

Ana Maria da Costa Ferreira

Aula 10 – B

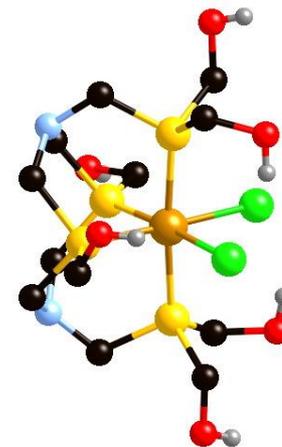
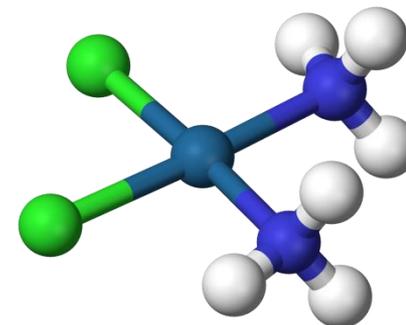
Compostos de Coordenação

Teorias de ligação

Propriedades espectrais e magnéticas



Alfred Werner



Estrutura eletrônica dos compostos de coordenação

Dois modelos têm sido usados para entender a estrutura eletrônica dos complexos ou compostos de coordenação dos metais do bloco d.

Teoria do Campo Cristalino (baseado na análise dos espectros de metais d no estado sólido)

Teoria do Campo Ligante (aplicação da teoria de OM = orbitais moleculares)

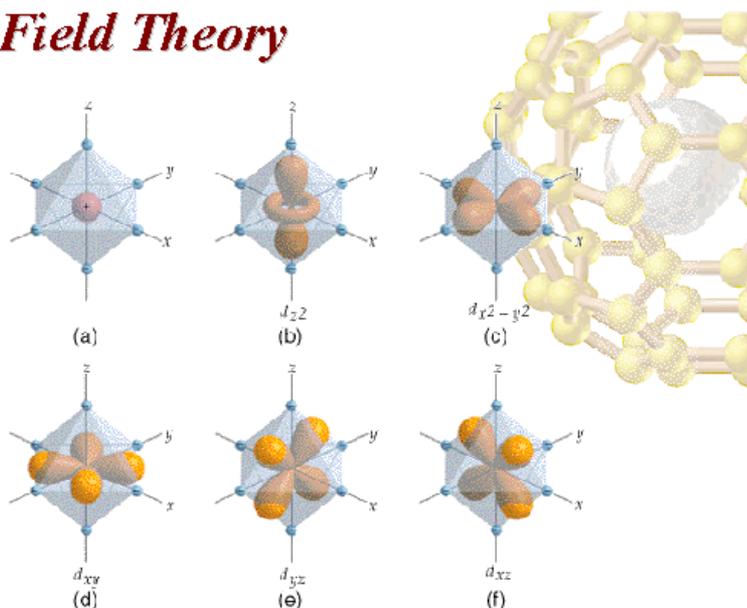
Teoria do Campo Cristalino

Os íons de transição em seus compostos em geral apresentam camada d incompleta (orbitais não totalmente preenchidos).

O par isolado de elétrons do ligante é considerado um ponto de carga negativa que repele os elétrons dos orbitais d do íon metálico central. Observa-se um **desdobramento dos orbitais d** em grupos com energias diferentes.

Através deste desdobramento pode-se justificar e correlacionar o **espectro eletrônico**, a **estabilidade termodinâmica** e as **propriedades magnéticas** dos complexos.

Crystal-Field Theory



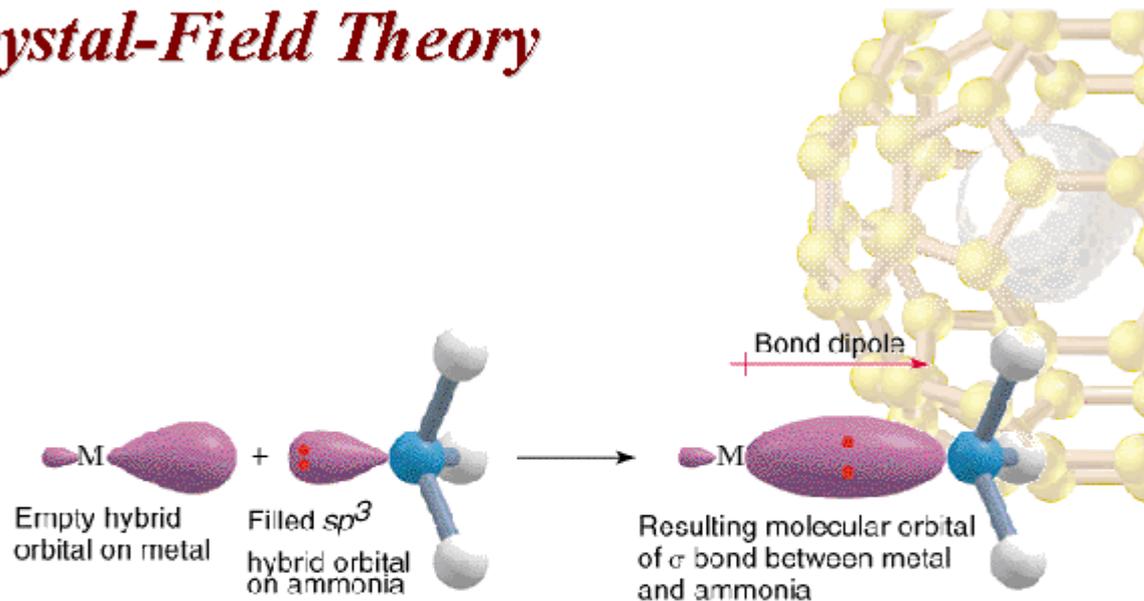
Para explicar a ligação nestes compostos de coordenação, há várias teorias: a chamada **teoria do campo cristalino**, baseada em análises dos espectros de metais de transição no estado sólido, e a **teoria do campo ligante**, que surgiu da aplicação da teoria de **orbitais moleculares**. Cada uma delas visa compreender as características de estrutura e reatividades destes compostos.

Considerando a forma e distribuição espacial dos 5 orbitais d do metal e sua inserção num **campo octaédrico** dos ligantes, percebe-se que três deles são mais estabilizados (têm energia menor, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) que os outros dois ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), direcionados exatamente para a ligação com os ligantes. Assim, há um **desdobramento dos orbitais d**, gerando orbitais da molécula, e_g e t_{2g} .

