

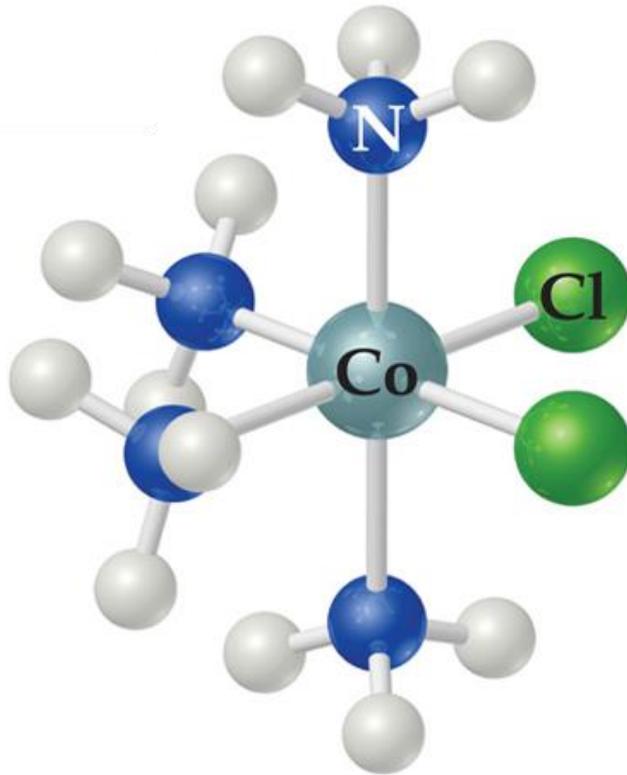


INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SANTA CATARINA
CAMPUS LAGES

Compostos de Coordenação (Complexos)

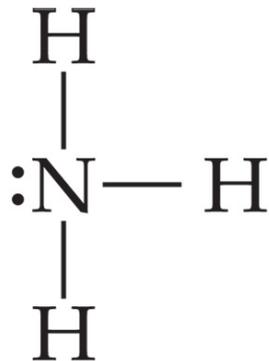
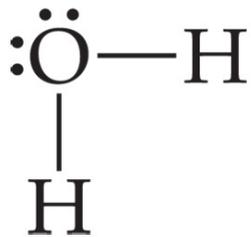
Complexos



- Um átomo de metal central ligado a um grupo de moléculas ou íons é um complexo metálico.
- Se for carregado, é um íon complexo.
- Compostos contendo complexos são compostos de coordenação.

Complexos

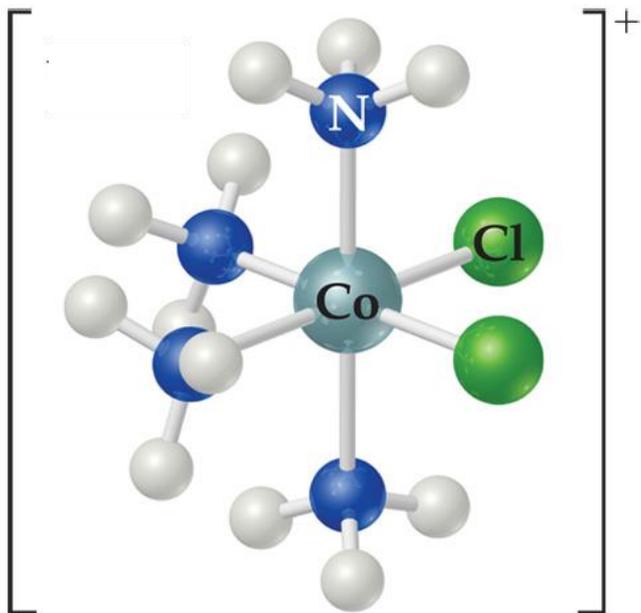
- As moléculas ou íons que coordenam o metal são os ligantes.
- Eles são geralmente ânions ou moléculas polares.
- O ligante deve ter pares de elétrons isolados para interagir com metal



Teoria de Werner

Estado de oxidação Co (III)

Coordenação é 6



- sugeriu em 1893 que os íons metálicos têm valências primárias e secundárias.
- Valência primária igual ao número de oxidação do metal
- Valência secundária é o número de átomos diretamente ligados ao metal (número de coordenação)

Teoria de Werner

- O metal central e os ligantes diretamente ligados a ele formam a esfera de coordenação do complexo.
- No $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$, todos os seis ligantes são NH_3 e os três íons cloreto estão fora da esfera de coordenação.

TABLE 24.1 Properties of Some Ammonia Complexes of Cobalt(III)

Original Formulation	Color	Ions per Formula Unit	"Free" Cl^- Ions per Formula Unit	Modern Formulation
$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	Orange	4	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	Purple	3	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Green	2	1	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Violet	2	1	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Teoria de Werner

No $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ os cinco grupos NH_3 e um cloro são ligados ao cobalto, e os outros dois íons cloreto estão fora da esfera.

TABLE 24.1 Properties of Some Ammonia Complexes of Cobalt(III)

Original Formulation	Color	Ions per Formula Unit	"Free" Cl^- Ions per Formula Unit	Modern Formulation
$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	Orange	4	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	Purple	3	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Green	2	1	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Violet	2	1	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

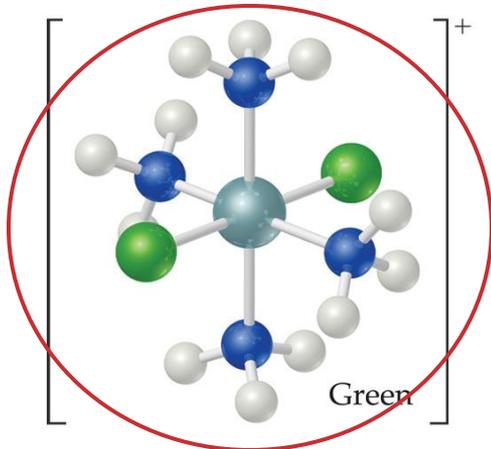
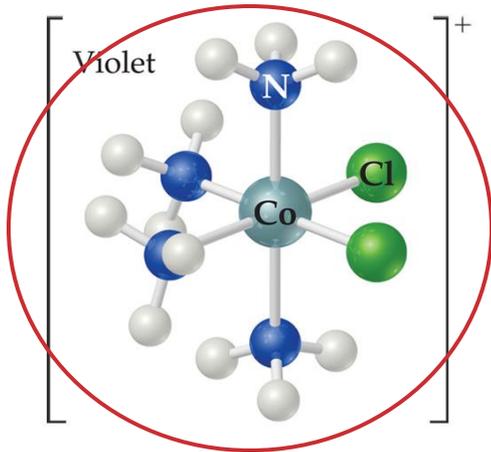
Teoria de Werner

Werner propôs colocar todas as moléculas e íons dentro da esfera entre parênteses e os ânions “livres” (que se dissociam do íon complexo quando dissolvidos na água) fora dos parênteses.

TABLE 24.1 Properties of Some Ammonia Complexes of Cobalt(III)

Original Formulation	Color	Ions per Formula Unit	“Free” Cl ⁻ Ions per Formula Unit	Modern Formulation
CoCl ₃ ·6 NH ₃	Orange	4	3	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃
CoCl ₃ ·5 NH ₃	Purple	3	2	[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂
CoCl ₃ ·4 NH ₃	Green	2	1	<i>trans</i> -[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl
CoCl ₃ ·4 NH ₃	Violet	2	1	<i>cis</i> -[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl

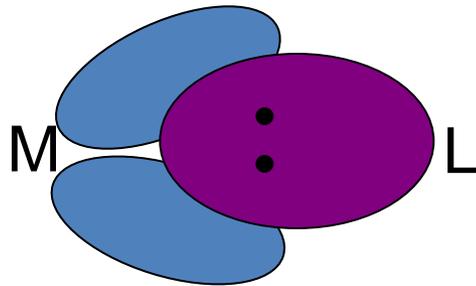
Teoria de Werner



- Essa abordagem prevê corretamente que haveria duas formas de $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$.
- A fórmula seria escrita $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.
- Uma das duas formas tem os dois cloros próximos um do outro.
- O outro tem os cloros opostos um ao outro.

O que é coordenação?

- Quando um orbital de um ligante com pares solitários se sobrepõe a um orbital vazio de um metal

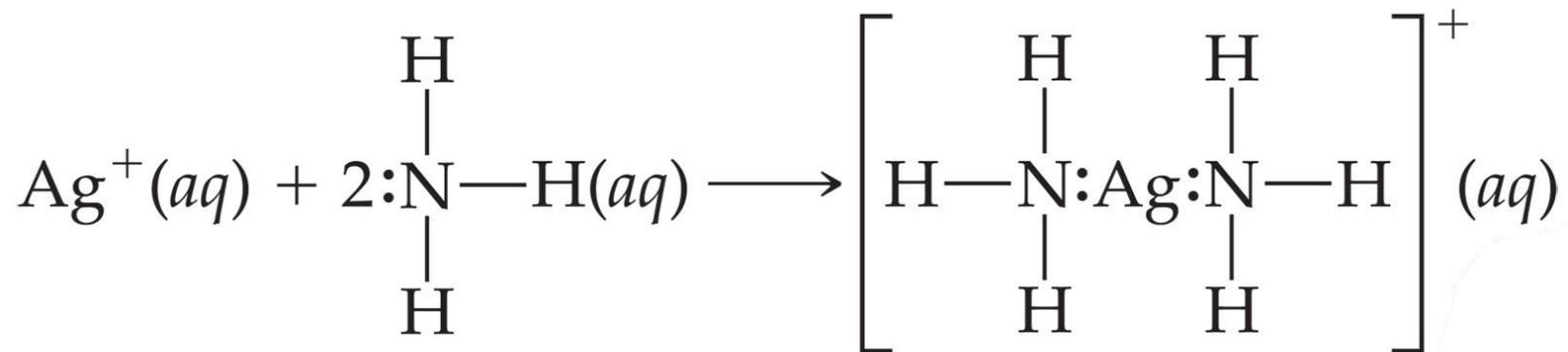


Às vezes chamado de ligação covalente coordenada

Então ligantes devem ter pares de elétrons solitários.

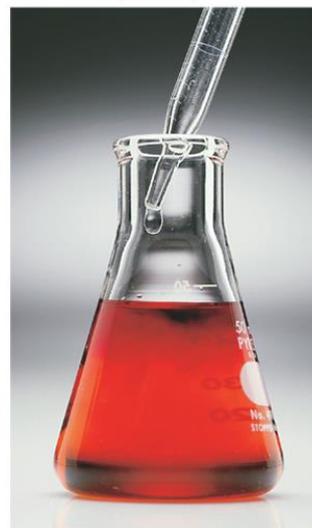
Ligação Metal-Ligante

- Esta ligação é formada entre um ácido de Lewis e uma base de Lewis.
- Os ligantes (bases de Lewis) possuem elétrons não-ligantes.
- O metal (ácido de Lewis) tem orbitais vazios.

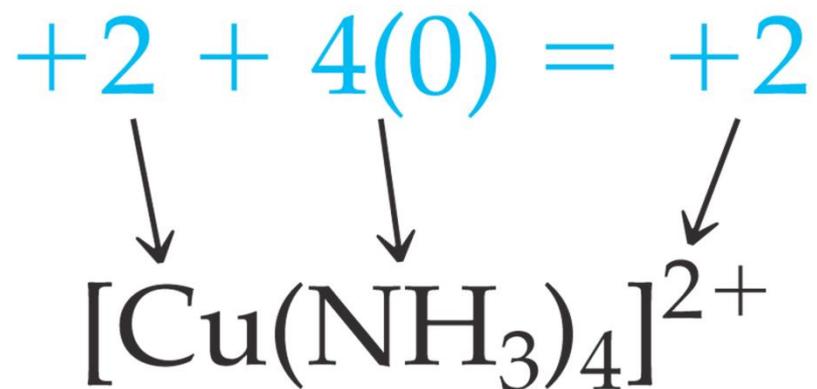


Ligação Metal-Ligante

O termo **composto de coordenação** é considerado mais completo e abrangente uma vez que pode ser empregado para compostos que não são eletricamente carregados.



Números de Oxidação



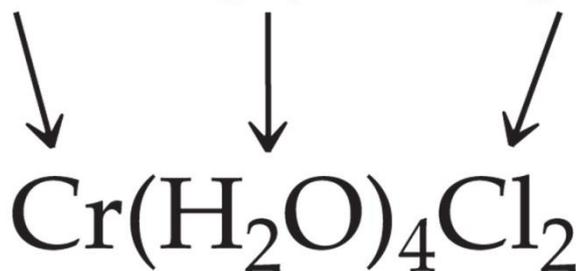
Conhecendo a carga em um íon complexo e a carga em cada ligante, pode-se determinar o número de oxidação do metal.

Números de Oxidação

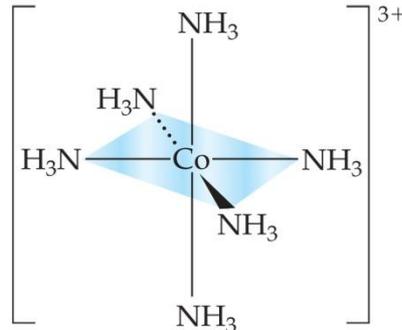
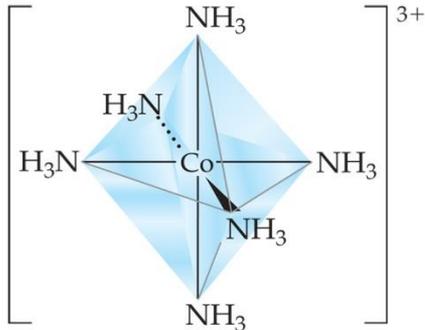
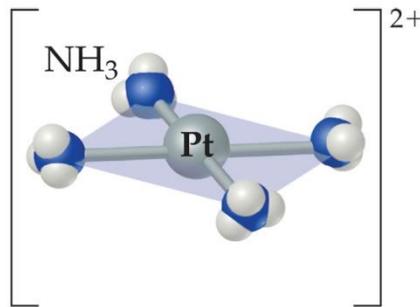
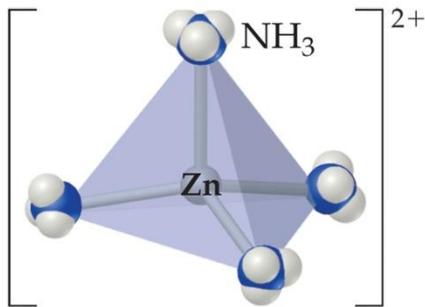
Ou, sabendo o número de oxidação no metal e as cargas nos ligantes, pode-se calcular a carga no íon complexo.

