

Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

AULA 02 - Número de Coordenação, grupo de ponto, geometrias associadas

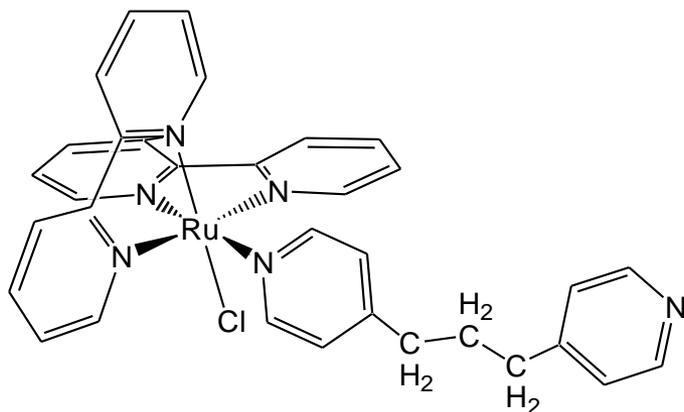
Número de Coordenação, grupo de ponto e geometrias associadas

- Número de coordenação (NC): é o número de **ligações** de coordenação que um centro metálico pode fazer.
- Pode ou não ser identificado com os número de ligantes:

a.1 – geometrias e distorções

a.2 - elementos de simetria

a.3 -grupo de ponto



NC = 6; número de ligantes = 4

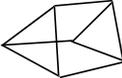
- Dependendo do NC e do número de ligantes, as moléculas apresentam **geometrias típicas** associadas e **simetrias**, que podem ser avaliadas segundo o **grupo de ponto** ao qual uma determinada molécula pertence.

a.1 – Geometrias associadas aos diversos NC e algumas distorções

FATORES QUE DETERMINAM NC

- tamanho do íon metálico (íons maiores tem NC maiores, pois acomodam um número maior de ligantes – efeito estérico)
- tamanho do ligante (ligantes grandes normalmente associados à NC baixos – efeito estérico)
- efeitos eletrônicos (depois.....)

coordenação

Número	Geometria	Poliedro	comentários
1	M—	—	pouco importante.
2 linear	—M—	—	pouco comum: encontrada principalmente em complexos de metais d^{10} .
3 trigonal plana	—M		rara: pode ser induzida usando ligantes volumosos.
4 quadrática plana	M		comum para íons metálicos d^8 ; rara nos casos das demais configurações.
4 tetraédrica	M		bastante comum, especialmente em complexos de íons d^{10} e em alguns de íons d^5 .
5 bipiramidal trigonal	M		rara } As estruturas são semelhantes, assim como suas energias, por isto podem sofrer fácil interconversão.
5 piramidal quadrática	M		
6 octaédrica	M		bastante comum: normalmente é a geometria mais favorecida do ponto de vista energético e resulta nas menores repulsões ligante-ligante
{octaédrica =antiprismática trigonal}	M		projeção alternativa do octaedro vista pelo eixo de rotação de ordem 3 (C_3)
6 prismática trigonal	M		Rara. Para ser favorecida com relação à octaédrica, é necessário algum ganho estérico ou eletrônico.

coordenação

Número	Geometria	Poliedro	comentários
7 bipiramidal pentagonal			pouco comum
7 octaédrica monoencapuzada			pouco comum
8 dodecaédrica			é o arranjo geométrico mais eficiente para oito ligantes equivalentes
8 antiprismática quadrada			pouco comum
8 cúbica			rara; encontrada nos complexos contendo os íons metálicos maiores
8 bipirâmida hexagonal		$\frac{x(x^2-3y^2)}{m=3}$	bastante comum em complexos octa-coordenados de metais contendo ligantes trans dioxo

poliedros de coordenação mais regulares

NC

9

prisma trigonal
tri-encapuzado



10

antiprisma quadrático
biencapuzado



11

octaedro



12

icosaedro

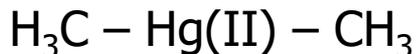
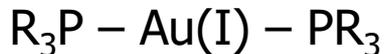
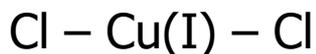


a.1 – Geometrias associadas aos diversos NC e algumas distorções

1) NC = 1, 2 e 3

Ocorrem em fase gasosa ou em condições laboratoriais especiais (pois normalmente a esfera de coordenação dos elementos de transição acomodam um número maior de ligantes em solução)

Exemplos (qual a carga formal de cada complexo?):



REPAREM:

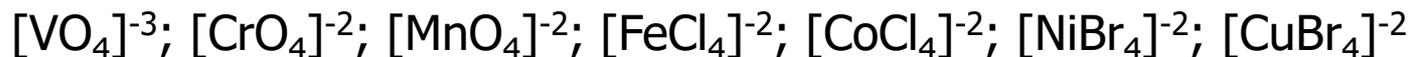
- Todos os metais centrais tem configuração da camada de valência d^{10}
- No caso dos ligantes NH_3 , Cl^- e $-\text{CH}_3$, nenhum é π -receptor
- Na fosfina, que é π -receptora, os efeitos estéricos determinam o baixo número de coordenação

a.1 – Geometrias associadas aos diversos NC e algumas distorções

2) NC = 4

Comum para metais de transição em complexos com geometria Td ou quadrado planar

- Tetraédrico: efeito estérico; favorecida por íons metálicos pequenos e ligantes “grandes”. Exemplos:

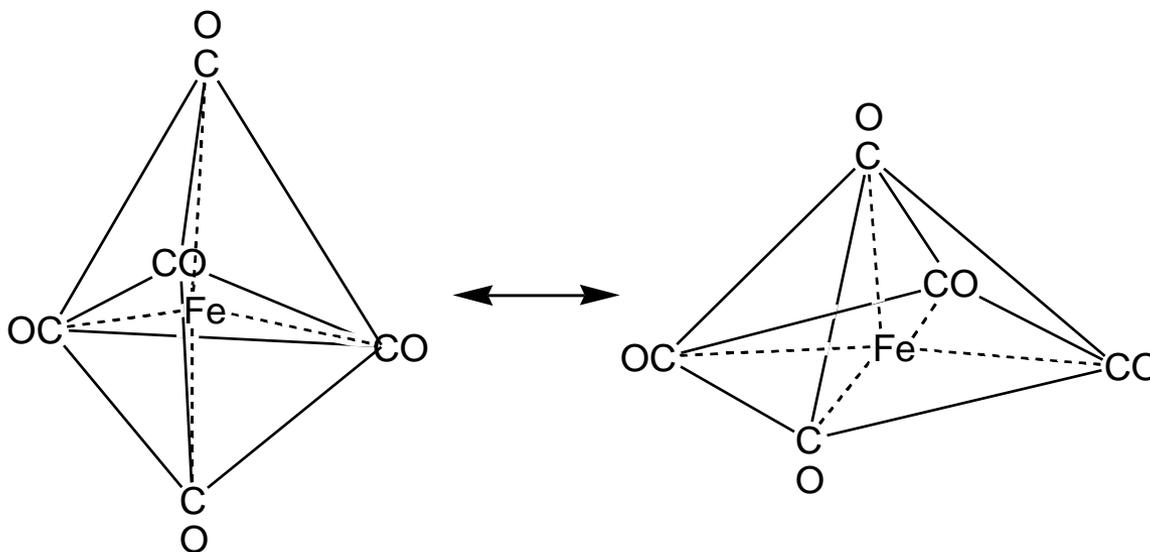


- Quadrado planar: efeito eletrônico; comum para íons de configuração d^8 (única configuração que favorece Qd em detrimento de Td, a menos que outros efeitos além do configuracional operem na molécula, como por exemplo o efeito macrociclo). Rh^+ ; Ir^+ ; Pd^{2+} ; Pt^{2+} ; Au^{3+} ; Ni^{2+} ; **NiTTP**

