



LIGAÇÕES QUÍMICAS NOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO: TEORIA DO CAMPO CRISTALINO (TCC)

A Teoria do Campo Cristalino (TCC) postula que a única interação existente entre o íon central e os ligantes é de natureza eletrostática, pois os ligantes são considerados cargas negativas ou dipolos pontuais que repele os elétrons dos orbitais d do íon metálico. Esta interação eletrostática, metal-ligante, remove parcialmente a degeneração dos cinco orbitais d , que existem no íon metálico isolado, ocasionando o desdobramento destes orbitais em conjuntos com diferentes energias.

Sistema Octaédrico

Neste sistema, seis pontos de cargas negativas, representando os ligantes, são colocados em um arranjo octaédrico ao redor do íon central. Estes ligantes interagem fortemente com os orbitais d do íon metálico, porém, com diferentes magnitudes.

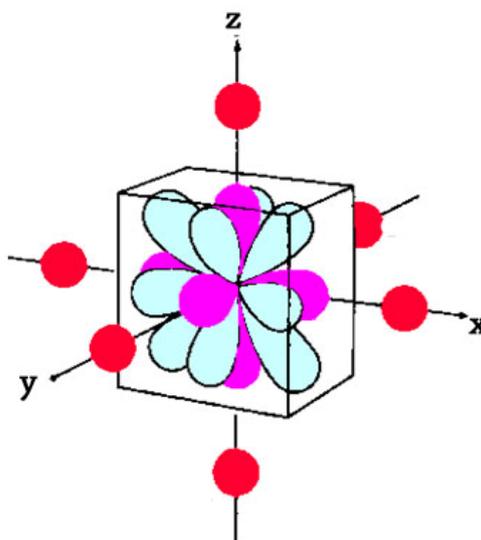


Figura 1. Aproximação de seis ligantes ao redor de um íon metálico



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA
TEORIA DO CAMPO CRISTALINO – TCC

Os elétrons nos diferentes orbitais d do íon metálico, interagem com os ligantes em diferentes magnitudes, ou seja, os elétrons dos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ estão concentrados próximos aos ligantes, ao longo dos eixos cartesianos, enquanto que os elétrons nos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} estão concentrados nas regiões situadas entre os ligantes. Como resultado, os elétrons nos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ são repelidos pelas cargas negativas dos ligantes, dando origem ao nível eletrônico e_g , com maior energia em relação à energia dos orbitais d do íon livre, enquanto que os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} formarão o novo nível eletrônico, de menor energia, t_{2g} :

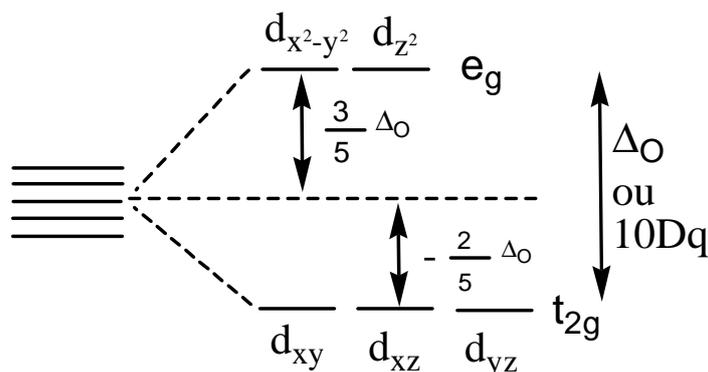


Figura 2. Desdobramento dos cinco orbitais d em um campo octaédrico

A diferença de energia entre os orbitais e_g e t_{2g} , qualquer que seja seu valor, é definida como $10 Dq$ (ou Δ_o no caso de um arranjo octaédrico) e denomina-se **desdobramento do campo cristalino**.

O valor numérico da energia, que corresponde a $10 Dq$, é uma medida da força do campo eletrostático. Este valor é determinado a partir de dados espectrais.



Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC)

Considerando o caso mais simples de um complexo, configuração eletrônica do íon metálico igual a d^1 , $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, a energia necessária para promover o elétron do estado fundamental (t_{2g}) para o estado excitado (e_g), $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$, é por definição $10 Dq$, e seu valor pode ser obtido através do **espectro de absorção na região do Ultra-violeta / Visível (UV-VIS)** do complexo (Figura 3).

