Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

Teoria dos orbitais moleculares aplicada a compostos de coordenação

Orbitais Moleculares

- orbitais moleculares são gerados a partir da combinação linear de orbitais atômicos de MESMA SIMETRIA (somatória ou subtração das funções de onda dos orbitais atômicos originais)
- o número de orbitais moleculares gerados é sempre igual ao número de orbitais atômicos de origem
- a somatória do número de elétrons de valência dos átomos envolvidos na formação dos orbitais moleculares é igual ao número total de elétrons que deverão ser distribuídos no diagrama resultante

GERAL

$$\Psi_{OM} = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$$

Notação de Dirac para integral →

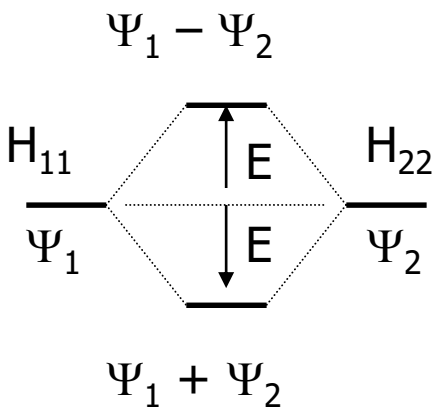
$$\langle\Psi_i|H|\Psi_f\rangle = H_{ij}$$ integral de ressonância

$$\langle\Psi_i|\Psi_f\rangle = S_{ij}$$ integral de recobrimento

Equações seculares →

REPRESENTAÇAÕ GERAL: $\Sigma c_i (H_{ij} - ES_{ij}) = 0$

Orbitais Moleculares – Caso mais simples: AB onde A = B



- $H_{11} = H_{22}$
- $\Delta E \sim H_{12}$
- $E = \dfrac{H_{11} \pm H_{22}}{\pm S_{12}}$

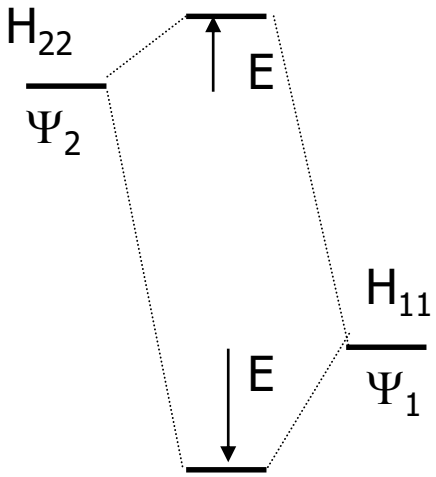
↓ E → Ψ_{OM} ligante → $\Psi_1 + \Psi_2$

↑ E → Ψ_{OM} anti-ligante → $\Psi_1 - \Psi_2$

Orbitais Moleculares – Caso onde A ≠ B

Ex. $\lambda <<< 1$

$\Psi_2 - \lambda\Psi_1$ → caráter Ψ_2



$\Psi_1 + \lambda\Psi_2$ → caráter Ψ_1

- $H_{11} \neq H_{22}$

- $\Delta E \sim \dfrac{(H_{12})^2}{H_{22} - H_{11}}$
- $\Psi_{12} = \Psi_1 + \lambda\Psi_2$

ou

- $\Psi_{12} = \Psi_2 - \lambda\Psi_1$

Teoria da perturbação

λ→ fator que dá a contribuição relativa do orbital atômico original

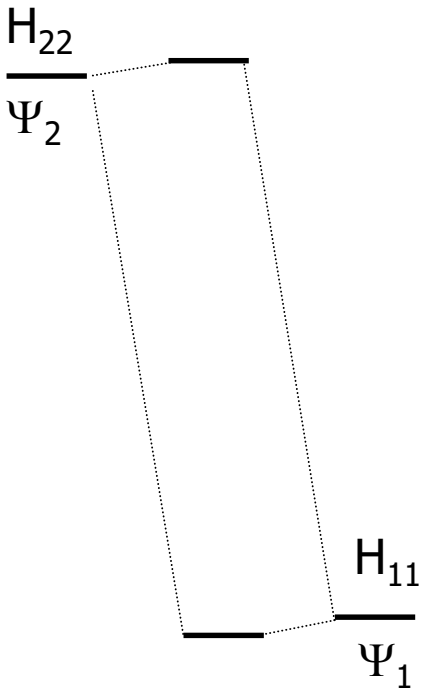
A função de onda resultante, Ψ_{OM}, sera perturbada pela mistura das funções de onda atômicas. Na prática:

O OM terá maior contribuição do orbital atômico com energia mais próxima, ou seja, será mais "parecido" com ele → caráter de metal ou de ligante!!!!

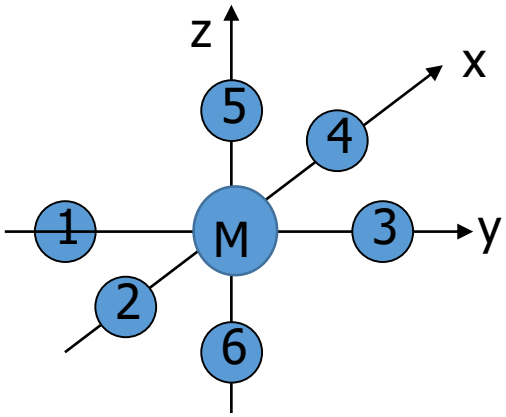
Orbitais Moleculares

FATORES IMPORTANTES:

- só se combinam orbitais atômicos de mesma simetria
- $H_{22} - H_{11}$ pequeno: a energia dos orbitais atômicos que se quer combinar deve ser semelhante
- H_{12} alta: alta ressonância/acoplamento → ligação química!!!
- Caso extremo: $H_{22} - H_{11}$ muito grande → não há grande ganho energético na combinação e portanto praticamente não há formação do OM.



