

# Química de Coordenação (IQG-241)

## Química Inorgânica II (IQG-364)

QAT - Química - Licenciatura



### Aula 1

Roberto B. Faria

[faria@iq.ufrj.br](mailto:faria@iq.ufrj.br)

[www.iq.ufrj.br/~faria](http://www.iq.ufrj.br/~faria)

Departamento de Química Inorgânica



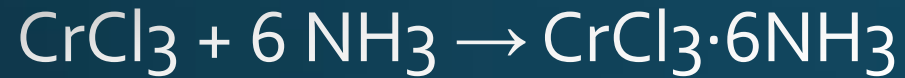
17/03/2024

# Química de Coordenação

Pequeno histórico

# Histórico

Origem do nome “complexos”



Por que Cr e Pt iriam reagir se já estão com as suas valências completas?

# Histórico

As cores sugerem fórmulas ou estruturas diferentes

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  (amarelo)

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  (violeta)

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (verde)

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (violeta-azulado)

Note as duas fórmula idênticas.  
O produto obtido depende do método de  
preparação

# Histórico

A precipitação com solução de  $\text{Ag}^+$  indica a forma de dissociação



# Histórico

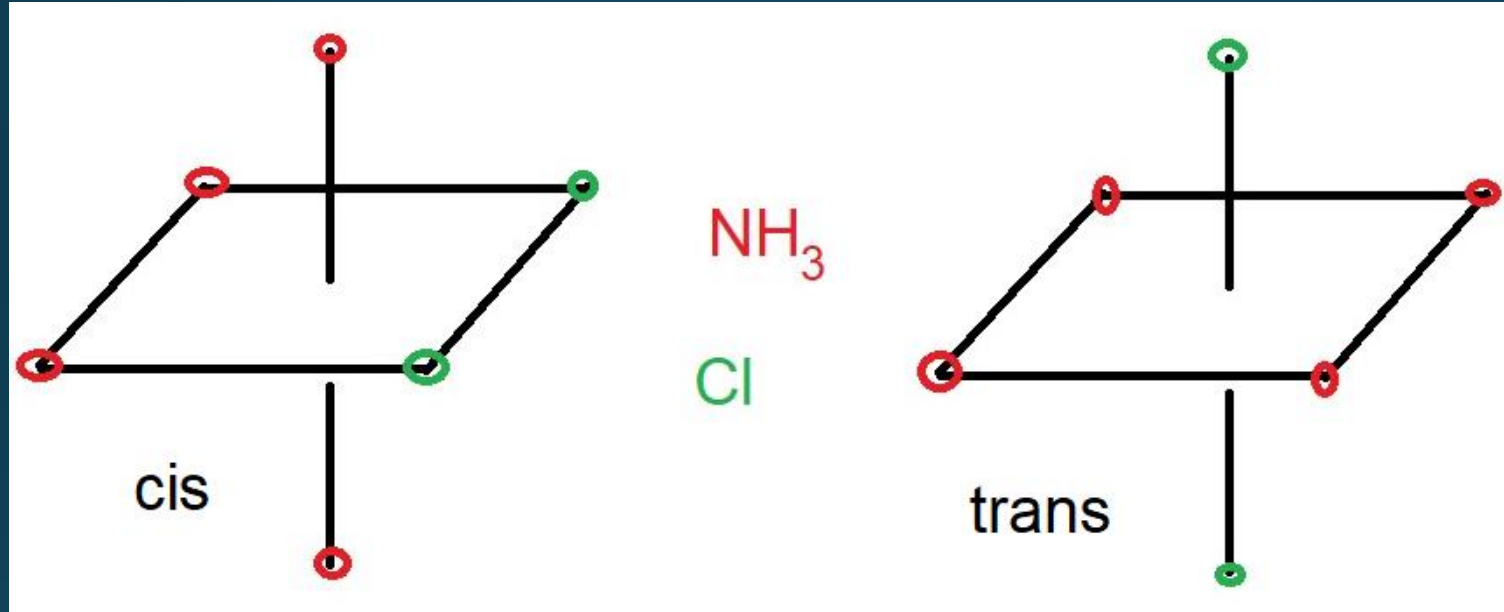
Para explicar esses fatos, Alfred Werner (Prêmio Nobel de Química de 1913) propôs, em 1893, os conceitos de *esfera de coordenação* e de *número de coordenação* (NC) e uma nova forma de escrever as fórmulas.\*



