Química de Coordenação (IQG-241)
Química Inorgânica II (IQG-364)
QAT - Química - Licenciatura

Aula 1

Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Departamento de Química Inorgânica

20/03/2024

Química de Coordenação

Pequeno histórico

Histórico

Origem do nome "complexos"

$CrCl_3 + 6\ NH_3 \rightarrow CrCl_3 \cdot 6NH_3$

$PtCl_2 + 4\ NH_3 \rightarrow PtCl_2 \cdot 4NH_3$

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

Histórico

As cores sugerem fórmulas ou estruturas diferentes

$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	(amarelo)
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	(violeta)
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	(verde)
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	(violeta-azulado)

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

Histórico

A precipitação com solução de Ag^+ indica a forma de dissociação

$CoCl_3 \cdot 6NH_3(aq) + Ag^+(aq)$ (excesso) $\rightarrow 3\ AgCl(s)$

$CoCl_3 \cdot 5NH_3(aq) + Ag^+(aq)$ (excesso) $\rightarrow 2\ AgCl(s)$

$CoCl_3 \cdot 4NH_3(aq) + Ag^+(aq)$ (excesso) $\rightarrow 1\ AgCl(s)$

Histórico

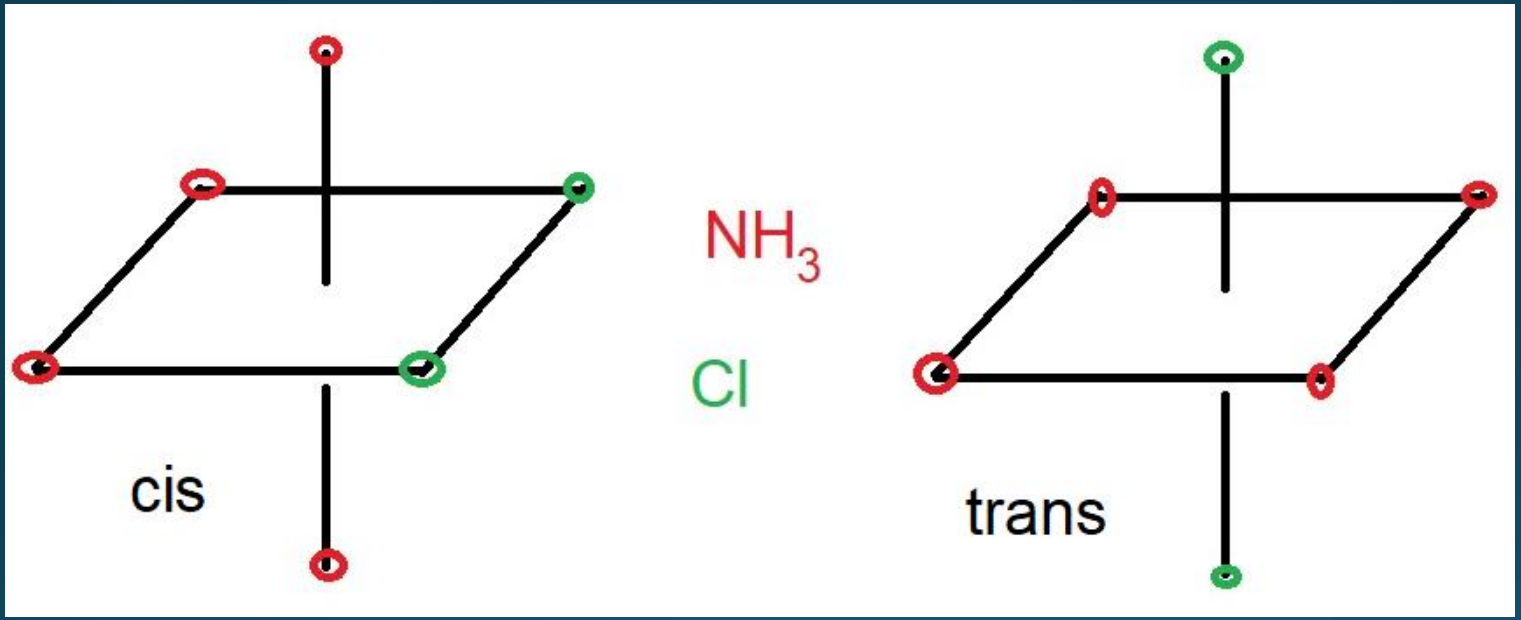
Para explicar esses fatos, Alfred Werner (Prêmio Nobel de Química de 1913) propôs, em 1893, os conceitos de *esfera de coordenação* e de *número de coordenação* (NC) e uma nova forma de escrever as fórmulas.*