O espectro de absorção desta amostra revela que a transição ocorre em um máximo de 20300 cm^{-1} (493 nm), o qual corresponde a 243 kJ mol^{-1} .

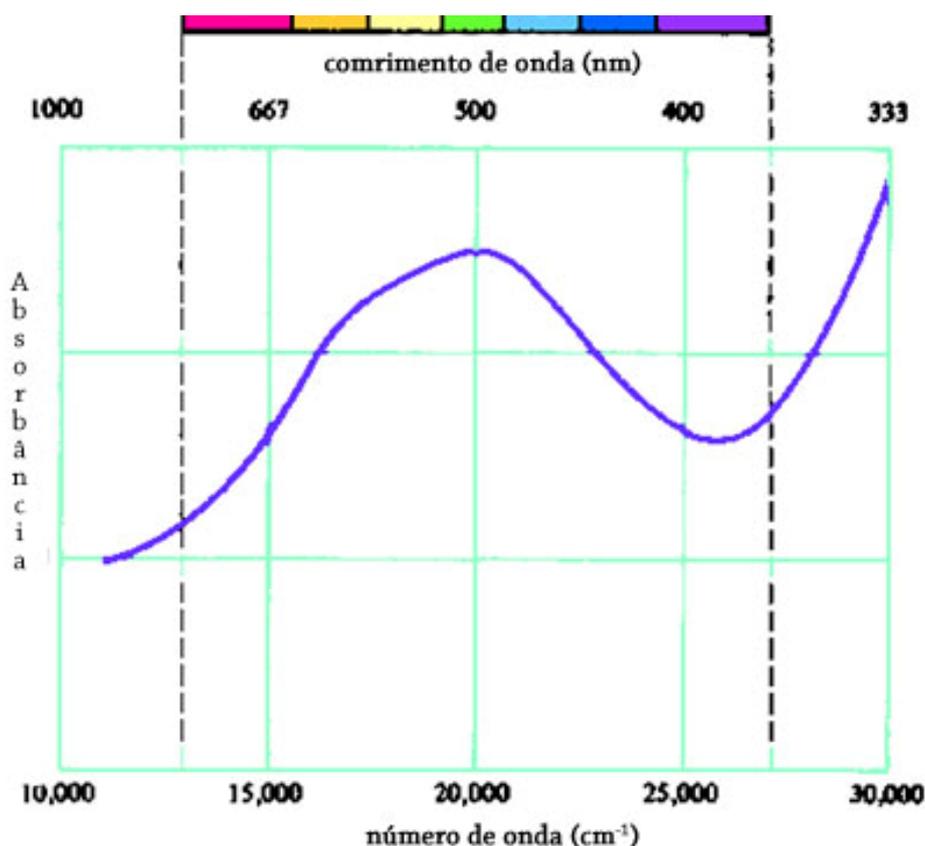
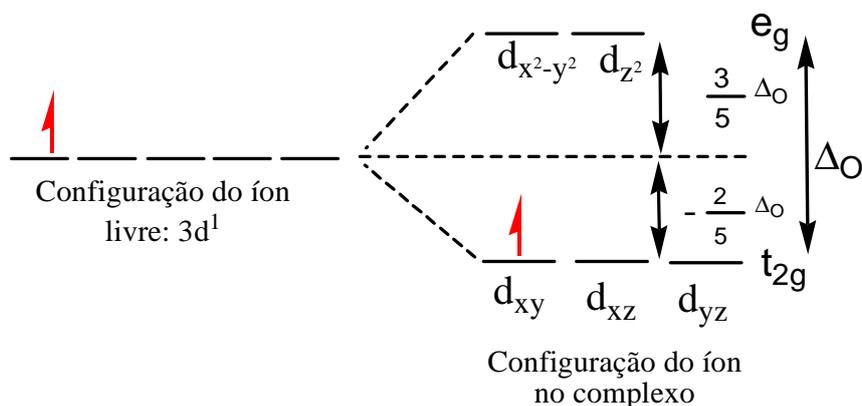


Figura 3. Espectro de absorção do complexo $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$,



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA
TEORIA DO CAMPO CRISTALINO – TCC

Como a configuração eletrônica do íon Ti^{3+} é $[Ar]3d^1$, teremos a seguinte distribuição eletrônica deste íon metálico no complexo:



Este único elétron, do íon Ti^{3+} , poderá ocupar qualquer orbital no nível t_{2g} , ou seja, d_{xy} , d_{xz} ou d_{yz} , pois estes três orbitais possuem a mesma energia. Como cada orbital do nível t_{2g} contribui com $2/5$ da energia total do desdobramento ($10 Dq$ ou Δ_o) e temos apenas um elétron neste nível, a EECC será:

Observe que o sinal é negativo ($-2/5$), pois o nível eletrônico t_{2g} está abaixo do nível eletrônico do íon livre.

$$EECC = (1) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) \Delta_o$$

$$EECC = (1) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) 243 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$EECC = -97,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ou em termos da medida em cm^{-1} , teremos (**cm^{-1} NÃO é unidade de energia**):

$$EECC = (1) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) \Delta_o$$

$$EECC = (1) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) 20300 \text{ cm}^{-1}$$

$$EECC = -8120 \text{ cm}^{-1}$$



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA
TEORIA DO CAMPO CRISTALINO – TCC

Qual o significado destes valores ?

R.: Com a aproximação dos seis ligantes (seis moléculas de água) ao redor do íon Ti^{3+} , ocorreu o desdobramento dos orbitais d, com isto, a energia da nova configuração eletrônica (t_{2g}^1), comparada à energia da configuração eletrônica deste íon no estado livre (d^1), é menor em 97,2 kJ mol^{-1} ou 8120 cm^{-1} , ou seja, a nova configuração eletrônica do íon Ti^{3+} é mais estável em 8120 cm^{-1} quando comparada à configuração eletrônica do íon Ti^{3+} livre.

Para um complexo, cuja configuração eletrônica do íon central seja d^2 :

$$EECC = (2) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) \Delta_o$$

$$EECC = -\frac{4}{5} \Delta_o \text{ ou } -0,8\Delta_o$$

Para uma configuração d^3 :

$$EECC = (3) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) \Delta_o$$

$$EECC = -\frac{6}{5} \Delta_o \text{ ou } -1,2\Delta_o$$

Nestes casos a regra de Hund é obedecida, ou seja, cada elétron ocupa um orbital de mesma energia. Para uma configuração d^4 , há, em princípio, duas alternativas (Figura 4):

- a) a regra de Hund continua sendo obedecida e o quarto elétron ocupará um orbital do nível e_g ;
- b) a regra de Hund deixa de prevalecer e o quarto elétron será emparelhado em um dos orbitais do nível t_{2g} .

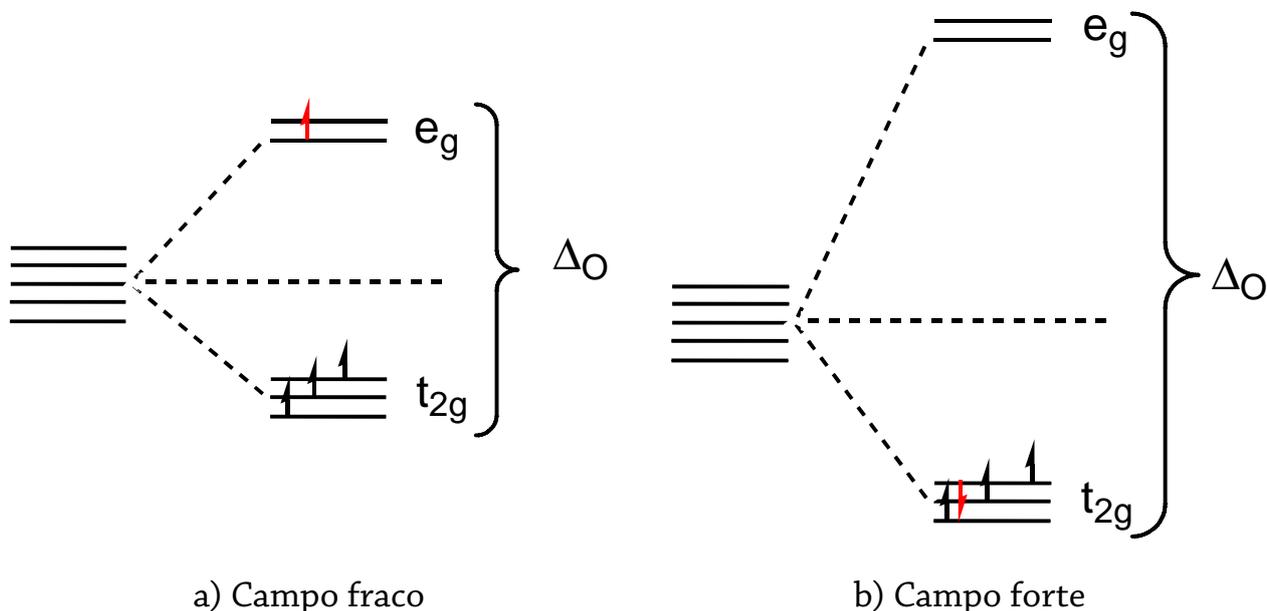


Figura 4. Distribuição de quatro elétrons em um campo octaédrico
a) fraco e b) forte.

