

# ESTEREOQUÍMICA E ISOMERIA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

## META

Apresentar a estrutura de alguns compostos de coordenação;  
Identificar e compreender os diferentes tipos de isomerias nos compostos de coordenação.

## OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
estabelecer a geometria de composto de coordenação em função do número de coordenação;  
identificar diferentes tipos de isômeros em compostos de coordenação.

## PRÉ-REQUISITO

saber os fundamentos da química de coordenação, a notação e nomenclatura de compostos de coordenação.

saber os conceitos de ácidos e bases de Lewis e de geometria molecular com base no modelo RPECV.

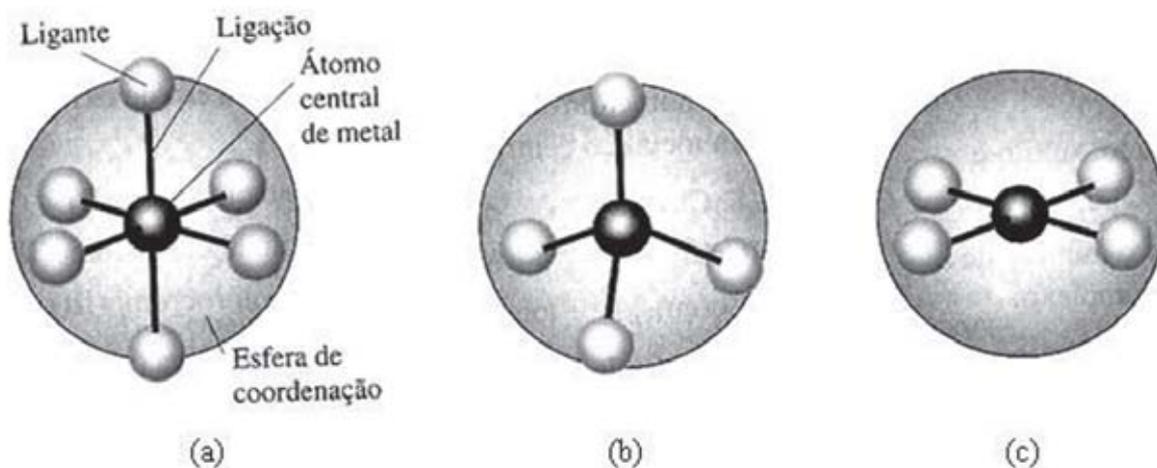


Ilustração de componentes de uma esfera de coordenação em compostos de coordenação com geometria: (a) octaédrica, (b) tetraédrica e (c) quadrado planar.

## INTRODUÇÃO

Nas aulas anteriores foram apresentados alguns fundamentos da química de coordenação, tais como definições sobre compostos de coordenação, adutos, complexos e sais complexos. Também foram introduzidas as principais regras de notação e nomenclatura, com o objetivo de sabermos escrever as fórmulas e nomear adequadamente os compostos de coordenação.

Nesta aula serão examinadas algumas geometrias comuns exibidas por alguns compostos de coordenação para diferentes números de coordenação. Isto é objeto de estudo da estereoquímica. Este estudo é de grande importância, já que muitos complexos podem apresentar uma grande variedade de estruturas.

Como muitos compostos de coordenação podem apresentar a mesma composição, mas diferentes estruturas espaciais (damos o nome disto de isomerismo), estes diferentes tipos de isômeros também serão estudados nesta aula.