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$

*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-[CoCl2(NH3)4]Cl (violeta-azulado) *trans*-[CoCl2(NH3)4]Cl (verde)

Nomenclatura aditiva*

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

$[Cr(OH)_2(OH_2)_4]^+$

$[CoCl_4(NH_3)_2]^-$

$[CoBr_2(en)(NH_3)_2]^+$ en = etilenodiamina

*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, NH_3

aqua = água, OH_2

bpy = 2,2'-bipiridina

cloreto = Cl^-

Cp = ciclopendienila, $C_5H_5^-$

en = etilenodiamina

ox = oxalato, $C_2O_4^{2-}$

hidróxido = OH^-

óxido = 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.

$[Cr(OH)_2(OH_2)_4]^+$ tetra-aquadi-hidroxidocromo(III)
tetra-aquadi-hidroxidocromo(1+)

$[CoCl_4(NH_3)_2]^-$ diamintetracloretocobaltato(III)
diamintetracloretocobaltato(1-)

$[CoBr_2(en)(NH_3)_2]^+$ 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.

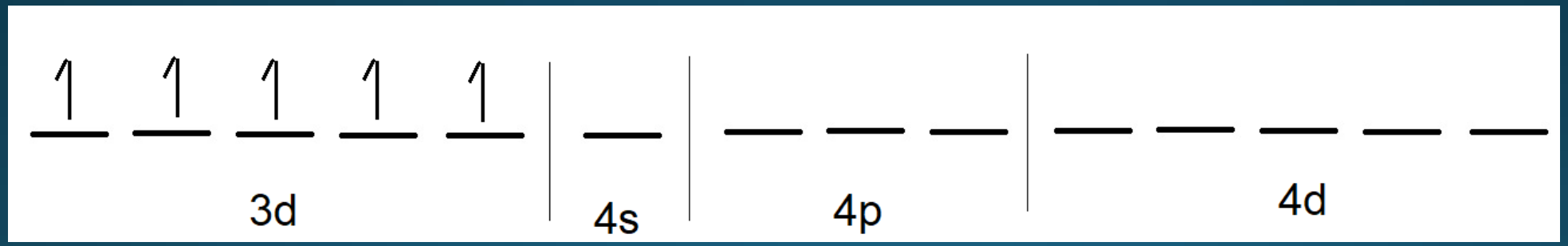
Exemplos de ligantes: NH_3, H_2O, CN^-, CO, X^- (X = F, Cl, Br, I)

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.