\*Santos, L. M.; Sarto, L. E.; Bozza, G. F.; de Almeida, E. T. Química de Coordenação: Um Sonho Audacioso de Alfred Werner. *Rev. Virtual Quim.* 6(5):1260-1281 (2014). DOI: 0.5935/1984-6835.20140083

# Geometria e Isomeria

Complexos com seis ligantes são octaédricos

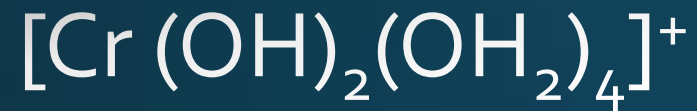


*cis*-[CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl (violeta-azulado)

*trans*-[CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl (verde)

# Nomenclatura aditiva\*

Fórmulas – ligantes em ordem alfabética, de acordo com a fórmula do ligante ou a abreviatura



\*CONNELY, N. G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T.  
Nomenclatura de Química Inorgânica - Recomendações da IUPAC de 2005  
IST Press: Lisboa, 2017



# Abreviaturas de ligantes

Mesmo em português, são mantidas as abreviaturas, geralmente em minúscula, para os nomes em inglês

acac = acetilacetonato

amin = amônia,  $\text{NH}_3$

aqua = água,  $\text{OH}_2$

bpy = 2,2'-bipiridina

cloreto =  $\text{Cl}^-$

Cp = ciclopentadienila,  $\text{C}_5\text{H}_5^-$

en = etilenodiamina

ox = oxalato,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

hidróxido =  $\text{OH}^-$

óxido =  $\text{O}^{2-}$

Ph = fenila

phen = 1,10-fenantrolina

py = piridina

Grupos alquila, arila e similares, têm a 1ª letra em maiúscula, como Ph, Cp, etc.

# Nomenclatura aditiva\*

Nomes ligantes em ordem alfabética do nome (pode diferir da fórmula)  
terminação "ato" para ânions  
prefixos multiplicadores: di(bis), tri(tris), tetra(tetraquis), penta, hexa, etc.

$[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$  tetra-aquadi-hidroxidocromo(III)  
tetra-aquadi-hidroxidocromo(1+)

$[\text{CoCl}_4(\text{NH}_3)_2]^-$  diamintetracloretocobaltato(III)  
diamintetracloretocobaltato(1-)

$[\text{CoBr}_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$  diamindibrometoetilenodiaminacobalto(III)  
diamindibrometoetilenodiaminacobalto(1+)

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

A aplicação da TLV aos compostos de coordenação permite explicar a correlação entre geometria e propriedades magnéticas, considerando os orbitais híbridos do átomo central.

tetraedro	$sp^3$
octaedro	$d^2sp^3$
quadrática plana	$dsp^2$
bipirâmide trigonal	$dsp^3$
pirâmide de base quadrada	$dsp^3$

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

Compostos de coordenação são formados por interação ácido-base.