a.1 – Geometrias associadas aos diversos NC e algumas distorções

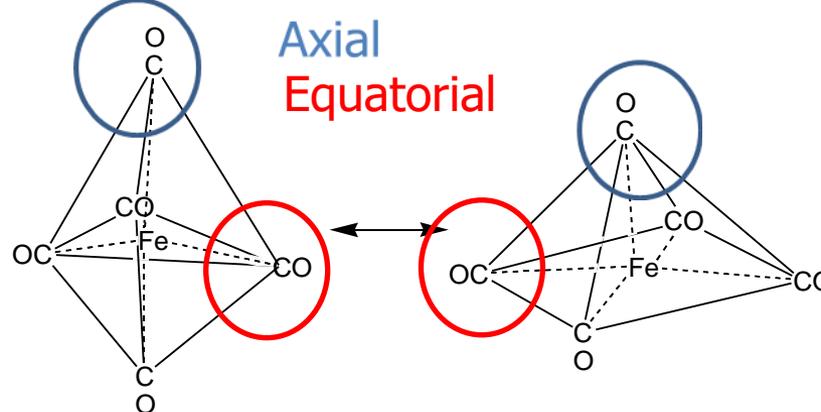
3) NC = 5

Bipirâmide trigonal ou pirâmide quadrática: normalmente as duas formas se interconvertem pois tem energias próximas (energia térmica)



Em termos de dados espectroscópicos: 2 sinais de IR para a carbonila porém 1 sinal de ¹³C. Como explicar?

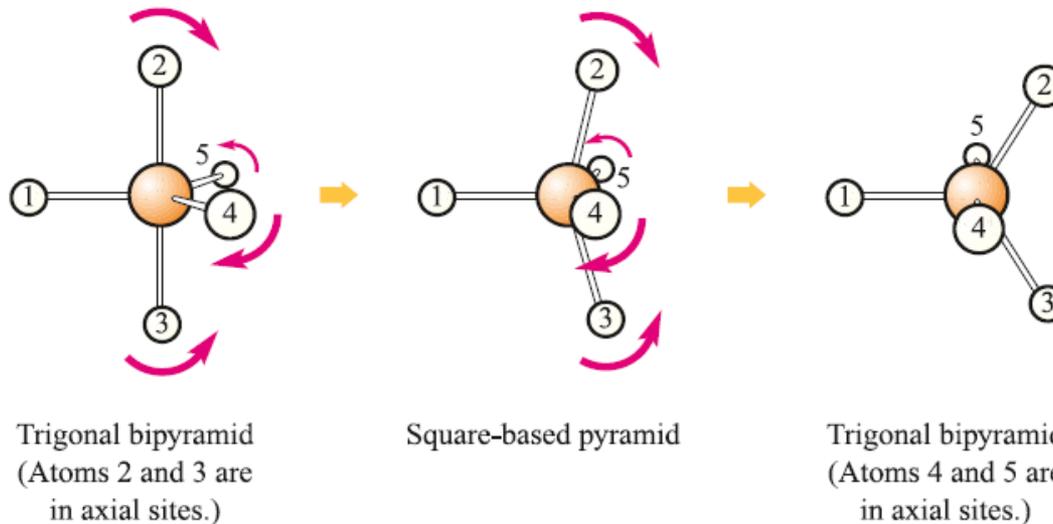
IR – medida em estado sólido;
 ^{13}C – medidas em solução:



IR – um sinal p/ carbonila axial e outro para equatorial;

^{13}C – as duas estruturas são interconvertíveis, por isso vê-se um sinal médio

Sistemas fluxionais

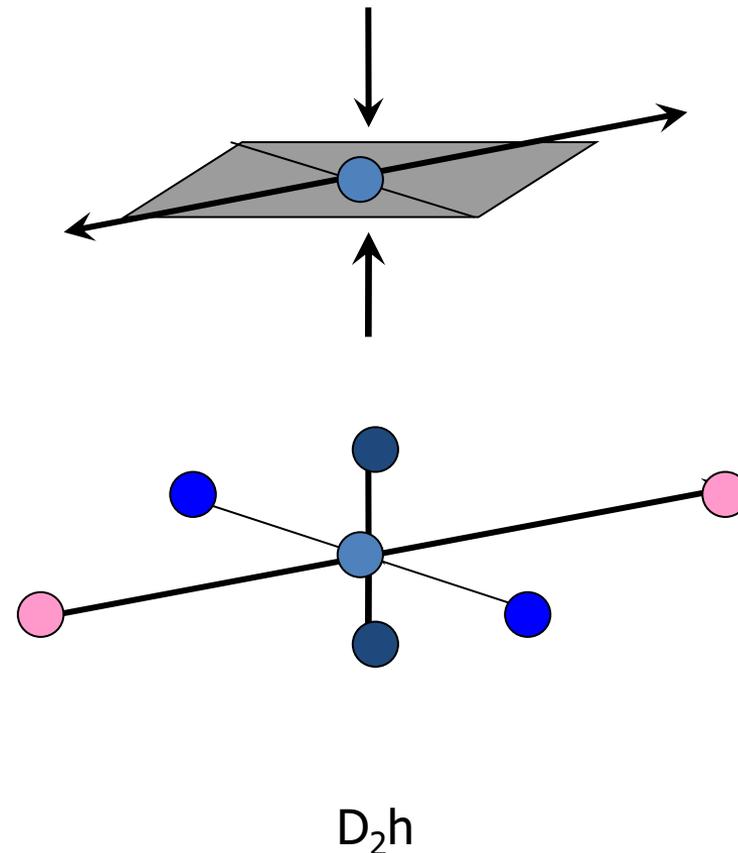
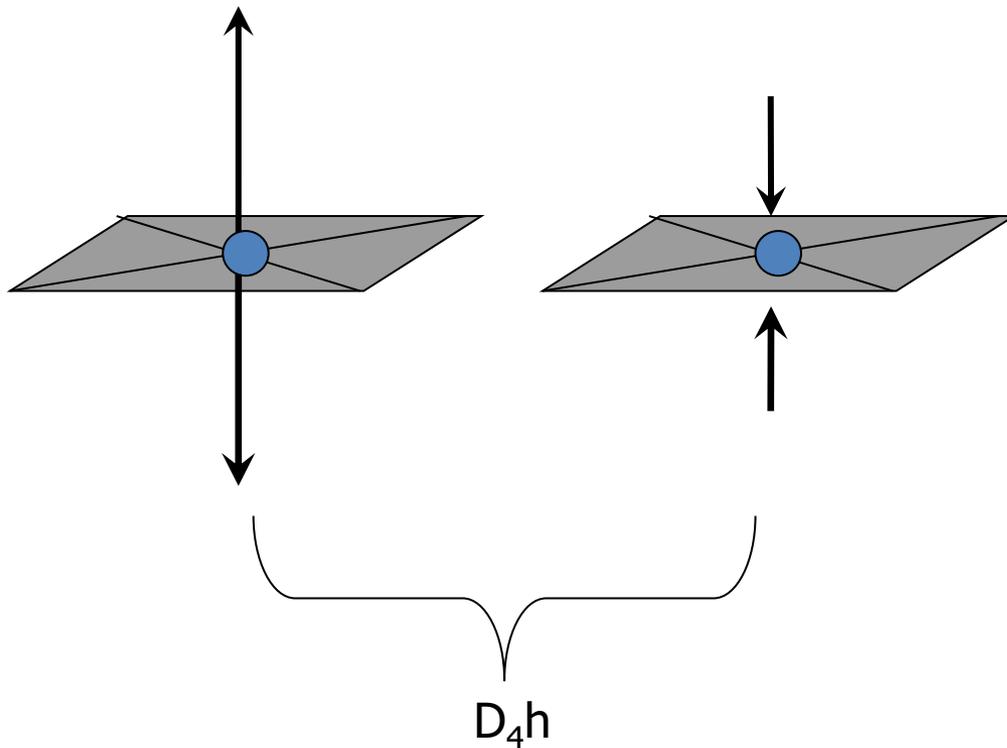


