

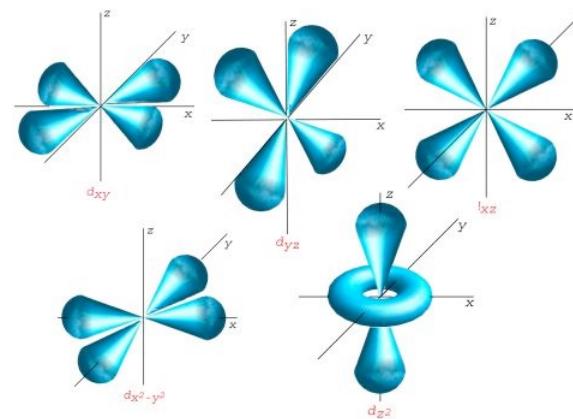
# *Química dos Metais de Transição QI1*

## Ligaçāo Química Teorias do Campo Cristalino e Campo Ligando

2020-2021



**Carlos Lodeiro Y Espiño**  
**cle@fct.unl.pt**  
LQA / MIEQB



# Ligaçāo em compostos de coordenação

- Existem duas teorias para explicar a ligação nos compostos de coordenação.

*-Teoria do Campo Cristalino e a Teoria do Campo Ligando.*

• A Teoria do campo cristalino é uma aproximação electrostática onde os ligandos são considerados como cargas negativas pontuais e estuda-se o efeito da repulsão entre essas cargas e as orbitais *d* dos iões metálicos. Não consegue explicar a Serie Espectroquímica

*-Explica muitas das propriedades físicas básicas dos complexos dos metais de transição mas não todas.*

• A Teoria do Campo Ligando é mais complexa que a Teoria do Campo cristalino, mas permite uma explicação mais completa das propriedades físicas observadas. Trata-se de uma aplicação da Teoria das orbitais moleculares, TOM, concentrando-se nas orbitais *d*.

• Permite perceber melhor as origens de  $\Delta_o$



## *Teorias Electrostáticas anteriores*

Base: Simples conhecimento das cargas, dimensões atómicas, polaridades e momentos dipolares das espécies intervenientes na espécie complexa.

- aplicações de equações simples da electrostática  
(*atração e repulsão Coulombica*).
- Configurações lineares, tetraédricas e octaédricas  
correspondem à mínima repulsão electrostática.  
(*Ligandos como cargas pontuais ou dipolos*).

*Boa previsão de energias de ligação*



## ***Limitações:***

- 1) Mais de um tipo de estrutura para o mesmo número de coordenação.
- 2) Estabilidade de complexos com ligandos não polares (CO).
- 3) Estabilidade, cor, magnetismo.



# Teoria da Ligação Química em Compostos de Coordenação

*Teorias Iniciais:*

Werner (postulados)



Alfred Werner  
(Nobel 1913)

- a) a maior parte dos elementos possuem dois tipos de valência:  
**primária e secundária**
- b) há tendência para satisfazer os dois tipos de valência.
- d) as valências secundárias são dirigidas no espaço e levam a configurações geométricas bem determinadas.

“Valência primária”

ESTADO DE OXIDAÇÃO

“Valência secundária”

NÚMERO DE COORDENAÇÃO

*As cores dos compostos de coordenação representavam um mistério para o Werner, isto foi esclarecido entre 1930 e 1960 com a descrição da estrutura electrónica baseada nas orbitais.*



# *Teoria do Campo Cristalino*

*Bethe (1929)*

*Schlapp e Penney (1932)*

*Van Vleck (1932)*



Philip Morrison  
(1910-2007)  
(Nobel Física 1976)

## *Noção básica*

Os cinco orbitais *d* têm igual energia num ião livre de acções exteriores no *estado gasoso (degenerados)* e não podem permanecer equivalentes na presença de um campo eléctrico com direcções privilegiadas, tal como existe nos sólidos.

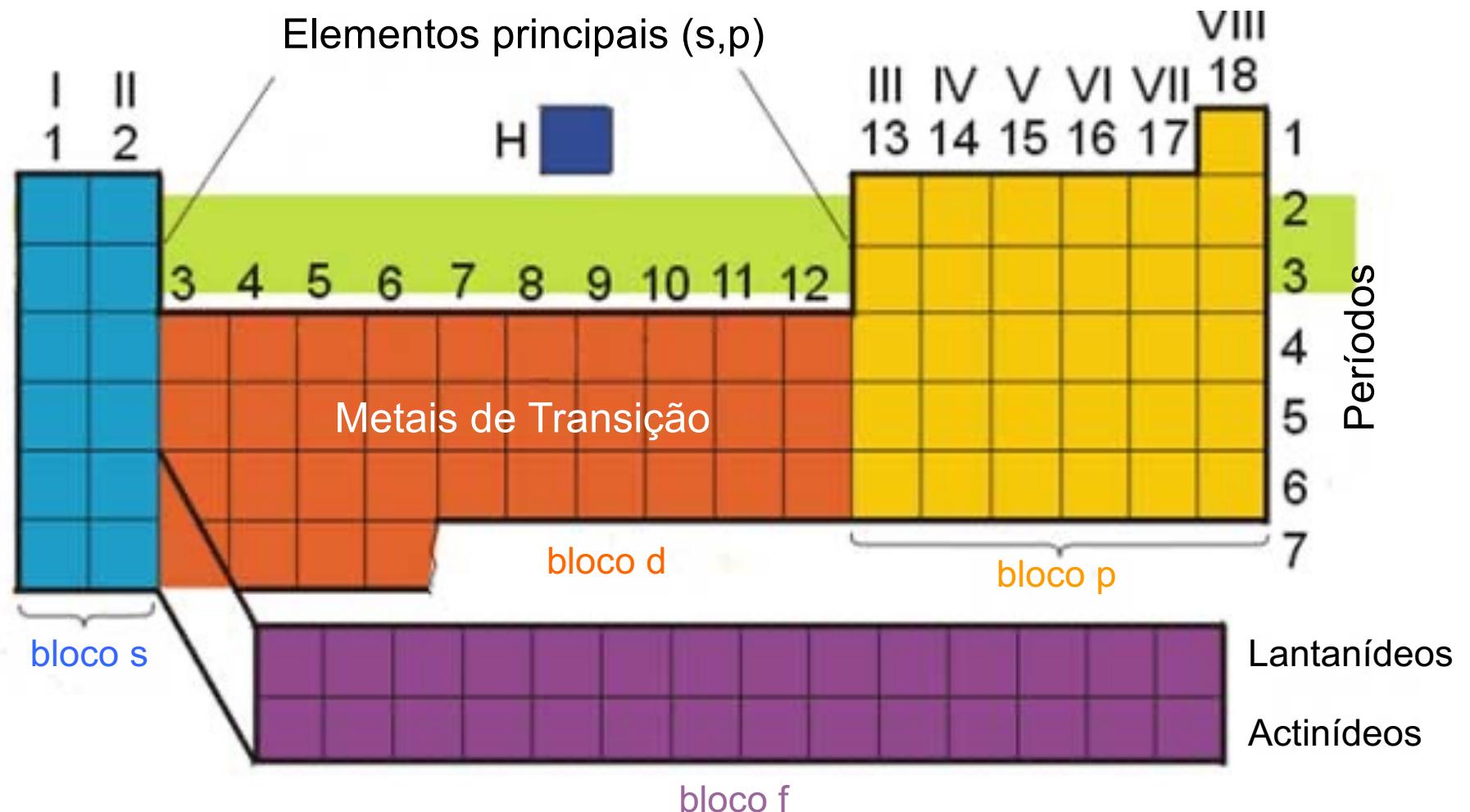


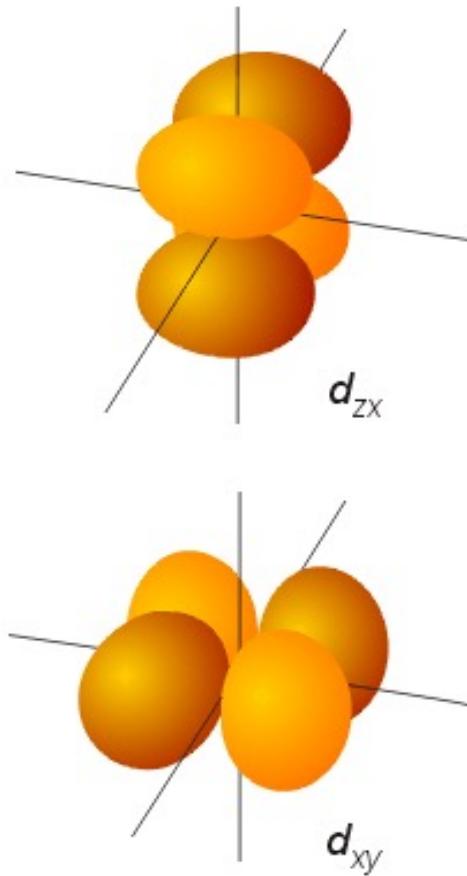
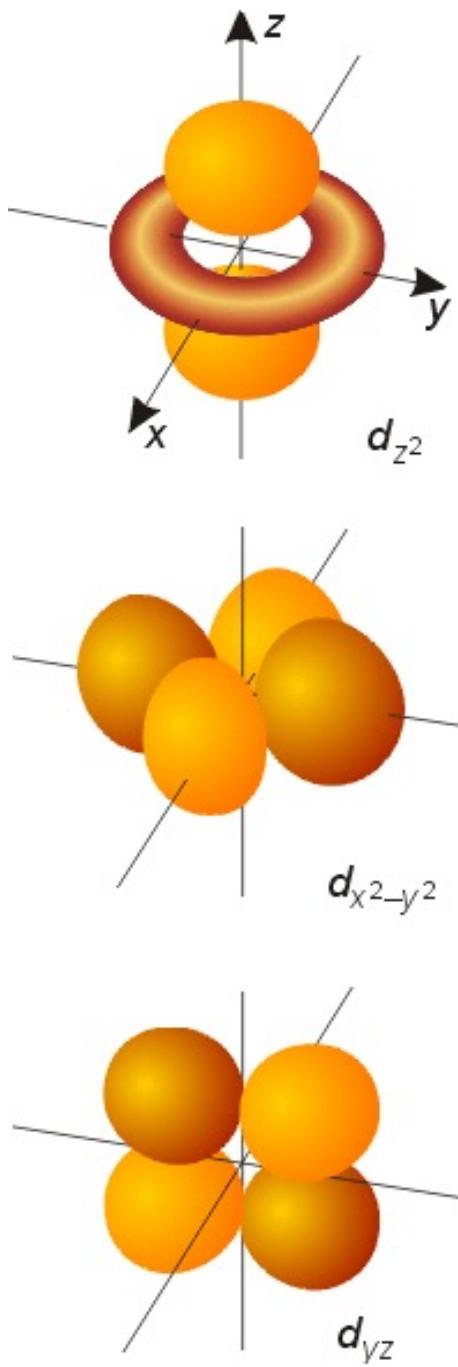
# TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

- Levantamento da degenerescência dos orbitais  $d$ 
  - ( $\Delta_O$ ,  $\Delta_T$ ,.....) energias na gama do “visível”
  - séries espectroquímicas
- Energia de estabilização de Campo de Ligando
- Campo fraco e Campo forte
  - Configurações de spin-alto e spin-baixo
  - Ordem de grandeza do  $\Delta$  e das energias de emparelhamento
  - Previsão do número de transições electrónicas



# Metais de Transição



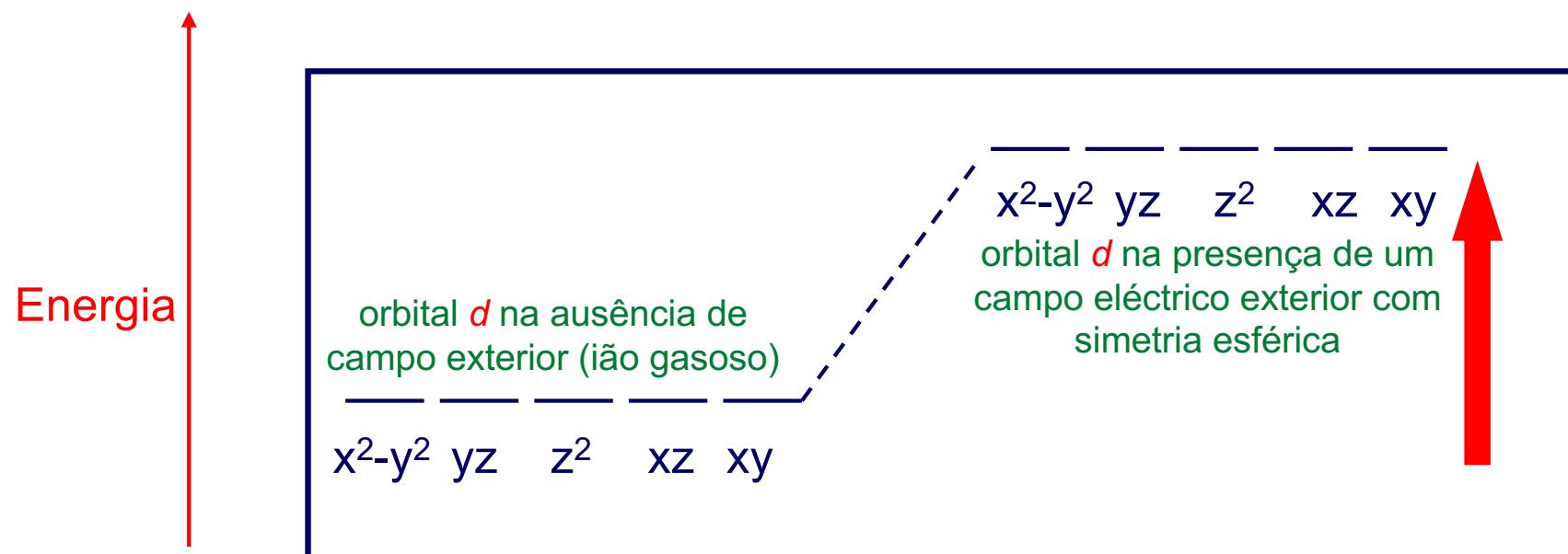


# Orbitais atómicos

## Orbitais d



Os electrões do elemento central situados em orbitais dirigidos para os ligandos devem sofrer mais fortemente a accção do campo eléctrico (*maior energia*).



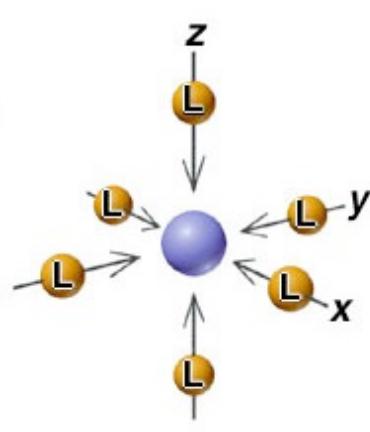
Consideremos agora que a aproximação de ligandos não cria uma esfera uniforme mas se concentra nos pontos de coordenação do ligando ao metal.



