

Química Inorgânica 1 - 2021.1

Felipe Pinto 61387 - MIEQB

16 de junho de 2021

Conteúdo

I	Background	5
1	Teoria Eletrônica Ácido-Base	5
1.1	Par conjugado	5
1.2	Anfoterismo generalizado	5
2	Ligações	5
2.1	Ligações Covalentes Coordenadas	5
2.2	Ligações σ	5
2.3	Ligações π	5
3	Orbitais atômicos	5
3.1	s	5
3.2	p	5
3.3	d	5
3.4	f	5
4	Teoria dos Orbitais Moleculares TOM	5
5	Character Tables	5
5.1	Grupo de Pontos	6
5.2	Operações de Rotação	6
5.3	Símbolos de Mulliken	6
5.4	Representação irreduzível dos símbolos de Mulliken	6
5.5	Coordenadas Cartesianas e Rotação	6
5.6	Produtos binários e quadráticos	6
6	Termodinâmica	6
II	Química de Coordenação	7
1	Elemento Central	8
1.1	Estados de Oxidação	8
1.2	Complexos Polinucleares	8
2	Ligando	9
2.1	Dentação	9
2.2	Quelação	10
2.3	Acidos Aminopolicarboxilicos (ACPA's)	12
2.4	Crown Eters	12
2.5	Criptandos	12
2.6	Organofosfnas	12
3	Esfera de Coordenação	12
4	Numero de Coordenação	13
4.1	Geometria	13
5	Distorção de Jahn-Teller	13
6	Isomeria	14
6.1	Ionização	14
6.2	Hidratação	14
6.3	Coordenação	14
6.4	Ligação	14
6.5	Polimerização	14
6.6	Geométrico	14
6.7	Óptico	14
7	Composto de Coordenação	14
III	Nomenclatura	15
IV	Estabilidade	16
1	Teoria de Pearson (HS AB)	16
1.1	Hidrogênio (H)	16
1.2	Metais Alcalinos e Alcalinos-terrosos (s)	16
1.3	Metais de Transição (d)	17
1.4	Lantanídeos e Actinídeos (f)	18
1.5	Famílias III a VII (p)	19
2	Lista de Ligandos	21
2.1	Ácidos	21
2.2	Bases	21
3	Serie Irving-Willians	21
4	Efeito de Quelação	22
5	Equilíbrio de Complexos	23
6	Constantes de estabilidade parciais	23
6.1	Constante Global β_m	23
6.2	Concentração total $[M]_{tot}$	24
6.3	Concentração total $[L]_{tot}$	24
7	Fração Especifica α	24
8	Numero médio de Ligandos \bar{n}	24
9	Experimentalmente	24
9.1	Constantes de estabilidade experimentais	24
V	Teoria dos Orbitais Moleculares	25
1	Teoria do Enlace de Valência	25
2	Origens	25
2.1	Werner - Rever	25
3	Teoria do Campo Cristalino	25
3.1	Divisão energética dos orbitais	25
3.2	para/dia magnetismo	27

Lista de Tabelas

1	Simbolos de Mulliken por Dimensões	6
2	Estado de oxidação estáveis dos metais de transição	8
3	Ligandos por Dentação	10
4	Ligandos por grupo e Quelação	11
5	Acidos Aminopolicarboxilicos	12
6	Crown Eters	12
7	Criptandos	12
8	Organo fosfinas por grupo	12
9	Geometrias por NC	13
10	Distorções de Jean-Teller	13
11	Tendencias de Acidos/Bases Duros vs Moles	16
12	Classificação do Hidrogênio por campo Hard-Soft	16
13	Classificação dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos por campo Hard-Soft	16
14	Classificação de Metais de transição por campo Hard-Soft	17
15	Classificação dos Lantanídeos e Actinídeos como ácidos pelo campo Hard-Soft	18
16	Bases das famílias III a VII campo Hard-Soft	19
17	Acidos das famílias III a VI campo Hard-Soft	20
18	Ácidos ligandos classificados por HSAB	21
19	Bases ligandos classificados por HSAB	21
20	Série Espectroquímica ou Série de Tsuchida dos Metais	27
21	Série Espectroquímica ou Série de Tsuchida dos Ligandos	27

Programa

1º Tema

- Definições
- Composto de Coordenação
- Elemento Central
- Ligando
- Número de Coordenação
- Esfera de Coordenação
- Tipos de Ligandos
- Regras de Nomenclatura

2º Tema

- Afinidade de metais para ligandos
- Classificação HSAB
- Estabilidade de compostos de coordenação
- Efeito de Quelação
- Números de Coordenação mais prováveis em compostos de coordenação
- Isomeria

3º Tema

- Teorias de ligação química em compostos de coordenação
- Teoria do Enlace de Valência
- Teoria do Campo Cristalino

4º Tema: Interpretação de

- Propriedades Magnéticas
- Espectros Electrónicos
- Propriedades Termodinâmicas

5º Tema

- Diagrama de Orgel
- Diagrama de Tanabe-Sugano
- Propriedades de oxidação-redução de metais de transição
- Série electroquímica de metais

6º Tema

- Reatividade de Complexos Metálicos

I | Background

1 Teoria Eletrônica Ácido-Base

Estuda a ligações de alta rentabilidade, rápidas e expontâneas que ocorrem entre ácidos e bases definidos como

Ácidos: Portador Região positiva

Bases: Portados de par eletrônico

1.1 Par conjugado

par entre reagente e produto de uma neutralização, característica de um ácido/base como forte ou fraco é diretamente comparado com força de seu par conjugado

