



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Química Inorgânica Avançada

Prof. Dr. Antônio Reinaldo Cestari
Discente: Ailton Soares

SÃO CRISTÓVÃO-SE

16/OUTUBRO/2014

❖ Teoria do Campo Cristalino

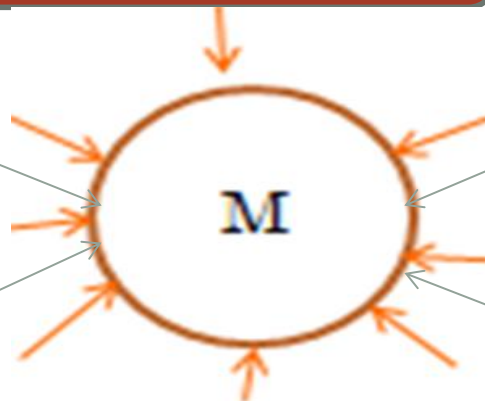
- ❑ Complexo Octaédrico
- ❑ Complexo Tetraédrico
- ❑ Quadrado Planar

Teoria do Campo Cristalino

Força eletrostática

Ácido - Base de Lewis

Explica as formações cores.



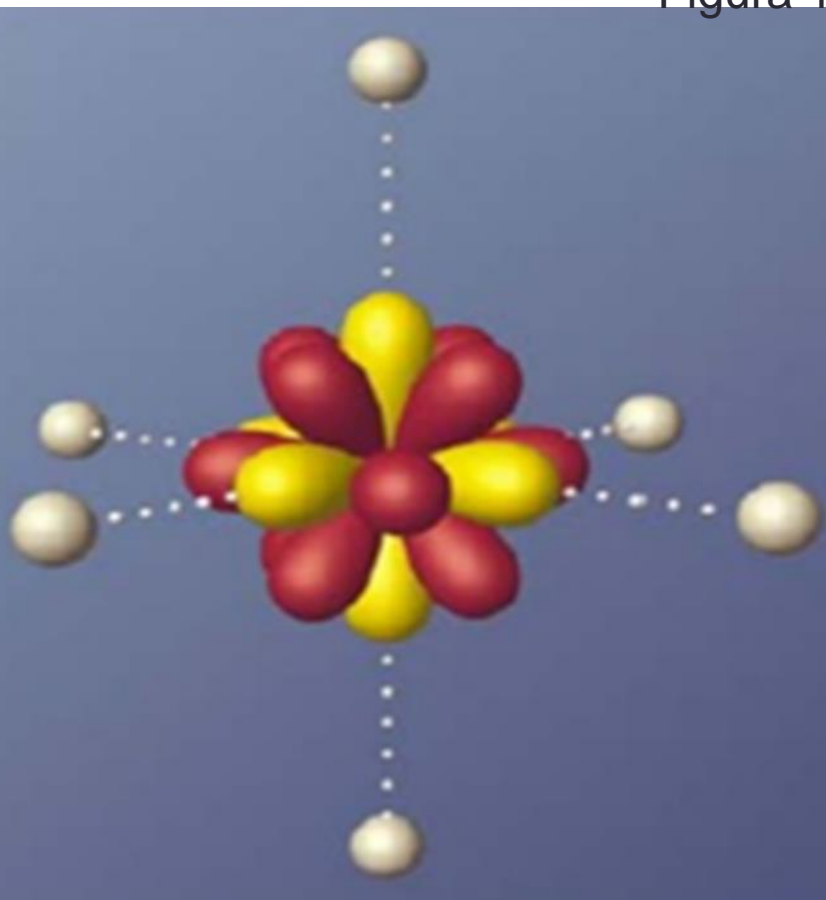
I- Os ligantes são tratados como carga pontual.

II – Os orbitais d do metal perdem seu caráter degenerado quando o complexo é formado

III- Não há interação entre orbitais

Num Complexo Octaédrico

Figura 1



6 ligantes se apresentam do íon metálico livre para formar um campo Ligante Oh.

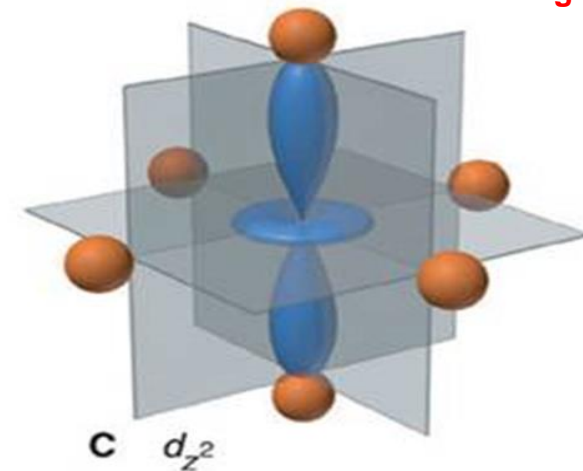
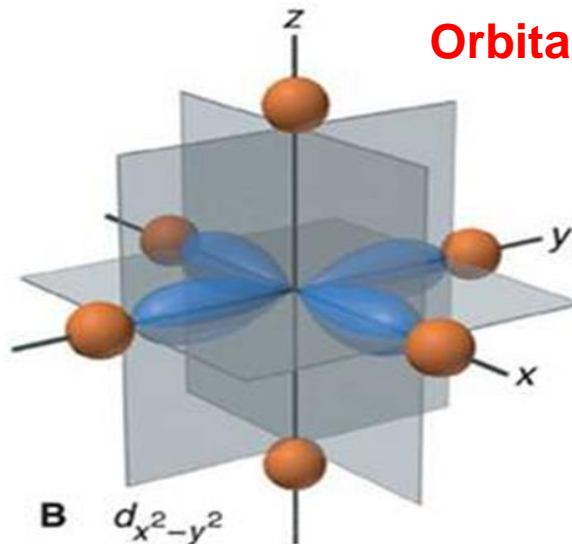
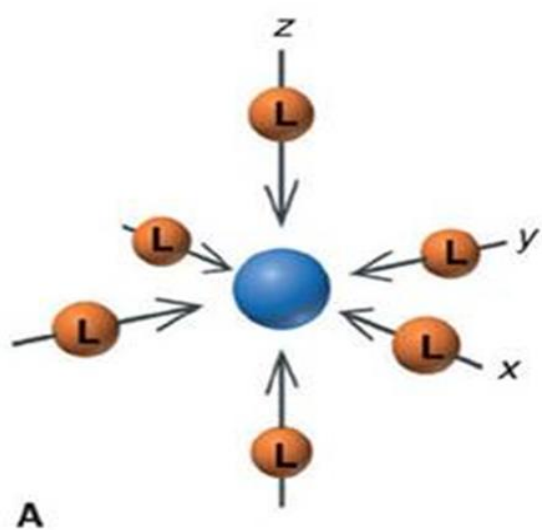
Os orbitais com orientações sobre os eixos de aproximação interagem mais fortemente causando repulsão e instabilidade os correspondentes orbitais

Orbitais d que interagem mais fortemente e por consequência sofrem repulsão orbitais são dx^2-y^2 e dz^2

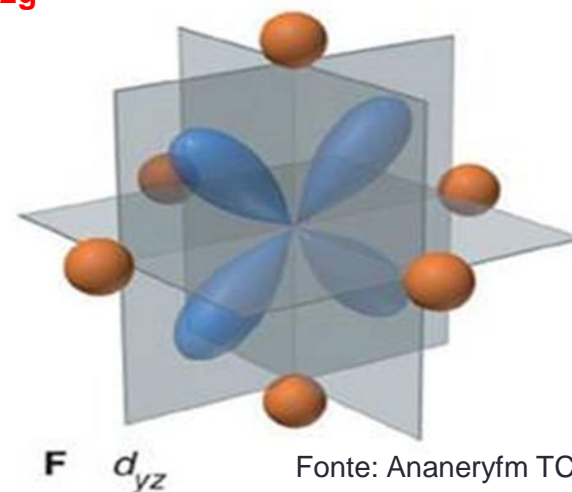
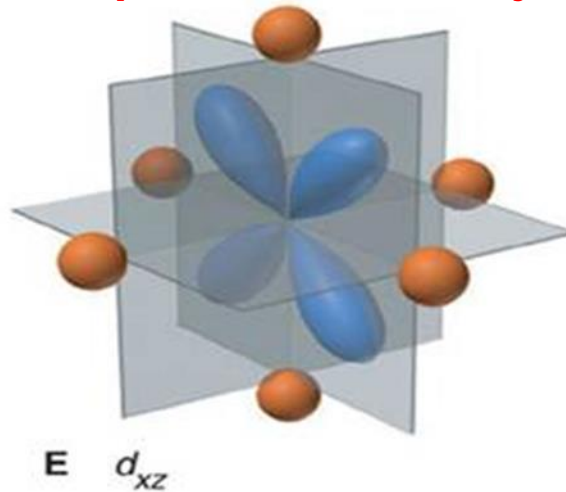
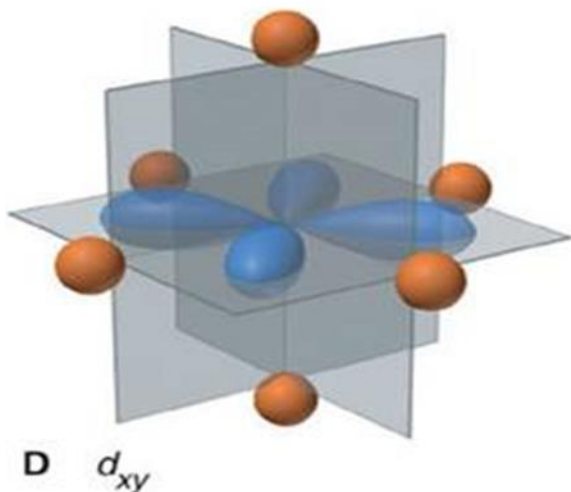
Complexo Octaédrico

Figura 2

Orbitais que formam o conjunto e_g



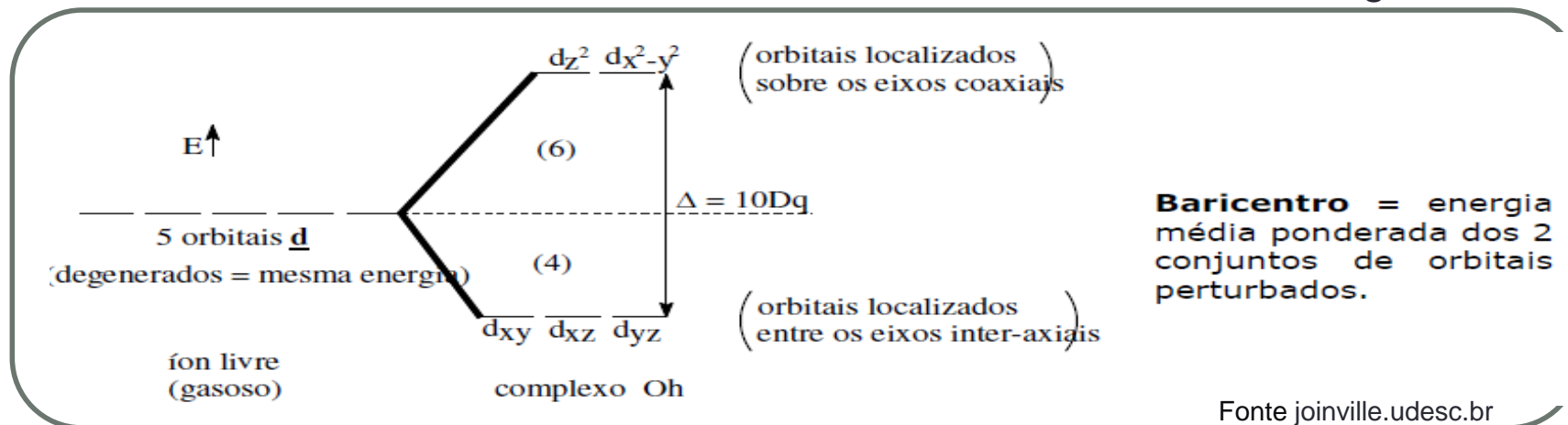
Orbitais que formam o conjunto t_{2g}



Fonte: Ananeryfm TCC

Orientação relativa dos orbitais d no centro de uma distribuição octaédrica de ligantes (Cargas pontuais negativas)

Figura 3



Estes orbitais (designados e_g) aumentam sua energia na mesma extensão. Os demais orbitais (designados t_{2g}) interagem menos significativamente com os ligantes, tendo sua energia minimizada.