Estas duas alternativas estão associadas ao valor de Δ_o e de **P (energia necessária para forçar o emparelhamento dos elétrons em um mesmo orbital)**.

Caso $\Delta_o < P$ teremos uma situação de **campo fraco (complexo de spin-alto)** e os elétrons ocuparão os orbitais e_g .

Portanto, para as configurações d^4 e d^5 teremos:

$$t_{2g}^3 e_g^1 \Rightarrow \text{EECC} = \left[3x\left(-\frac{2}{5}\right) + 1x\left(+\frac{3}{5}\right) \right] \Delta_o \Rightarrow \text{EECC} = -\frac{3}{5} \Delta_o \text{ ou } -0,6\Delta_o$$

$$t_{2g}^3 e_g^2 \Rightarrow \text{EECC} = \left[3x\left(-\frac{2}{5}\right) + 2x\left(+\frac{3}{5}\right) \right] \Delta_o \Rightarrow \text{EECC} = \frac{0}{5} \Delta_o \text{ ou } 0,0\Delta_o$$

Se $\Delta_o > P$ teremos uma situação de **campo forte (spin-baixo)** e os elétrons ocuparão os orbitais t_{2g} .



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA
TEORIA DO CAMPO CRISTALINO – TCC

Portanto, para as configurações d^4 e d^5 teremos:

$$t_{2g}^4 e_g^0 \Rightarrow \text{EECC} = \left[4x\left(-\frac{2}{5}\right) + 0x\left(+\frac{3}{5}\right) \right] \Delta_o \Rightarrow \text{EECC} = -\frac{8}{5} \Delta_o \text{ ou } -1,6\Delta_o + P$$

$$t_{2g}^5 e_g^0 \Rightarrow \text{EECC} = \left[5x\left(-\frac{2}{5}\right) + 0x\left(+\frac{3}{5}\right) \right] \Delta_o \Rightarrow \text{EECC} = -\frac{10}{5} \Delta_o \text{ ou } -2,0\Delta_o + 2P$$

Tabela 1. Efeito do campo cristalino para um complexo octaédrico:

d^n	Campo Fraco			Campo Forte		
	Configuração	Nº Elétrons Desemparelhados	EECC	Configuração	Nº Elétrons Desemparelhados	EECC
d^1	t_{2g}^1	1	$-0,4 \Delta_o$	t_{2g}^1	1	$-0,4 \Delta_o$
d^2	t_{2g}^2	2	$-0,8 \Delta_o$	t_{2g}^2	2	$-0,8 \Delta_o$
d^3	t_{2g}^3	3	$-1,2 \Delta_o$	t_{2g}^3	3	$-1,2 \Delta_o$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-0,6 \Delta_o$	t_{2g}^4	2	$-1,6 \Delta_o + P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0,0 \Delta_o$	t_{2g}^5	1	$-2,0 \Delta_o + 2P$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-0,4 \Delta_o$	t_{2g}^6	0	$-2,4 \Delta_o + 2P$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-0,8 \Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-1,8 \Delta_o + P$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-1,2 \Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-1,2 \Delta_o$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-0,6 \Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-0,6 \Delta_o$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0,0 \Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0,0 \Delta_o$



Tabela 2. Energia de Emparelhamento para Alguns Íons Metálicos

	Íon	P [kJ mol ⁻¹ (cm ⁻¹)]
d ⁴	Cr ²⁺	244,3 (20425)
	Mn ³⁺	301,6 (25215)
d ⁵	Cr ⁺	211,6 (17687)
	Mn ²⁺	285,0 (23825)
	Fe ³⁺	357,4 (29875)
d ⁶	Mn ⁺	174,2 (14563)
	Fe ²⁺	229,1 (19150)
	Co ³⁺	282,6 (23625)
d ⁷	Fe ⁺	211,5 (17680)
	Co ²⁺	250,0 (20800)

6.3 – Fatores que Afetam a Magnitude do 10Dq

Estado de Oxidação do Íon Metálico

A magnitude de Δ aumenta com o aumento da carga iônica do metal, pois este, apresentando uma carga positiva maior, atrairá os ligantes aniônicos ou polares mais fortemente, aumentando assim a interação eletrostática entre eles e os elétrons nos orbitais d.