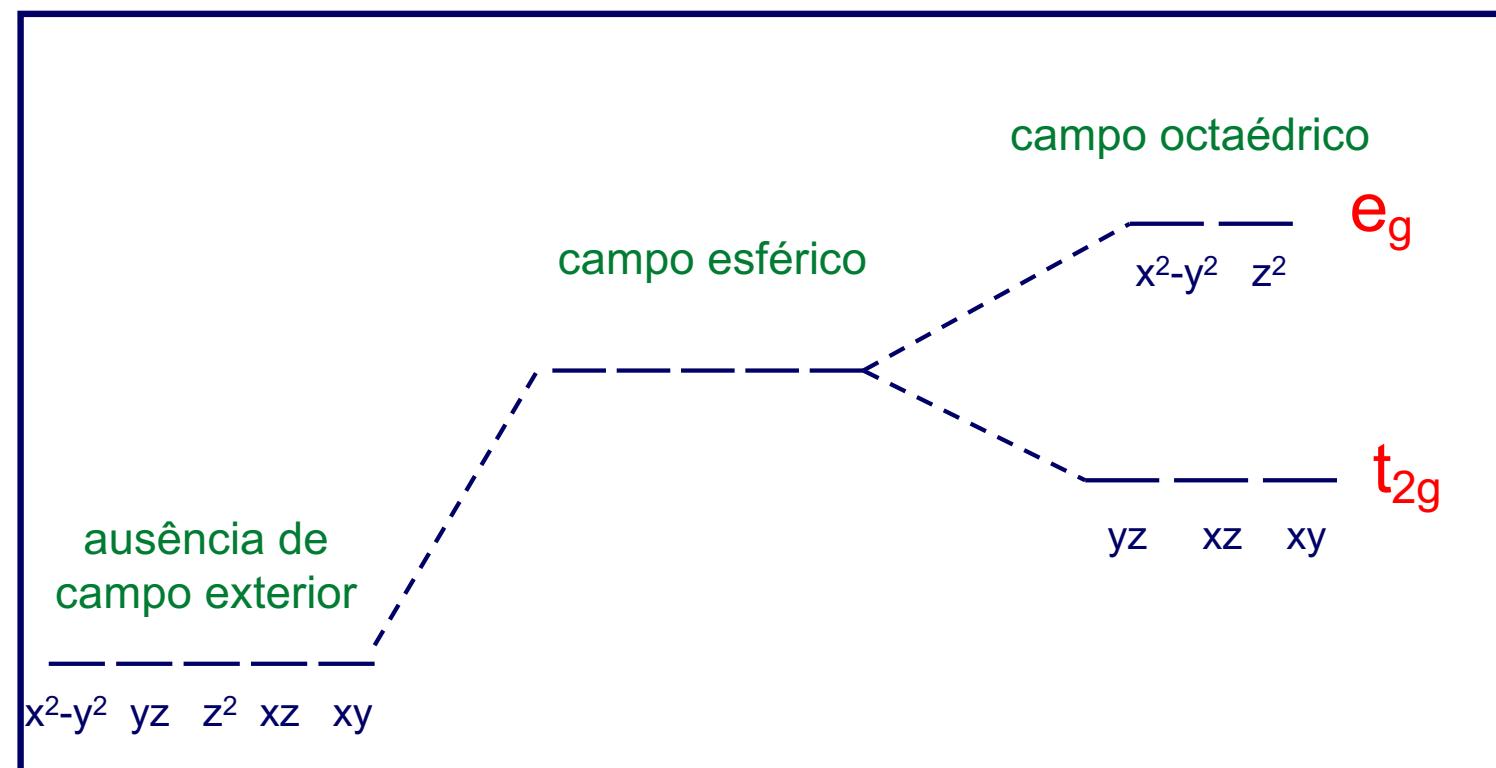
Sendo assim os orbitais do elemento central que estiverem dirigidos para os ligandos, aumentam de energia (menos estáveis), os restantes diminuem de energia (mais estáveis).

A energia total do sistema deve permanecer constante.

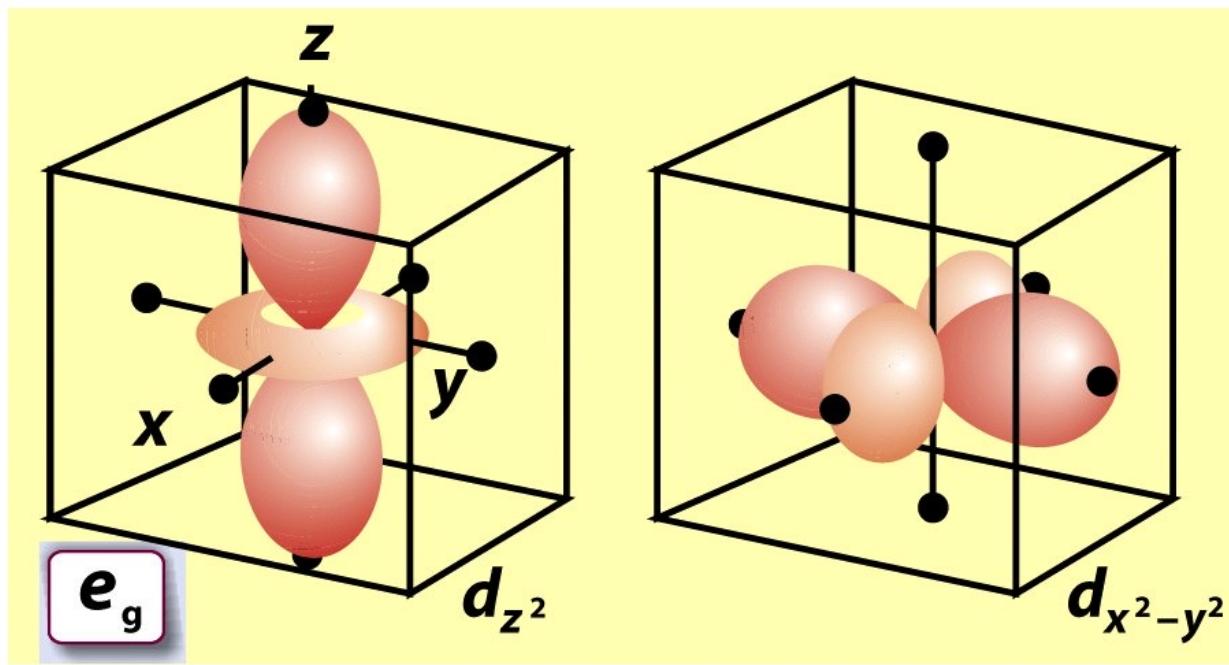
*Exemplo:*



octaédrica



**Na presença de um campo octaédrico, as orbitais d se desdobram em uma serie de menor energia, triplamente degenerada ( $t_{2g}$ ) e noutra serie de maior energia duplamente degenerada ( $e_g$ ) separados por uma energia igual a  $\Delta o$**



Orientação das 5 orbitais d em relação aos ligandos  
Num complexo octaédrico.  
Orbitais degeneradas  
 $e_g$  e  $t_{2g}$

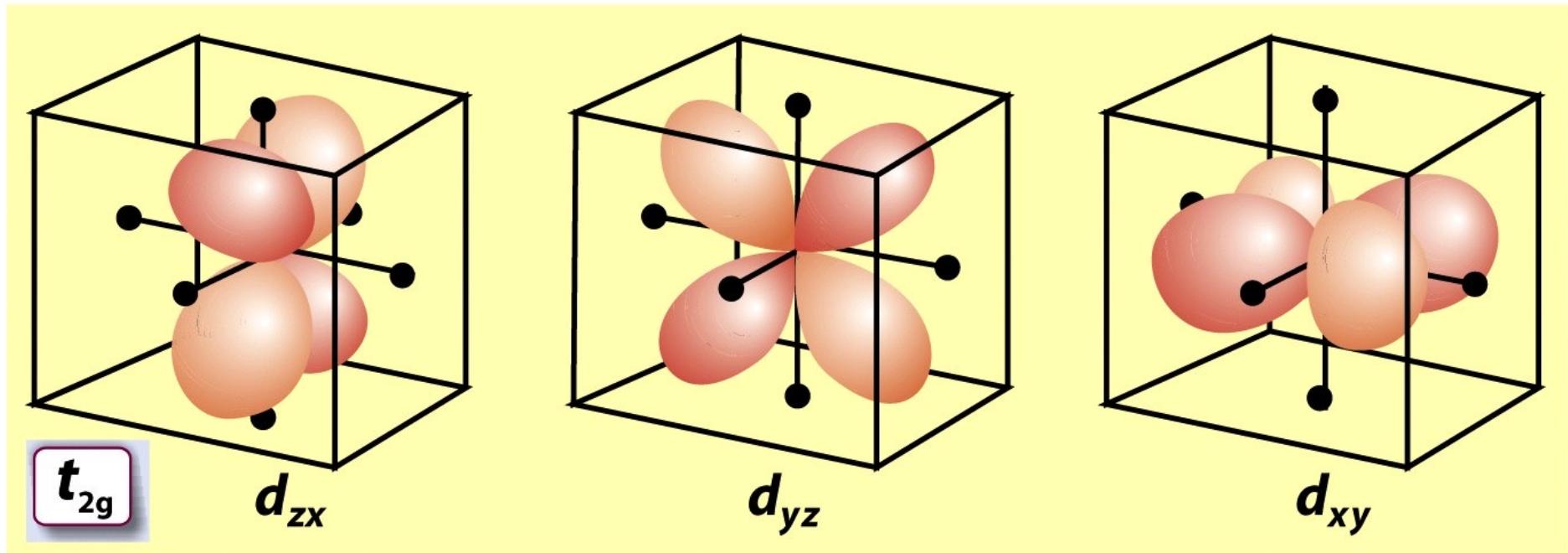
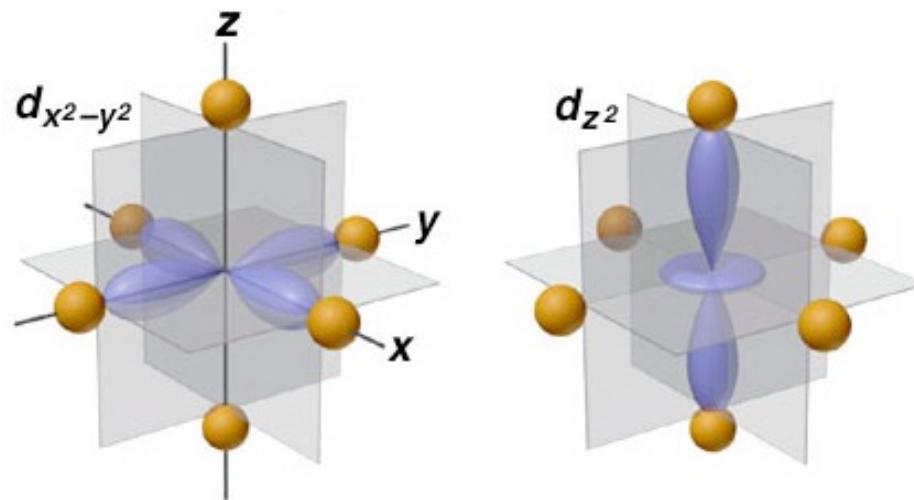


Figure 19-1

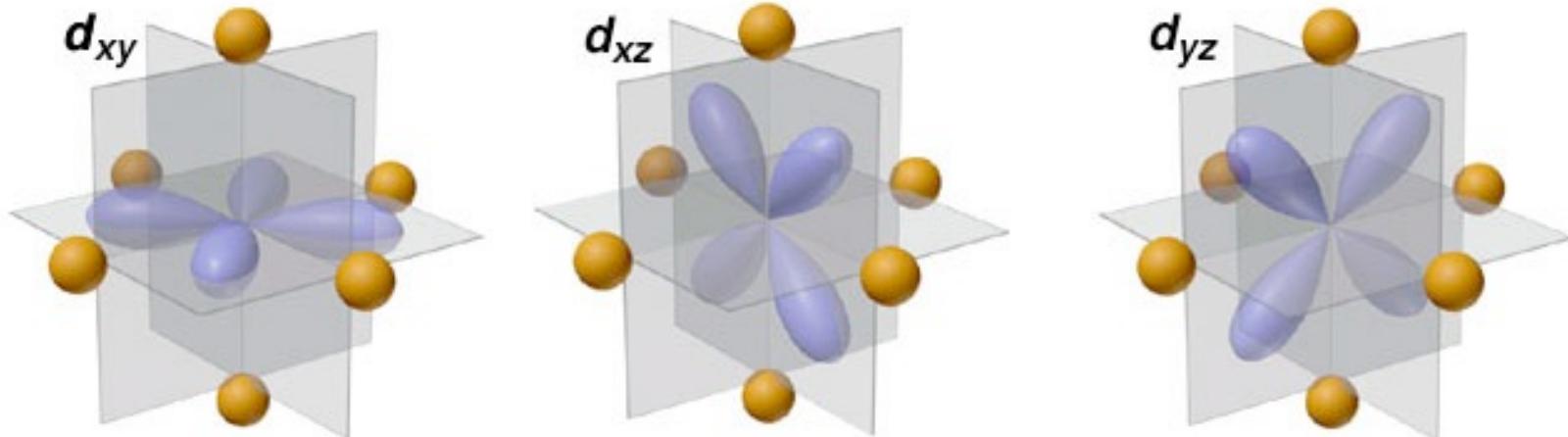
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



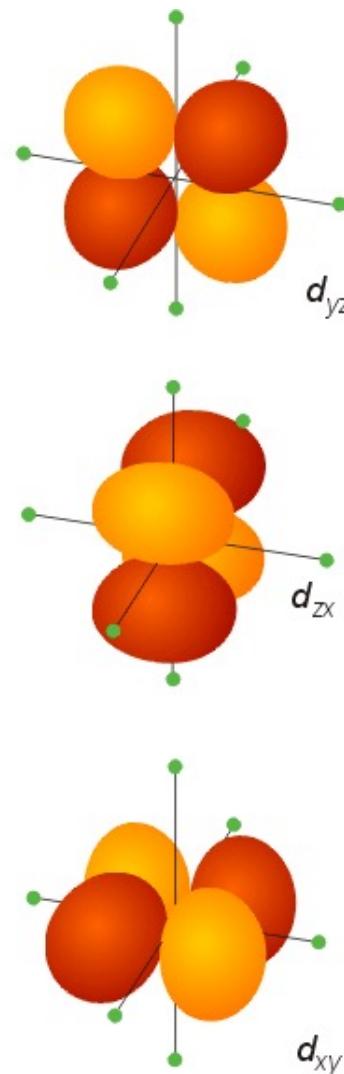
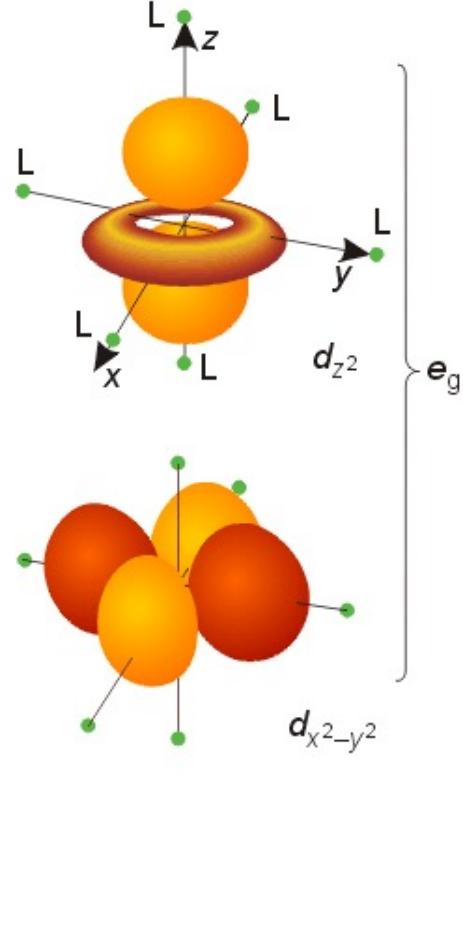


$x^2-y^2, z^2$       aumento de energia  $\rightarrow$  na direcção dos ligandos



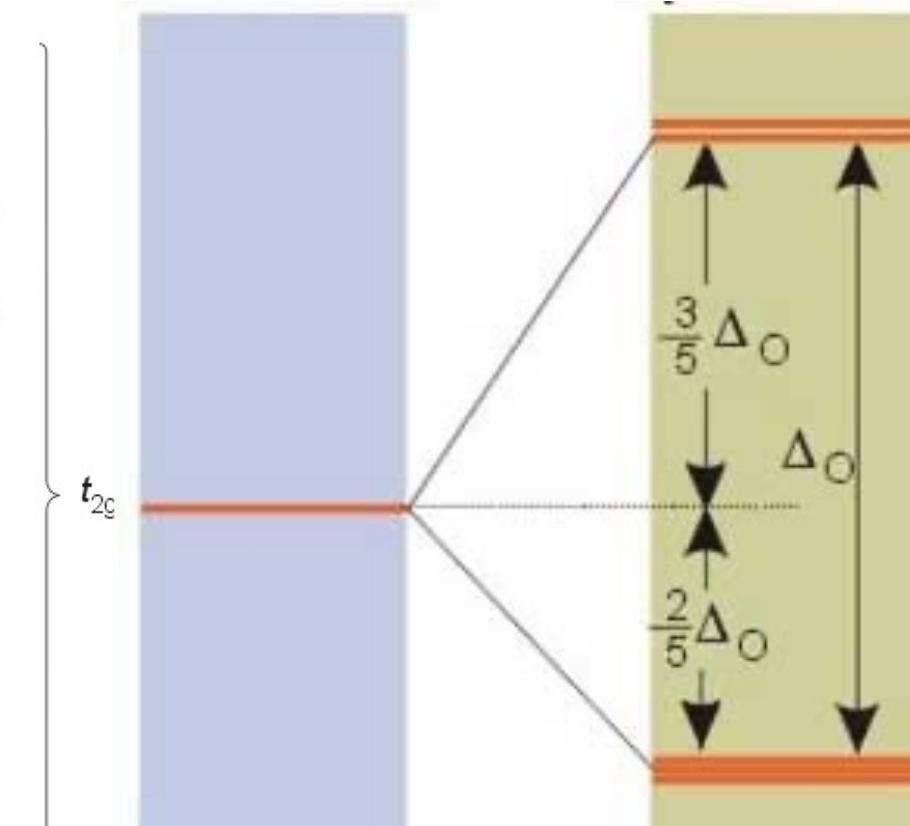
$xy, yz, xz$       diminuição de energia  $\rightarrow$  entre os ligandos