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

Fe^{3+} = [Ar] $4s^0\ 3d^5$

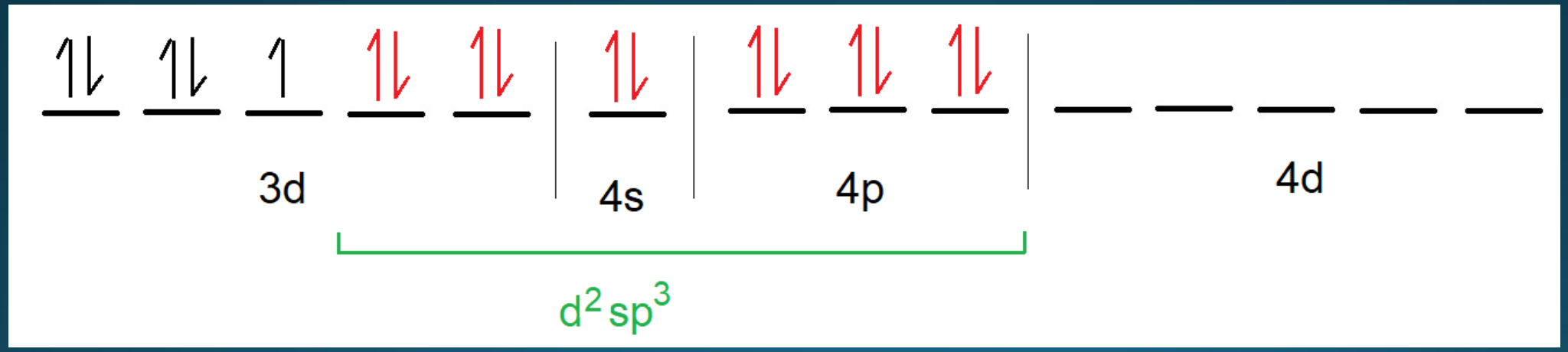


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

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

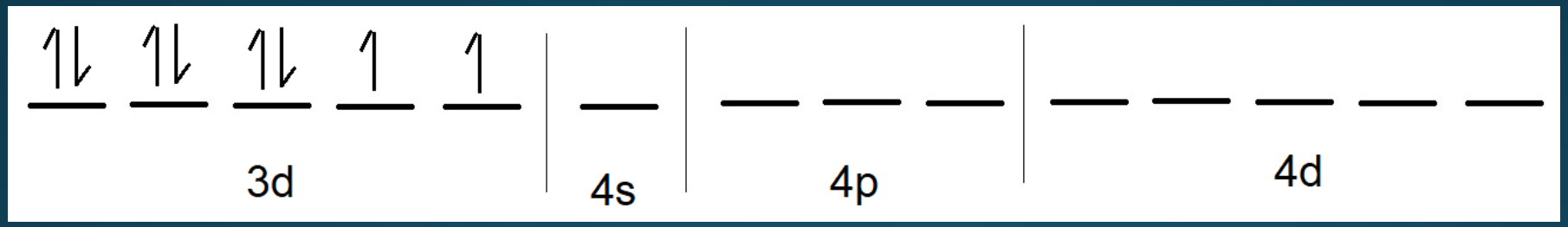


Justifica-se assim o paramagnetismo do $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, octaédrico (d^2sp^3), com 1 elétron desemparelhado.