Natureza do Íon Metálico

A magnitude de Δ aumenta significativamente quando se passa de um período para outro, em uma mesma família, ou seja, $3d < 4d < 5d$. Um importante resultado desta tendência é que os compostos de coordenação dos metais dos



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA
TEORIA DO CAMPO CRISTALINO – TCC

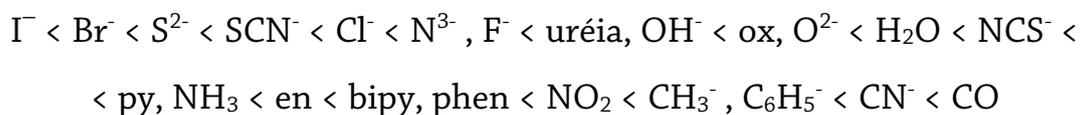
segundo e terceiro períodos da Tabela Periódica apresentam a grande facilidade de formarem complexos de spin-baixo em relação aqueles da primeira série de transição.

Número e Geometria dos Ligantes

A magnitude de Δ depende do número de ligantes e se seu arranjo em torno da espécie central. Em princípio, quanto maior o número de ligantes, mais forte será o campo. Como foi visto, um complexo com geometria tetraédrica apresenta um valor de Δ_t de aproximadamente 50% do valor de Δ_o (de um complexo octaédrico).

Natureza dos Ligantes

Diferentes ligantes influenciam diferentemente no grau de desdobramento dos orbitais d . Experimentalmente, foi possível ordenar um grande número de ligantes de acordo com os valores de Δ . A série obtida recebeu o nome de ***Série Espectroquímica***:



6.4 – Sistema Tetragonal (Efeito Jahn – Teller)

Quando a distância metal-ligante, segundo o eixo z , é diferente das distâncias segundo os outros dois eixos (x e y), diz-se que o complexo sofreu uma ***distorção tetragonal*** da geometria octaédrica, isto é observado se a configuração eletrônica do estado fundamental de um complexo é orbitalmente degenerada e



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA
TEORIA DO CAMPO CRISTALINO – TCC

assimetricamente preenchida, o complexo sofrerá distorção, removendo a degenerescência e alcançando uma energia menor.

