

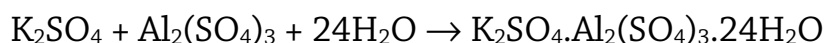


QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

INTRODUÇÃO AOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

1.1 – Sais Duplos (Adutos)

Em Química Descritiva vimos que os oxossais mais importantes do alumínio são os alúmens, $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, onde M é um cátion monovalente tal como Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , ou NH_4^+ . Como exemplo, o alúmen de potássio pode ser formado pela seguinte reação química:



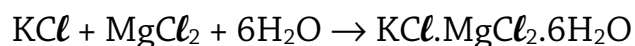
ou seja, é formado um composto de adição (neste caso um sal duplo) quando se juntam quantidades estequiométricas de dois ou mais compostos estáveis (K_2SO_4 e $Al_2(SO_4)_3$).



Alúmen de potássio – Formado pelo intemperismo de rochas xistosas e folhelhos aluminosos. Pode se formar também a partir da ação de águas vulcânicas que contenham ácido sulfúrico ou oxidação de sulfetos que contenham alumínio e potássio. Usos: fonte de sulfato, na indústria têxtil, etc.

Fonte: <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/sulfatos/alumen%20potassico.html> (visitado em 09/06/2009)

Outro exemplo é a formação da carnalita:



**QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação**

Fonte da figura:

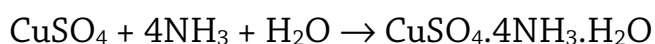
<http://web.usal.es/~epavila/webrocas/rev.html> (visitado em 09/06/2009)

Carnalita – Empregado em pequenas quantidades nos materiais que convém manter úmido, como fibras de algodão e de lã para fiá-las. O magnésio em conjunto com o cloreto em uma associação de fórmula $(MgCl)_2O$ forma o cimento Sorel, usado como piso ou revestimento. Tem as mesmas aplicações que a silvita e normalmente contém bromo e vestígios de rubídio, que são beneficiáveis.

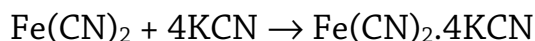
Fonte: <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/haloides/carnalita.html> (visitado em 02/06/2008)

Uma solução aquosa de carnalita apresenta as propriedades dos íons K^+ , Mg^{2+} e Cl^- . Analogamente, o alúmen de potássio, em solução aquosa, mostra as propriedades do K^+ , Al^{3+} e SO_4^{2-} . Estes compostos são chamados de **sais duplos**, ou **adutos**, e só existem no estado sólido, pois em solução aquosa perdem sua identidade.

Por outro lado, ao se efetuar a reação:



ou



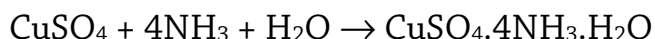
obteremos, em solução aquosa, compostos que não apresentam as propriedades químicas e físicas dos reagentes de partida, ou seja, estes tipos de compostos preservam sua identidade. A esta classe de compostos damos o nome de **Compostos de Coordenação** ou **Complexos**.



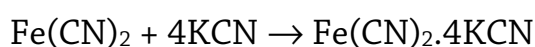
QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

1.2 Compostos de Coordenação

Voltando aos exemplos das duas reações químicas anteriores:



e



quando dissolvidos em água, não formam os íons Cu^{2+} , ou Fe^{2+} e CN^- , mas formam íons muito mais complicados estruturalmente, o íons **tetraamincobre(II)**, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, e o íons **hexacianoferrato(II)**, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Estes íons são íons complexos e existem como espécie única e própria. Os íons complexos são representados, comumente, entre colchetes (ver: Nomenclatura dos Compostos de Coordenação). Os compostos de adição deste tipo são chamados de **Compostos de Coordenação**, **Complexos Metálicos** ou simplesmente de **Complexos**.

A espécie central pode ser um íon ou um átomo, geralmente de um metal e os ligantes podem ser íons ou moléculas neutras e a primeira explicação formulada para as ligações existentes nos compostos de coordenação foi elaborada por Alfred Werner em 1893.

1.3 – Teoria de Alfred Werner (1893 – Universidade de Zurique)

Esta teoria foi desenvolvida antes do estabelecimento da teoria eletrônica de valência (ver AULA 10.4 – A Teoria da Ligação de Valência do livro *Introdução à Química*).

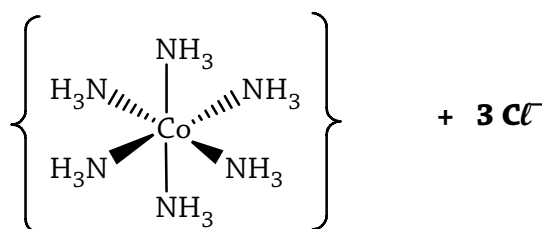
Werner propôs os seguintes postulados:



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

- 1) **A maior parte dos elementos possui dois tipos de valência:**
 - a) **Valência primária (número de oxidação);**
 - b) **Valência secundária (número de coordenação);**
- 2) **Todo elemento tende a satisfazer tanto suas valências primárias quanto as valências secundárias;**
- 3) **A valência secundária apresenta direções fixas no espaço.**

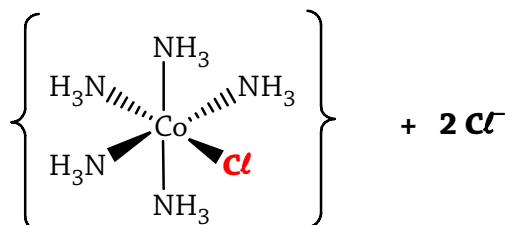
Werner deduziu que no $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ os três átomos de cloro atuam como tendo valências primárias e as seis moléculas de amônia com valência secundária. Em termos atuais, os três átomos de cloro são iônicos, ou seja, íons cloretos, por isso precipitam como AgCl ; os seis ligantes NH_3 formam ligações coordenadas com o íon Co^{3+} , originando o íon complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



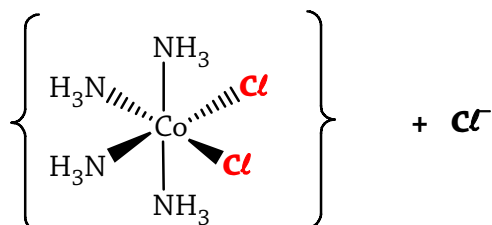
Werner verificou que o $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ poderia ser obtido do $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ por perda de uma molécula de amônia, com a simultânea transformação de um íon cloreto de valência primária para um de valência secundária. Assim somente dois íons Cl^- são iônicos e em solução aquosa podem precipitar com o íon Ag^+ para formar o precipitado de AgCl , portanto, cinco moléculas de amônia e um íon cloreto formam valências secundárias (ligações coordenadas) a um íon Co^{3+} , formando o íon complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação



Analogamente, no $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, um íon cloreto forma uma valência primária, ao passo que dois íons cloretos e quatro moléculas de amônia formam as ligações coordenadas com o íon Co^{3+} , formando o íon complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.