Teoria de Ligação de Valência - TLV

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

Ni^{2+} = [Ar] $4s^0\ 3d^8$

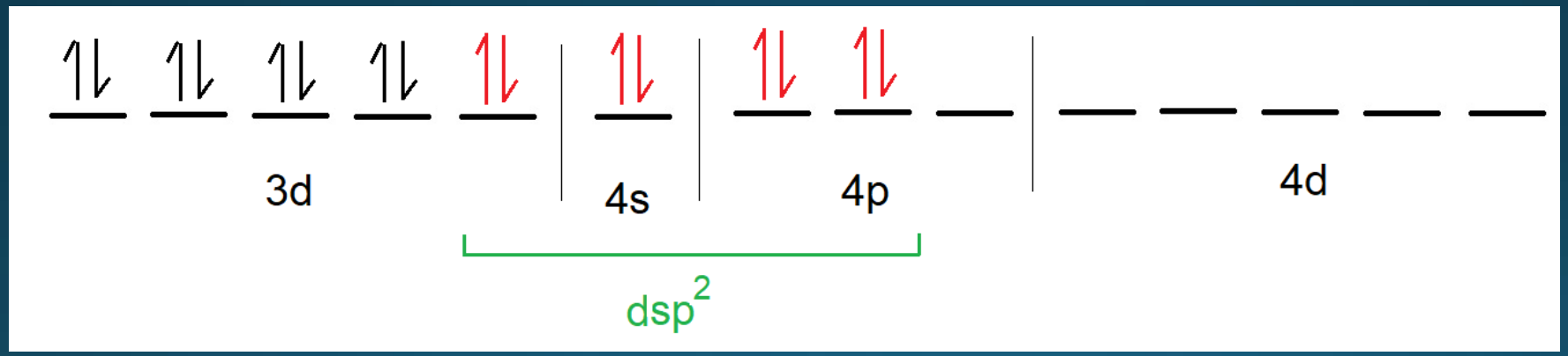


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

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

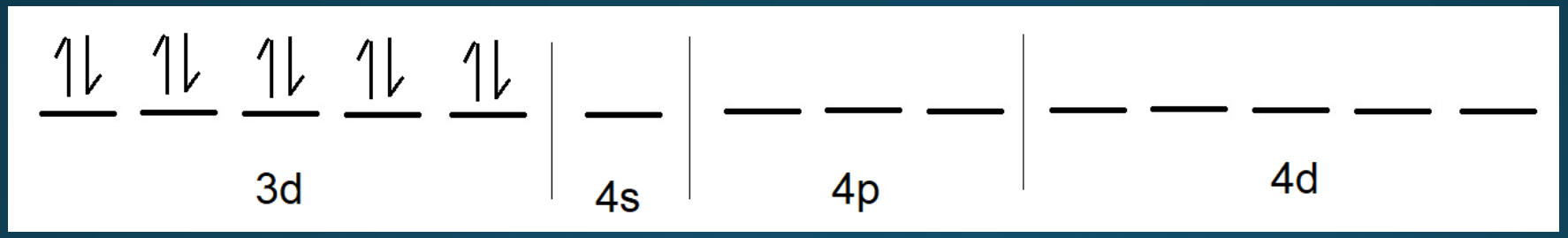


Justifica-se assim o diamagnetismo do $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$, quadrático plano (dsp^2).