Campo esférico

Octaédrico -  $O_h$

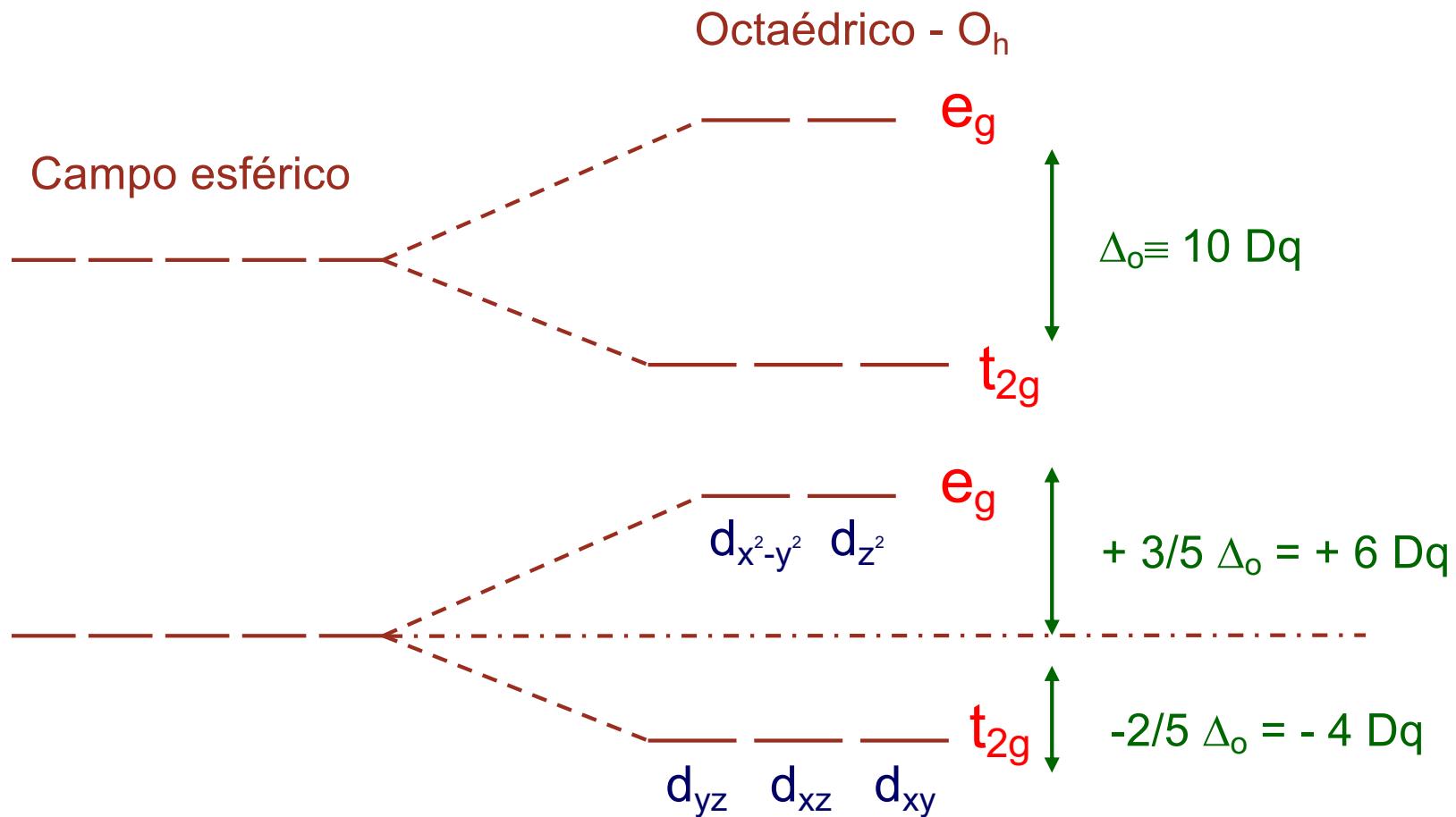


$e$  - duplamente degenerado  
 $t$  - triplamente degenerado

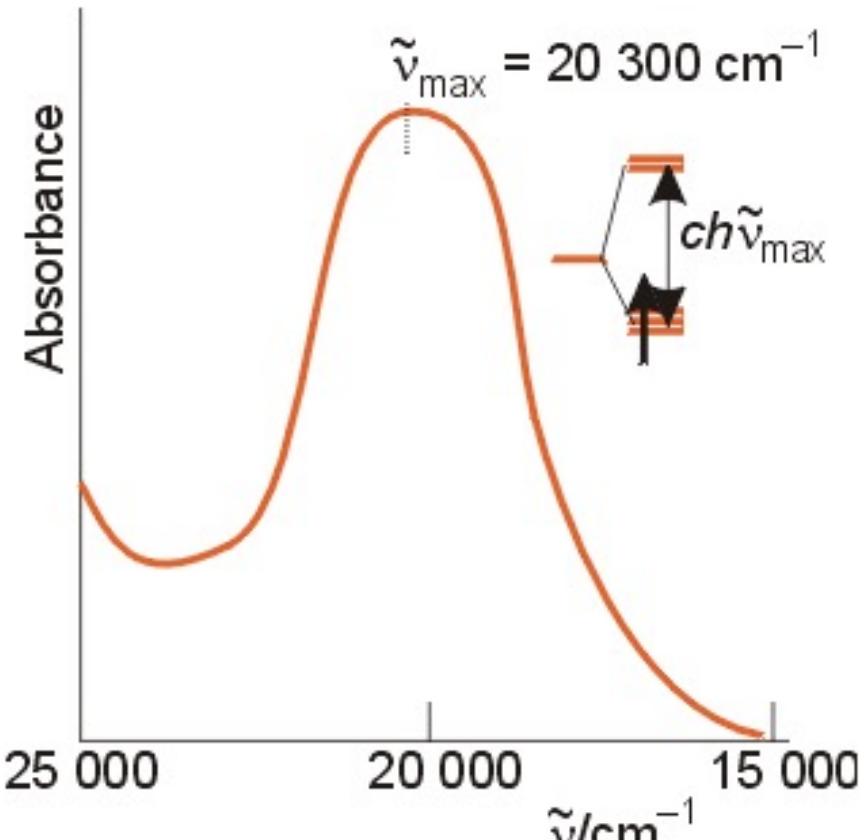


## Complexo Octaédrico

A diferença de energia entre os níveis  $e_g$  e  $t_{2g}$  é dado pelo parâmetro,  $\Delta_{\text{oct}}$ . O seu valor é 10 Dq.



A propriedade mais simples que pode ser interpretada através da Teoria do Campo Cristalino é o **Espectro de Absorção** dum complexo com um electrão d.



Espectro de Absorção do ião  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Na figura se mostra o espectro de Absorção do ião  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  com uma configuração  $d^1$ .

A Teoria do Campo Cristalino atribui o primeiro máximo de absorção a  $20300\ \text{cm}^{-1}$  à transição entre as orbitais  $t_{2g}$  e as  $e_g$ . Podemos identificar o valor de  $20300\ \text{cm}^{-1}$  com o valor de  $\Delta_0$ .

Para complexos com mais de um electrão é mais difícil obter valores de  $\Delta_0$ .

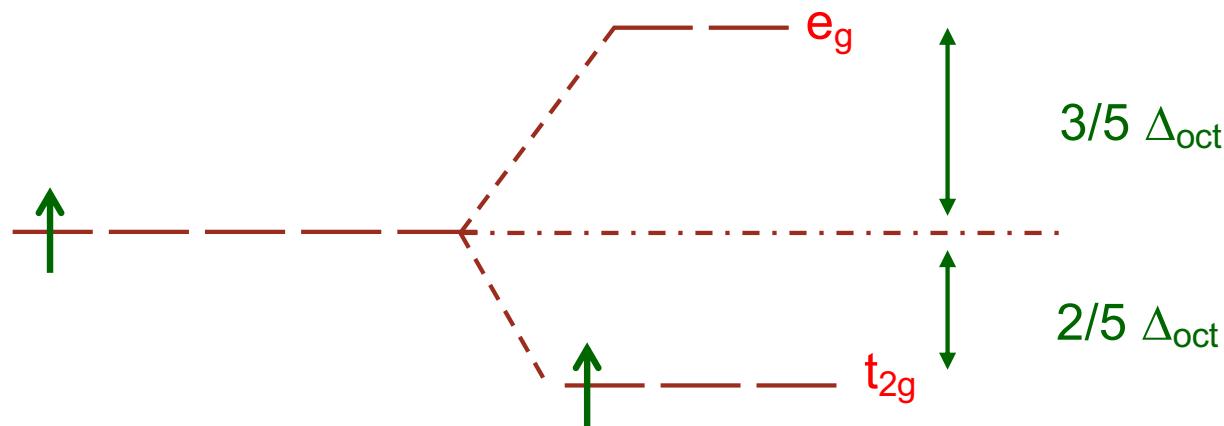
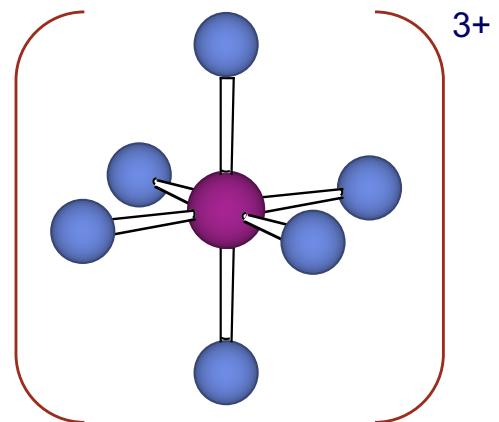


## EXEMPLOS:

- Configuração electrónica:  $d^1$

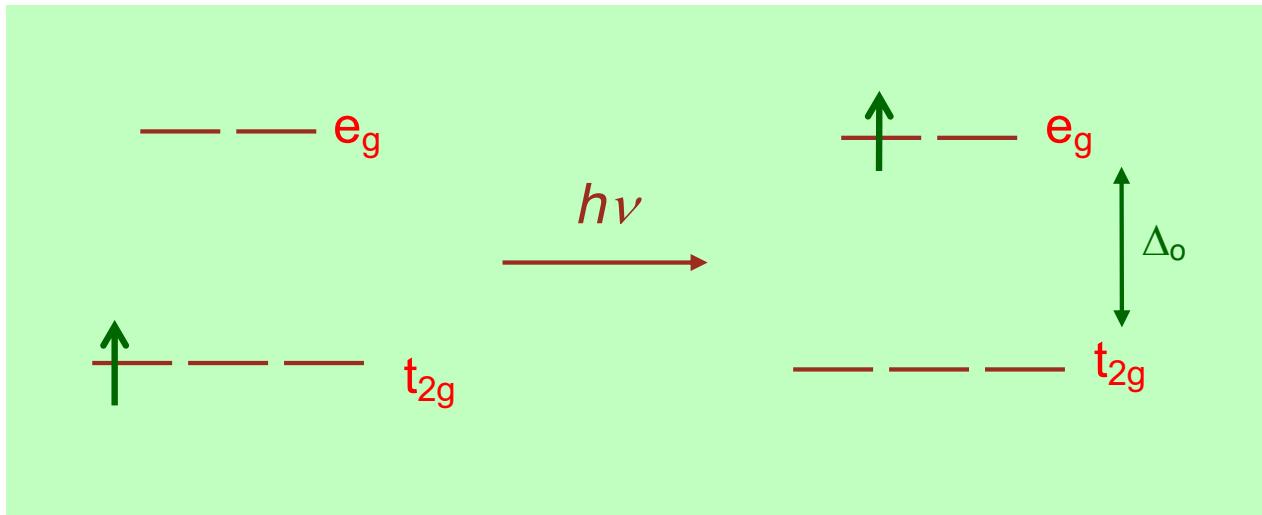


Cor violeta

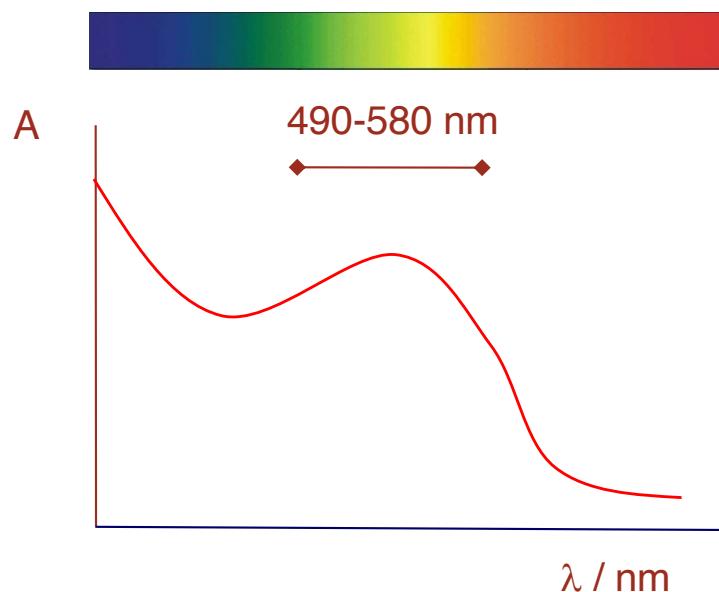


1 electrão  $\longrightarrow$   $t_{2g}$   
 $\text{EECL} = 1 \times (2/5) \Delta_{\text{oct}} = 20300 \text{ cm}^{-1}$





Espectro de absorção:  $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm} = 243 \text{ kJ mol}^{-1}$



$$1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm} \quad \lambda = 500 \text{ nm} = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}$$



A ocorrência de bandas de absorção na região do visível (radiação electromagnética) é devida à transformação da energia do fotão incidente em energia cinética/potencial dos electrões (em orbitais d).

A molécula, após absorver energia passa de um estado electrónico a outro.



# Zonas do Espectro de Visível



Zona	$m\mu$ Comp. Onda	Cor complementar
violeta	330 - 435	amarelo esverdeado
azul	435 - 480	amarelo
azul esverdeado	480 - 490	laranja
verde azulado	490 - 500	vermelho
verde	500 - 560	púrpura
verde amarelo	560 - 580	violeta
amarelo	580 – 595	azul
laranja	595 - 650	azul esverdeado
vermelho	650 - 780	verde azulado



O espectro de absorção constitui assim um critério experimental para avaliar a “**força**” do campo de vários ligandos sobre os diferentes elementos centrais.

À medida que a “**força**” aumenta, aumenta  $\Delta$ , e o comprimento de onda de absorção desloca-se para o lado do ultra-violeta. Como as substâncias apresentam cor complementar:

Complexos verdes  $\longrightarrow$  campo fraco

Complexos amarelos  $\longrightarrow$  campo forte  
e vermelhos



# Factores que afectam $\Delta_{\text{oct}}$

## 1. Estado de oxidação do ião metálico

Elevado estado de oxidação  $\Rightarrow \Delta_{\text{oct}}$  maior

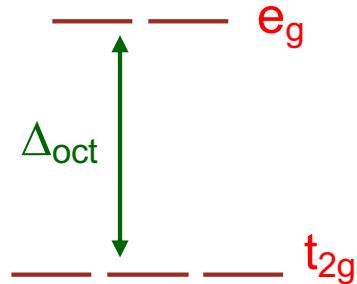


## 2. Natureza do ião metálico

Quanto maior o período a que pertence o metal, maior o valor de  $\Delta_{\text{oct}}$



### 3. Natureza do ligando



Campo fraco

Spin alto

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- \approx \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{ox}^{2-}$   
 $< \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{NH}_3 \approx \text{en} < \text{bpy}$   
 $< \text{phen} \approx \text{NO}_2^- < \text{PR}_3 < \text{CN}^- \approx \text{CO}$



Campo forte

Spin baixo

**Série Espectroquímica  
ou Série de Tsuchida**



	Ião	$\Delta_o$	Ião	$\Delta_o$
<b>d<sup>1</sup></b>			Ti <sup>3+</sup>	20 300
<b>d<sup>2</sup></b>			V <sup>3+</sup>	18 000
<b>d<sup>3</sup></b>	V <sup>2+</sup>	11 800	Cr <sup>3+</sup>	17 600
<b>d<sup>4</sup></b>	Cr <sup>2+</sup>	14 000	Mn <sup>3+</sup>	21 000
<b>d<sup>5</sup></b>	Mn <sup>2+</sup>	7 500	Fe <sup>3+</sup>	14 000
<b>d<sup>6</sup></b>	Fe <sup>2+</sup>	10 000	Co <sup>3+</sup>	17 000
<b>d<sup>7</sup></b>	Co <sup>2+</sup>	9 700	Ni <sup>3+</sup>	
<b>d<sup>8</sup></b>	Ni <sup>2+</sup>	8 600		
<b>d<sup>9</sup></b>	Cu <sup>2+</sup>	13 000		
<b>d<sup>10</sup></b>	Zn <sup>2+</sup>	0		

Valores para os complexos hexaaquo



**Table 19.1** Ligand-field splitting parameters  $\Delta_0$  of  $\text{ML}_6$  complexes\*

Ions	Ligands				
	$\text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	en	$\text{CN}^-$
$d^3$	$\text{Cr}^{3+}$	13 700	17 400	21 500	21 900
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	7500	8500		10 100
	$\text{Fe}^{3+}$	11 000	14 300		(35 000)
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$		10 400		(32 800)
	$\text{Co}^{3+}$		(20 700)	(22 900)	(34 800)
	$\text{Rh}^{3+}$	(20 400)	(27 000)	(34 000)	(45 500)
$d^8$	$\text{Ni}^{2+}$	7500	8500	10 800	11 500

\* Values are in  $\text{cm}^{-1}$ ; entries in parentheses are for low-spin complexes.