Exemplo: $\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_4\text{Cl}_2$

$$+3 + 4(0) + 2(-1) = +1$$

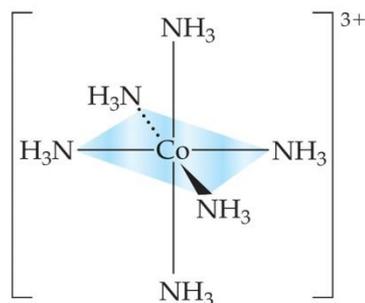
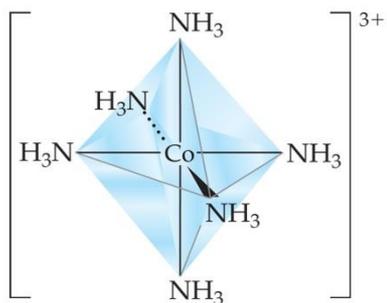
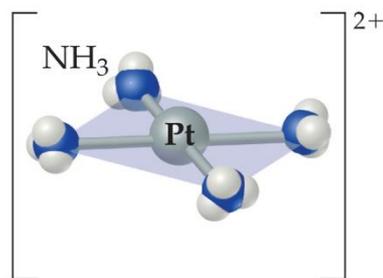
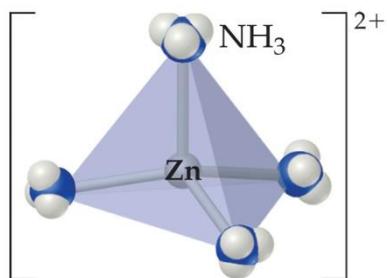


Número de coordenação



- O número de coordenação consiste no número de grupos, moléculas, átomos ou íons que rodeiam um dado átomo ou íon num complexo ou cristal.

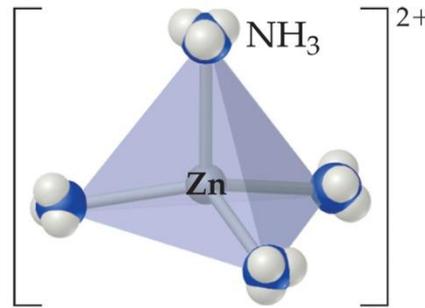
Número de coordenação



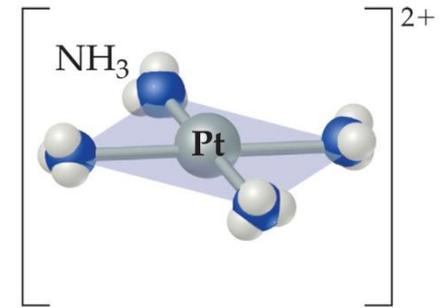
- Alguns metais, como cromo (III) e cobalto (III), consistentemente têm o mesmo número de coordenação (6 no caso destes dois metais).
- Os números mais comumente encontrados são 4 e 6.

Geometria

- Existem duas geometrias comuns para metais com um número de coordenação de quatro:
- Tetraédrico
- Quadrado planar

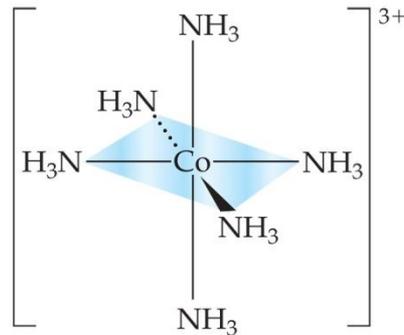
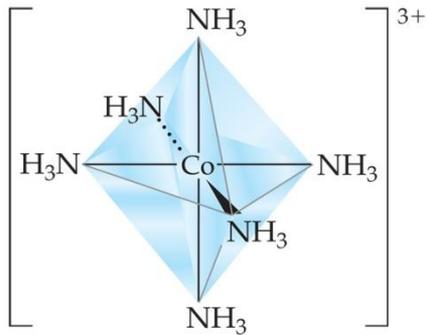


Tetraédrica



Quadrado planar

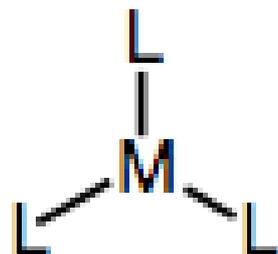
Geometria



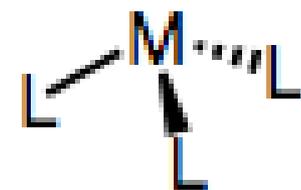
De longe, a geometria mais encontrada, quando o número de coordenação é seis, é octaédrica.

Coordination Number

3

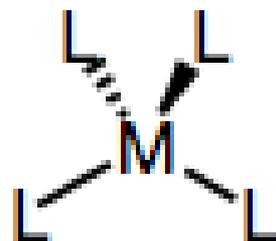


*trigonal
planar*

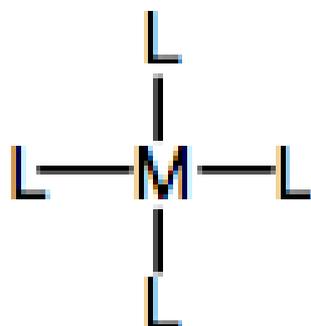


pyramidal

4

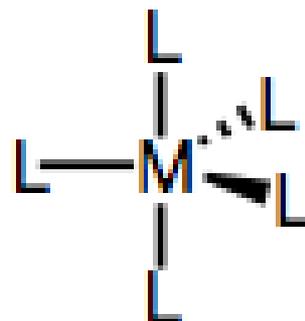


tetrahedral

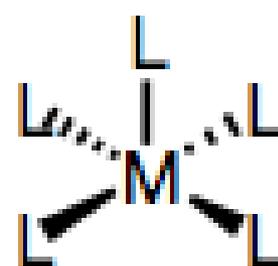


*square
planar*

5

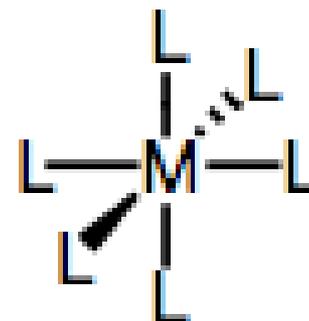


*trigonal
bipyramidal*

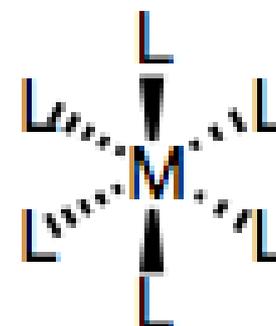


*square
pyramidal*

6



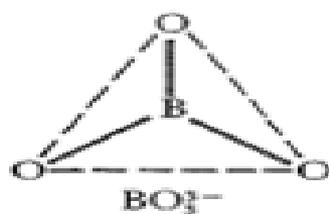
octahedral



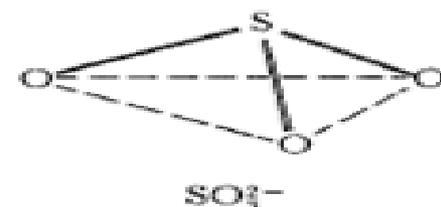
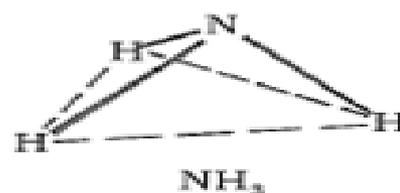
*trigonal
prismatic*

Coordination number 3

Trigonal planar

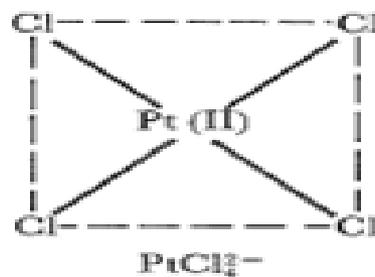


Trigonal pyramidal

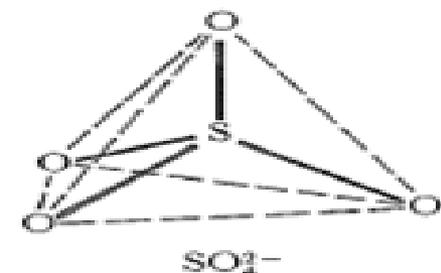
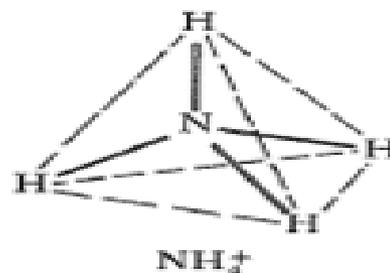


Coordination number 4

Square planar

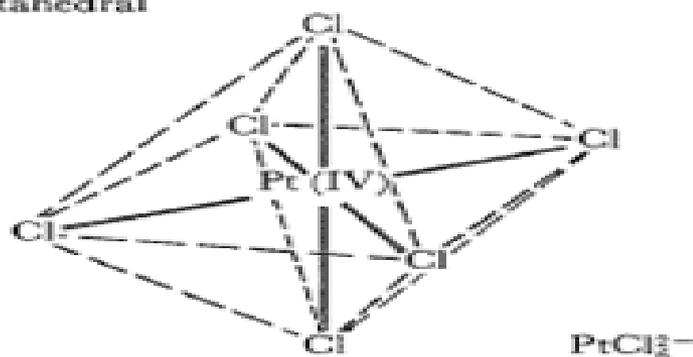


Tetrahedral

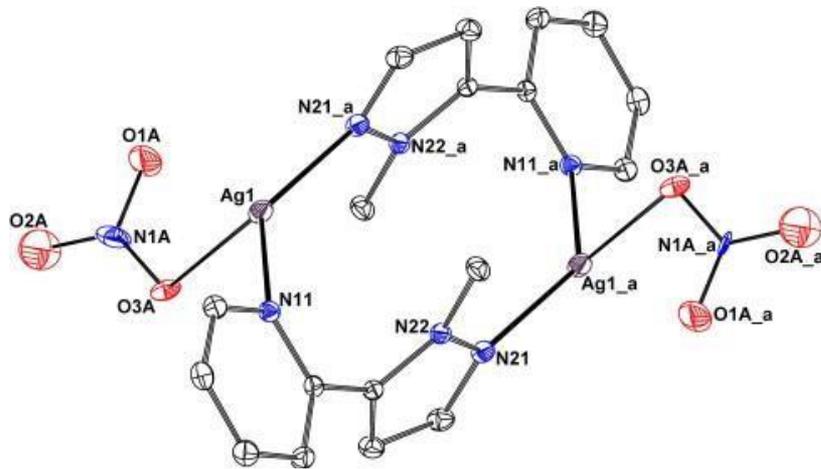
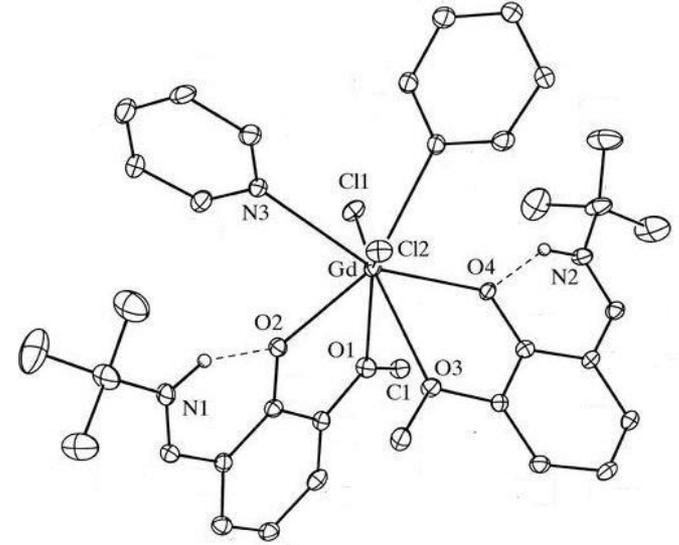


Coordination number 6

Octahedral



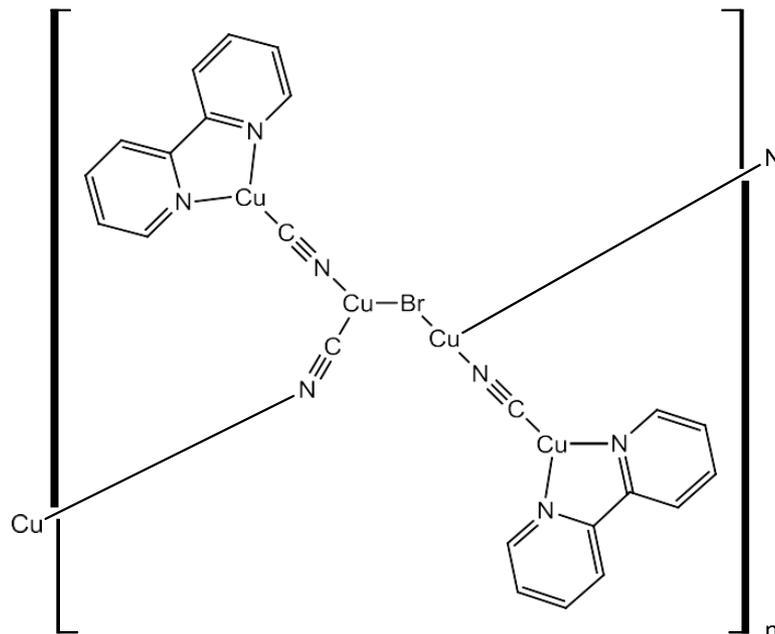
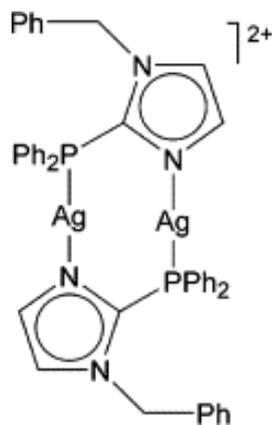
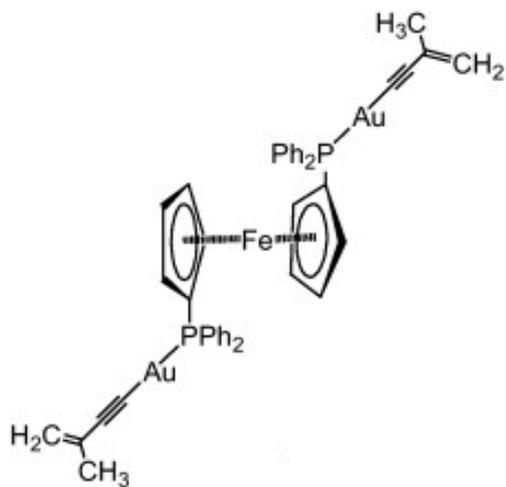
- Complexos que apresentam **poucos elétrons nas suas camadas de valência** podem aceitar mais pares eletrônicos de ligantes e assim formam compostos com **alto número de coordenação**. Ex.: Elementos das séries 4*d* e 5*d* e elementos do bloco *f*.