Teoria de Ligação de Valência - TLV

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

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

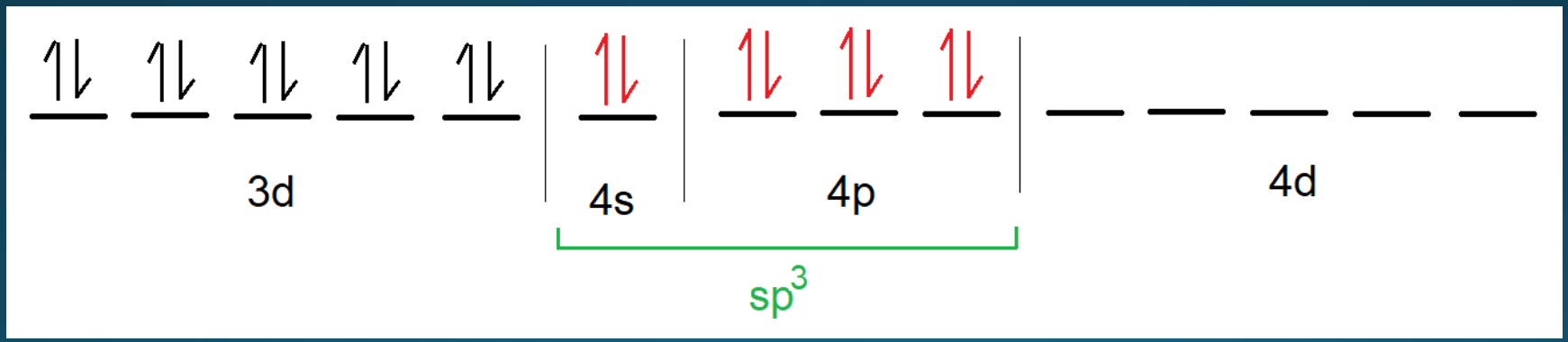


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

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

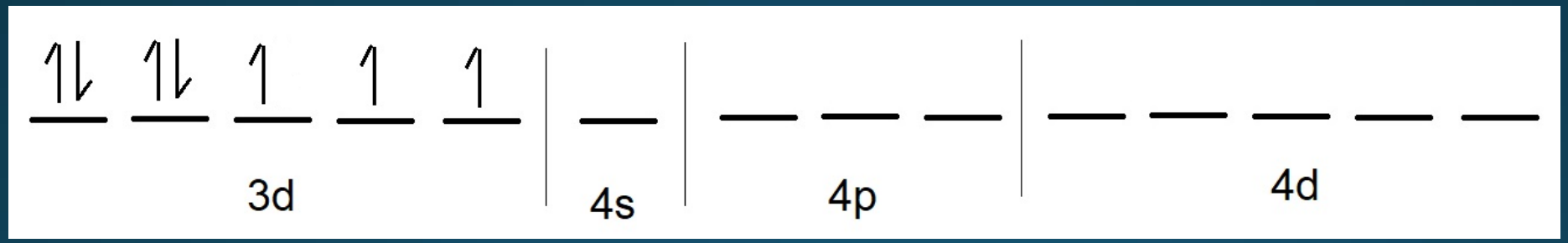


Justifica-se assim o diamagnetismo do $[Zn^{II}(CN)_4]^{2-}$, tetraédrico (sp^3)

Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[Co^{II}(CN)_5]^{3-}$ pirâmide de base quadrada (dsp^3)
Paramagnético (1 elétron desemparelhado)