Source: H.B. Gray, *Electrons and chemical bonding*. Benjamin, Menlo Park (1965).

**Table 19-1***Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



A teoria do campo Cristalino, pode ser útil na explicação de certas alterações energéticas que se verificam nas reacções de formação de complexos de metais de transição e nos seus compostos.

Estas alterações resultam do preenchimento no elemento central de orbitais com electrões  $d$  de mais baixa energia, quando a degenerescência dos orbitais  $d$  é levantada pelo campo de ligandos.

### Energia de Estabilização de Campo de Ligandos - EECL

Ganho energético em relação ao valor médio de energia dos orbitais  $d$  num “campo esférico”, quando em presença de um campo de ligandos que levantam a degenerescência dos orbitais  $d$ .



A ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DE CAMPO DE LIGANDOS (EECL) pode ser estimada.

Se estes valores (excesso “anormal” de energia libertada) for subtraída aos valores experimentais, observa-se em geral uma boa concordância com os valores previstos teoricamente.

Este fenómeno verificado com as ENTALPIAS DE HIDRATAÇÃO é também observado na CONSTANTE DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS de Metais de Transição.



Entalpias de formação de metais hexa-aquo complexos de iões bivalentes de transição.

*Spin Alto*



## Em complexos com mais dum electrão d

O factor que vai determinar a ocupação do nível  $d$  é o valor relativo de  $\Delta_{\text{oct}}$  com a energia de emparelhamento electrónico (P).

$\Delta_{\text{oct}} > P$       vai para  $t_{2g}$

$\Delta_{\text{oct}} < P$       vai para  $e_g$

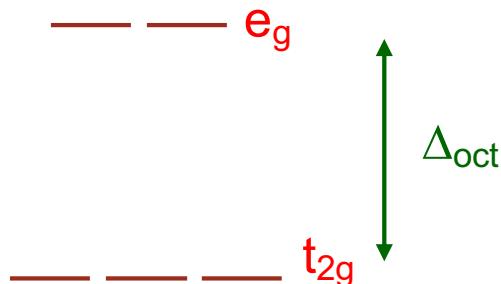
Se o acoplamento for o processo preferencial obtém-se  
“*COMPLEXOS DE SPIN BAIXO*”, caso contrário obtém-se  
“*COMPLEXOS DE SPIN ALTO*”.



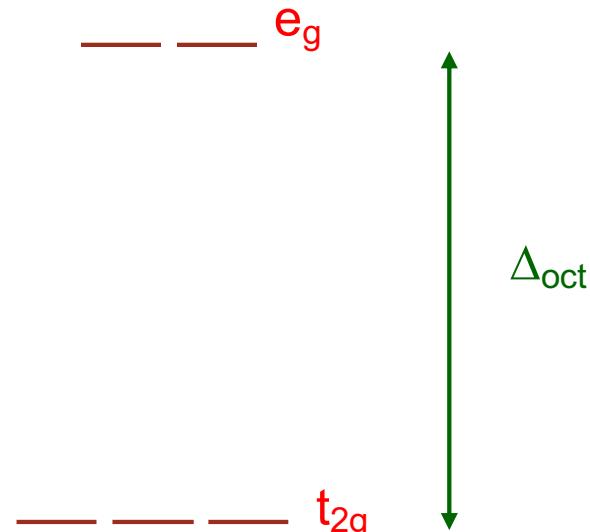
# Complexos de spin alto e spin baixo

Spin alto

$$\Delta_o = 10 Dq$$



Spin baixo



Δ pequeno

$$\Delta_{\text{oct}} < P$$

Os electrões ocupam as orbitais e<sub>g</sub> and t<sub>2g</sub> antes de emparelharem

Δ elevado

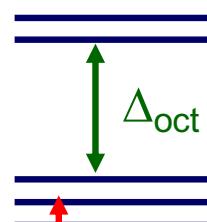
$$\Delta_{\text{oct}} > P$$

Os electrões emparelham nas orbitais t<sub>2g</sub> antes de ocuparem as e<sub>g</sub>

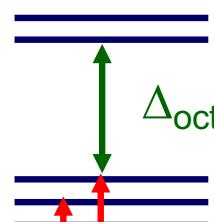


Para complexos **OCTAÉDRICOS** os grupos de orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  estão separados pela diferença  $\Delta_{oct}$ .

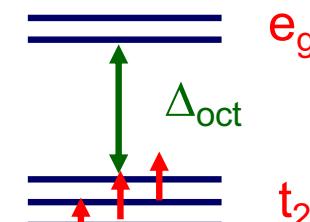
Há tendência para preencher os orbitais de mais baixa energia ( $t_{2g}$ ) obedecendo à regra de Hund.



$d^1$



$d^2$

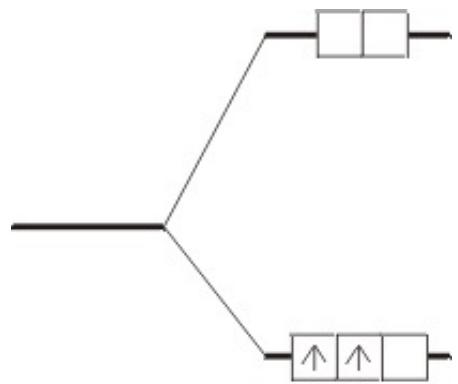


$d^3$

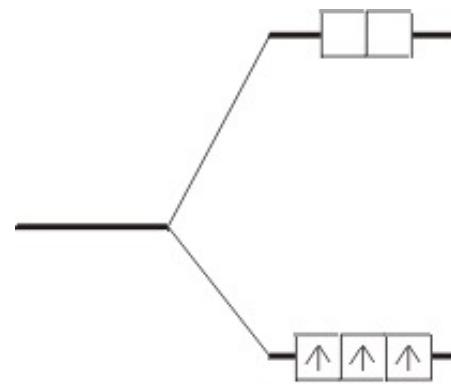


Para onde vai o 4º electrão? ( $t_{2g}$  ou  $e_g$ ?)

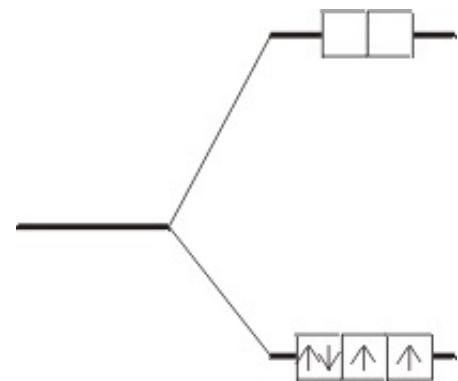




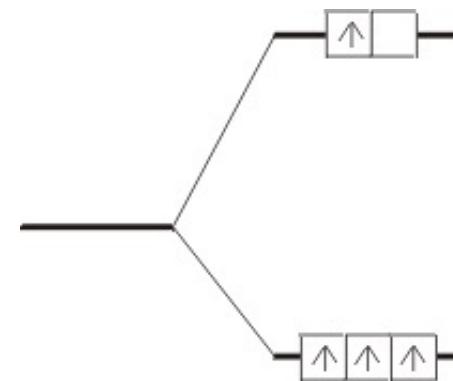
**42**  $d^2$



**43**  $d^3$



**44** Strong-field  $d^4$



**45** Weak-field  $d^4$

A partir do 4º electrão aparecem os compostos de spin baixo e spin alto



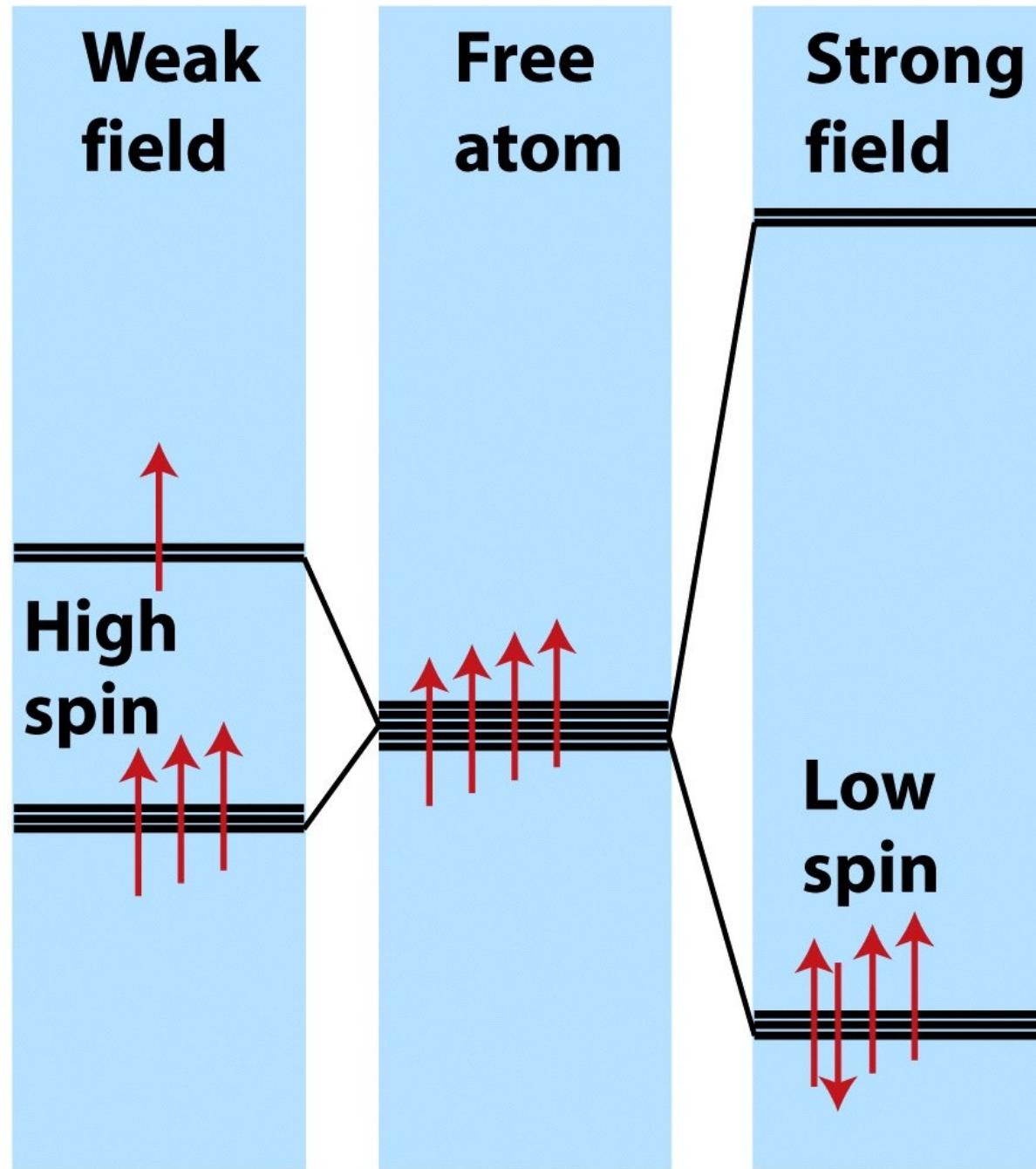
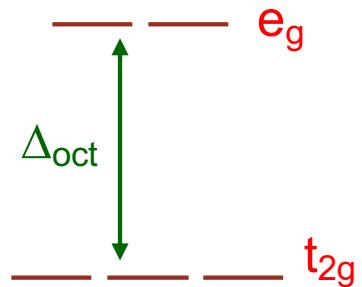


Figure 19-4

*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

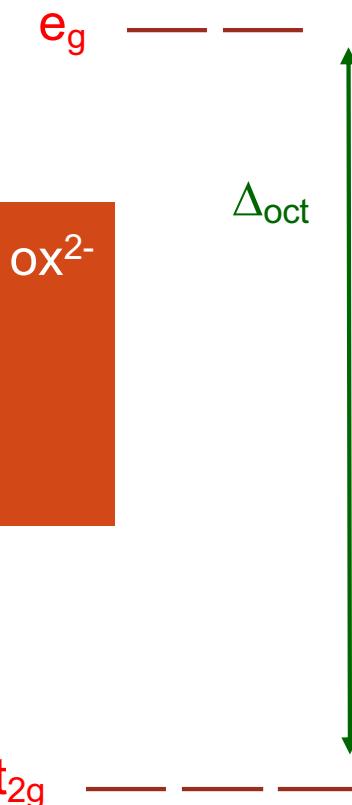




Campo fraco

Spin alto

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- \approx Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < ox^{2-}$   
 $< H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 \approx en < bpy$   
 $< phen \approx NO_2^- < PR_3 < CN^- \approx CO$