- **Baixos números de coordenação** são encontrados para elementos do bloco “*d*” no limite direito da tabela periódica pois suas **camadas de valências** já estão **praticamente completas**. Ex.: Au, Ag, Pt

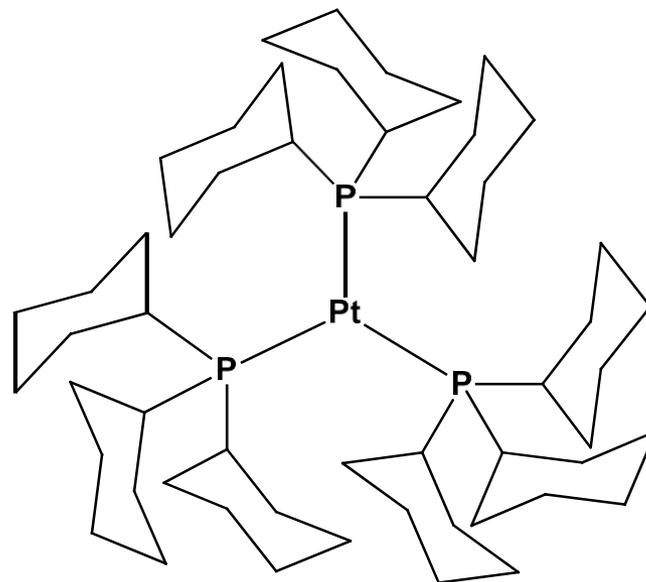
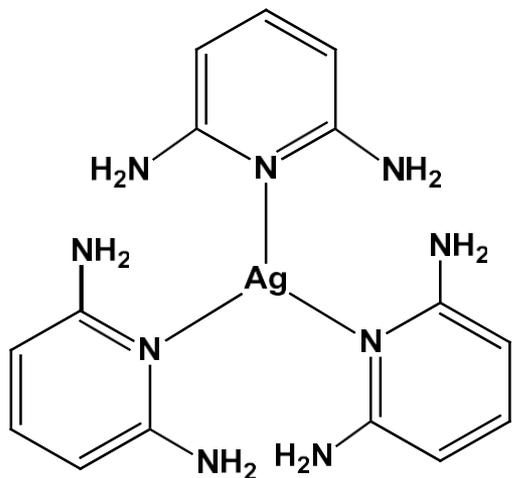
➤ O número de coordenação 2

- Podem ser obtidos em soluções diluídas de ligantes e metais. Sua geometria é sempre do tipo linear ($D_{\infty h}$) e, **metais do grupo 11** são exemplos típicos de íons que formam este tipo de composto. Compostos do tipo **organomercúrio** também comuns ($\text{H}_3\text{C}-\text{Hg}-\text{CH}_3$).



Número de coordenação 3

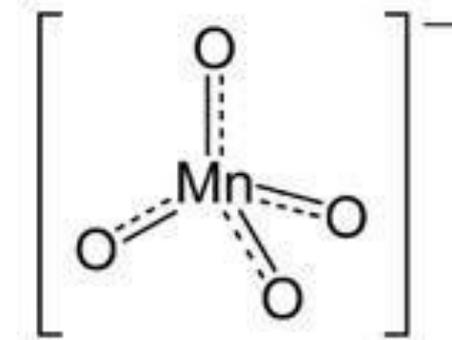
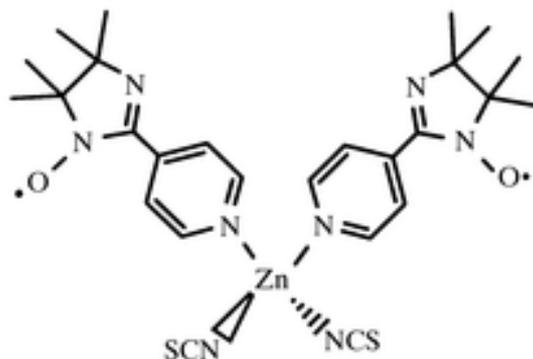
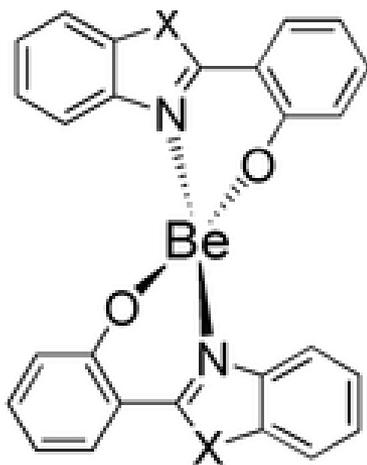
- Complexos com número de coordenação 3 (trigonal planos) são bastante raros, mas podem ocorrer quando ligantes volumosos são utilizados.



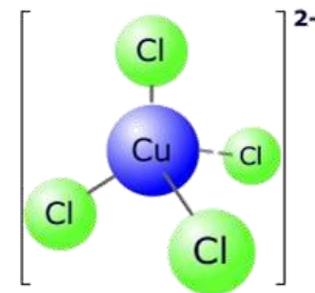
Número de coordenação 4

São inúmeros os compostos encontrados na literatura com número de coordenação 4, sendo basicamente divididos entre os de geometria **tetraédrica** ou **quadrado-planares**

Complexos tetraédricos são favorecidos quando o átomo central é pequeno e seus ligantes são volumosos (Cl⁻, Br⁻, I⁻). Esta geometria é comum para elementos da série 3d e elementos do bloco “s” e “p” e ainda para tetraoxoânions.

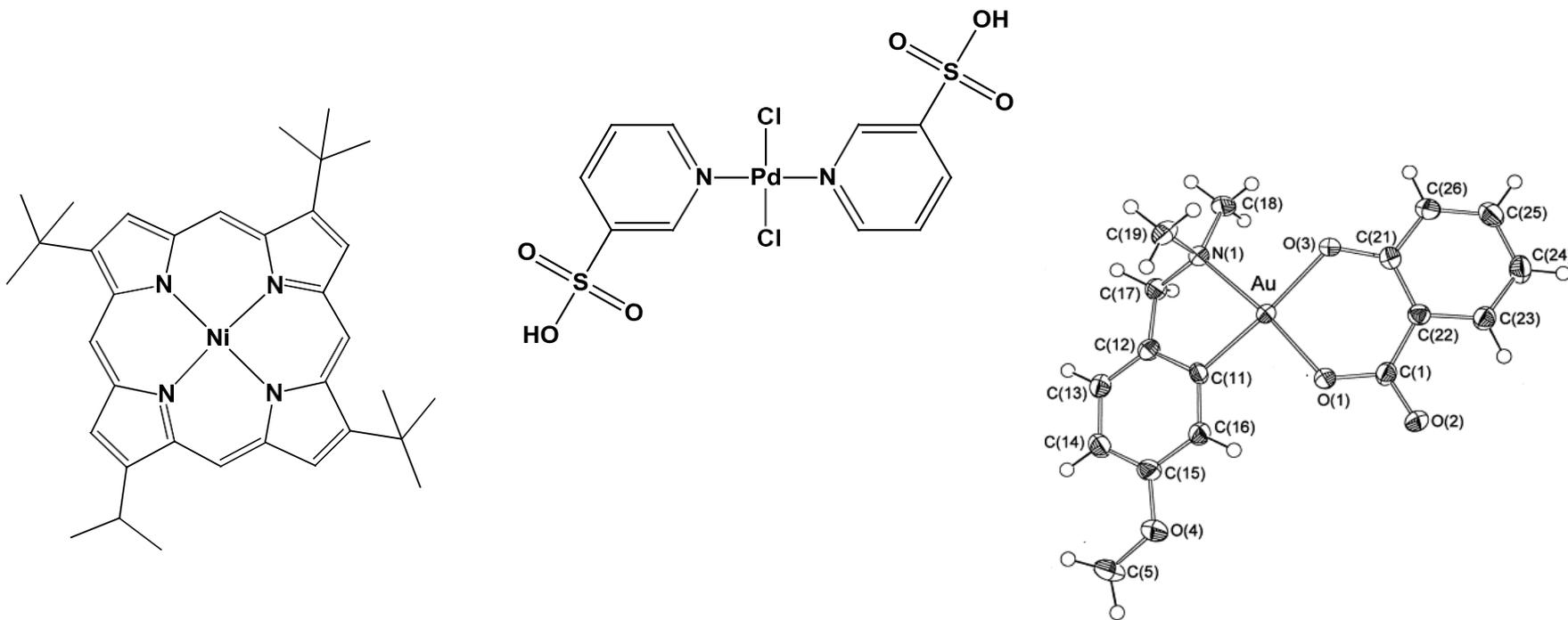


tetrachloro cuprate (II) ion



O número de coordenação 4

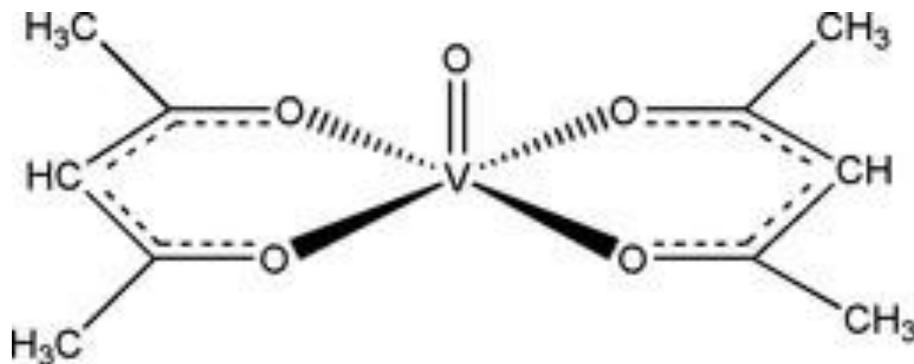
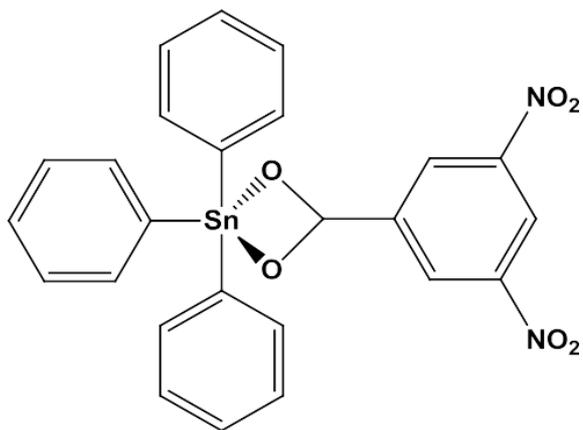
Complexos quadrado-planares são raramente encontrados quando o átomo central é da série 3d (exceto o níquel “ $d8$ ”) e elementos do bloco “ s ” e “ p ”. Já, para todos os elementos do grupo 10 (Ni, Pd e Pt) e ainda Rh^+ , Ir^+ e Au^+ esta geometria é extremamente favorável.



Número de coordenação 5

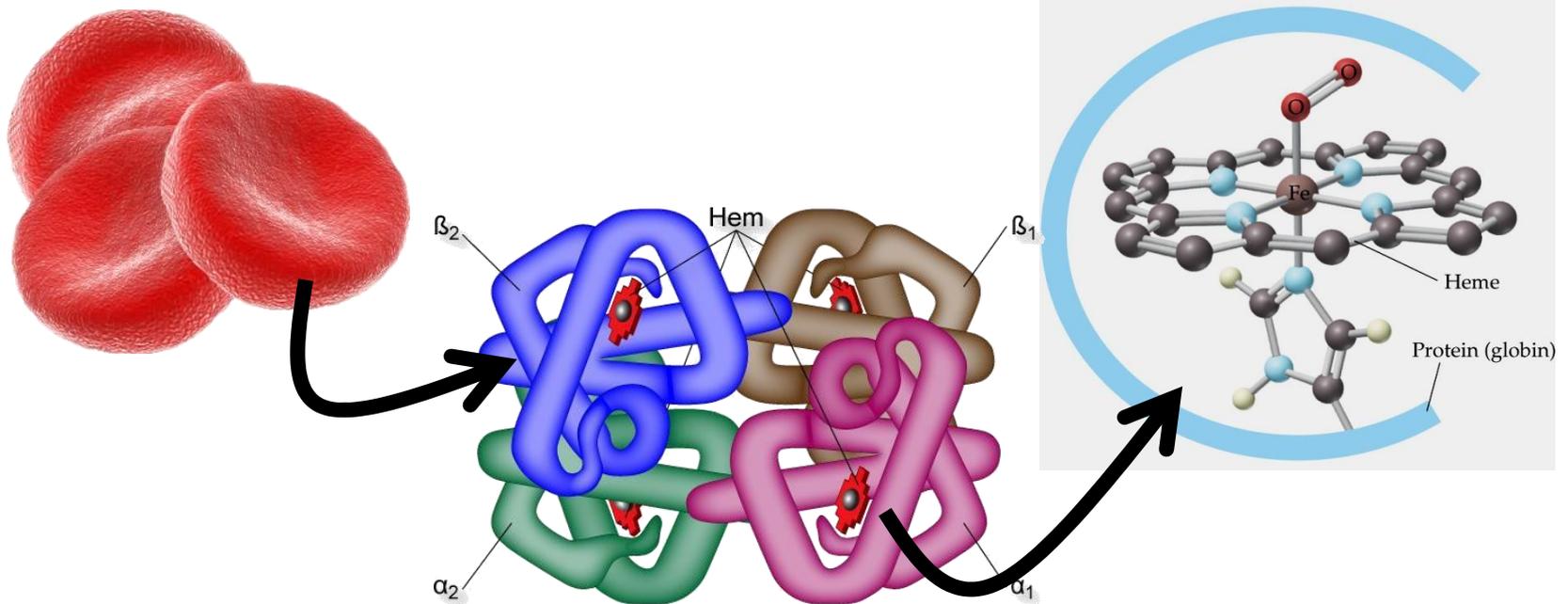
São menos comuns que os complexos tetra e hexacoordenados e, normalmente, adotam dois tipos básicos de geometria: **bipirâmide trigonal** ou **pirâmide de base quadrada**.