Orbitais Moleculares – COMPLEXOS



$$\Psi_{OM} = c_i \Psi_M + c_j \Psi_L$$

• Ligação sigma → dz^2 e dx^2-y^2, **em geometria Oh**, primeiramente participam de ligações sigmas;

→ ligantes orgânicos: átomos que fazem a ligação química, em geral, C, N O, P, X^- ....sempre orbitais s e p (orbital p faz ligação σ e π, dependendo da orientação do ligante nos eixos coordenados)

$a_1g = \sigma1+\sigma2+\sigma3....$ (s ligantes)

$t_1u = \sigma1-\sigma3, \sigma2-\sigma4, \sigma5-\sigma6, ...$ (p ligantes)

$eg = \sigma1-\sigma2+\sigma3-\sigma4, 2\sigma6+2\sigma5-\sigma1-\sigma2-\sigma3-\sigma4, ...$

s, p e e_g do metal

} Todos de simetria sigma

t_2g metal: simetria π, portanto não se combina com os anteriores

USO DE SALCS – COMPLEXOS

SALCS: combinação linear de orbitais atômicos adaptada por simetria

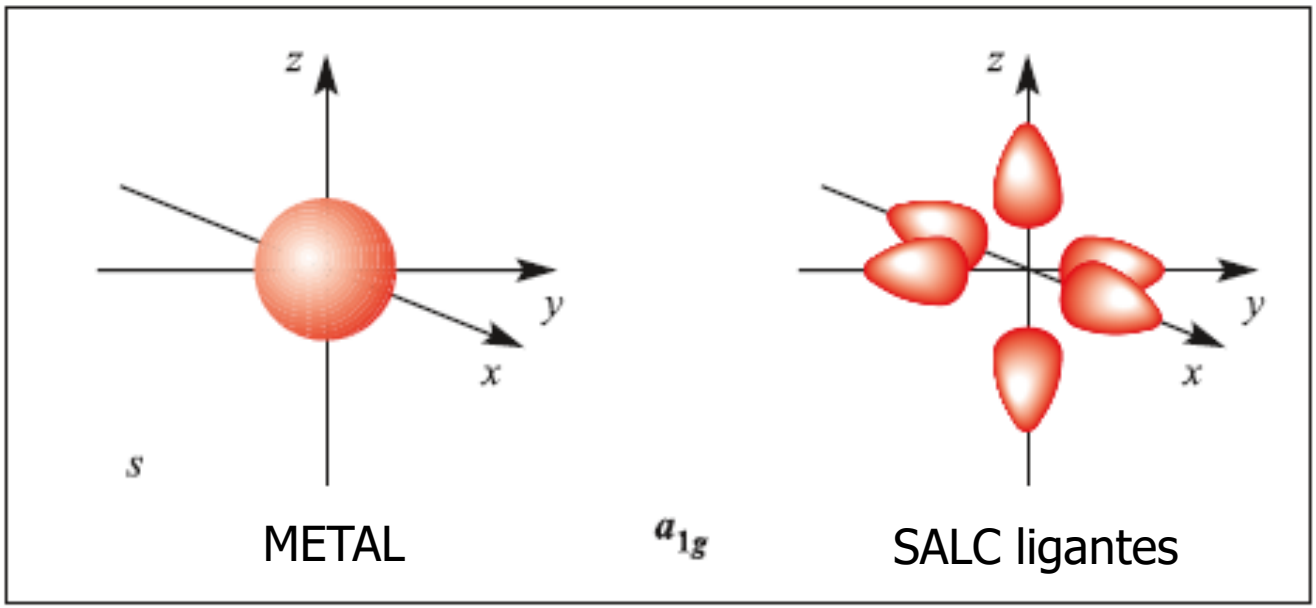
SIMETRIA σ

a_1g = σ1+σ2+σ3.... (ligantes)

t_1u = σ1-σ3, σ2-σ4, σ5-σ6, ... (ligantes)

eg = σ1-σ2+σ3-σ4, 2σ6+2σ5-σ1-σ2-σ3-σ4, ... (ligantes)

s, p e e_g (metal)



USO DE SALCS – COMPLEXOS

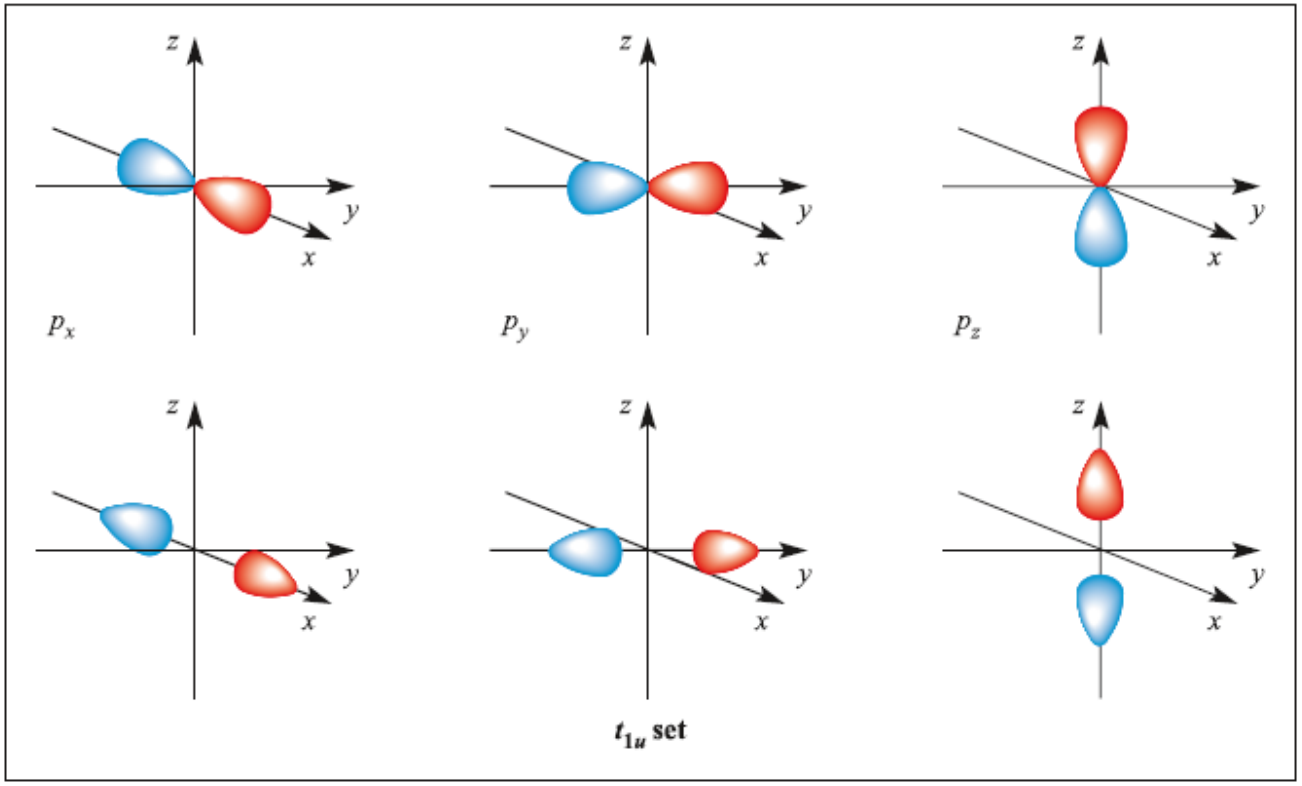
SALCS: combinação linear de orbitais atômicos adaptada por simetria