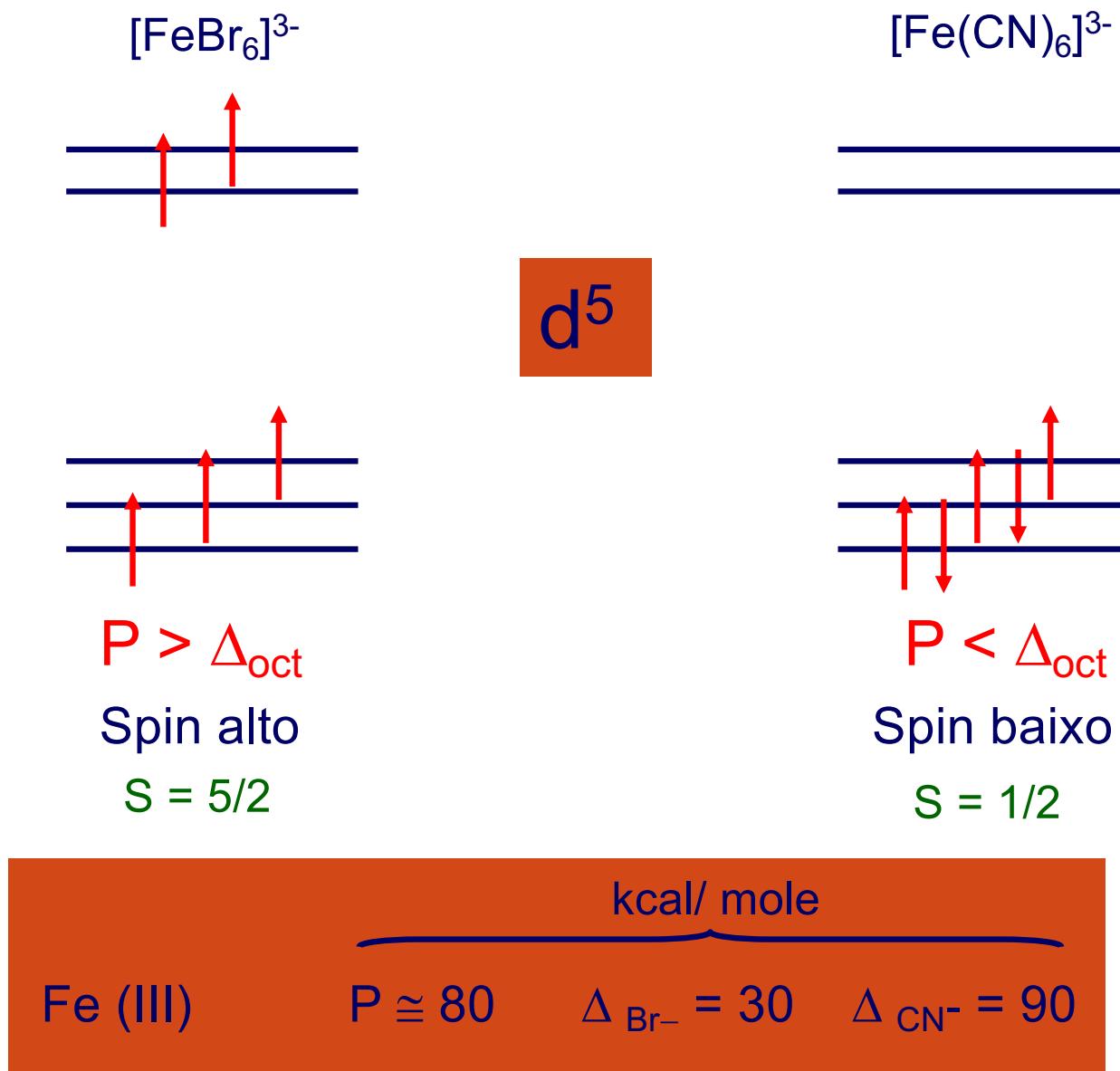
Campo forte

Spin baixo

## Série Espectroquímica ou Série de Tsuchida

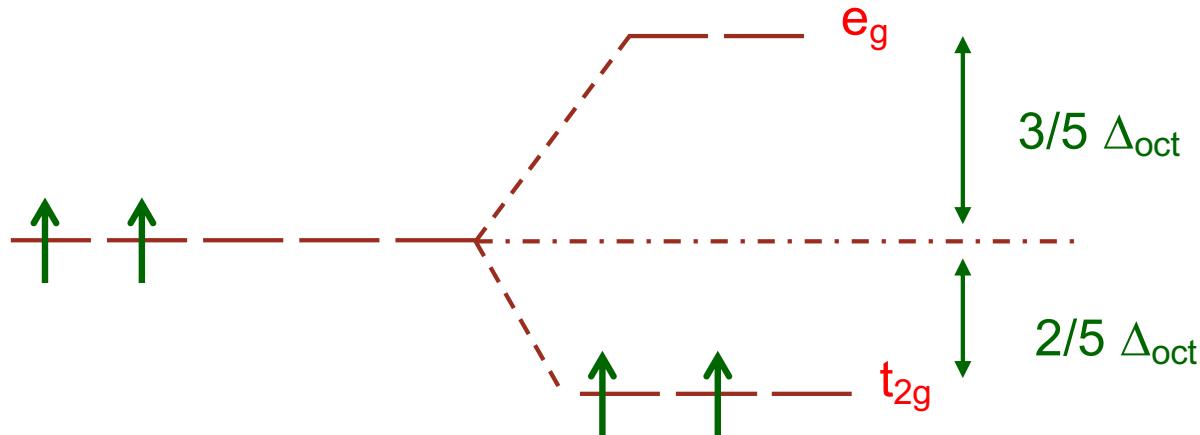


## Exemplo



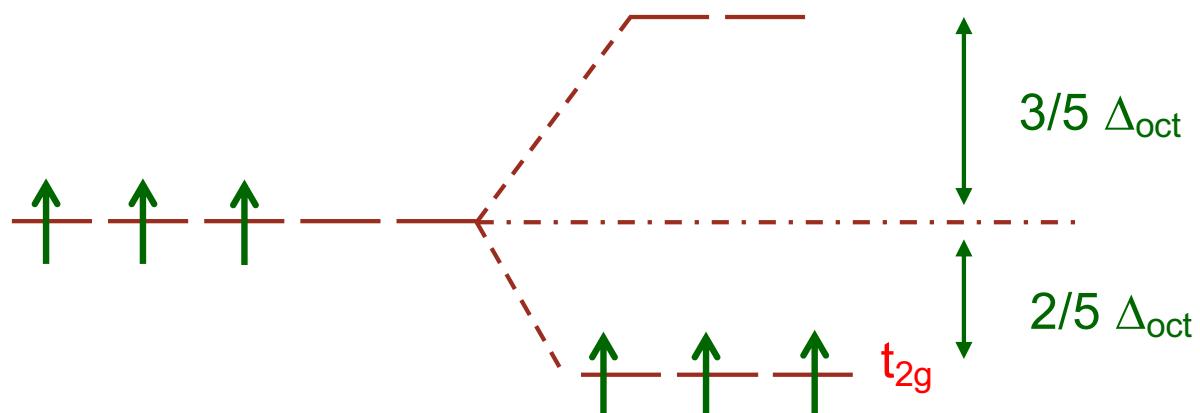
## ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DE CAMPO DE LIGANDOS (EECL)

- Configuração electrónica:  $d^2$



$$\begin{aligned}\text{EECL} &= 2 \times (2/5 \Delta_{\text{oct}}) \\ &= 4/5 \Delta_{\text{oct}}\end{aligned}$$

- Configuração electrónica:  $d^3$

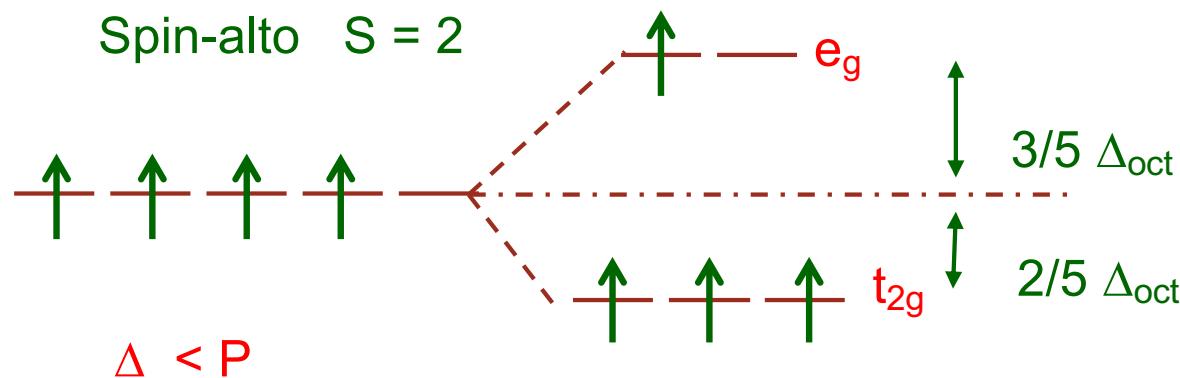


$$\begin{aligned}\text{EECL} &= 3 \times (2/5 \Delta_{\text{oct}}) \\ &= 6/5 \Delta_{\text{oct}}\end{aligned}$$

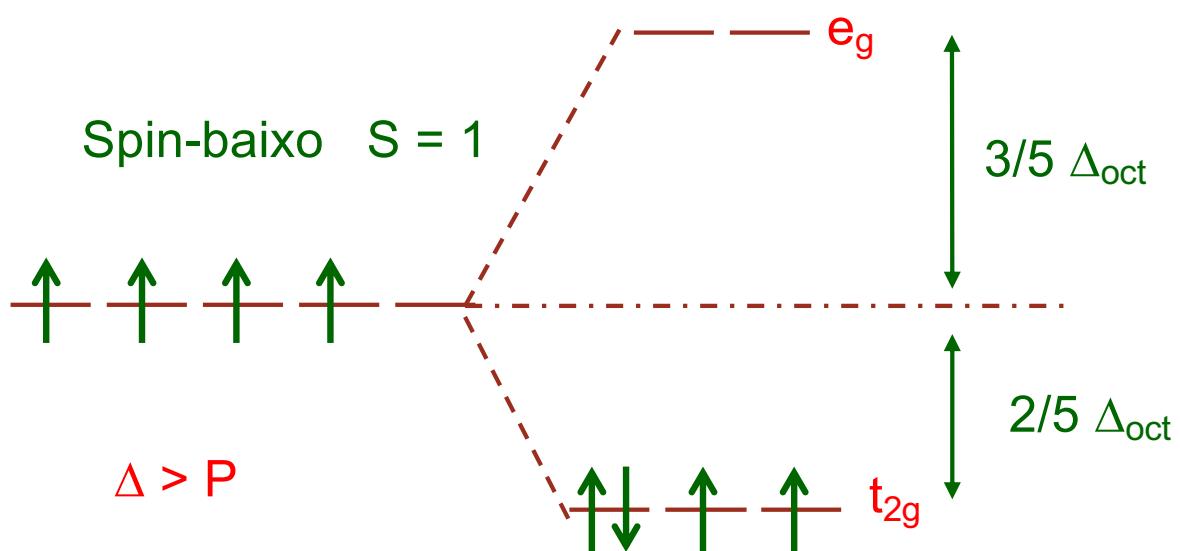


# ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DE CAMPO DE LIGANDOS (EECL)

- Configuração electrónica:  $d^4$  → duas configurações possíveis



$$\begin{aligned} \text{EECL} &= \\ &= 3 \times (2/5 \Delta_{\text{oct}}) - 1 \times (+3/5 \Delta_{\text{oct}}) \\ &= 3/5 \Delta_{\text{oct}} \end{aligned}$$



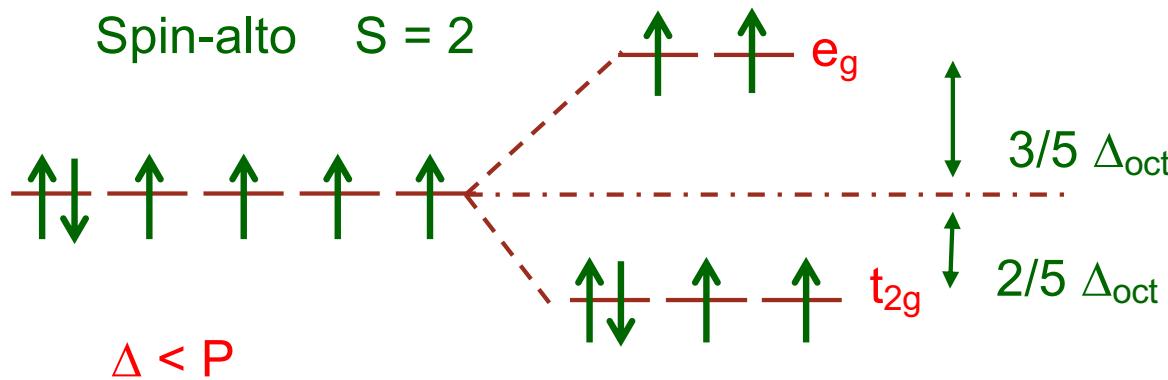
$$\begin{aligned} \text{EECL} &= 4 \times (2/5 \Delta_{\text{oct}}) - P \\ &= 8/5 \Delta_{\text{oct}} - P \end{aligned}$$

$P$  é a energia necessária para emparelhar 2 electrões

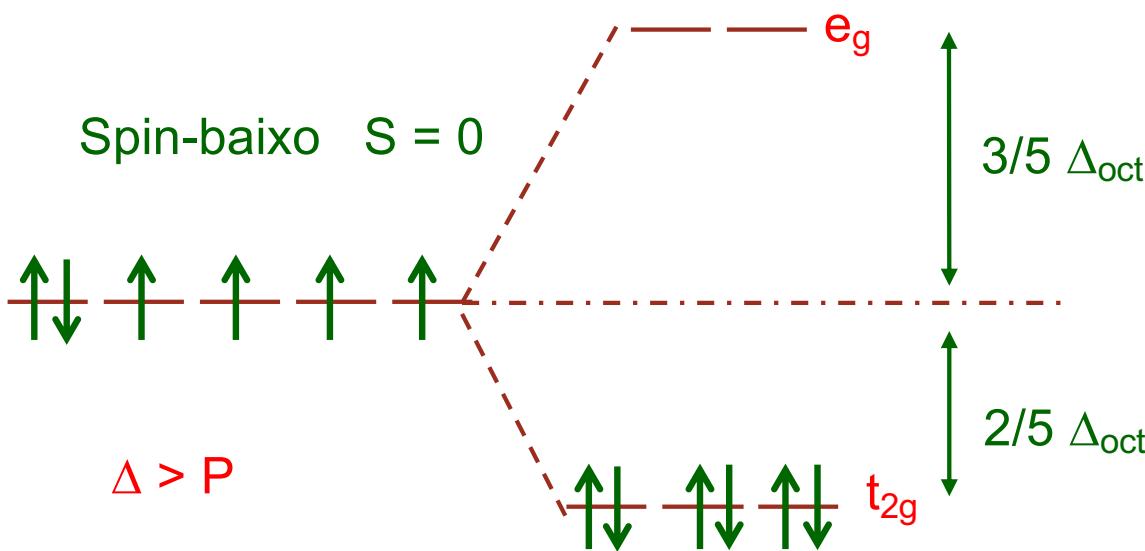


# ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DE CAMPO DE LIGANDOS (EECL)

- Configuração electrónica:  $d^6 \rightarrow \text{Mn}^+, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$



$$\begin{aligned}\text{EECL} &= \\ &4 \times (2/5 \Delta_{\text{oct}}) - 2 \times 3/5 \Delta_{\text{oct}} \\ &= 2/5 \Delta_{\text{oct}} - P\end{aligned}$$



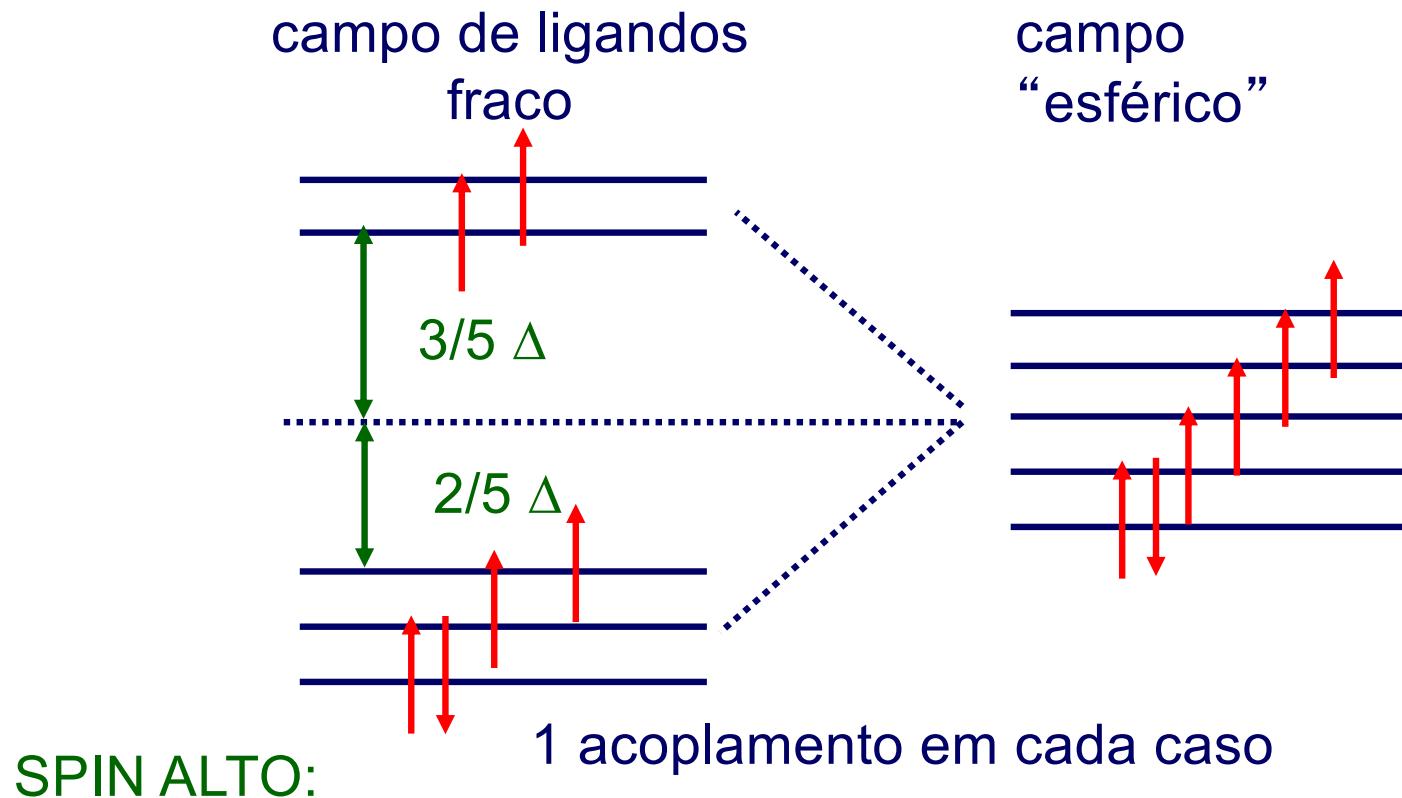
$$\begin{aligned}\text{EECL} &= \\ &6 \times (2/5 \Delta_{\text{oct}}) - 2P \\ &= 12/5 \Delta_{\text{oct}} - 2P\end{aligned}$$



## ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DE CAMPO DE LIGANDOS (EECL)

$P > \Delta_{\text{oct}}$

$\text{Fe}^{2+} (\text{d}^6)$



$$\text{EECL} = 4 \times (2/5 \Delta_o) - 2 \times 3/5 \Delta_o - (1-1) P = 2/5 \Delta_o$$