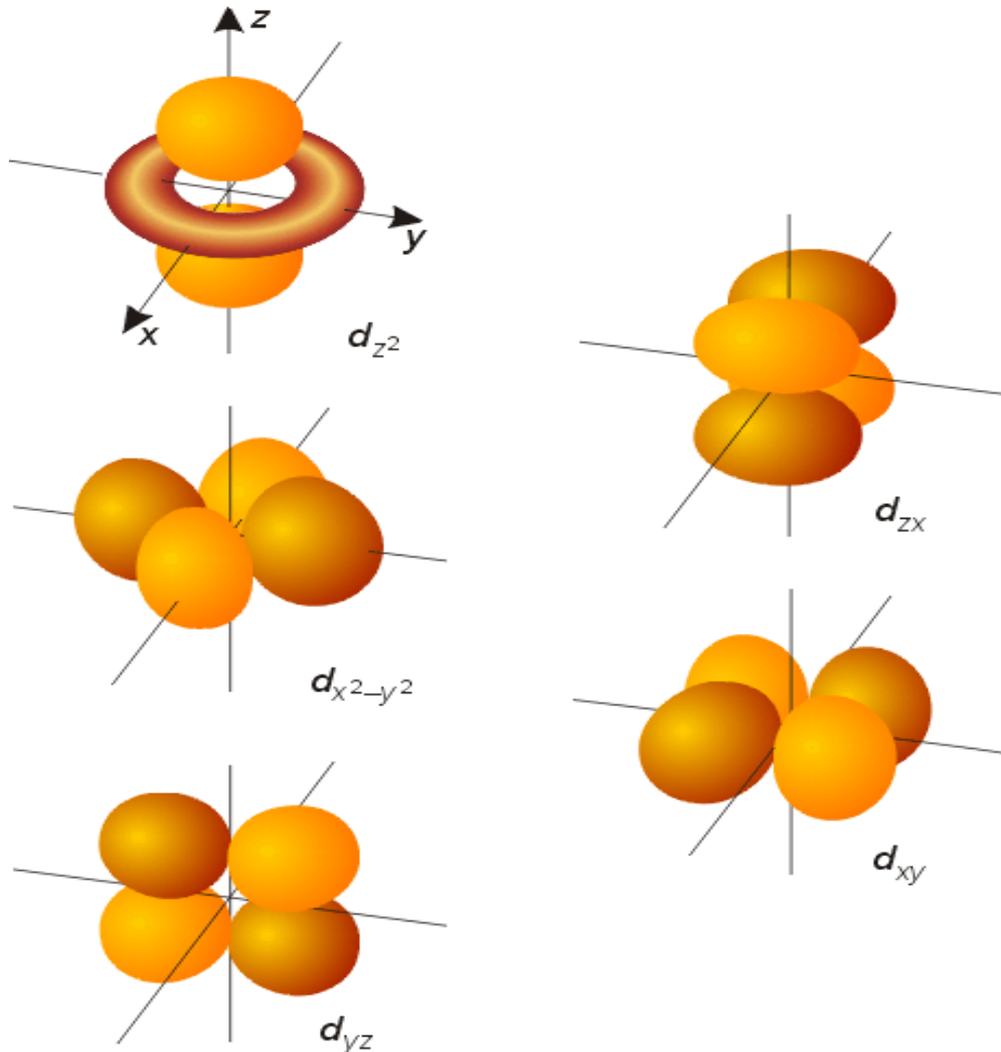
Como explicar a ligação formada entre o Ligante e o Metal ?

Tem-se no íon metálico orbitais vazios e no ligante orbitais ocupados, com energia e geometria apropriadas para a interação ocorrer:

Crystal-Field Theory



Níveis de energia, em presença dos ligantes

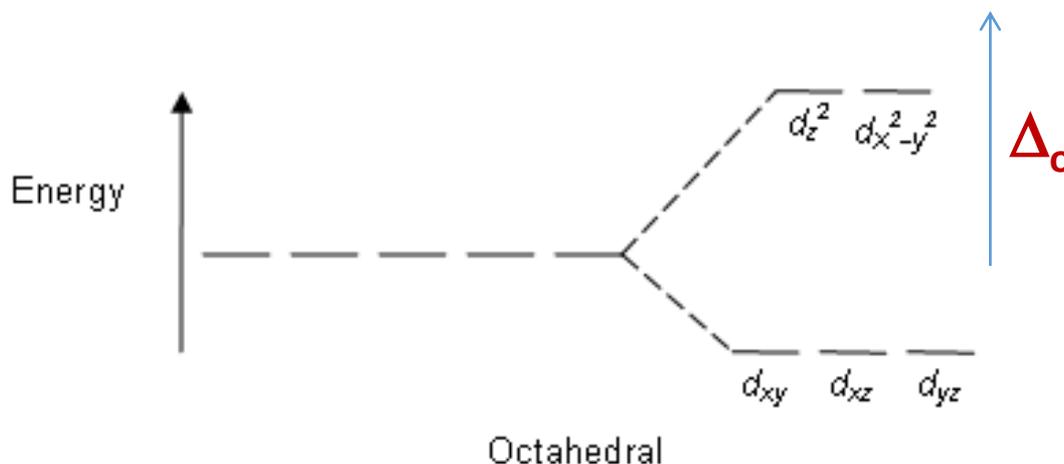


Os orbitais d sentem de modo diferente a aproximação dos ligantes. Apresentam diferentes graus de repulsão entre os elétrons, dependendo de sua geometria.

Para compostos octaédricos, três dos orbitais d apresentam menor repulsão (são mais estabilizados, energia menor) e dois são menos estabilizados (energia maior).