SIMETRIA σ

a_1g = σ1+σ2+σ3.... (s ligantes)

t_1u = σ1-σ3, σ2-σ4, σ5-σ6, ... (p ligantes)

eg = σ1-σ2+σ3-σ4, 2σ6+2σ5-σ1-σ2-σ3-σ4, ... (d metal)



METAL

SALC ligantes

USO DE SALCS – COMPLEXOS

SALCS: combinação linear de orbitais atômicos adaptada por simetria

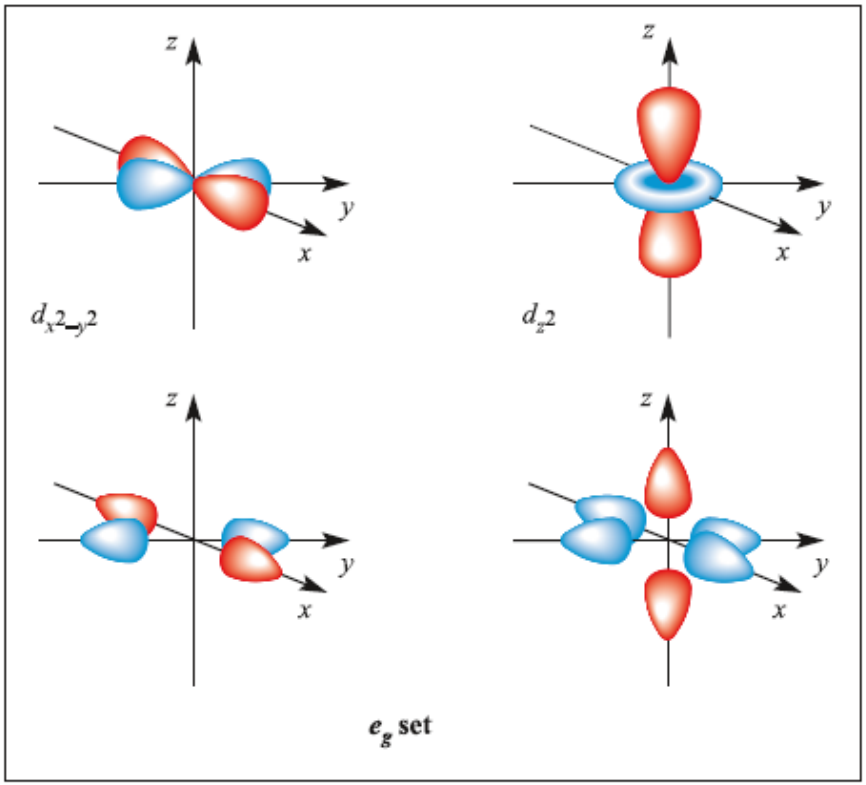
SIMETRIA σ

a_1g = σ1+σ2+σ3.... (s ligantes)

t_1u = σ1-σ3, σ2-σ4, σ5-σ6, ... (p ligantes)

s e p (d metal)

eg = σ1-σ2+σ3-σ4, 2σ6+2σ5-σ1-σ2-σ3-σ4, ... (d metal)