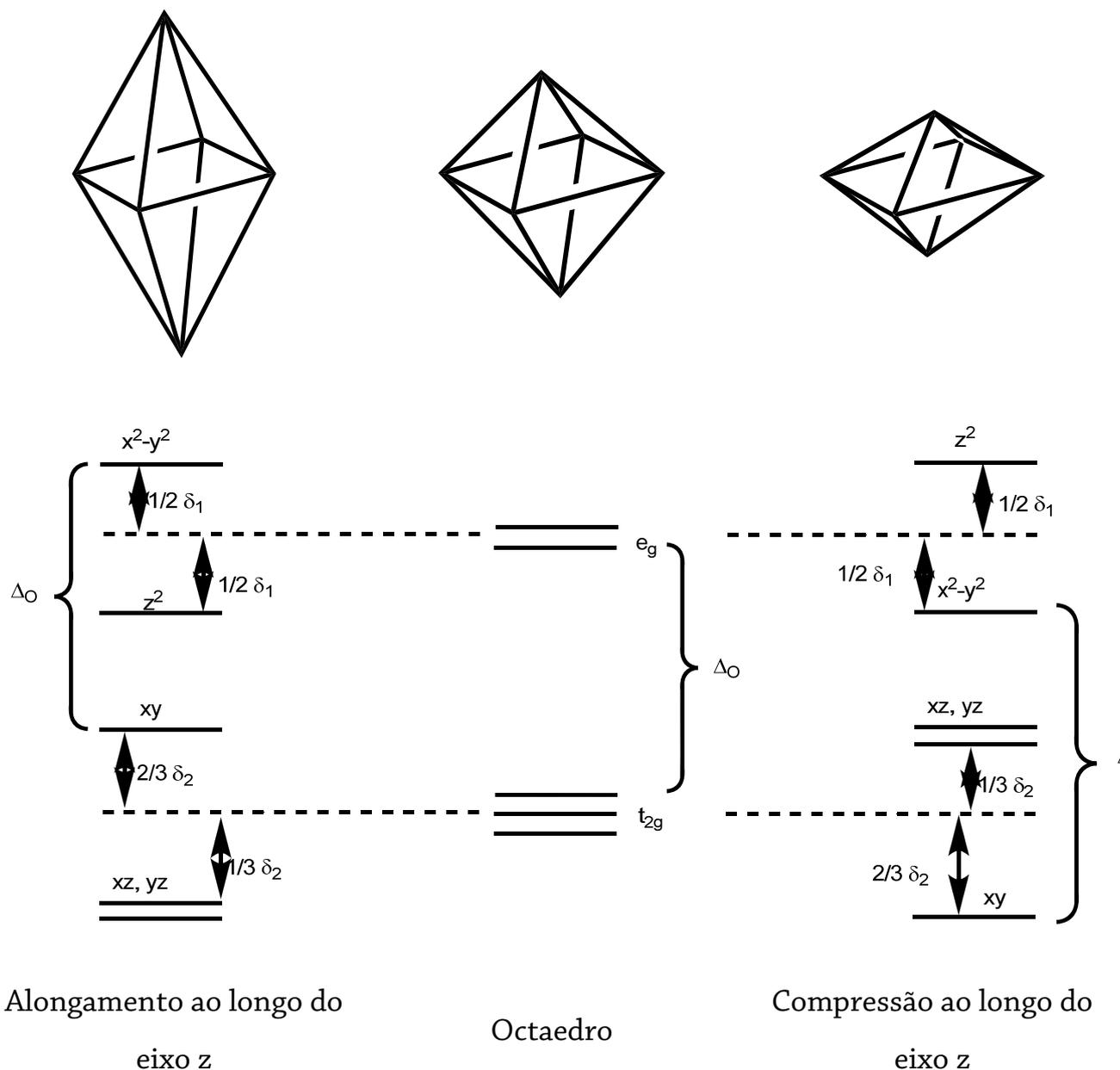


Figura 5. Alteração das energias dos orbitais d , em uma geometria octaédrica, em função da distorção tetragonal. $\Delta_0 \gg \delta_1 > \delta_2$



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA
TEORIA DO CAMPO CRISTALINO – TCC

Tabela 3. Configurações eletrônicas dos íons metálicos que apresentam o efeito

Jahn-Teller:

d^1	Sim
d^2	Sim
d^3	Não
d^4	Sim (Spin Alto)
	Sim (Spin Baixo)
d^5	Não (Spin Alto)
	Sim (Spin Baixo)
d^6	Sim (Spin Alto)
	Não (Spin Baixo)
d^7	Sim (Spin Alto)
	Sim (Spin Baixo)
d^8	Não
d^9	Sim

6.5 – Complexos Quadrado-Planar

O se remover os dois ligantes ao longo do eixo z, de um sistema octaédrico, chegamos facilmente em um sistema quadrado-planar (Figura 6).