A diferença energética entre os orbitais e_g e t_{2g} é definida como “ $10Dq$ ” ou Δ ($10Dq = \Delta$).

Em relação ao baricentro do campo esférico, os orbitais e_g são repelidos (instabilizados) por $6Dq$ ($0,6 \Delta$), enquanto que os orbitais t_{2g} são estabilizados por $4Dq$ ($-0,4 \Delta$).

Parâmetro de desdobramento do campo cristalino: Reforçando

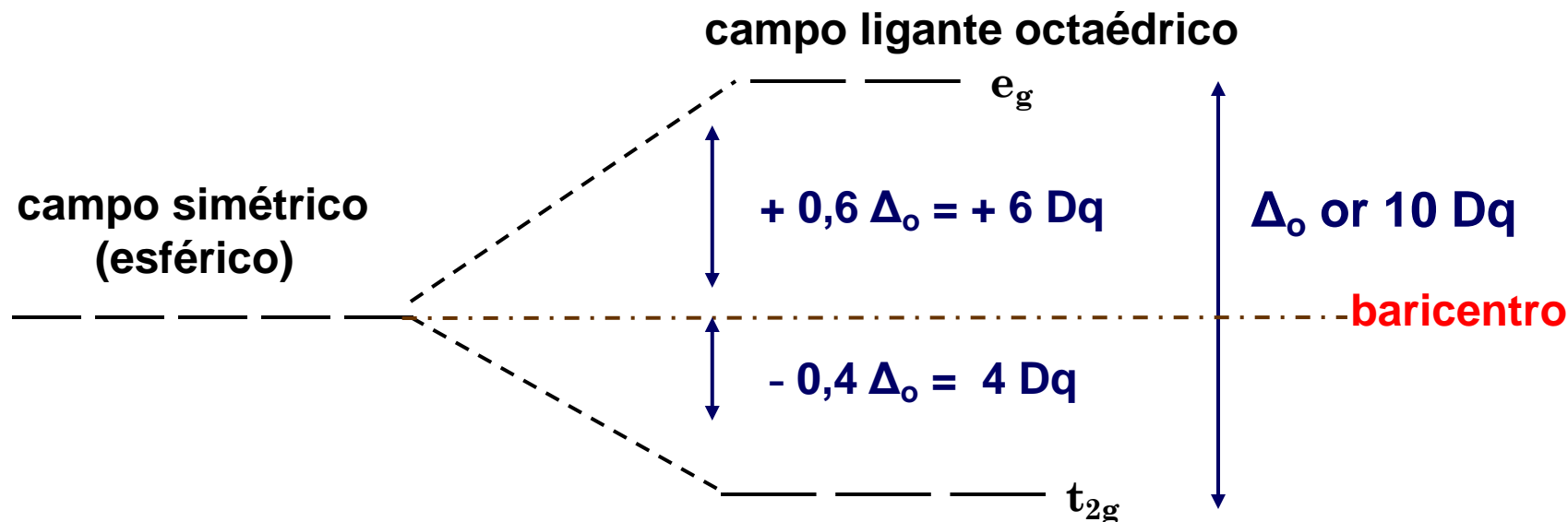
A diferença de energia entre os níveis e_g e t_{2g} =

Parâmetro de desdobramento do campo cristalino, $\Delta_o = 10 Dq$

Energia de **E**stabilização do **C**ampo **C**ristalino (**EECC**)

EECC = elétrons em t_{2g} x $(-0,4 \Delta_o)$ + elétrons em e_g x $(0,6 \Delta_o)$

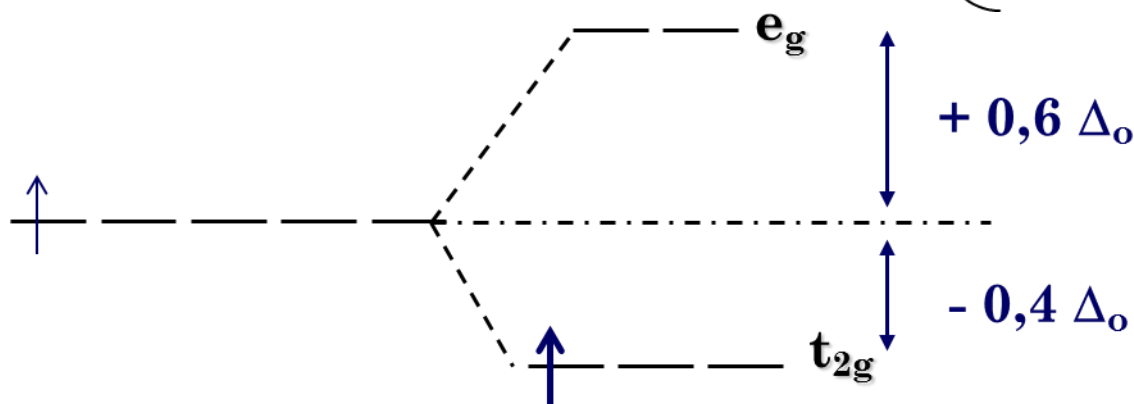
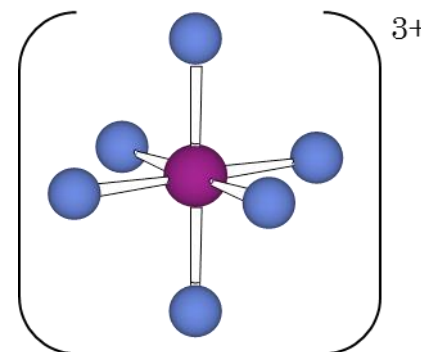
$$EECC = n \Delta_o$$



Campo octaédrico: Configuração eletrônica d^1

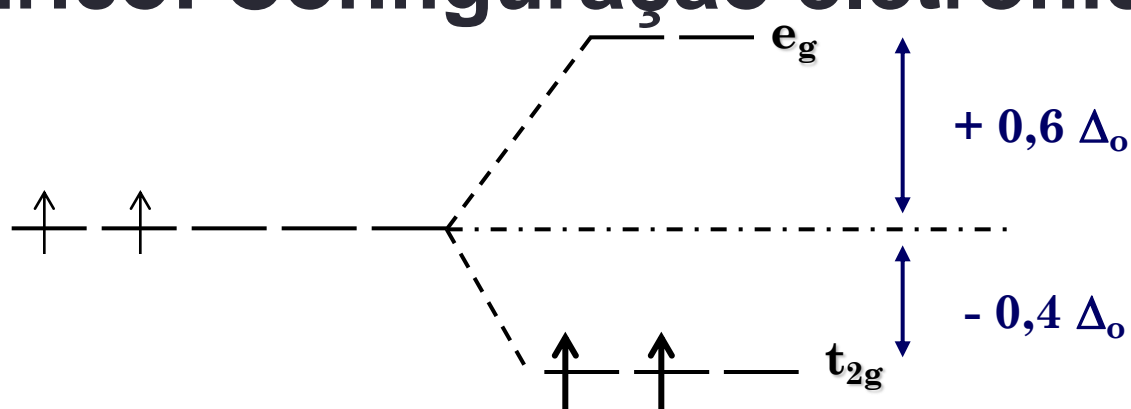
Ex.: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Violeta em solução aquosa



- um elétron d em orbital t_{2g}
- o complexo tem um energia de estabilização do campo cristalino (EECC) de $- 0,4 \Delta_o$

Campo octaédrico: Configuração eletrônica d^2



$$\text{EECC} = e^-s \text{ em } t_{2g} \times (-0,4 \Delta_o) + e^-s \text{ em } e_g \times (0,6 \Delta_o)$$

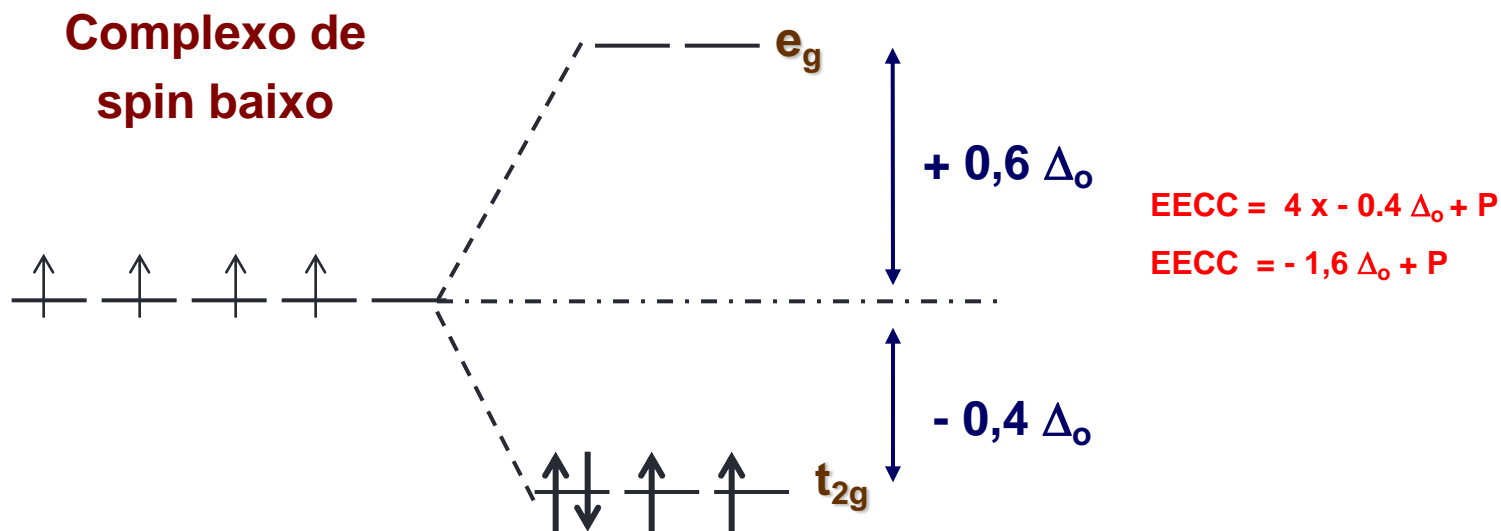
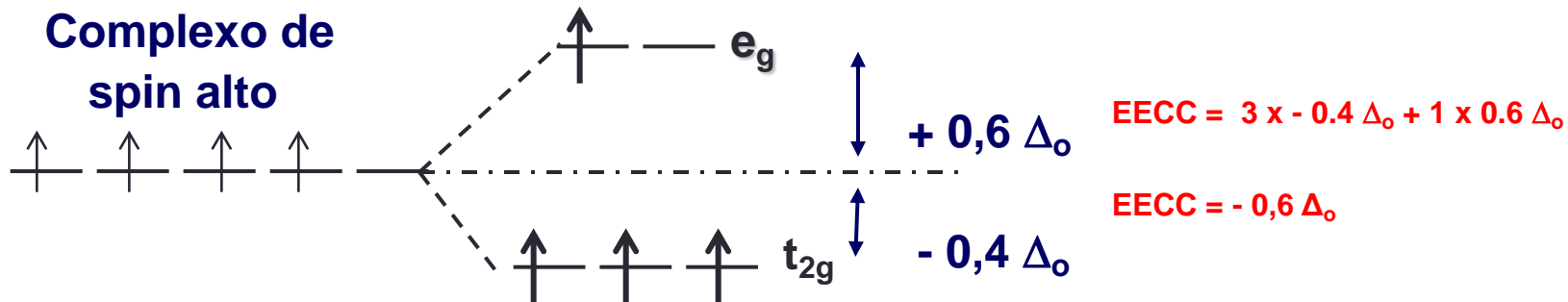
$$\text{EECC} = 2 \times (-0,4) + 0 \times (0,6)$$

$$\text{EECC} = ?$$

$$\text{EECC} = -0,8 \Delta_o$$

Campo octaédrico: Configuração eletrônica d^4

2 possíveis arranjos dos elétrons



A energia de emparelhamento P = energia requerida para emparelhar 2 e-s

Energia de estabilização do campo cristalino (EECC)

□ configuração: d^4 , d^5 , d^6 , d^7 - campo O_h

$$EECC = (0,4x - 0,6)\Delta_o$$

$$n \Delta_o = e^-s \text{ em } t_{2g} \times (-0,4 \Delta_o) + e^-s \text{ em } e_g \times (0,6 \Delta_o)$$

$m P$ = diferença entre os e^-s desemparelhado (t_{2g} e e_g) e os e^-s desemparelhado em d em simetria esférica

Energia de Emparelhamento - P

P : A energia de emparelhamento é composta de 2 termos:

(a) Repulsão coulombica

Essa repulsão deve ser superada quando os elétrons são forçados a ocupar o mesmo orbital $P \leq 10 Dq$. Como orbitais $5d$ são mais difusos do que orbitais $4d$ que são mais difusos do que orbitais $3d$, a energia de emparelhamento torna-se menor à medida que aumenta o período. Como regra, complexos metálicos $4d$ e $5d$ geralmente são spin baixo.

