

Complexos

Lucca Pereira da Cunha

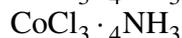
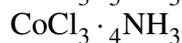
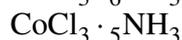
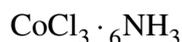




1 Complexos

Complexos são compostos que apresentam um metal como átomo central que estão coordenados com seus ligantes, podendo formar íons ou compostos neutros.

Alfred e Werner e Sophus Jørgensen começaram seus estudos a partir de 4 complexos de amônia que apresentavam cores diferentes, porém fórmulas parecidas. Apresentando respectivamente as cores amarelo, roxo verde e violeta, mas porque? Esses são o tipo de perguntas que buscamos responder ao entender um pouco mais sobre compostos complexos



2 Teoria da Ligação de Valência

Busca explicar a formação destes compostos a partir da reação de ácidos e bases de Lewis, que utilizam orbitais hibridizados (s,p,d). A partir do arranjo dos orbitais e da hibridização pode-se explicar as estruturas e magnéticas observadas. Por exemplo com Ni(II), Pd(II) e Pt(II) que apresentam uma distribuição eletrônica igual, forma compostos com o mesmo número de coordenação. Todos apresentam uma hibridização dsp^2 .

Por sua vez, as hibridizações são feitas a partir de dados experimentais, como a estrutura e as propriedades magnéticas. Para determiná-las precisa-se analisar as propriedades magnéticas e rearranjar os orbitais s, p, d para que fiquem de acordo com as propriedades e estruturas. Por exemplo, caso um dado aponte que a molécula apresenta uma estrutura paramagnética, os elétrons desemparelhados já presentes no orbital d devem se manter os mesmos e deve-se utilizar o orbital d do próximo período. Por outro lado, caso a molécula apresente propriedades diamagnéticas, deve-se então rearranjar os elétrons presentes no orbital d , forçando-os a emparelhar, para que assim ocupe apenas os orbitais d restantes deste período e os s e p seguintes.

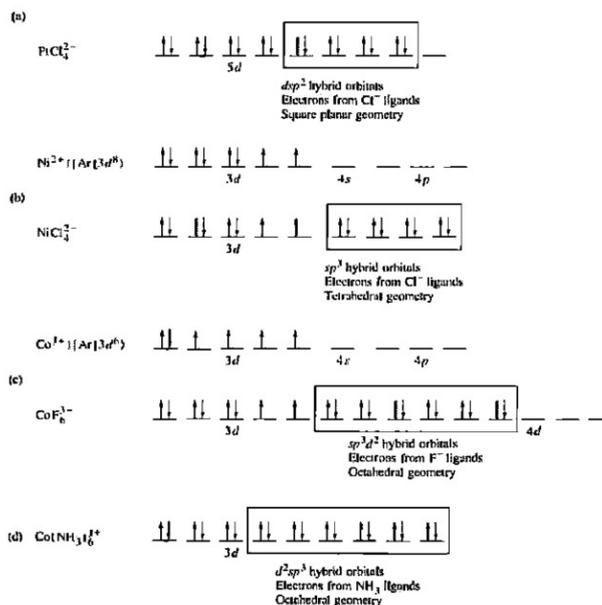


Figura 1: exemplos de hibridização

3 Teoria do Campo Cristalino

De começo está teoria assume que todas as interações entre as espécies são interações eletrostáticas, por mais que pareça algo irreal consegue mesmo assim explicar uma série de fenômenos.

Interações ocorrem a partir dos orbitais d, que perdem a sua degeneração devido a presença de substituintes que quebram a simetria do campo, quebrando a degeneração.

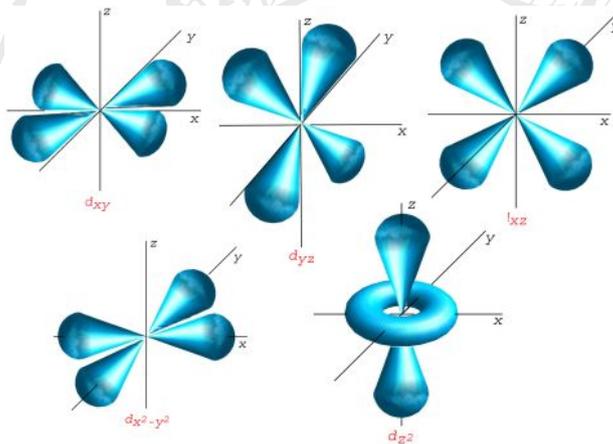


Figura 2: orbitais d

3.1 Simetria octaédrica

coloca-se 6 ligantes simetricamente no plano, aumentando assim a energia dos orbitais d, por causa da repulsão entre cargas. Todavia, os orbitais não são afetados igualmente, em que o são mais repelidos por estarem presentes ao longo dos eixos, enquanto o d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} são menos repelidos por estarem entre os eixos. Dessa forma há uma divisão dentro dos orbitais d, em t_{2g} , aqueles menos