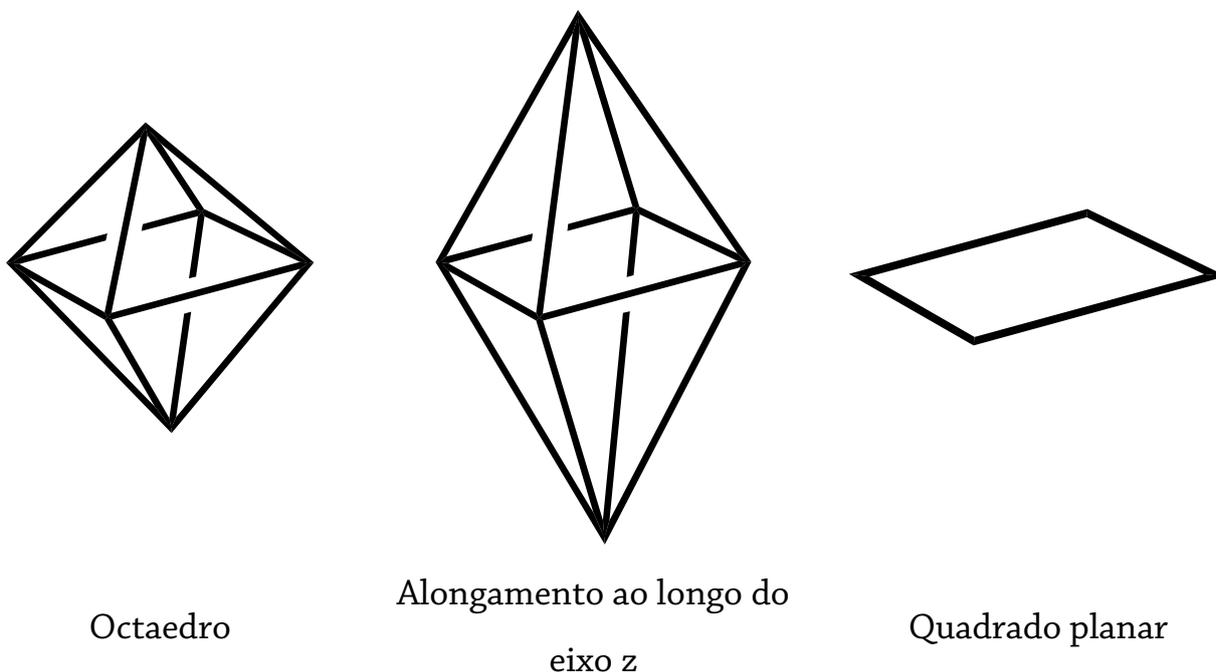


Figura 6. Representação de um sistema quadrado-planar, a partir de um sistema octaédrico

Os quatro ligantes de um arranjo quadrado-planar produzem o desdobramento apresentado na Figura 7 para os orbitais d , com o orbital $d_{x^2-y^2}$ localizado acima de todos os outros orbitais, pois este arranjo torna-se energeticamente favorável quando existem oito elétrons d e o campo cristalino é forte o suficiente para favorecer um complexo de spin baixo.

