

# **Química Inorgânica II**

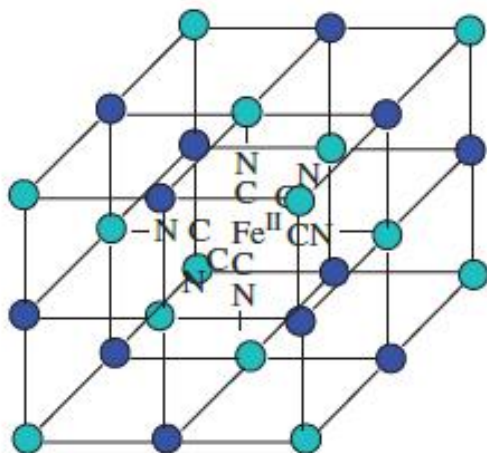
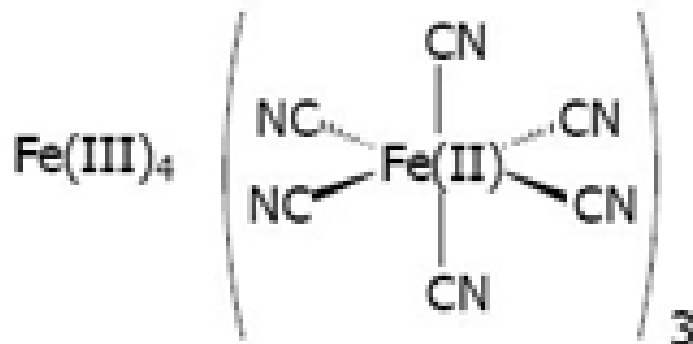
**Prof. Sofia Nikolaou**

**AULA 01 – Histórico, complexos de coordenação e ligantes**

# Aula 01 - Histórico

- 1704 – DIESBACH: fabricante de tintas que isolou pela primeira vez o AZUL DA PRÚSSIA (pigmento). Sua estrutura só foi de fato elucidada em 1979 por LUDI, com a fórmula  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (hexacianoferrato).

A COR É RESULTADO DE UMA TRANSIÇÃO CHAMADA DE INTERVALÊNCIA



# Aula 01 - Histórico

EM MEADOS DO **SÉCULO 19** HAVIA UM PROBLEMA INSTALADO:

Como haletos de metais de transição se associavam ou reagiam com a amônia, se sua valência já estava totalmente satisfeita? Ex.  $\text{CoCl}_3$

UMA IDEIA VIGENTE E BEM CONSOLIDADA: os elementos teriam **valência fixa**. Essa ideia deriva das teorias de **Kekulé**, que descrevem extremamente bem os **compostos de carbono**, que se apresenta como um elemento tetravalente de valência fixa.

UMA LIMITAÇÃO DA ÉPOCA: não havia ocorrido ainda o desenvolvimento de estudos focalizando a estereoquímica das moléculas. *Simplesmente não se levava em consideração que as moléculas apresentavam uma distribuição espacial tridimensional!!! (RPECV – 1940 – 1957 – 1963?)*

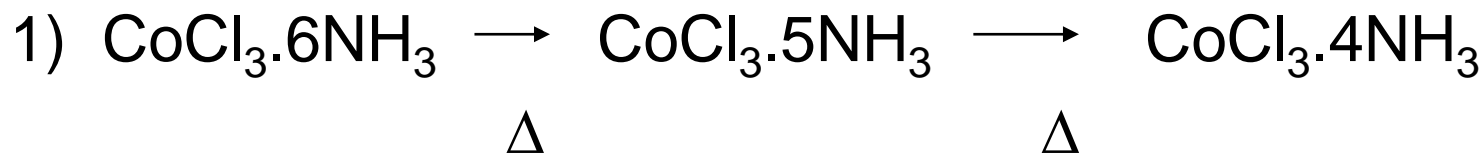
# Aula 01 - Histórico

- 1866 – JORGENSEN: interpretação de dados experimentais com as ferramentas da época:

- condutância;
- massa molecular;
- composição química.



# Histórico

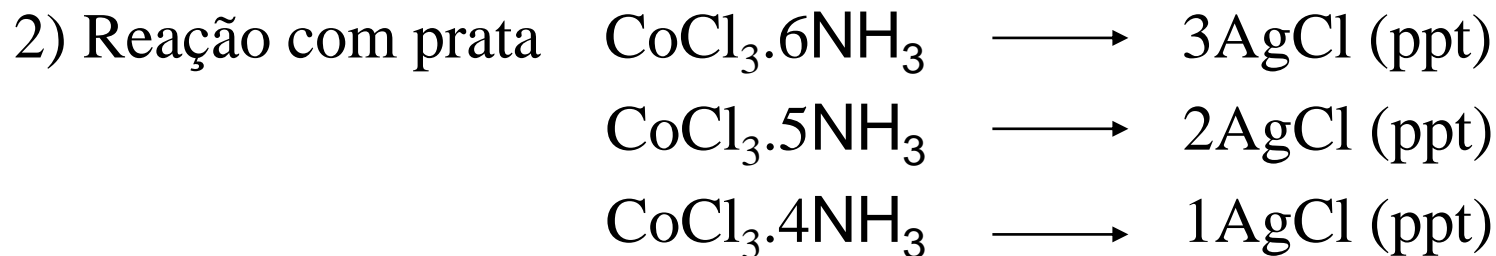


amarelo

violeta

verde ou vermelho

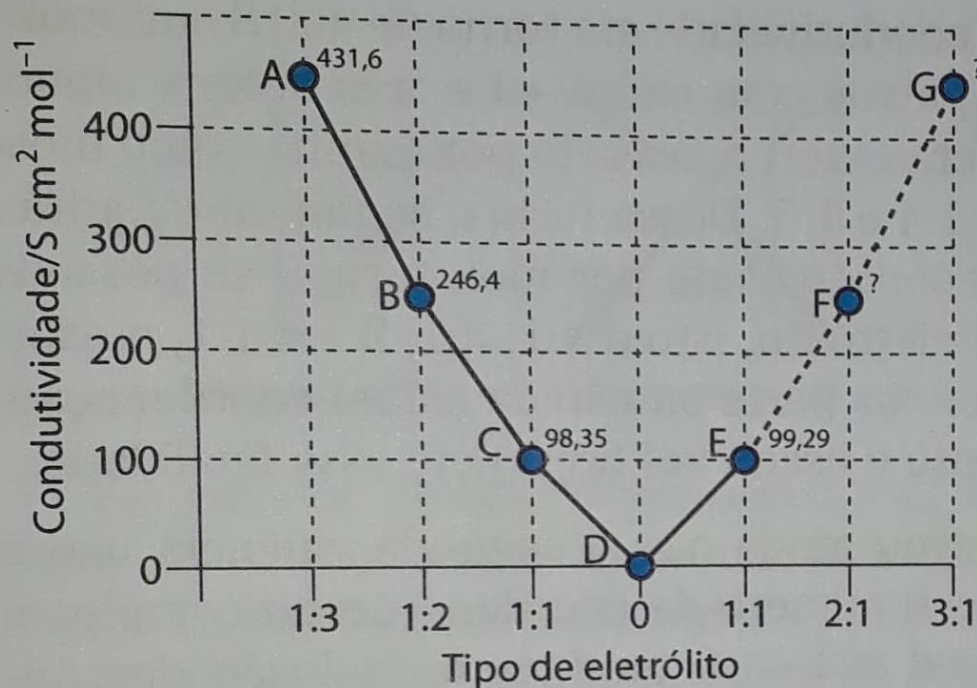
Variava a quantidade de amônia SEM variar a quantidade de cloreto; variação de cor



Variava a quantidade de cloreto SEM variar a quantidade de amônia; **NÃO havia variação de cor**

# Histórico

## 3) Medidas de condutância



Fórmula geral

Fórmula de coordenação

A –  $Co(NH_3)_6(NO_2)_3$

$[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$

B –  $Co(NH_3)_5(NO_2)_3$

$[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_2)_2$

C –  $Co(NH_3)_4(NO_2)_3$

$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_2$

D –  $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$

E –  $KCo(NH_3)_2(NO_2)_4$

$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$

F – Desconhecido

$K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$

G – Desconhecido

$K_3[Co(NO_2)_6]$

$\sim 400\ S\ cm^2\ mol^{-1} \rightarrow$  complexo com carga +3 e 3 ânions com carga -1

$\sim 250\ S\ cm^2\ mol^{-1} \rightarrow$  complexo com carga +2 e 2 ânions com carga -1

$\sim 100\ S\ cm^2\ mol^{-1} \rightarrow$  complexo com carga +1 e 1 ânion com carga -1

$0\ S\ cm^2\ mol^{-1} \rightarrow$  complexo sem carga

# Histórico

Medidas de condutância

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  (amarelo): eletrólito 3:1

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  (violeta): eletrólito 2:1

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (verde): eletrólito 1:1

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (vermelho): eletrólito 1:1

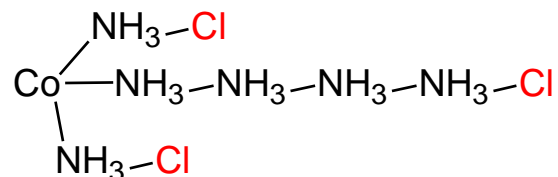


ISÔMEROS!!!!

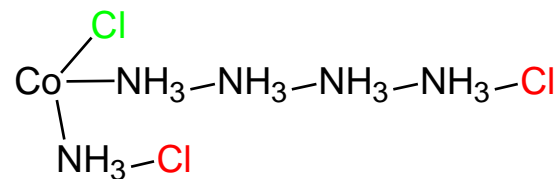
# Histórico

MODELO DE JORGENSEN: baseado em *estruturas orgânicas*, conhecidas na época: C tetravalente – VALÊNCIA FIXA (Kekulé)

## C FORMA CADEIAS

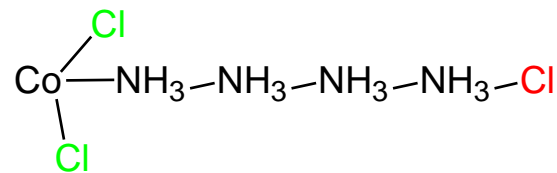


3 cloretos equivalentes (**reativos**)



2 cloretos equivalentes (**reativos**)

1 **fortemente ligado**



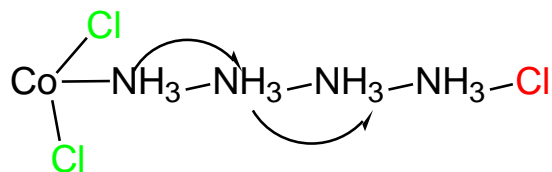
2 cloretos equivalentes (**fortemente ligados**)

1 cloreto **reativo**

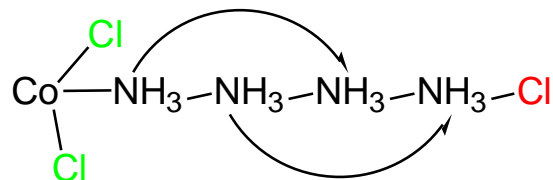


# Histórico

MODELO DE JORGENSEN: como explicar duas cores diferentes para compostos com a mesma composição? ISOMERIA



isômero *cis*



isômero *trans*

# Histórico

- 1890: Alfred Werner (publicou seu modelo em 1905 - Nobel em 1913)