energéticos d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} e e_g , aqueles mais energéticos d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. Assim, devido a esta quebra da degenerescência entre os orbitais, podemos definir a diferença entre eles como Δ_o , que possui o valor de $10 Dq$. Podemos quebrar este processo em três etapas: 1. Ligantes atingem os orbitais simetricamente com um campo esférico hipotético - 2. Ligantes criam um campo octaédrico que quebra a degenerescência dos orbitais - 3. mantém o baricentro do sistema constante.

Consequentemente, com os orbitais t_{2g} sendo degenerados entre si, vale-se a mesma situação para os e_g . Sabendo disso, precisa-se que os orbitais e_g tenham aumentado mais em energia do que os t_{2g} , por terem uma menor quantidade de orbitais. Assim, se conclui matematicamente que os e_g se descolam $0.6\Delta_o$ para um estado mais energético, enquanto os orbitais t_{2g} $0.4\Delta_o$ para um estado menos energético. Utilizando o $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ como exemplo, vemos uma distribuição com d^1 . Ocupa-se primeiro o t_{2g} (orbital menos energético), porém caso ele receba energia suficiente este elétron poderá ser excitado para o orbital e_g e quando retornar para o t_{2g} irá emitir luz no visível, dando a cor roxa para este composto

3.1.1 Energia de estabilização do campo cristalino (CFSE)

Para colocarmos elétrons até o terceiro elétrons, apenas respeita-se a regra de Hund, todavia ao chegar no quarto elétron, percebemos um impasse, em que poderemos ocupar o t_{2g} ou o e_g , porém como concluímos qual orbital devemos ocupar. Para isso precisamos analisar o valor de Δ_o e compará-lo com a energia necessária para emparelhar o elétron (P). Para sistemas com Δ_o alto ou baixo P, apresenta-se um caminho de d^1 até d^6 . Logo, os compostos d^4 até d^7 serão mais estáveis para campos fortes.

$\Delta_o < P$; elétron prefere ficar desemparelhado no e_g

$\Delta_o > P$; elétron prefere ficar emparelhado no t_{2g}

3.2 Sistema tetraédrico

Diferente do sistema octaédrico, o sistema tetraédrico apresenta duas formas de ser encontrado, tetraédrico e quadrado planar

Forma o t_{2g} e e_g a partir do mesmo ponto O_h o octaedro, logo a repulsão entre os elétrons- quebra a degenerescência dos orbitais. Todavia, os orbitais não atingem diretamente nos orbitais d, mas eles na verdade atingem pelos vértices do cubo, se aproximando mais dos vértices do cubo (d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}) e depois das faces ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$). Assim, o t_{2g} é aumentado em energia enquanto o e_g é estabilizado, devido ao baricentro. Logo, se forma um diagrama de energia oposto ao do sistema octaédrico.