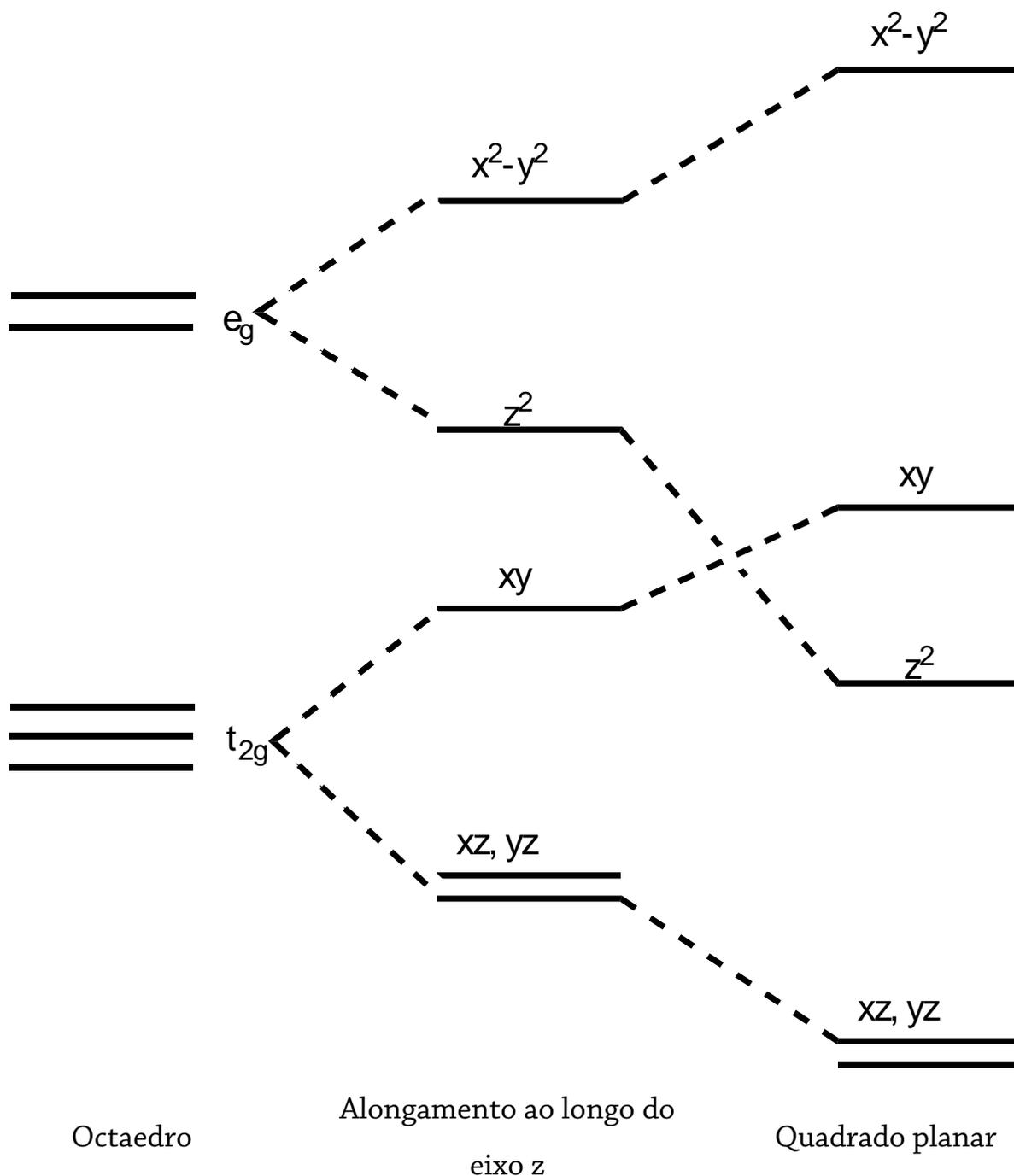


Figura 7. Desdobramento do campo cristalino nos sistemas: octaédrico, alongamento em z e quadrado-planar



6.6 – Sistema Tetraédrico

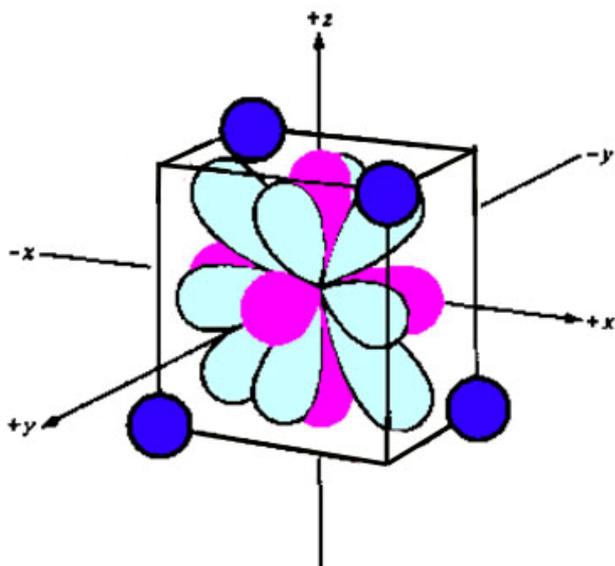


Figura 8. Aproximação de quatro ligantes ao redor de um íon metálico em um campo tetraédrico

Um campo cristalino tetraédrico desdobra os orbitais d em dois conjuntos (Figura 9):

- Nível e , de menor energia, contendo os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} ;
- Nível t_2 , de maior energia, contendo os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} .

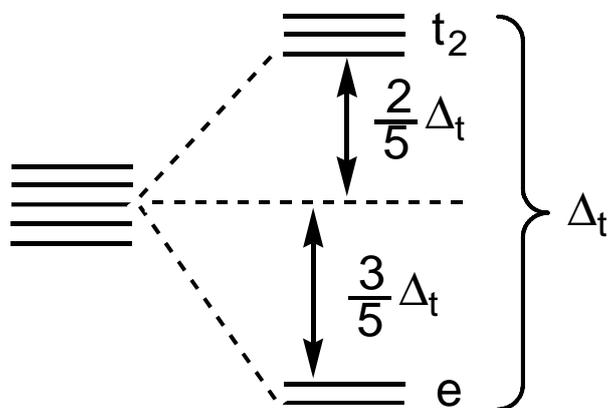


Figura 9. Desdobramento dos orbitais d em um campo tetraédrico



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA
TEORIA DO CAMPO CRISTALINO – TCC

O desdobramento do campo cristalino em um complexo tetraédrico (Δ_t) é menor que o Δ_o , pois o número de ligantes é menor e nenhum deles está orientado diretamente para os orbitais d do íon metálico. O valor de $\Delta_t \approx \frac{4}{9}\Delta_o$ e a energia de emparelhamento é sempre menor que Δ_t , ocasionando complexos de spin alto para o sistema tetraédrico.