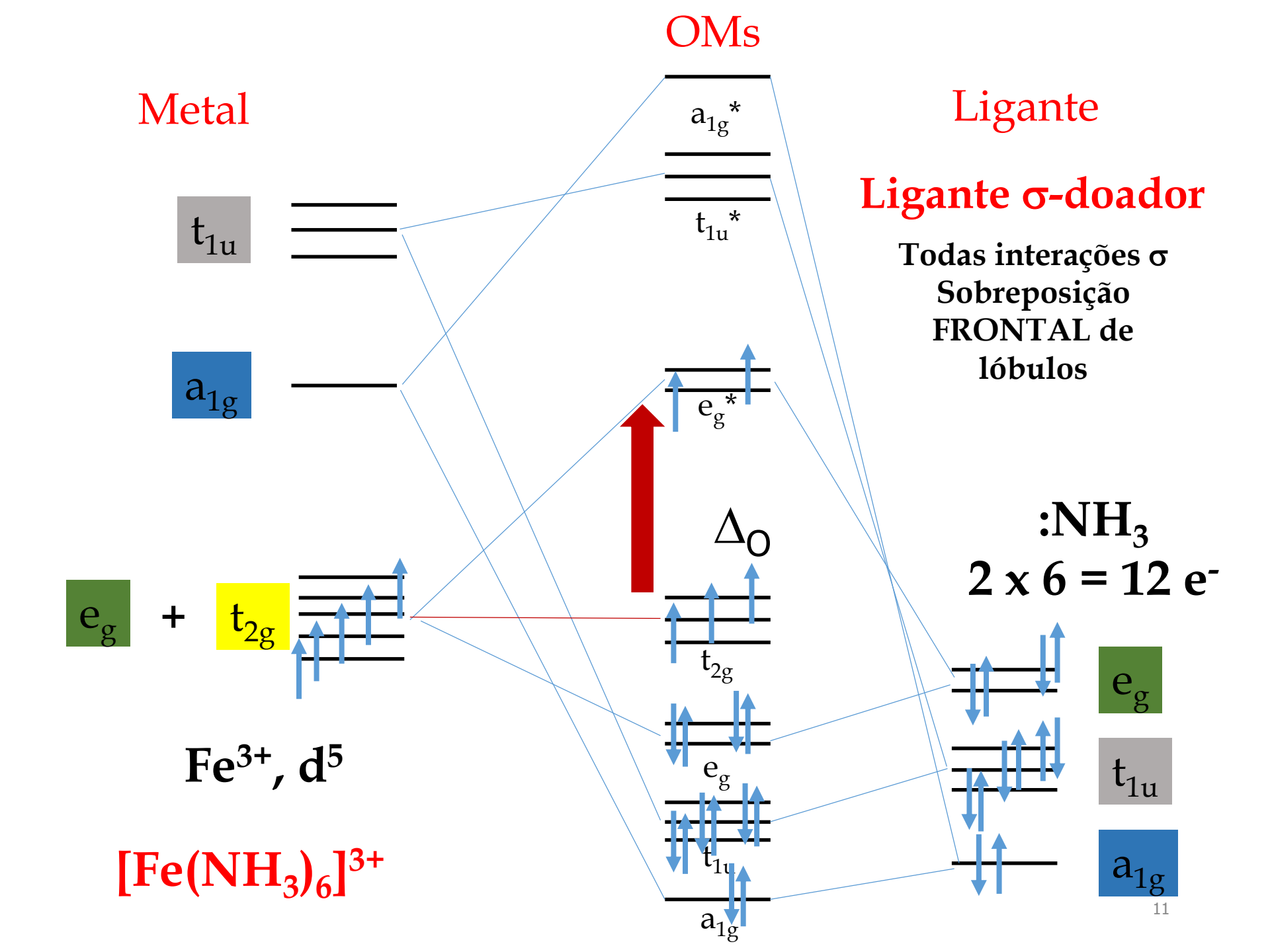


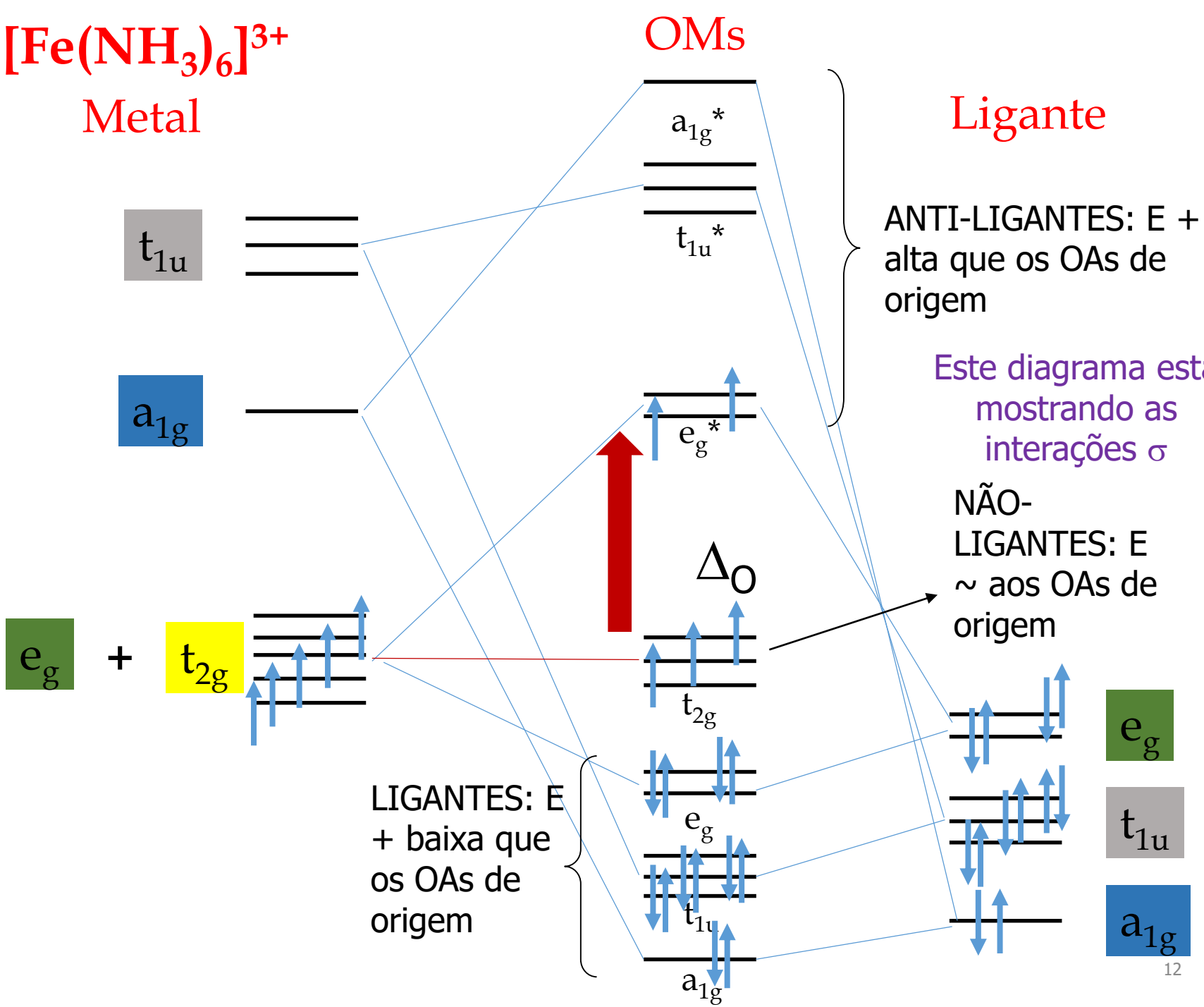
METAL

SALC ligantes

Orbitais Moleculares - Complexos

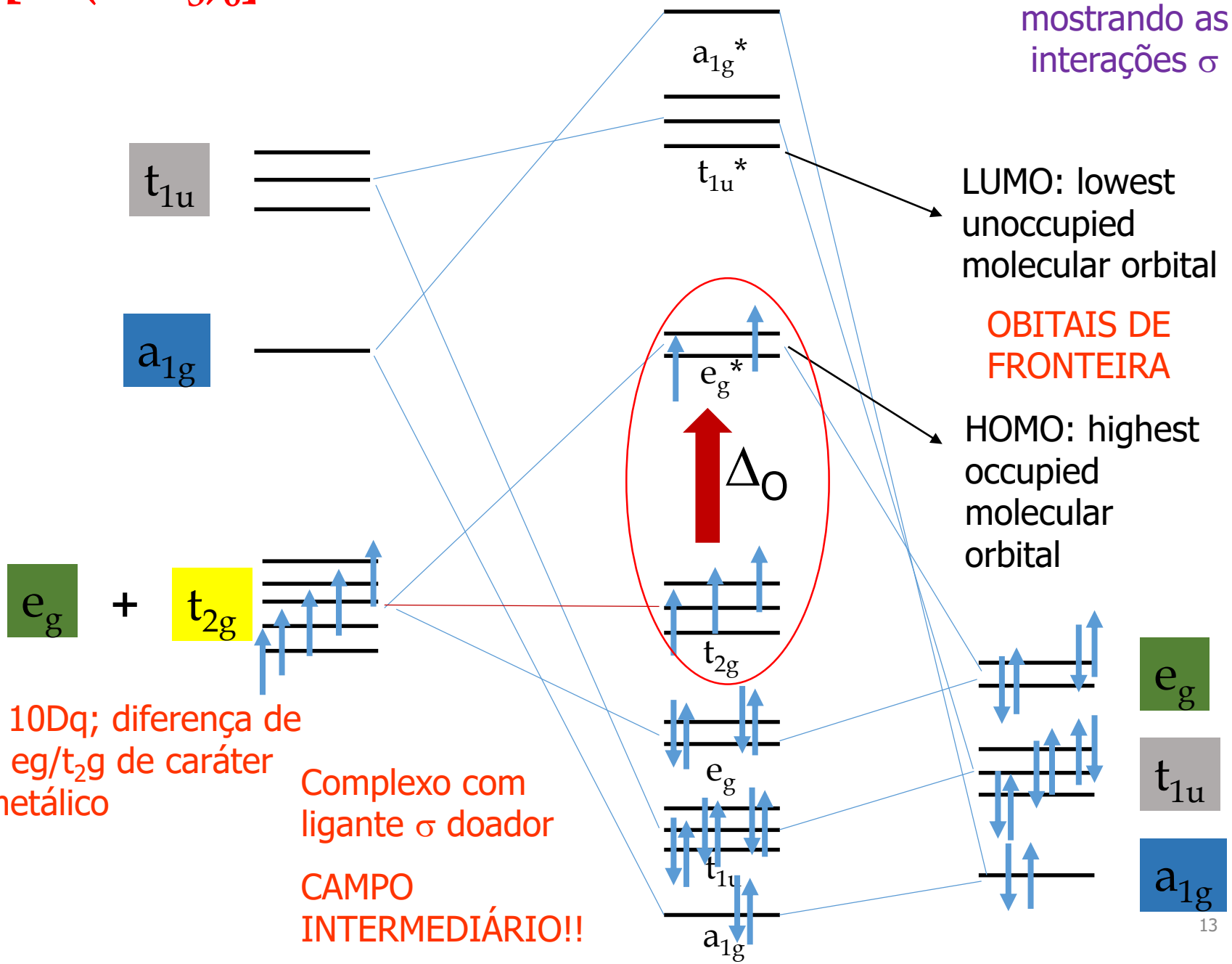
- o número de elétrons a ser distribuídos é a somatória dos elétrons da camada d do centro metálico e os elétrons de valência dos ligantes
- Exemplo: $[Fe(NH_3)_6]^{+3}$ → Fe^{+3} d^5; cada NH_3 tem $2e^-$