1.4 – Número Atômico Efetivo

A teoria de Werner diz que as ligações coordenadas são formadas entre os ligantes e o íon metálico central do complexo, isto é, o ligante (base de Lewis) doa um par de elétrons ao íon metálico. Compostos de coordenação podem ser formados facilmente com os metais de transição (ácidos de Lewis), pois estes possuem orbitais *d* disponíveis que podem acomodar os pares de elétrons doados pelos ligantes. O número de ligações coordenadas formadas depende, sobretudo, do número de orbitais vazios de energia adequada. A regra do **número atômico efetivo (NAE)** diz que quando se forma um complexo, há adição de ligantes até que o número de elétrons do átomo metálico central mais o número de elétrons cedidos pelos ligantes sejam iguais ao número de elétrons do gás nobre seguinte.

**QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação**

Tabela 1. Número Atômico Efetivo de Alguns Metais em Complexos

Átomo	Z	Complexo	Nº de Elétrons perdidos na formação do íon	Nº de Elétrons ganhos na coordenação	NAE	Gás Nobre
Fe	26	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	2	12	36	Kr
Co	27	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	3	12	36	Kr
Ni	28	[Ni(CO) ₄]	0	8	36	Kr
Cu	29	[Cu(CN) ₄] ³⁻	1	8	36	Kr
Pd	46	[Pd(NH ₃) ₆] ⁴⁺	4	12	54	Xe
Pt	78	[PtCl ₆] ²⁻	4	12	86	Rn

Exemplo: $K_4[Fe(CN)_6]$, hexacianoferrato(II) de potássio:

Um átomo de ferro possui 26 elétrons, de modo que o íon central Fe^{2+} possui 24 elétrons, o gás nobre seguinte ao ferro é o criptônio, com 36 elétrons; a adição de seis pares de elétrons, provenientes dos seis ligantes CN^- eleva o número atômico efetivo do Fe^{2+} , no complexo $[Fe(CN)_6]^{4-}$, a $24 + (6 \times 2) = 36$.

Embora a regra do NAE possa prever corretamente o número de ligantes de um grande número de complexos, há um número considerável de exceções, nas quais o NAE não é o número de elétrons de um gás nobre. A tendência em adquirir a configuração do gás nobre é um fator importante, mas não uma condição necessária para a formação de um complexo, pois é necessária também a formação de uma estrutura simétrica.

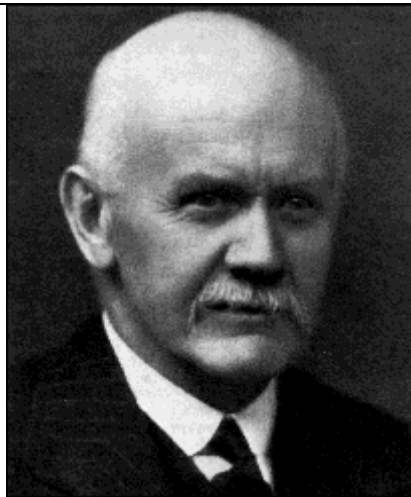
**QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação**

Tabela 2. Exemplos de Compostos que não Seguem a Regra do NAE

Átomo	Z	Complexo	Nº de Elétrons perdidos na formação do íon	Nº de Elétrons ganhos na Coordenação	NAE	Gás Nobre
Cr	24	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	3	12	33	---
Fe	26	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	3	12	35	---
Ni	28	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	2	12	38	---
Pd	46	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	2	8	52	---
Pt	78	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	2	8	84	---

1.5 – Regra dos 18 Elétrons

Em 1923 o químico britânico Nevil Vincent Sidgwick reconheceu que o átomo central, em um composto de coordenação, apresentava a mesma contagem de elétrons de valência que os gases nobres e estendeu a teoria do octeto de G.N. Lewis para os compostos de coordenação. Os ligantes são considerados como base de Lewis, ou seja, fornecem elétrons (usualmente um par por ligante) para a espécie central (metal) que é um ácido de Lewis. A soma do número de elétrons de valência do metal mais o número de elétrons recebidos dos ligantes será igual a 18.

**QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação**

Nevil Vincent Sidgwick (Nasceu em Oxford em 8 de maio de 1873 e morreu na mesma cidade em 15 de março de 1952). Foi um químico teórico que muito contribuiu para a teoria de valência e para o entendimento das ligações químicas.

Fonte:

http://www.bookyards.com/biography.html?author_id=4753&author_name=Sidgwick%2C%20Nevil%20V
(visitado em 09/06/2009)

Quando os elétrons são contados, cada átomo metálico e os ligantes são tratados como neutros. Se o complexo está carregado, simplesmente adiciona-se ou subtrai-se o número apropriado de elétrons do total.

Exemplo: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Configuração eletrônica do Co $\Rightarrow [\text{Ar}] 3d^7 4s^2$

Nº de elétrons de valência do Co	9	X	1	=	9
Nº de elétrons cedidos pelo NH_3	2	X	6	=	12
Carga do complexo positiva					-3
<hr/>					
Nº de elétrons no complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$					18

Como a carga do complexo é positiva, deve-se subtrair 3 elétrons do total, pois tem-se um número maior de prótons que elétrons.

Essa regra deve ser utilizada com cuidado, pois alguns compostos fogem à mesma. Certos metais de transição (Rh, Ir, Pd, Pt) formam compostos com $16 e^-$.

**QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação**Exemplo: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ Configuração eletrônica da Pt $\Rightarrow [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$

Nº de elétrons de valência da Pt	10	X	1	=	10
Nº de elétrons cedidos pelo Cl	1	X	4	=	4
Carga do complexo negativa					+2
<hr/>					
Nº de elétrons no complexo $[\text{PtCl}_4]^{2-}$					16

Exemplo: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ Configuração eletrônica da Pt $\Rightarrow [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$

Nº de elétrons de valência da Pt	10	X	1	=	10
Nº de elétrons cedidos pelo Cl	1	X	2	=	2
Nº de elétrons cedidos pelo NH_3	2	X	2	=	4
Carga do complexo neutra					0
<hr/>					
Nº de elétrons no complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$					16

Exceções à regra dos 16 ou 18 elétrons são comuns no lado esquerdo do bloco d. Aqui fatores estéricos e eletrônicos estão em competição e não é possível aglomerar ligantes suficientes ao redor da espécie central para satisfazer a regra.

