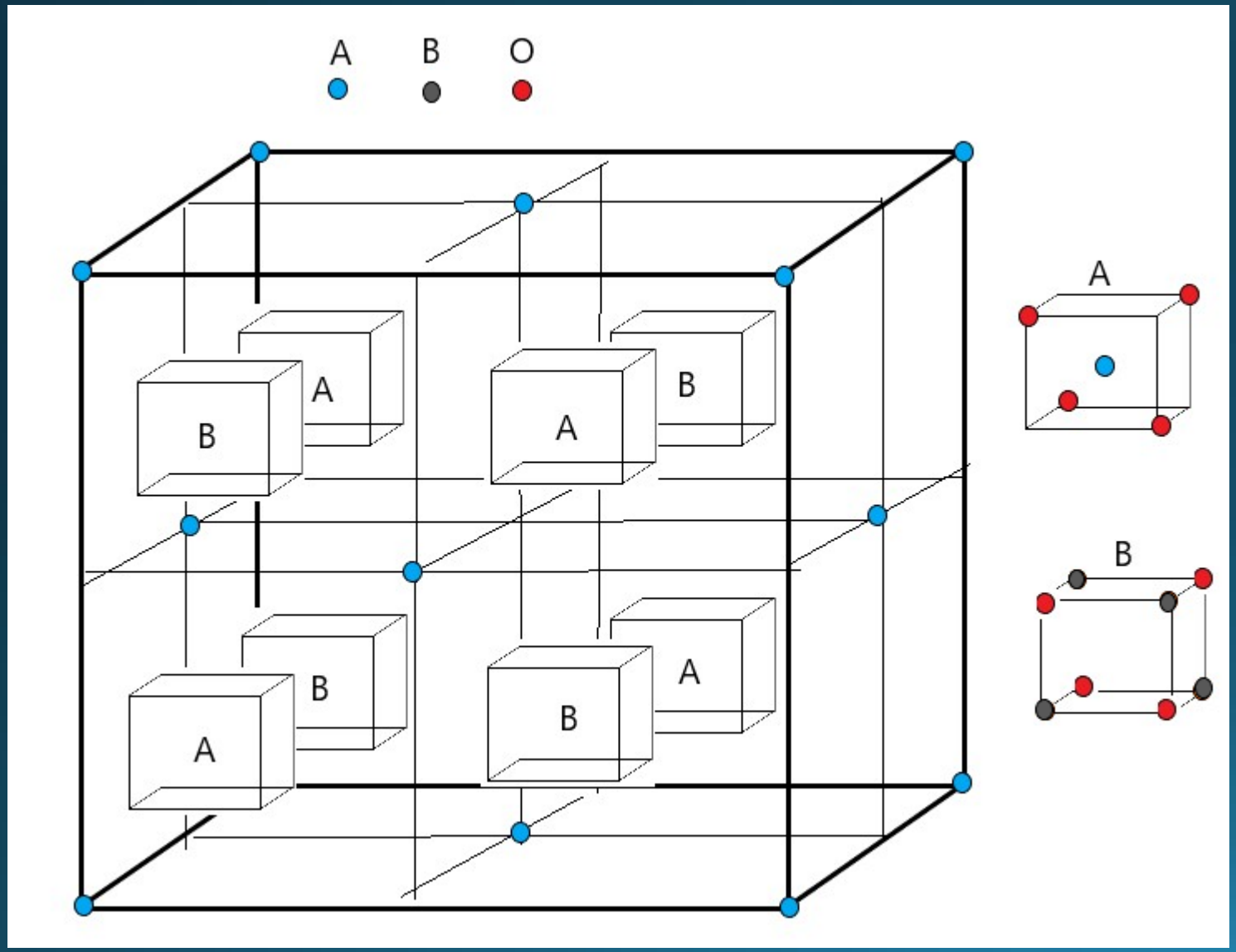
(4B por cubo B) × 4 = 16 B

(4O por cubo)×8 = 32 O

$A_8B_{16}O_{32} = AB_2O_4$

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

$(A^{II})_t[B_2^{III}]_oO_4$ Normal

$(B^{III})_t[A^{II}B^{III}]_oO_4$ Invertido

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.

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

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

$(Ni^{II})_t[Fe_2^{III}]_oO_4$ Espinélio normal

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

$(Fe^{III})_t[Ni^{II}\,Fe^{III}]_oO_4$ Espinélio invertido

EESO (campo fraco)	
d^1	-1,3
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 $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$

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

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

$(Fe^{II})_t[Fe_2^{III}]_oO_4$ Espinélio normal

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

$(Fe^{III})_t[Fe^{II}\,Fe^{III}]_oO_4$ Espinélio invertido

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 $Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$

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

$(Mn^{II})_t[Mn_2^{III}]_oO_4$ 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

Evidências experimentais da EECC

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.

$(Mn^{II})_t[Fe_2^{III}]_oO_4$ 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 possuem estrutura de espinélio compostos do tipo

$$A^{IV}B_2^{II}O_4 \quad e \quad A^{VI}B_2^{I}O_4$$

- 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.

Os ânions podem ser:
O^{2-}
S^{2-}
Se^{2-}
Te^{2-}

- 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-}