1.2 Anfoterismo generalizado

Comportamento como ácido ou base depende da reação que a espécie está presente

2 Ligações

2.1 Ligações Covalentes Coordenadas

2.2 Ligações σ

Ligações feitas com orbitais paralelos ao eixo de ligação

2.3 Ligações π

Ligações feitas com orbitais perpendiculares ao eixo de ligação

Orbitais

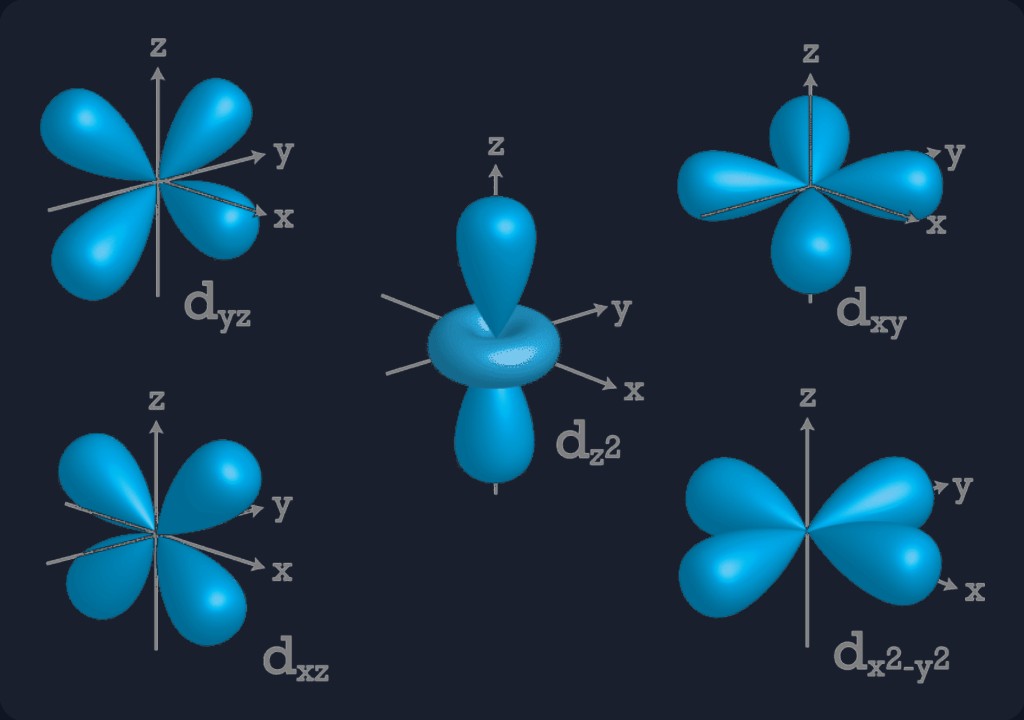
3 Orbitais atômicos

3.1 s



3.2 p

3.3 d



3.4 f

4 Teoria dos Orbitais Moleculares TOM

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

5 Character Tables

São tabelas que descrevem as características de orbitais sobre um eixo referencial

Grupo de Pontos	Operações de Rotação	Funções de Simetria	
Símbolos de Mulliken	Representação irredutível	Coordenadas Cartesianas e rotações	Produtos binários e quadraticos

- 5.1 Grupo de Pontos
- 5.2 Operações de Rotação
- 5.3 Símbolos de Mulliken

Degeneração ou Dimensões	1	1	2	3	4	5
Símbolo	A	B	E	T	G	H

Tabela 1: Símbolos de Mulliken por Dimensões

5.3.1 Subscritos do Símbolo de Mulliken

- 1:

Simétrico com respeito ao eixo C_n ou caso sem eixo perpendicular, Simétrico com respeito a σ_v
- 2:

Anti-simétrico com respeito ao eixo C_n ou caso sem eixo perpendicular, Anti-simétrico com respeito a σ_v
- g:

Simétrico com respeito ao inverso

primo:

Simétrico com respeito a σ_h
- u:

Anti-simétrico com respeito ao inverso

primo duplo:

Anti-simétrico com respeito a σ_h

5.4 Representação irredutível dos símbolos de Mulliken

Funções de simetria

5.5 Coordenadas Cartesianas e Rotação

5.6 Produtos binários e quadráticos

6 Termodinâmica

1 Elemento Central

Elemento metálico posicionado no centro da esfera de coordenação, Considerado um ácido de Lewis, podendo haver mais de um como em complexos polinucleares.

1.1 Estados de Oxidação

d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	0	0	0	0	0	0	0	[0]	[1] 2
		1	1	1	1	1	1	1	
	2	2	2	2	2	2	2	2	
	3	3	3	3	3	3	3	3	
	4	4	4	4	4	4	4	[4]	
		5	5	5					
			6	6	6				
				7					
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3			0	0	0	0	0		[1] 2
				1		1		1	
	2	2	2	[2]	2	2	2	2	
	3	3	3	3	3	3		3	
	4	4	4	4	4	4	4		
		5	5	5	5	5			
			6	6	6	6			
				7	7				
					8				
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
3			0	0	0	0	0	[0]	1 2
				1		1		1	
	2	2	2	2	2	2	2	[2]	
	3	3	3	3	3	3		3	
	4	4	4	4	4	4	4		
		5	5	5	5	5	5	5	
			6	6	6	6	6		
				7	7				
					8				

Tabela 2: Estado de oxidação estáveis dos metais de transição

1.2 Complexos Polinucleares

Complexos que possuem mais de um elemento central

2 Ligando

Elementos diretamente ligados ao elemento central, considerados bases de Lewis

- Aniônicos: Possuem carga negativa.
- Catiônicos: Possuem carga positiva.
- Moleculares: Possuem carga nula.

2.1 Dentação

- Monodentados: Maximo 1 ligação
- Polidentados: Mais de 1 ligação
- Ambidentados: Mais de 1 ligação mas so faz n(<max) por vez

Dentação			
ch	Ligando	Atomo Doador	Info
Monodentado			
I ⁻	Iodo	I	Toxico
Br ⁻	Bromo	Br	
CH ₂ ⁻	Amido	C	
OH ⁻	Hidroxo	O	
O ²⁻	oxo	O	
O ₂ ²⁻	Peroxo	O	
NO ₃ ⁻	Nitrato	O	
ClO ₄ ⁻	Perclorato	O	
N ₃ ⁻	Azido	N	
F ⁻	Fluoro	F	
H ₂ O	Aqua	O	Se liga pelo orbital molecular
CH ₃ CN	Acetonitrilo	N	
py	Piridina	N	
NH ₃	Amin / Amino	N	
PR _n H _{3-n}	Organofosfinas	P	
CO	Carbonil	C	
CO ₂	Carboxalato	C	
R-C=C-R	Alquenos	=	
Cp ⁻	Ciclopentadienil	=	
tu	tioureio	N ou S	
Bidentado			
C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalato	2 * O	Tambem pode ser Monodentado pelo C Central Ocupa muito espaço quelato(4) em pares
en	Etilendiamin	2 * N	
bipy	Bipiridil	2 * N	
phen	fenantrolin	2 * N	
acac	Acetilacetonato	2 * C	
dppe	Bis(difenilfosfin)etano	2 * P	
dmg	Dimetilglioxin	2 * N	
Tridentado			
dien	Dietilentriamin	3 * N	Ocupa muito espaço Quelato(3)
terpy	Terpiridin	3 * N	
tacn	Triazaciclononano	3 * N	
Tetradentado			
trien	Trietilentetramin	4 * N	Quelato(3)
tren	Tris(2-aminetil)amin	4 * N	Quelato(3)
Hexadentado			
penten	pentaetilenohexamin	6 * N	Quelato(5)
Monodentado Ambidentado			
CN ⁻	Ciano	C ou N	Bidentado em Pontes
SCN ⁻	Tiocianato	S	
NCS ⁻	Isotiocianato	N	
S ²⁻	Tio	S	
Cl ⁻	Cloro	Cl	
OH ⁻	Hidroxo	O	
NO ₂ ⁻	Nitro	N	