**“Uma nova concepção da Química Inorgânica” (paper)**

## **1) Direcionalidade**

*(orbitais d ainda desconhecidos!!!!!)*

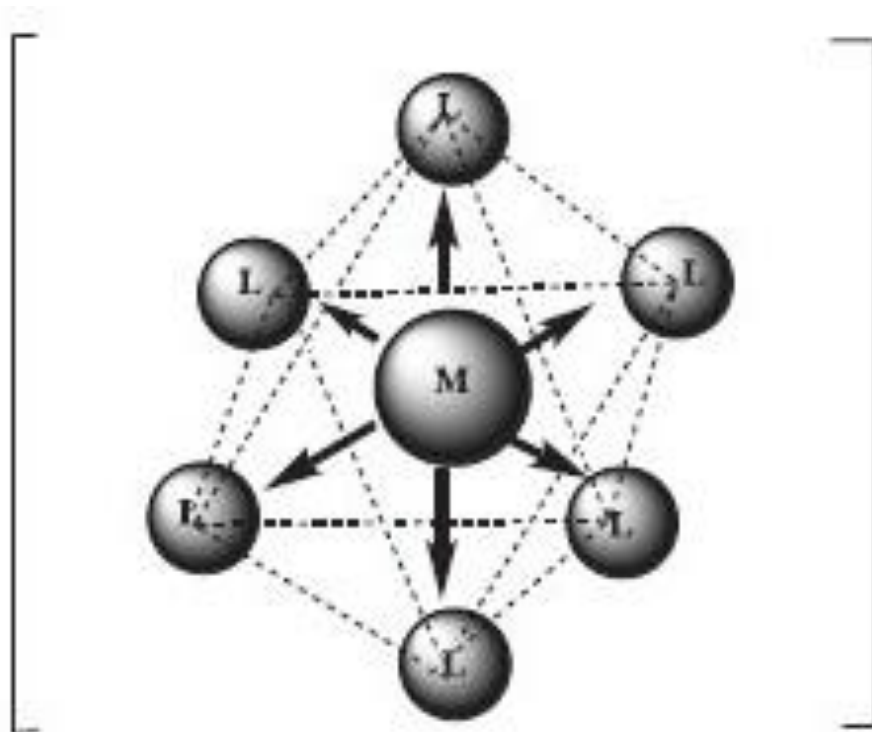
## **2) Valência primária e secundária**

## **3) Esfera interna e esfera externa** (de ligação, não de transferência de elétrons!!!)



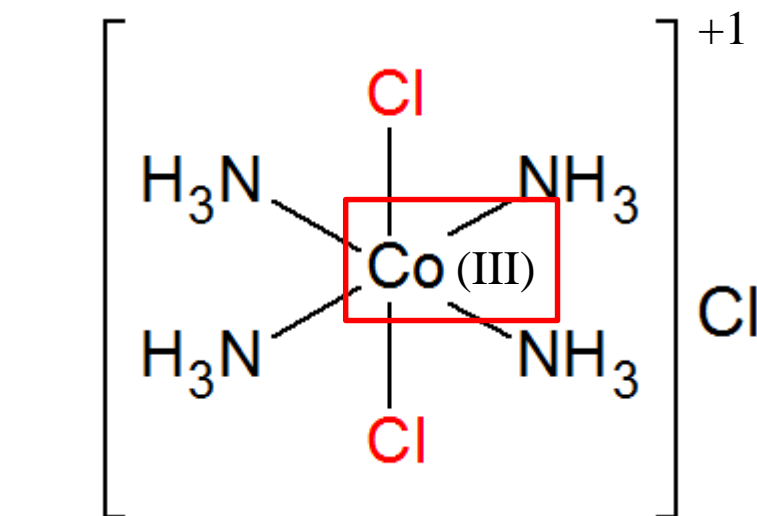
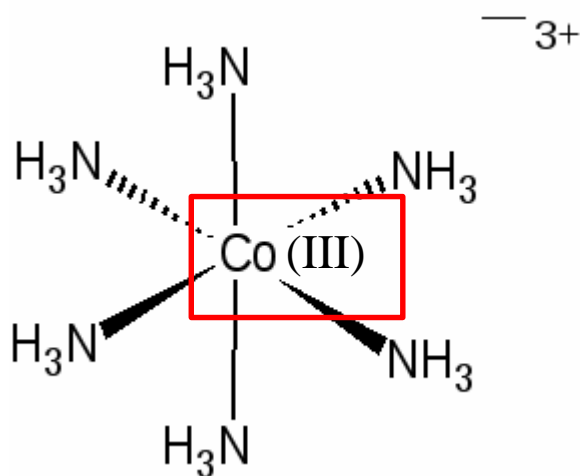
# Histórico

1) *Concepção espacial*: espécie de força direcional do centro metálico para fora que dirige a organização das espécies ao redor do íon – *ideia de ESFERA DE COORDENAÇÃO*



# Histórico

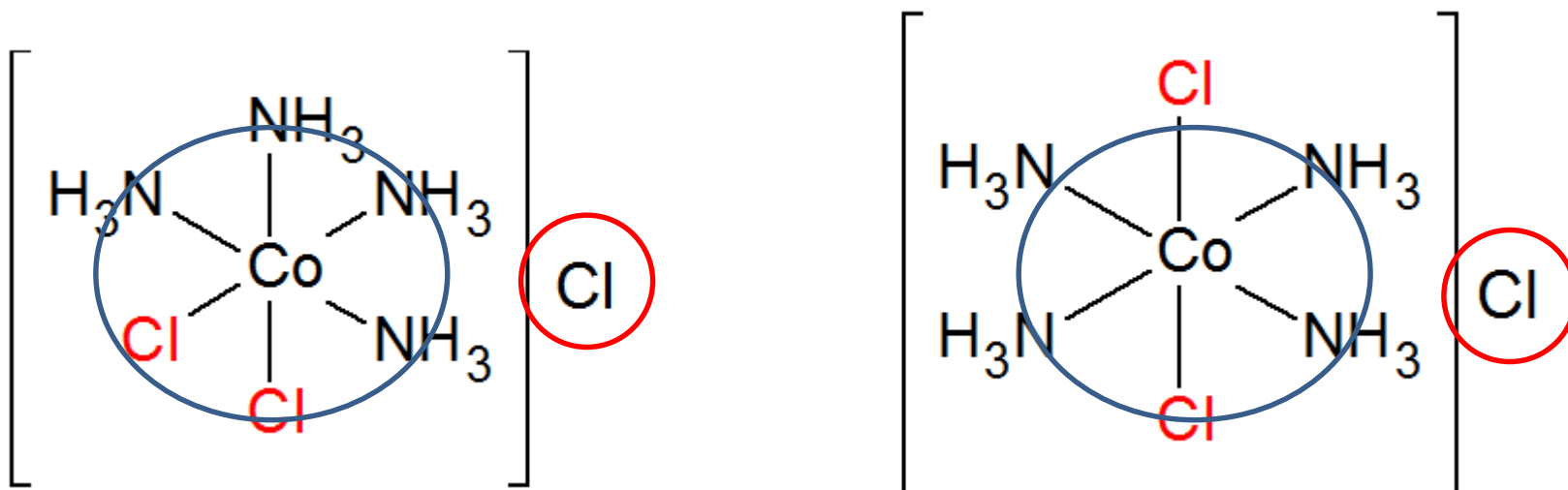
- 2) Valência primária: número de oxidação do metal, que se manifesta em sais binários. Valência secundária: número de espécies químicas *diretamente* ligadas ao íon central na esfera de coordenação. Permitem explicar os dados de condutividade.



Seis nos dois casos

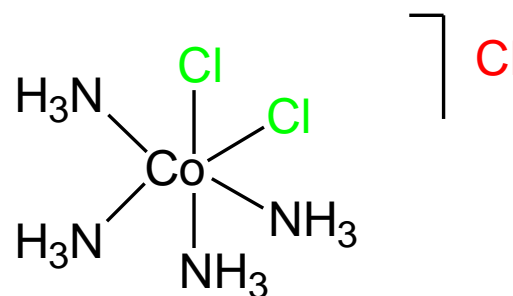
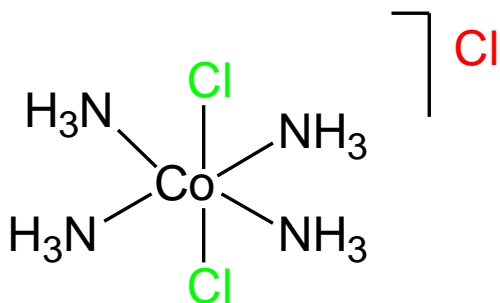
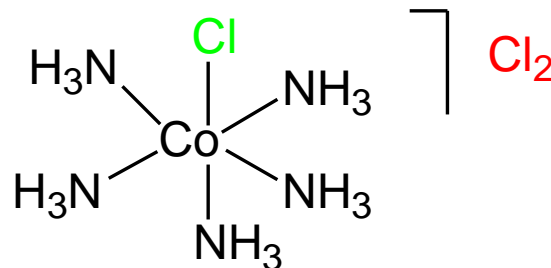
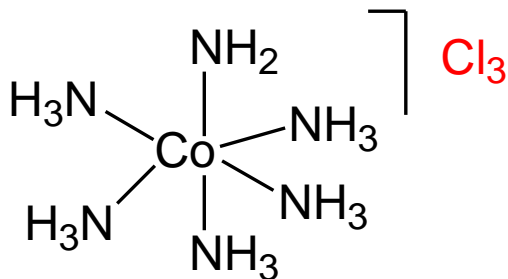
# Histórico

- 3) Esfera interna: espécies diretamente ligadas ao centro metálico (**esfera de coordenação**). Esfera externa: espécies associadas ao composto sem se ligarem diretamente (**contra-íon...**)



# Histórico

• PARA WERNER:

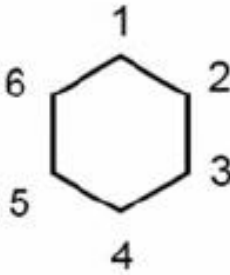
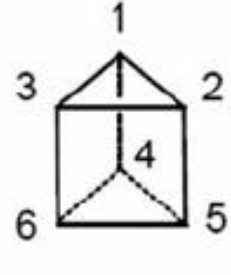
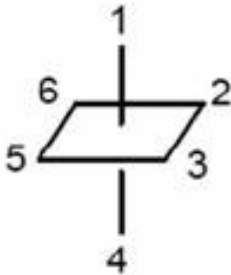


- Dentre as possíveis geometrias para NC = 6 (Oh, hexagonal e prisma trigonal) e única que aceita dois isômeros é a Oh. Do mesmo modo, para NC = 4, a geometria Qd aceita isômeros, em detrimento da geometria Td.
- Os isômeros eram isolados experimentalmente.