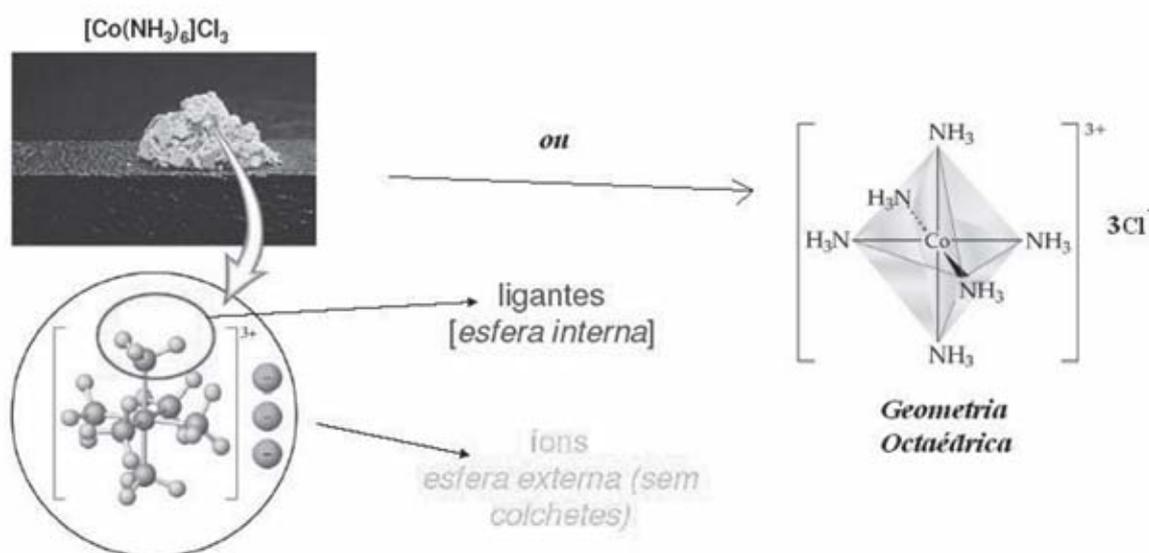


Ilustração da geometria de um composto de coordenação com fórmula  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

## NÚMERO DE COORDENAÇÃO E GEOMETRIAS

Em um composto de coordenação temos um grupo de ligantes coordenados a uma espécie central. Neste caso, tanto a espécie central como os ligantes compreendem a esfera de coordenação do composto de coordenação. A Figura 1 mostra um exemplo de um composto de coordenação contendo os ligantes, a espécie central e a esfera de coordenação. O número de átomos doadores do ligante que estão diretamente ligados a espécie central é denominado de número de coordenação da espécie central. Vários fatores podem influenciar no número de coordenação assumido por uma espécie central, mas dentre eles os mais importantes podem ser citados:

1. O tamanho do átomo ou íon central;
2. As interações espaciais entre a espécie central e os ligantes (interações estéricas);
3. As interações eletrônicas entre as espécies dentro da esfera de coordenação;

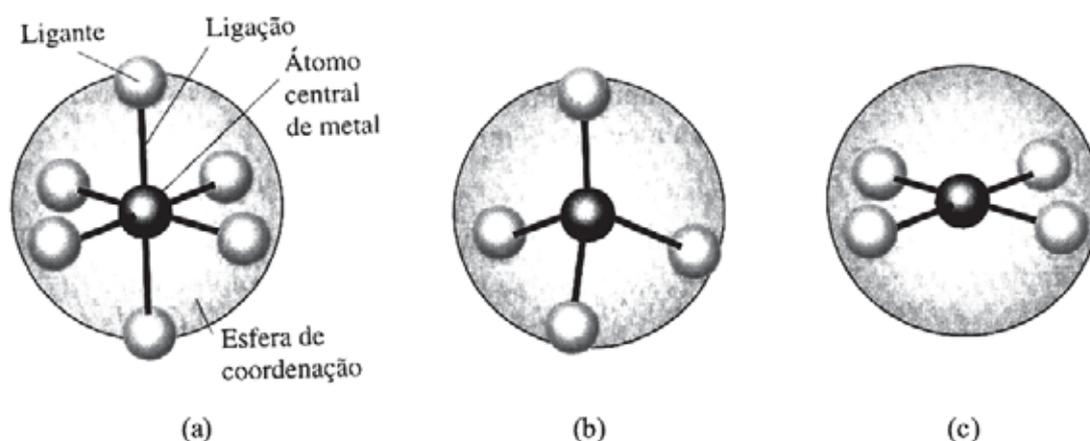


Figura 1. Ilustração de componentes de uma esfera de coordenação em complexos: (a) octaédrico, (b) tetraédrico e (c) quadrado planar.