Dentação			
ch	Ligando	Atomo Doador	Info
ONO ⁻	Nitrito	O	Ocupa muito espaço
dppm	Bis(difenilfosfin)metano	P	
R-NO	Nitroso	N ou O	
CO ₃ ²⁻	Carbonato	O	
SO ₃ ²⁻	Sulfito	S ou O	
SO ₄ ²⁻	Sulfato	O	
PO ₄ ³⁻	Fosfato	O	
Outros			
	Crown eters		ditopico
	Corroles		
	Acidos Aminopolicarboxilicos		
	Criptandos		
C ₄ H ₄ N ₂	Pirazin	=	

Tabela 3: Ligandos por Dentação

2.2 Quelação

Numero de Anéis que um ligando faz com o elemento central, geralmente diretamente relacionado com o numero de átomos doadores do ligando.

Grupo				
Quelação	ch	Nome	Átomos Doadores	Max Lig
1	C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalato	2 * O	4
1	en	Etilendiamin	2 * N	2
1	bipy	Bipiridil	2 * N	2
1	fen	Fenantrolin	2 * N	2
1	acac	Acetilacetonato	2 * N	3
1	ddpe	Bis(difenilfosfin)etano	2 * N	2
2	dien	Dietilentriamin	3 * N	3
2	terpy	Terpiridin	3 * N	3
3	tacn	Triazaciclononano	3 * N	3
3	trien	Trietilentetramin	4 * N	4
3	tren	Tris(2-aminetil)amin	4 * N	4
4	dmg ₂ ²⁻	Bisdimetilglioxin	4 * N	4
5	penten	pentaetilenohexamin	6 * N	6
Acidos Aminopolicarboxilicos				
1	gly ¹⁻	glicinato	N + O	2
2	IDA ²⁻	Iminodiacetato	N + 2 * O	3
3	NTA ³⁻	Nitrilotriacetato	N + 3 * O	4
3	? ³⁻	Nicotianamin	2 * N + 3 * O	5?
3	EDDHA ⁴⁻		2 * N + 4 * O	6
3	EDDS ⁴⁻		2 * N + 4 * O	6
5	DTPA ⁴⁻	Dietilenotriaminpentacetato	3 * N + 5 * O	8
5	BAPTA ⁴⁻		2 * N + 4 * O	6
5	EDTA ⁴⁻	Etilendiamintetracetato	2 * N + 4 * O	6
5	EGTA ⁴⁻	Trietilenoglicodiamintetracetico	2 * N + 4 * O	6
6	NOTA ³⁻		3 * N + 3 * O	6
8	DOTA ⁴⁻		4 * N + 4 * O	8
Crown Eters				
4		12 – crown – 4	4 * O	4
5		15 – crown – 5	5 * O	5
6		18 – crown – 6	6 * O	6
6		dibenzo – 18 – crown – 6	6 * O	6
6		diaza – 18 – crown – 6	2 * N + 4 * O	6
Criptandos				
9		2.2.2-criptando	6 * O + 2 * N	8

Tabela 4: Ligandos por grupo e Quelação

2.3 Ácidos Aminopolicarboxílicos (ACPA's)

Dentação	Sigla	Nome	Átomos Doadores	Quelação
2	gly ¹⁻	glicinato	N + O	1
3	IDA ²⁻	Iminodiacetato	N + 2 * O	2
4	NTA ³⁻	Nitrilotriacetato	N + 3 * O	3
6	EDTA ⁴⁻	Etilendiamintetracetato	2 * N + 4 * O	5
6	EGTA ⁴⁻	Trietilenoglicodiamintetracetico	2 * N + 4 * O	5
8	DTPA ⁴⁻	Dietilenotriaminpentacetato	3 * N + 5 * O	5
6	BAPTA ⁴⁻		2 * N + 4 * O	5
6	NOTA ³⁻		3 * N + 3 * O	6
8	DOTA ⁴⁻		4 * N + 4 * O	8
4?	? ³⁻	Nicotianamin	N + 3 * O	3
6	EDDHA ⁴⁻		2 * N + 4 * O	3
6	EDDS ⁴⁻		2 * N + 4 * O	3

Tabela 5: Ácidos Aminopolicarboxílicos

2.4 Crown Eters

Dentação	Nome	Átomos Doadores	Quelação
4	12 - crown - 4	4 * O	4
5	15 - crown - 5	5 * O	5
6	18 - crown - 6	6 * O	6
6	dibenzo - 18 - crown - 6	6 * O	6
6	diaza - 18 - crown - 6	4 * O + 2 * N	6

Tabela 6: Crown Eters

2.5 Criptandos

Dentação	Nome	Átomos Doadores	Quelação
8	2.2.2-criptando	6 * O + 2 * N	9

Tabela 7: Criptandos

2.6 Organofosfinas

Grupo ch	Nome	info
Primárias PRH ₂		
Secundárias PR ₂ H		
Terciárias PR ₃		
PPh ₃	Trifenilfosfina	Ocupa muito espaço
PCy ₃	Triciclohexylfosfino	Ocupa muito espaço
Pet ₃	Trietilfosfina	
P(CH ₃) ₃	Trimetilfosfino	
P(CH ₂ O) ₃	Trimetilfosfito	
P(o-tol) ₃	Tris(o-tolil)fosfino	
PF ₃	trifluorofosforo	
Cíclicas PR ₂ H		