a.1 – Geometrias associadas aos diversos NC e algumas distorções

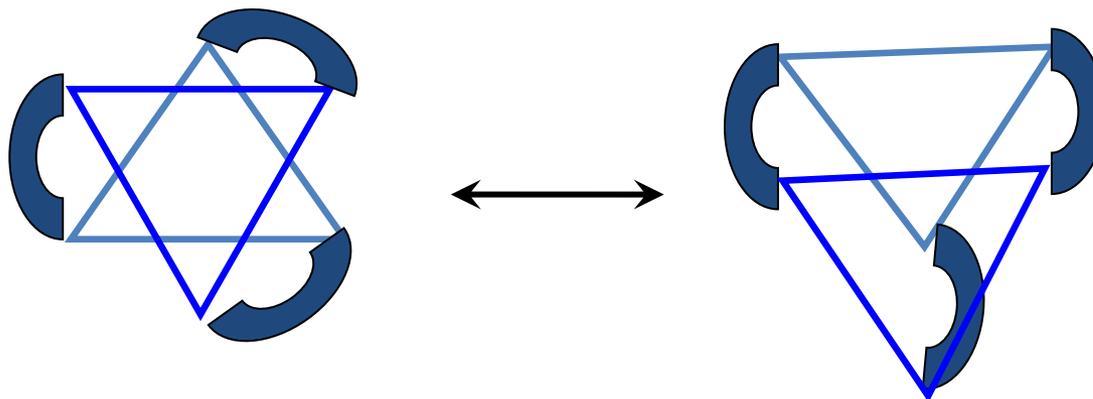
4) NC = 6

Oh: mais simétrica de todas; muito comum para elementos d^0 a d^9

DISTORÇÕES:



a.1 – Geometrias associadas aos diversos NC e algumas distorções



Octaédrica – D_3

Trigonal prismática – D_{3h} (C_3) RARA!!!!

- Falamos em geometria O_h (octaédrica), T_d (tetraédrica), Q_d (quadrada), linear, etc....Mas o que são os “termos”

D_{4h} , D_{2h} , D_3 , D_{3h} ????

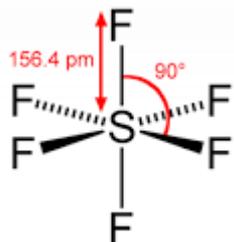
* São descritores da **simetria molecular**

Preciso conhecer a simetria molecular, ou basta conhecer a geometria?

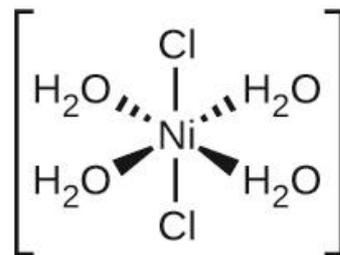
- determinação da polaridade de uma molécula
- determinação da atividade óptica de uma molécula
- determinação das regras de seleção para transições eletrônicas
- determinação da simetria de modos vibracionais e sua atividade no infra-vermelho e no Raman
- determinação de SALCS - Symmetry Adapted Linear Combinations

Exemplos:

- Predição da polaridade de uma molécula

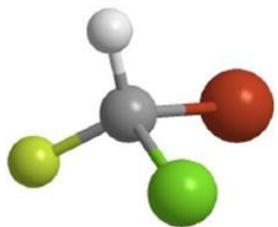


Geometria: Oh
Grupo de ponto: Oh
Apolar

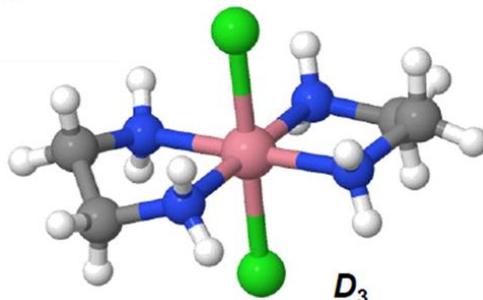


Geometria: Oh
Grupo de ponto: D_{4h}
Polar

- Predição de quiralidade



C_1



D_3

TEORIA DE GRUPO

Definição de grupo: **um conjunto de elementos regidos por quatro regras**

1) Existir o elemento identidade (E)

$$E \cdot A = A \cdot E$$

2) O produto de dois elementos do grupo deve pertencer ao grupo

$$A \cdot B = C$$

3) Existe o elemento recíproco (chamado de R ou A^{-1})

$$A \cdot A^{-1} = E$$

4) Multiplicação entre elementos do grupo é associativa

$$A \cdot B \cdot C = (A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C)$$

(NÃO SE PODE REPETIR UM MESMO ELEMENTO SEJA EM UMA LINHA OU EM UMA COLUNA)

(ESSAS REGRAS NÃO SERÃO EXPLORADAS...AQUI APENAS PARA DESEMBOCAR NA DETERMINAÇÃO DE GRUPO DE PONTO MOLECULAR!)

TEORIA DE GRUPO

* Ocorre que o tratamento matemático das propriedades de um grupo permite a determinação de propriedades moleculares como seus orbitais, suas vibrações, transições eletrônicas e vibracionais permitidas ou proibidas, etc.

POR QUE?????

Por que as OPERAÇÕES DE SIMETRIA associadas a uma molécula respeitam as quatro regras que regem um grupo, segundo a TEORIA de GRUPO, formando um GRUPO de PONTO.

(chama grupo de ponto pois, em cada grupo, as operações de simetria deixam um ponto da molécula inalterado, seu centro de massa)

a.2 – Elementos e operações de simetria

- ***operação de simetria:*** *uma ação realizada sobre a molécula, através de um elemento de simetria, que deixa a molécula aparentemente igual, aparentemente sem resultado da movimentação.*
- Qualquer operação de simetria deve deixar **peelo menos um ponto** da molécula sem se modificar.
- *A molécula resultante da operação de simetria deve ser sobreponível à molécula original!!!!!!*
- **elementos de simetria:** planos, pontos ou eixos pelos quais aplica-se as operações de simetria.