OMs
Metal
Ligante
Ligante σ-doador
Todas interações σ
Sobreposição FRONTAL de lóbulos
a_{1g}*
t_{1u}*
e_g*
t_{1u}
a_{1g}
e_g + t_{2g}
Δ_O
t_{2g}
e_g
t_{1u}
a_{1g}
:NH_3
2 x 6 = 12 e-
e_g
t_{1u}
a_{1g}
Fe^{3+}, d^5
$[Fe(NH_3)_6]^{3+}$


[Fe(NH3)6]3+
Metal
OMs
Ligante
t1u
a1g
eg + t2g
a1g*
t1u*
eg*
Δo
t2g
eg
t1u
a1g
ANTI-LIGANTES: E + alta que os OAs de origem
Este diagrama está mostrando as interações σ
NÃO-LIGANTES: E ~ aos OAs de origem
LIGANTES: E + baixa que os OAs de origem
eg
t1u
a1g

$[Fe(NH_3)_6]^{3+}$

Este diagrama está mostrando as interações σ



- 10Dq; diferença de E eg/t_2g de caráter metálico

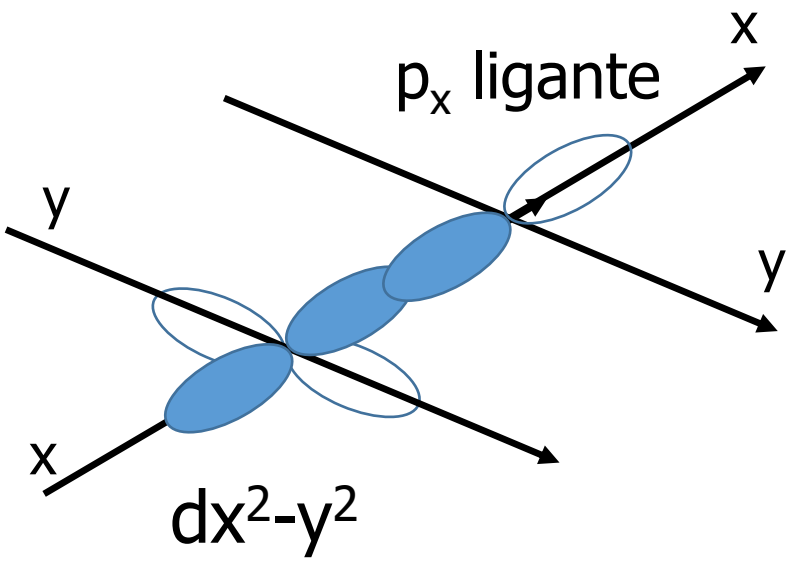
Complexo com ligante σ doador

CAMPO INTERMEDIÁRIO!!

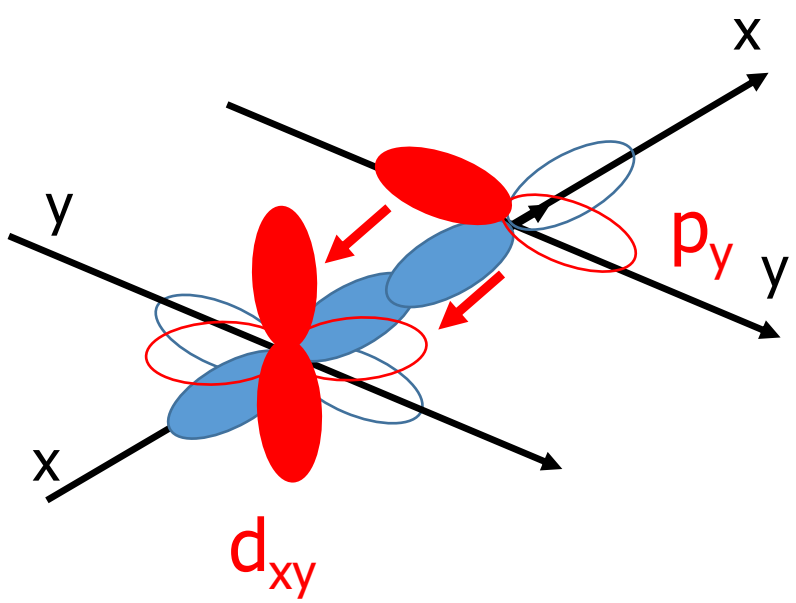
Orbitais Moleculares – Ligação π

Ligante π doador: tem orbitais de simetria π ***preenchidos e com energia*** suficientemente próxima dos orbitais t_2g do metal para que haja a combinação (exemplo Cl^-)