Visitar o site:

<http://www.ilpi.com/organomet/electrocount.html>



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

1.6 – Condutividade dos Compostos de Coordenação

A condutividade elétrica de uma solução depende da concentração do soluto e do número de cargas presentes. Usando condutividades molares e mantendo a concentração constante, o número de cargas existentes em um complexo pode ser deduzido por comparação com dados tabelados.

As medidas de condutância eletrolítica envolvem, geralmente, a determinação da resistência de um segmento de solução compreendido entre dois eletrodos paralelos, por aplicação da lei de Ohm. Estes eletrodos são de platina metálica, revestida de um depósito de negro de platina, para aumentar a área e reduzir a resistência de polarização.

As primeiras medidas de condutância molar, em solução aquosa, foram feitas por Werner e Miolati¹, com o objetivo de desvendar a estrutura de vários complexos contendo aminas.

Através dos anos, o estudo dessa técnica na química de coordenação tem demonstrado que a água, apesar de um excelente solvente, apresenta algumas desvantagens em seu uso por motivos de sofrer hidrólise ou as dificuldades em solubilizar os complexos. Por estes motivos passou-se a utilizar os solventes não aquosos, os quais apresentam melhores resultados que a água.

¹ WERNER, A. & MIOLATI, A.; Z. Phys. Chem. (Leipzig), **12**, 35-55 (1893) e
WERNER, A. & MIOLATI, A.; Z. Phys. Chem. (Leipzig), **14**, 506-521 (1894).

**QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação**

Fórmula Empírica	Condutividade (C = 0,001 mol L⁻¹)	Formulação de Werner
Não-Eletrólitos		
PtCl ₄ .2NH ₃	3,52	[PtCl ₄ (NH ₃) ₂] (<i>trans</i>)
PtCl ₄ .2NH ₃	6,99	[PtCl ₄ (NH ₃) ₂] (<i>cis</i>)
Eletrólitos 1:1		
NaCl	123,7	-----
PtCl ₄ .3NH ₃	96,8	[PtCl ₃ (NH ₃) ₃]Cl
PtCl ₄ .NH ₃ .KCl	106,8	K[PtCl ₅ (NH ₃)]
Eletrólitos 1:2 ou 2:1		
CaCl ₂	260,8	-----
CoCl ₃ .5NH ₃	261,3	[CoCl(NH ₃) ₅]Cl ₂
CoBr ₃ .5NH ₃	257,6	[CoBr(NH ₃) ₅]Br ₂
CrCl ₃ .5NH ₃	260,2	[CrCl(NH ₃) ₅]Cl ₂
CrBr ₃ .5NH ₃	280,1	[CrBr(NH ₃) ₅]Br ₂
PtCl ₄ .4NH ₃	228,9	[PtCl ₂ (NH ₃) ₄]Cl ₂
PtCl ₄ .2KCl	256,8	K ₂ [PtCl ₆]
Eletrólitos 1:3 ou 3:1		
LaCl ₃	393,5	-----
CoCl ₃ .6NH ₃	431,6	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃
CoBr ₃ .6NH ₃	426,9	[Co(NH ₃) ₆]Br ₃
CrCl ₃ .6NH ₃	441,7	[Cr(NH ₃) ₆]Cl ₃
PtCl ₄ .5NH ₃	404,0	[PtCl(NH ₃) ₅]Cl ₃
Eletrólitos 1:4		
PtCl ₄ .6NH ₃	522,9	[Pt(NH ₃) ₆]Cl ₄



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

GEARY² selecionou e discutiu os principais solventes, os valores limites de toxicidade tolerados e os aspectos negativos que os tornam menos usuais para tais medidas.

Vários estudos foram realizados com o objetivo de analisar a capacidade coordenante dos solventes orgânicos, em relação ao íon metálico, complexados ou não, uma vez que se torna importante saber se ocorre coordenação do solvente e se neste caso há, ou não, deslocamento de ligantes da esfera interna de coordenação. GEARY propôs que as concentrações das soluções para tais medidas sejam ao redor de milimolares, segundo a revisão feita pelo autor, é possível determinar, para um dado solvente, diferentes tipos de eletrólitos, tais como:

Solvente	Tipos de Eletrólitos			
	1:1	1:2	1:3	1:4
Nitrometano	75 – 95	150 – 180	220 - 260	290 – 330
Nitrobenzeno	20 – 30	50 – 60	70 – 82	90 – 100
Acetona	100 – 140	160 – 200	270 - ?	360 - ?
Acetonitrila	120 – 160	220 – 300	340 – 420	500 - ?
Dimetilformamida	65 – 90	130 – 170	200 – 240	300 - ?
Metanol	80 – 115	160 – 220	290 – 350?	450 - ?
Etanol	35 - 45	70 - 90	120 - ?	160 - ?

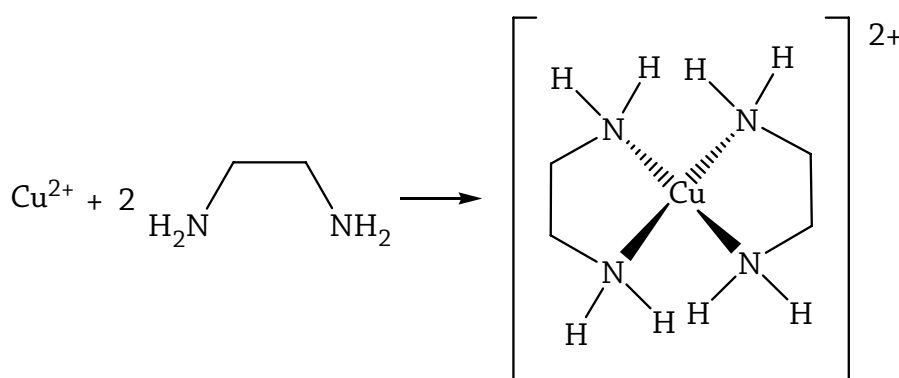
² GEARY, W.L.; "The use of conductivity measurement in organic solvent for the characterization of coordination compounds"; *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81-122 (1971).