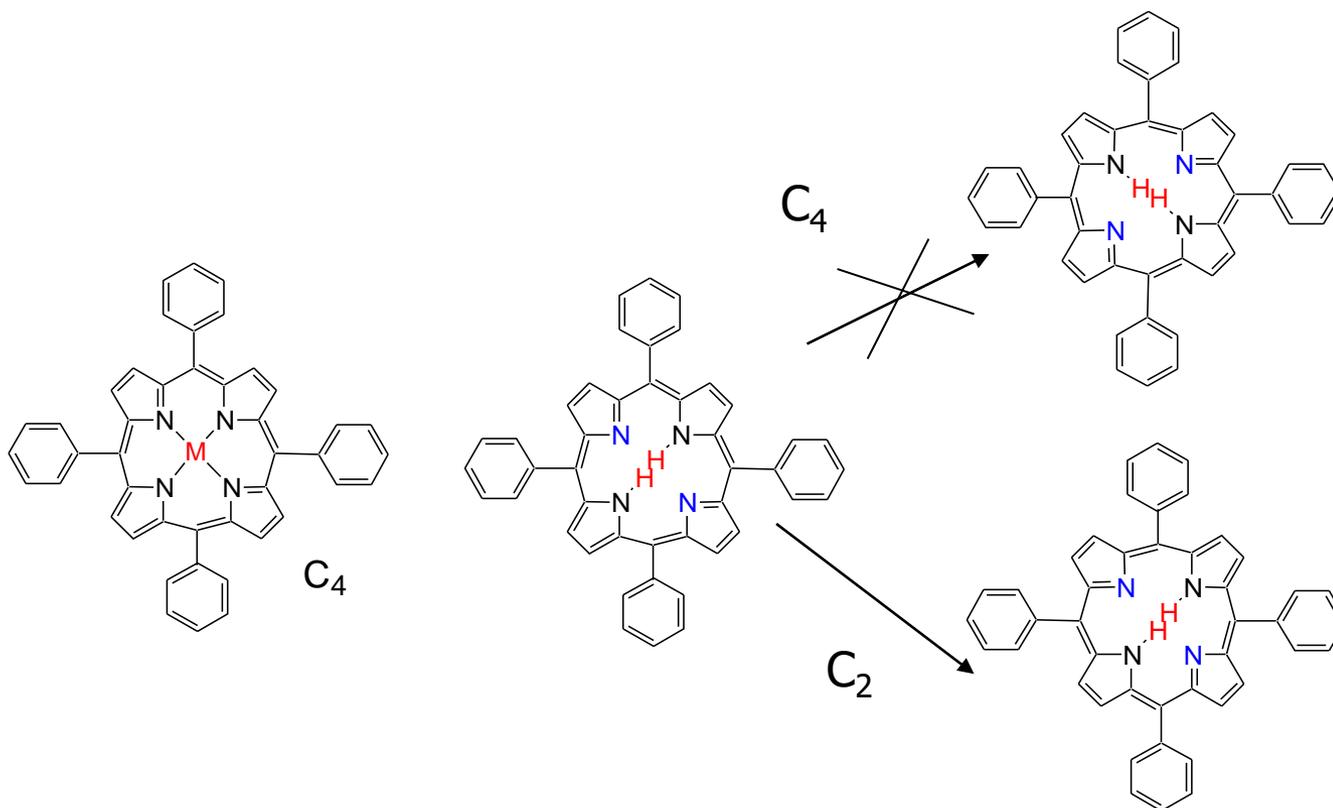
a.2 – Elementos e operações de simetria

<i>Elemento de Simetria</i>	<i>Operação</i>	<i>Resultado da operação</i>
1) Eixo de rotação C_n	Rotação $2\pi / n$	Situação de equivalência
2) Planos de simetria σ_h e σ_v	$\sigma_h \perp C_n$ σ_v contem C_n	Situação de equivalência
3) Centro de inversão i	Inversão pelo centro	Situação de equivalência
4) Eixo de rotoflexão (eixo impróprio) S_n	Rotação de $2\pi/n$ seguida de reflexão \perp a C_n	Situação de equivalência

E – identidade: é uma operação de simetria que corresponde à um C_1 . Toda molécula, mesmo as de baixa simetria, possuem um eixo C_1 e, portanto, a identidade E.