Interação σ



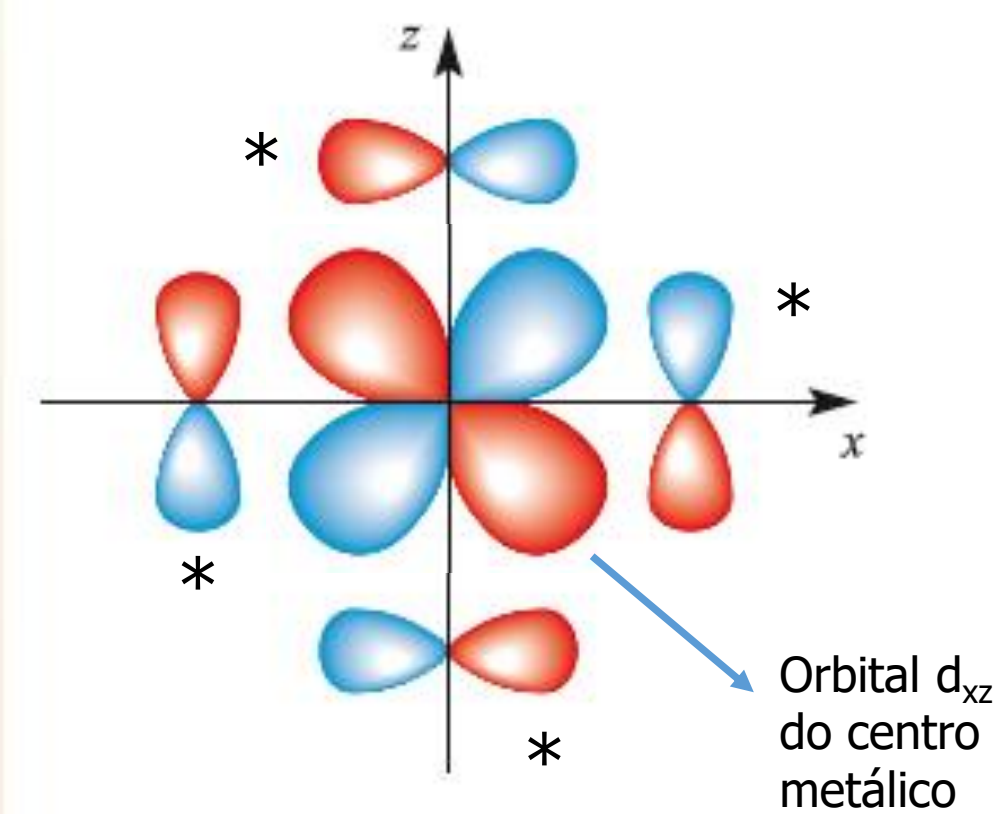
Interação π



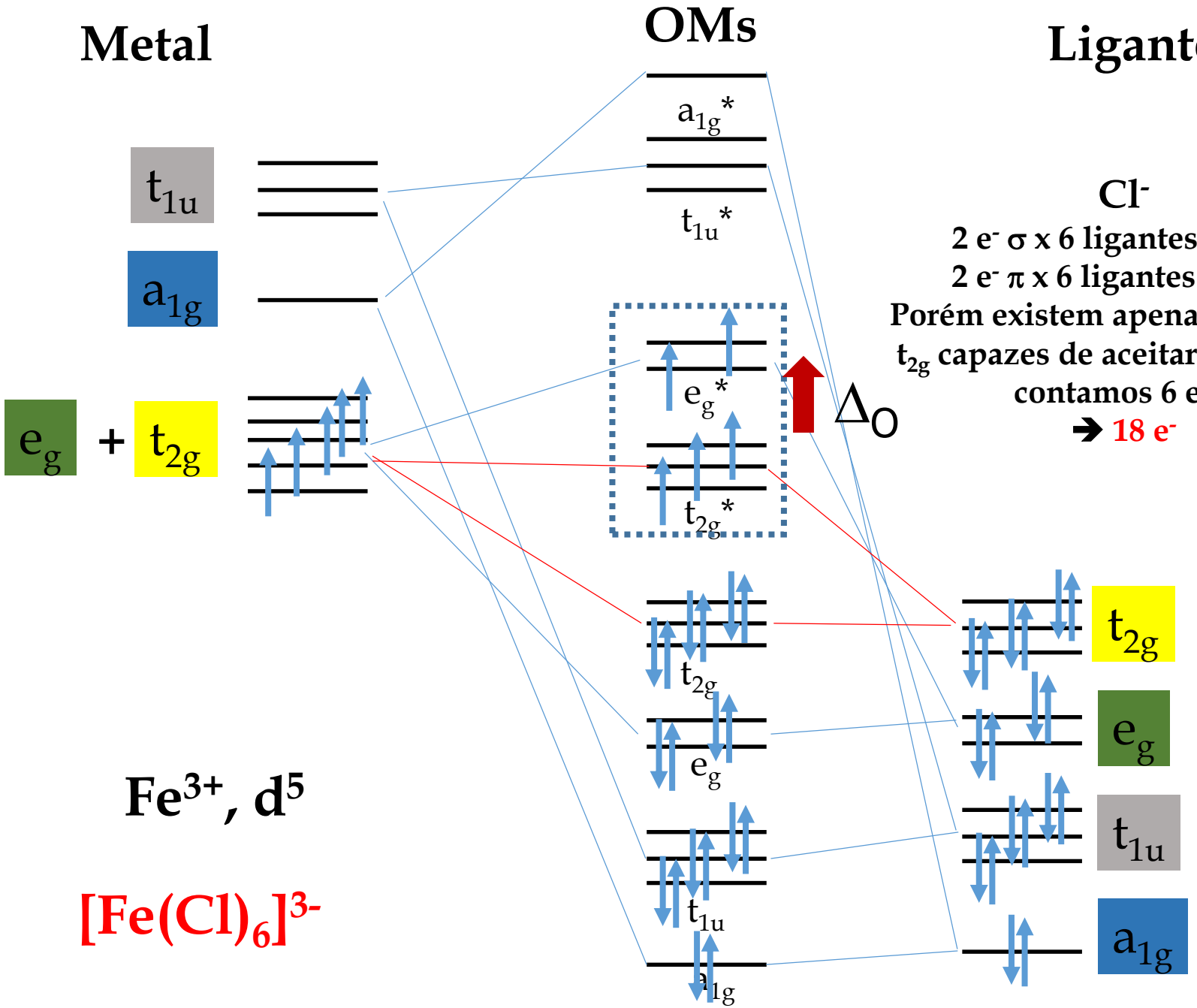
Orbitais Moleculares – Ligação π

Ligante π doador: tem orbitais de simetria π preenchidos e com energia suficientemente próxima dos orbitais t_2g do metal para que haja a combinação (exemplo Cl^-)