•Distorções nestas geometrias são comuns para que haja minimização de energia. Em linhas gerais, compostos com arranjo de bipirâmide trigonal (menor repulsão) são mais estáveis que complexos quadrado planares.

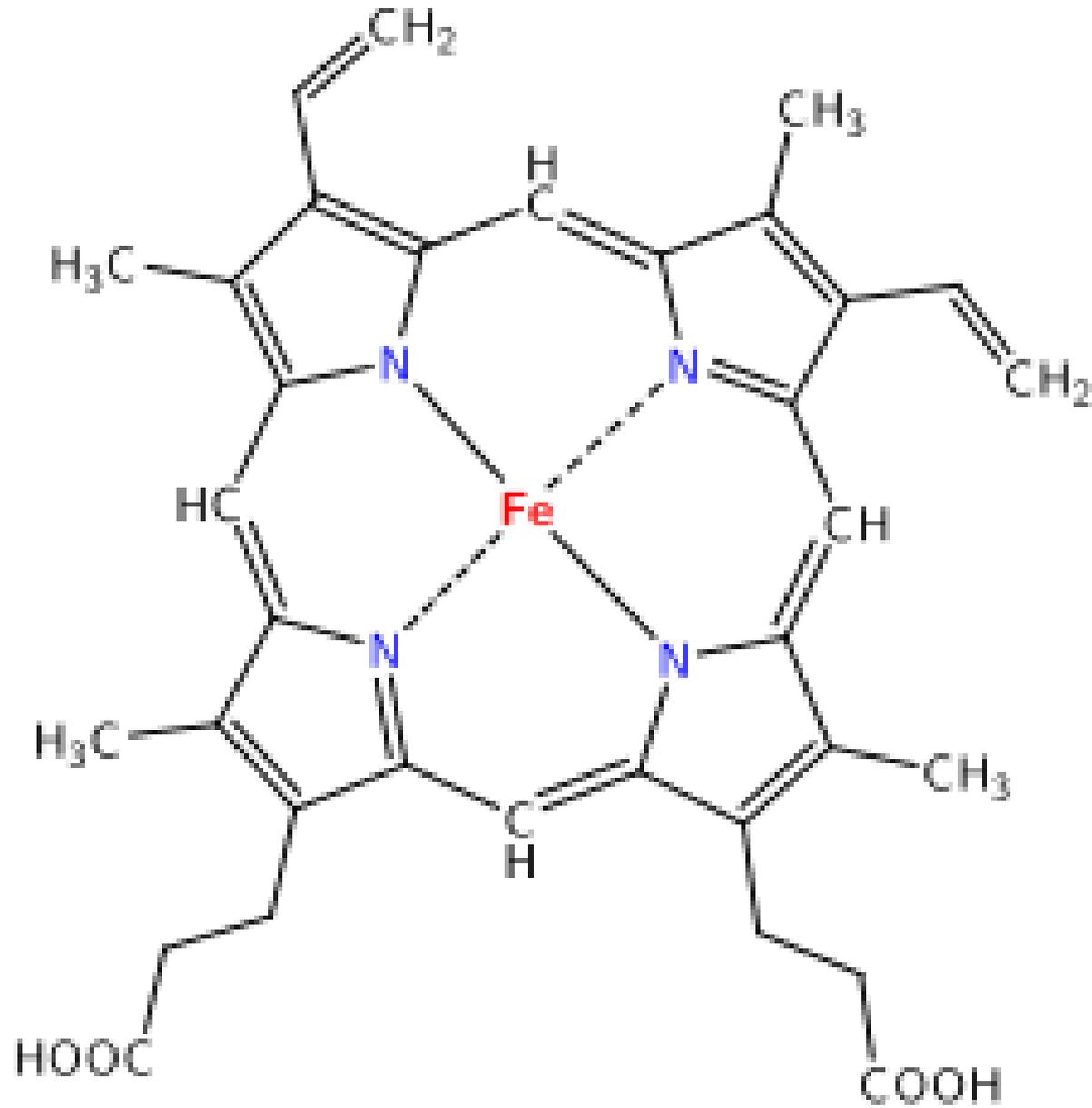


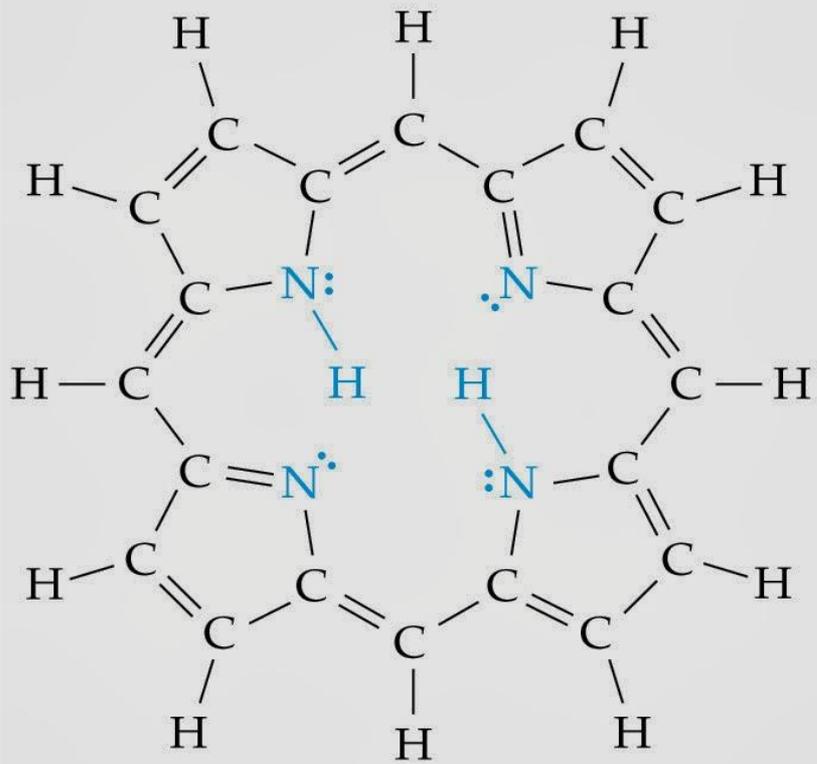
Número de coordenação 5

- A geometria de pirâmide de base quadrada é de extrema relevância biológica. Ligantes porfirínicos podem alojar o íon metálico e a quinta posição pode ser ocupada por um histidina (aminoácido).

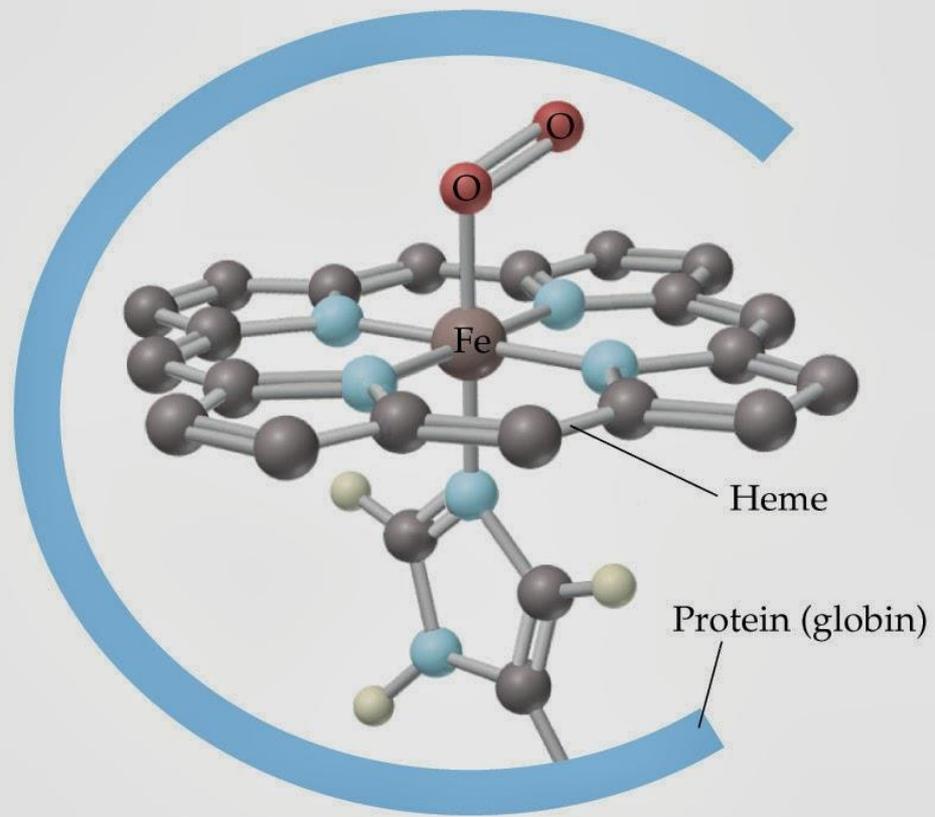


stry of
ination
ounds





(a)

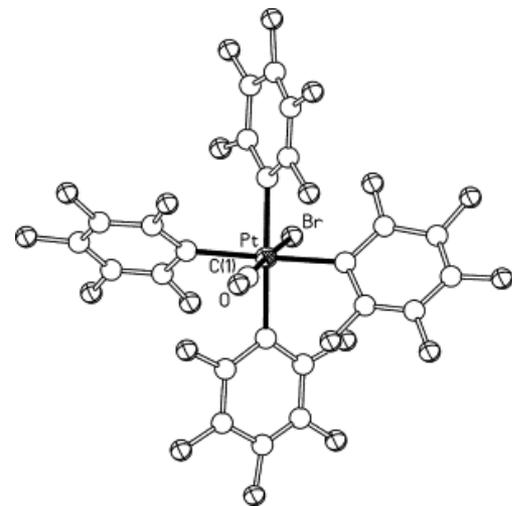
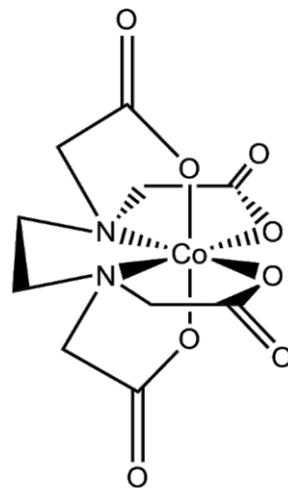
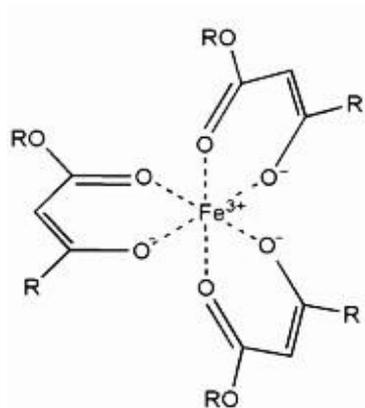
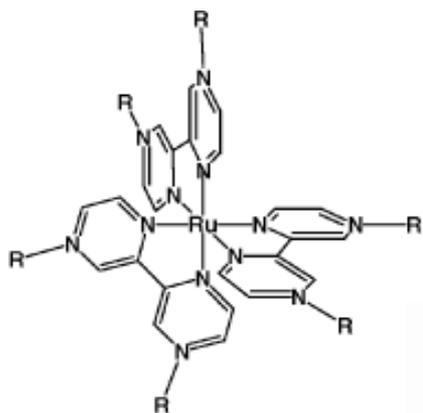


(b)

Número de coordenação 6

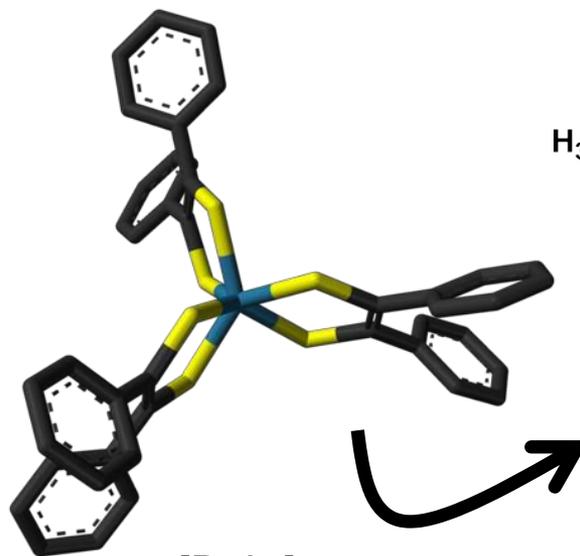
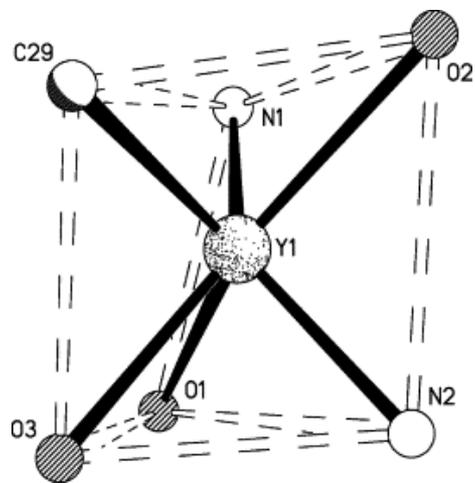
É o número de coordenação mais comum para os complexos metálicos do bloco “*d*” podendo ainda ser encontrado em compostos dos blocos “*s*”, “*p*” e “*f*”.

Majoritariamente, os **compostos hexacoordenados são octaédricos.**

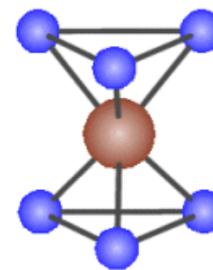
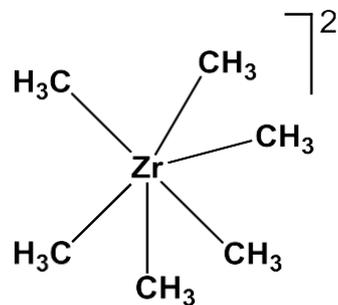


Número de coordenação 6

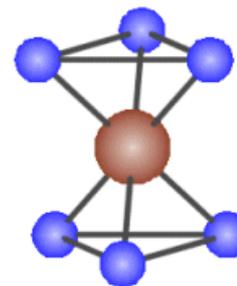
As geometrias de **prisma** e **antiprisma trigonal** são raras, mas podem ser encontradas em compostos com centros metálicos de raio atômico significativo (séries 4 e 5d).