(b) Diminuição da energia de troca

A energia de troca (Regra Hund) é proporcional ao número de elétrons possuindo spins paralelos. Quanto maior este número, mais difícil se torna emparelhar elétrons. Portanto, a configuração d^5 (Fe^{3+} , Mn^{2+}) são mais susceptíveis de formar complexos de spin alto.

Praticando um pouco



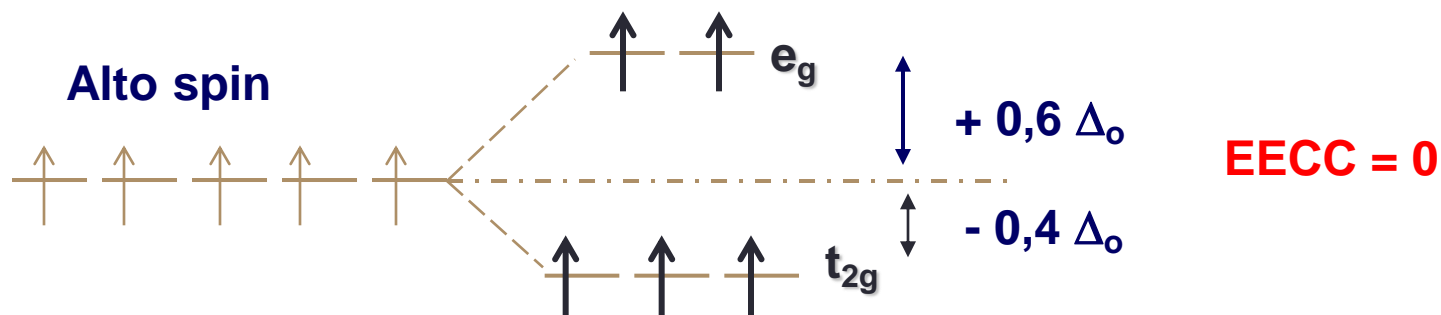
Determine as energias de estabilização do campo cristalino para as configurações d^5 a d^{10} em campo forte e campo fraco:

Lembrando que:

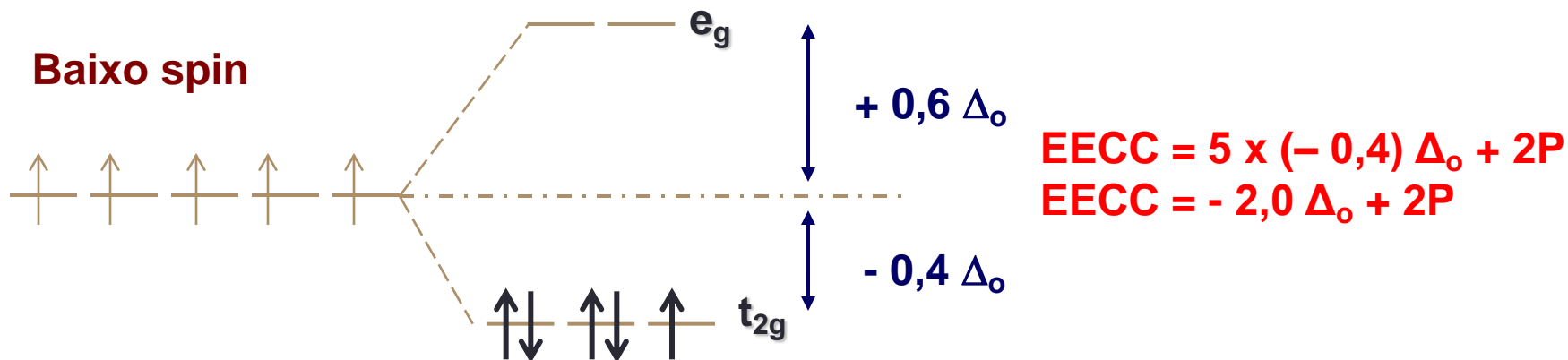
Se $\Delta_o < P$, chamado de **caso de campo fraco**, uma energia mais baixa é obtida com a ocupação do orbital superior, resultando assim na configuração $t_{2g}^3 e_g^1$

Se $\Delta_o > P$, o chamado **caso de campo forte**, obtém-se a energia mais baixa ocupando-se somente os orbitais inferiores, apesar do custo da energia de emparelhamento. Neste caso, a configuração resultante é t_{2g}^4

Campo octaédrico: Configuração eletrônica d^5

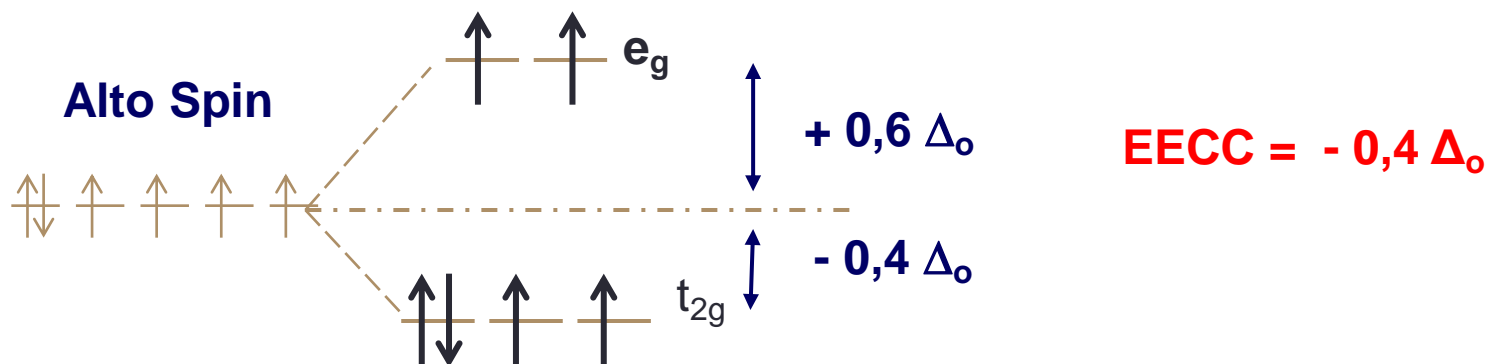


5 e⁻s desemparelhados (em t_{2g} e e_g) e 5 e⁻s desemparelhados em d degenerado, diferença = 0 e⁻s desemparelhado = 0P.

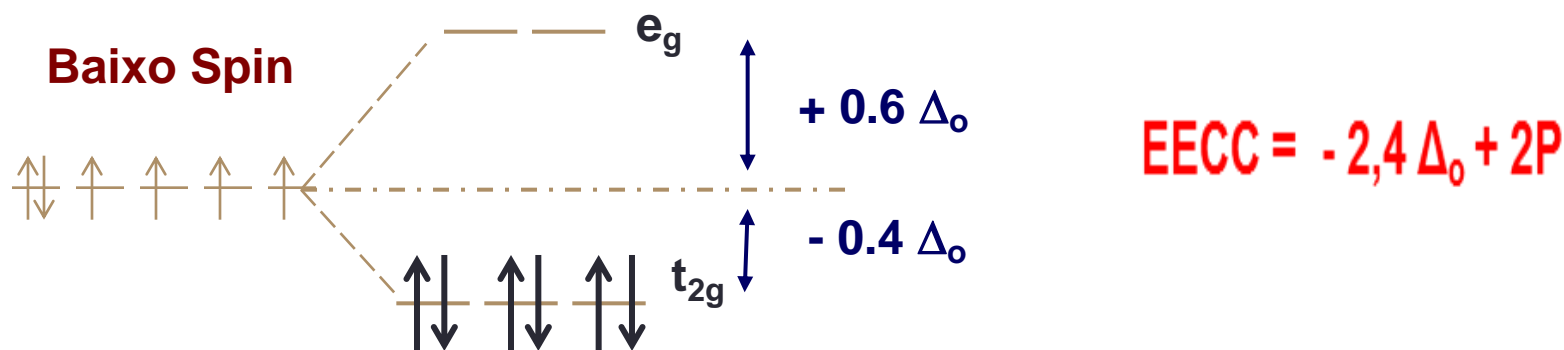


1e⁻ desemparelhado (em t_{2g} e e_g) e 5 e⁻s desemparelhados em d degenerado, diferença = 4 e⁻s desemparelhados = 2P.

Campo octaédrico: Configuração eletrônica d^6

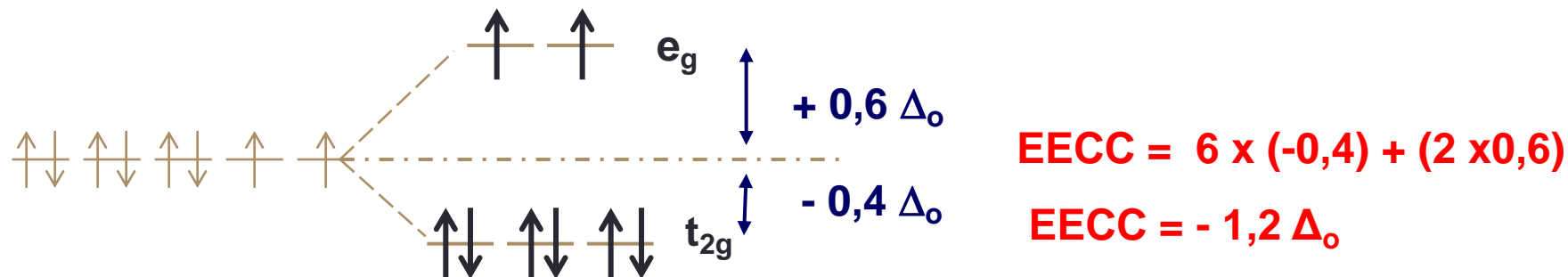


4e-s desemparelhados (em t_{2g} e e_g) e 4 e-s desemparelhados em d degenerado, diferença = 0 e-s desemparelhados = **0P**.