Desdobramento dos níveis de energia, em presença dos ligantes

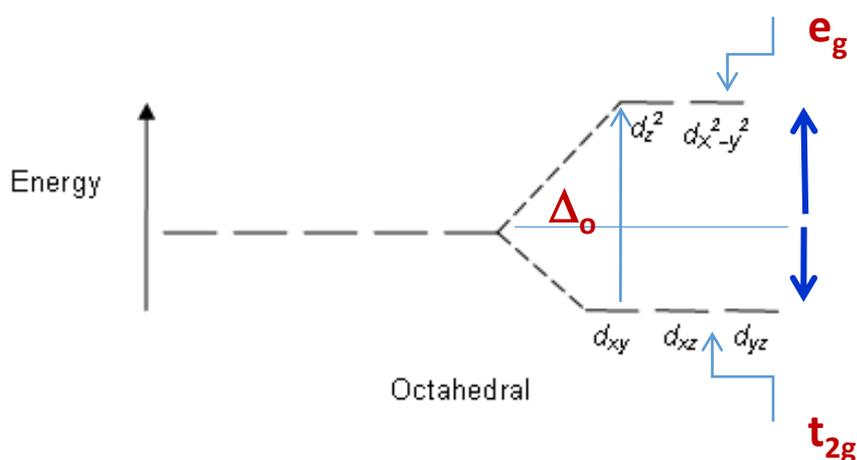
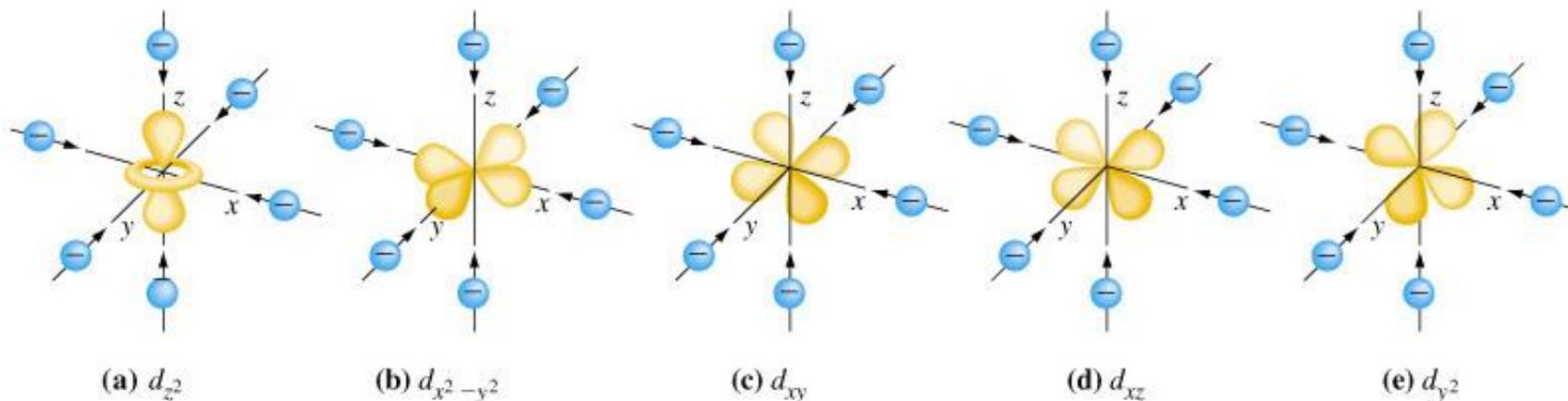
No **íon metálico isolado** (sem influência de ligantes ou solventes) os 5 orbitais d têm mesma energia. Sob a influência dos ligantes (no campo ligante), esses orbitais passam a ter energias diferentes.



Na simetria octaédrica, tem-se 3 orbitais de menor energia (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) e dois de maior energia ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}). A diferença de energia entre eles é denominada **EECL** (energia de estabilização do campo ligante).

Considerando uma **estrutura octaédrica**, os ligantes se aproximam do íon central ao longo dos três eixos (X, Y, Z).

Os **orbitais d** do metal, d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ sofrem maior repulsão eletrônica com relação aos ligantes que os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} porque estão diretamente localizados no **eixo da ligação**.

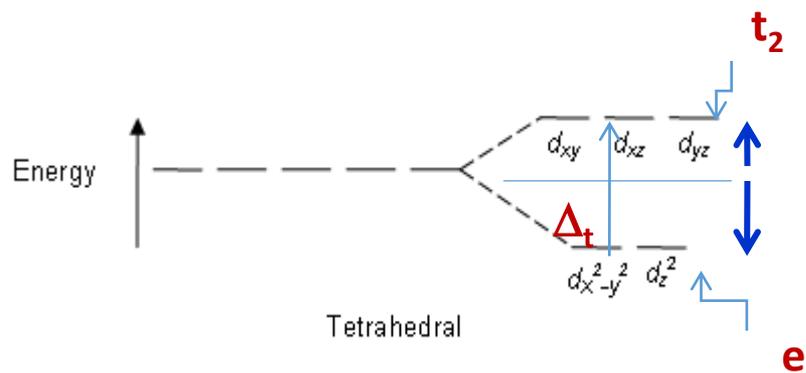
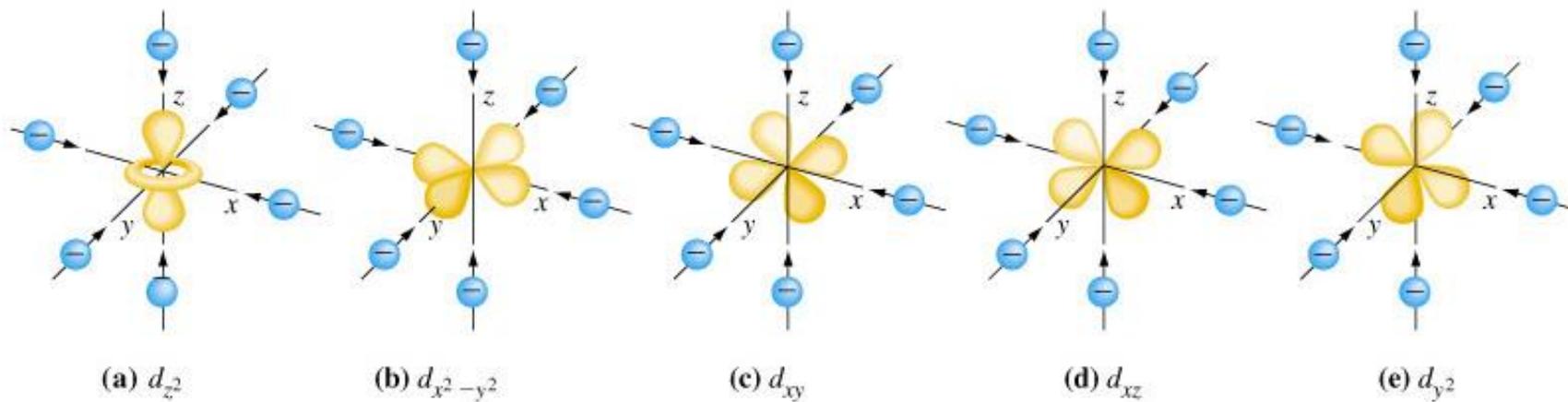


Tem-se um ganho em estabilidade dos orbitais t_{2g} em relação aos orbitais e_g .