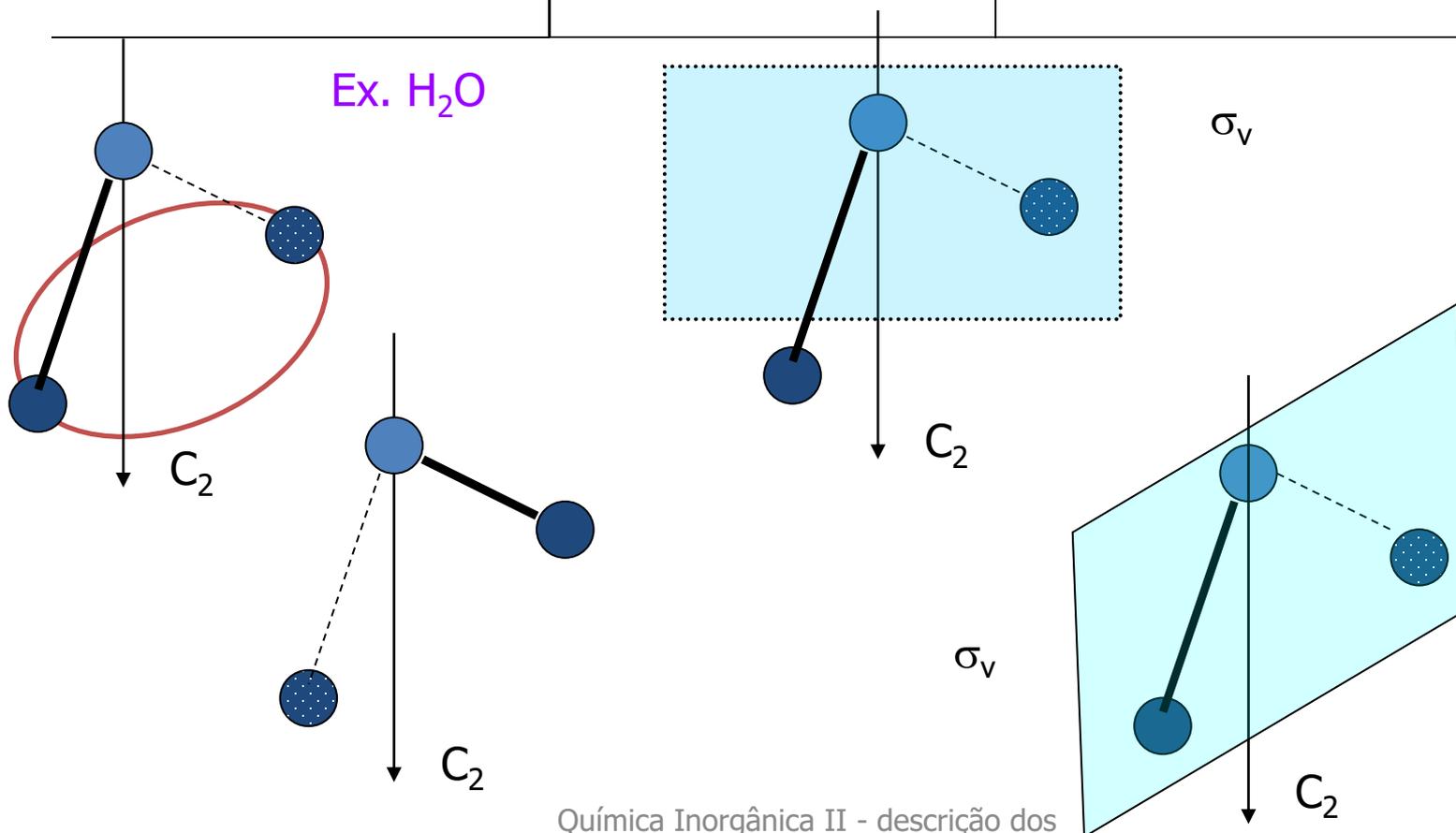
a.2 – Eixo de rotação C_n

<i>Elemento de Simetria</i>	<i>Operação</i>	<i>Resultado da operação</i>
1) Eixo de rotação C_n	Rotação $2\pi / n$	Situação de equivalência



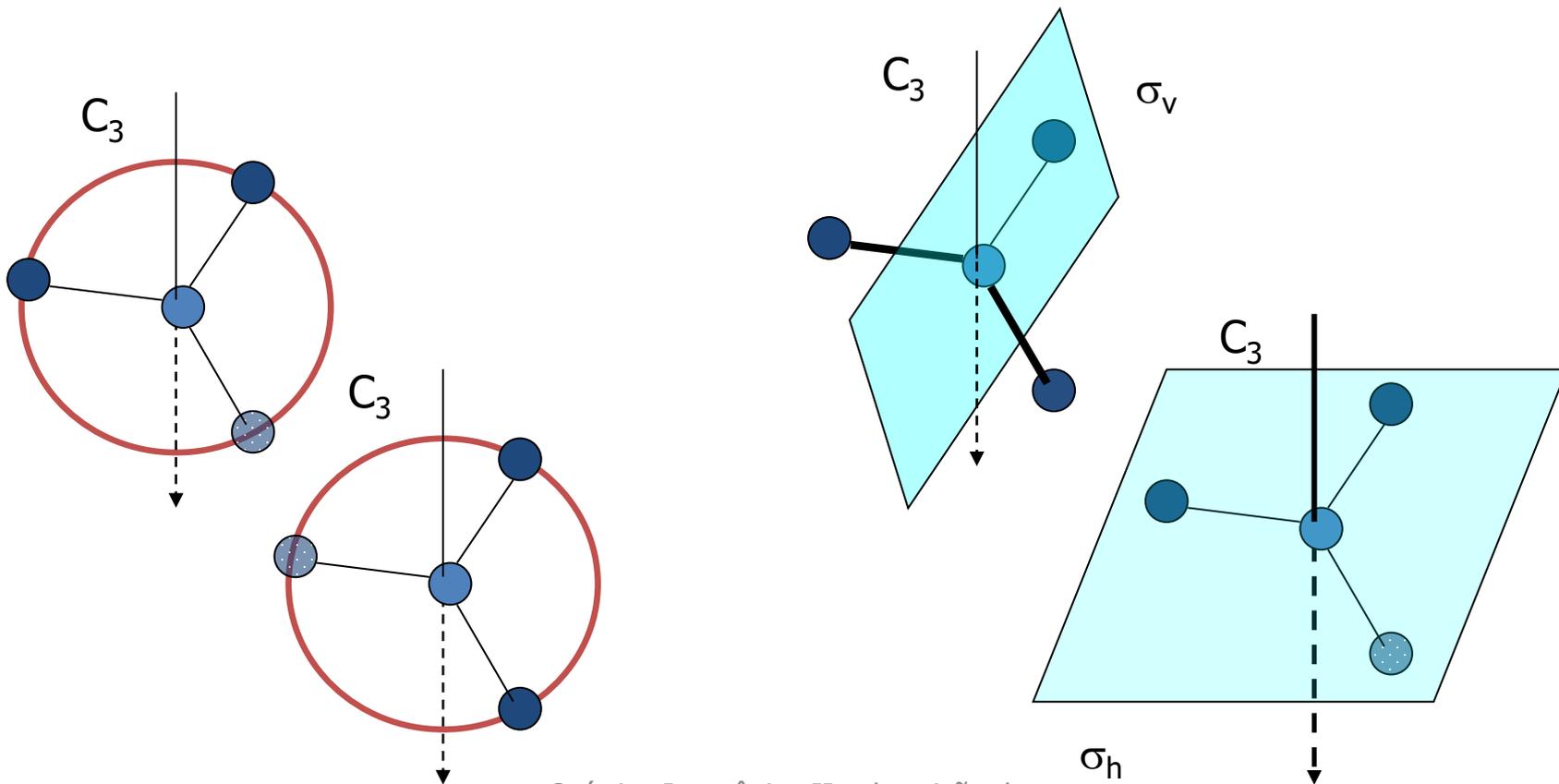
a.2 – Plano de simetria que contêm C_n

<i>Elemento de Simetria</i>	<i>Operação</i>	<i>Resultado da operação</i>
2) Planos de simetria σ_h e σ_v	$\sigma_h \perp C_n$ σ_v contem C_n	Situação de equivalência



a.2 – Plano de simetria perpendicular a C_n

<i>Elemento de Simetria</i>	<i>Operação</i>	<i>Resultado da operação</i>
2) Planos de simetria σ_h e σ_v	$\sigma_h \perp C_n$	Situação de equivalência
	σ_v contem C_n	Ex. BF_3

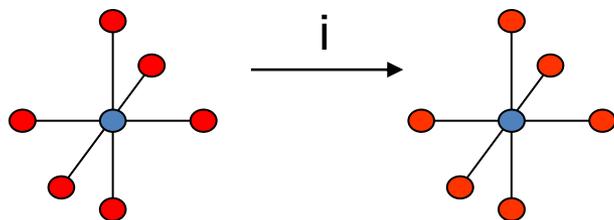
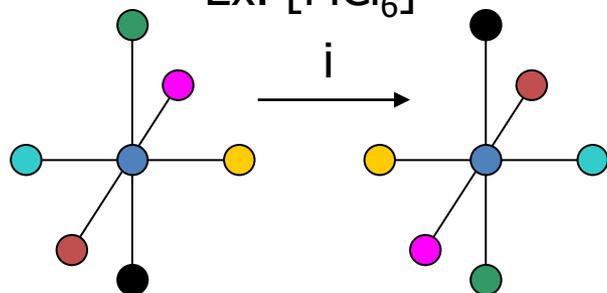


a.2 – Centro de inversão (“diagonal”)