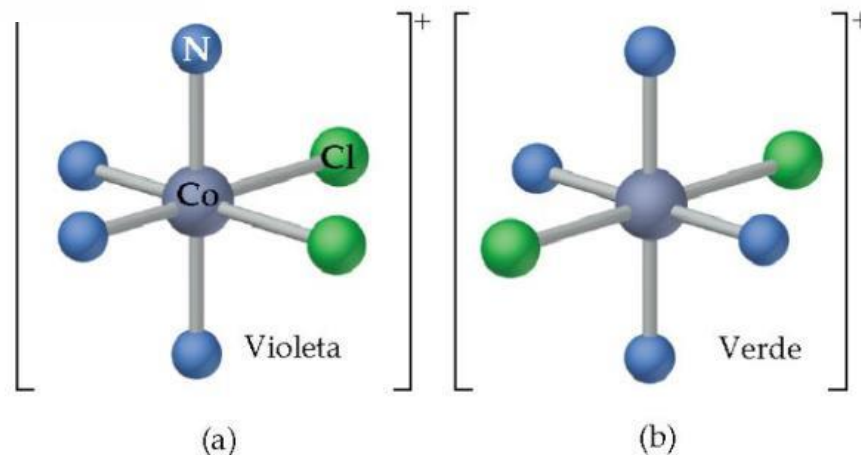
# Histórico

• PARA WERNER:

- Dentre as possíveis geometrias para  $NC = 6$  (Oh, hexagonal e prisma trigonal) e única que aceita dois isômeros é a Oh. Do mesmo modo, para  $NC = 4$ , a geometria Qd aceita isômeros, em detrimento da geometria Td.

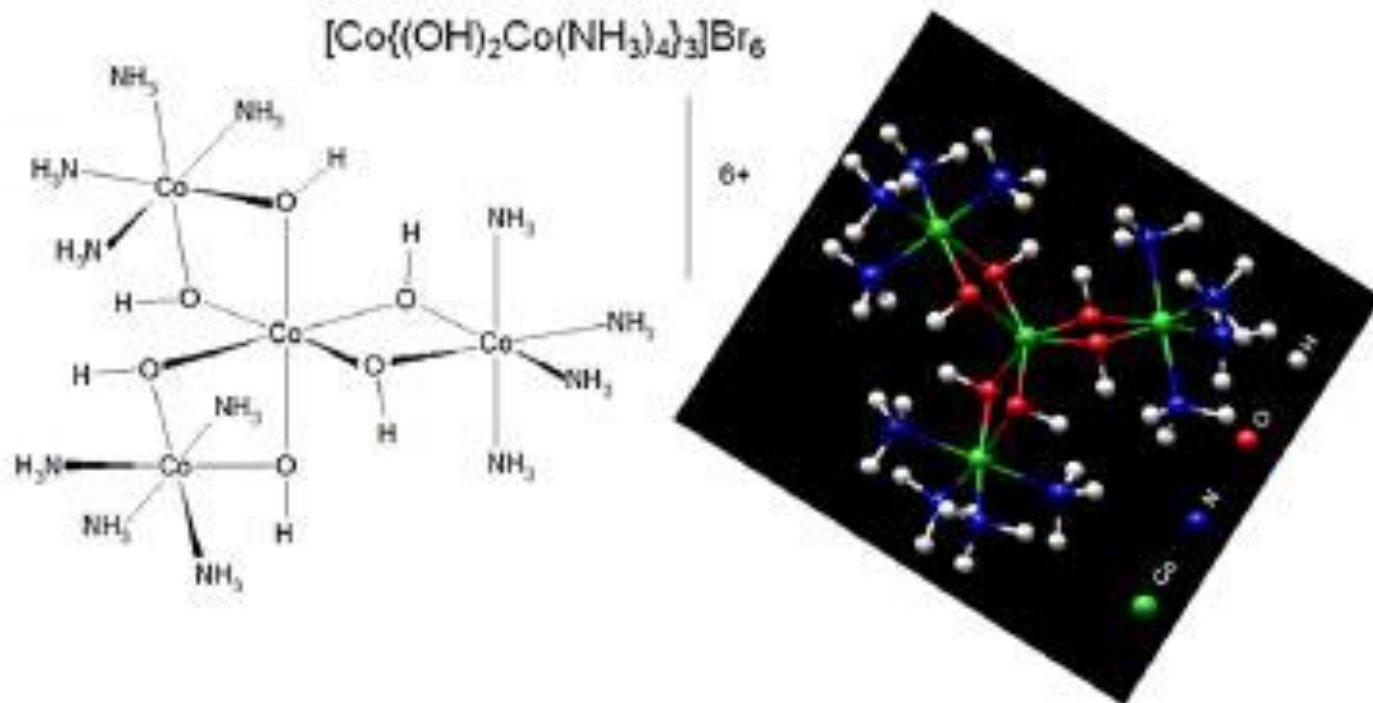
number of found isomers	 hexagon	 trigonal prism	 octahedron
2	possible isomers 3 (1,2;1,3;1,4)	possible isomers 3 (1,2; 1,4; 1,5)	possible isomers 2 (1,2; 1,4)

Contudo, não isolar o terceiro isômero não é prova de que ele não existe...



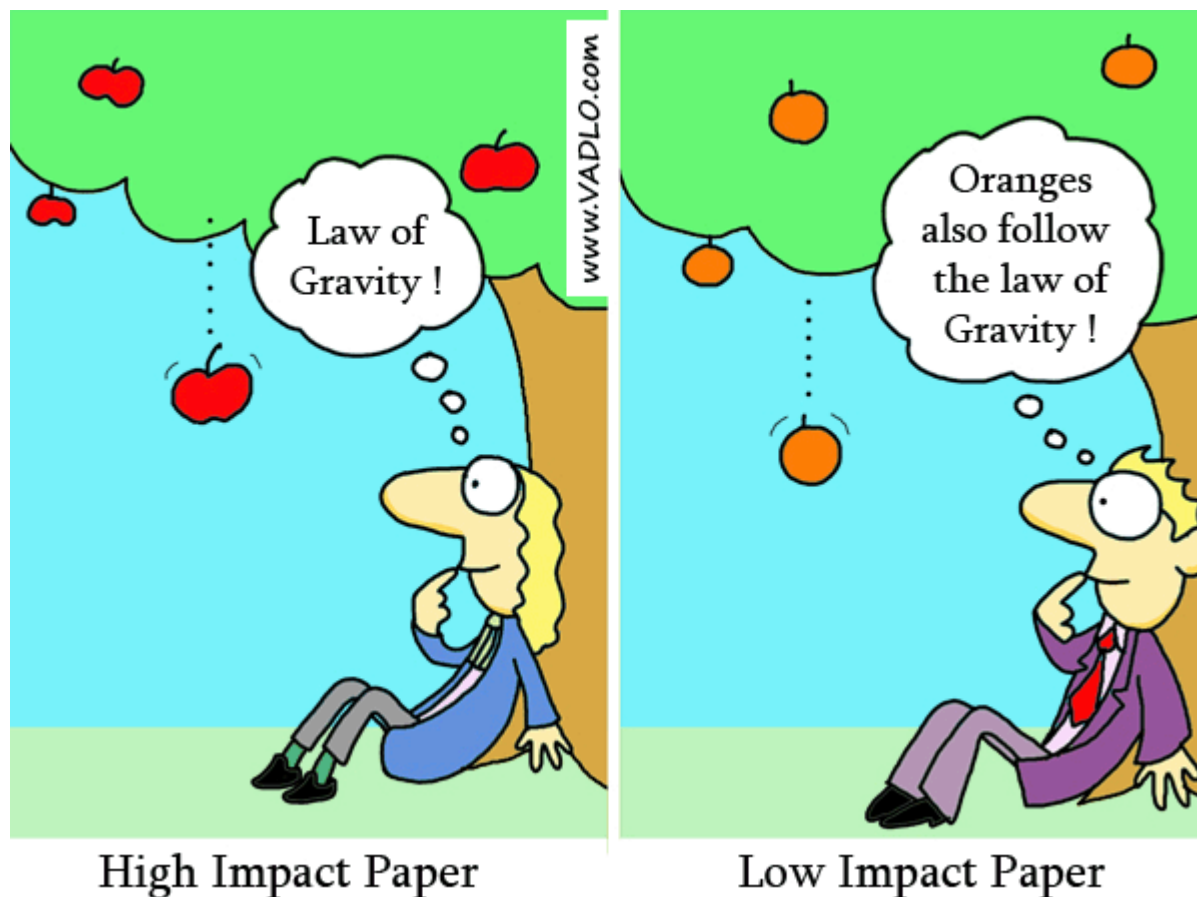
# Histórico

Em 1914, WERNER isola o primeiro composto químico quiral SEM átomos de carbono em sua constituição



*Figura 5. Representação estrutural do complexo  $[\text{Co}\{(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4\}_3]\text{Br}_6$ , o primeiro composto de coordenação opticamente ativo, sem carbono em sua composição*





**2005 - UM SÉCULO DEPOIS DO “NEURE ANSCHAUNGEN”;** H. E. Toma, *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 6, 1134-1135, 2005

# Nobel Prizes

- 1903 - Marie Curie ganhou nobel pela descoberta da radioatividade
- 1921 - A. Einstein: relatividade 1905; nobel pelo efeito fotoelétrico
- 1922 - N. Bohr: publicou teoria atômica em 1913; nobel pela estrutura atômica e emissões de radiação atômicas;
- MECÂNICA QUÂNTICA:
- 1929 - De Broglie: natureza de onda para os elétrons
- 1932 – Heisenberg: “criação” da mecânica quântica
- 1933 - Schrödinger e Dirac: *“for the discovery of new productive forms of atomic theory”*

## 1913 - Werner

1929 – Hans Bethe: TCC

1932 - J. van Vleck: TCL e magnetismo

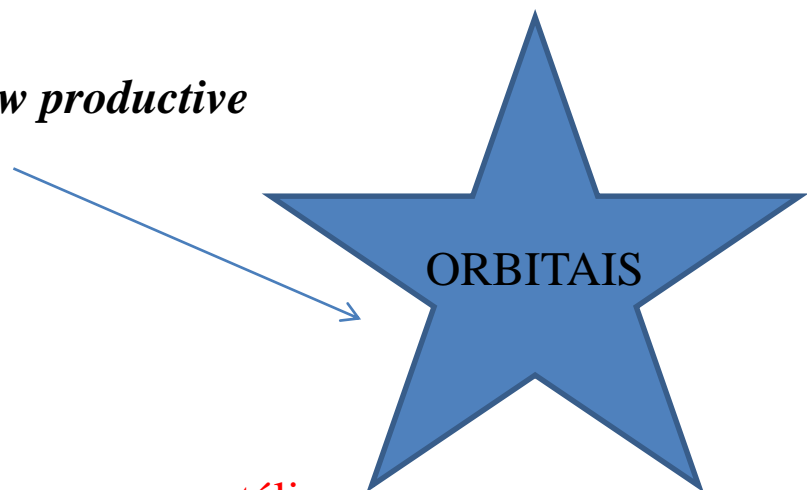
1950 – desenvolvimento da TCL e OM; descoberta dos organometálicos

**Nóbeis:** 1963 – Ziegler e Natta (catálise)

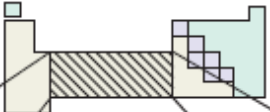
1973 – Wilkinson e Fisher (metalocenos)

1983 – H. Taube ( $\text{Te}^-$ )

1992 – Rudolph A. Marcus ( $\text{Te}^-$ )