ácido = metal (geralmente com carga positiva)

base = ligante (capaz de doar um par de elétrons isolado)

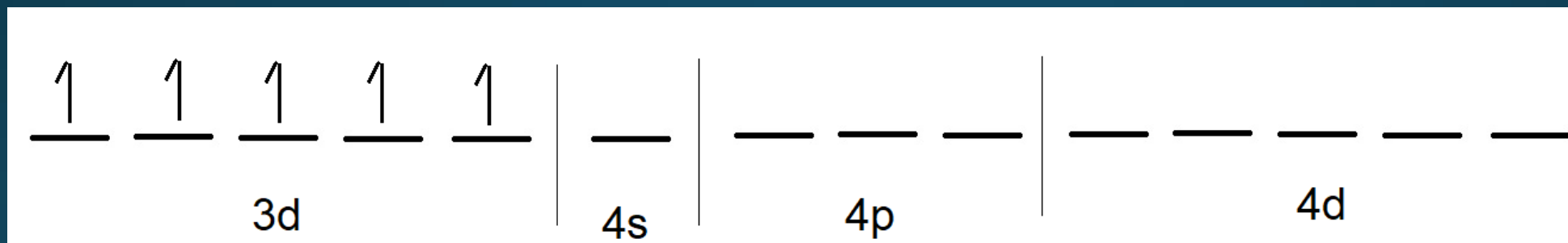
O ligante pode ser neutro ou negativo.

Exemplos de ligantes:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

A Teoria de Ligação de Valência não é capaz de prever a geometria a partir da fórmula do composto.

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  octaédrico ( $d^2sp^3$ ) paramagnético (1 elétron desemparelhado)

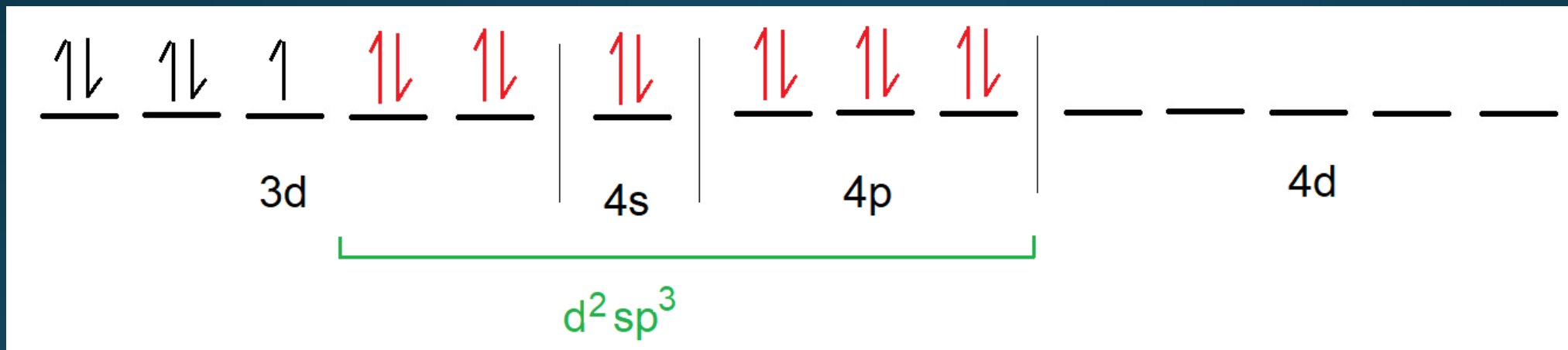


Cada ligante  $\text{CN}^-$  doará um par de elétrons para o metal

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

Rearranjando a configuração eletrônica do metal para liberar 6 orbitais híbridos  $d^2sp^3$  (geometria octaédrica)

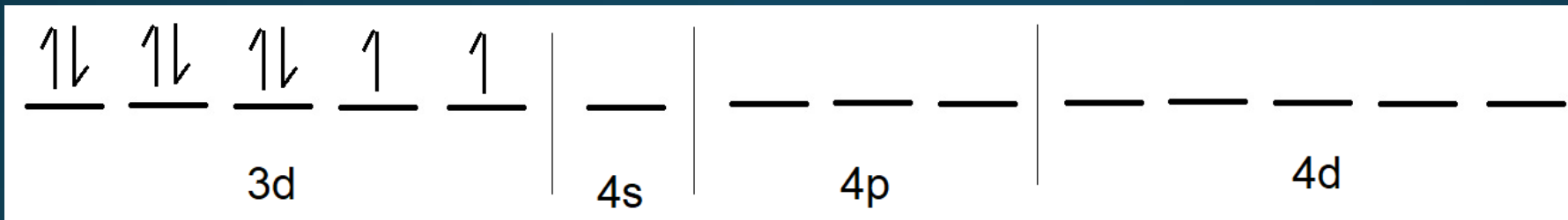
Cada ligante  $CN^-$  fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos  $d^2sp^3$



Justifica-se assim o paramagnetismo do  $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ , octaédrico ( $d^2sp^3$ ), com 1 elétron desemparelhado.