Este ganho é a chamada **energia de estabilização do campo ligante (EECL)**

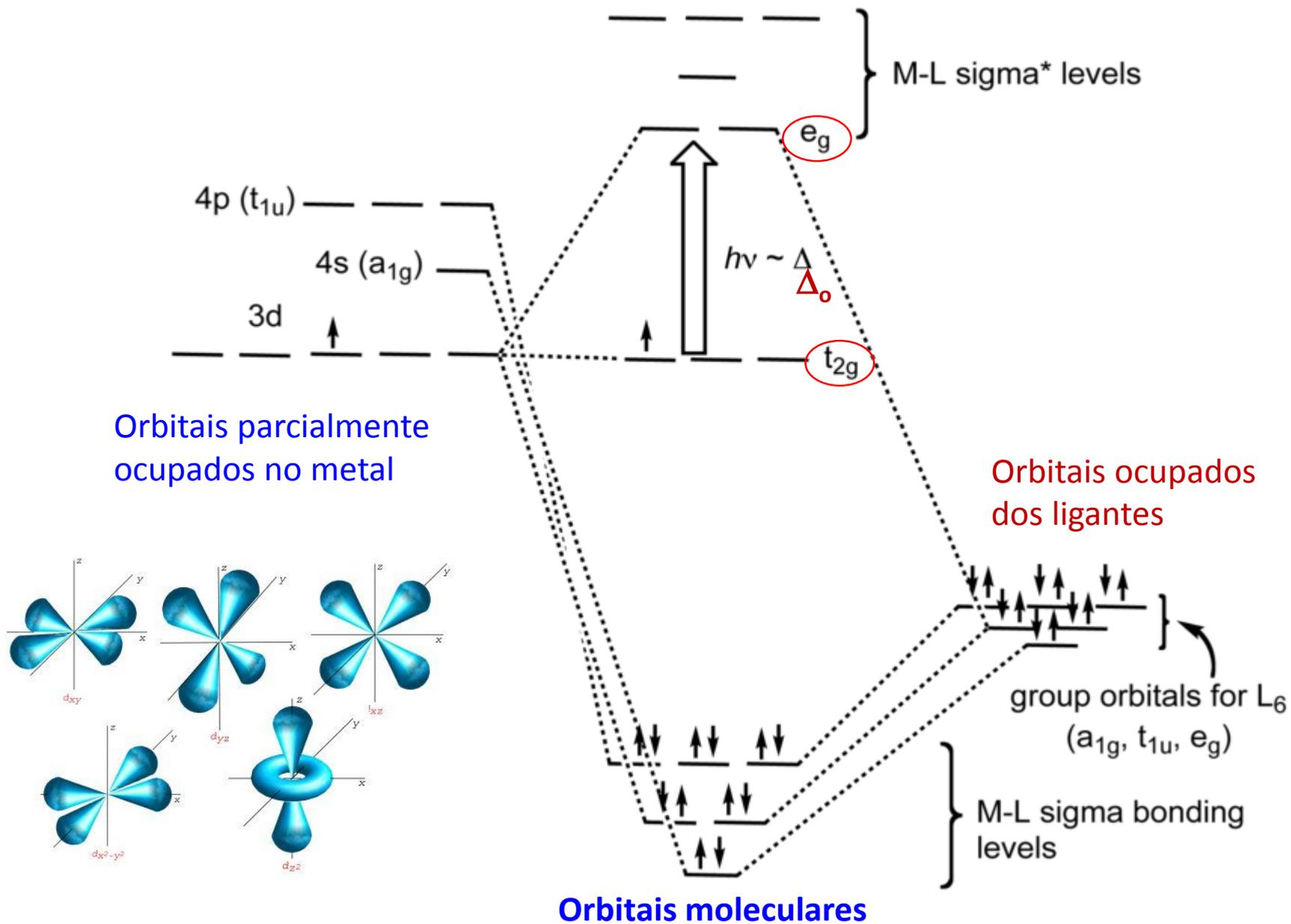
A diferença de energia entre os dois níveis é denominada **energia de desdobramento do campo ligante (Δ_o)**

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 $d_{x^2-y^2}$.

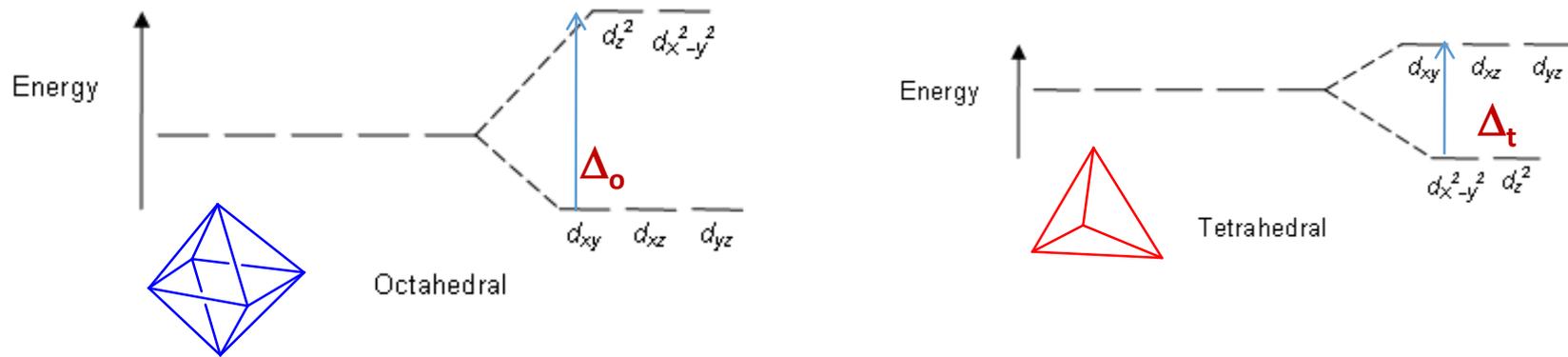


Em geral, $\Delta_o > \Delta_t$, isto é, a energia de desdobramento dos níveis num **campo octaédrico** é maior que num **campo tetraédrico**.