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

1.7 – Classificação Estrutural dos Ligantes

Em alguns complexos, um determinado ligante ocupa mais do que uma das posições de coordenação, isto é, mais de um átomo de um mesmo ligante ligam-se à espécie central (geralmente um metal ou seu íon). Por exemplo, a etilenodiamina forma com o íon cobre(II) o complexo:



Neste complexo, o íon cobre(II) está circundado por quatro grupos -NH_2 , assim, cada molécula de etilenodiamina está ligada ao íon cobre(II) em dois pontos, portanto, o ligante é chamado de **ligante bidentado**. Forma-se uma estrutura cíclica (neste caso um par de pentaciclos) que é chamada de **quelato**. Os quelatos são mais estáveis que complexos semelhantes com ligantes monodentados, pois a dissociação do complexo envolve a ruptura de duas ligações em vez de uma.

Os ligantes podem ser classificados, segundo o número de átomos doadores presente na estrutura, como:

monodentado (somente um átomo doador)

polidentados (contém mais de um átomo doador):

bidentado (com dois átomos doadores);

tridentado (com três átomos doadores);

tetradentado (com quatro átomos doadores);

pentadentado (com cinco átomos doadores);

**QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação****ESTEREOQUÍMICA DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO**

A relação espacial entre a espécie central e seus ligantes em um composto de coordenação é conhecida como a **estereoquímica** do complexo. Estereoquímicas diferentes podem ser agrupadas de acordo com o número de coordenação (N.C.) da espécie central. Existem N.C. variando de 2 até 12, porém, aqui, discutiremos apenas dois números de coordenação: 4 e 6, pois são os mais comuns para os íons metálicos de transição. A seguir são mostrados alguns possíveis poliedros de coordenação ao redor do íon metálico.

N.C.	Poliedro	Representação
4	tetraedro	
	quadrado planar	
6	octaedro	
	prisma trigonal	
	antiprisma trigonal	

O arranjo dos ligantes ao redor do íon central é influenciado, também, pelo tamanho do ligante, da natureza do ânion e em alguns casos do procedimento de síntese utilizado. Os principais fatores que influem na distribuição dos ligantes ao redor da espécie central são:

- i) a repulsão mútua entre os ligantes;
- ii) os impedimentos estéricos dos ligantes polidentados.



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

Estes fatores revestem-se de importância especial devido à natureza da ligação átomo central-ligante.

2.1 - Número de Coordenação 4

Existem duas geometrias comuns associadas com um número de coordenação igual a quatro: **quadrado-planar** e **tetraédrica**.

Os complexos que apresentam a geometria **quadrado-planar** são característicos dos íons de metais de transição com configurações d^8 ou s^1d^7 , como exemplos temos: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{AgF}_4]^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

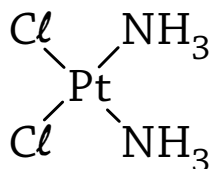
Os complexos que apresentam a geometria **tetraédrica** são característicos dos complexos dos metais representativos ou dos metais de transição com **configuração eletrônica diferentes de d^8 ou s^1d^7** , temos como exemplos: $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Cada uma destas geometrias permite uma diferente forma de estereoisomerismo. Moléculas de íons poliatômicos que possuem a mesma fórmula molecular, mas diferentes estruturas são chamadas de isômeros. Quando, além disto, os agregados possuem as mesmas ligações, mas diferem no arranjo espacial destas ligações, são chamados de **estereoisômeros**.

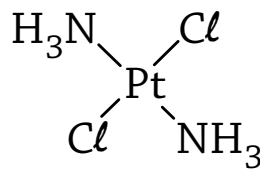
Um tipo importante de estereoisomerismo é possível nos **complexos quadrado-planares**. Considere, por exemplo, os dois estereoisômeros quadrado-planares do $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, ambos constituindo complexos neutros. Em um destes, as duas moléculas de amônia ocupam um par de vértices adjacentes no quadrado, enquanto os dois cloretos ocupam o outro par, este é denominado isômero **cis**, onde *cis* significa adjacente. O outro é o isômero **trans** (oposto):



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

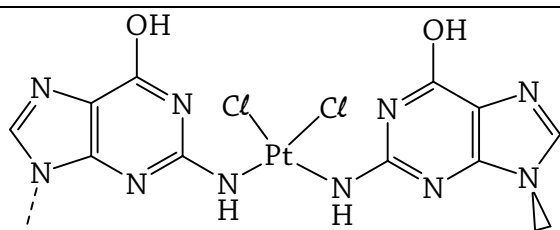


cis-[PtCl₂(NH₃)₂]



trans-[PtCl₂(NH₃)₂]

Embora estes dois isômeros sejam semelhantes em algumas propriedades, eles diferem significativamente em outras. O isômero *cis*, por exemplo, é utilizado no tratamento de alguns tumores cancerígenos. Por outro lado, o isômero *trans* não apresenta efeitos terapêuticos.



Cisplatina: é um antineoplástico (agente químico para o tratamento de câncer) que reage com o aminoácido guanina para formar pontes através da dupla hélice do DNA e impedir a duplicação do mesmo, essencial para a divisão da célula.

Em um **complexo tetraédrico**, os quatro ligantes ocupam os vértices de um tetraedro regular, portanto, todas as posições são equivalentes, não existindo assim os isômeros *cis* ou *trans*. Porém existe a possibilidade de um novo tipo de estereoisomerismo denominado **enantiomerismo** (uma denominação mais antiga, ainda utilizada, é “**isomeria óptica**”). Duas estruturas que sejam imagens especulares uma da outra, as quais não são idênticas, são chamadas **enantiômeros**. O enantiomerismo é possível em um complexo tetraédrico que tenha quatro ligantes diferentes ligados ao átomo central.



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

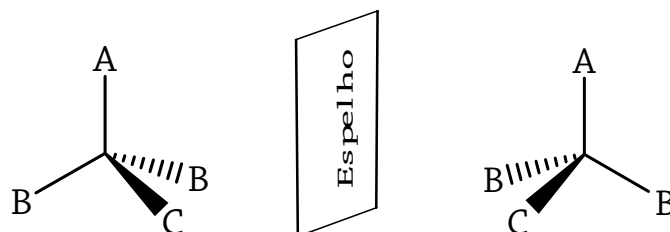


Figura 1. Imagem especular superponível, portanto, idêntica
Estrutura não quirálca: MAB_2C

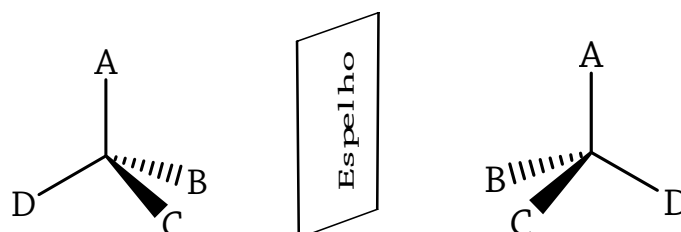


Figura 2. Imagem especular NÃO superponível, portanto, diferentes
Par quirálco: $MABCD$