Co^{2+} = [Ar] $4s^0\ 3d^7$

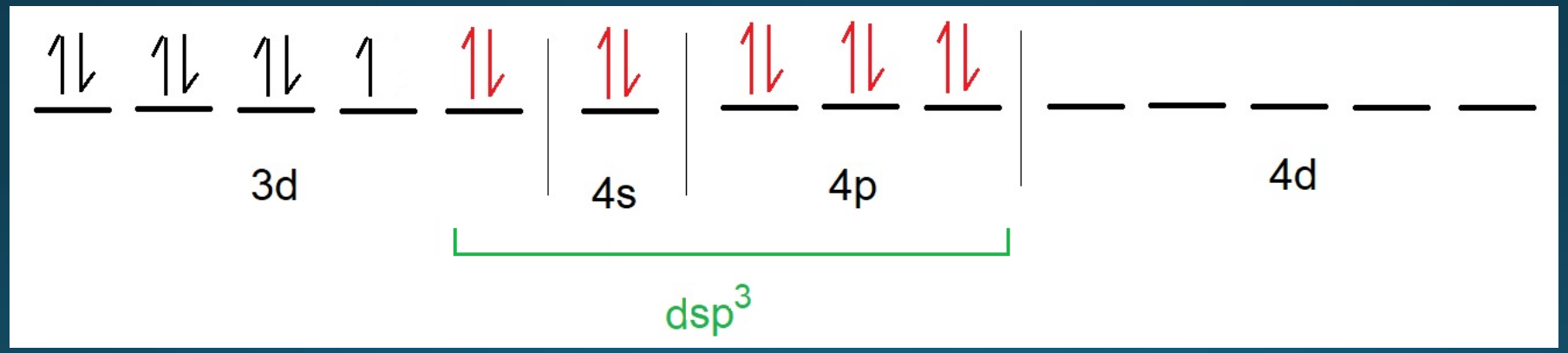


Cada ligante CN^- doará um par de elétrons para o metal

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

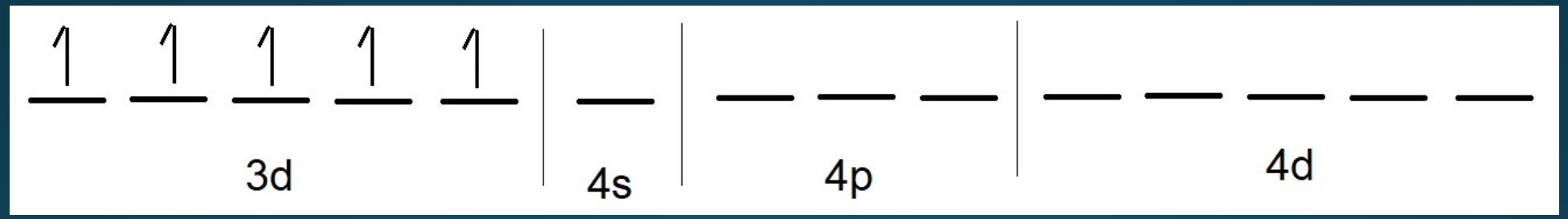


Justifica-se assim o paramagnetismo do $[Co^{II}(CN)_5]^{3-}$, pirâmide de base quadrada (dsp^3), com 1 elétron desemparelhado.

Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[Fe^{III}Cl_6]^{3-}$ octaédrico (d^2sp^3) paramagnético (5 elétrons desemparelhados)

Fe^{3+} = [Ar] $4s^0\ 3d^5$

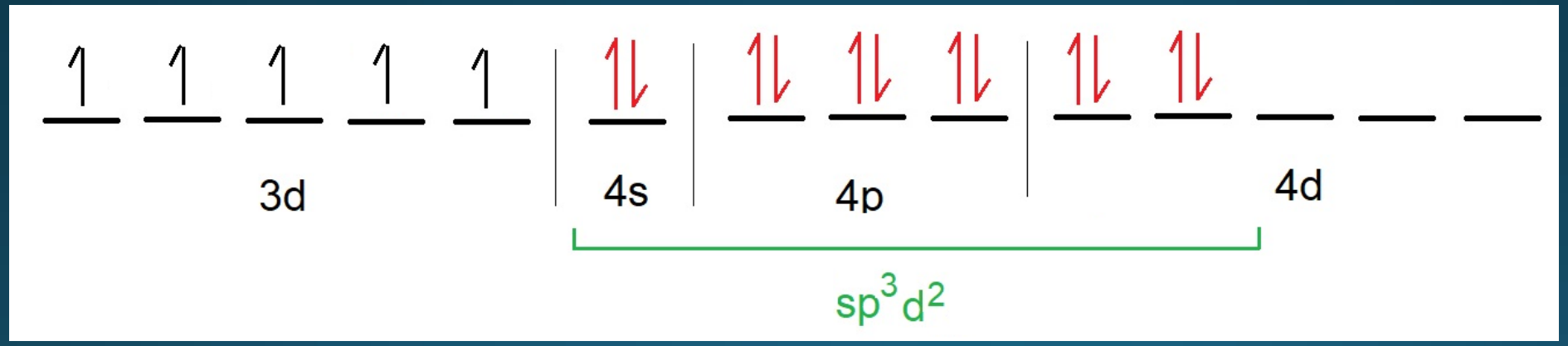


Cada ligante Cl^- doará um par de elétrons para o metal

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 Cl^- fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos sp^3

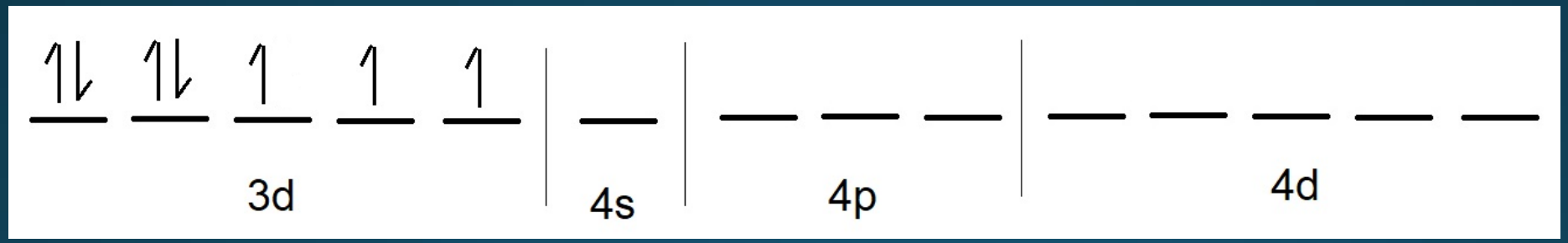


Justifica-se assim o paramagnetismo do $[Fe^{III}Cl_6]^{3-}$, octaédrico (d^2sp^3), com 5 elétrons desemparelhados.