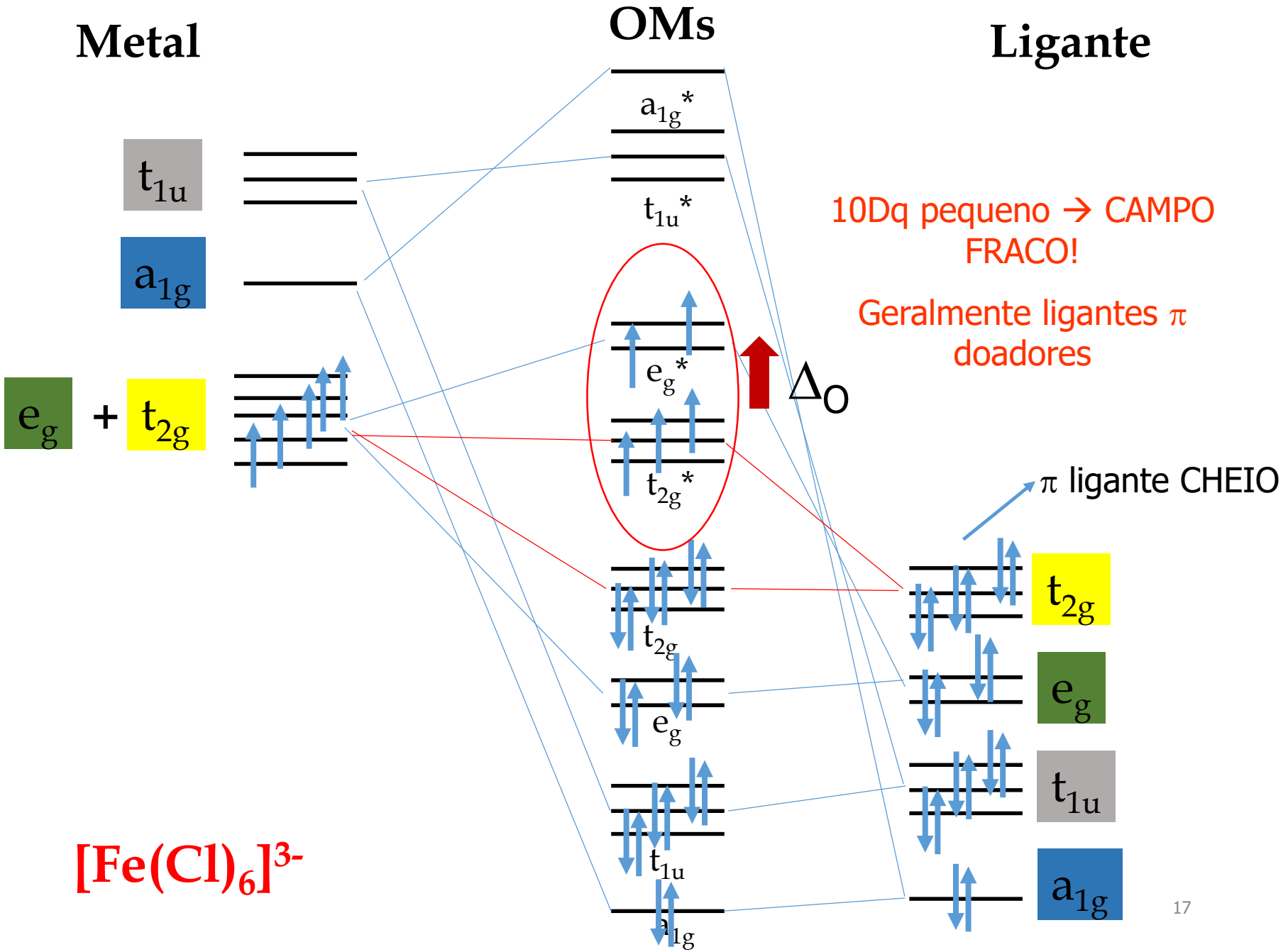
* SALC de simetria π obtido a partir de orbitais p dos ligantes



- Exemplo: $[Fe(Cl)_6]^{-3}$ → Fe^{+3} d^5; Cl^- LIGANTE σ e π doador!



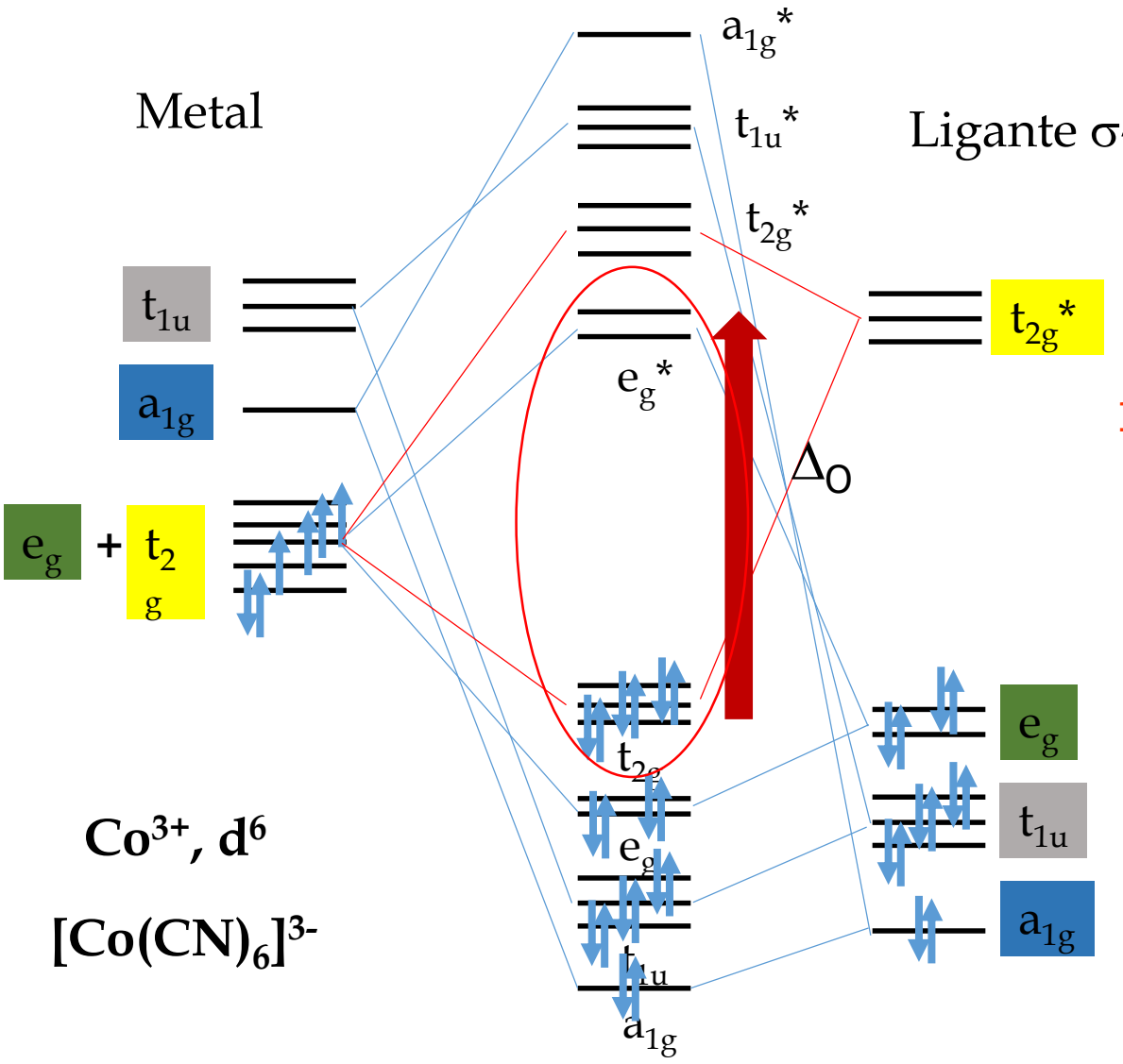
- Exemplo: $[Fe(Cl)_6]^{-3}$ → Fe^{+3} d^5; Cl^- LIGANTE σ e π doador!