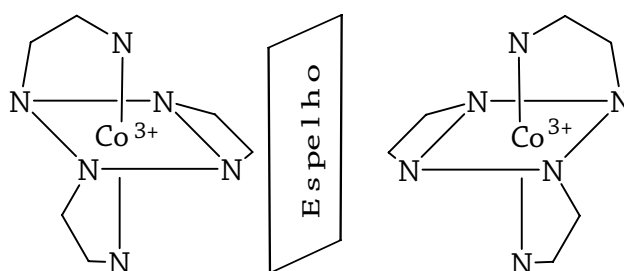


Figura 3. Par enantiomérico – Estruturas não superponível à sua imagem especular:
QUIRAL

Quando quatro ligantes distintos são ligados ao átomo central em um complexo, o átomo central é considerado **assimétrico** e toda a estrutura é dita **quirálca**. O termo quiral tem origem grega e significa “mão” direita ou esquerda. Cada membro de um par quirálco de estruturas química, tais como as esquematicamente ilustradas anteriormente, é denominado um enantiômero (ou isômero óptico).



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

Os enantiômeros puros, ou em solução, possuem a propriedade de girar o plano da luz polarizada. A figura abaixo mostra esquematicamente um aparelho para medir esta rotação: o polarímetro.

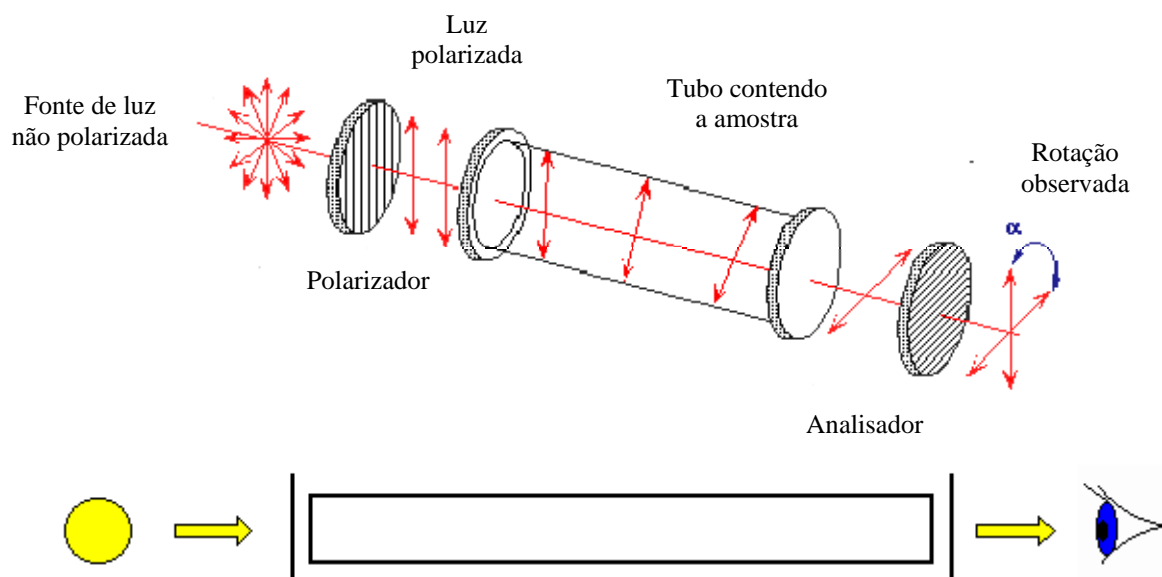


Figura 4. Esquema geral de um polarímetro.

Fonte: <http://www.uhu.es/quimiorg/actopt.html> (site visitado em 09/06/2009)

Polarização das ondas: <http://www.cdcc.sc.usp.br/ondulatoria/polariz.html>

Na luz comum, os campos, elétrico e magnético da radiação eletromagnética vibram em todas as direções perpendiculares à direção de propagação da luz. O diagrama mostra um polarizador que consiste em um filtro que retira toda luz, exceto aquela em que o campo elétrico vibra em um plano (o campo magnético vibra em um plano perpendicular a este). Esta luz polarizada passa através de um tubo contendo a amostra, se todas as espécies presentes possuem a mesma quiralidade, ou se existirem mais espécies de certa quiralidade em relação a de outras, o plano de polarização da luz é girado assim que a luz atravessa a amostra. Outro filtro polarizante, o analisador, pode



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

então ser usado para medir o ângulo de rotação. Substâncias que giram o plano da luz polarizada são chamadas de **opticamente ativas**.

A síntese de complexos tetraédricos do tipo MABCD é difícil e geralmente conduz à formação de uma mistura dos dois enantiômeros. Ainda pior é que as espécies quirálicas nestes complexos existem quase sempre em um rápido equilíbrio de interconversão, na medida em que as ligações metal-ligante são rapidamente desfeitas e refeitas (os complexos são considerados **lábeis**). Ocorre, portanto, que o enantiomerismo é raramente observado nos complexos tetraédricos simples. Este estereoisomerismo é mais comum em complexos octaédricos e também em muitas moléculas orgânicas contendo átomos de carbono assimétrico.

2.2 - Número de Coordenação 6

Nos compostos em que o íon central apresenta número de coordenação seis, o poliedro de coordenação mais comum é o **octaedro**, porém dados experimentais mostram que tais compostos exibem um **prisma trigonal** como forma geométrica do poliedro de coordenação.

Compostos que tenham o íon central com este número de coordenação podem sofrer distorções no estado sólido em função do fator de empacotamento, ou seja, uma compressão ou alongamento ao longo do eixo z.

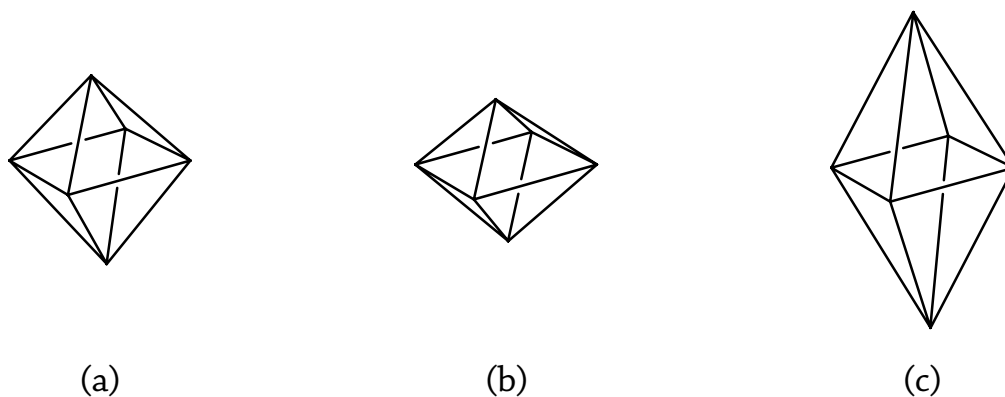


Figura 5. a) octaedro “perfeito”; b) compressão do octaedro; c) alongamento do octaedro