Nota: é muitas vezes útil expressar a EECL em unidades de  $\Delta_o/5$



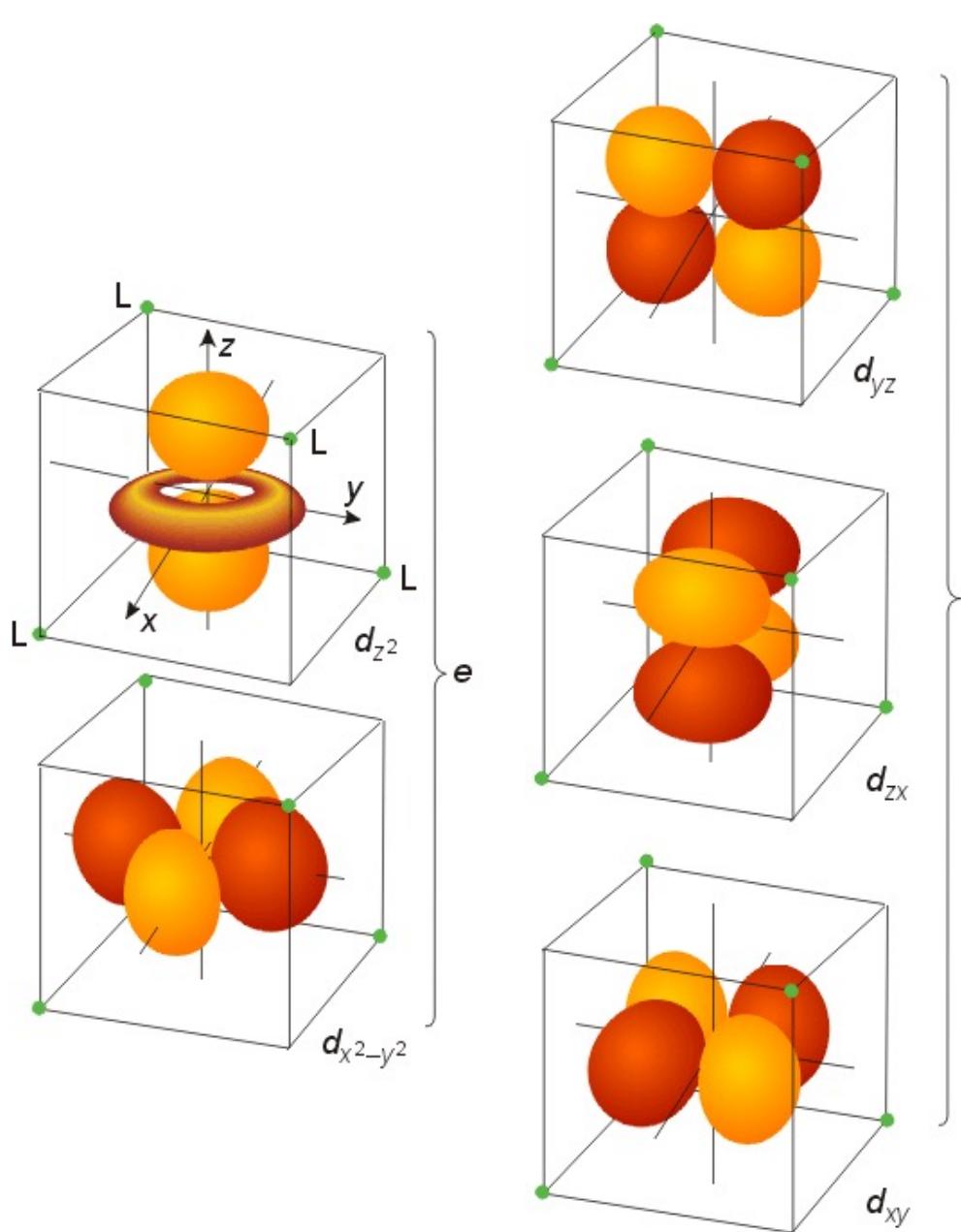
# Valores de EECL (campo forte e fraco) OCTAÉDRICO

nº de electrões	ião	campo fraco			campo forte			forte-fraco
		$t_{2g}$	$e_g$	EECL	$t_{2g}$	$e_g$	EECL	
0	Ca	0	0	0	0	0	0	0
1	Sc	1	0	$2/5\Delta$	1	0	$2/5\Delta$	0
2	Ti	2	0	$4/5\Delta$	2	0	$4/5\Delta$	0
3	V	3	0	$6/5\Delta$	3	0	$6/5\Delta$	0
4	Cr	3	1	$3/5\Delta$	4	0	$8/5\Delta-P$	$\Delta-P$
5	Mn	3	2	0	5	0	$10/5\Delta-2P$	$2(\Delta-P)$
6	Fe	4	2	$2/5\Delta-P$	6	0	$12/5\Delta-2P$	$2(\Delta-P)$
7	Co	5	2	$4/5\Delta-2P$	6	1	$9/5\Delta-P$	$\Delta-P$
8	Ni	6	2	$6/5\Delta-3P$	6	2	$6/5\Delta-3P$	0
9	Cu	6	3	$3/5\Delta-3P$	6	3	$-3/5\Delta-3P$	0
10	Zn	6	4	0	6	4	0	0

↓  
iões divalentes



# Compostos Tetraédricos

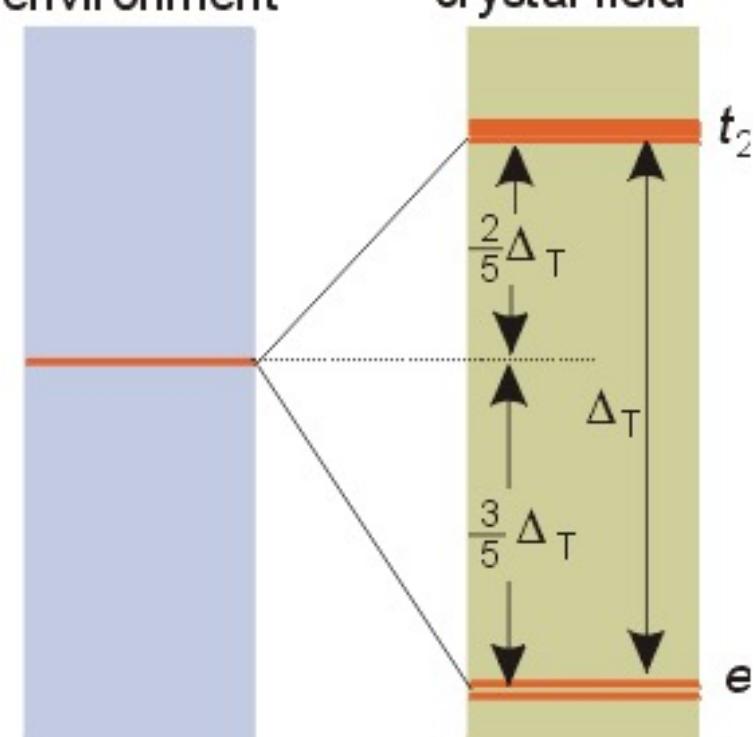


$$\Delta_{\text{Tet}} \ll \Delta_{\text{Oct}} \quad (\Delta_{\text{Tet}} = 4/9 \Delta_{\text{Oct}})$$

Campo esférico

Spherical environment

Tetraédrico - T



# Spherical environment

# Tetrahedral crystal field

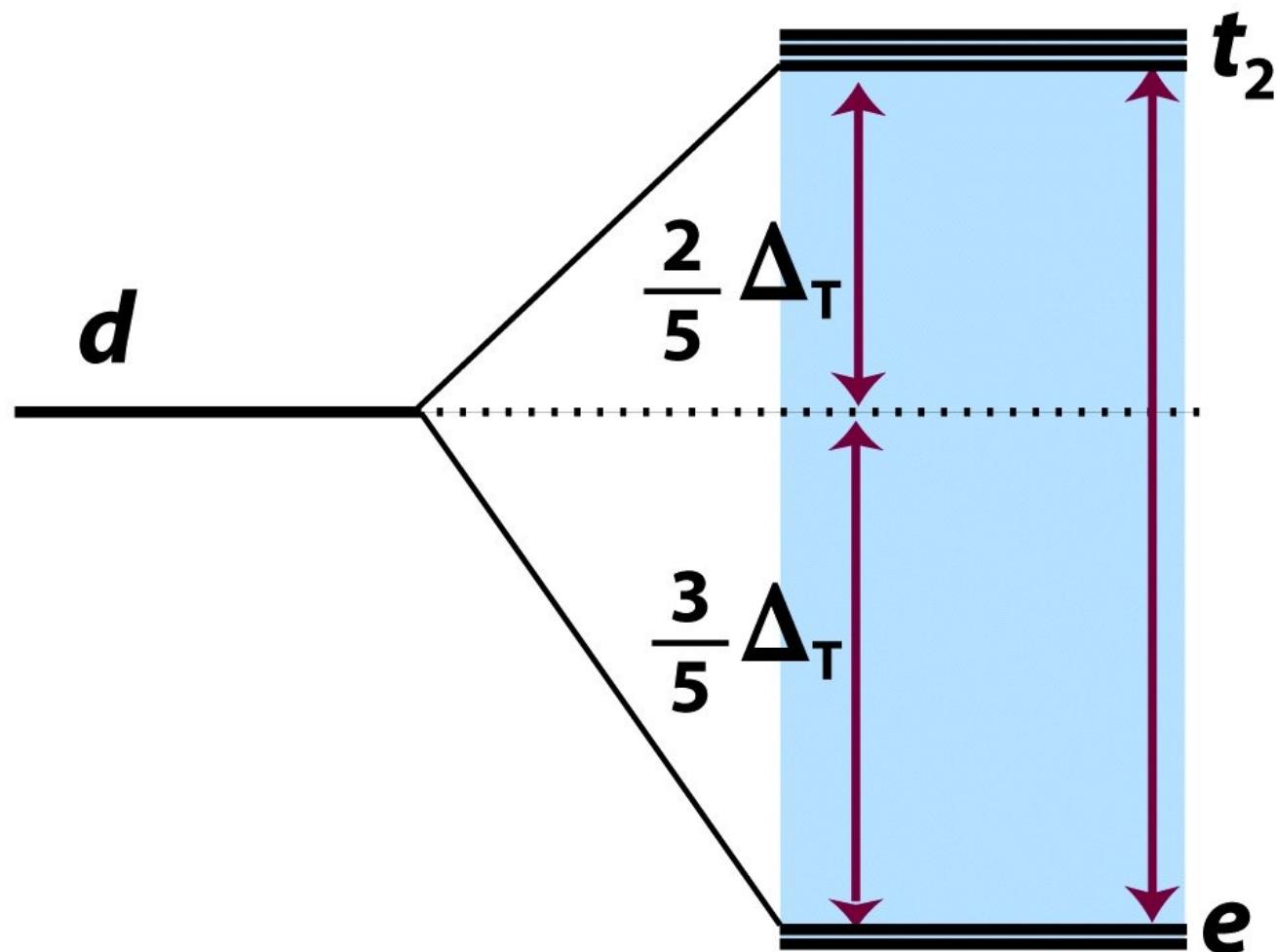


Figure 19-7

*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



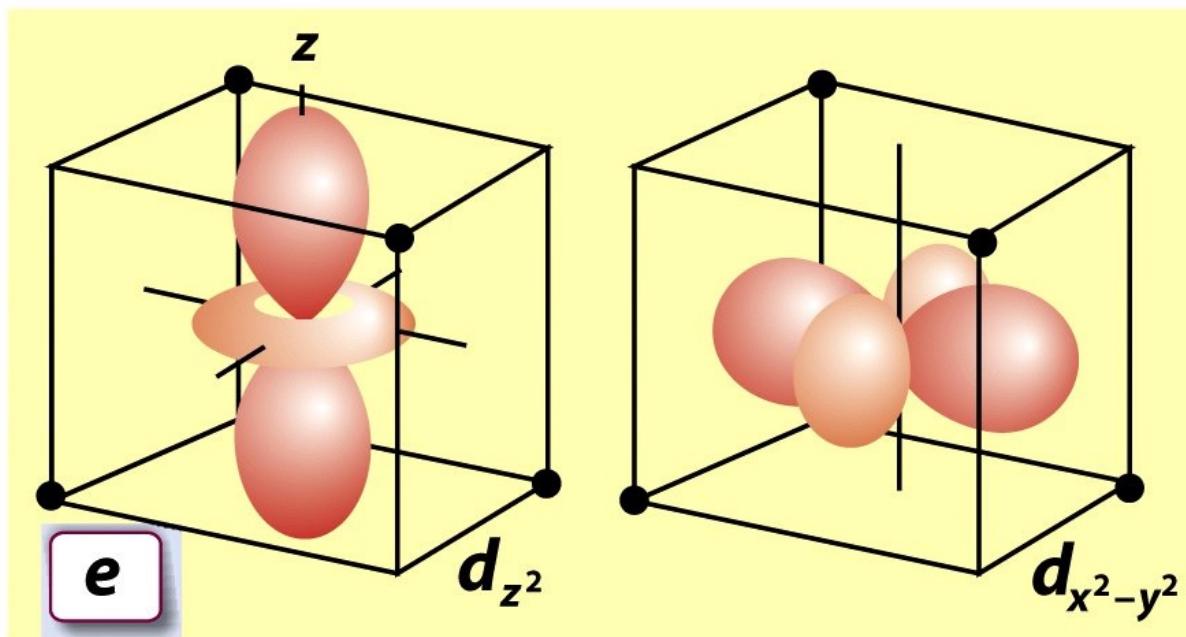
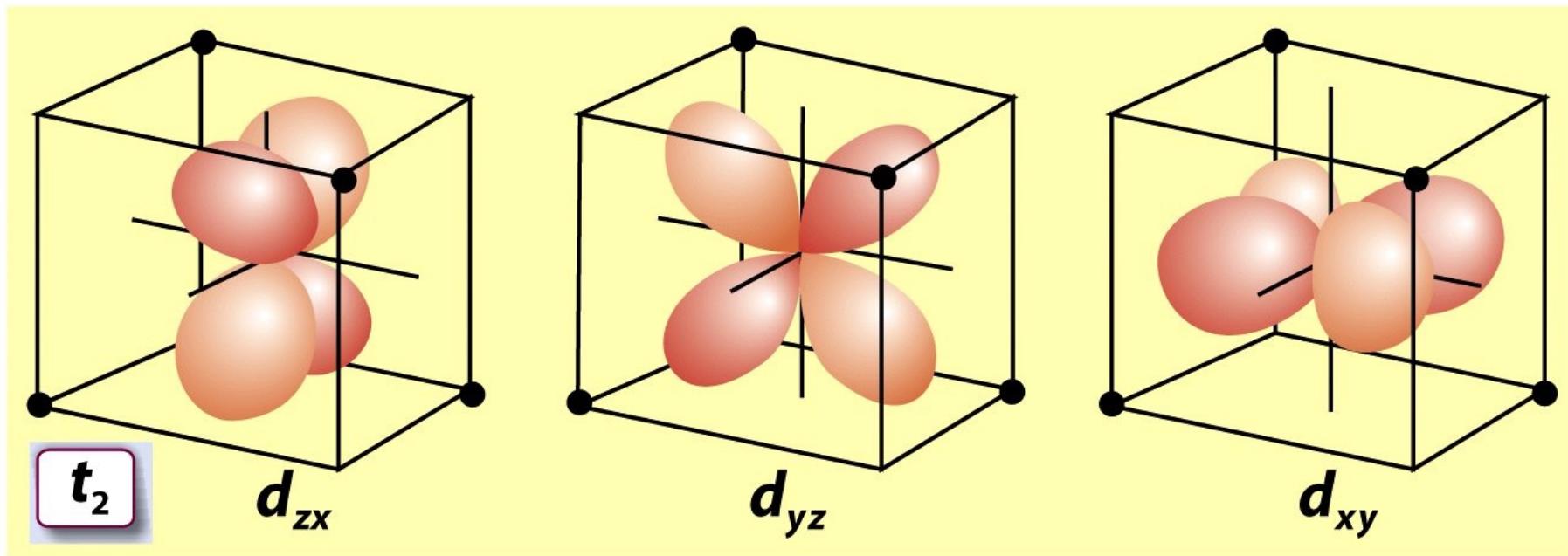


Figure 19-8

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



# *Química dos Metais de Transição*

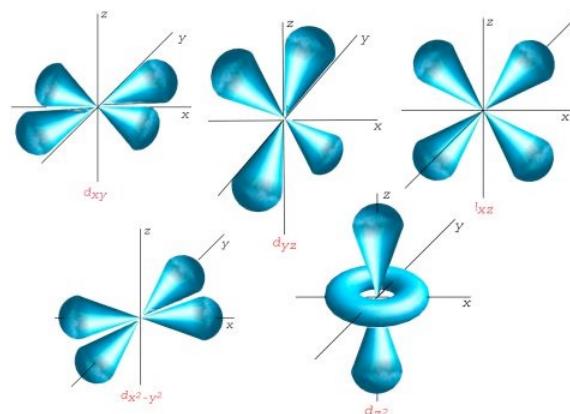
## Ligaçāo Química

## Teorias do Campo Ligando

## Campo Tetraédrico

LQA / MIEQB

**Carlos Lodeiro Espiño**  
**[cle@fct.unl.pt](mailto:cle@fct.unl.pt)**



# TEORIA DO CAMPO LIGANDO

A teoria do Campo Cristalino explica muitos fenómenos, mas não explica por exemplo a *Série Espectroquímica*.