Tabela 8: Organo fosfinas por grupo

3 Esfera de Coordenação

Elemento central e seus ligandos diretamente ligados

4 Numero de Coordenação

Numero de ligações feitas pelo elemento central
Util para classificar a geometria de Compostos

4.1 Geometria

NC	Geometria	Info
2	Linear	
3	Trigonal-Plana	
4	Tetraédrica	Mais comum
4	Quadrangular-Plana	Metais d8
5	Bipiramide-Trigonal	
5	Piramide de Base Quadrada	Depende dos Ligantes
6	Octáedricos	Mais comum
6	Prisma Trigonal	
7	Bipiramides Pentagonais	Metais Grandes
7	Prismáticas Trigonal Monoapicada	Metais Grandes
8	Cubo	
9	Prisma Trigonal Triapicado	Ítrio, Latânio e Bloco f
10	Cubo Octaédrica	Iões do bloco f

Tabela 9: Geometrias por NC

5 Distorção de Jahn-Teller

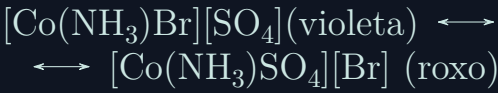
Spin	d1	d2	d3	d4	d5	D6	d7	d8	d9
Alto	Y	Y	N	Y	N	Y	Y	N	Y
Baixo	Y	Y	N	Y	Y	N	Y	N	Y

Tabela 10: Distorções de Jean-Teller

6 Isomeria

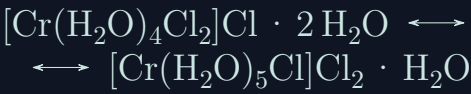
6.1 Ionização

Troca de um Ligandos Aniônicos de dentro e fora da esfera de coordenação



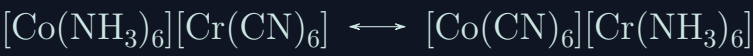
6.2 Hidratação

Troca de ligando e Água de dentro e fora da esfera de coordenação



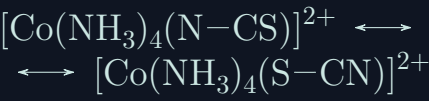
6.3 Coordenação

Troca de ligandos entre dois centros metálicos de um composto de coordenacao



6.4 Ligação

Complexos com ligandos ambientados, tem isômeros com as diversas combinações das diferentes formas de se ligarem



6.5 Polimerização

Complexos que tem a mesma formula porem peso molecular diferente



6.6 Geométrico

Posição geométrica dos ligandos gerando combinações distintas do mesmo complexo.

Detectado pela determinação estrutural de difração de raios X de monocristal, espectroscopia de infra vermelho (IR) por auxiliar.

Cis-Trans
Fac-Mer

6.7 Óptico

Quando a posição dos ligandos pode gerar um isômero espelhado

Levógero(Λ)-Destrógero(Δ)

7 Composto de Coordenação

Composto de elementos que inclui pelo menos um complexo de coordenação

IV | Estabilidade

Estudo Qualitativo

1 Teoria de Pearson (HS|AB)

Duros: Não maleáveis, Nuvem eletrônica não se deforma, fraca polarizabilidade

Macios: Maleáveis, Nuvem eletrônica facilmente deformável, Elevada polarizabilidade.

Propriedade	Duro	Mole
Raio Atômico/Iônico	Pequeno	Grande
Oxidação	Alto	Baixo ou Zero
Polarização	Baixa	Alta
HOMO	Baixo	Alto
LUMO	Alto	Baixo (> que HOMO da Base mole)
Afinidade	Lig iônica	Lig covalente

Tabela 11: Tendencias de Acidos/Bases Duros vs Moles

1.1 Hidrogênio (H)

	1-	0	1+
H	S	I	H

Tabela 12: Classificação do Hidrogênio por campo Hard-Soft

1.2 Metais Alcalinos e Alcalinos-terrosos (s)

	2	3	4	5	6	7
s1	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
0	H	H	H	H	H	H
1+	H	H	H	H	H	H
...	H	H	H	H	H	H
s2	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
0	H	H	H	H	H	H
1+	H	H	H	H	H	H
...	H	H	H	H	H	H

Tabela 13: Classificação dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos por campo Hard-Soft

1.3 Metais de Transição (d)

	d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
0		H	H	H	I	I	I	I	S	
1+		H	H	H	I	I	I	I	S	S
2+		H	H	H	I	I	I	I	I	I
3+	H	H	H	H	H	H	H		I	I
4+		H	H	H	H	H	H			
5+			H	H	H					
6+				H	H	H				
7+					H					
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
0			H	I	I	S	S	S		
1+									S	S
2+		H	H			I		S	S	S
3+	H	H	H	H			I			
4+		H	H	H	H	H	H	H		
5+			H	H	H	H	H			
6+				H	H	H	H			
7+					H	H				
8+						H				
6	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
0	H	H	I	I	I	I	S	S	S	
1+									S	S
2+		H				I		S	S	S
3+	H	H	H	H	H	H	I		S	
4+		H	H	H	H	H	H	S		
5+			H	H	H	H	H			
6+				H	H	H	H			
7+					H	H				
8+						H				

Tabela 14: Classificação de Metais de transição por campo Hard-Soft

1.4 Lantanídeos e Actinídeos (f)

	f1	f2	f3	f4	f5	f6	f7	f8	f9	f10	f11	f12	f13	f14
6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
0	H													
1+	H													
2+	H													
3+	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
...	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
7	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
0														
1+														
2+														
3+														
4+	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
...	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H

Tabela 15: Classificação dos Lantanídeos e Actinídeos como ácidos pelo campo Hard-Soft

1.5 Famílias III a VII (p)

	p1	p2	p3	p4	p5
2	B	C	N	O	F
0	S	S	I	H	H
-1		S	H	H	H
-2		S	H	H	H
-3			H	H	H
3	Al	Si	P	S	Cl
0	S	S	S	I	I
-1	S	S	S	H	I
-2	S	S	S	H	H
-3	S	S	S		H
4	Ga	Ge	As	Se	Br
0	S	S	S	S	S
-1	S	S	S		I
-2	S	S	S		
-3	S	S	S		S
5	In	Sn	Sb	Te	I
0	S	S	S	S	S
-1	S	S	S	S	S
-2				S	S
6	Tl	Pb	Bi	Po	At
0	S	S	S	S	S
-1	S	S	S	S	S
-2				S	S
7	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts
0	S	S	S	S	S
-1	S	S	S	S	S
-2					S