# Qual a característica distintiva dos compostos que contêm metais de transição em sua composição?



3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg



Sal de cozinha – NaCl  
COMPOSTO IÔNICO



Azul da prússia – contem Fe  
**COMPOSTO DE COORDENAÇÃO**

**COR**



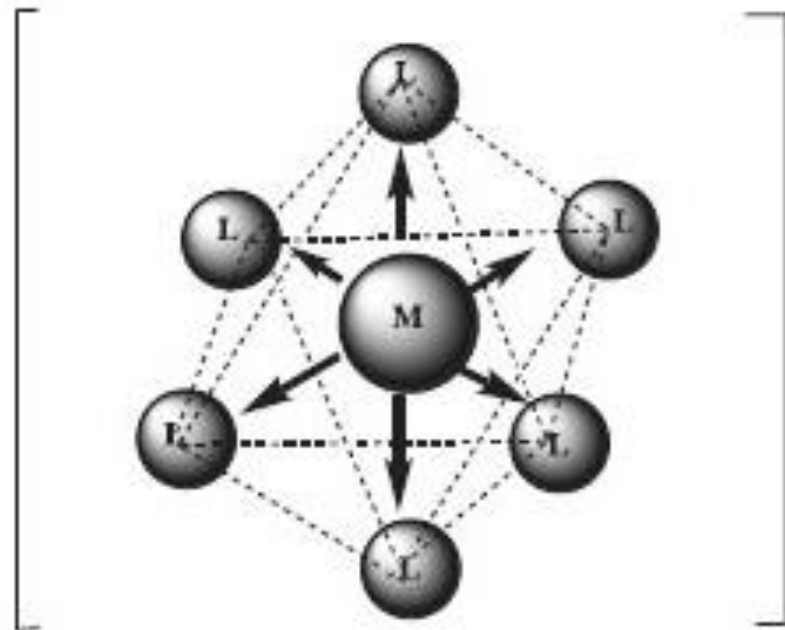
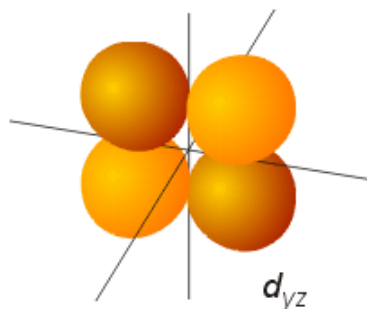
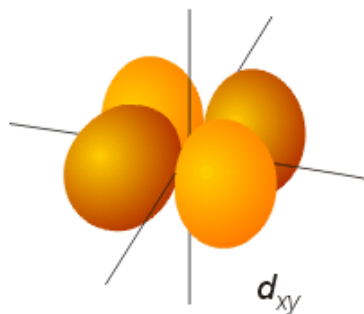
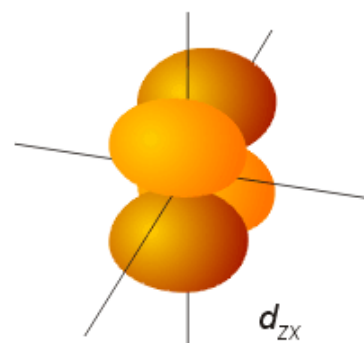
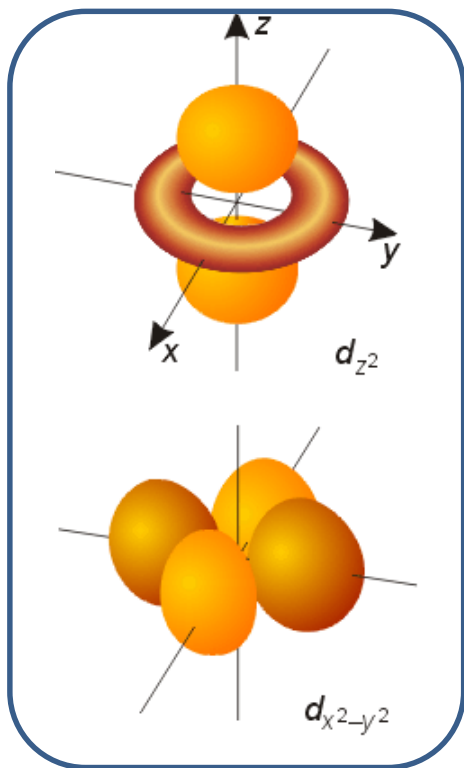
Açúcar  
COMPOSTO MOLECULAR

# Complexos de coordenação

- NOMENCLATURA: por conta dos alunos
  - COMPLEXO: metal M central rodeado por ligantes; reação entre um *ácido de Lewis* (metal M) com *bases de Lewis* (ligantes).
  - A DIRECIONALIDADE da ligação de coordenação é dada pela distribuição espacial dos orbitais **d** dos metais de transição.
- 
- **Nomenclatura Básica de Química Inorgânica**, *Henrique Eisi Toma, Ana Maria da Costa Ferreira, Ana Maria Galindo Massabni, Antonio Carlos Massabni*, Blucher, 2014.

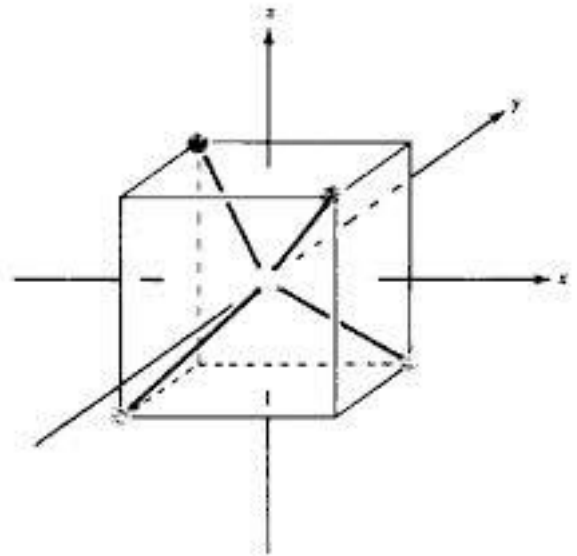
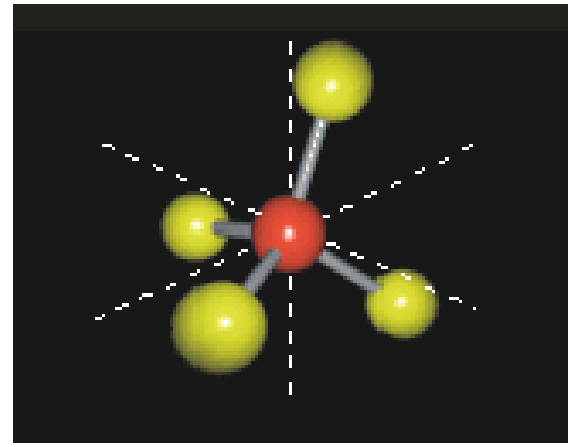
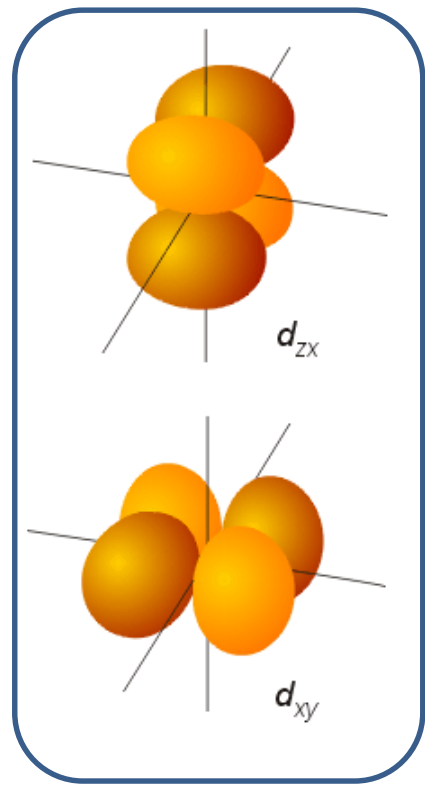
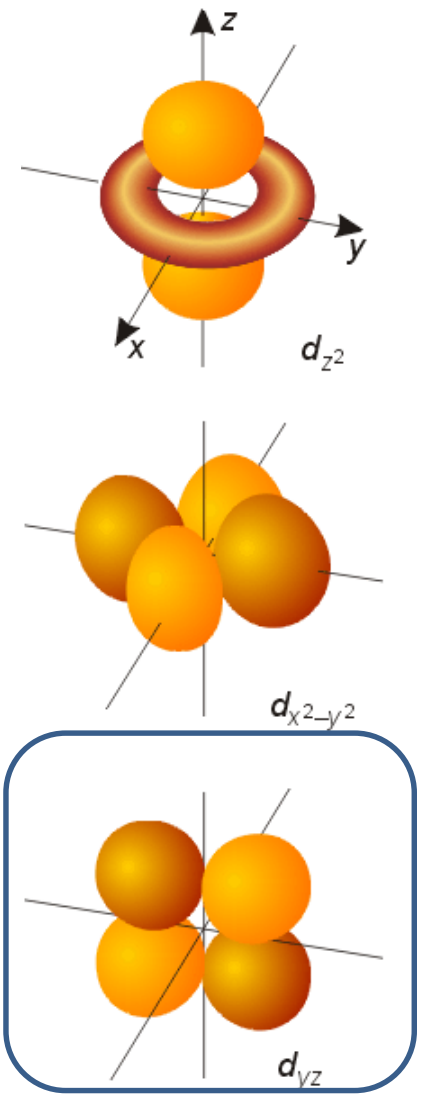
# Complexos de coordenação

Octaedro Oh:  
envolve os orbitais  
sobre os eixos  $d_z^2$  e  
 $d_x^2 - y^2$ .



# Complexos de coordenação

Tetraedro – Td:  
envolve orbitais entre  
eixos  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$



# Complexos de coordenação

- NOX: o número de oxidação do centro metálico corresponde à valência primária de Werner
- NÚMERO DE COORDENAÇÃO: número de ligações químicas que o metal faz (identificável com a valência secundária de Werner)
- ESFERA DE COORDENAÇÃO: composta por aquilo que está diretamente ligado ao metal (identificável com a esfera interna de Werner)
- CONTRA-ÍON: espécie associada ao complexo por atração eletrostática, fora da esfera de coordenação, para manter a eletroneutralidade do sistema (identificável com a esfera externa de Werner).

Exemplos:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$ ;  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  e  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$

Dentro do colchete: íon de coordenação

Entre parênteses: ligantes formados por mais de um elemento

Fora do colchete: contra-íon. **NOX DO METAL???**



**TABELA 2.4****Regras de nomenclatura para compostos de coordenação simples**

Ligantes							
1. Ligantes aniônicos terminam em <i>-o</i> .							
F <sup>-</sup>	fluoro	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitro	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	sulfito	OH <sup>-</sup>	hidroxo
Cl <sup>-</sup>	cloro	ONO <sup>-</sup>	nitrito	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sulfato	CN <sup>-</sup>	ciano
Br <sup>-</sup>	bromo	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	nitrato	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	tiosulfato	NC <sup>-</sup>	isociano
I <sup>-</sup>	iodo	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	carbonato	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	clorato	SCN <sup>-</sup>	tiocianato
O <sup>2-</sup>	oxo	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	oxalato	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	acetato	NCS <sup>-</sup>	isotiocianato
2. Ligantes neutros também terminam em <i>-o</i> .							
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		etileno		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P	trifenilfosfina		
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>		etilenodiamino		CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	metilamino		
3. Quatro ligantes neutros apresentam nomes especiais.							
H <sub>2</sub> O	aqua	NH <sub>3</sub>	amino	CO	carbonil	NO	nitrosil
4. Ligantes catiônicos terminam em <i>-io</i> .							
NH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	hidrazínio						
5. Ligantes ambidentados são indicados:							
a. Usando nomes especiais para as duas formas, por exemplo, nitro e nitrito para $-\text{NO}_2^-$ e $-\text{ONO}^-$							
b. Posicionando o símbolo do átomo que está coordenando na frente do nome do ligante, por exemplo, <i>S</i> -tiocianato e <i>N</i> -tiocianato para $-\text{SCN}^-$ e $-\text{NCS}^-$							

Química inorgânica descritiva, de coordenação e do estado sólido – Glen E. Rodgers – trad. 3ª ed. norte americana



## Compostos de coordenação simples

1. Dê nome primeiro ao ânion, depois ao cátion.
2. Liste os ligantes alfabeticamente.
3. Indique o número (2, 3, 4, 5, 6) de cada tipo de ligante:
  - a. Os prefixos *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-* para:
    - (1) Todos os ligantes monoatômicos
    - (2) Ligantes poliatômicos com nomes curtos
    - (3) Ligantes neutros com nomes especiais
  - b. Os prefixos *bis-*, *tris-*, *tetraquis-*, *pentaquis-*, *hexaquis-* para:
    - (1) Ligantes cujos nomes contenham um prefixo do primeiro tipo (*di-*, *tri-* etc.)
    - (2) Ligantes neutros sem nomes especiais
    - (3) Ligantes iônicos com nomes particularmente longos
4. Se o ânion for complexo, adicione o sufixo *-ato* ao nome do metal. (Alguns metais, como cobre, ouro e prata, têm seus nomes usados em latim e ficam cuprato, aurato e argentato, respectivamente.)
5. Coloque o estado de oxidação em algarismos romanos entre parêntesis após o nome do metal central.