[ReL₆]³⁺



Trigonal Prisma

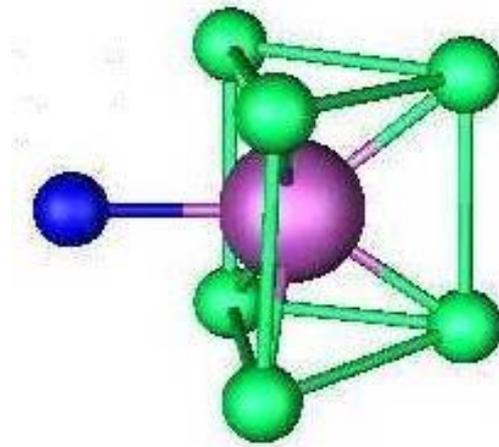
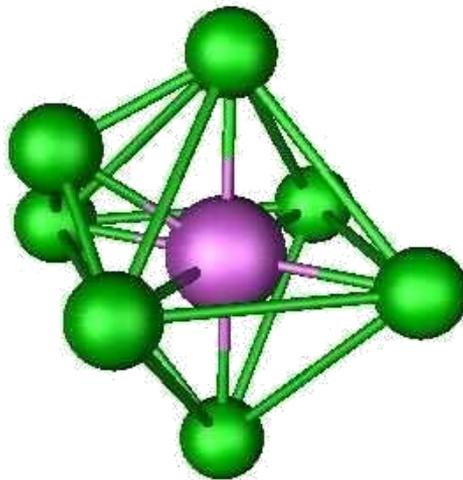
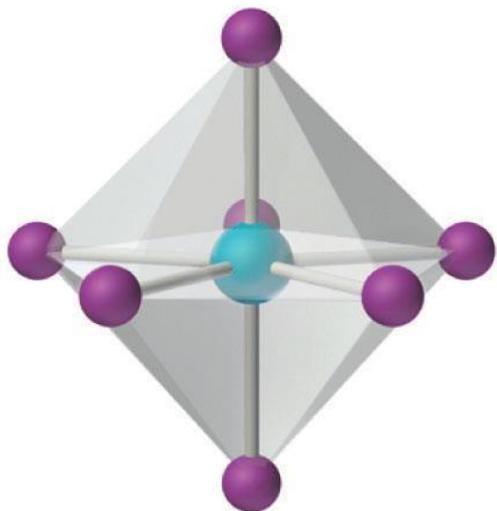


Trigonal Antiprisma

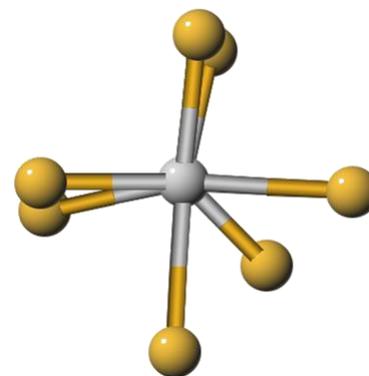
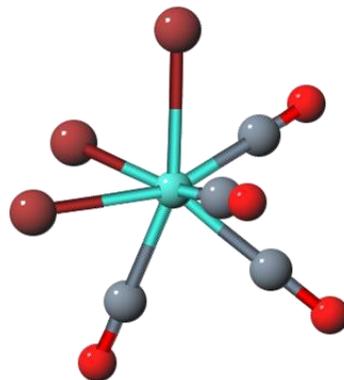
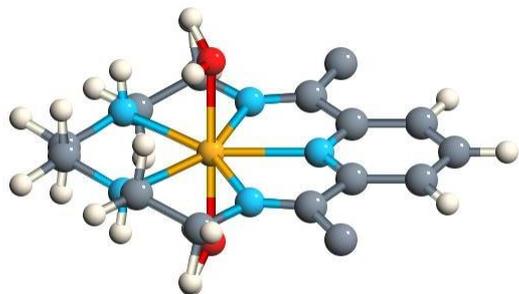
Número de coordenação 7

•Complexos com número de coordenação 7 são encontrados para **alguns metais da série 3d** porém são bastante **comuns** para metais das **séries 4 e 5d**, onde os átomos são maiores podendo acomodar mais que 6 ligantes.

•Abaixo temos: **bipirâmide pentagonal** (esquerda), **octaédrica monoencapuzada** (centro) e **prismatrígono monoencapuzado** (esquerda).



Número de coordenação 7



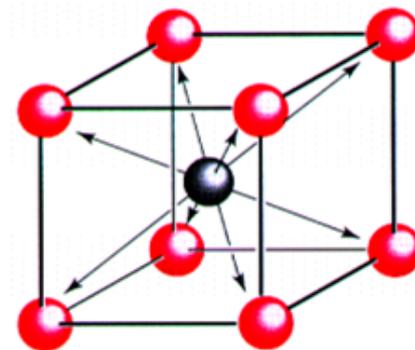
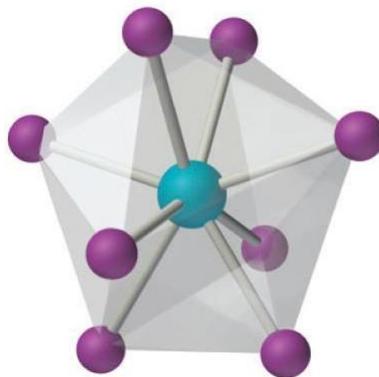
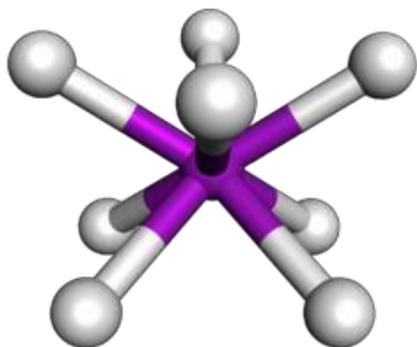
•As geometrias encapuzadas são mais comuns, porém a de menor energia (menor repulsão) é a bipirâmide pentagonal.

Estas estruturas são altamente sensíveis a temperatura e podem se interconverter dinamicamente.

Número de coordenação 8

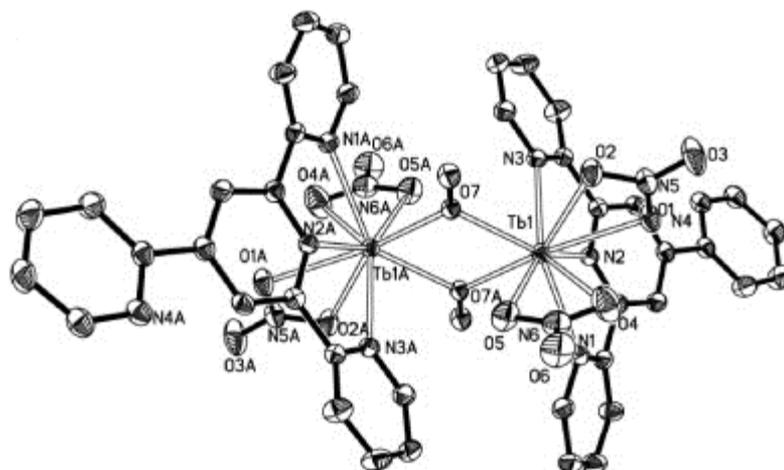
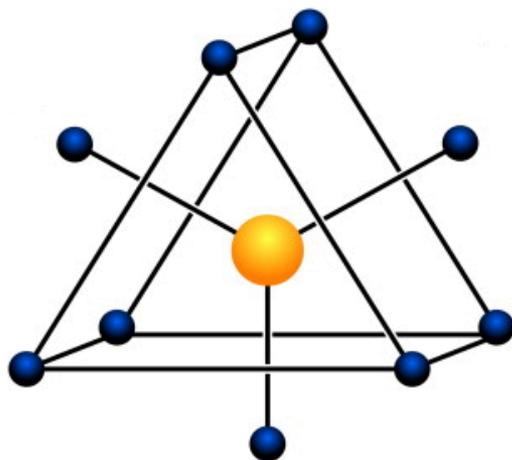
Podem ocorrer quando não há rigidez estereoquímica e assim, podem assumir a **geometria antiprismática quadrada** (esquerda) ou **dodecaédrica** (centro). A **geometria cúbica** (direita) é rara.

Exemplos:



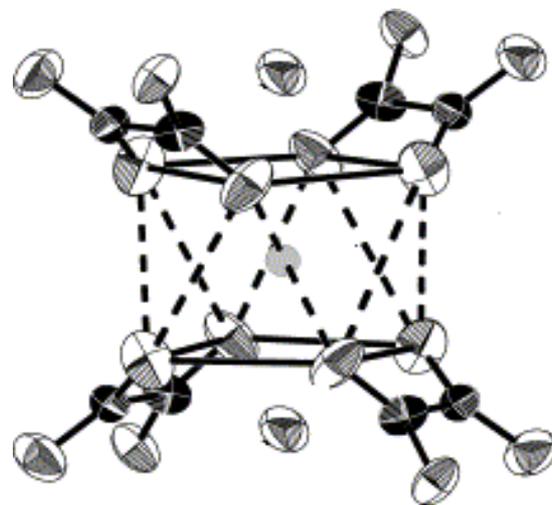
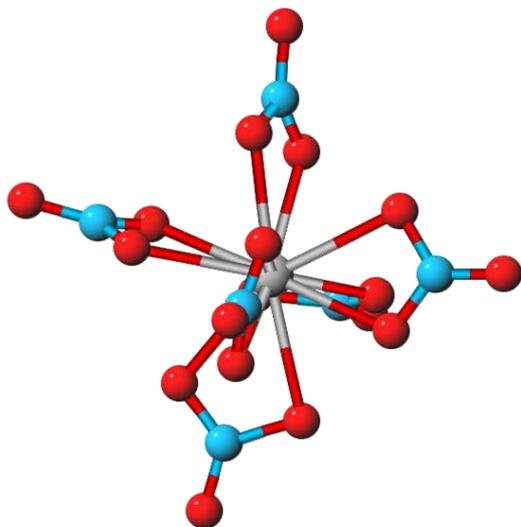
Número de coordenação 9

Este número de coordenação é particularmente importante para os elementos do bloco “ *f* ” pois seus raios significativamente grandes permitem a acomodação de vários ligantes. A geometria é dita **prismatrigoal triencapuzada**.

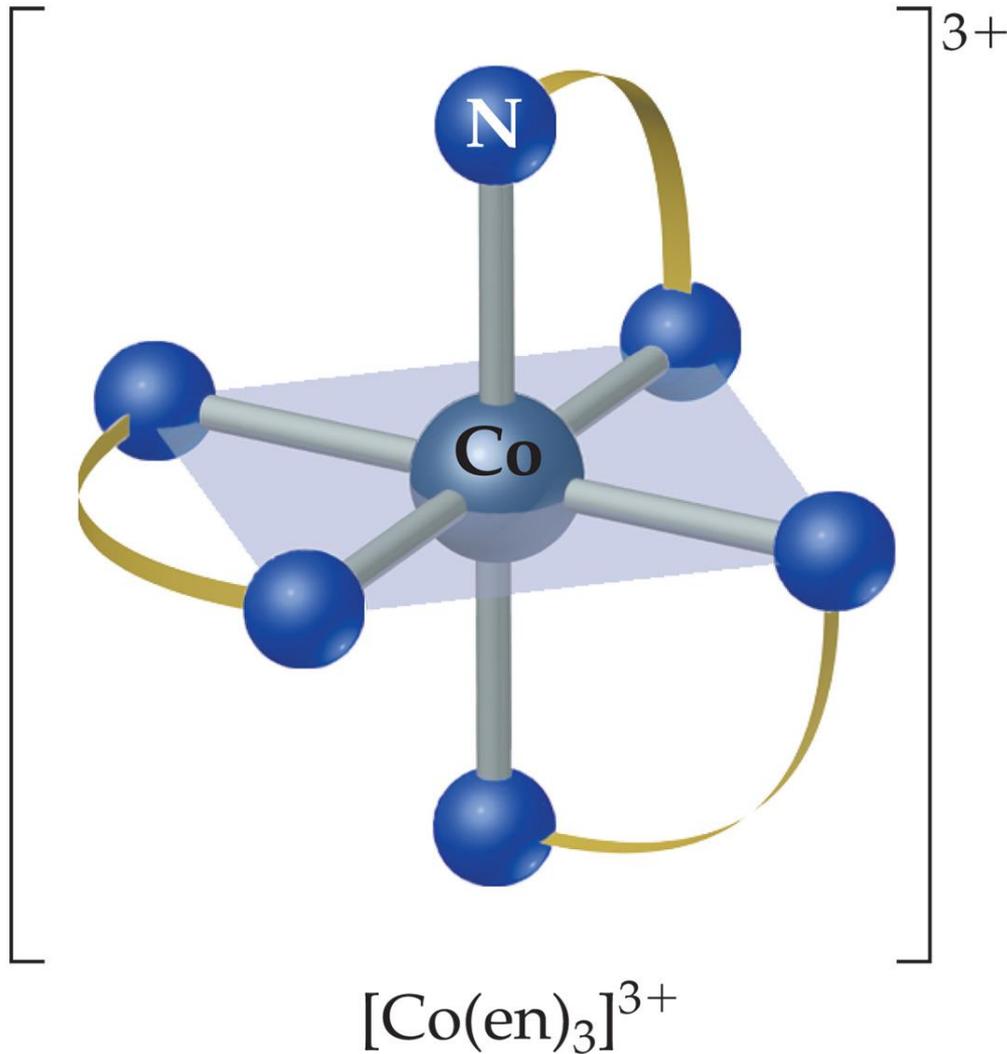


Números de coordenação 10 e 12

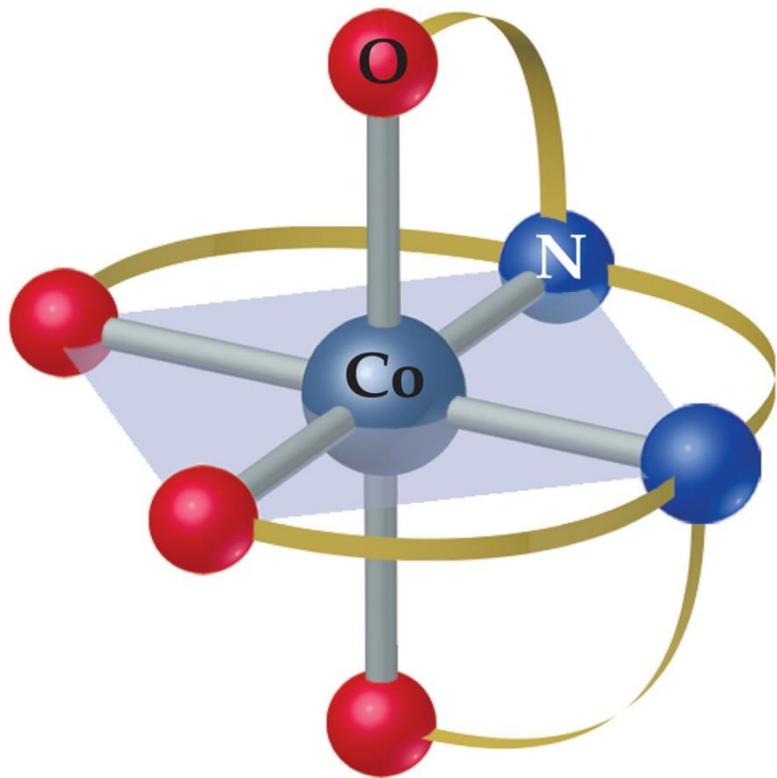
Estes números de coordenação podem ser encontrados tipicamente em complexos do bloco “ *f* ” quando ligantes sem impedimento estérico significativo estão presentes. Metais dos blocos *s*, *p* e *d* são muito raros com esta geometria que recebe o nome de **poliédrica**.