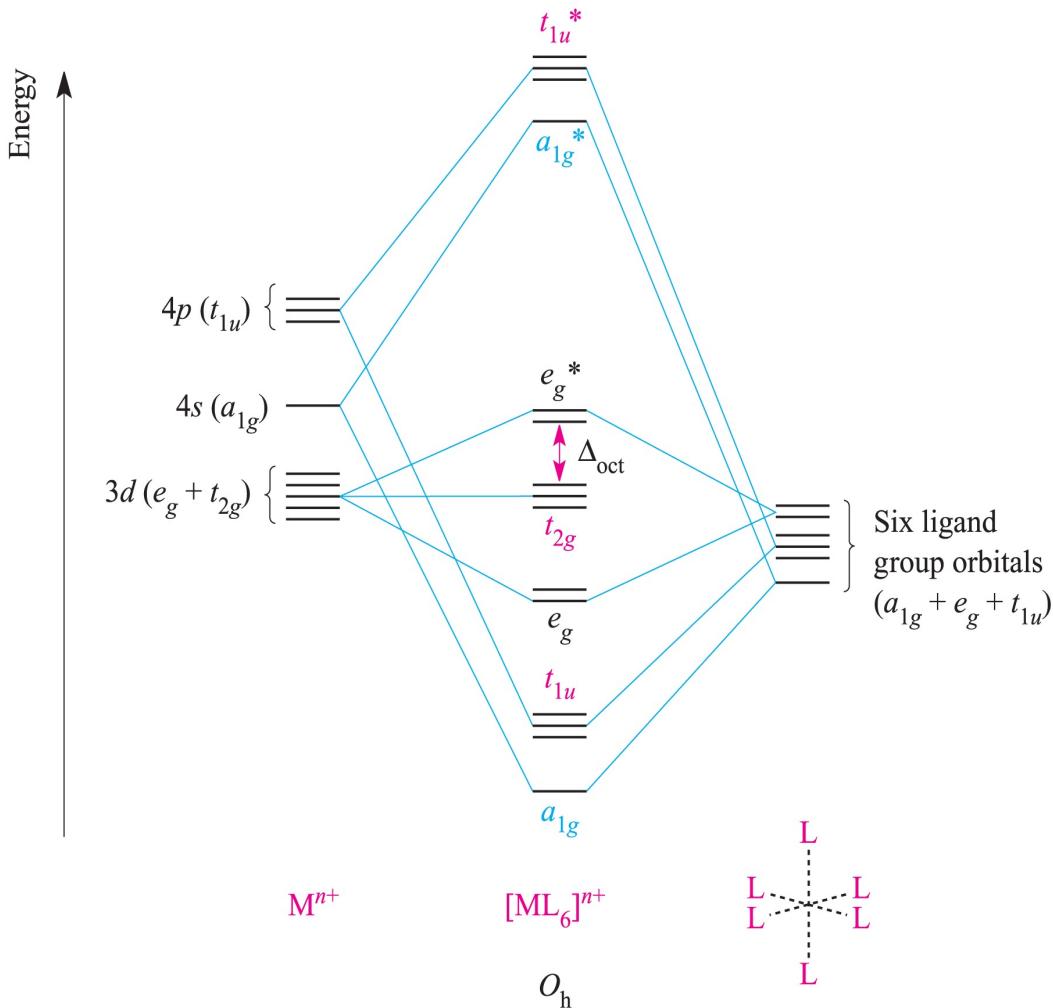
$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^-$ ,  $F^- <$  ureia,  $OH^- < ox$ ,  $O^{2-} < H_2O < NCS^- < py$ ,  
 $NH_3 < en < bpy$ , phen  $< NO_2^- < CH_3^-$ ,  $C_6H_5^- < CN^- < CO$

-Por exemplo porquê o ligando CO é um ligando de campo forte (valor de  $\Delta$  elevado)

A Teoria do Campo Ligando apresenta uma melhor explicação qualitativamente.



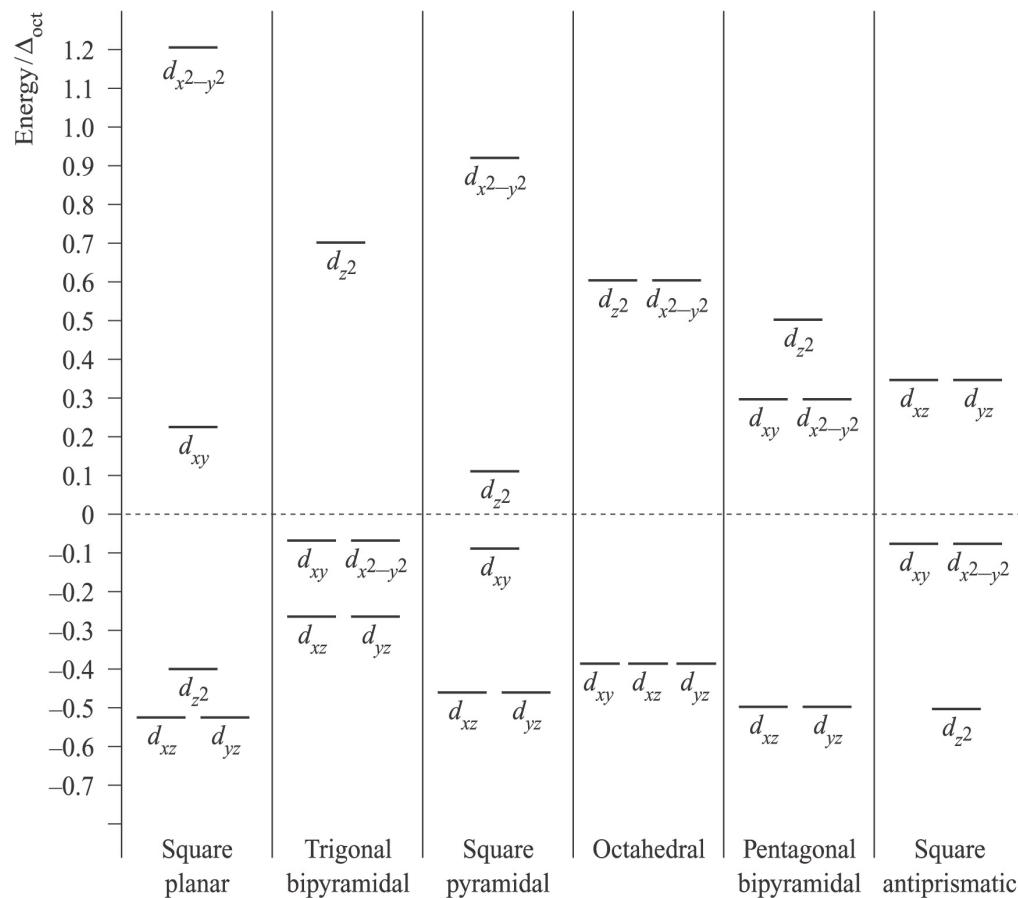
**20.14**



**Fig. 20.12** An approximate MO diagram for the formation of  $[ML_6]^{n+}$  (where M is a first row metal) using the ligand group orbital approach; the orbitals are shown pictorially in *Figure 20.11*. The bonding only involves M–L  $\sigma$ -interactions.



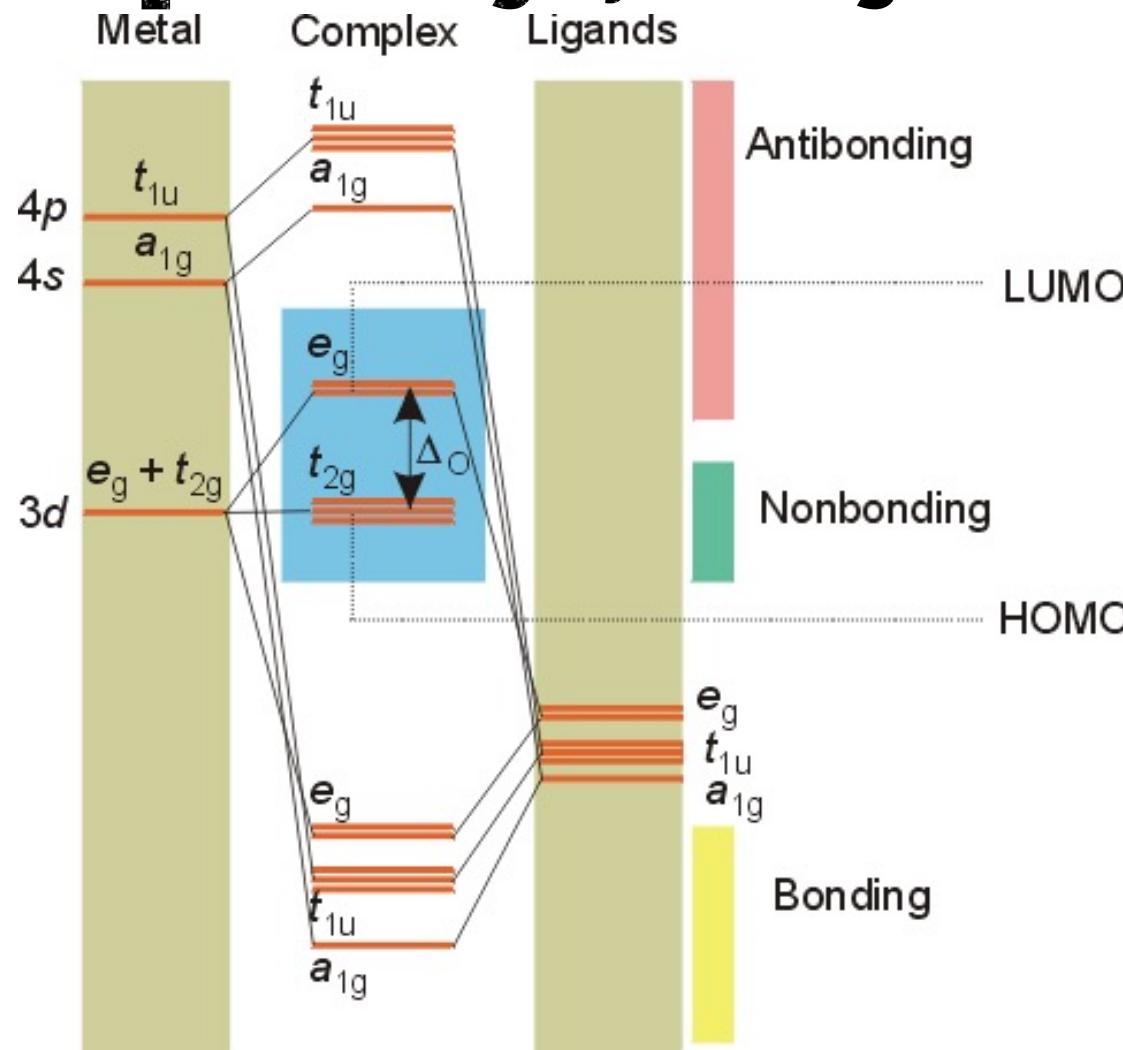
## 20.10



**Fig. 20.10** Crystal field splitting diagrams for some common fields referred to a common barycentre; splittings are given with respect to  $\Delta_{\text{oct}}$ . For tetrahedral splitting, see [Figure 20.8](#).



# Diagrama de energias de orbitais moleculares de um complexo octaédrico com apenas ligação sigma

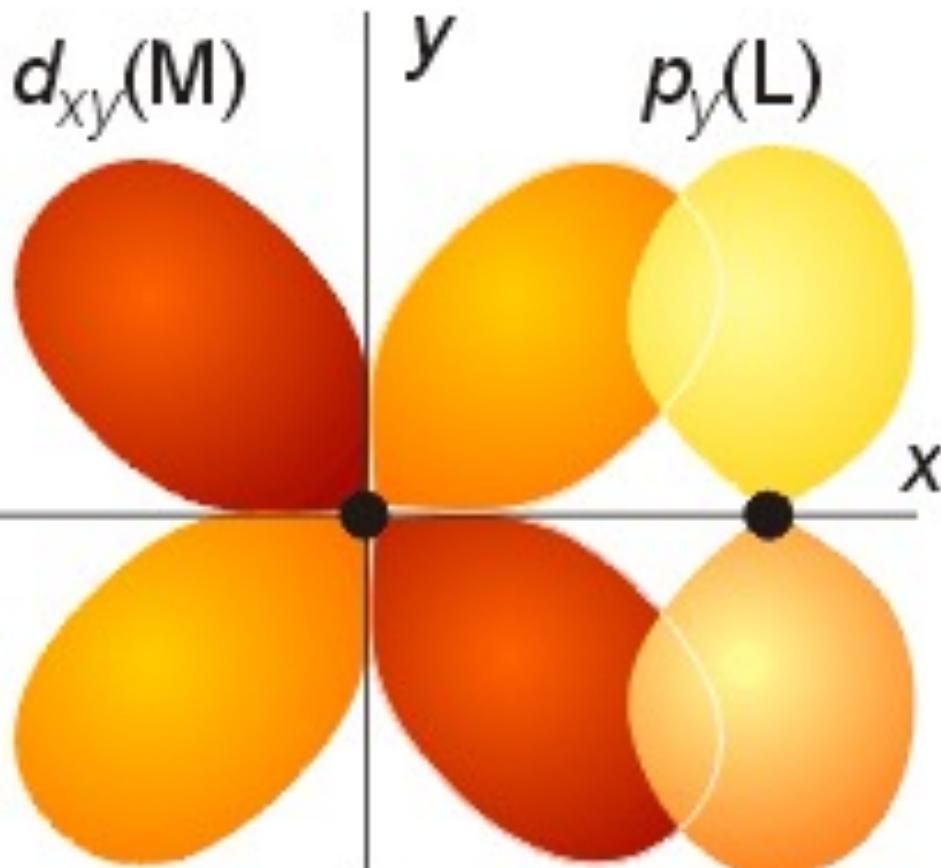


As orbitais fronteira estão dentro da caixa azul.

O  $\Delta$  é a diferença de energia entre as orbitais  $t_{2g}$  de carácter não ligante e as orbitais de  $e_g$  de carácter ligeiramente antiligante.



# Ligaçāo $\pi$



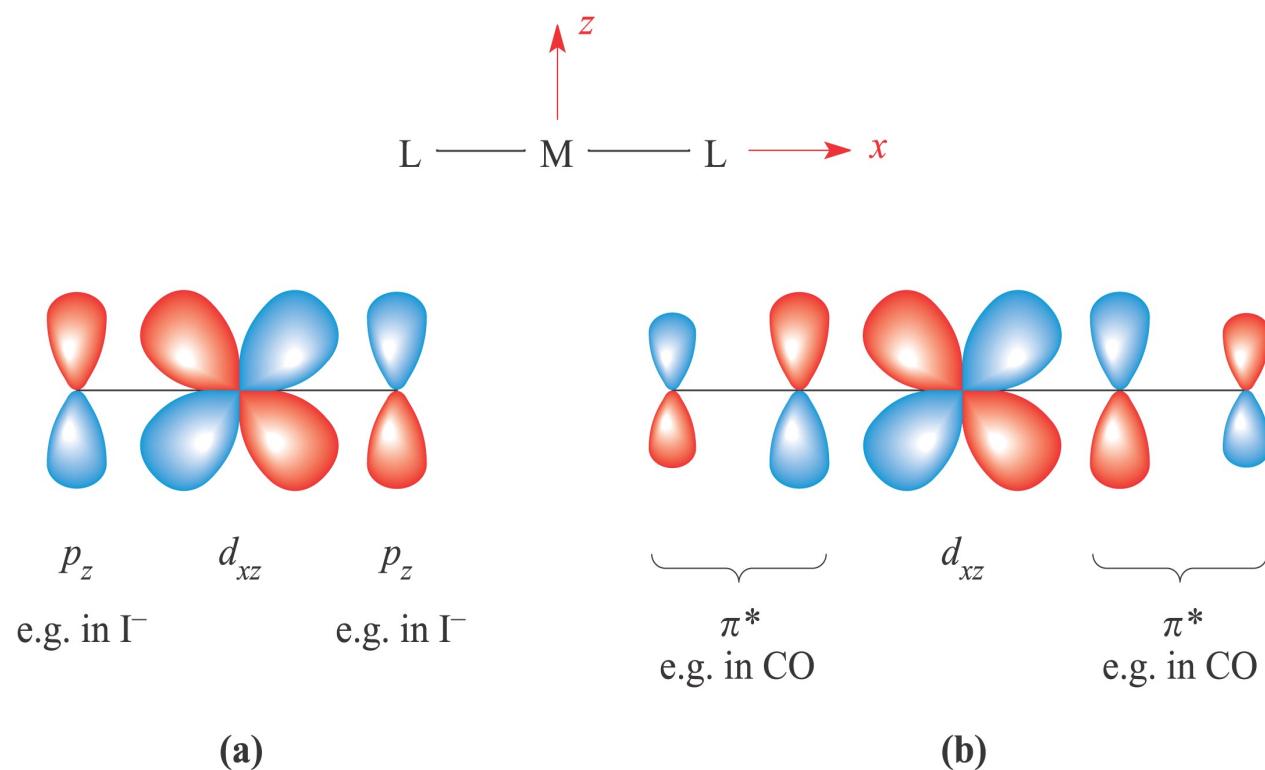
Sobreposição possível entre uma orbital p do ligando, perpendicular ao eixo M-L, e a orbital  $d_{xy}$  do metal.