Hexa**amino**cobalto(III)



Cloreto de penta**aquobromo**cromo(III)



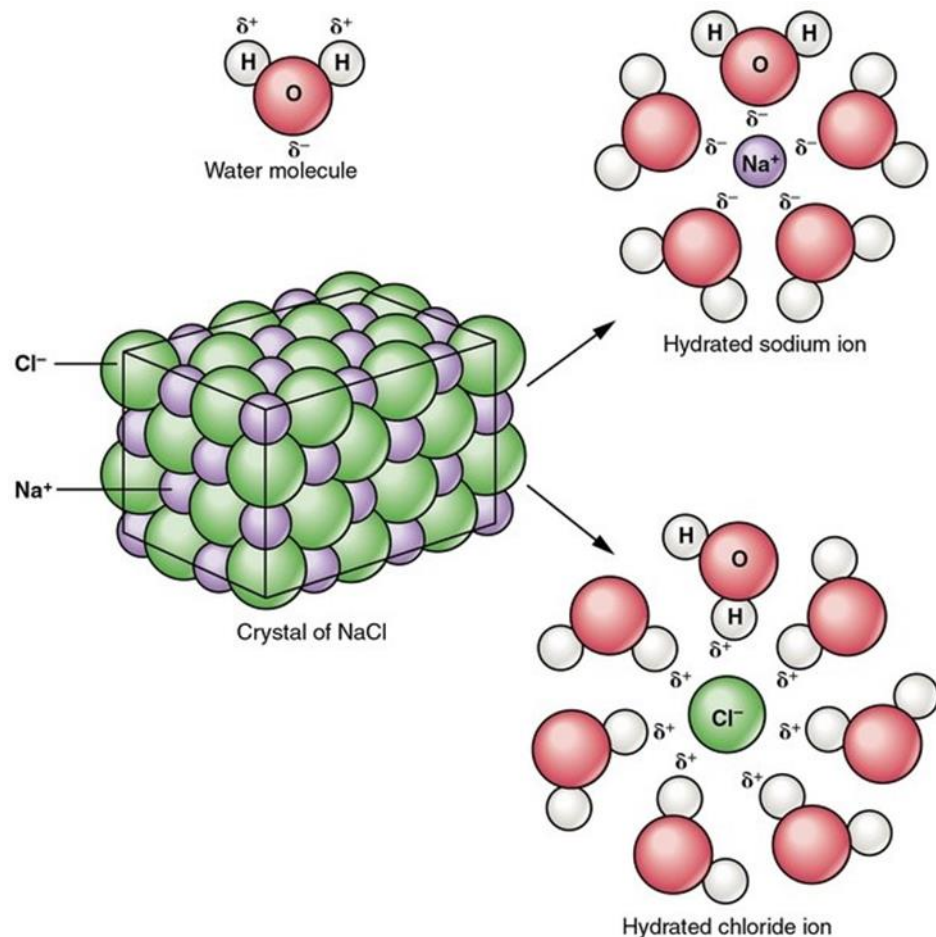
Hexa**ciano**ferrato(II) de sódio

# Ligantes

Bases de Lewis. Tipos:

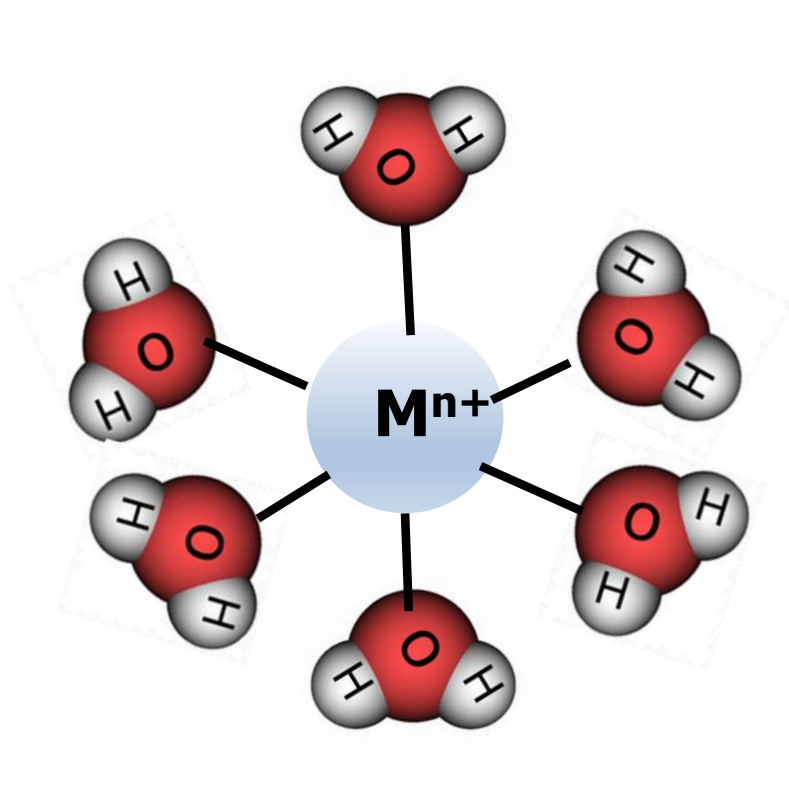
- **monodentados:** piridina,  $\text{NH}_3$ , haletos,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- **bidentados:** 4,4'-bipiridina, etilenodiamina (en)
- **ambidentados** (isomeria de ligação):  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , DMSO
- **ponte:** haletos,  $\text{CN}^-$ , 4,4'-bipiridina, etilenodiamina (en)
- **tridentados:** dietilenotriamina (dien)
- **polidentado:** EDTA (ácido etilenotetraminotetracético), oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )
- **macrociclo:** porfirina, ftalocianina, cyclan
- **ligante quelato:** 2,2'-bipiridina, EDTA, fenantrolina, terpiridina
- a água é um excelente ligante para metais de transição. Grosso modo, a dissolução de um sal simples de metal de transição em água não leva à formação da espécie solvatada, mas sim à formação de um complexo de coordenação.

# Qual a diferença entre o processo de dissolução de um sal de metal alcalino e alcalino terroso para um sal de metal de transição?



No processo chamado de SOLVATAÇÃO, os íons em solução são rodeados por moléculas de solvente **SEM QUE HAJA FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO QUÍMICA ENTRE ELES!**

## Qual a diferença entre o processo de dissolução de um sal de metal alcalino e alcalino terroso para um sal de metal de transição?



No processo chamado de **COMPLEXAÇÃO**, os íons em solução são rodeados por moléculas de solvente **COM FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO QUÍMICA ENTRE ELES!**

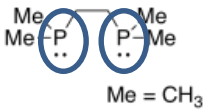
Para que isso aconteça o solvente deve ser **COORDENANTE**

# Ligantes bidentados

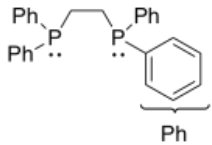
neutral bidentate



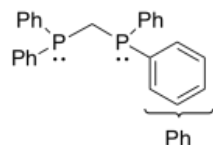
ethylenediamine (en)



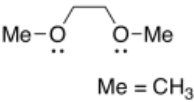
1,2-bis(dimethylphosphino)ethane (dmpe)  
Me = CH<sub>3</sub>



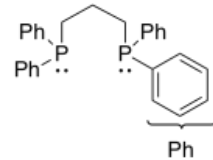
1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (dppe) or diphos



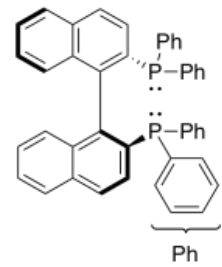
1,2-bis(diphenylphosphino)methane (dpm)



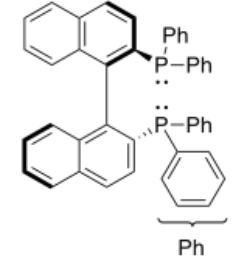
dimethoxyethane (dme)  
Me = CH<sub>3</sub>



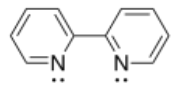
1,2-bis(diphenylphosphino)propane (dppp)



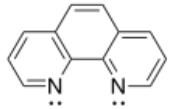
(S)-BINAP



(R)-BINAP

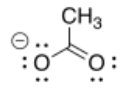


bipyridyl (bpy)

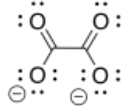


phenanthroline (phen)

anionic bidentate



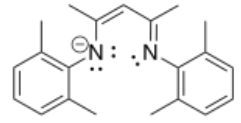
acetate (OAc)



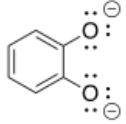
oxalate (ox)