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  quadrático plano ( $\text{dsp}^2$ ) diamagnético

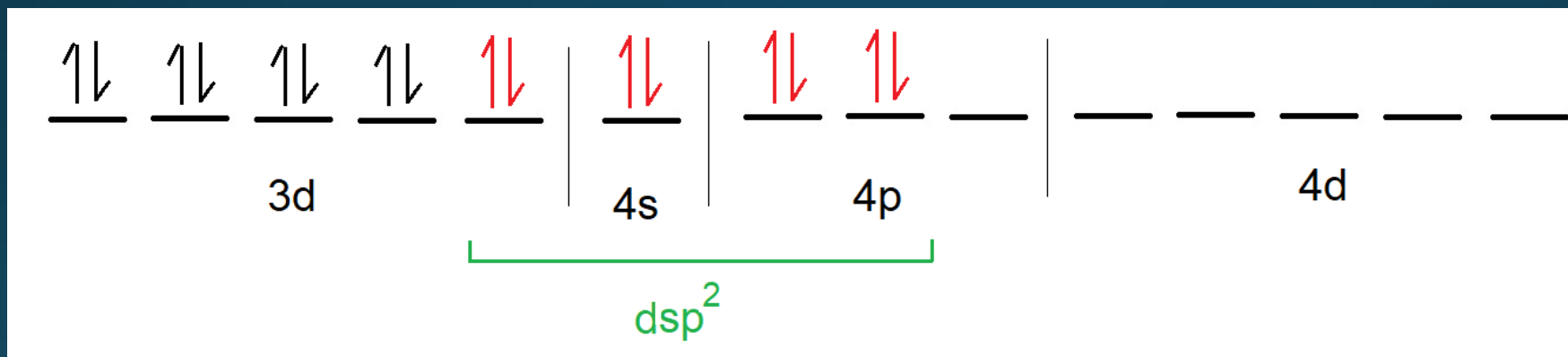


Cada ligante  $\text{CN}^-$  doará um par de elétrons para o metal

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

Rearranjando a configuração eletrônica do metal para liberar 4 orbitais híbridos  $dsp^2$  (geometria quadrática plana)

Cada ligante  $CN^-$  fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos  $dsp^2$



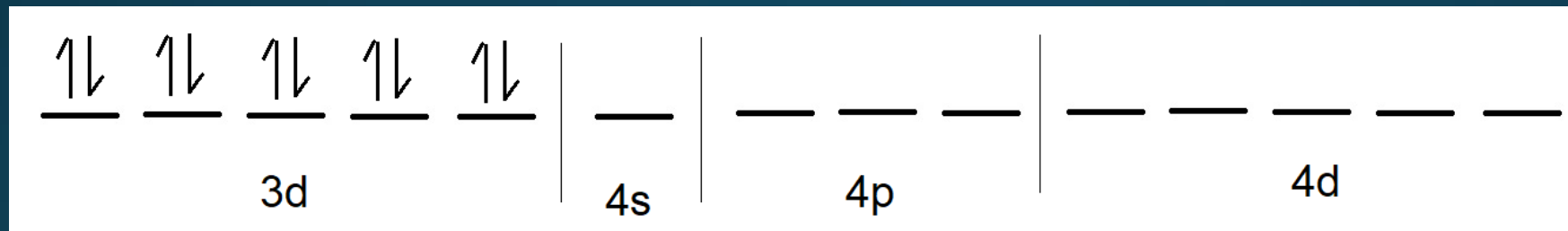
Justifica-se assim o diamagnetismo do  $[Ni^{III}(CN)_4]^{2-}$ , quadrático plano ( $dsp^2$ ).



# Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  tetraédrico ( $sp^3$ ) diamagnético

$\text{Zn}^{2+} = [\text{Ar}] 4s^0 3d^{10}$

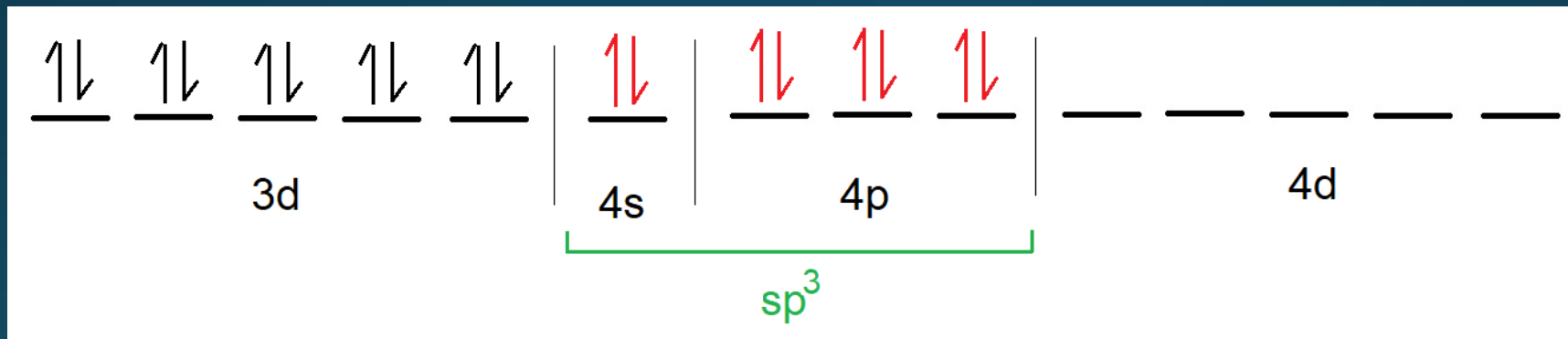


Cada ligante  $\text{CN}^-$  doará um par de elétrons para o metal

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

Não é necessário rearranjar a configuração eletrônica do metal pois já estão disponíveis 4 orbitais híbridos  $sp^3$  (geometria tetraédrica)

Cada ligante  $CN^-$  fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos  $sp^3$

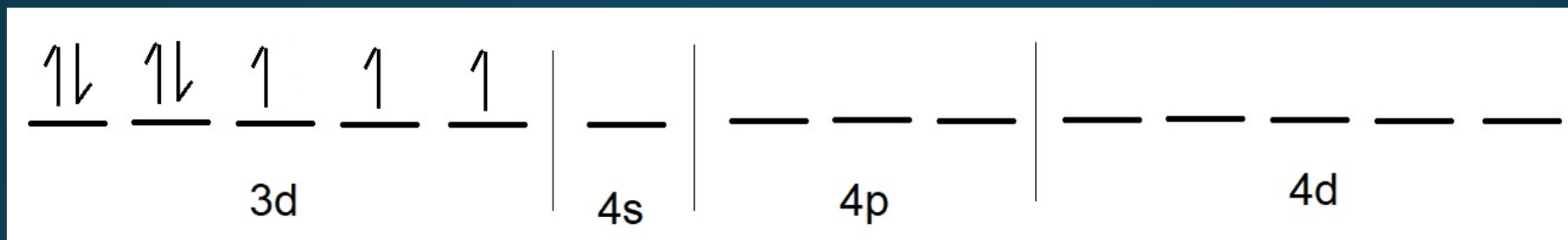


Justifica-se assim o diamagnetismo do  $[Zn^{II}(CN)_4]^{2-}$ , tetraédrico ( $sp^3$ )