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

Nos íons hexacoordenados do tipo $M(L\cdots L)_3$, onde $L\cdots L$ indica um ligante bidentado, o poliedro de coordenação ao redor do íon central é descrito como sendo um **antiprisma trigonal** ou um prisma trigonal, como ilustrado na figura abaixo:

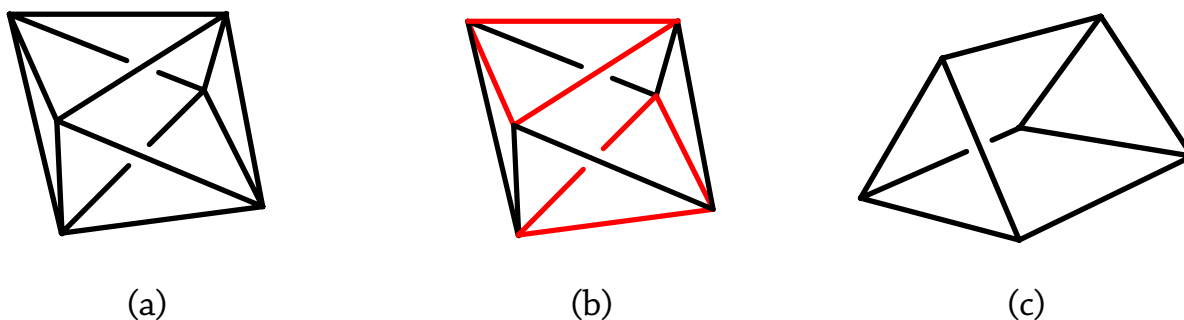


Figura 6. Poliedros de coordenação: a) Octaédrico, b) antiprisma trigonal e c) prisma trigonal

A coordenação octaédrica é a mais comum e permite diversos tipos de estereoisomerismo. A partir do fato que os seis vértices de um octaedro são equivalentes, apenas uma estrutura é possível para complexos dos tipos MA_6 e MA_5B . Para os complexos tipo MB_4A_2 , contudo, as estruturas **cis** e **trans** podem existir. No isômero *cis* os dois ligantes A ocupam os vértices adjacentes do octaedro; no isômero *trans* estão nos vértices opostos:

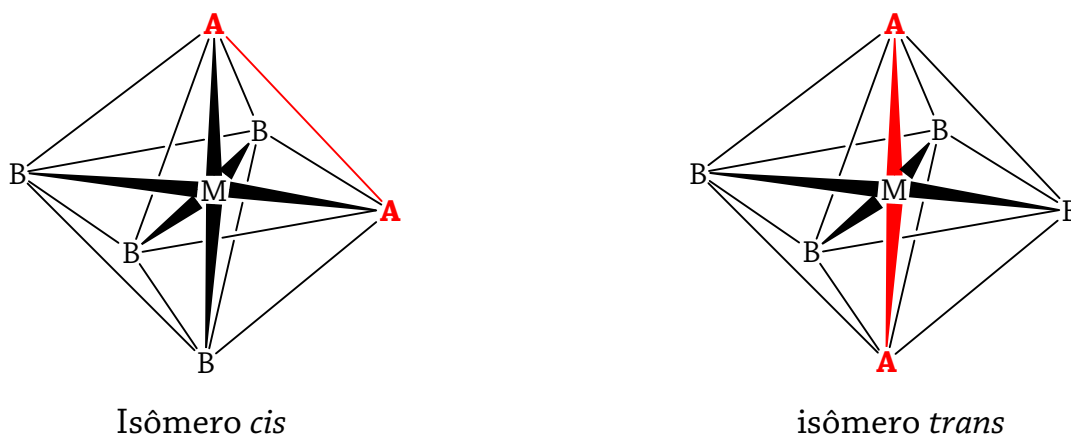


Figura 7. Isômeros *cis* e *trans* no sistema MB_4A_2



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

São conhecidos milhares de compostos de coordenação. O método sistemático de denominação desses compostos, a nomenclatura dos compostos, deve proporcionar a informação fundamental sobre a estrutura do composto de coordenação. Qual o metal no complexo? O átomo do metal está na espécie catiônica ou aniônica? Qual o estados de oxidação do metal? Quais são os ligantes? As respostas a essas perguntas são dadas pelas regras da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - <http://iupac.org>). São regras que, na essência, generalizam as originalmente propostas por Werner.

Antes da proposição das regras de nomenclatura, em português, para os compostos de coordenação, deve-se estabelecer a formulação correta de tais compostos. Os compostos de coordenação tratados aqui são aqueles que envolvem um elemento central (metal ou não) cercado por ligantes, constituindo a esfera de coordenação. Os complexos podem ser monômeros ou polímeros.

As fórmulas dos compostos de coordenação constituem o meio mais simples de se designar a composição dos complexos. Tais fórmulas também são freqüentemente empregadas para mostrar detalhes estruturais ou aspectos de interesse comparativo, devendo ser escrita da maneira mais conveniente possível. Nos casos gerais a seguinte ordem é recomendada:

- a) Coloca-se primeiro o símbolo do átomo central, seguido das fórmulas ou abreviações dos ligantes iônicos e depois dos ligantes neutros. A fórmula do complexo é depois encerrada entre colchetes, colocando-se como expoente sua carga, quando se tratar de espécie iônica.
- b) Dentro de cada classe de ligante, as espécies são colocadas em ordem alfabética (sem levar em conta os prefixos que indicam as quantidades dos ligantes) em

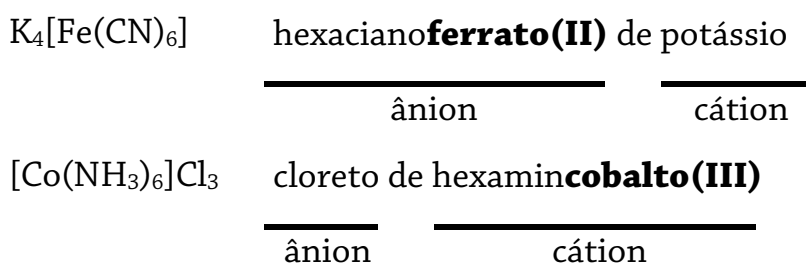


QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

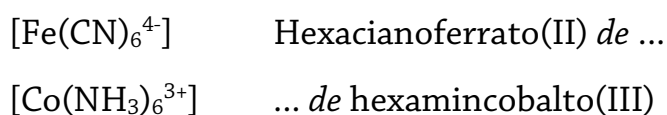
relação ao símbolo do átomo ligante. Exemplos: $[\text{CoN}_3(\text{NH}_3)_5]^{2+}$; $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$; $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$; $[\text{CoH}(\text{N}_2)\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_3]$; $[\text{OsCl}_5\text{N}]^{2-}$

- c) Os sinais, *parênteses*, *chave* e *colchetes*, devem ser empregados nesta ordem, ou seja, [{ () }], para englobar um conjunto de grupos idênticos e para evitar confusões nas fórmulas. Os ligantes com mais de um átomo são colocados sempre entre parênteses (ou chaves) nas fórmulas dos compostos de coordenação.