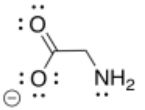
acetylacetonate (acac)



a beta-diketiminate

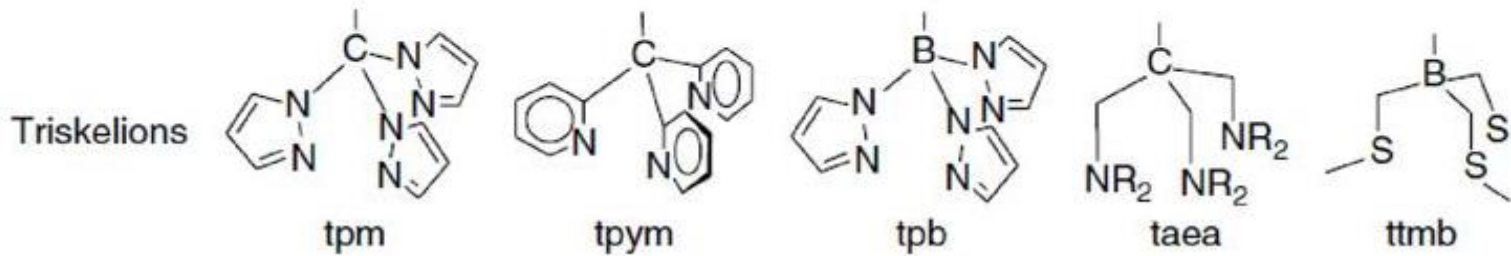
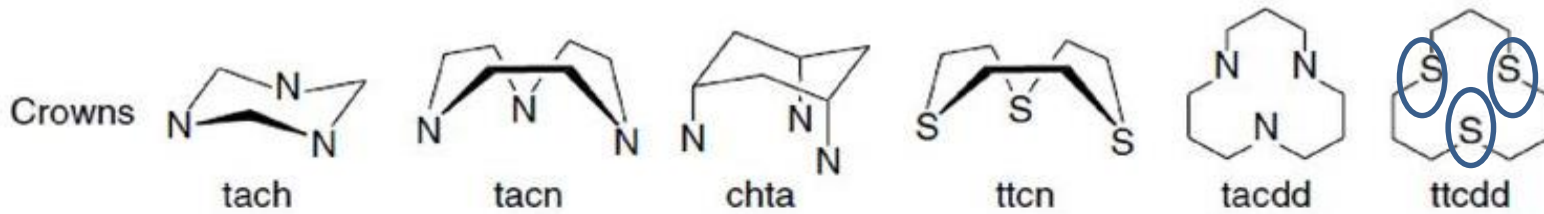
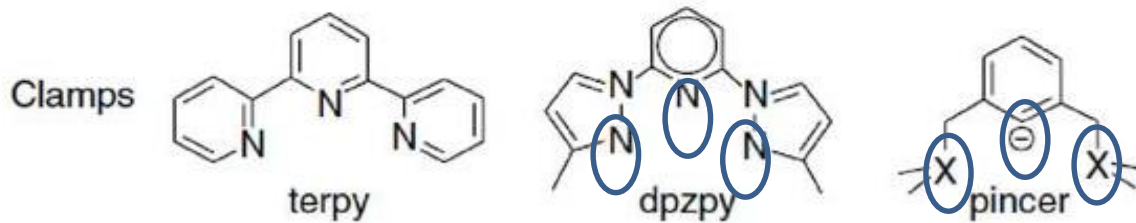
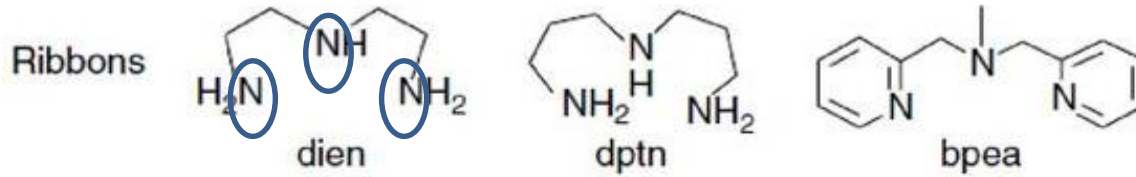


catecholate



glycinate

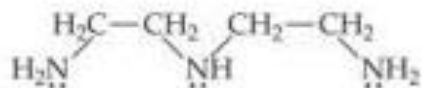
# Ligantes tridentados



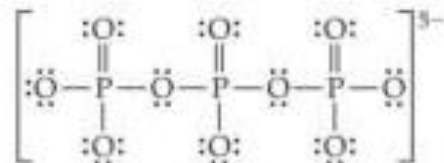


# Ligantes polidentados

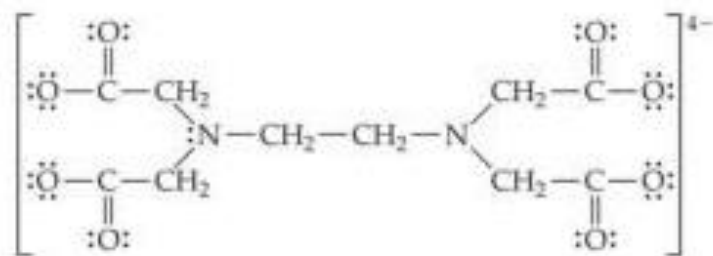
Polydentate



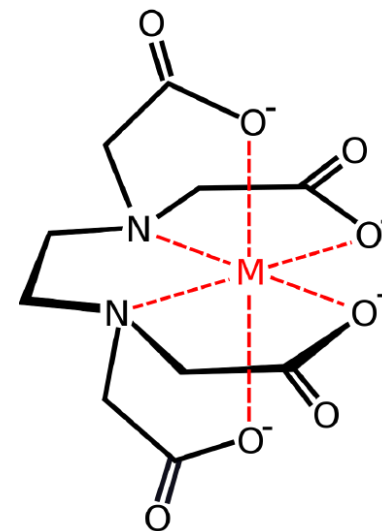
Diethylenetriamine



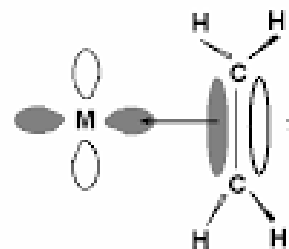
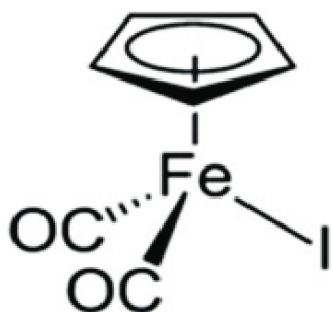
Triphosphate ion



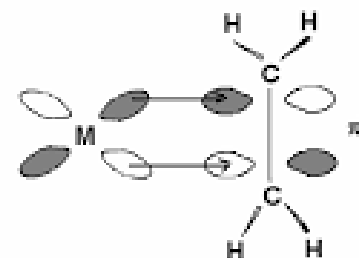
Ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA<sup>4-</sup>)



OUTRAS OCORRÊNCIAS....

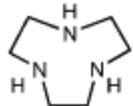


doação dos orbitais  $\pi$  do alceno para o orbital vazio do metal



doação do orbital metálico para os orbitais  $\pi^*$  aceitadores do alceno  $L-M : \pi$

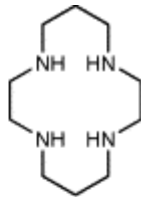
# Ligantes macrocíclicos



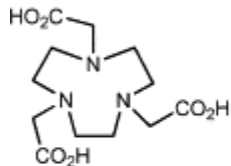
tacn



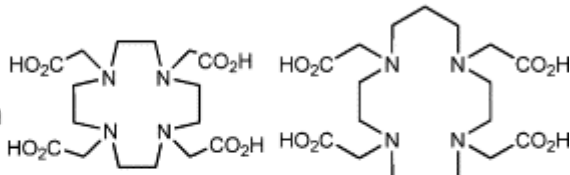
cyclen



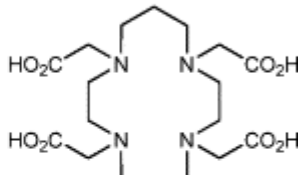
cyclam



NOTA



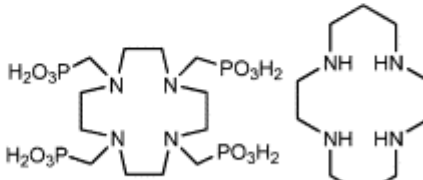
DOTA



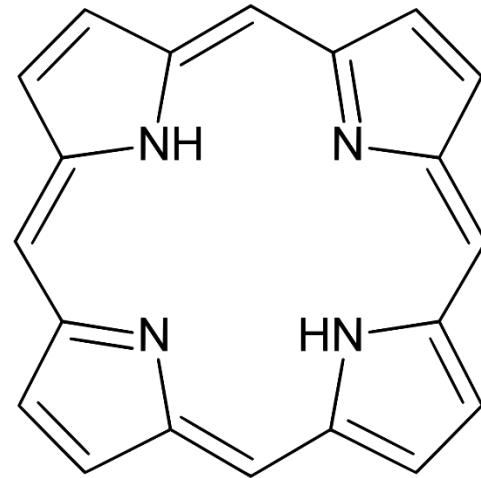
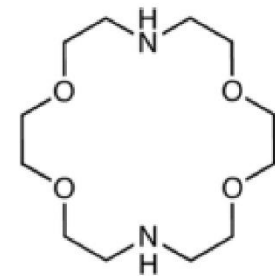
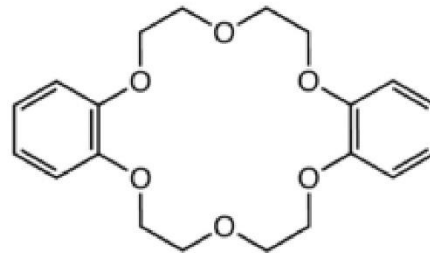
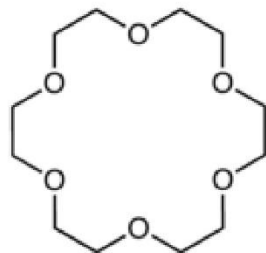
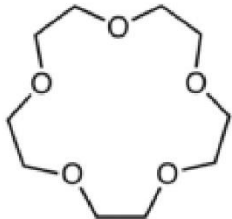
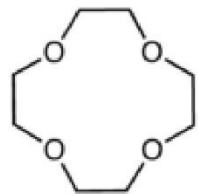
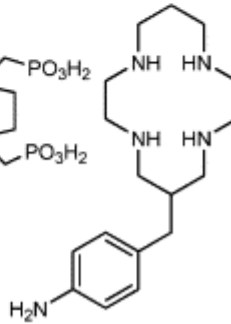
TETA