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$  pirâmide de base quadrada ( $dsp^3$ )

Paramagnético (1 elétron desemparelhado)

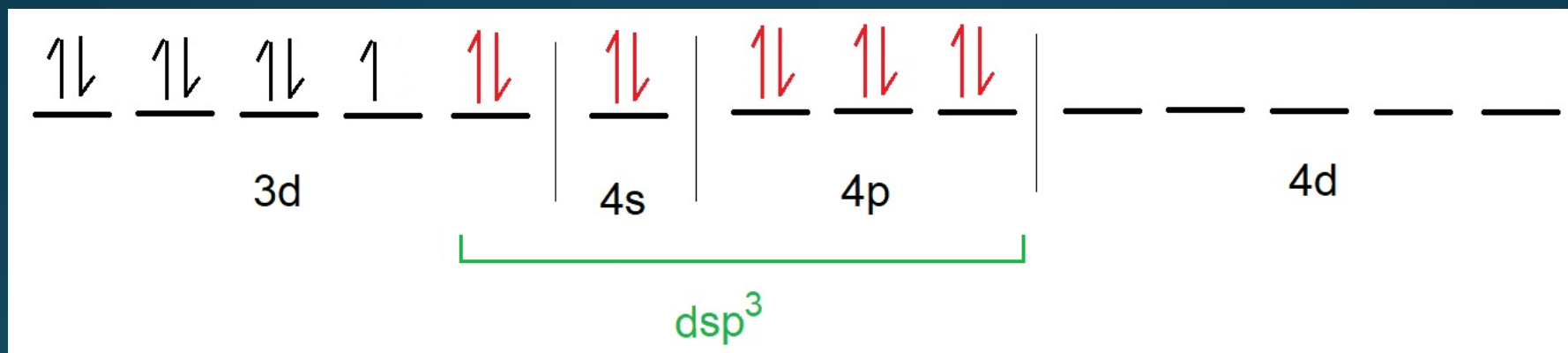


Cada ligante  $\text{CN}^-$  doará um par de elétrons para o metal

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

Rearranjando a configuração eletrônica do metal para liberar 5 orbitais híbridos  $dsp^3$  (pirâmide de base quadrada)

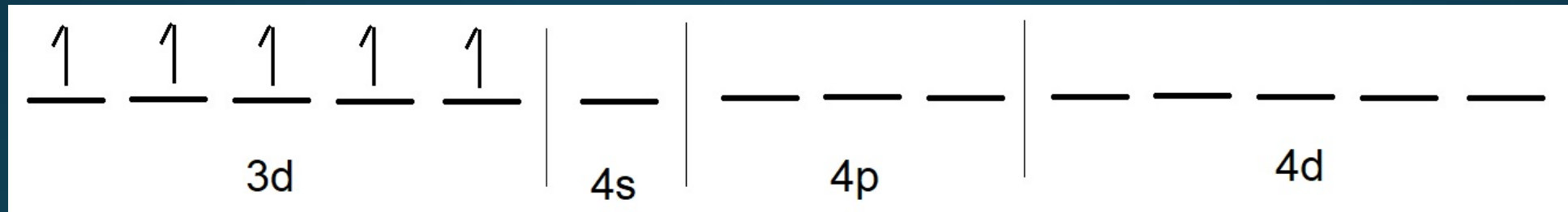
Cada ligante  $CN^-$  fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos  $dsp^2$



Justifica-se assim o paramagnetismo do  $[Co^{II}(CN)_5]^{3-}$ , pirâmide de base quadrada ( $dsp^3$ ), com 1 elétron desemparelhado.