<i>Elemento de Simetria</i>	<i>Operação</i>	<i>Resultado da operação</i>
3) Centro de inversão i	Inversão pelo centro	Situação de equivalência

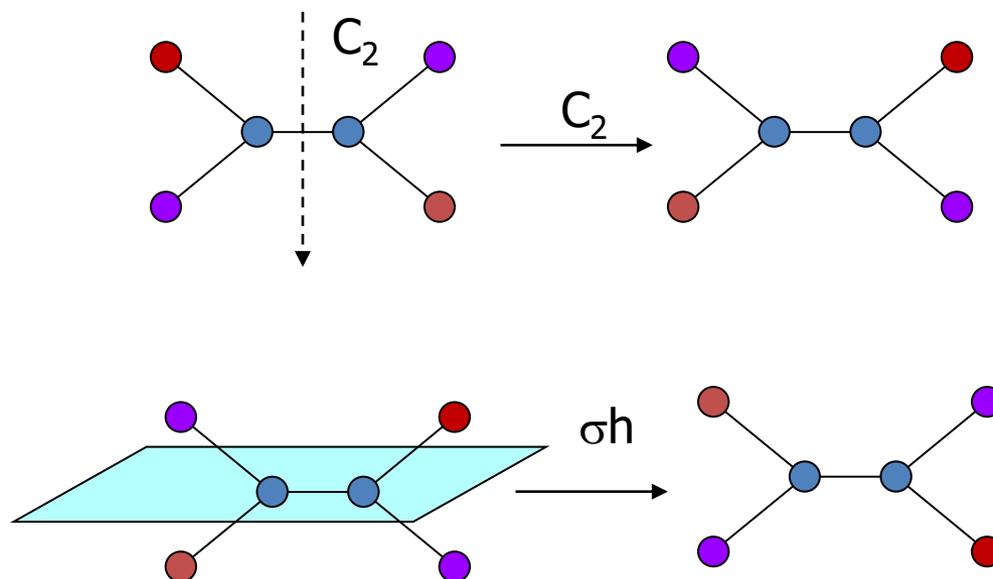
Todos os ligantes são equivalentes;

Ex. $[MCl_6]^n$



Reparem que o centro de inversão pode estar centrado em um átomo (exemplo 1) ou em um ponto no meio de uma ligação química (exemplo 2)

i é equivalente a um S_2 ($C_2 \times \sigma_h$)

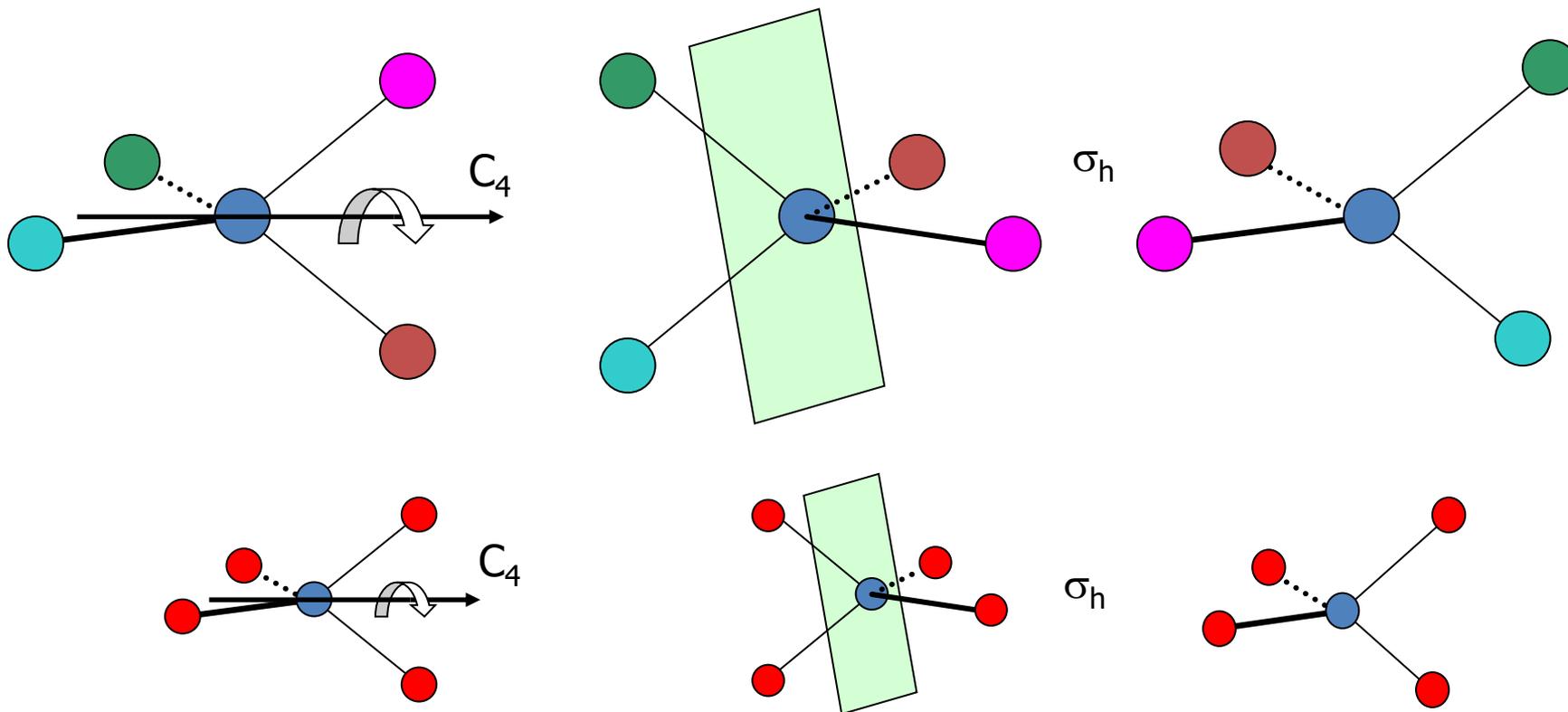


Exemplo: $trans\text{-}C_2H_2(CH_3)_2$

a.2 – Eixo de roto-reflexão ou eixo impróprio

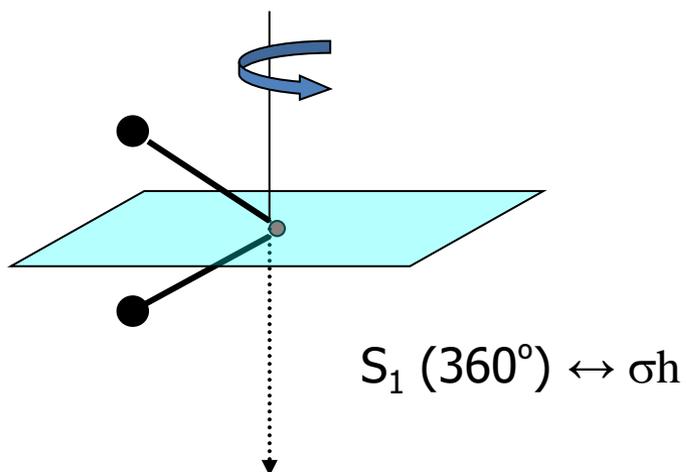
<i>Elemento de Simetria</i>	<i>Operação</i>	<i>Resultado da operação</i>
4) Eixo de roto-reflexão (eixo impróprio) S_n	Rotação de $2\pi/n$ seguida de reflexão \perp a C_n	Situação de equivalência