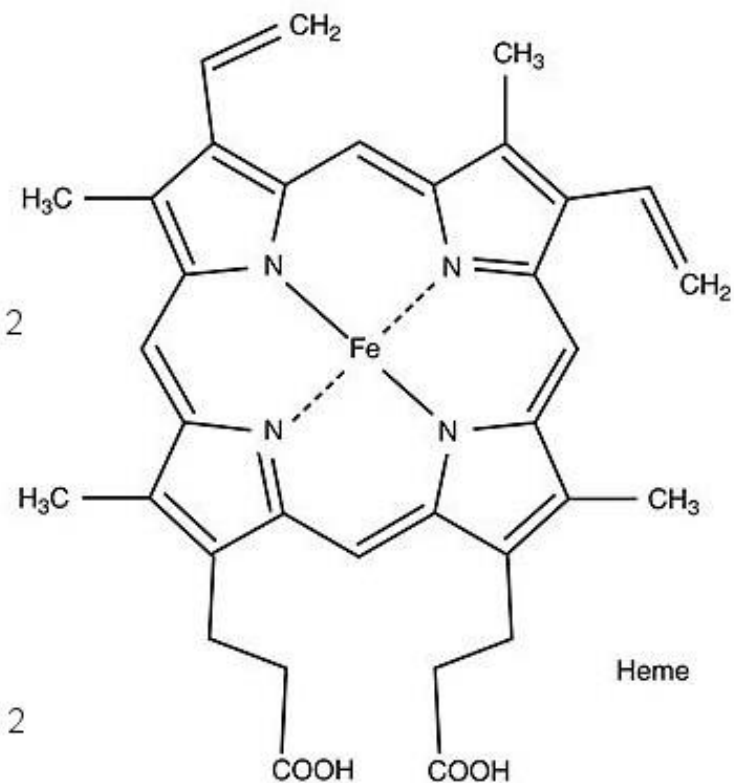
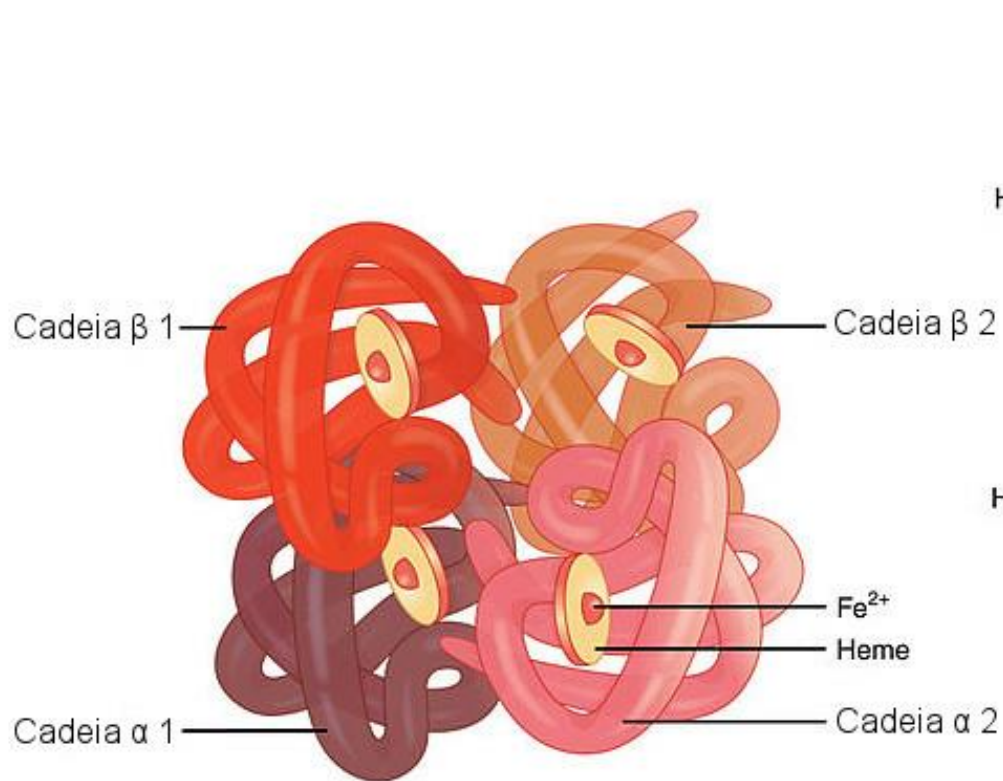
DO<sub>3</sub>A



DOTP

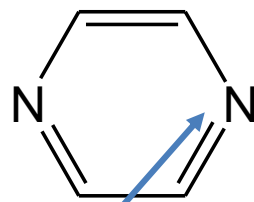




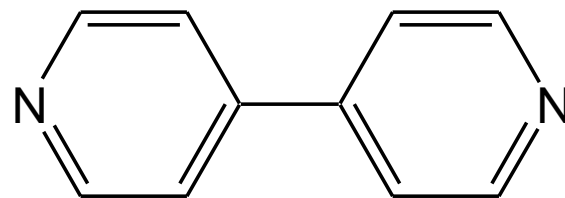


# Ligantes de ponte

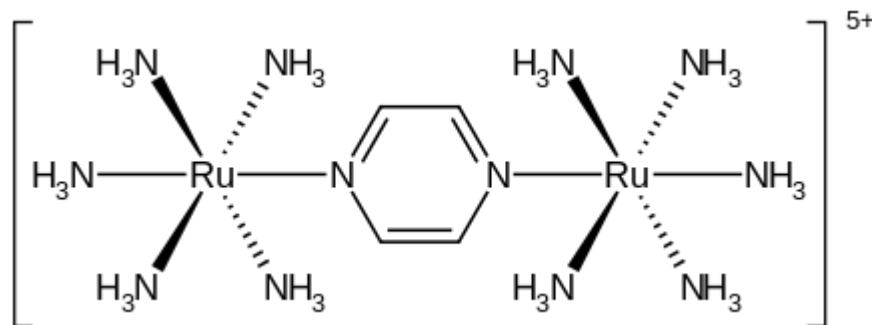
Átomos ligantes formando ângulo de  $180^\circ$  entre si



pirazina

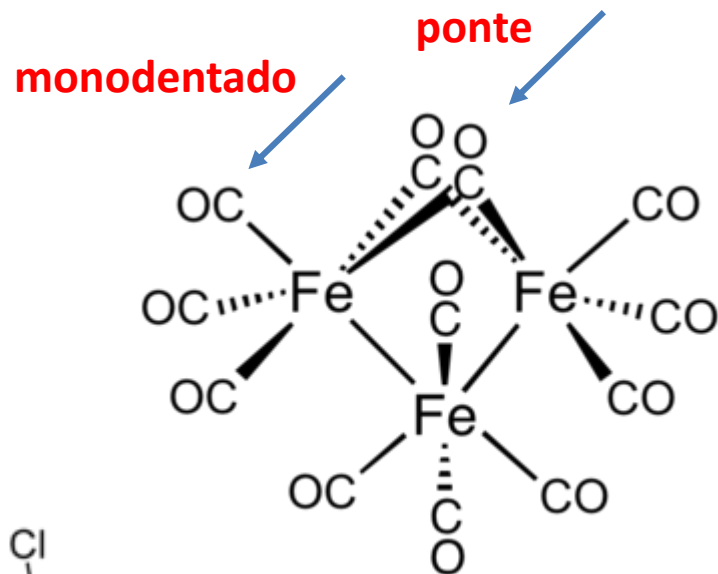
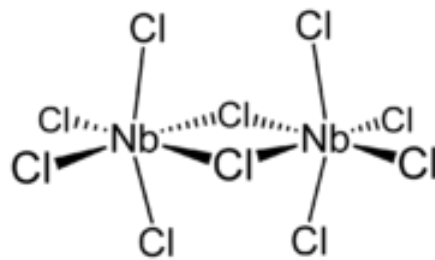
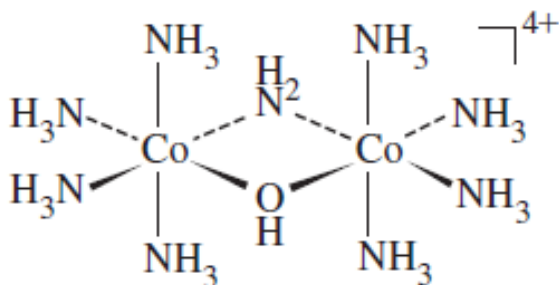


4,4'-bipiridina



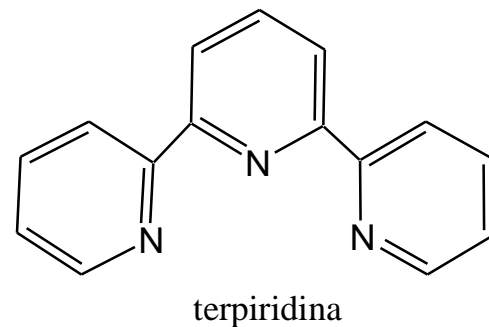
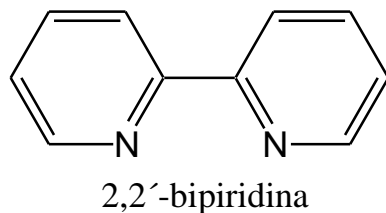
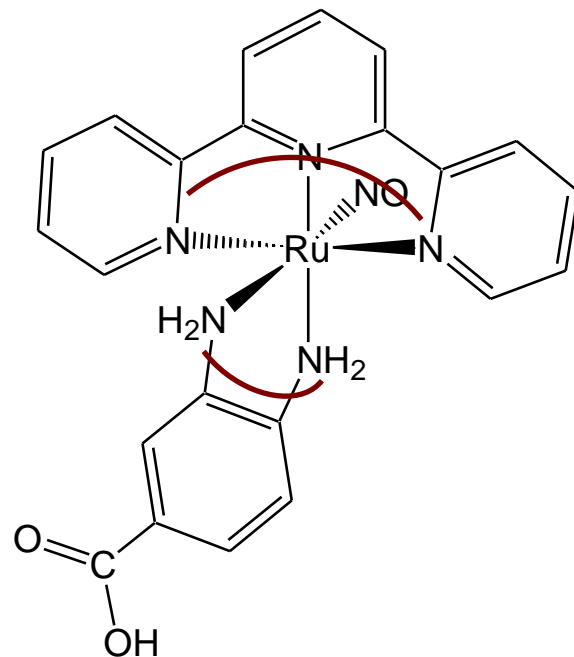
Íon de Creutz-Taube

Ligação em ponte nem sempre é tão óbvia assim...



# Ligantes quelato

Os ligantes quelato formam uma espécie de anel entre seus átomos doadores e o metal, que estabiliza a ligação de coordenação em relação à ligantes monodentados. Em termos cinéticos: quando ocorre a ligação do primeiro sítio de coordenação, a proximidade favorece a ligação do segundo. Quando ocorre a clivagem de uma das ligações, a segunda ligação favorece a reação reversa, em detrimento da quebra da segunda ligação.



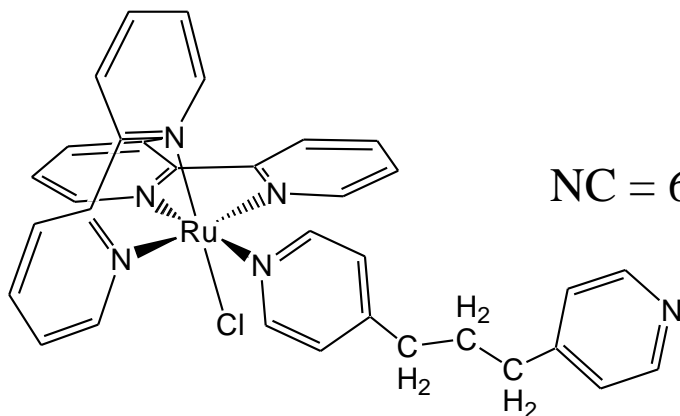
# Número de Coordenação, grupo de ponto e geometrias associadas

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

a.1 – geometrias e distorções

a.2 - elementos de simetria

a.3 - grupo de ponto










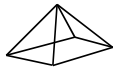





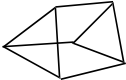
- Dependendo do NC e do número de ligantes, as moléculas apresentam **geometrias típicas** associadas e *simetrias*, que podem ser avaliadas segundo o *grupo de ponto* ao qual uma determinada molécula pertence.