Tabela 16: Bases das familias III a VII campo Hard-Soft

	p1	p2	p3	p4	p5
2	B	C	N	O	F
0					
+1					
+2					
+3	H				
3	Al	Si	P	S	Cl
0	H	H	H	H	
+1	H	H	H	H	
+2	H	H	H	H	
+3	H	H	H	H	
4	Ga	Ge	As	Se	Br
0	H	H	H	H	
+1	H	H	H	H	
+2	H	H	H	H	
+3	H	H	H	H	
5	In	Sn	Sb	Te	I
0	I	H	H		
+1	H	H	H	H	
+2		I			
+3	H		I		
+4	H	H			
6	Tl	Pb	Bi	Po	At
0	S	I	I		
+1	S	I	I		
+2	S	I	I		
+3	S	S	I		

Tabela 17: Acidos das familias III a VI campo Hard-Soft

2 Lista de Ligandos

Apenas para listar, melhor seguir as tabelas anteriores

2.1 Ácidos

Classificação		
ch	Nome / Grupo	Atomo Doador
Hard - A - Duro		
H ₂ O	Aqua	O
HO ⁻	Hidroxo	O
R – O ⁻	Alcóxidos	O
F ⁻	Fluoro	F
Cl ⁻	Cloro	Cl
PO ₄ ³⁻	Fosfato	O
SO ₄ ²⁻	Sulfato	O
CO ₃ ²⁻	Carbonato	O
R – CO ₂ ⁻	Carboxilatos	O
ClO ₄ ⁻	Perclorato	O
NO ₃ ⁻	Nitrato	O
NH ₃	Amin	N
N ₂ – R ₄	Hidrazinos	N
In between		
py	Piridina	N
NO ₂ ⁻	Nitro	N
Soft - B - Mole		
S – R ₂	?	S
R – S ⁻	Tiolatos	S
P – R ₃	Fosfinos	P
P(CH ₂ O) ₃	Trimetilfosfito	P
As – R ₃	?	As
R–NC	?	?
H ⁻	Hidreto	H
I ⁻	Iodo	I
SCN ⁻	Tiocianato	S
CN ⁻	Ciano	C ou N
CO	Carbonil	C
C ₂ H ₄	Eteno	=
C ₆ H ₆	Benzeno	=

Tabela 18: Ácidos ligandos classificados por HSAB

2.2 Bases

Classificação		
ch	Nome / Grupo	Atomo Doador
Hard - A - Duro		
H ₂ O	Aqua	O
HO ⁻	Hidroxo	O
R – O ⁻	Alcóxidos	O
F ⁻	Fluoro	F
Cl ⁻	Cloro	Cl
PO ₄ ³⁻	Fosfato	O
SO ₄ ²⁻	Sulfato	O
CO ₃ ²⁻	Carbonato	O
R – CO ₂ ⁻	Carboxilatos	O
ClO ₄ ⁻	Perclorato	O
NO ₃ ⁻	Nitrato	O
NH ₃	Amin	N
N ₂ – R ₄	Hidrazinos	N
In between		
py	Piridina	N
NO ₂ ⁻	Nitro	N
Soft - B - Mole		
S – R ₂	?	S
R – S ⁻	Tiolatos	S
P – R ₃	Fosfinos	P
P(CH ₂ O) ₃	Trimetilfosfito	P
As – R ₃	?	As
R–NC	?	?
H ⁻	Hidreto	H
I ⁻	Iodo	I
SCN ⁻	Tiocianato	S
CN ⁻	Ciano	C ou N
CO	Carbonil	C
C ₂ H ₄	Eteno	=
C ₆ H ₆	Benzeno	=

Tabela 19: Bases ligandos classificados por HSAB

3 Serie Irving-Willians

Compara relativamente a contribuição que os metais de transição como elementos centrais trazem para a estabilidade do complexo, A comparação é feita com os metais no seu estado de oxidação 2+ De forma geral a estabilidade aumenta com o raio atômico

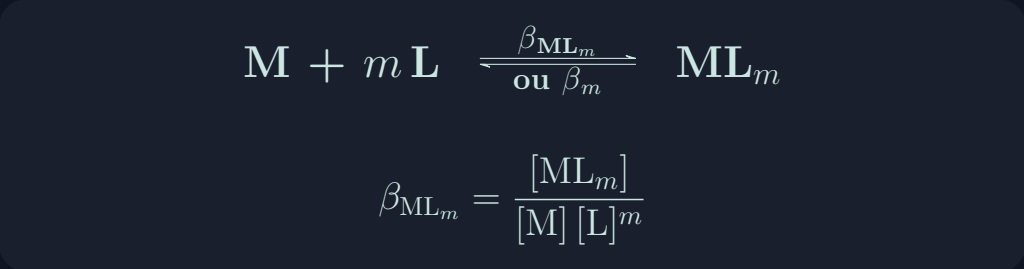
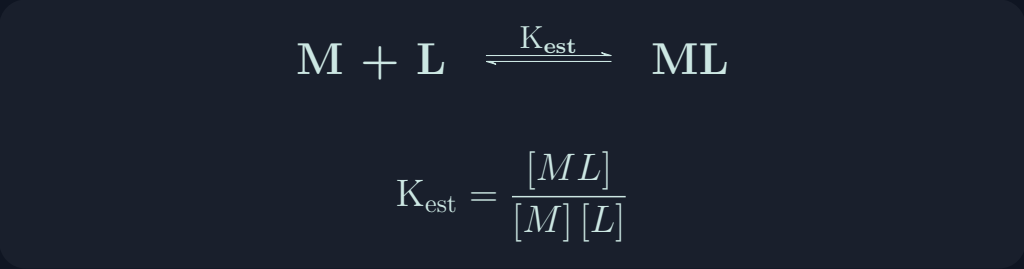
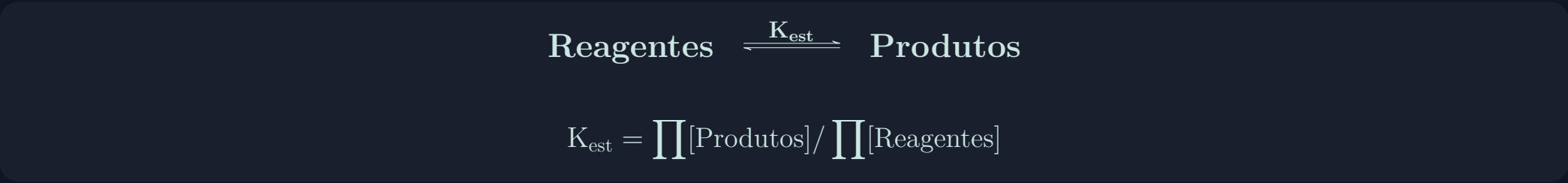
Ba	<	Sr	<	Ca	<	Mg	<	Mn	<	Fe	<	Co	<	Nu	<	Cu	>	Zn
----	---	----	---	----	---	----	---	----	---	----	---	----	---	----	---	----	---	----