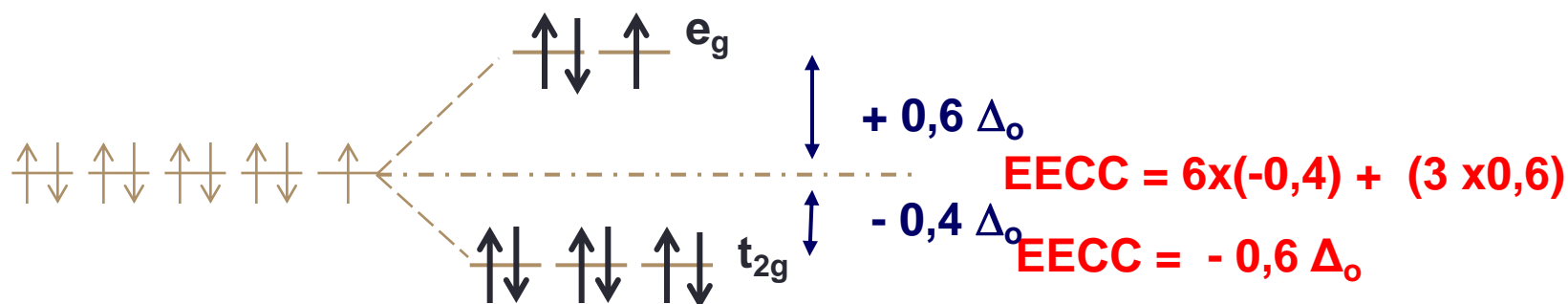
0 e- desemparelhado (em t_{2g} e e_g) e 4 e-s desemparelhados em d degenerado, diferença = 4 e-s desemparelhado = **2P**.

Campo octaédrico: Configuração eletrônica d^8



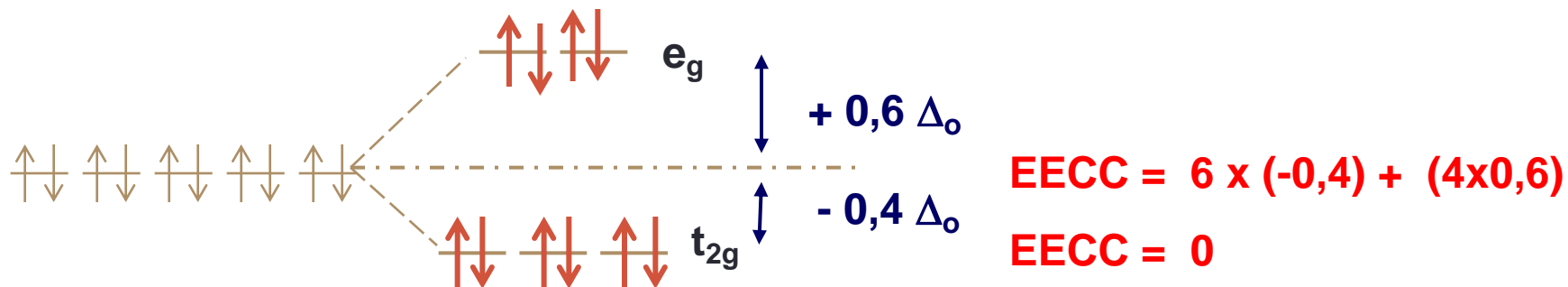
2 e⁻s desemparelhados (em t_{2g} e e_g) e 2 e⁻s desemparelhados em d degenerado, diferença = 0 e⁻s desemparelhados = **OP**.

Campo octaédrico: Configuração eletrônica d^9



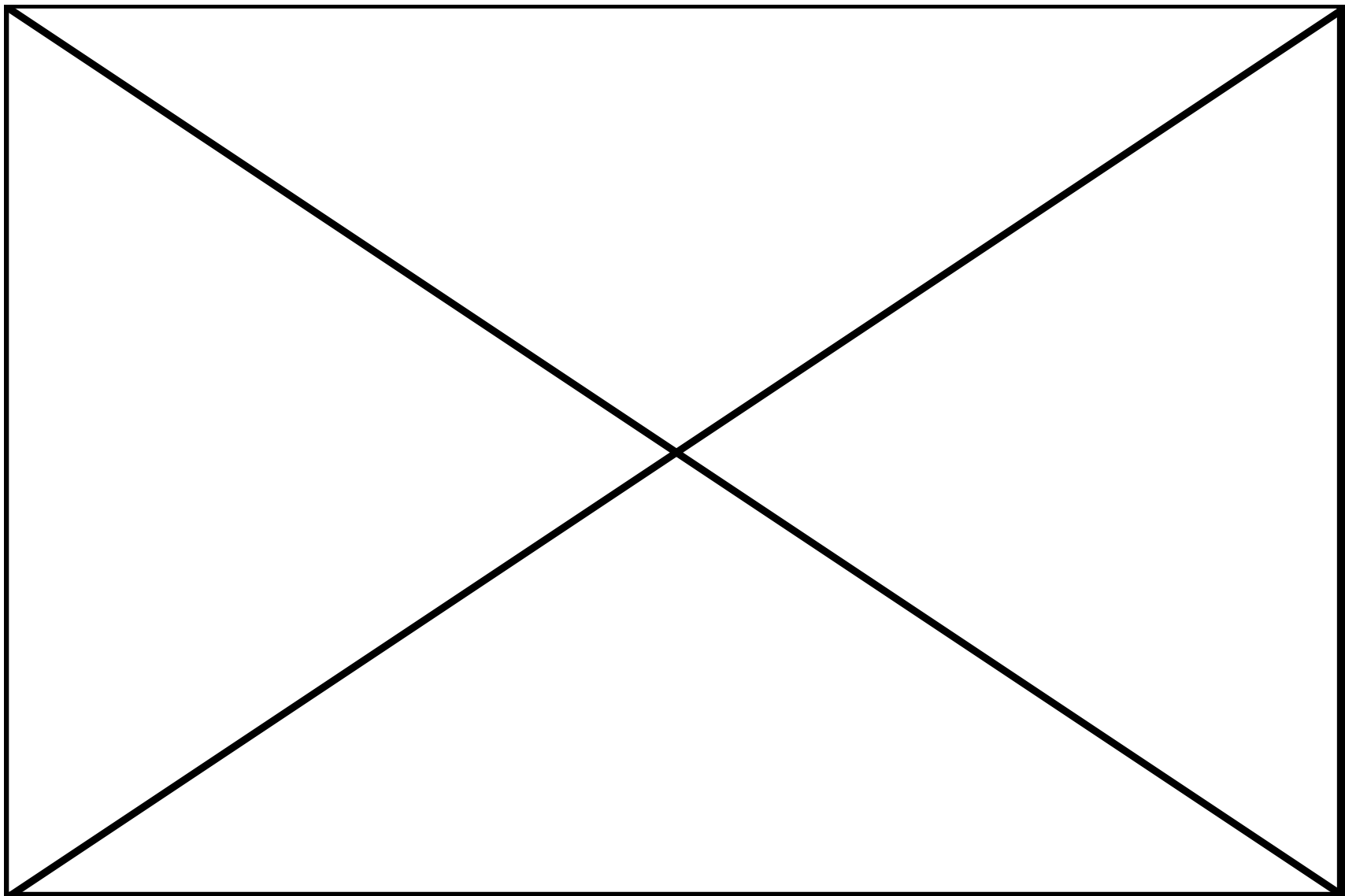
1 e⁻ desemparelhado (em t_{2g} e e_g) e 1 e⁻ desemparelhado em d degenerado, diferença = 0 e⁻s desemparelhados = **OP**.

Campo octaédrico: Configuração eletrônica d^{10}



não e desemparelhado em t_{2g} e e_g e nos orbitais d degenerado = **0 P**

☐ só configurações d^4 a d^7 podem ter alto ou baixo spin



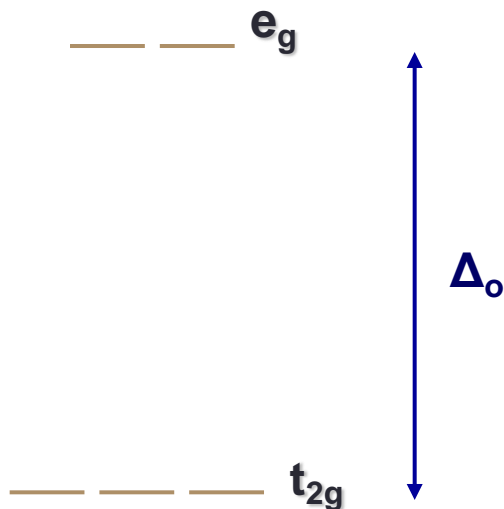
Comparação entre campo forte e campo fraco

EECCs para compostos octaédricos em campo forte e campo fraco.

Campo fraco			Campo forte		
d^n	Elétrons desemparelhados	EECC	d^n	Elétrons desemparelhados	EECC
d^1	1	- 4 Dq	d^1	1	- 4 Dq
d^2	2	- 8 Dq	d^2	2	- 8 Dq
d^3	3	- 12 Dq	d^3	3	- 12 Dq
d^4	4	- 6 Dq	d^4	2	- 16 Dq +P
d^5	5	0 Dq	d^5	1	- 20 Dq +2P
d^6	4	- 4 Dq	d^6	0	- 24 Dq +2P
d^7	3	- 8 Dq	d^7	1	- 18 Dq +P
d^8	2	- 12 Dq	d^8	2	- 12 Dq
d^9	1	- 6 Dq	d^9	1	- 6 Dq
d^{10}	0	0 Dq	d^{10}	0	0 Dq