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


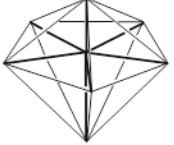



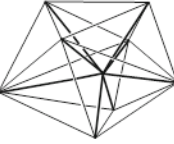






### FATORES QUE DETERMINAM NC

- 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			bastante comum, especialmente em complexos de íons $d^{10}$ e em alguns de íons $d^5$ .
5 bipiramidal trigonal			rara } As estruturas são semelhantes, assim como suas energias, por isto podem sofrer fácil interconversão. rara }
5 piramidal quadrática			
6 octaédrica			bastante comum: normalmente é a geometria mais favorecida do ponto de vista energético e resulta nas menores repulsões ligante-ligante
{octaédrica =antiprismática trigonal}			projeção alternativa do octaedro vista pelo eixo de rotação de ordem 3 ( $C_3$ )
6 prismática trigonal			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



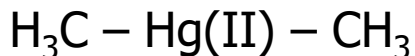
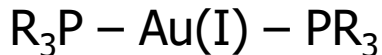
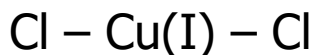
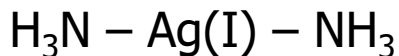


## a.1 – Geometrias associadas aos diversos NC e algumas distorções

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  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $-\text{CH}_3$ , nenhum é  $\pi$ -receptor
- Na fosfina, que é  $\pi$ -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:

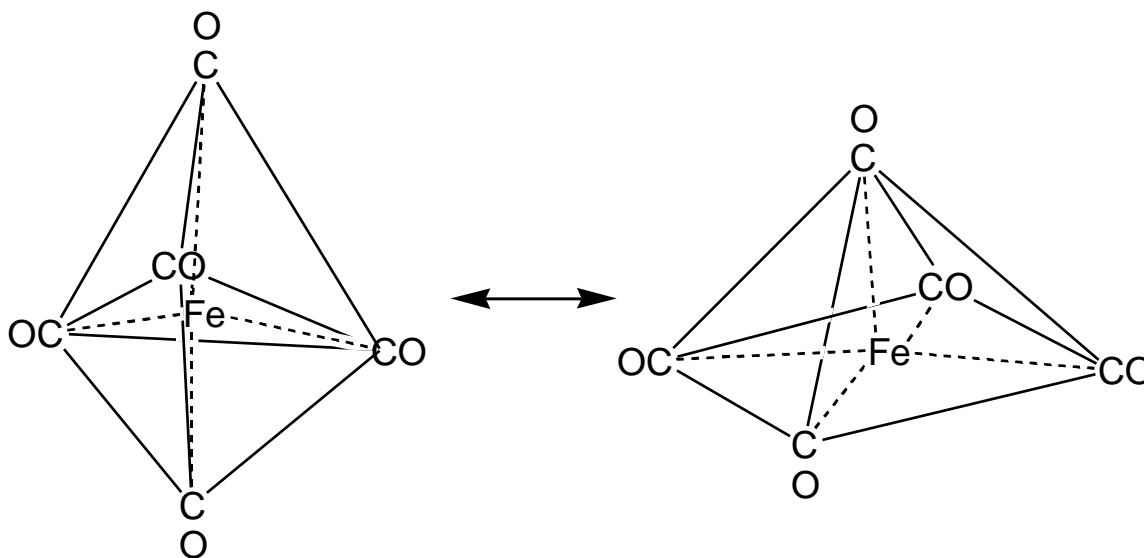


- Quadrado planar: efeito eletrônico; comum para íons de configuração  $d^8$  (única configuração que favorece Qd em detrimento de Td, a menos que outros efeitos além do configuracional operem na molécula, como por exemplo o efeito macrociclo).  $\text{Rh}^+$ ;  $\text{Ir}^+$ ;  $\text{Pd}^{2+}$ ;  $\text{Pt}^{2+}$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

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

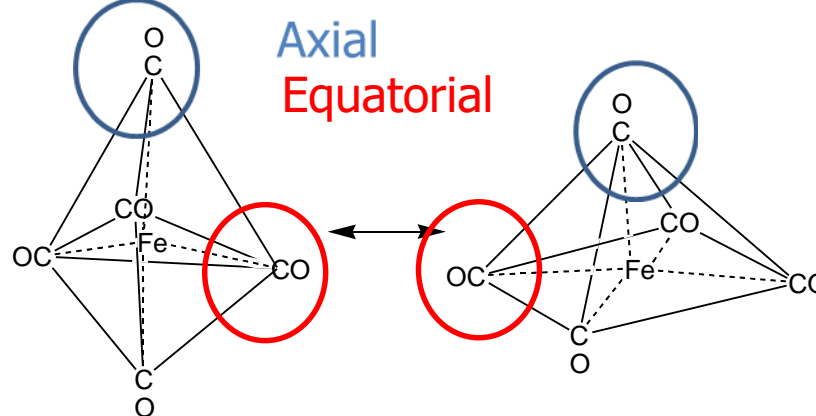
3) NC = 5

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  $^{13}\text{C}$ . Como explicar?

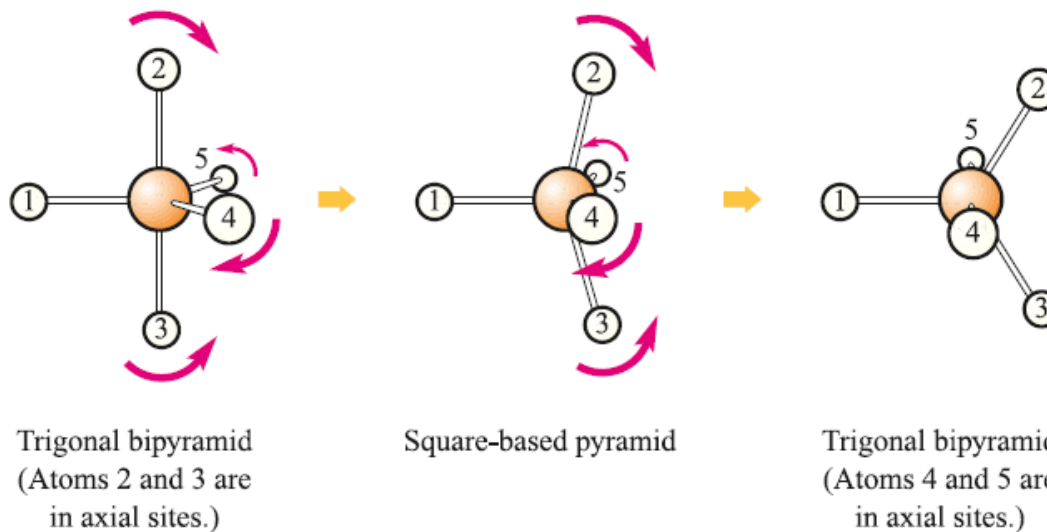
IR – medida em estado sólido;  
 $^{13}\text{C}$  – medidas em solução:



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

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

## Sistemas fluxionais

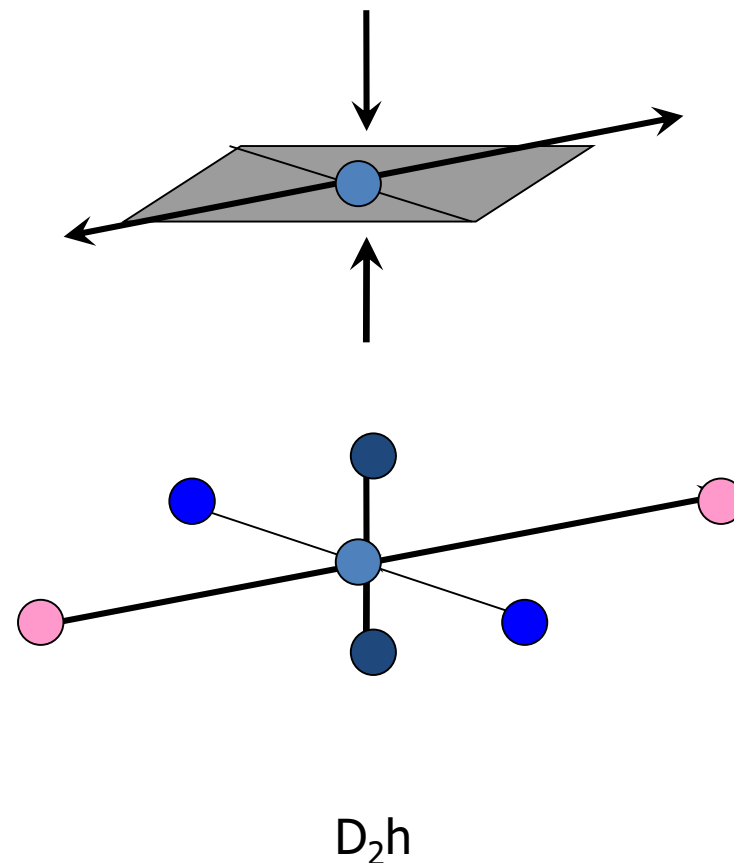
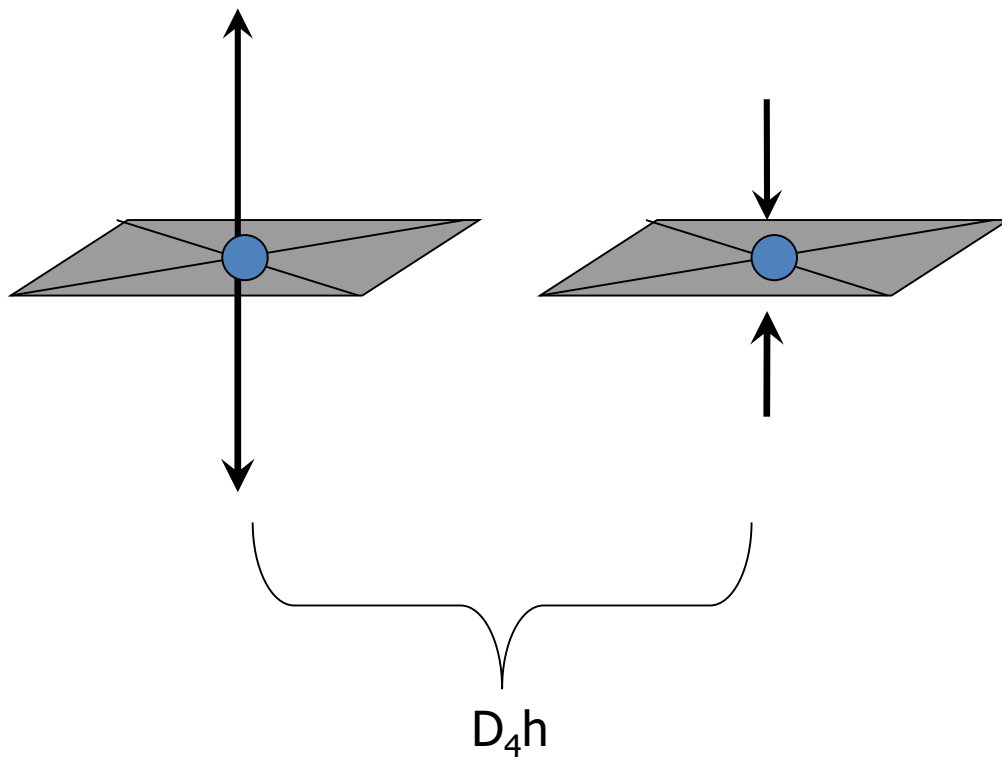


## a.1 – Geometrias associadas aos diversos NC e algumas distorções

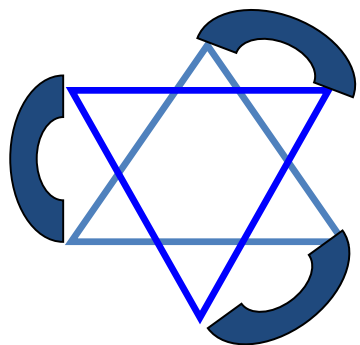
4) NC = 6

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

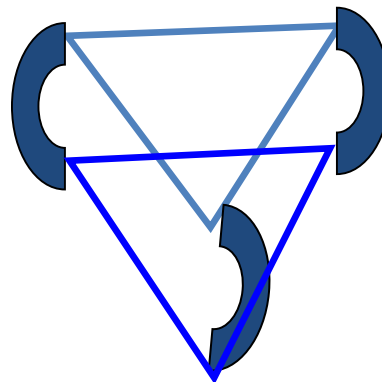
DISTORÇÕES:



## 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**