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$  octaédrico ( $d^2sp^3$ ) paramagnético (5 elétrons desemparelhados)

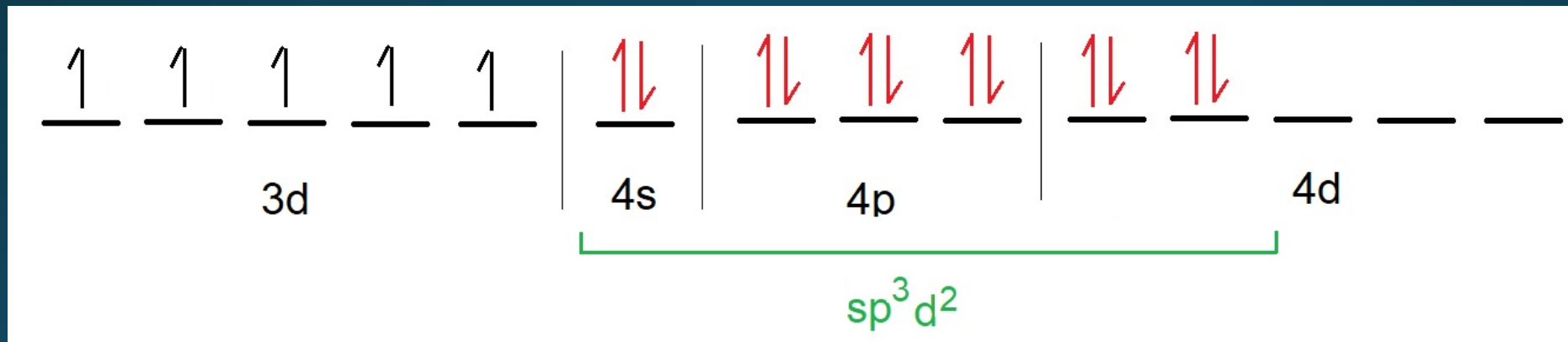


Cada ligante  $\text{Cl}^-$  doará um par de elétrons para o metal

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

Para manter 5 elétrons desemparelhados, são utilizados os "orbitais d externos" que formam 6 orbitais híbridos  $sp^3d^2$  (geometria octaédrica).

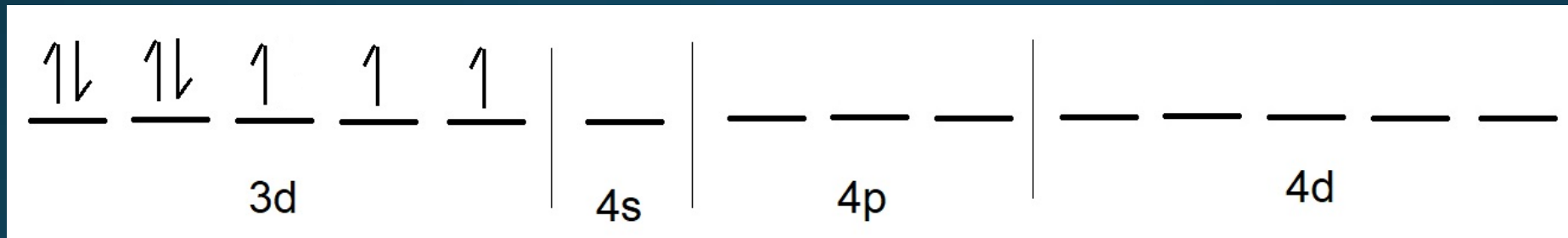
Cada ligante  $CN^-$  fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos  $sp^3$



Justifica-se assim o paramagnetismo do  $[Fe^{III}Cl_6]^{3-}$ , octaédrico ( $d^2sp^3$ ), com 5 elétrons desemparelhados.