Complexos de baixo e alto spin

complexo de baixo spin



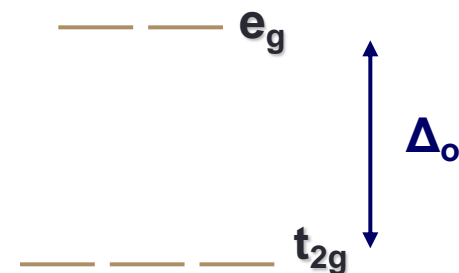
Δ_o é grande

$$\Delta_o > P$$

par de elétrons nos orbitais t_{2g}

antes de começar a ocupar os orbitais e_g

complexo de alto spin



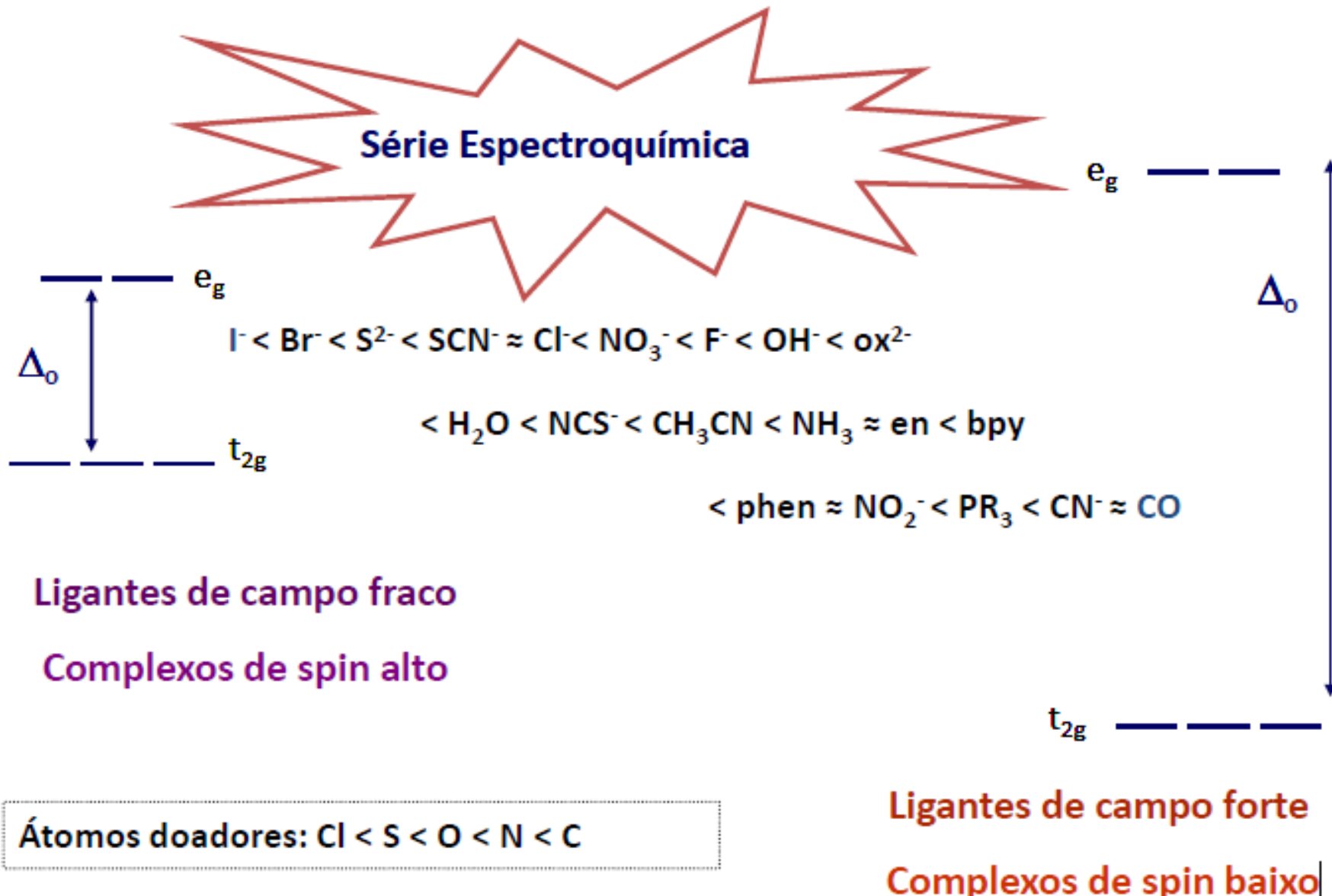
Δ_o é pequeno

$$\Delta_o < P$$

elétrons ocupam os orbitais e_g e t_{2g}

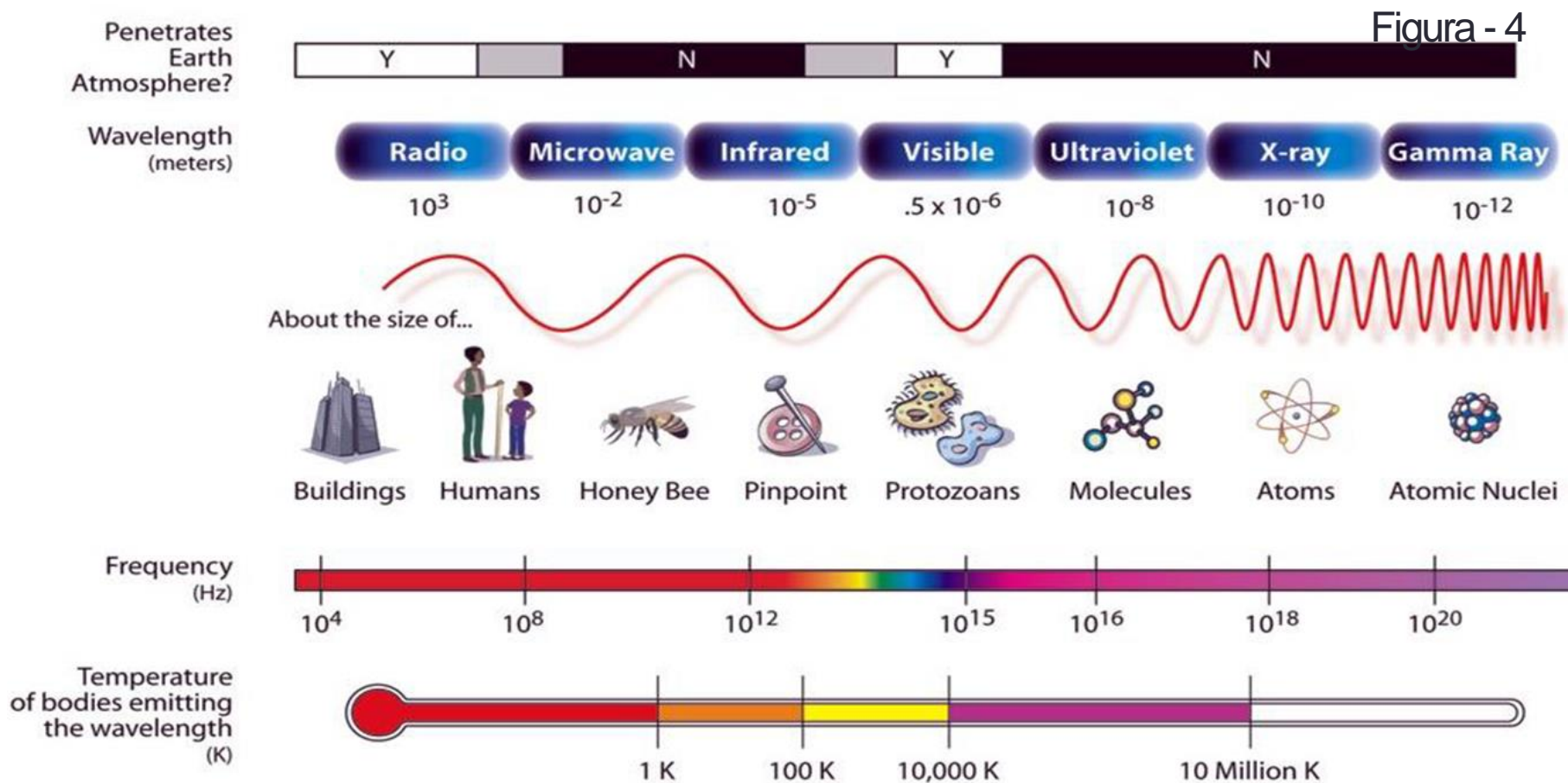
isolados antes de emparelhar

Natureza dos ligantes

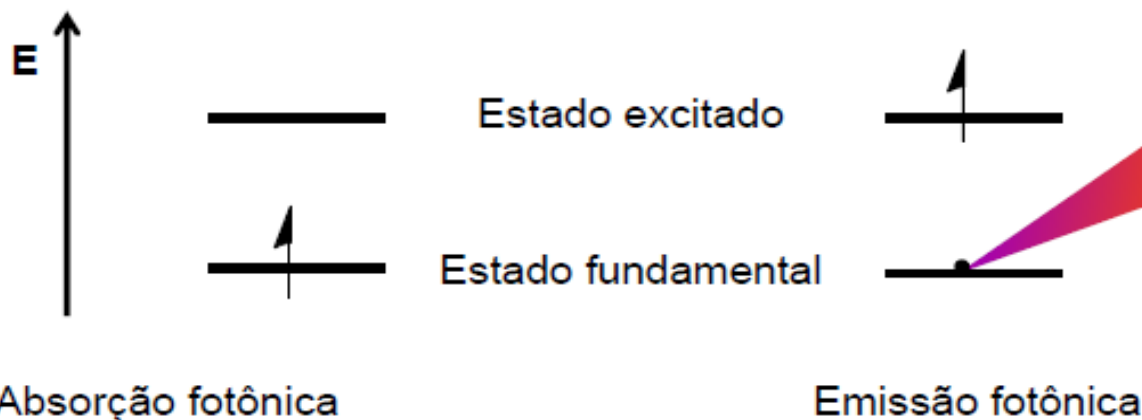


Cores

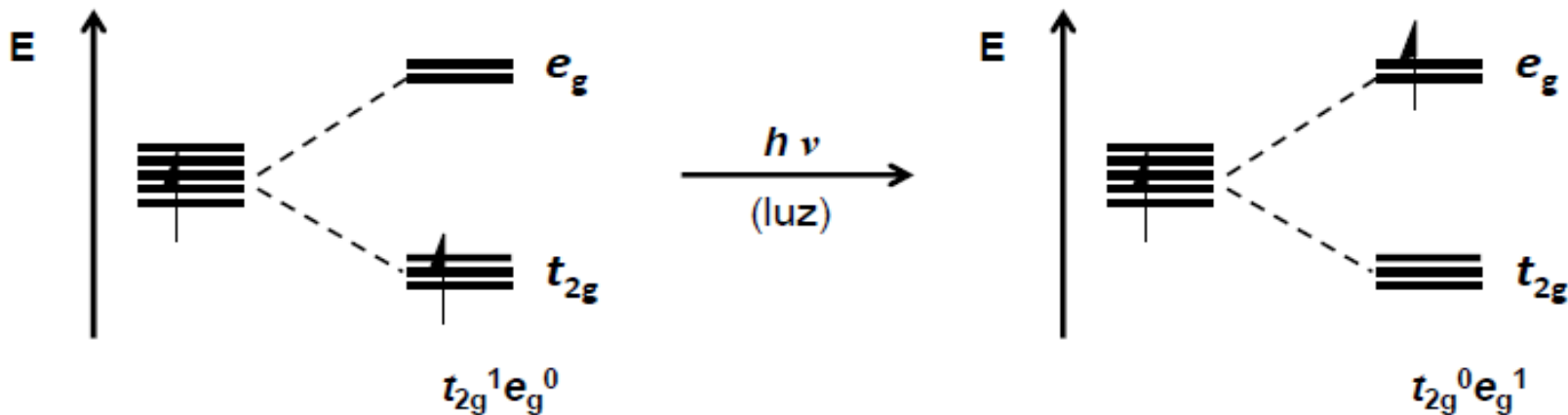
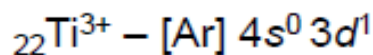
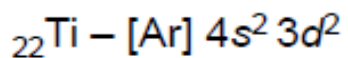
Sabendo que grande parte dos compostos de coordenação são coloridos, é fato que estes estão emitindo radiação eletromagnética na região visível do espectro eletromagnético.



➤ A idéia básica do experimento é a seguinte:

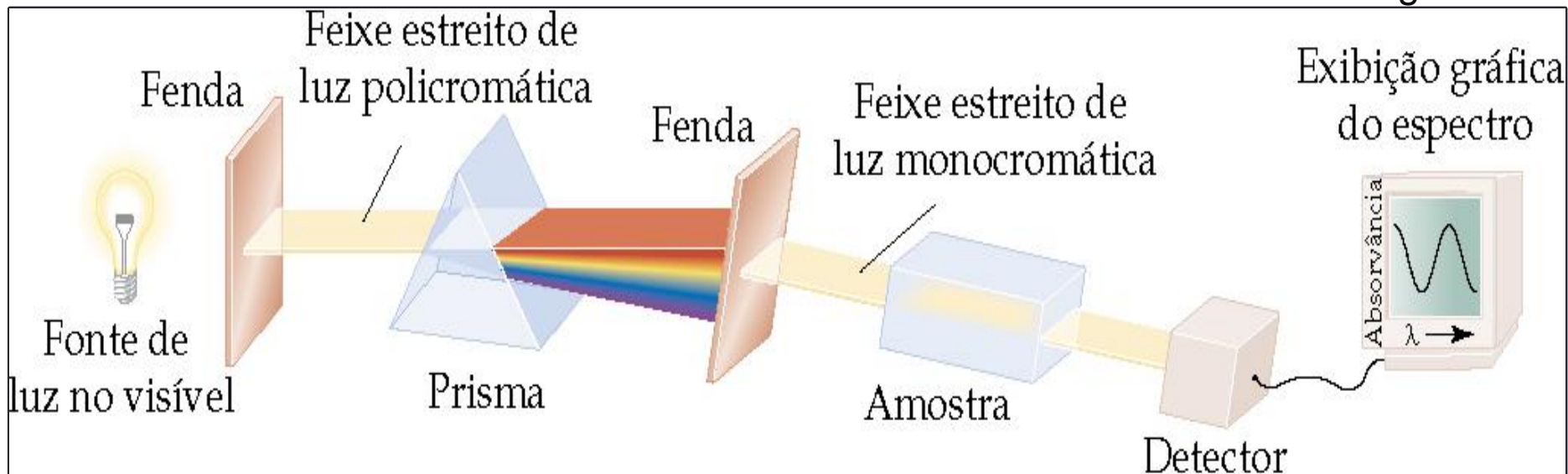


Exemplo: Absorção e emissão de luz pelo complexo $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:



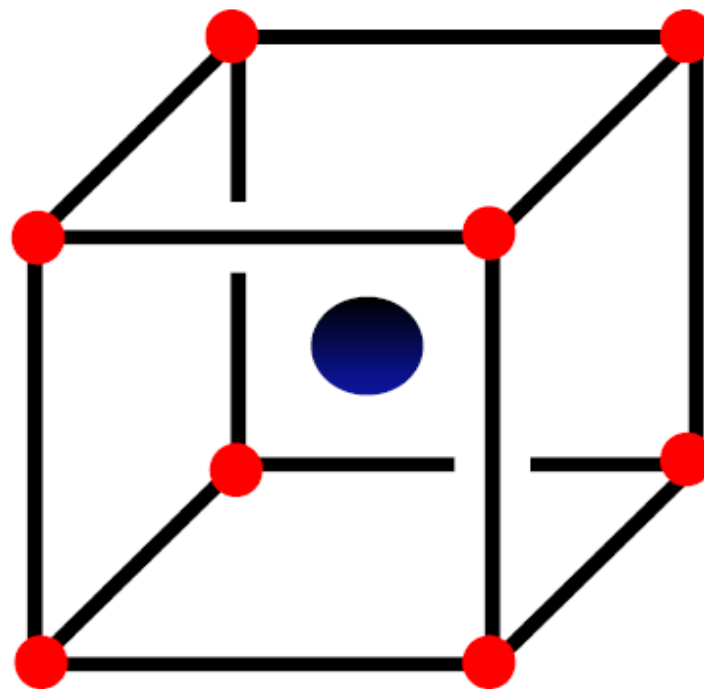
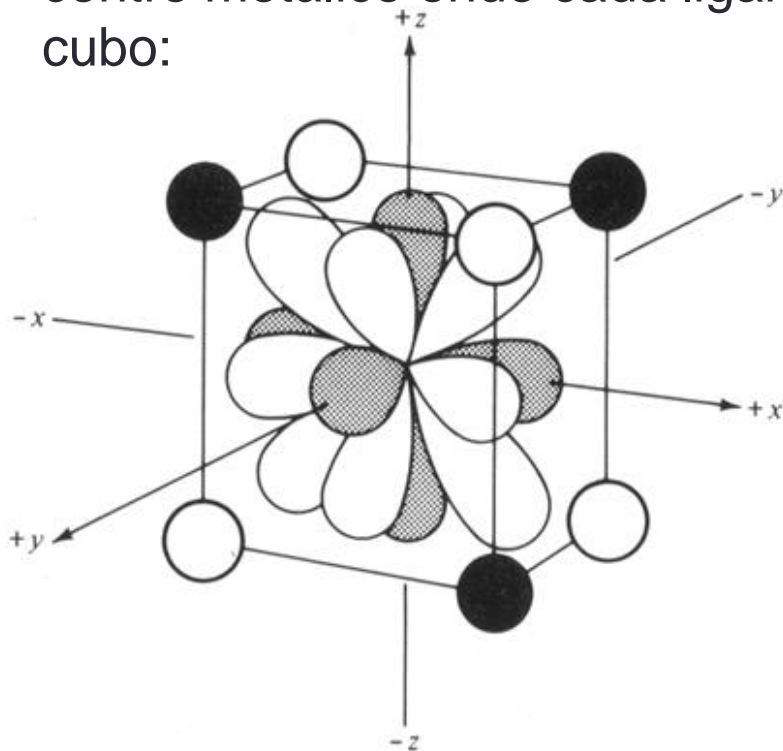
- A cor percebida é a soma das luzes não absorvidas pelo complexo.
- um estreito feixe de luz é passado por um prisma (que separa a luz em comprimentos de onda diferentes),
- o prisma é girado para que diferentes comprimentos de onda de luz sejam produzidos como uma função de tempo,
- a luz monocromática (i.e. um único comprimento de onda) é passada através da amostra,
- a luz não absorvida é detectada.

Figura-5

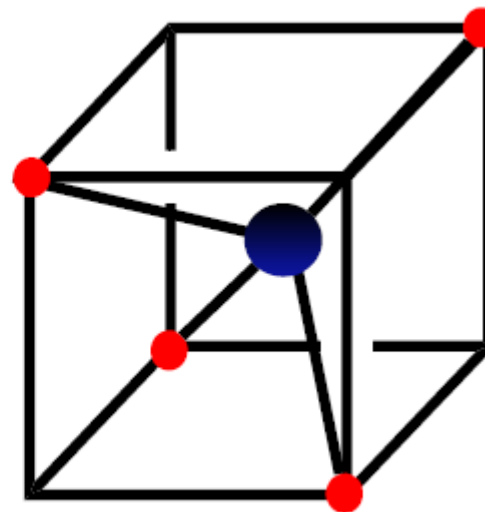
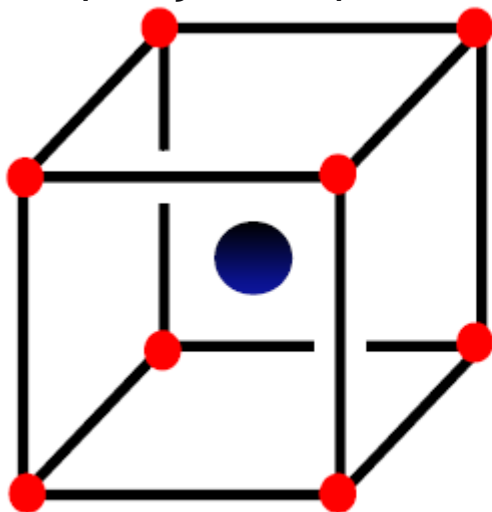


Complexos tetraédricos (T_d)

- A TCC em compostos tetraédricos está relacionada com a geometria de coordenação cúbica.
- Sendo assim, considera-se a aproximação de 8 ligantes entorno de um centro metálico onde cada ligante está disposto em um vértice de um cubo:



- Quatro ligantes se aproximam do íon metálico livre para formar um campo ligante T_d . Note que nenhum dos ligantes nos vértices dos cubos tem a mesma orientação dos orbitais d .
- A geometria tetraédrica pode ser obtida quando 4 dos 8 ligantes são retirados do cubo em posições específicas:



Complexo tetraédrico

- Nesta orientação, os ligantes não interagem com os orbitais " e_g " (dz^2 e dx^2-y^2), que estão sobre eixos cartesianos (na face do cubo), e interagem fracamente com os orbitais " t_{2g} " d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} que estão entre os eixos cartesianos.

Campo tetraédrico: quando ocorre?

Ligantes volumosos (efeito esférico)

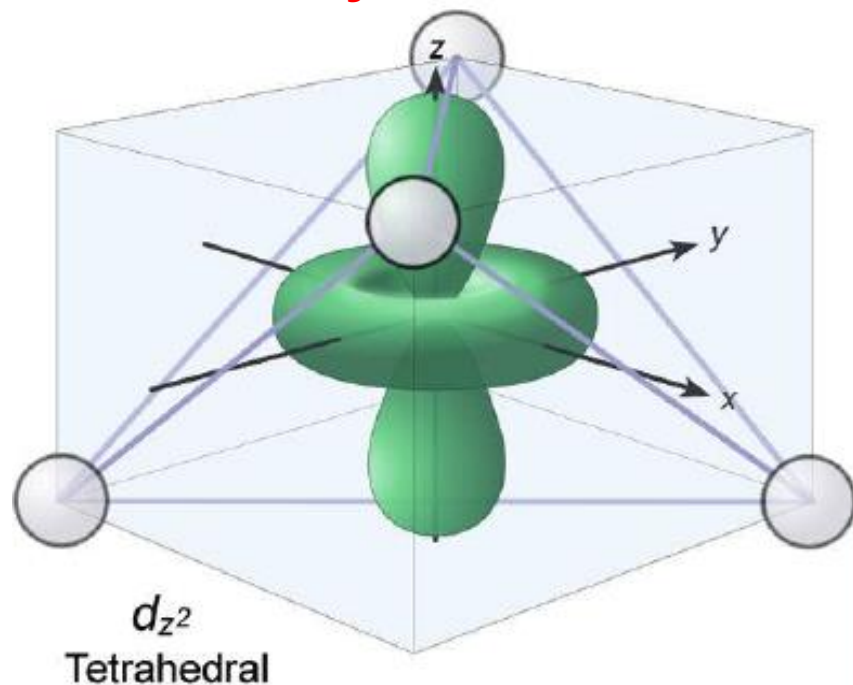
ligantes de campo fraco com EECC pouco importante

Metal com baixo estado de oxidação

Quando não há EECC (d^0 , d^5 ou d^{10})

Campo tetraédrico: Identificando o efeito do campo sobre os orbitais d

Análise da interação entre os orbitais “ e_g ” e a aproximação dos ligantes:



Praticamente nula !!!

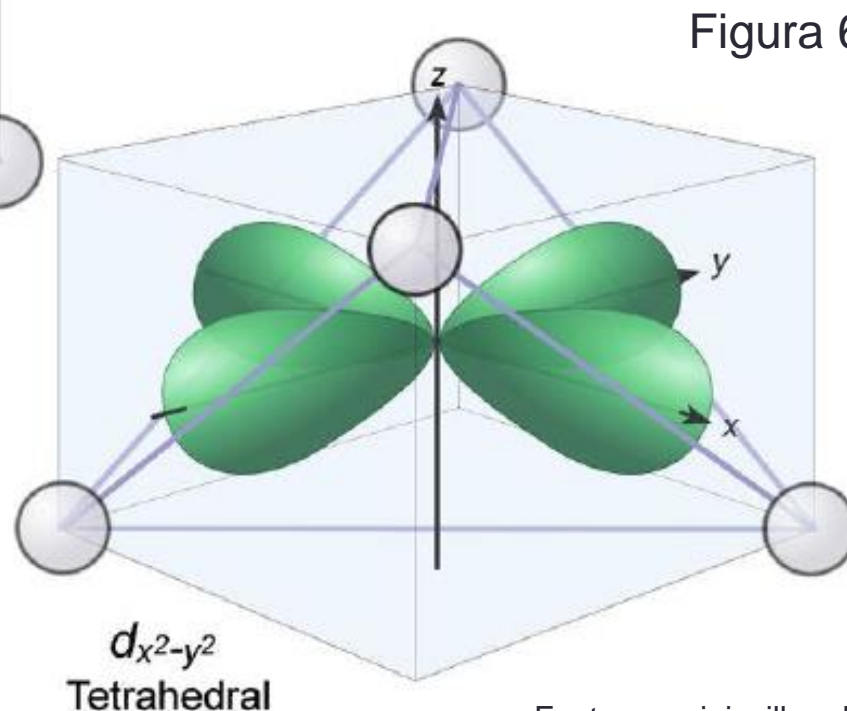


Figura 6

Análise da interação entre os orbitais “ t_{2g} ” e a aproximação dos ligantes:

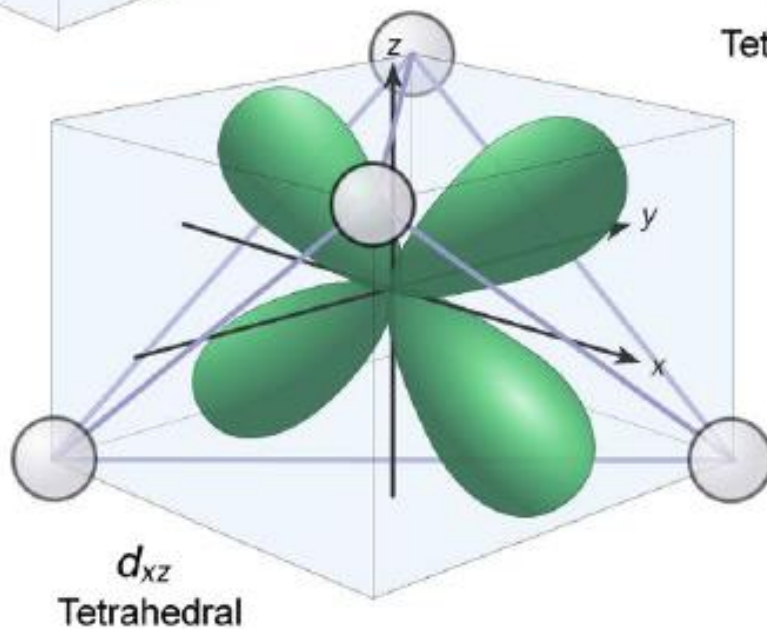
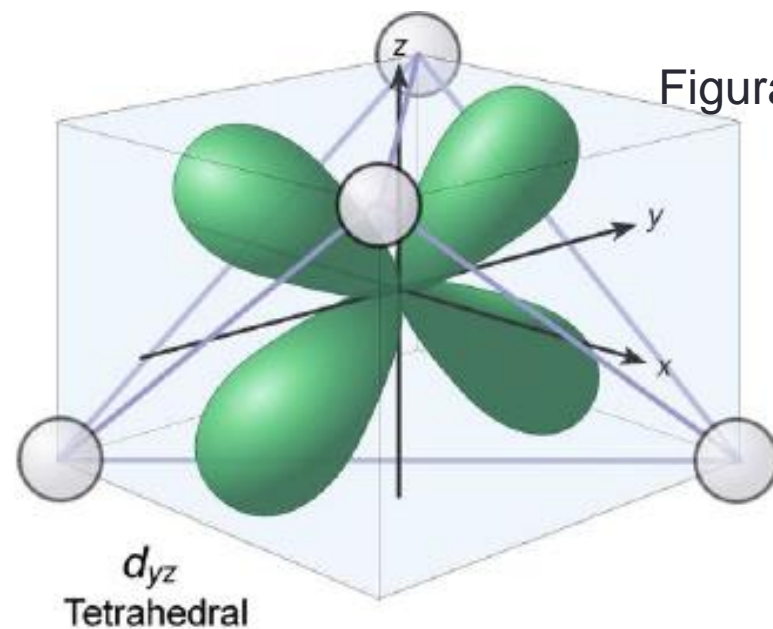
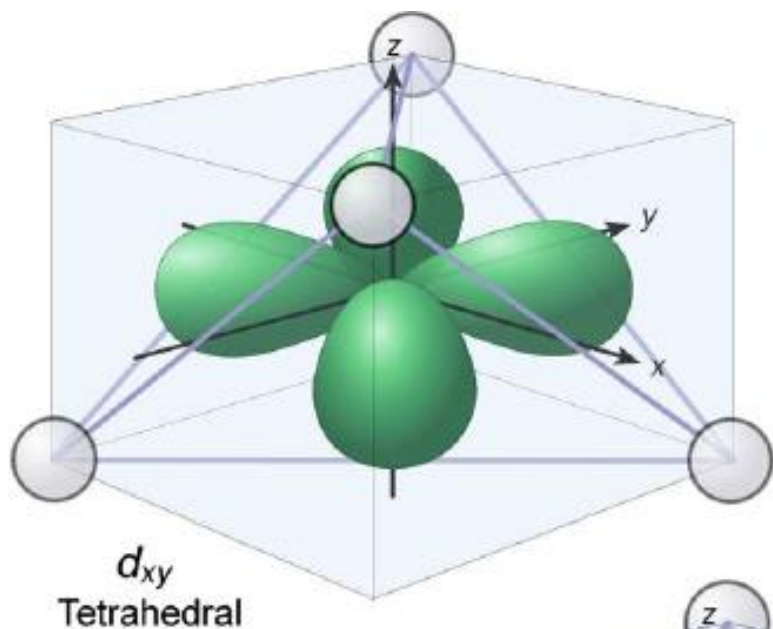
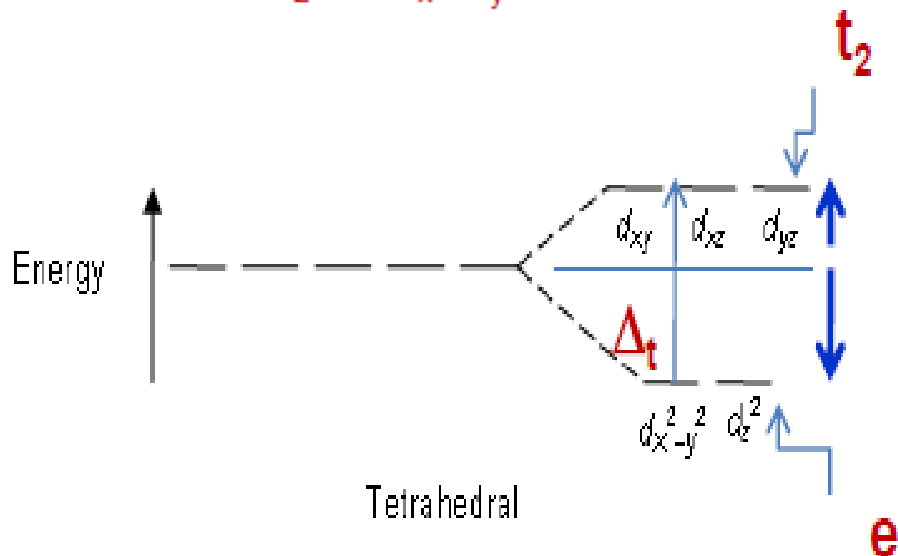


Figura 7

**Fraca sobreposição
de orbitais**

Campo tetraédrico

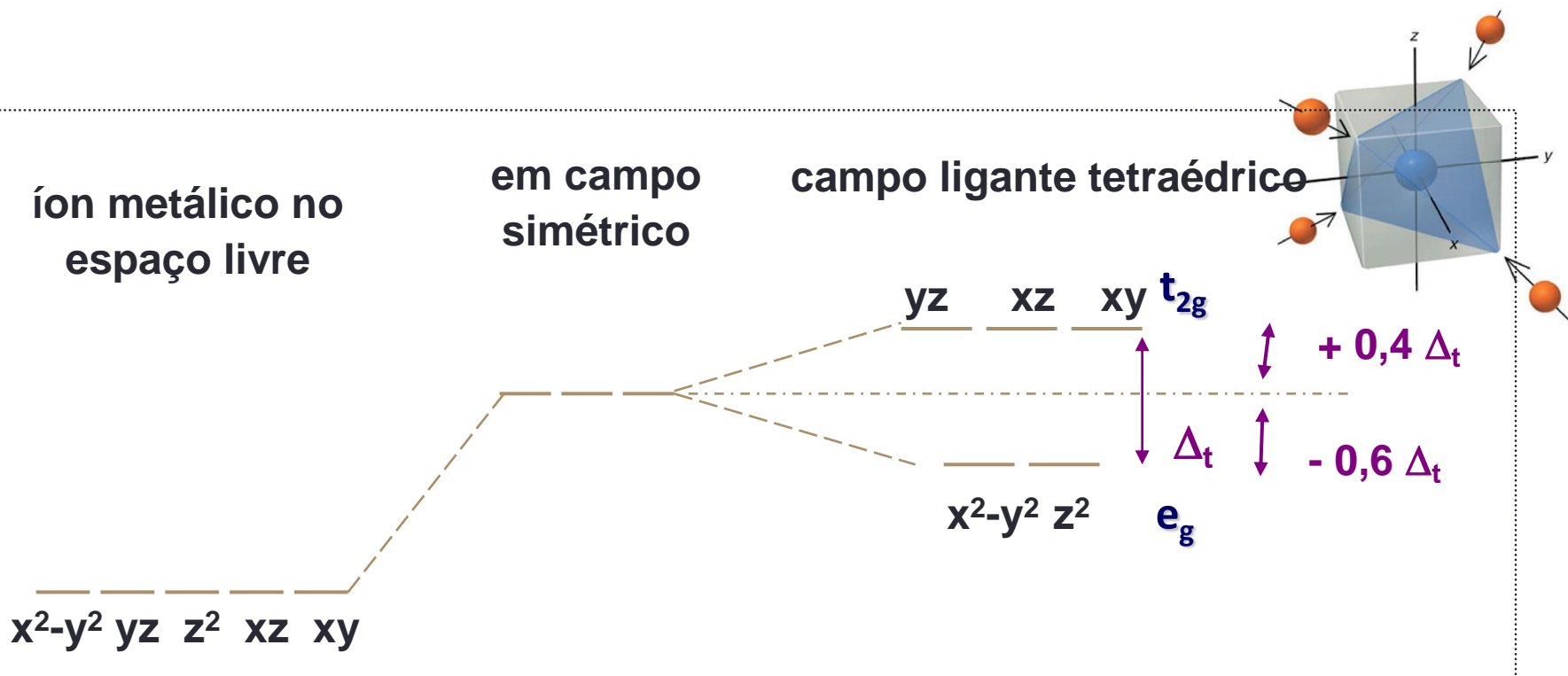
Ao contrário, numa **estrutura tetraédrica**, os **orbitais d** do metal, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} é que vão sofrer maior repulsão eletrônica em relação aos ligantes que os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$



Em geral, $\Delta_o > \Delta_t$, isto é, a energia de desdobramento dos níveis num campo octaédrico é maior que num campo tetraédrico

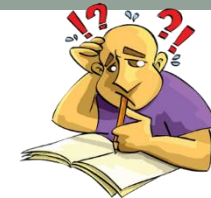
O diagrama de energia para o campo tetraédrico é o inverso do octaédrico, no entanto, o desdobramento de campo menor

Campo tetraédrico



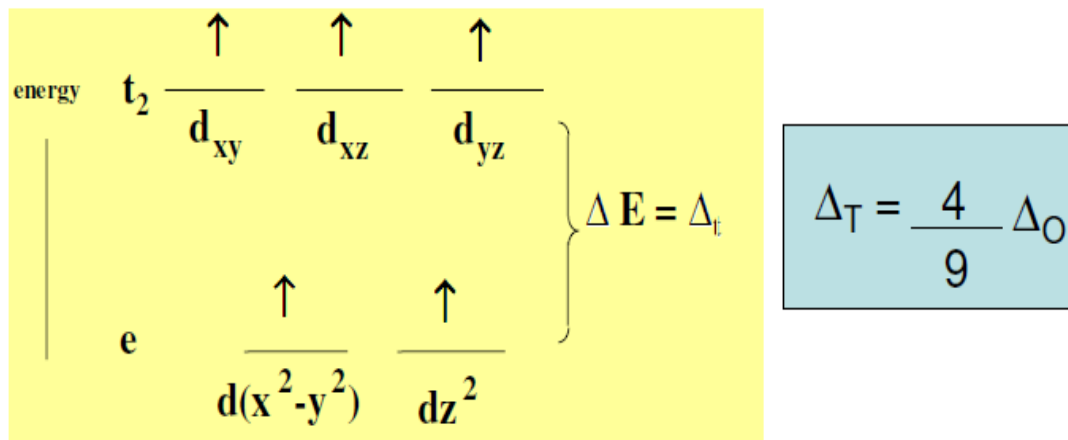
x^2-y^2, z^2 = **estabilizado** relativo ao campo simétrico

xy, yz, xz = **desestabilizado** relativo ao campo simétrico

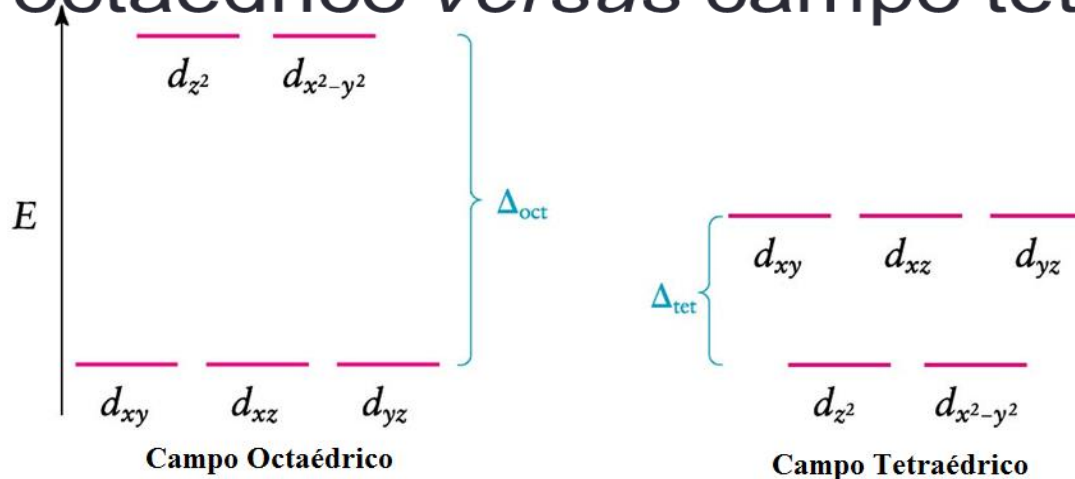


Atenção

Composto Tetraédrico serão sempre spin alto ou campo ligante fraco são:



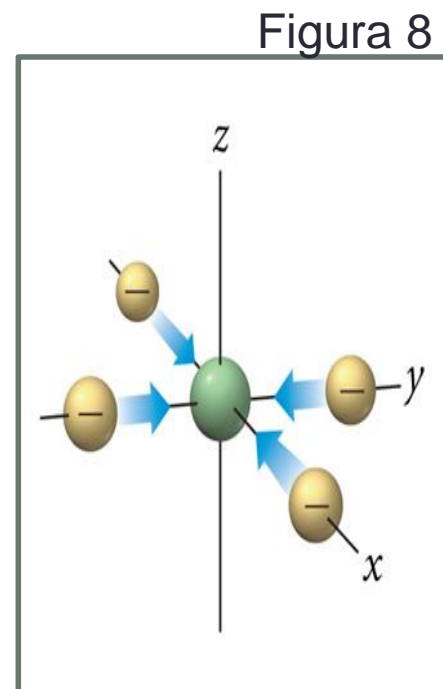
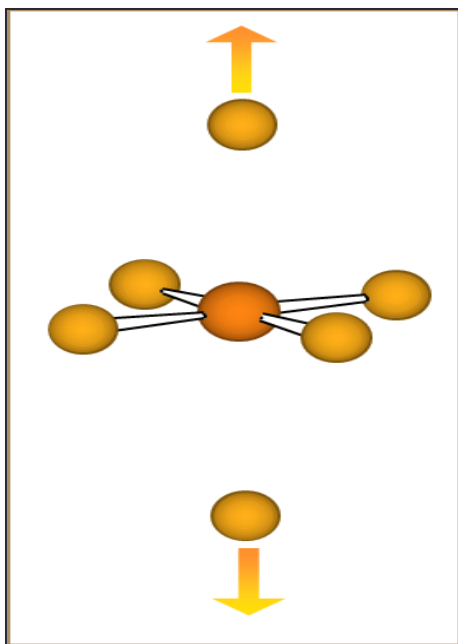
Campo octaédrico *versus* campo tetraédrico



Campo Quadrado Planar

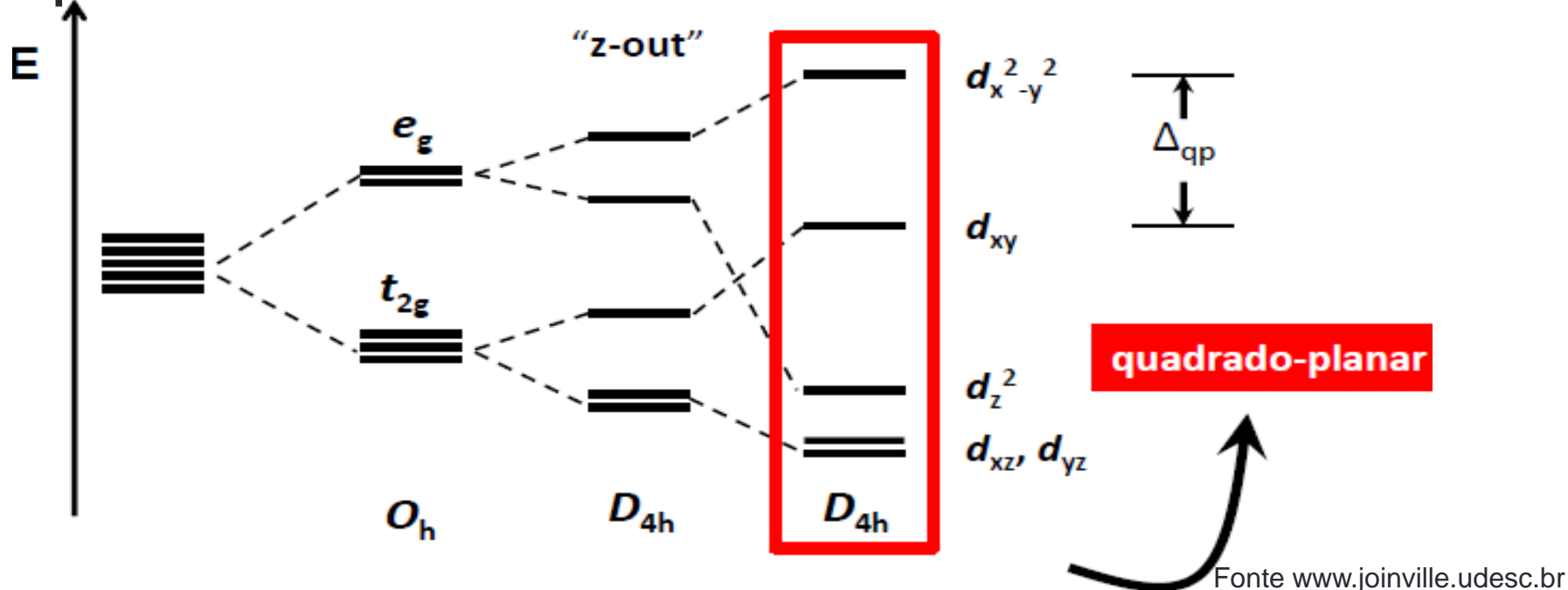
- *Metais d^8*
- Desdobramento de orbitais mais complexo
- Tendem fortemente a serem complexos de *spin baixo*

Exemplos -1 Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ir^+ e Au^{3+} .



Complexos quadrado-planares (D_{4h})

- Considere um complexo octaédrico onde através do efeito de “z-out” (distorção tetragonal) os ligantes ao longo do eixo “z” são removidos para o infinito.
- A estrutura molecular remanescente possui geometria **quadrado-planar**.



- Esta geometria pode ser obtida quando íons metálicos com **sistema eletrônico d^8** e alguns metais d^9 interagem com **ligantes de campo forte** (mais a direita da série espectro química).
- Devido a alta energia do orbital dx^2-y^2 , este tende a permanecer vazio e assim a energia de emparelhamento **P** é **menor que Δ_{qp}** logo, sempre teremos complexos de **spin-baixo** nesta geometria.

Exemplos -2: Sistema eletrônico d^8 .

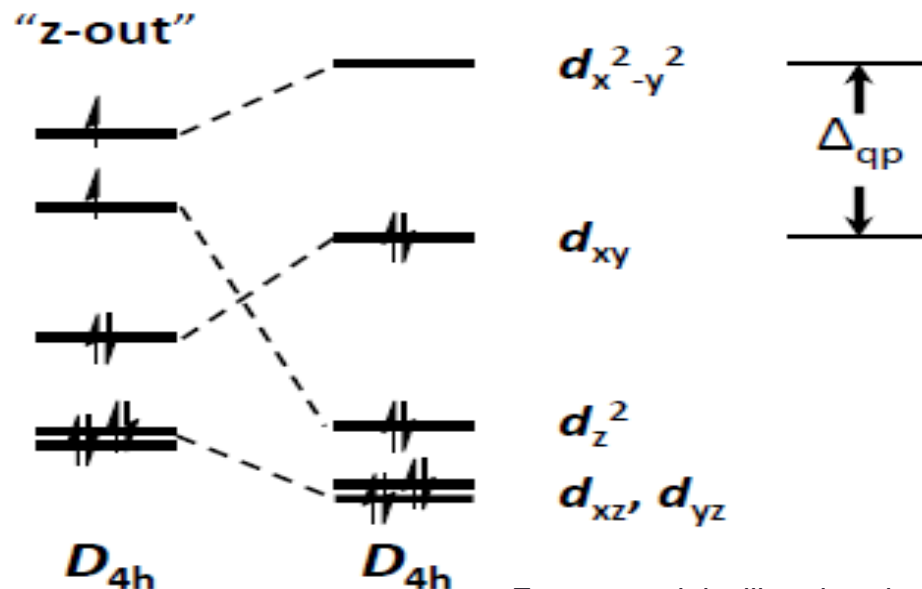
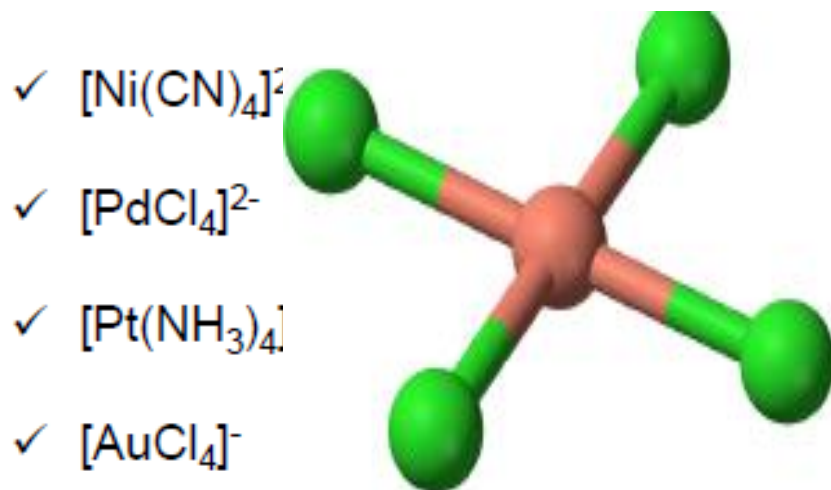


Figura 9

Os Elementos da **primeira série de transição** (*3d*) necessitam **obrigatoriamente de ligantes de campo forte** para que a geometria **quadrado-planar** seja favorecida; o contrário, compostos de coordenação com quatro ligantes entorno da espécie metálica central serão tetraédricos.

Elementos das **séries de transição 4d e 5d** o **papel do ligante é menos importante** uma vez que estes metais já apresentam por natureza grandes valores de desdobramento do campo cristalino. Desta forma independente do ligantes seus complexos serão majoritariamente quadrado-planares.

Exemplos-3:



TCC = assume-se que

1. Ligantes = cargas pontuais
2. Interações puramente eletrostáticas

Explica 1. Geometria

2. Magnetismo

3. Cor

Limitações

Não permite covalência na ligação M-L

Ordem dos ligantes na Série

Não explica Espectroquímica

Referencia Bibliográfica

- ❖ Farias, R.F. Química de coordenação: fundamentos e atualidades. Campinas, SP: Editora Átomo, 2005.
- ❖ -Barros, H.L.C. Química inorgânica: uma introdução. Belo Horizonte: 1992.
- ❖ -Shriver, D.F.; Atkins, P.W. Química inorgânica. 3 ed. Porto Alegre: 2003.
- ❖ www.wikipedia.org/wiki/Liga
- ❖ LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**, 5. ed. S. P. Edgar Blücher, 1999.
- ❖ en.wikipedia.org
- ❖ www.joinville.udesc.br



Obrigado !!