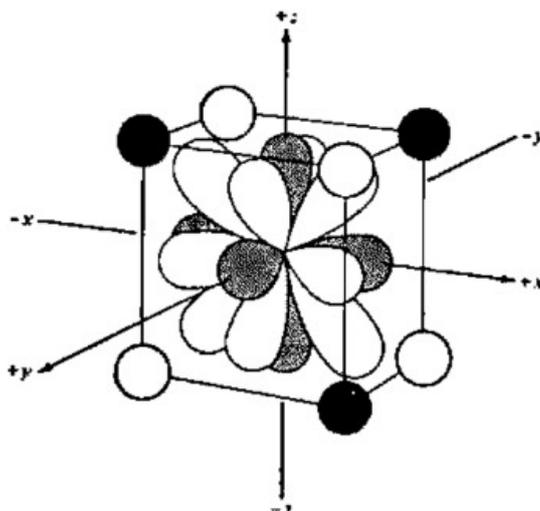


Figura 3: representação orbitalar

Agora, para formarmos os diagramas de compostos tetraédricos, precisamos apenas retirar 4 dos 8 ligantes do cubo. Causando uma diminuição pela metade do valor do Δ_t , mas não afetando as energia dos orbitais. Por se tratar de um modelo baseado em atrações eletrostáticas, podemos então concluir que há uma relação entre o delta t e delta o, porque eles apresentam o mesmo tipo de ligação, apenas se diferenciando na quantidade. Dessa forma pelo sistema tetraédrico ter $\frac{2}{3}$ dos ligantes do octaédrico, há então uma menor quantidade de energia, tanto pela menor quantidade de ligantes quanto pela menor interações entre orbitais d. Assim, a relação entre Δ_t e Δ_o é:

$$\Delta_t = 4/9\Delta_o$$

Portanto, lembrando da Energia de estabilização do campo podemos concluir que em sistemas tetraédricos é difícil encontrarmos sistemas de baixo spin

3.3 Sistema Quadrado Planar

Imagine um sistema octaédrico, movendo os dois ligantes axiais para dentro ou fora da molécula, formando um complexo “tetragonalmente distorcido” resultando em um composto favorecido pelo efeito jahn-teller. O alongamento ou encurtamento afeta as energia dos orbitais t_{2g} e e_g no complexo tetraédrico. Orbitais em função de z terão um decréscimo na energia, porque haverá uma menor repulsão. Porém este decréscimo em energia acontece sem alterar o baricentro, assim formando um novo diagrama de energia. Dessa forma os orbitais e_g serão quebrados em 2, b_{1g} ($d_{x^2-y^2}$) e um menos energético a_{1g} (d_{z^2}). Já o t_{2g} será quebrado em b_{2g} (d_{xy}) e d_{xz} e d_{yz} .

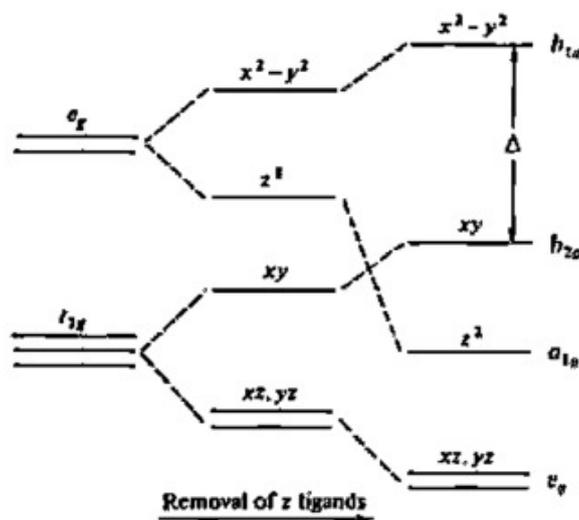


Figura 4: diagrama de energia

Buscando uma forte interação de campo com uma baixa interação de spin, conclui-se que estes compostos em seu melhor estado energético, apresentam uma configuração d_8 . Assim os elétrons ocupam o e_g, b_{1g}, b_{2g} deixando o $d_{x^2-y^2}$ vazio. Um campo mais forte favorece o Δ , com estes orbitais vazios os demais diminuem em energia. O Δ é afetado pelos seguintes fatores: Número de oxidação - aumento com a carga iônica do metal, Natureza do metal - o nível do orbital d aumenta o valor de delta. Assim os metais da segunda ou terceira série de metais de transição são mais suscetíveis de apresentarem complexos tetraédricos e Natureza dos ligantes, seu tamanho e geometria podem afetar a interação com o campo.

3.3.1 Aplicações da teoria do campo cristalino

Esta teoria apresenta uma boa forma de prever as propriedades magnéticas, espectros, número de estrutura e características termodinâmicas. Ajuda na predição do Δ de rede de compostos de transição, que não apresentam boas estimativas computacionais devido a CFSE. Todavia, compostos com d^0, d^5 e d^{10} não apresentam valores tão diferentes por terem $CFSE = 0$

4 Teoria do orbital molecular

O estudo de complexos por TOM busca solucionar os erros apresentados pela TCC

A partir do efeito da expansão da nuvem eletrônica, chega-se à conclusão que os elétrons estão compartilhados na reação.

A diminuição da repulsão ocorre com o aumento da distância entre os elétrons, resultando em um maior orbital molecular.