1) Nos nomes dos compostos de coordenação, o nome do ânion deve preceder o do cátion e o átomo central é citado após o(s) do(s) ligante(s):



2) O nome do complexo - aniônico, catiônico ou neutro - tem duas partes que se escrevem uma seguida à outra, com a preposição **de** mediana. Os ligantes comparecem primeiro e o átomo metálico depois.



3) Os ligantes são identificados por um nome precedido por prefixo grego que dá o número de unidades do ligante ligadas ao átomo. A ordem da nomenclatura dos ligantes é a alfabética (sem levar em conta os prefixos).

**QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação**

a) Os ligantes aniônicos têm os nomes terminados em **o**.

Nome do Ânion	Fórmula	Nome do Ligante
Brometo	Br^-	Bromo
Carbonato	CO_3^{2-}	Carbonato
Cianeto	CN^-	Ciano
Cloreto	Cl^-	Cloro
Fluoreto	F^-	Fluoro
Hidrogenoperóxido	HO_2^-	Hidrogenoperoxo
Hidrogenossulfeto	HS^-	Mercapto
Hidróxido	OH^-	Hidroxo
Metóxido	H_3CO^-	Metoxo
Oxalato	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato
Óxido	O^{2-}	Oxo
Sulfato	SO_4^{2-}	Sulfato
Sulfeto	S^{2-}	tio

Para os ligantes H^- , H_2N^- , HN^{2-} e N_3^- a denominação usual, hidreto, amideto, imideto e azoteto, respectivamente, é preferível em relação a hidro, amido, imido ou azido, por razões de ambiguidade. Observa-se que, em português, os nomes dos haletos coordenados, com exceção do F^- , correspondem aos nomes dos elementos: cloro, bromo e iodo.

Ligantes aniônicos contendo prefixos numéricos (como trifosfato), assim como os tio-, seleno- e teluro- derivados dos oxi-ânions (como tiosulfato), devem ser colocados entre parênteses. Exemplos:

**QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação**

$K[AuS(S_2)]$	dissulfetotioaurato(III) de potássio
$[Ru(HSO_3)_2(NH_3)_4]$	tetraaminbis(hidrogenossulfito)rutênio(II)
$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$	bis(tiosulfato)argentato(I) de sódio
$K_2[OsCl_5N]$	pentacloronitretoosmato(VI) de potássio
$[CoH(N_2)\{(C_6H_5)_3P\}_3]$	dinitrogênio(hidreto)tris(trifenilfosfina)cobalto(I)

b) Os ligantes neutros têm em geral o nome da molécula. Há exceções importantes:

Molécula	Fórmula	Nome do Ligante
Água	H_2O	Aqua
Amônia	NH_3	Amin
Monóxido de Carbono	CO	Carbonil
Monóxido de nitrogênio	NO	Nitrosil

c) Os prefixos que indicam o número de ligantes são:

mono (1 ligante - geralmente omitido)

di (2 ligantes)

tri (3 ligantes)

tetra (4 ligantes), etc.

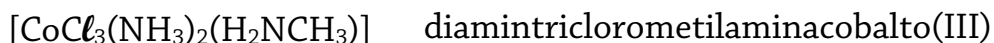
d) Quando o nome do ligante também tem prefixo numérico, o número de ligantes é identificado por: *bis* (2), *tris* (3), *tetraquis* (4), *pentaquis* (5), *hexaquis* (6), etc.

$[Co(en)_3]Cl_3$ cloreto de **tris**(etilenodiamino)cobalto(III)



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

e) Uso de parênteses, chaves e colchetes nos nomes dos complexos: A justaposição de nomes pode prejudicar a clareza ou conduzir a formas incorretas do ponto de vista ortográfico. Por exemplo:



Neste caso a colocação de parênteses em metilamina torna-se imprescindível para evitar a ambigüidade com tricolorometilamina (Cl_3NCH_3), portanto, o nome correto deste complexo é: **diaminetricloro(metilamina)cobalto(III)**.



Neste exemplo existem duas letras **h** no interior do nome e uma letra **r** precedida de vogal, o que está em desacordo com as regras de ortografia da língua portuguesa. A forma correta *implicaria* na supressão dos **h** e na duplicação do **r**, ou seja: diamindiidrogenofosfatodiidroxirrutenato(III). É preferível, entretanto, por uma questão de clareza, preservar a identidade dos constituintes através de parênteses: **diaminbis(hidrogenofosfato)di(hidroxi)rutenato(III)**.

f) As seguintes recomendações se aplicam ao uso das abreviações:

- i. Quando se tratar de publicações, o significado de cada abreviação deve ser escrito por extenso. Exemplo: *en* para etilenodiamina.
- ii. As abreviações devem ser curtas, não mais que quatro letras e não devem conter hífens. Exemplo: *phen* e não *o-phen* (para 1,10-fenantrolina).
- iii. Deve-se procurar evitar confusões com abreviações comumente aceitas, tais como Me (metil), Et (etil), Ph (fenil), etc.
- iv. Com exceção de algumas abreviações do tipo H_4edta , H_2ox e L (ligante), todas as abreviações devem ser feitas com letras minúsculas. A abreviação genérica para metal é **M**, para íons lantanídeos é **Ln** e para os íons actinídeos é **An**.

**QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação**

As seguintes abreviações são as mais comumente utilizadas:

Abreviação	Nome	Fórmula/Estrutura
Hacac	Acetilacetona	
acac	acetilacetonato	
H ₄ edta	ácido etilenodiamintetraacético	
dmg	dimetilglioximato	
H ₂ dmg	dimetilglioxima	
ox	oxalato	
py	piridina	
bipy	2,2'-bipiridina	
phen	1,10-fenantrolina	

**QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação**

Abreviação	Nome	Fórmula/Estrutura
en	1,2-diaminoetano (etilenodiamina)	
dien	dietilenotriamina	
tren	2,2',2''-triaminotrietilamina	
trien	trietilenotetraamina	
gly	glicinato	
dtox	ditioamida	
dmso	dimetilssulfóxido	
dmf	dimetilformamida	
ur	uréia	



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

4) A identificação do metal se faz pelo nome do átomo de metal quando o complexo é neutro ou catiônico, ou pelo nome do átomo de metal com a terminação **ato** quando o complexo for aniônico, algumas exceções são:

Nome em Português	Nome em Latim	Nome do ânion
Chumbo (Pb)	Plumbum	Plumb ato
Cobre (Cu)	Cuprum	Cupr ato
Estanho (Sn)	Stannum	Estan ato
Ferro (Fe)	Ferrum	Ferr ato
Ouro (Au)	Aurum	Aur ato
Prata (Ag)	Argentum	Argent ato

5) Nos complexos binucleares ou polinucleares, os ligantes que funcionam como *conectivos* ou *pontes* entre dois ou mais átomos centrais são indicados pela letra grega μ , como um prefixo do nome do ligante, separado por hífen. Dois ou mais ligantes de conexão são indicados por di- μ , tri- μ , etc. Para uma espécie que liga mais de dois átomos centrais, o número de átomos ligados é indicado como um subíndice da letra (por exemplo, μ_3).

Exemplos:

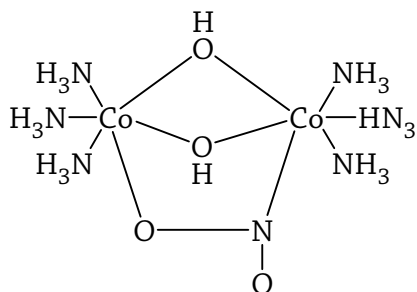
$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ Cloreto de μ -hidroxobis[pentaamincrômio(III)]

$[\text{Be}_4\text{O}(\text{H}_3\text{CCOO})_6]$ Hexa- μ -(acetato-O,O')- μ_4 -oxotetraberílio(II)

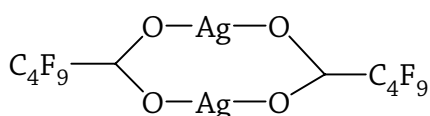
Para grupos de conexão ligados a dois centros através de átomos coordenantes diferentes, os símbolos desses átomos são especificados após o nome do ligante.



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação



íon hexaamindi- μ -hidroxo- μ -(nitro-O,N)dicobalto(III)



bis(μ -nonafluorovalerato-O,O')diprata(I)

Referência:

Ferreira, A.M.C.; Toma, H.E. & Massabni, A.; "Nomenclatura de Compostos de Coordenação: Uma Proposta Simplificada"; Química Nova **7**, 9-15 (1984).



QUÍMICA INORGÂNICA I – Química de Coordenação

Bibliografia

- 1 - Ballhausen, C.J.; "Introduction to Ligand Field Theory"; McGraw-Hill (1966).
 - 2 - Barros, H.L.C.; "Química Inorgânica - Uma Introdução"; Editora UFMG (1992).
 - 3 - Basolo, F. & Jonson, R.; "Química de los Compuestos de Coordinación"; Reverté (1980).
 - 4 - Cotton, F.A.; "Chemical Application of Group Theory"; Second Edition - Wiley (1971).
 - 5 - Cotton, F.A. & Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry"; Fifth Edition - Wiley Interscience (1988).
 - 6 - Cotton, F.A. & Wilkinson, G.; "Química Inorgânica Avanzada"; Editorial Limusa (1978).
 - 7 - Cross, A.D. & Alan Jones, R.; "Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy"; Butterworths (1969).
 - 8 - Day, M.C. & Selbin, J.; "Theoretical Inorganic Chemistry"; Second Edition - Van Nostrand Reinhold (1969).
 - 9 - Dorian, P.B.; "Symmetry in Inorganic Chemistry"; Addison-Wesley (1965).
 - 10 - Douglas, B.; McDaniel, D.H. & Alexander, J.J.; "Concepts and Models of Inorganic Chemistry"; J. Wiley (1983).
 - 11 - Drago, R.S.; "Physical Methods in Inorganic Chemistry"; Van Nostrand (1965).
 - 12 - Figgis, B.N.; "Introduction to Ligand Field"; Interscience (1966).
 - 13 - Giesbrecht, E.; "Experiência de Química - Técnicas e Conceitos Básicos - PEQ Projetos de Ensino de Química"; Ed. Moderna (1979).
 - 14 - Gray, H.B.; "Electron and Chemical Bonding"; W. Benjamin (1965).
 - 15 - Greenwood, N.N. & Earnshaw, A.; "Chemistry of the Elements"; Pergamon (1984).
 - 16 - Harvey, K.B. & Porter, G.B.; "Introduction to Physical Inorganic Chemistry"; Addison-Wesley (1963).
 - 17 - Heslop, R.B. & Robinson, P.L.; "Inorganic Chemistry"; Elsevier Sequoia (1967).
 - 18 - Huheey, J.E.; Keiter, A.A.; & Keiter, R.L.; "Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity"; Fourth Edition - Harper Collins College Publishers (1993).
 - 19 - Jolly, W.L.; "A Química dos Não Metais"; Edgard Blücher (1966).
 - 20 - Jolly, W.L.; "Modern Inorganic Chemistry"; McGraw-Hill International Editions (1986).
 - 21 - Jones, C.J.; "A Química dos Elementos dos Blocos d e f"; Bookman Cia Editora, São Paulo (2002).
 - 22 - Lee, J.D.; "Química Inorgânica - Um Novo Texto Conciso"; Edgard Blücher (1977).
 - 23 - Lever, A.B.P.; "Inorganic Electronic Spectroscopy"; Elsevier (1984).
 - 24 - Mahan, V.H.; "Química - Um Curso Universitário"; Edgard Blücher (1972).
 - 25 - Ohlweiler, O.A.; "Química Inorgânica"; Vol. 1 e 2; Ed. Edgard Blücher (1973).
 - 26 - Phillips, C.S.G. & Willans, R.J.P.; "Inorganic Chemistry"; Vol. 1 e 2; Oxford (1965).
 - 27 - Purcell, K.F. & Kotz, J.C.; "Inorganic Chemistry"; W.B. Saunders (1979).
 - 28 - Shriver, D.F.; Atkins, P.W. & Langford, C.H.; "Inorganic Chemistry"; Oxford University (1998).
-