Ligação Metal - Ligantes



Energia de Estabilização do Campo Ligante (EECL)



Esta energia depende da **estrutura geométrica** do complexo

Para estruturas diferentes podem existir mais de dois níveis de energia desdobrados

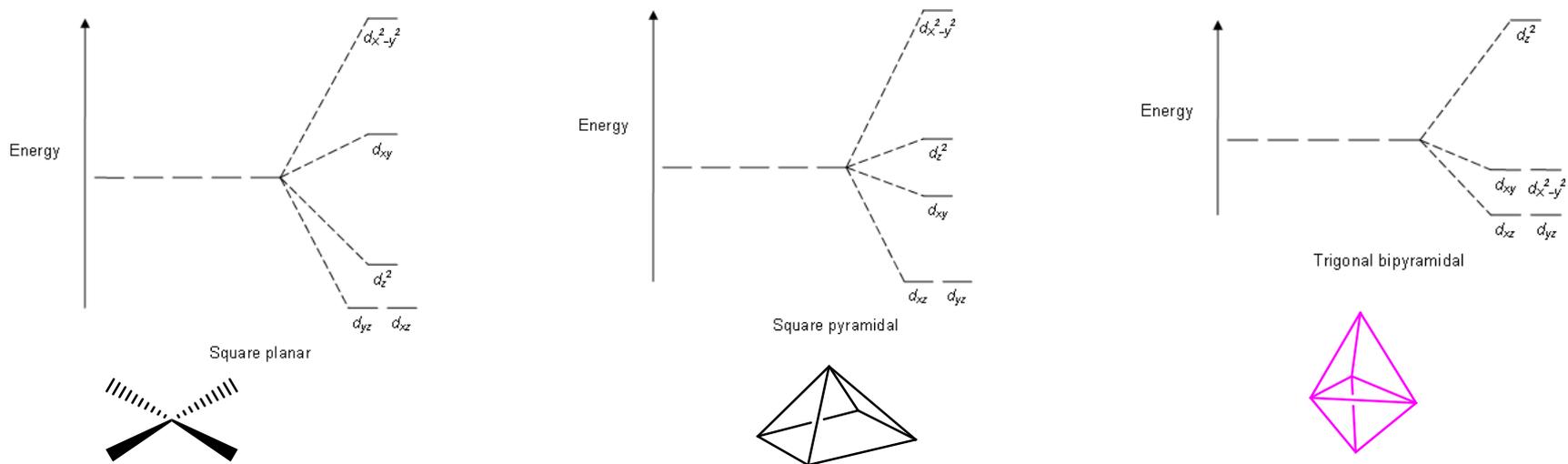


Tabela de energias (ou parâmetros) de desdobramento do campo ligante, Δ_o , para complexos octaédricos, ML_6 . Valores em cm^{-1}

	Íons	Ligantes				
		Cl ⁻	H ₂ O	NH ₃	en	CN ⁻
d ³	Cr ³⁺	13700	17400	21500	21900	26600
d ⁵	Mn ²⁺	7500	8500		10100	30000
	Fe ³⁺	11000	14300			(35000)
d ⁶	Fe ²⁺		10400			(32800)
	Co ³⁺		(20700)	(22900)	(23200)	(34800)
	Rh ³⁺	(20400)	(27000)	(34000)	(34600)	(45500)
d ⁸	Ni ²⁺	7500	8500	10800	11500	

(valores para **compostos de baixo spin**).

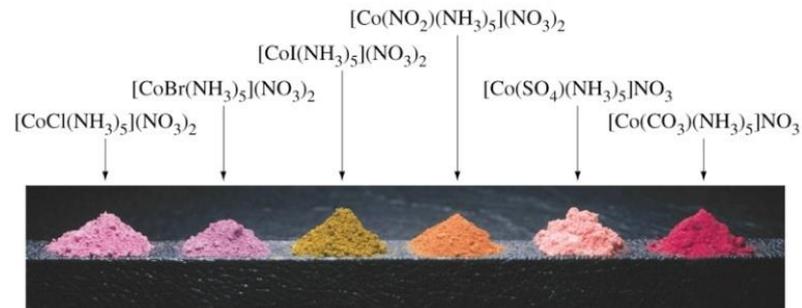
Δ ou parâmetro do desdobramento do campo ligante (Δ_o ou Δ_t) varia sistematicamente de acordo com a identidade do ligante.

Para uma série de compostos $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$, por exemplo, com

$\text{X} = \text{CO}_3^{2-}, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$ e NH_3 as cores variam de púrpura intenso até amarelo,

indicando **energia da transição eletrônica** (igual a Δ) em ordem crescente ao longo da série de ligantes. Foi verificado que essa mesma ordem é seguida independentemente da identidade do íon metálico.

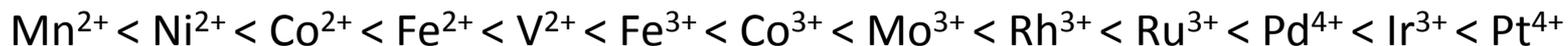
É a chamada **série espectroquímica**:



$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{py} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{PPh}_3 < \text{CN}^- < \text{CO}$

Nesta **série espectroquímica**, um ligante que dá origem a uma transição de alta energia, como o CO, é chamado de **ligante de campo forte**, enquanto um ligante que origina uma transição de menor energia, como o Br⁻, é denominado **ligante de campo fraco**.

A força do campo ligante também depende da **identidade do íon metálico central**, sendo a **ordem crescente**:



Em geral o valor de Δ aumenta com o **estado de oxidação** do metal:



Também se observa um aumento em Δ quando se passa da 1ª. para a 2ª. ou 3ª. série de transição.



Propriedades Espectrais de compostos de coordenação

Em geral os espectros apresentam três tipos de **bandas de absorção**, atribuídas a:

1. Transições **internas dos ligantes**, com ϵ da ordem de $10^3 / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
2. Transições de **transferência de carga**, com ϵ da ordem de $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
3. Transições **d-d**, com ϵ da ordem de 10 a $100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$Abs = \epsilon b c$