Por exemplo, nos compostos de coordenação  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (Figura 2a) e  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  (Figura 2b) temos o número de coordenação seis ( $\text{NC} = 6$ ) para o cobalto no primeiro complexo (Figura 2a) e número de coordenação quatro ( $\text{NC} = 4$ ) para o cobalto no segundo complexo (Figura 2b). Tanto no primeiro complexo, como no segundo os ligantes estão ligados a espécie central através de um par de elétrons de cada ligante. Como há seis ligantes ligados a espécie central no primeiro complexo e cada ligante é monodentado, temos  $\text{NC} = 6$ . Já no segundo caso há quatro ligantes ligados a espécie central e o ligante também é monodentado, portanto  $\text{NC} = 4$ . Em ambos os complexos, temos cobalto no estado de oxidação

2. Ou seja, a valência primária do cobalto em ambos os complexos é dois, mas a valência secundária são 6 e 4, respectivamente.

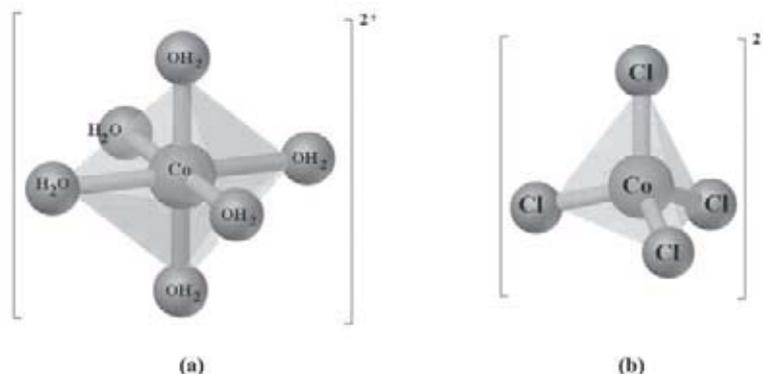


Figura 2. Complexos típicos de cobalto (II): a)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e b)  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .

O número de coordenação não necessita ter um único valor para um dado íon metálico, mas geralmente há uma tendência de um íon metálico assumir valores característicos de número de coordenação. De uma forma geral, complexos de coordenação contendo íons metálicos de transição **d**, com número de coordenação elevado são encontrados quando a espécie central é um metal do lado esquerdo da tabela periódica, onde o metal contém poucos elétrons **d**. Quando a espécie central é um metal com muitos elétrons **d**, NC mais baixos são observados.

O número de coordenação de um íon metálico também é influenciado pelo tamanho dos ligantes circundantes, além do tamanho do íon metálico. A medida que o ligante é maior, menos ligantes podem coordenar-se ao íon metálico. Portanto, o ferro (III) é capaz de coordenar-se a seis fluoretos em  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , mas coordena-se apenas a quatro cloretos em  $[\text{FeCl}_4]^-$ . O número de coordenação além de indicar o número de vizinhos mais próximos, também indica a geometria de coordenação do composto. Os números de coordenação variam de 2 a 12, sendo 4 e 6 os mais comuns para compostos de coordenação contendo elementos de transição **d** como espécie central.

A relação espacial entre a espécie central e seus ligantes em um complexo é conhecida como a estereoquímica do complexo. Estereoquímicas diferentes podem ser agrupadas de acordo com o número de coordenação (NC) da espécie central.

O arranjo dos ligantes ao redor do íon central é influenciado, também, pelo tamanho do ligante, pela natureza do ânion e em alguns casos pelo procedimento de síntese utilizado. Os principais fatores que influem na distribuição dos ligantes ao redor do átomo central são as repulsões mútuas entre os ligantes e os impedimentos estéricos (impedimento de lugar) dos ligantes polidentados.