4 Efeito de Quelação

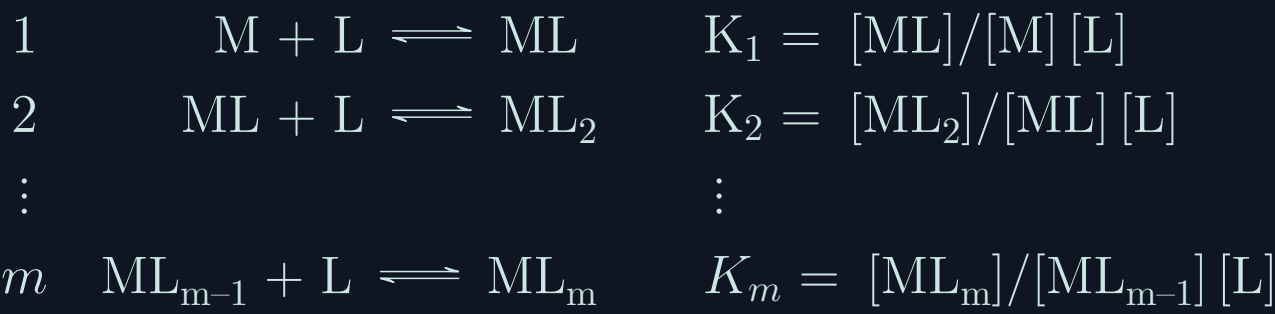
Complexos que apresentam anéis quelatos são mais estáveis que complexos similares que não possuem anéis, esse efeito é percebido pela maior variação entropica da reação de formação do complexo

Estudo Quantitativo

5 Equilíbrio de Complexos



6 Constantes de estabilidade parciais



6.1 Constante Global β_m

$$\beta_m = \prod_{n=1}^m K_n = \frac{[ML_m]}{[M][L]^m}$$

$$\log \beta_m = \sum_{n=1}^m \log K_n$$

Comparação de constantes de estabilidade: Validas para complexos com mesmo numero de coordenação

Balanços Globais

6.2 Concentração total $[M]_{\text{tot}}$

$$\begin{aligned} [M]_{\text{tot}} &= \sum_{n=0}^m [ML_n]; \quad [ML_i] = K_i [ML_{i-1}] [L] = \\ &= [M] [L]^i \prod_{n=1}^i K_n = [M] [L]^i \beta_i \implies \\ &\implies [M]_{\text{tot}} = [M] + [M] \sum_{i=1}^m \beta_i [L]^i \end{aligned}$$

6.3 Concentração total $[L]_{\text{tot}}$

$$\begin{aligned} [L]_{\text{tot}} &= [L] + \sum_{i=1}^m i [ML_i]; \quad [ML_i] = K_i [ML_{i-1}] [L] = \\ &= [M] [L]^i \prod_{n=1}^i K_n = [M] [L]^i \beta_i \implies \\ &\implies [L]_{\text{tot}} = [L] + [M] \sum_{i=1}^m i \beta_i [L]^i \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{[L]_{\text{tot}} - [L]}{[M]_{\text{tot}} - [M]} = \sum_{i=1}^m i = (m+1) m/2$$

7 Fração Específica α

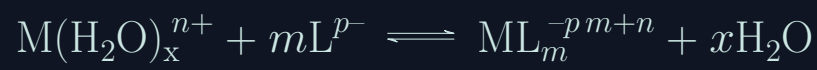
$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{[M]_{\text{tot}}} \quad \alpha_n = \beta_n [L]^n \alpha_0$$

8 Numero médio de Ligandos \bar{n}

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^m i \alpha_i = \sum_{i=1}^m \frac{i [ML_i]}{[M]_{\text{tot}}} = \frac{[L]_{\text{tot}} - [L]}{[M]_{\text{tot}}}$$

9 Experimentalmente

Em experimentos o meio utilizado é o aquoso assim as reações de formação das especies estudadas são de substituição onde aquo-complexos tem seus ligantes (H₂O) substituídos pelos ligantes desejados



9.1 Constantes de estabilidade experimentais

$$\beta_{ML_m} = \frac{[ML_m]}{[M] [L]} \quad \beta_{M(H_2O)_x} = \frac{[M(H_2O)_x]}{[M] [H_2O]^x} \quad K = \frac{[ML_m][H_2O]^x}{[M(H_2O)_x][L]^m} = \frac{\beta_{ML_m}}{\beta_{M(H_2O)_x}}$$