↙ Absortividade molar

↘ Concentração da espécie absorvente

↗ Caminho óptico

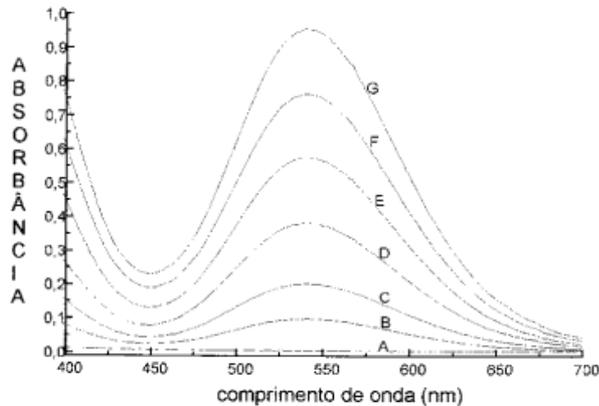
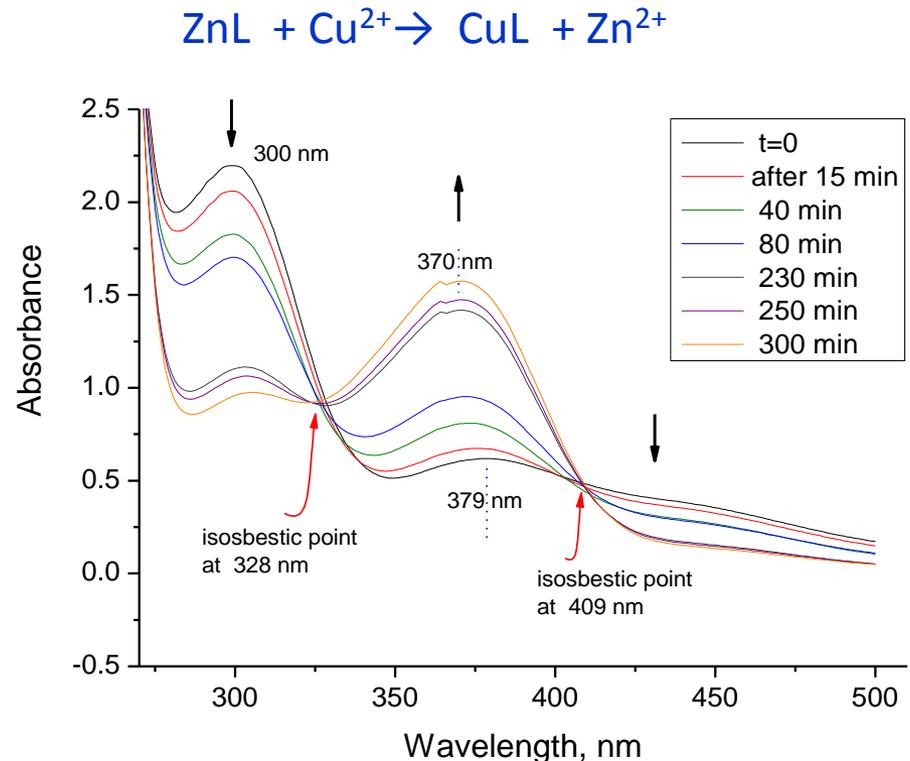
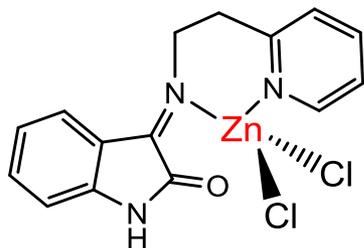


Figura 1. Espectros de absorção do complexo Cr(III)-EDTA contendo concentrações crescentes de cromo (pH=4,75). A) 0,0 mol/L; B) $4,81 \times 10^{-4}$ mol/L; C) $9,62 \times 10^{-4}$ mol/L; D) $1,92 \times 10^{-3}$; E) $2,88 \times 10^{-3}$ mol/L; F) $3,85 \times 10^{-3}$ mol/L; G) $4,81 \times 10^{-3}$ mol/L.

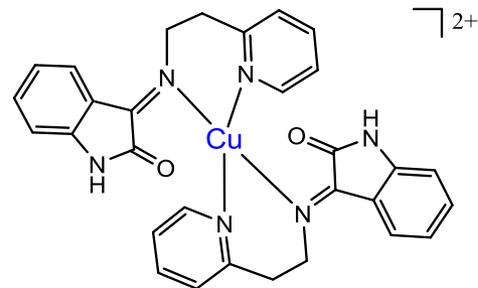
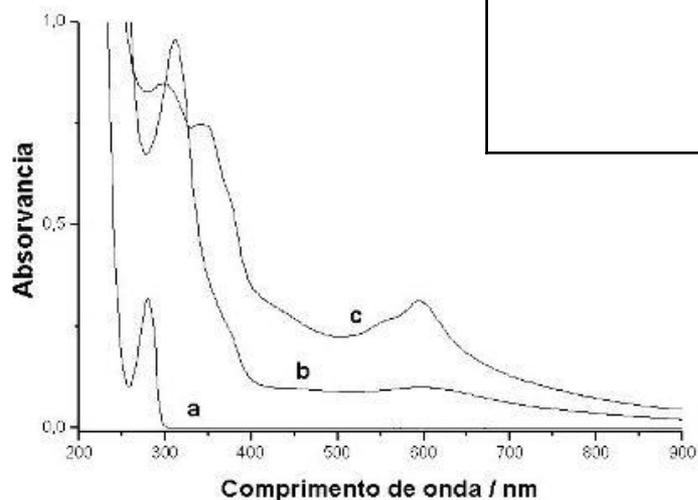


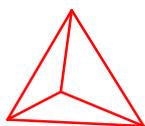
As **bandas de transferência de carga (TCML ou TCLM)** originam-se de transições eletrônicas de elétrons em diferentes orbitais, sendo que um tem caráter predominantemente do **ligante** e o outro tem caráter predominantemente do **metal**. Este tipo de transição é identificada pela sua alta intensidade e pela sensibilidade de suas energias à polaridade do solvente.



Exemplos:

complexo	λ_{\max} , nm	ϵ , $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Atribuição
[Cu(isaepy) ₂](ClO ₄) ₂	242	15.9	TL
	247	15.2	TL
	260	8.3	TL
	300 (sh)	4.8	TCLM
	370 (sh)	2.8	TCLM
[Zn(isaepy)Cl ₂]	206	21.0	TL
	242	28.0	TL
	248	25.0	TL
	300	7.0	TL
	379	1.0	TL
	410	4.7	TL



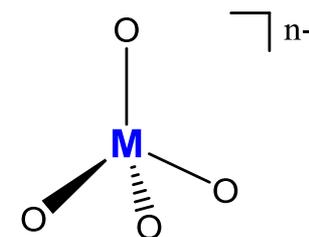
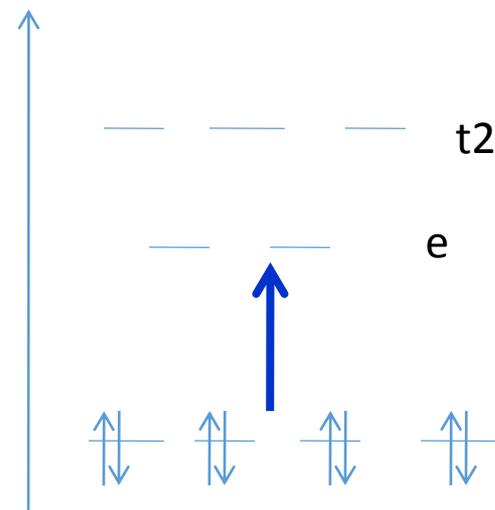


Cores dos complexos

Td

	cor	
K[MnO ₄] permanganato		Mn [Ar] 3d ⁵ 4 s ² Mn⁷⁺ [Ar] 3d ⁰ 4 s ⁰
K ₂ [CrO ₄] cromato		Cr [Ar] 3d ⁵ 4 s ¹ Cr⁶⁺ [Ar] 3d ⁰ 4 s ⁰
K[ClO ₄] perclorato		Cl [Ne] 3s ² 3 p ⁵ Cl⁻ [Ne] 3s ² 3 p ⁶

Energia



Mn⁷⁺ e **Cr⁶⁺** - Há orbitais d disponíveis para serem preenchidos por e⁻ dos ligantes

Enquanto os ânions **permanganato** e **cromato** são intensamente coloridos, O ânion **perclorato** é branco. Mn e Cr apresentam **bandas de TCLM**. No Cl não existem orbitais d de valência (camada mais externa) e assim o perclorato não apresenta cor.