Muitos ligandos apresentam mais do que uma orbital que pode interatuar com o metal de transição.

-Por exemplo os aníões haleto apresentam pares electrónicos livres nas orbitais p que podem sobrepor-se com as orbitais d do metal.

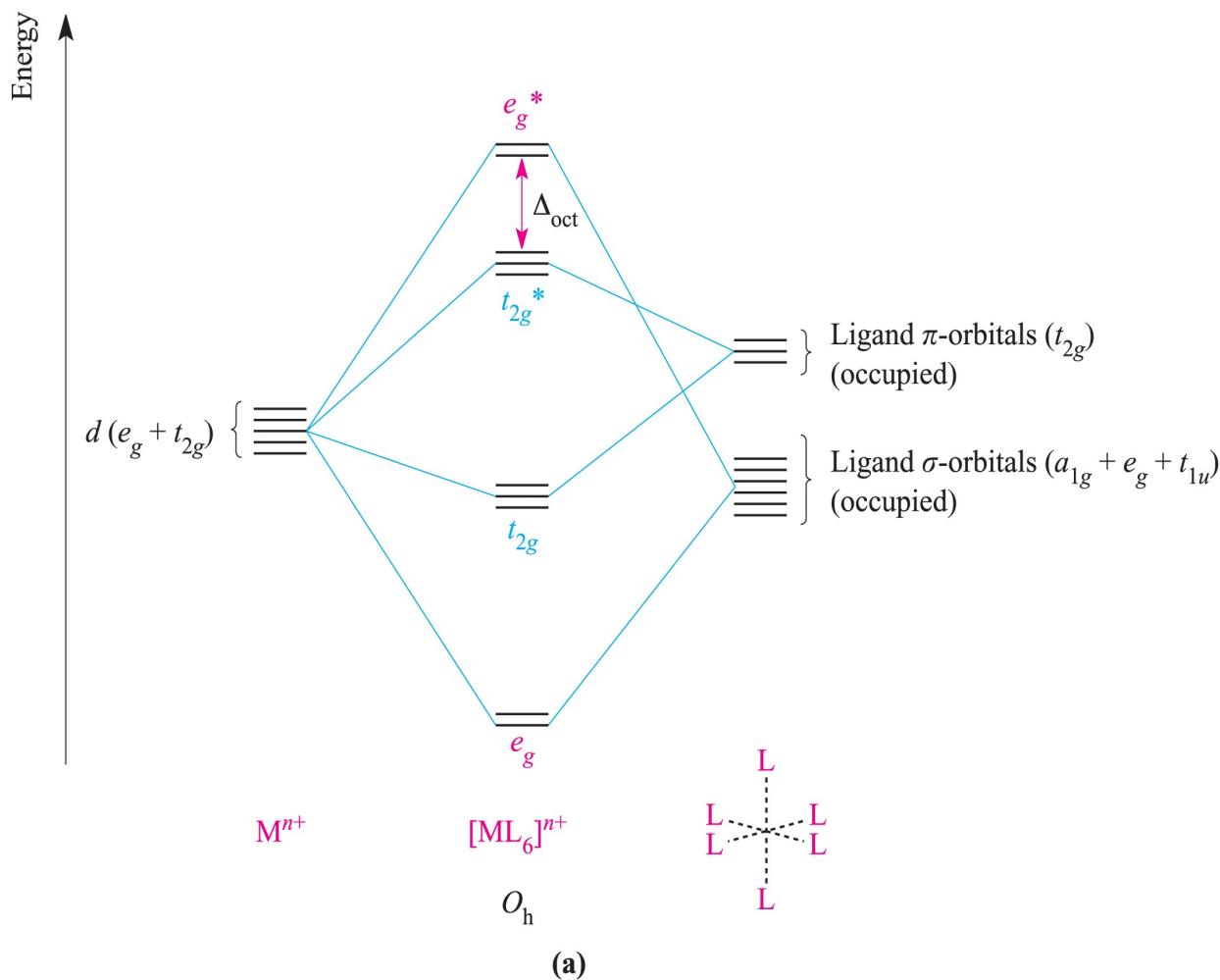
- moléculas tais como CO ou CN<sup>-</sup>, apresentam orbitais vazias ( $p^*$ ) não situadas ao longo do eixo metal-ligando, que também podem participar na ligação ao metal.





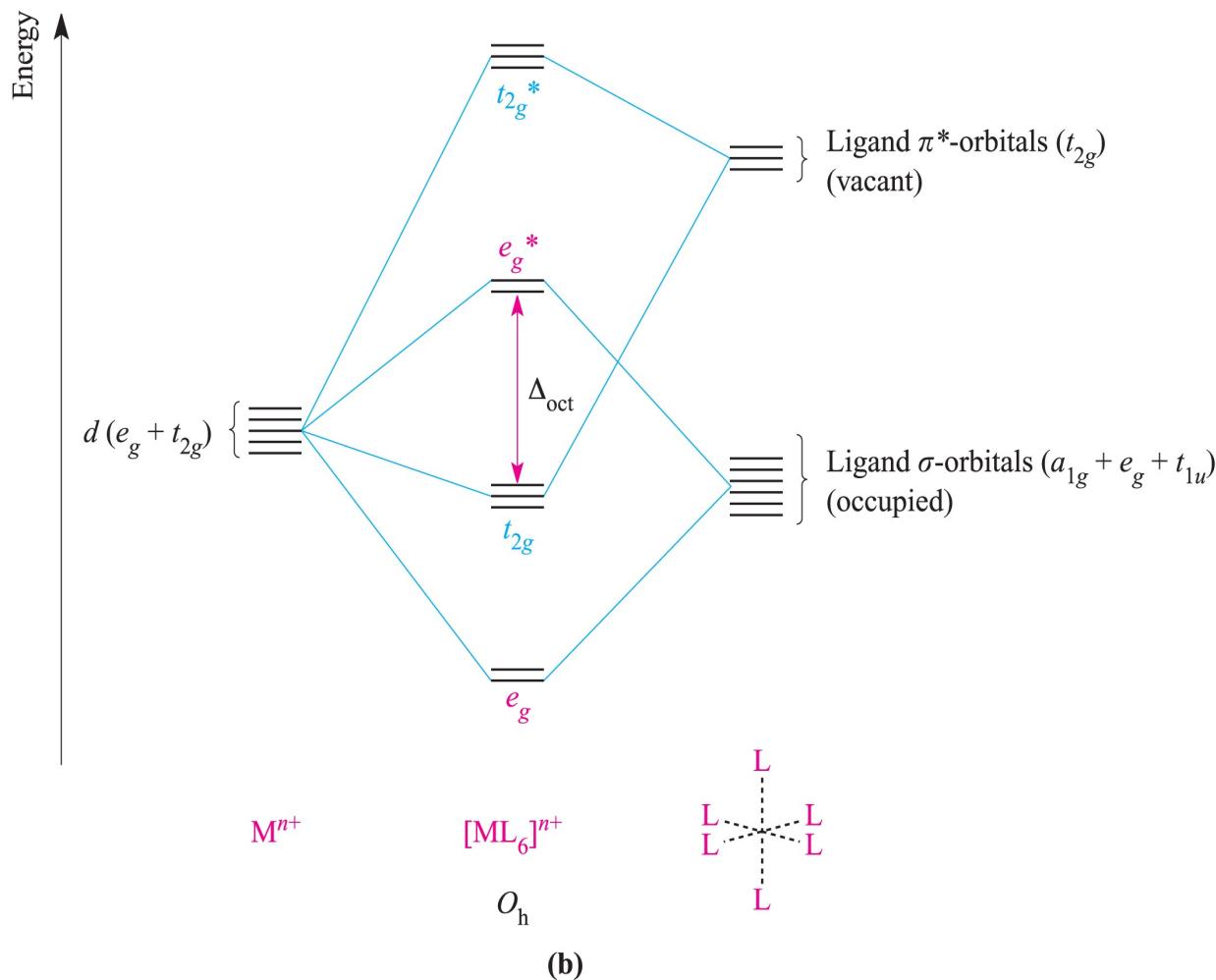
**Fig. 20.13**  $\pi$ -Bond formation in a linear L–M–L unit in which the metal and ligand donor atoms lie on the *x* axis:  
 (a) between metal  $d_{xz}$  and ligand  $p_z$  orbitals as for L =  $\text{I}^-$ , an example of a  $\pi$ -donor ligand; and (b) between metal  $d_{xz}$  and ligand  $\pi^*$ -orbitals as for L = CO, an example of a  $\pi$ -acceptor ligand.





**Fig. 20.14a** Approximate partial MO diagrams for metal–ligand  $\pi$ -bonding in an octahedral complex: (a) with  $\pi$ -donor ligands. In addition to the MOs shown,  $\sigma$ -bonding in the complex involves the  $a_{1g}$  and  $t_{1u}$  MOs (see [Figure 20.12](#)). Electrons are omitted from the diagram, because we are dealing with a general  $M^{n+}$  ion.

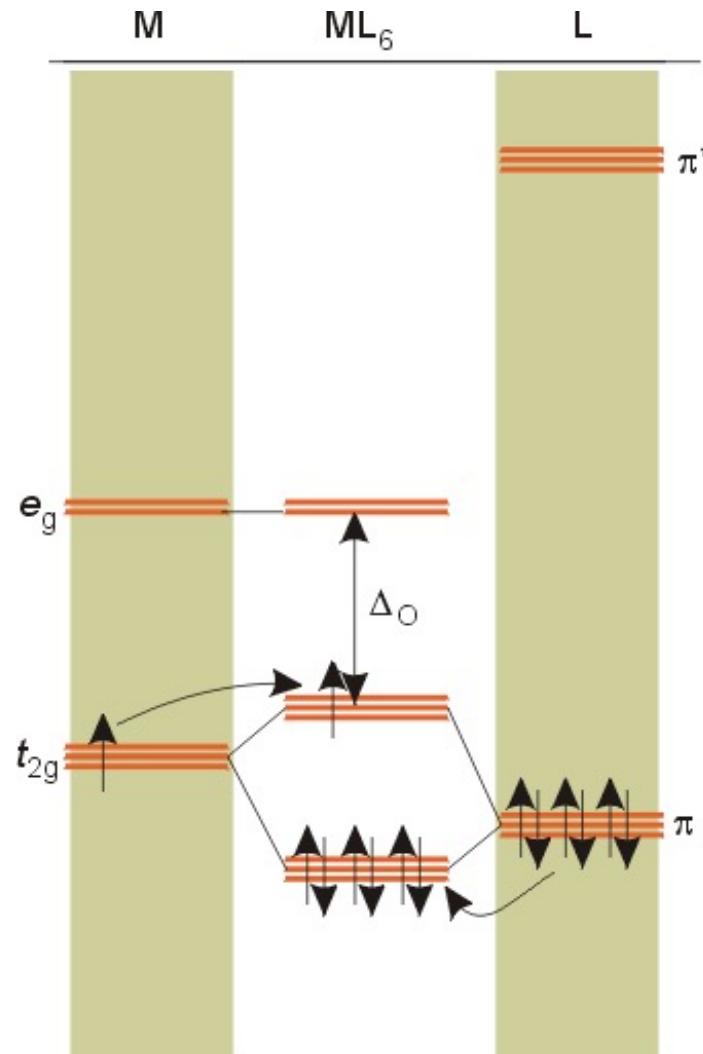




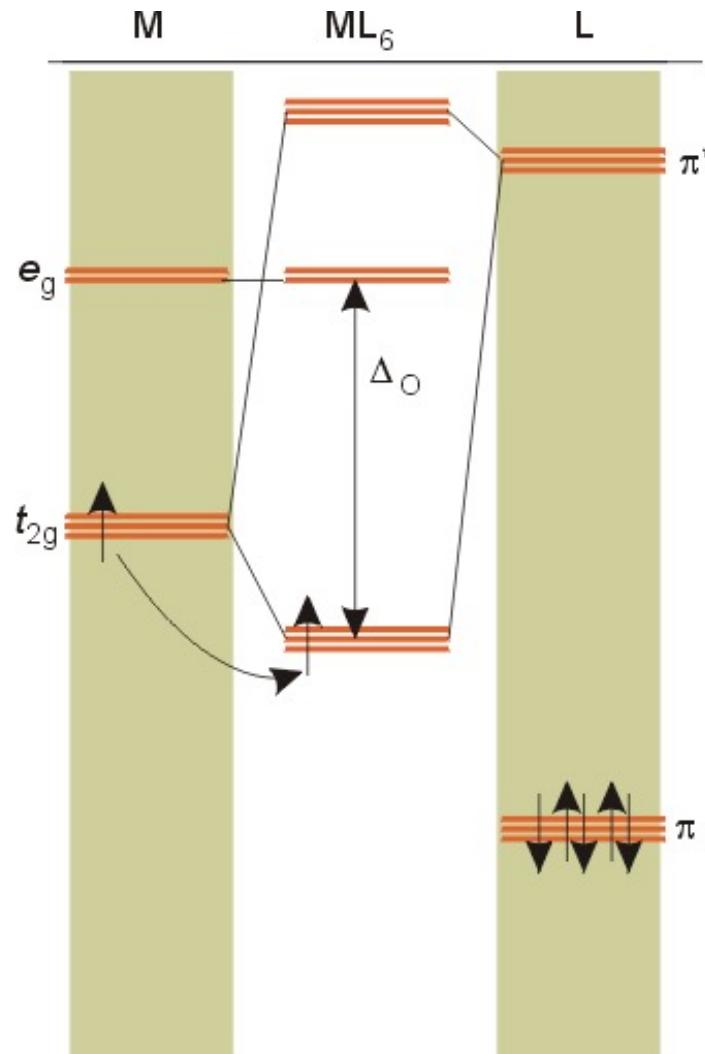
**Fig. 20.14b** Approximate partial MO diagrams for metal–ligand  $\pi$ -bonding in an octahedral complex: (b) with  $\pi$ -acceptor ligands. In addition to the MOs shown,  $\sigma$ -bonding in the complex involves the  $a_{1g}$  and  $t_{1u}$  MOs (see Figure 20.12). Electrons are omitted from the diagram, because we are dealing with a general  $M^{n+}$  ion. Compared with Figure 20.12, the energy scale is expanded.



# Efeito da ligação $\pi$ sobre o valor do $\Delta_o$



**Ligandos  $\pi$ -doadores diminuem  $\Delta_o$**  i.e. F-, Br-, OH-  
são ligandos de campo fraco



**Ligandos  $\pi$ -aceitadores aumentam  $\Delta_o$**  i.e. CO, CN-,  
ligandos de campo forte



# Série Espectroquímica

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^-$ ,  $F^- <$  ureia,  
 $OH^- <$  ox,  $O^{2-} < H_2O < NCS^- <$  py,  $NH_3 <$   
 $en < bpy, phen < NO_2^- < CH_3^-$ ,  $C_6H_5^- <$   
 $CN^- < CO$

**Doador  $\pi <$  doador  $\pi$  fraco < sem ligação  $\pi <$  aceitador  $\pi$**

**Doadores  $\pi$ :**  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$

**Doador  $\pi$  fraco:**  $H_2O$

**Sem ligação  $\pi$ :**  $NH_3$

**Aceitador  $\pi$ :**  $PR_3$ ,  $CO$



# Bibliografia

- 1.-Química Inorgánica, Ed. Pearson. Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe. 4° Edición. Pearson Prentice Hall. Chapter 720-23