REP (ressonância do elétron paramagnético): elétrons desemparelhados se alinham paralelamente (ou antiparalelamente) em um campo aplicado. Há uma ligeira diferença no resultado, induzindo uma transição de um nível a outro, caso houvesse energia suficiente, detectando depois uma radiação eletromagnética. Assim, um elétron sozinho possui apenas uma absorção. Para um complexo se faz possível observar vários pontos de absorção, que mostra uma interação entre os elétrons desemparelhados.

4.1 Sistema octaédrico

combinações de metais e ligantes de mesma simetria, construindo combinações lineares entre os orbitais

Orbitais de interesse serão o $ns, np, (n-1)d$ (ex: $4s, 4p, 3d$)

Cada orbital tem uma simetria em relação a O_h . Para formar uma ligação o orbital do metal tem que apresentar uma boa sobreposição com o orbital dos ligantes. a_{1g} por se tratar de um orbital s , pode formar ligações nos eixos

t_{1u} e e_g possuem lóbulos concentrados que facilitam a formação de ligações

t_{2g} terá orbitais entre os eixos, não fazendo nenhuma sobreposição com orbitais ligantes

Com a simetria sabemos quais elétrons irão participar, porém não quais combinações irão ocorrer para formar os 6 grupos ligantes lineares. Assim a combinação ocorre com os 6 orbitais e todos apresentam sinais positivos por serem 6 orbitais ligantes. Como os orbitais t_{2g} não participam da sobreposição σ , eles são, portanto considerados anti ligantes em complexos que não tem chances de terem ligações σ . Analogamente, com simetria possível, eles podem formar ligações π . Orbitais $4s$ e $4p$ se sobrepõem melhor com os ligantes do que os orbitais d , por serem menores. Assim o a_{1g}, t_{1u} apresentam menor energia e o a_{1g}^* e t_{1u}^* serão mais energéticos. O e_g e e_g^* irão se deslocar do baricentro porque a sobreposição deles não se faz tão boa. Como o t_{2g} não faz ligação, se mantém constante.

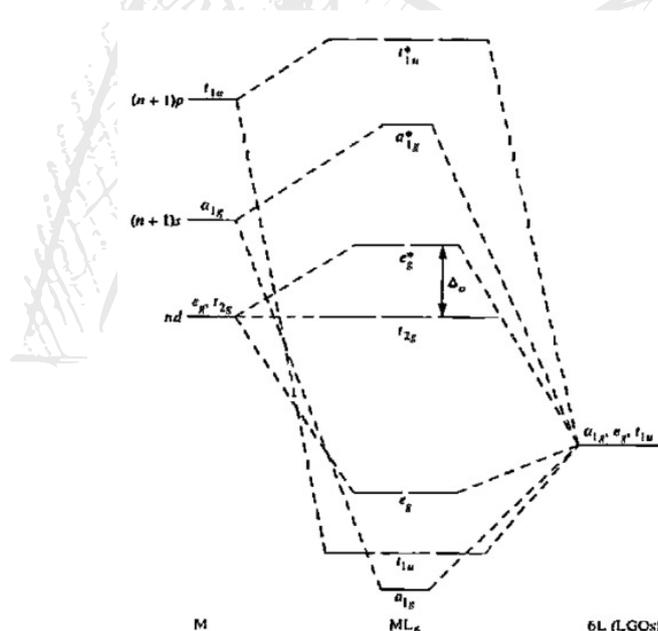


Figura 5: Diagrama octaédrico

4.2 Sistemas tetraédricos

Muda as propriedades de simetria, já que não necessita mais da representação do g subscrito. As 4 combinações entre construídas a partir de pares ligantes sozinhos irão resultar na formação de t_2 e a_1 . Assim o orbital t_2 , irá poder interagir com os orbitais t_2 (p e d) do orbital, causando em 3 interações, uma ligante, uma pouco antiligante e uma muito antiligante. Orbitais e passam a ser ligantes, porém mantém sua energia igual por não terem interações com outros orbitais