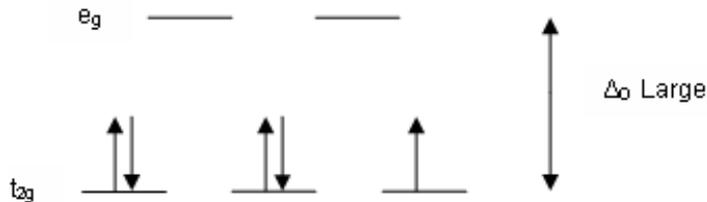
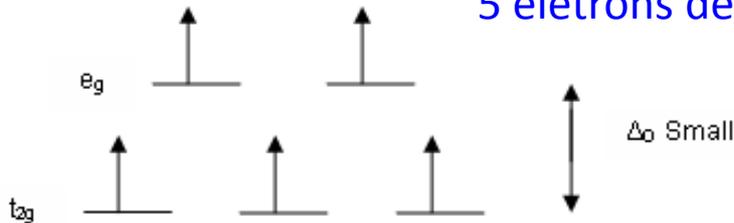
Propriedades Magnéticas

São influenciadas pelos parâmetros de desdobramento do campo ligante ou pela EECL = energia de estabilização do campo ligante



Íon d⁵

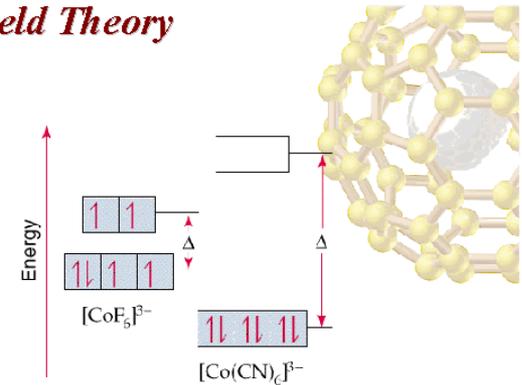
5 elétrons desemp.



1 elétron desemp.

Ordem de preenchimento dos orbitais

Crystal-Field Theory



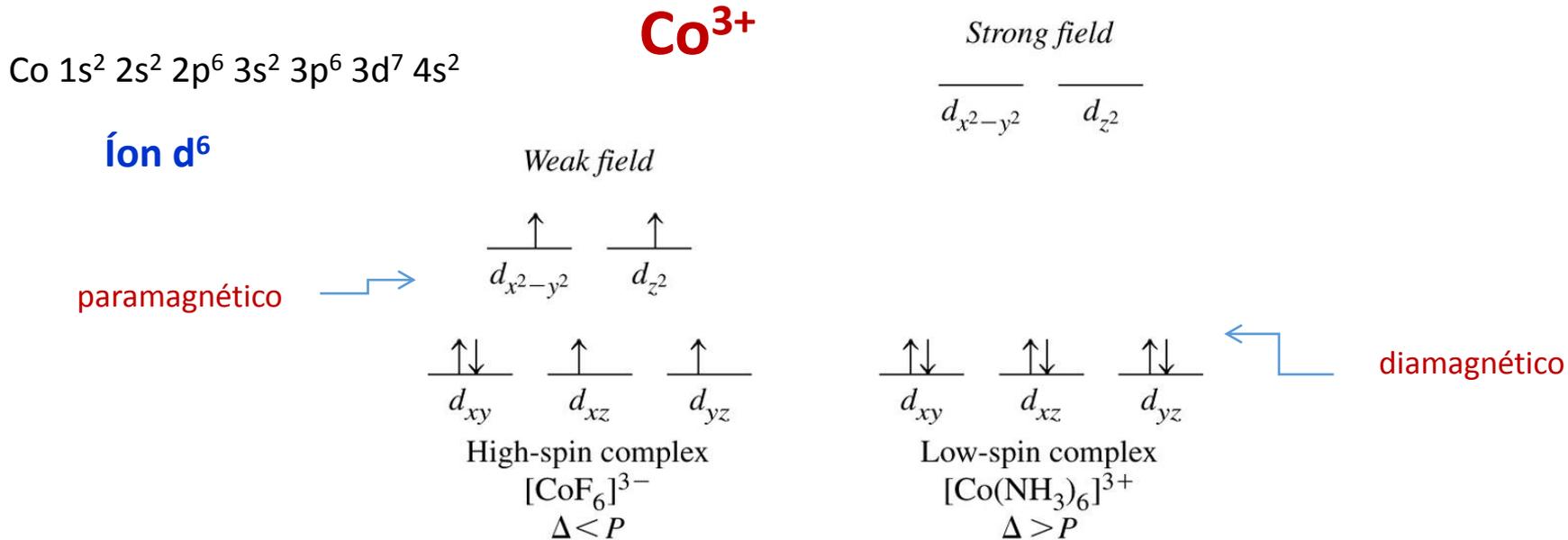
Complexos de alto spin (campo fraco)

Todos os orbitais primeiro recebem um elétron cada um e só depois começa a haver emparelhamento de elétrons

Complexos de baixo spin (campo forte)

Os orbitais mais estabilizados recebem primeiro os pares de elétrons antes de serem preenchidos os orbitais de energia mais alta

A escolha do ligante permite modular as propriedades do íon metálico



Essa ordem de preenchimento dos orbitais, permitindo a **classificação dos complexos** em compostos de campo forte (spin baixo) ou compostos de campo fraco (spin alto) explica suas **propriedades magnéticas**.

No exemplo acima, tem-se dois complexos de cobalto(III), **[CoF₆]³⁻ paramagnético** (com 4 elétrons desemparelhados) e **[Co(NH₃)₆]³⁺ diamagnético** (com nenhum elétron desemparelhado).