Ligantes Polidentados

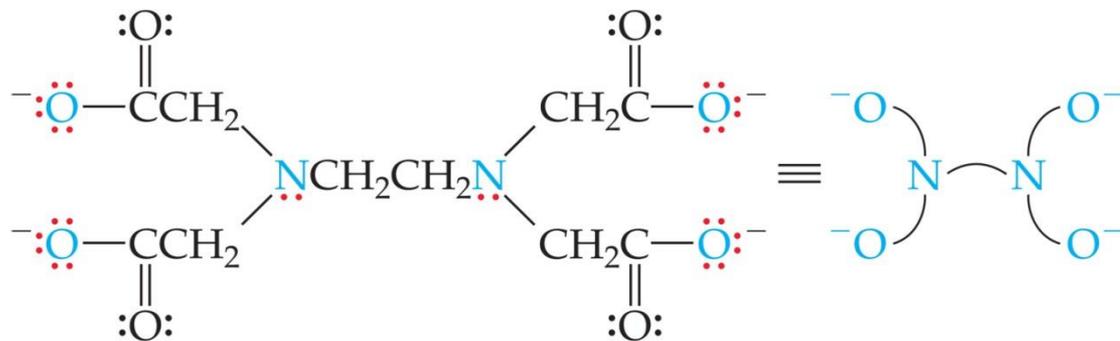


- Alguns ligantes possuem dois ou mais átomos doadores.
- Estes são chamados ligandos polidentados ou agentes quelantes.
- Em etilenodiamina, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, representado aqui como en, cada N é um átomo doador.
- Portanto, en é bidentado.

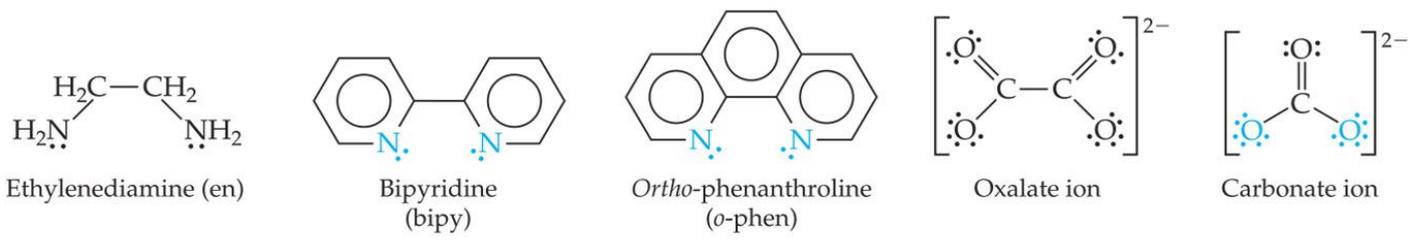
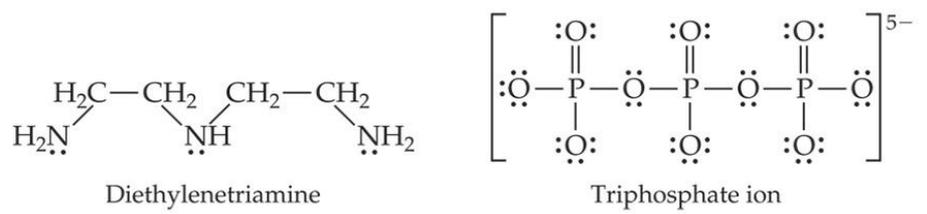
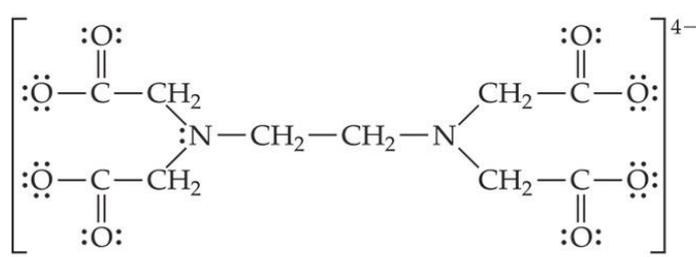


O etilenodiaminotetraacetato, abreviado como EDTA, possui seis átomos doadores.

Envolve o átomo central como um polvo



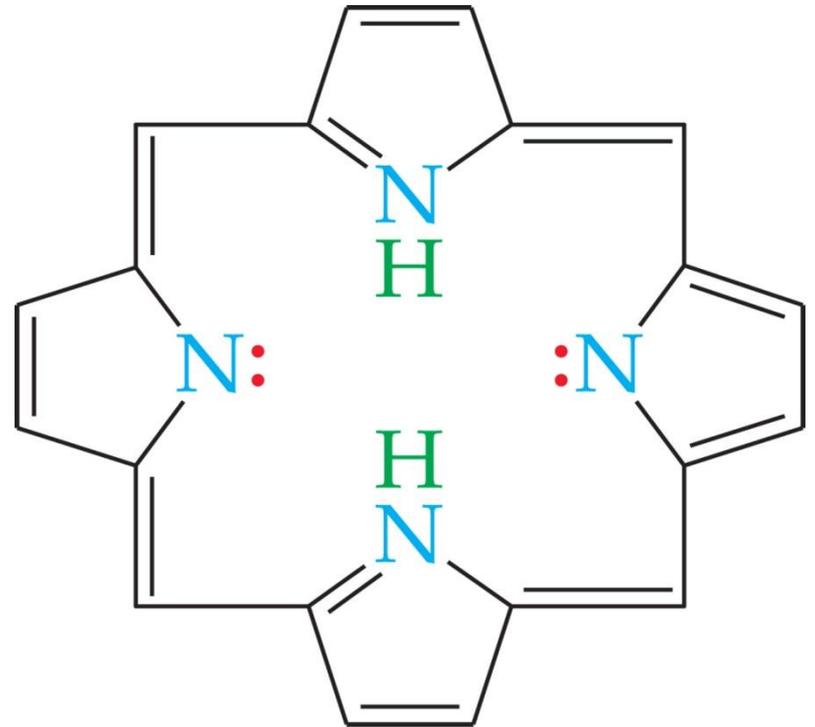
Ligantes polidentados

Ligand Type	Examples
Monodentate	$\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$ Water $:\ddot{\text{F}}:^-$ Fluoride ion $[:\text{C}\equiv\text{N}:]^-$ Cyanide ion $[:\ddot{\text{O}}-\text{H}]^-$ Hydroxide ion $:\text{NH}_3$ Ammonia $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ Chloride ion $[:\ddot{\text{S}}=\text{C}=\ddot{\text{N}}:]^-$ Thiocyanate ion $[:\ddot{\text{O}}=\text{N}=\ddot{\text{O}}:]^-$ Nitrite ion └─or─┘ └─or─┘
Bidentate	 <p>Ethylenediamine (en) Bipyridine (bipy) <i>Ortho</i>-phenanthroline (<i>o</i>-phen) Oxalate ion Carbonate ion</p>
Polydentate	 <p>Diethylenetriamine Triphosphate ion</p>  <p>Ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA^{4-})</p>

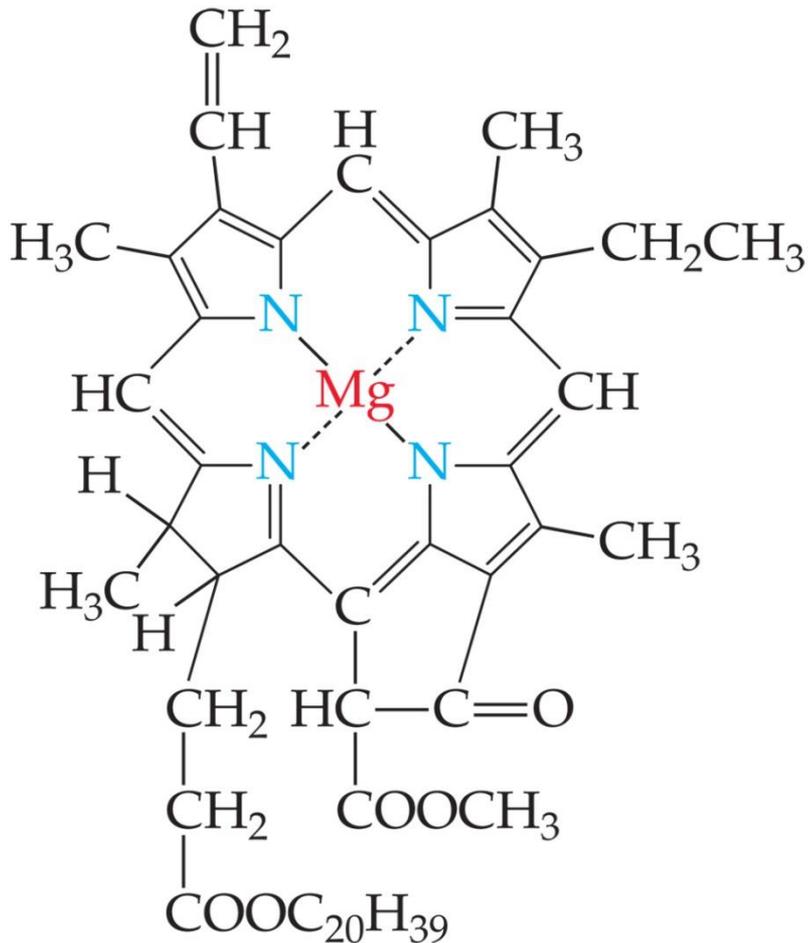
Os agentes quelantes geralmente formam complexos mais estáveis do que os ligantes monodentados.

Agentes Quelantes

- Porfirinas são complexos contendo uma forma da molécula de porfina mostrada à direita.
- Biomoléculas importantes como heme e clorofila são porfirinas.



Agentes Quelantes



As porfinas (como a clorofila *a*) são ligantes tetradentados.

Nomenclatura 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):



hexacianoferrato(II) de potássio

ânion

cátion



cloreto de hexamincobalto(III)

ânion

cátion

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



Hexacianoferrato(II) *de* ...



... *de* hexamincobalto(III)

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 nomeação dos ligantes é a alfabética (sem levar em conta os prefixos).

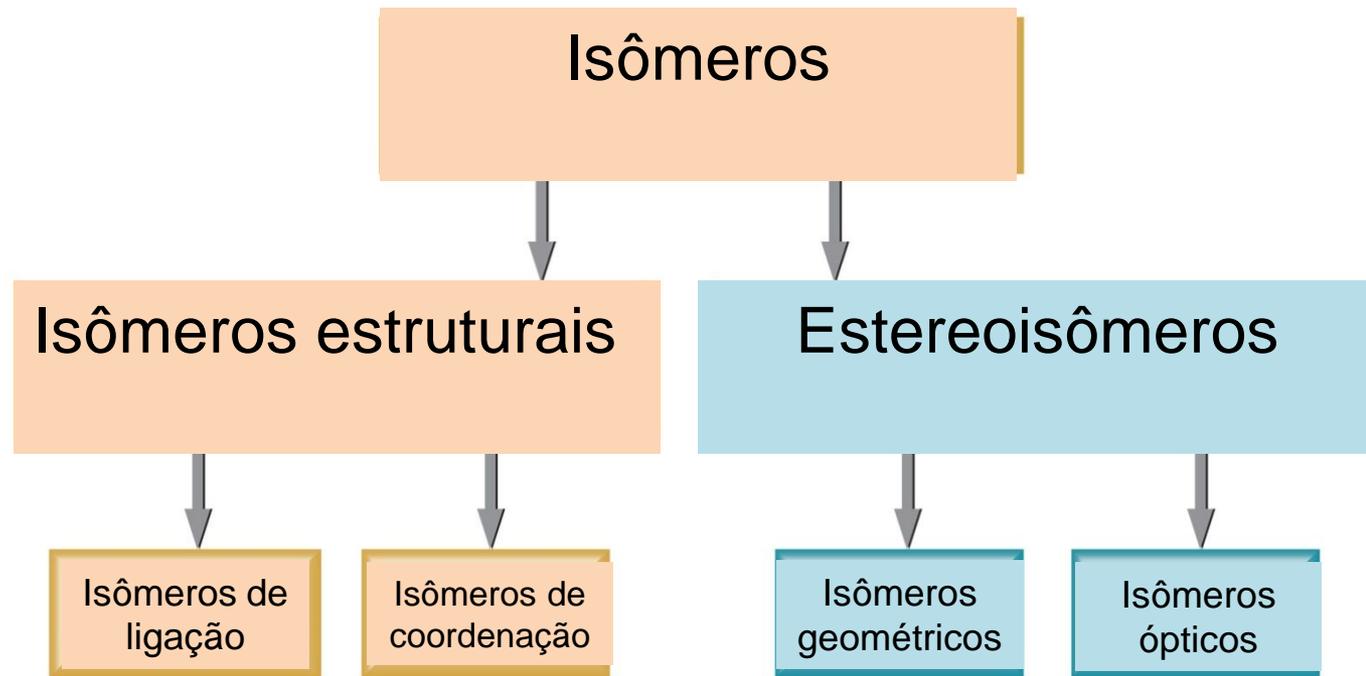
Nome do Ânion	Fórmula	Nome do Ligante
Brometo	Br^-	Bromo
Carbonato	CO_3^{2-}	Carbonato
Cianeto	CN^-	Ciano
Cloreto	Cl^-	Cloro
Fluoreto	F^-	Fluoro
Hidrogenoperóxido	HO^{2-}	Hidrogenoperoxo
Hidrogenossulfeto	HS^-	Mercapto
Hidróxido	OH^-	Hidroxo
Metóxido	H_3CO^-	Metoxo
Oxalato	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$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

Molécula	Fórmula	Nome do Ligante
Água	H ₂ O	Aqua
Amônia	NH ₃	Amin
Monóxido de Carbono	CO	Carbonil
Monóxido de nitrogênio	NO	Nitrosil

Os prefixos que indicam o número de ligantes são:

- mono (1 ligante - geralmente omitido)
- di (2 ligantes)
- tri (3 ligantes)
- tetra (4 ligantes), etc.