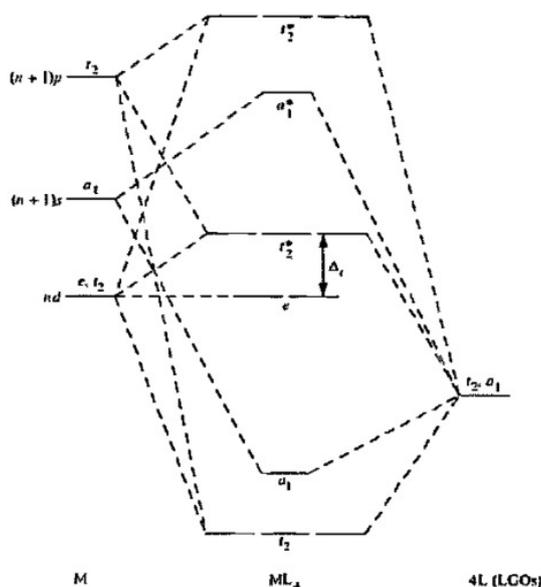


Fig. 11.21 A σ MO diagram for a complex of tetrahedral symmetry.

Figura 6: Diagrama tetraédrico

4.3 Quadrado Planar

O orbital d do metal é quebrado em a_{1g} (d_{z^2}), e_g (d_{xz}, d_{yz}), b_{2g} (d_{xy}), b_{1g} ($d_{x^2-y^2}$), o orbital p também perde sua degeneração, formando o a_{2u} (p_z) e e_u (p_x, p_y). Os orbitais ligantes, por estarem ao longo dos eixos irão causar um aumento na energia dos orbitais a_{1g} , b_{1g} e e_u . Normalmente é observado em estruturas com d^8 , assim virão 8 elétrons dos metais e 8 elétrons dos ligantes. Logicamente os elétrons irão ocupar os estados menos energéticos, formando compostos diamagnéticos. Assim todos os orbitais ligantes estão completos e todos os antiligantes vazios. Formando o estado mais estável de um quadrado planar com 16 elétrons. Dessa forma, concluímos que a TCC e TOM se diferem principalmente em como descrever a ligação metal-ligante, onde por TOM, esta interação é melhor explicada.

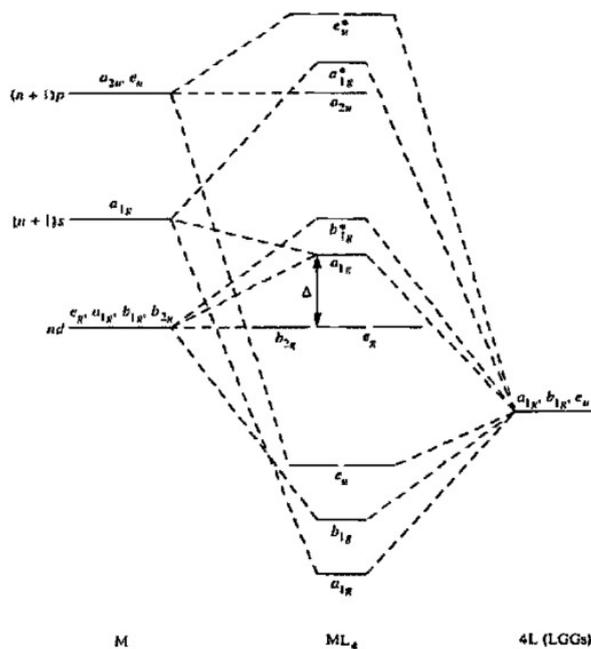


Figura 7: Diagrama quadrado planar

4.4 Ligações π

Primeiramente, precisa-se compreender que não são todas as simetrias que são capazes de fazer interações π , - ligação que possui uma superfície nodal no eixo das ligações, com lóbulos de sinais opostos- àqueles que têm uma simetria que dá a possibilidade de fazer a ligação são: t_{2g} , t_{1u} , t_{2u} e t_{1g}

Por outro lado, não há limitações para o metal fazer ligações π nestes orbitais. Todavia, alguns desses orbitais podem participar de ligações sigma, como o t_{1u} , que está indo diretamente em direção dos ligantes, fazendo uma forte ligação sigma. Por outro lado, o t_{2g} está entre os ligantes, então não faz nenhuma ligação sigma, porém por estar entre os eixos consegue fazer então ligações π . Já o t_{2u} e t_{1g} por não terem orbitais de mesma simetria, acabam então por serem orbitais não ligantes. Dessa forma apenas o orbital t_{2g} forma ligações π .

5 Referências

Todas as referências de imagens e conteúdo foram retiradas do livro: Inorganic chemistry: Principles of structures and reactivity por James E. Huuhey, Ellen A. Keiter e Richard L. Keiter