Ex. CH_4 , tetraedro, S_4



a.2 – Eixo de roto-reflexão ou eixo impróprio: outros exemplos

<i>Elemento de Simetria</i>	<i>Operação</i>	<i>Resultado da operação</i>
4) Eixo de roto-reflexão (eixo impróprio) S_n	Rotação de $2\pi/n$ seguida de reflexão \perp a C_n	



a.3 – Grupo de ponto

- Grupos de alta simetria

Octaedro (Oh) cubo tetraedro (Td) icosaedro (Ih)

- E – identidade: rotação de 360° ou C₁

- Grupos que apresentam C_n

$\exists C_2 \perp C_n \rightarrow \exists \sigma_h \rightarrow D_{nh}$

$\rightarrow \exists \sigma_v \rightarrow D_{nv}$

$\rightarrow \nexists \sigma \rightarrow D_n$

$\nexists C_2 \perp C_n \rightarrow \exists \sigma_h \rightarrow C_{nh}$

$\rightarrow \exists \sigma_v \rightarrow C_{nv}$

$\rightarrow \nexists \sigma \rightarrow C_n$

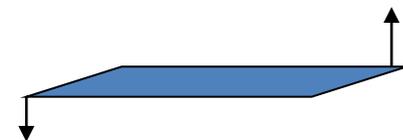
- Grupos de baixa simetria

$\exists C_1$ (IDENTIDADE) $\rightarrow C_1$

$\exists \sigma \rightarrow C_s$

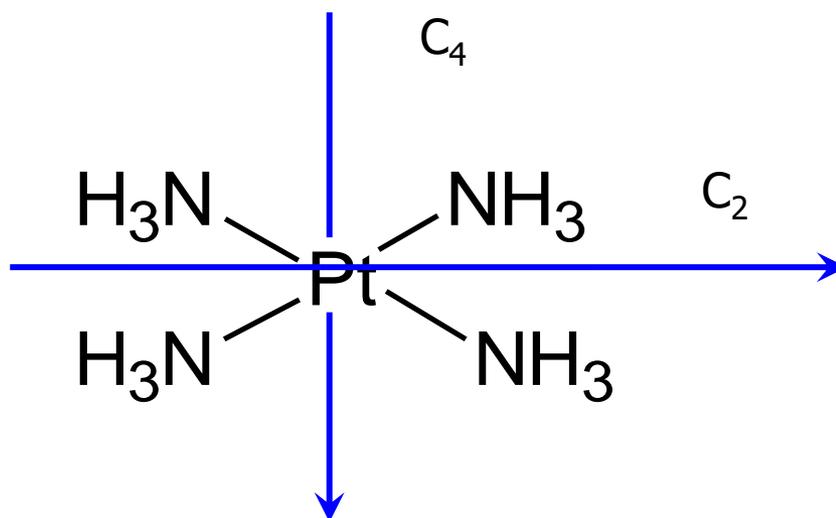
$\exists i \rightarrow C_i$

Grupo S_n: só existe S_n



Quanto maior a “ordem” do grupo, mais simétrica a molécula é

a.3 – Grupo de ponto: exemplos



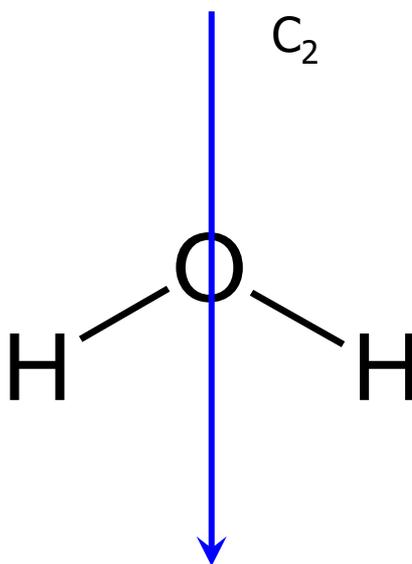
Existe $C_2 \perp C_4$

Existe σ_h : plano da molécula;

Existe σ_v : contêm C_4

PORTANTO: D_{4h}

a.3 – Grupo de ponto: exemplos



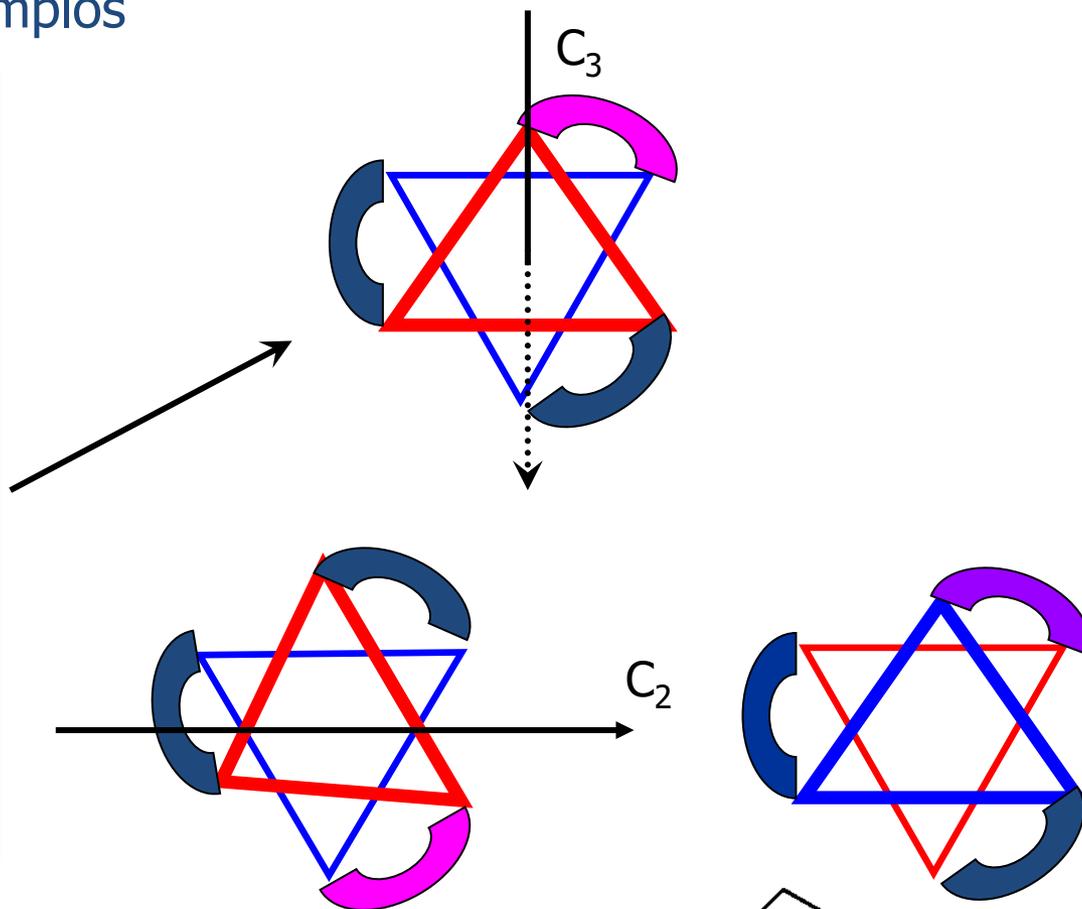
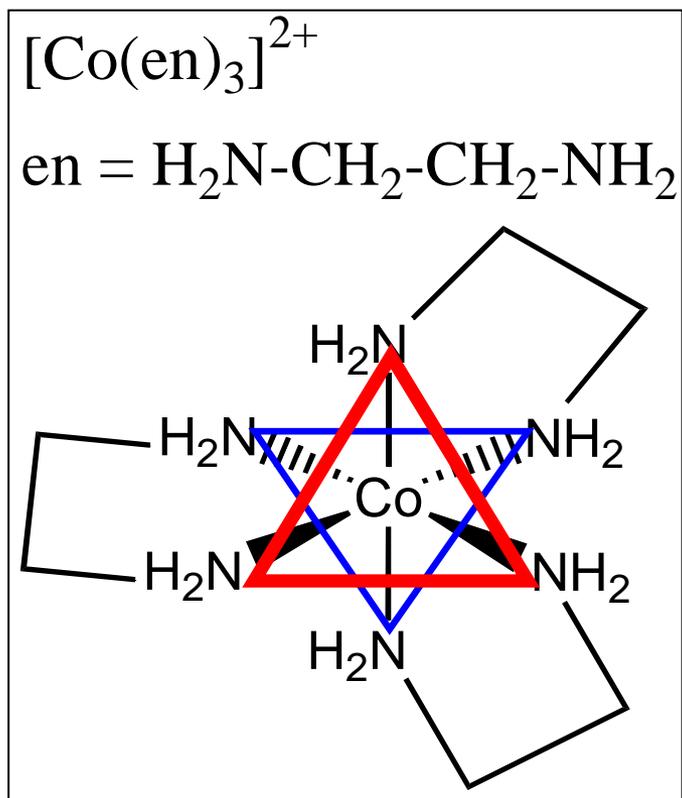
Não existe $C_2 \perp C_2$