V | Teoria dos Orbitais Moleculares

1 Teoria do Enlace de Valência

2 Origens

2.1 Werner - Rever

Tenta descrever para parte dos elementos dois tipos de valência

Valência Primária Estado de Oxidação Valência Secundária Número de Coordenação

3 Teoria do Campo Cristalino

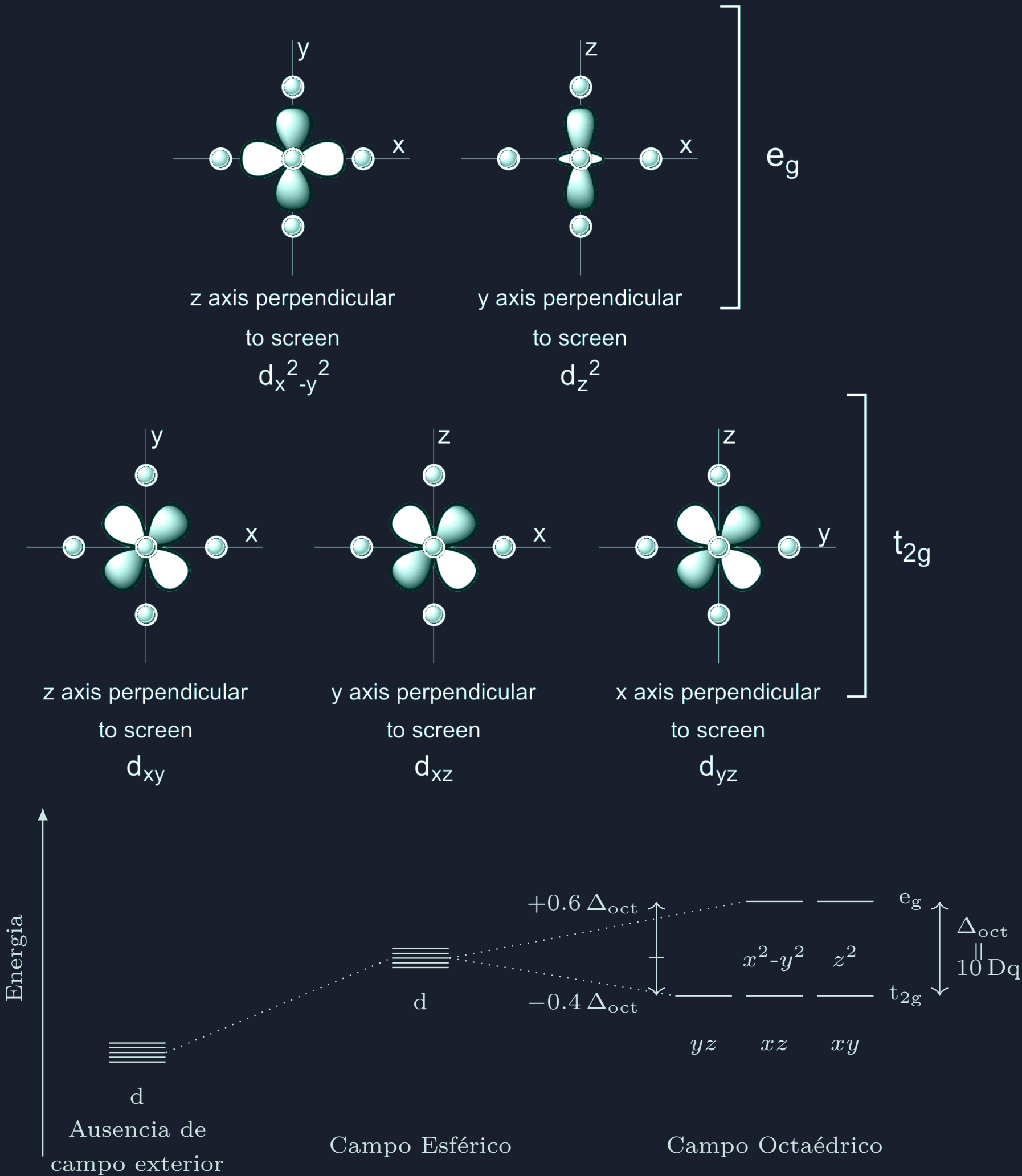
Estuda a repulsão de ligandos e os orbitais mais externos do átomo central, considerando os ligandos como cargas pontuais

3.1 Divisão energética dos orbitais

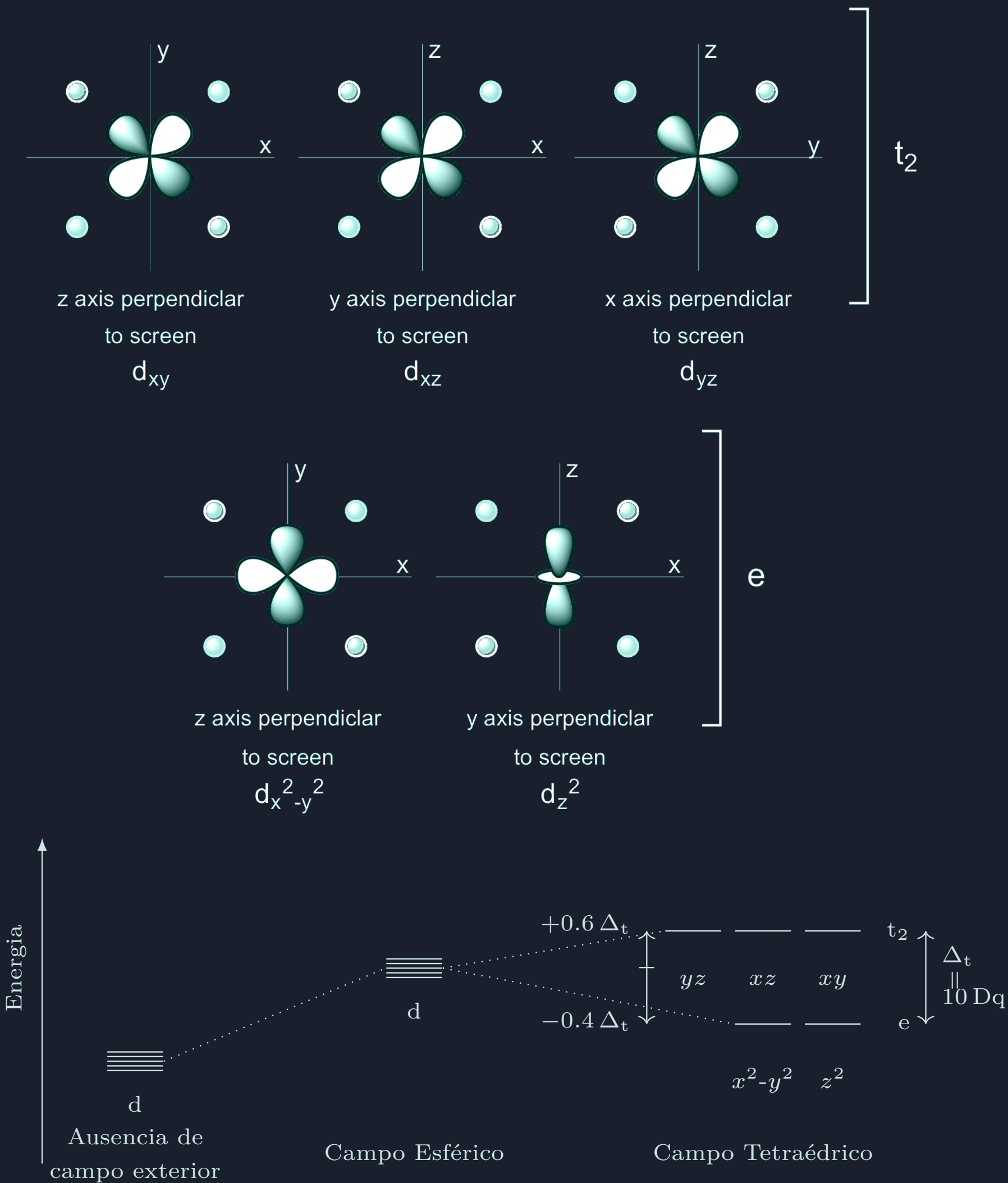
Na presença de ligandos os orbitais d do metal mais próximos do ligando se tornam **menos estáveis** enquanto os mais distantes se tornam **mais estaveis**, a energia necessária para um elétron orbitar em um orbital de menor estabilidade é maior