Teoria de Ligação de Valência - TLV

$[Ni^{III}F_6]^{3-}$ octaédrico (d^2sp^3) paramagnético (1 elétron desemparelhado)

Ni^{3+} = [Ar] $4s^0\ 3d^7$

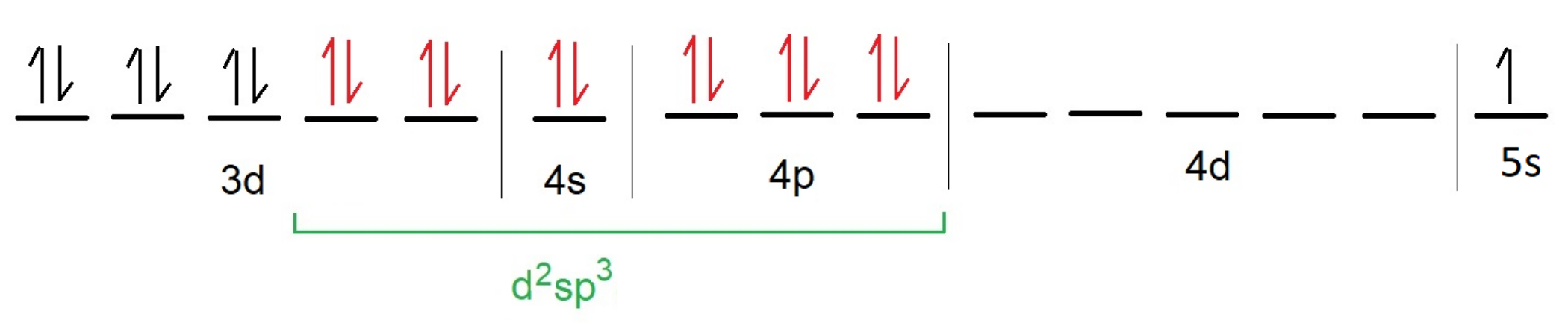


Cada ligante F^- doará um par de elétrons para o metal

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.

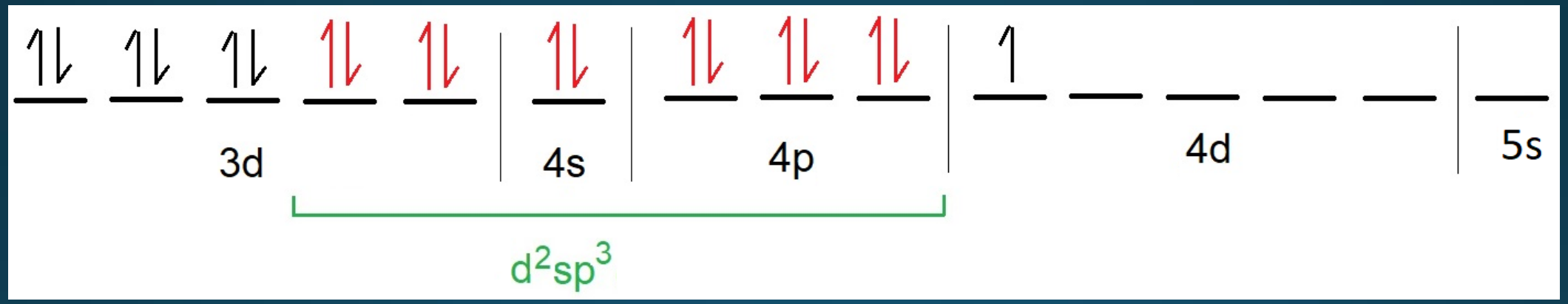
Cada ligante F^- fornecerá um par de elétrons que irá ocupar um dos orbitais híbridos sp^3



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.