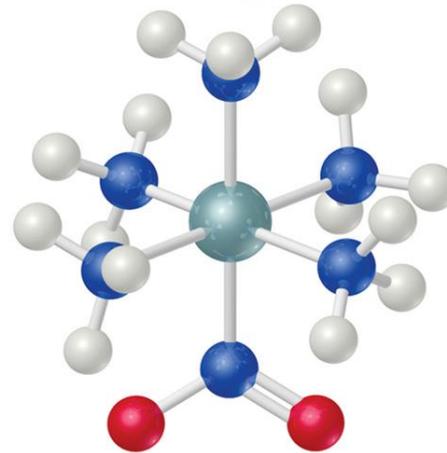
Isômeros



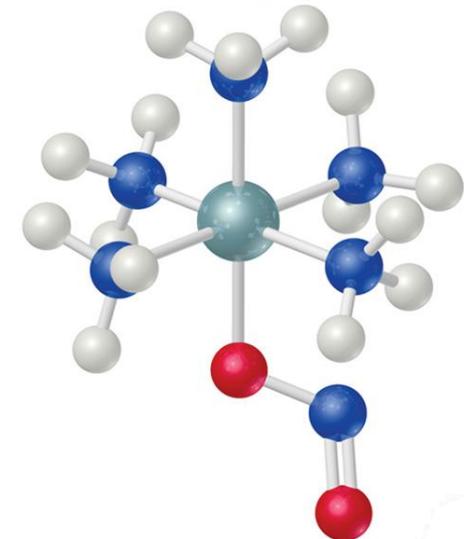
Os isômeros têm a mesma fórmula molecular, mas seus átomos são organizados em uma ordem diferente (isômeros estruturais) ou arranjo espacial (estereoisômeros).

Isômeros estruturais

Se um ligante (como o grupo NO_2 no fundo do complexo) pode se ligar ao metal com um ou outro átomo como o átomo doador, formam-se isômeros de ligação.



Nitro isomer



Nitrito isomer

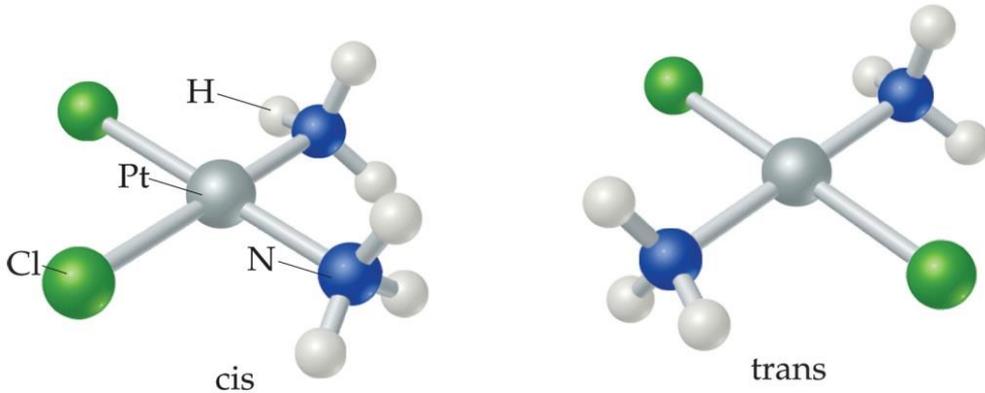
Isômeros estruturais

- Alguns isômeros diferem em quais ligantes estão ligados o metal e o que está fora da esfera de coordenação; estes são isômeros de coordenação.

Três isômeros de $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ são:

- O violeta $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- O verde $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- O (também) verde $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

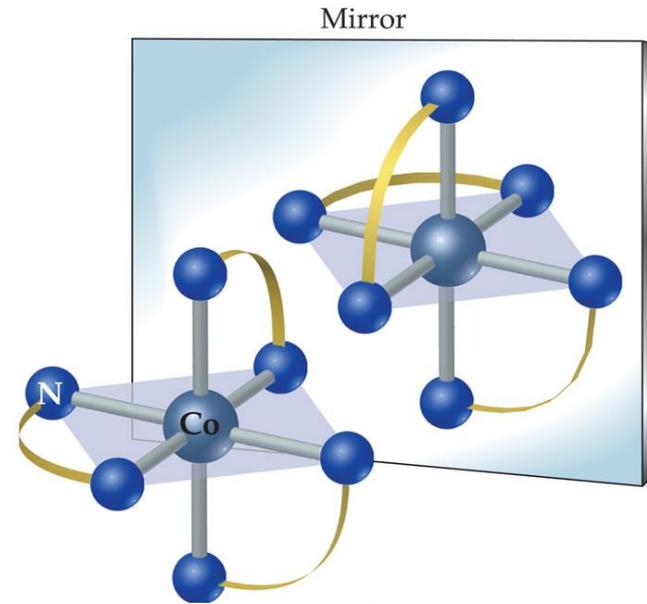
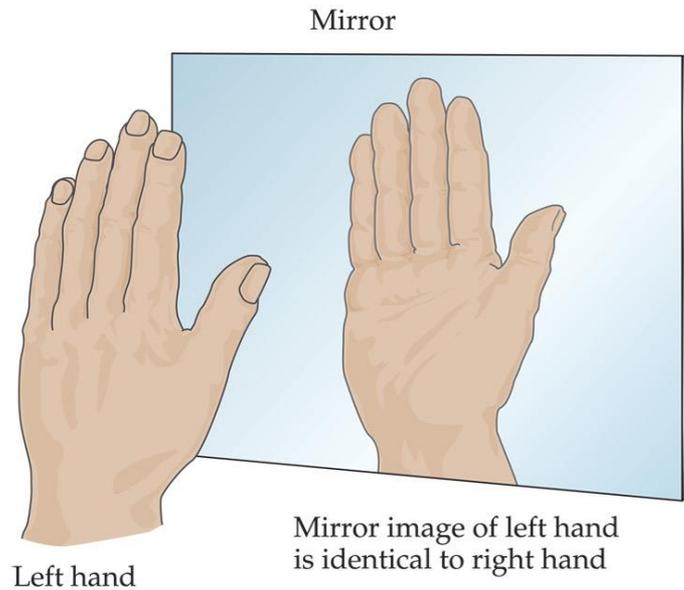
Isômeros Geométricos



- Com estes isômeros geométricos, dois cloro e dois grupos NH₃ são ligados ao metal de platina, mas são claramente diferentes.

- *Os isômeros cis têm grupos semelhantes do mesmo lado.*
- *Isômeros trans têm grupos semelhantes em lados opostos.*

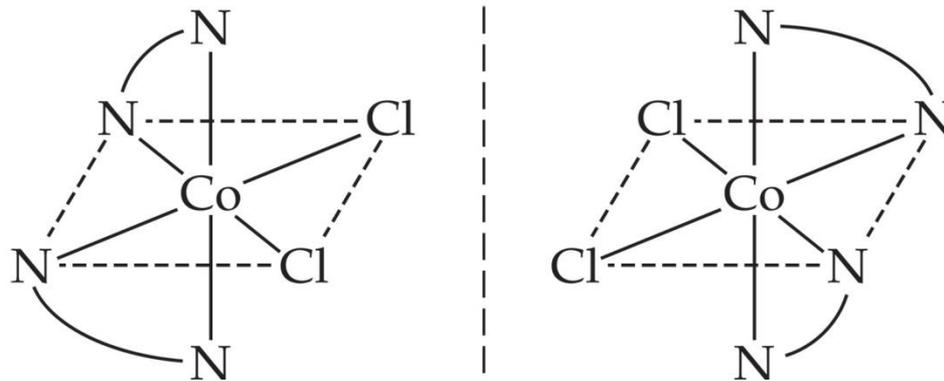
Estereoisômeros



- Outros estereoisômeros, chamados isômeros óticos ou enantiômeros, são imagens espelhadas um do outro.
- Assim como a mão direita não cabe em uma luva esquerda, dois enantiômeros não podem ser sobrepostos um ao outro.

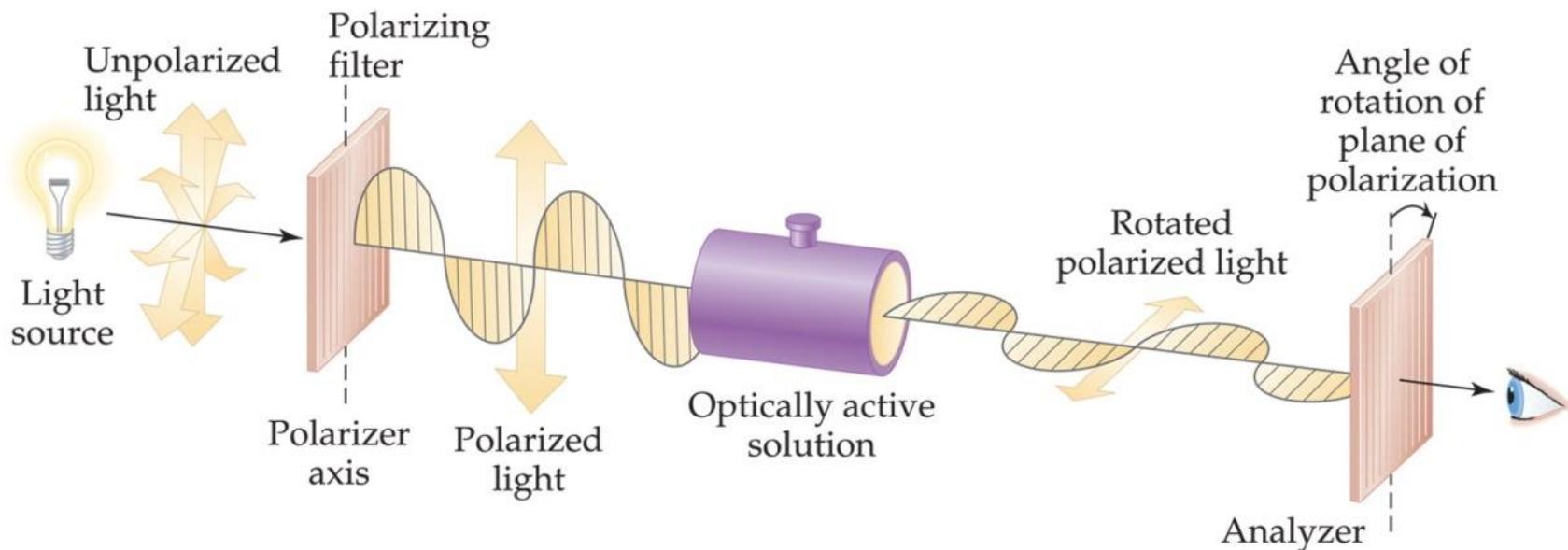
Enantiômeros

Uma molécula ou íon que existe como um par de enantiômeros é dito ser quiral.