Nota: A energia do sistema deve permanecer constante

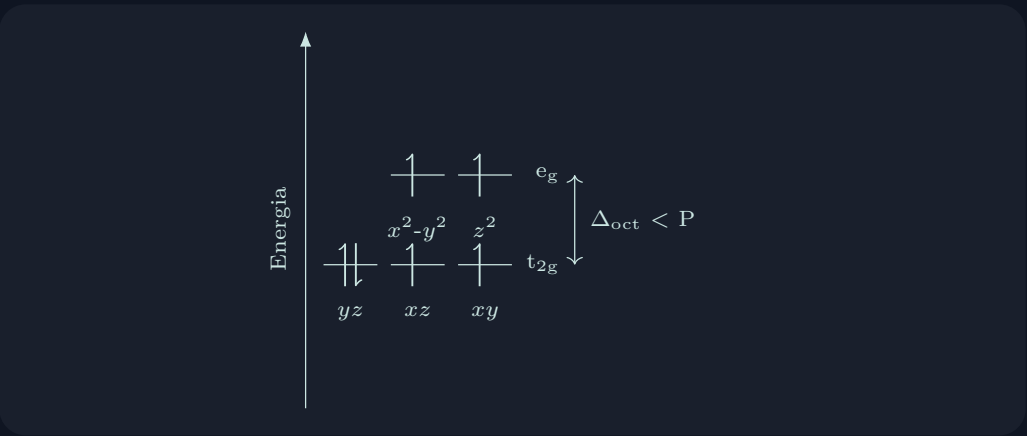
Complexo Octaédrico



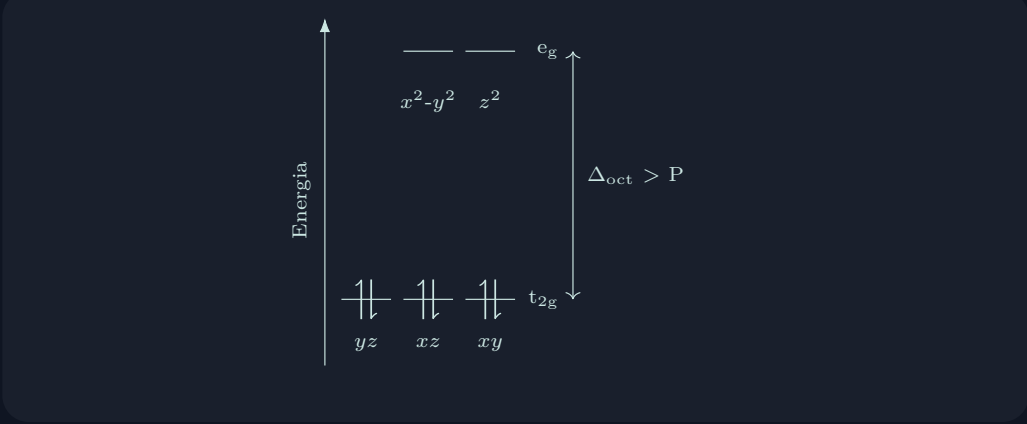
Complejo Tetraédrico



Campo fraco/Spin alto



Campo forte/Spin baixo



3.2 para/dia magnetismo

3.3 Fatores que influenciam

3.3.1 Natureza do ion Metálico

Diretamente proporconal:

- Estado de Oxidação
- Período da tabela dos elementos

Mn ²⁺	<	Ni ²⁺	<	Co ²⁺	<	Fe ²⁺	<	V ²⁺	<	Fe ³⁺	<	Cr ³⁺	<	V ³⁺	<	Co ³⁺
------------------	---	------------------	---	------------------	---	------------------	---	-----------------	---	------------------	---	------------------	---	-----------------	---	------------------

Tabela 20: Série Espectroquímica ou Série de Tsuchida dos Metais

3.3.2 Natureza do Ligando

I ⁻	<	Br ⁻	<	S ²⁻	<	SCN ⁻	≈	Cl ⁻	<	N ₃ ⁻	<	F ⁻	<	NCO ⁻	<	OH ⁻	<	ox ²⁻	<	H ₂ O	<	acac ⁻	<	NCS ⁻
NCS ⁻	<	CH ₃ CN	<	gly	<	py	<	NH ₃	≈	en	<	bpy	<	phen	≈	NO ₂ ⁻	<	PPh ₃	≈	PR ₃	<	CN ⁻	≈	CO

Tabela 21: Série Espectroquímica ou Série de Tsuchida dos Ligandos

3.4 Energia de Estabilização dos Campo de Ligandos EECL

$$EECL = (l * 0.4 - h * 0.6) \Delta_{oct} - n * P$$

- h : Elétrons no campo de maior energia
 - l : Elétrons no campo de menor energia
- n : Pares eletrônicos

Aplicações do Campo Cristalino

3.5 Espectro de Frequência de Absorção de Luz

4 Teoria do Campo Ligando

Aplicação de TOM em complexos, com foco nos orbitais d