Orbitais Moleculares – Ligação π

Ligante π receptor: tem orbitais de simetria π ***vazios e com energia maior*** que a dos orbitais t_2g do metal. Exemplo: CO; CN^- , piridina, NO^+

- Exemplo: $[Fe(CN)_6]^{-4}$ → Fe^{+2} d^6; CN^- LIGANTE σ doador e π receptor!



10Dq grande → CAMPO FORTE!

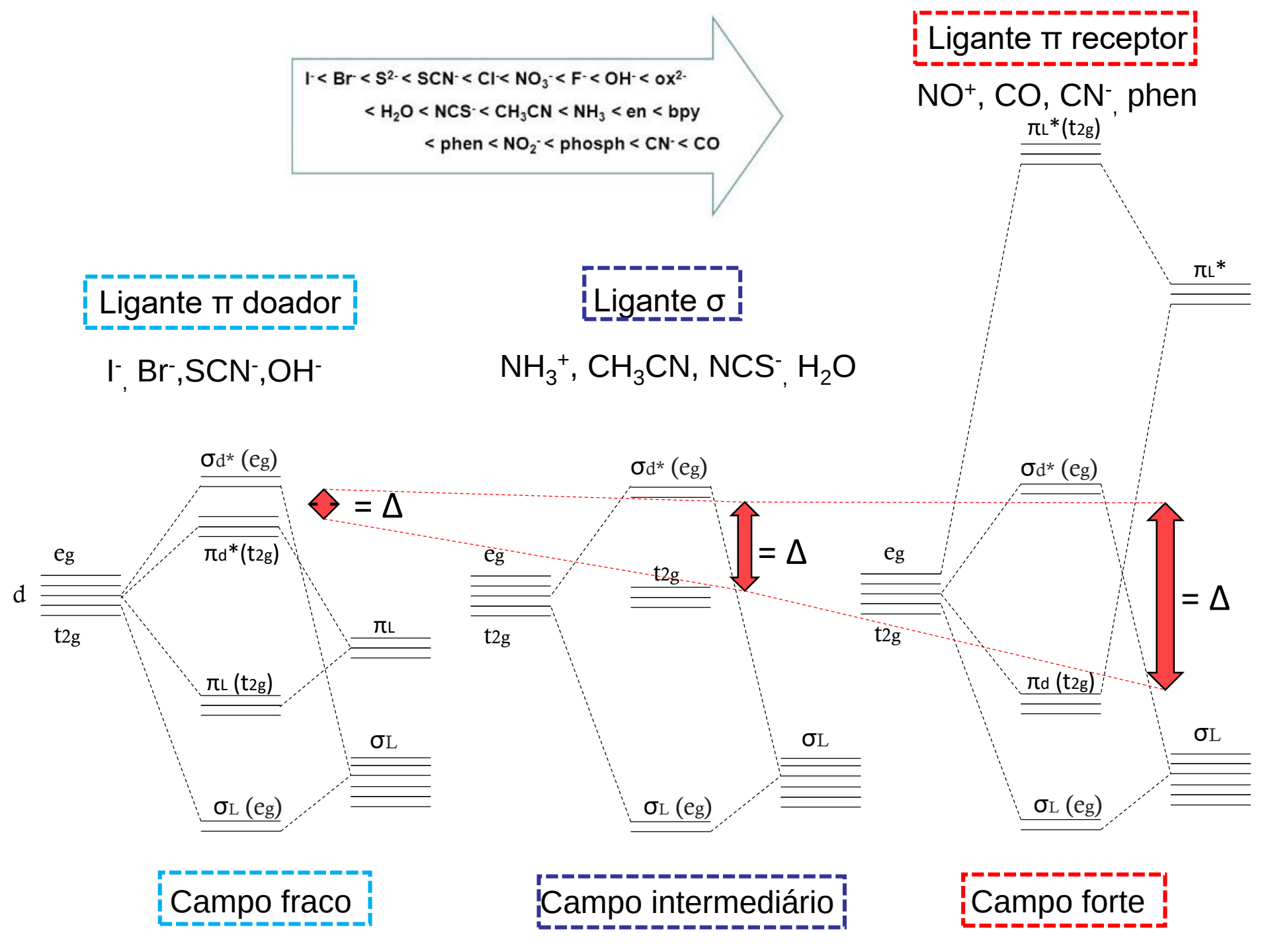
Ligantes π aceptores

Co^{3+}, d^6

$[Co(CN)_6]^{3-}$

:CN

2 x 6 = 12 e^-


I- < Br- < S2- < SCN- < Cl- < NO3- < F- < OH- < ox2-
< H2O < NCS- < CH3CN < NH3 < en < bpy
< phen < NO2- < phosp < CN- < CO
Ligante π receptor
NO+, CO, CN-, phen
Ligante π doador
I-, Br-,SCN-,OH-
Ligante σ
NH3+, CH3CN, NCS-, H2O
πL*(t2g)
πL*
σd* (eg)
= Δ
eg
d
t2g
πd*(t2g)
πL
πL (t2g)
σL
σL (eg)
πd (t2g)
Campo fraco
Campo intermediário
Campo forte

Orbitais Moleculares – ligação π → ligantes π aceptores

- A teoria de OM explica a série espectroquímica (empírica) e dá sentido aos termos ligantes de campo fraco e forte.
- É possível convergir aspectos da teoria de OM, que descreve a covalência, com a teoria de campo cristalino pois, embora esse modelo seja eletrostático, os dados experimentais refletem a covalência da ligação metal-ligante no complexo!

SÉRIE ESPECTROQUÍMICA

π aceptor	→	só doador σ	→	doador π
campo forte		campo intermediário		campo fraco

Orbitais Moleculares – complexos tetraédricos

Basicamente o mesmo desenvolvimento feito para geometria Oh porém atentar para:

- inversão do e e t_2
- supressão do índice g e u que se refere à paridade das funções de onda que descrevem os orbitais.

VERIFICAR NA LITERATURA!!!!