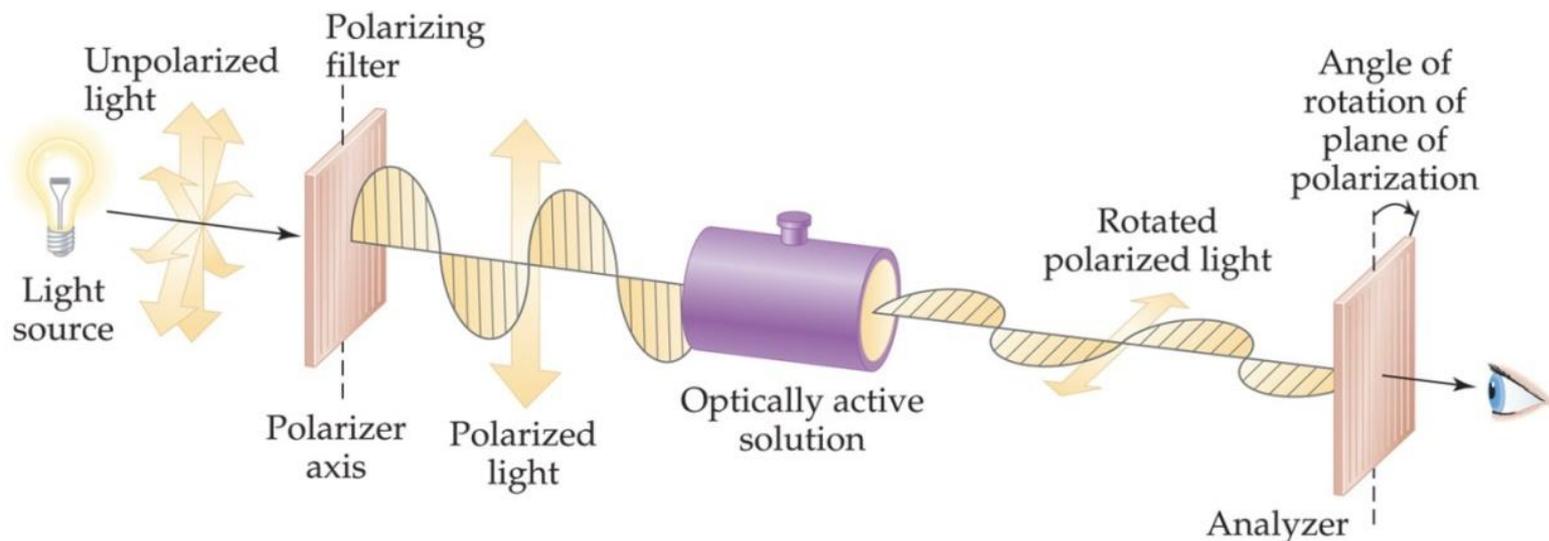
Enantiômeros

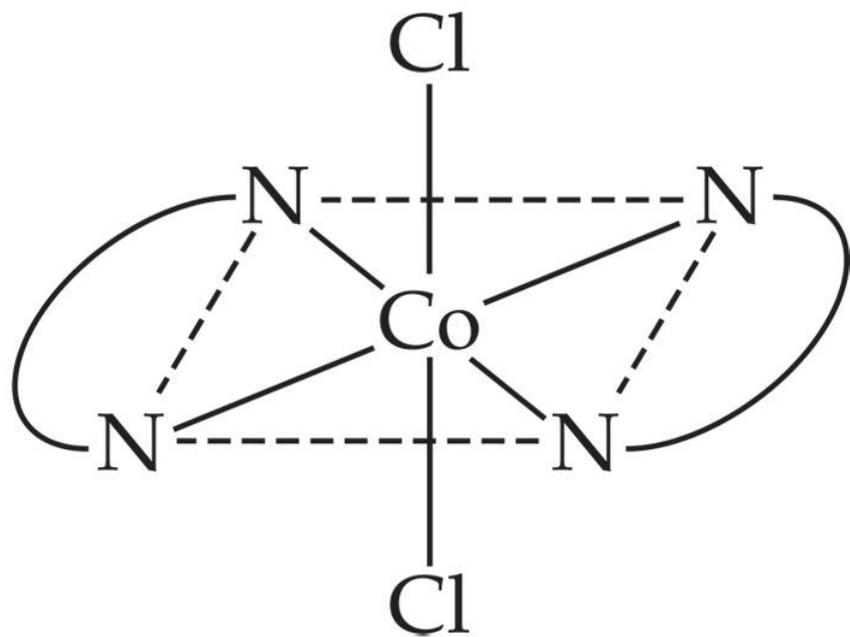
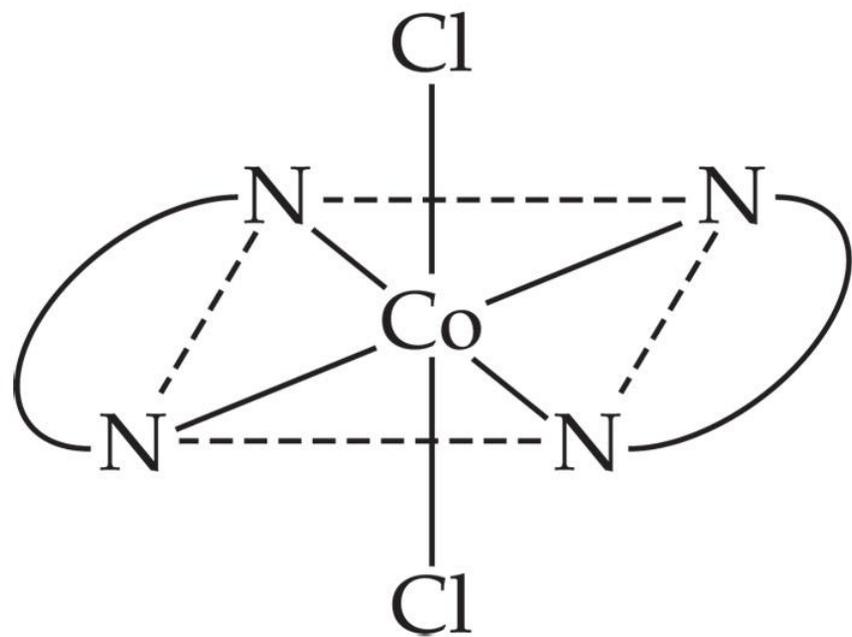
- A maioria das propriedades físicas das moléculas quirais são as mesmas, ponto de ebulição, ponto de congelamento, densidade, etc.
- Uma exceção é a interação de uma molécula quiral com luz plano polarizada.



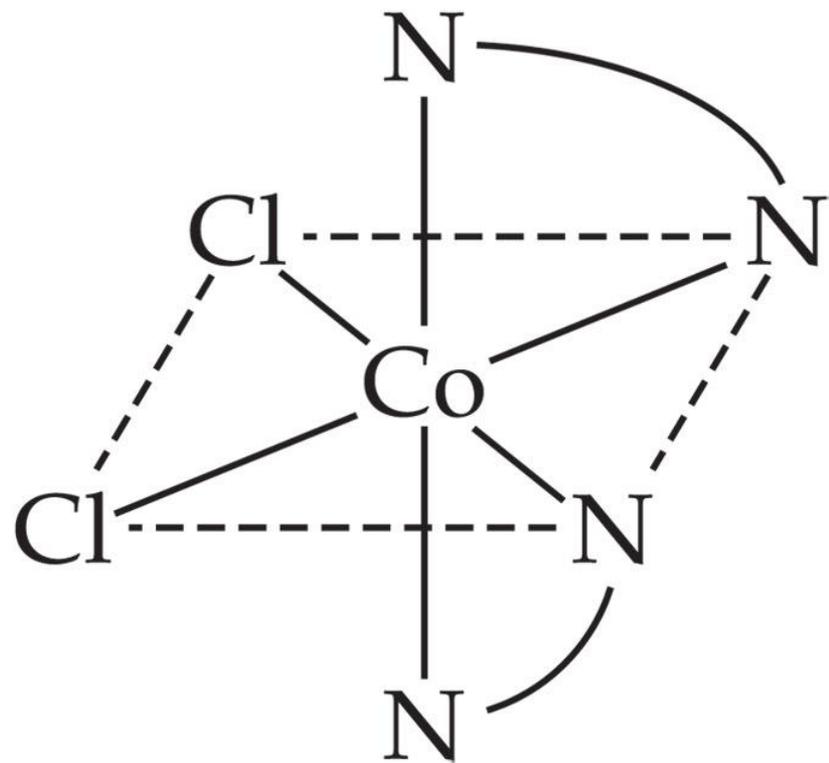
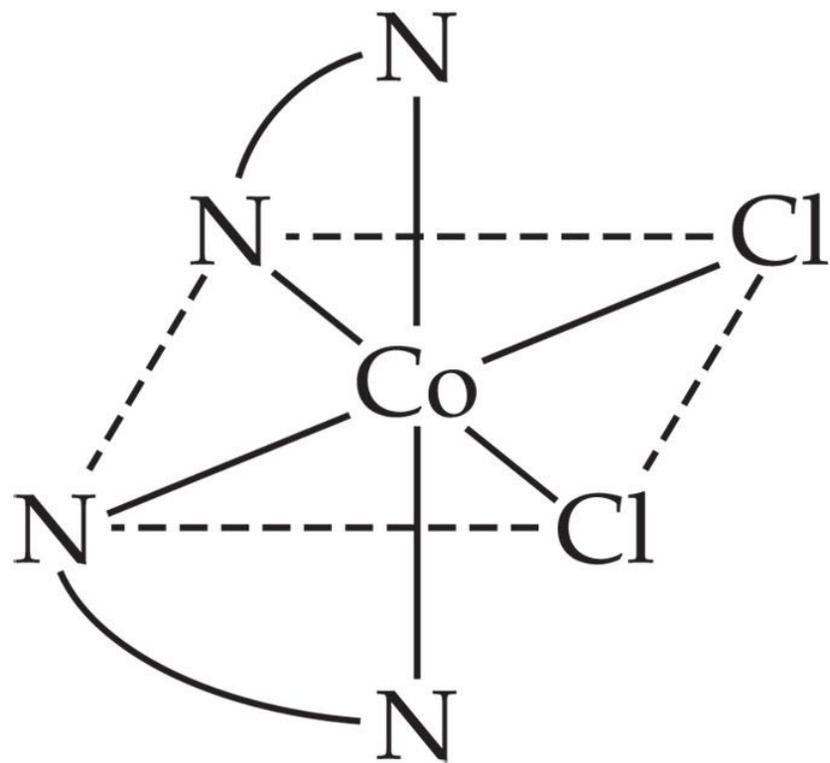
Enantiômeros

- Se um enantiômero de um composto quiral é colocado em um polarímetro e a luz polarizada passa através dele, o plano de polarização da luz irá girar.
- Se um enantiômero girar a luz 32° para a direita, o outro girará 32° para a esquerda.





Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Complexos metálicos e cor

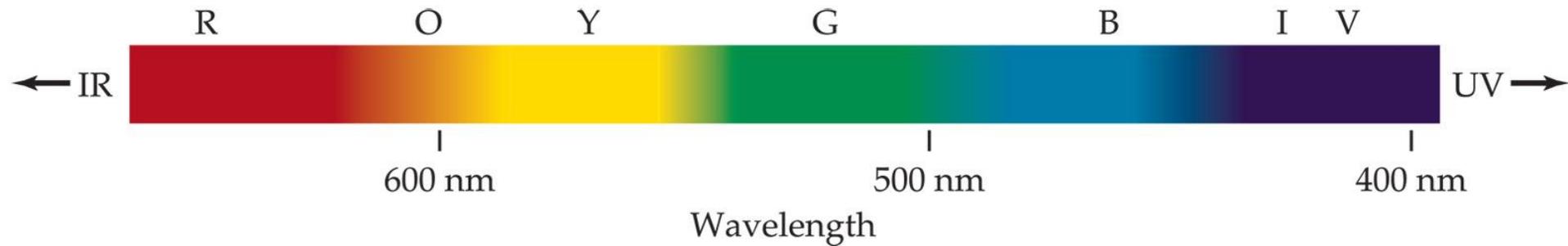
Os ligantes de um complexo metálico afetam sua cor



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Adição do ligante NH_3 ao $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ muda sua cor

Por que as coisas tem cor?



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Luz de frequências diferentes dão cores diferentes

Aprendemos que os elementos podem emitir luz de diferentes frequências ou cores.

Mas esses complexos de coordenação não emitem luz

Eles absorvem a luz.

Como isso dá cor?

- Nenhuma luz absorvida, toda refletida = cor branca

Toda a luz absorvida, nenhuma refletida = cor preta

- E se apenas uma cor for absorvida?

Disco de cores

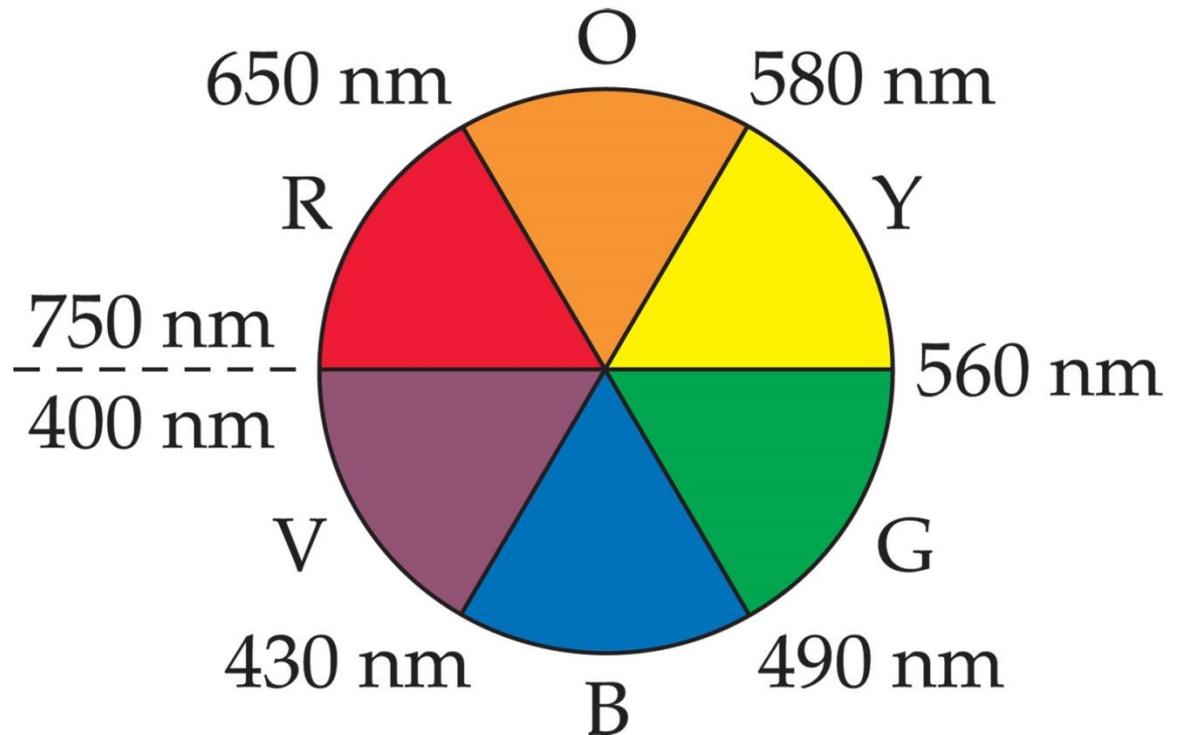
Se uma cor absorvida, a cor oposta é observada.

Absorve **Laranja**

Vê **Azul**

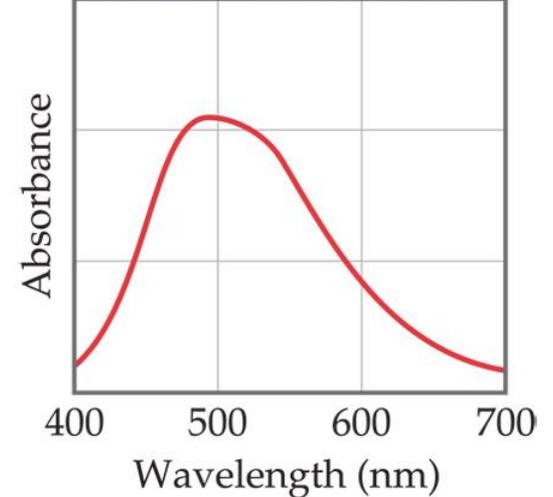
Absorve **Vermelho**

Vê **Verde**





(a)



(b)



Absorve em verde amarelo.

Parece roxo.