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[\text{Ni}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$  octaédrico ( $d^2sp^3$ ) paramagnético (1 elétron desemparelhado)

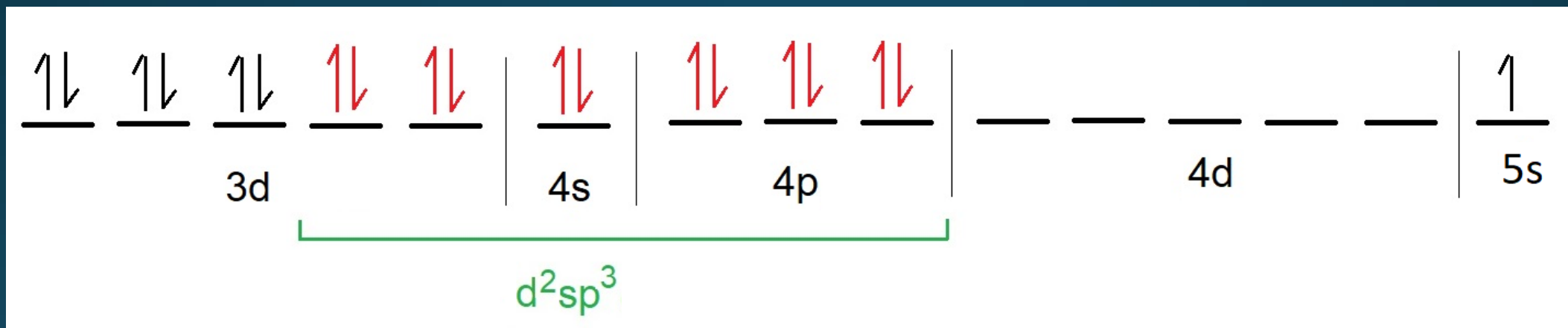


Cada ligante  $\text{F}^-$  doará um par de elétrons para o metal

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

Para ter 1 elétron desemparelhado, empregando orbitais híbridos  $sp^3d^2$  (geometria octaédrica), com os orbitais d de mesmo número quântico principal, torna-se necessário utilizar o orbital d ou s mais externo.

Cada ligante  $F^-$  fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos  $sp^3$

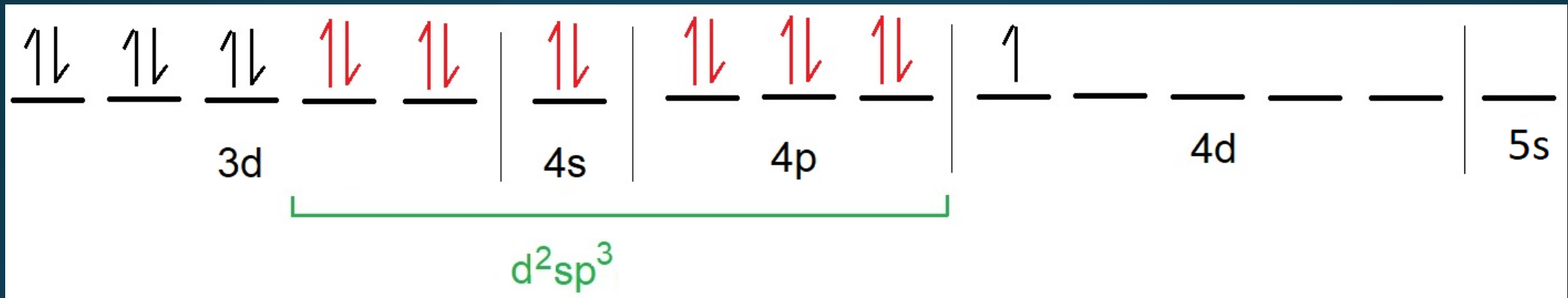


Justifica-se assim o paramagnetismo do  $[Ni^{III}F_6]^{3-}$ , octaédrico ( $d^2sp^3$ ), com 1 elétron desemparelhado.



# Teoria de Ligação de Valência - TLV

Cada ligante  $F^-$  fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos  $sp^3$



Justifica-se assim o paramagnetismo do  $[Ni^{III}F_6]^{3-}$ , octaédrico ( $d^2sp^3$ ), com 1 elétron desemparelhado.

# Teoria de Ligação de Valência - TLV

## Limitações

- Permite apenas correlacionar a geometria com o magnetismo do composto.
- É um tanto arbitrário o uso dos orbitais d internos ou externos.
- Não explica as cores dos complexos.