Susceptibilidade magnética

Para uma substância submetida a um campo magnético:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}_0 + 4 \pi \mathbf{M}$$

onde \mathbf{B} = campo magnético induzido na amostra

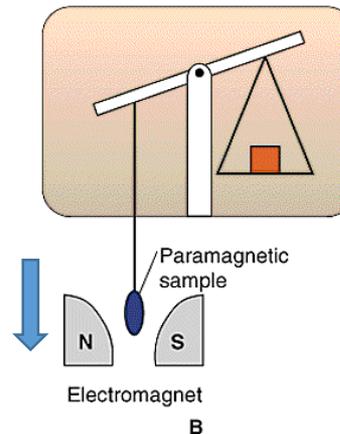
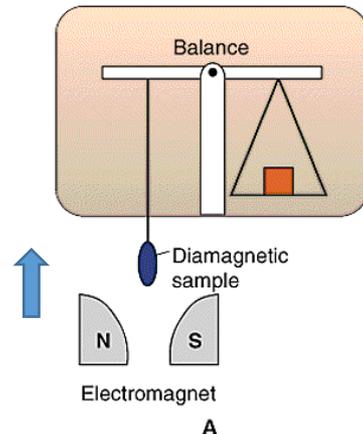
\mathbf{H}_0 = campo magnético aplicado

\mathbf{M} = magnetização

$$\mathbf{B} / \mathbf{H}_0 = 1 + 4\pi \mathbf{M} / \mathbf{H}_0$$

sendo $\mathbf{M} / \mathbf{H}_0$ a **susceptibilidade magnética** (κ) da substância por unidade de volume

Comp.
diamagnético



Comp.
paramagnético

Momento magnético efetivo

é a grandeza que os químicos usam para comparar propriedades magnéticas de compostos de coordenação.

Para os metais da primeira série de transição

μ_{ef} “*spin only*”

não há necessidade de considerar acoplamento spin-orbital

Fundamentalmente, depende do Número de elétrons desemparelhados

$$\mu_{\text{ef}} = (3k / N \beta^2)^{1/2} (\kappa_M T)^{1/2} = 2,84 \cdot (\kappa_M T)^{1/2}$$

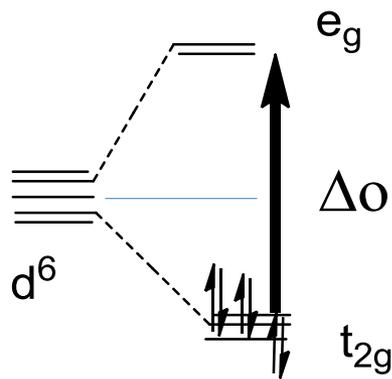
Susceptibilidade magnética

$$\mu_{\text{ef}} = [n(n+2)]^{1/2} = g [J(J+1)]^{1/2}$$

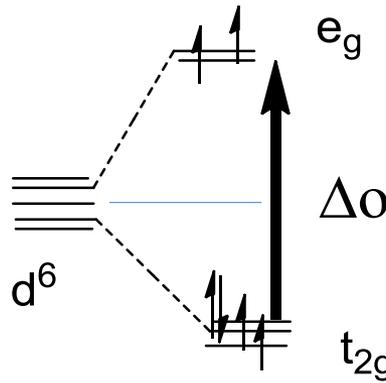
g = constante giromagnética = 2,0023 para elétron livre

Como se determina a EECL ?

EECL = energia de estabilização do campo ligante



baixo spin



alto spin

4 elétrons desemp.

Estrutura octaédrica

Configuração eletrônica:



EECL = (no. elétrons nos orbitais mais estabilizados, **x** 0,4) - (no. elétrons nos orbitais menos estabilizados, **y** 0,6)

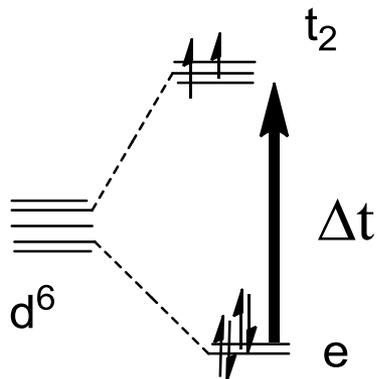
$$\text{EECL} = (0,4 x - 0,6 y) \Delta_o$$

$$\text{spin baixo, EECL} = (0,4 x 6 - 0,6 x 0) \Delta_o = 2,4 \Delta_o$$

$$\text{spin alto, EECL} = (0,4 x 4 - 0,6 x 2) \Delta_o = 0,4 \Delta_o$$

Para um complexo de **estrutura tetraédrica**, inverte-se:

2 elétrons desemp.



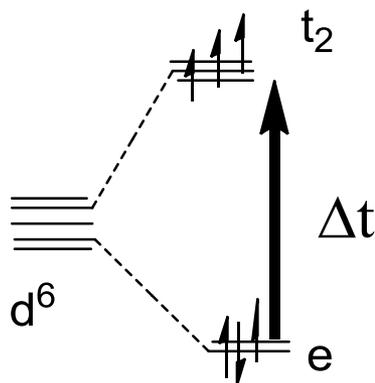
baixo spin

Configuração eletrônica:

$$\text{EECL} = (0,6 \times 2 - 0,4 \times 4) \Delta_t$$

$$\text{spin baixo, EECL} = (0,6 \times 4 - 0,4 \times 2) \Delta_t = 1,6 \Delta_t$$

$$\text{spin alto, EECL} = (0,6 \times 3 - 0,4 \times 3) \Delta_t = 0,6 \Delta_t$$



alto spin

$e^x t_2^y$

EECL = (no. elétrons nos orbitais mais estabilizados, **x** 0,6) - (no. elétrons nos orbitais menos estabilizados, **y** 0,4)

4 elétrons desemp.

Estrutura tetraédrica

Referências:

1. J.C. Kotz e P. Treichel Jr. - *Chemistry and Chemical Reactivity*, Saunders College Publ., Fort Woeth, 1999, 4a. ed., [cap. 23](#) – The transition elements.
2. Brown, LeMay, Bursten, - *Química: a Ciência Central*, Pearson, 2005, 9ª. Ed., [cap.24](#) - “Química dos compostos de coordenação”, p. 884-910; Exercícios, p.910-916.
3. Shriver & Atkins – *Química Inorgânica*, Bookman, 2008, 4a. Ed. (Tradução da 4a. ed. - Oxford Univ. Press, 2006 - D.F. Shriver, P.W. Atkins , T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller e F.A. Armstrong), [cap. 18](#) – “Os metais do bloco d”, p. 455-480; [cap. 19](#) – “Complexos dos metais do bloco d: estrutura eletrônica e espectro”, p. 481-510.