Não existe σ_h

Existe σ_v

PORTANTO: C_{2v}

a.3 – Grupo de ponto: exemplos



Existe $C_2 \perp C_3$

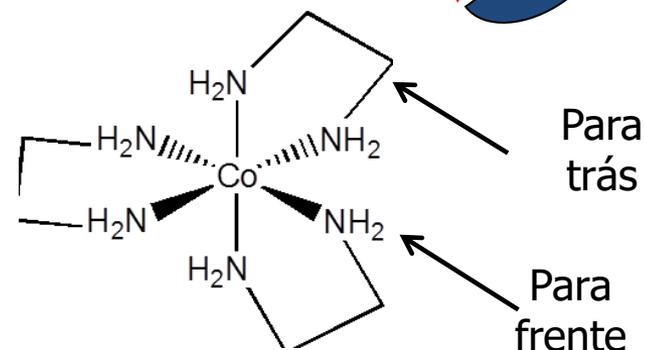
Não existe σ_h

Não existe σ_v

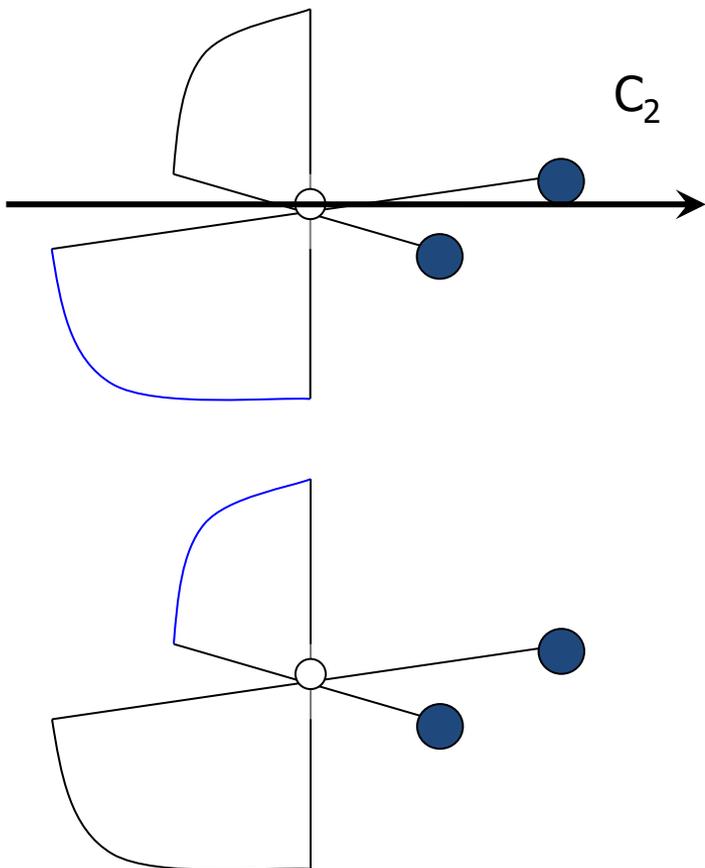
PORTANTO: D_3

Triângulo **vermelho**: vai para frente

Triângulo **azul**: vai para trás



a.3 – Grupo de ponto: exemplos *cis*-[Co(en)₂Cl₂] e *trans*-[Co(en)₂Cl₂]

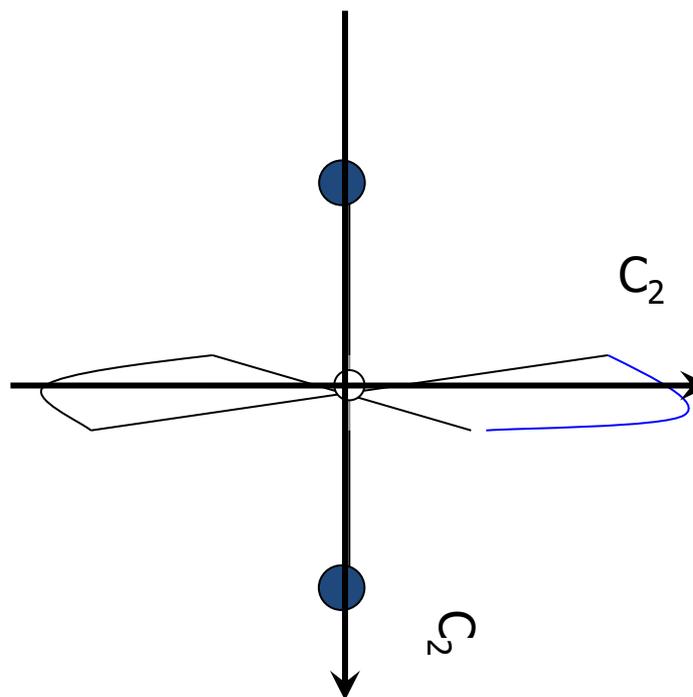


Não existe C₂ ⊥ C₂

Não existe σ_h

Não existe σ_v

PORTANTO: C₂



Existe C₂ ⊥ C₂

Existe σ_h

Existe σ_v

PORTANTO: D_{2h}