Além do conhecimento do número de coordenação, é importante saber a disposição dos ligantes em torno do átomo central, que é denomina-

do de geometria de coordenação. A seguir são apresentados, os números de coordenação e as disposições geométricas mais comuns.

## NÚMERO DE COORDENAÇÃO 2

Poucos complexos com  $NC = 2$  são conhecidos, pois são casos relativamente raros. Os mais conhecidos são geralmente complexos lineares contendo íons dos grupos 11 e 12 da tabela periódica, tais como Cu (I), Ag (I), Au (I) e Hg (II), todos com configuração  $d^{10}$ . Podemos citar como exemplos:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{HgCl}_2]$  e  $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ . A Figura 3 ilustra casos de complexos lineares com  $NC = 2$ .

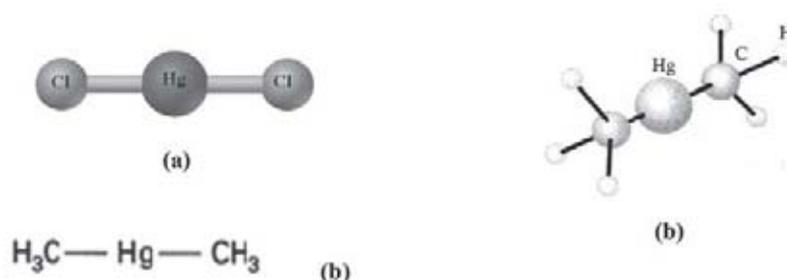


Figura 3. Complexos lineares com  $NC = 2$ , (a)  $[\text{HgCl}_2]$  e (b)  $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$ .

## NÚMERO DE COORDENAÇÃO 3

Este também é um número de coordenação raro entre os complexos metálicos  $d$ , pois caso seja formado muitos tendem a formar cadeias ou redes com  $NC$  mais alto. A geometria frequentemente adotada é a pirâmide trigonal ou trigonal plano (Figura 4a e b). Alguns exemplos são o íon  $[\text{SnCl}_3]^-$  com geometria pirâmide trigonal e o íon  $[\text{HgCl}_3]^-$  com geometria trigonal plano.

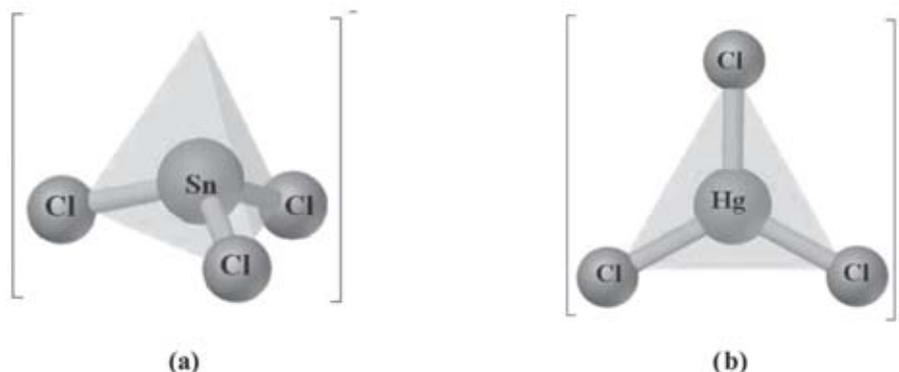


Figura 4. Geometrias (a) pirâmide trigonal e (b) trigonal plano comuns para complexos com  $NC = 3$ .

## NÚMERO DE COORDENAÇÃO 4

A tetracoordenação é encontrada em um número enorme de compostos de coordenação. Existem duas geometrias comuns associadas com um número de coordenação igual a quatro: tetraédrica ou quadrado planar.

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:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (Figura 5),  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{AgF}_4]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

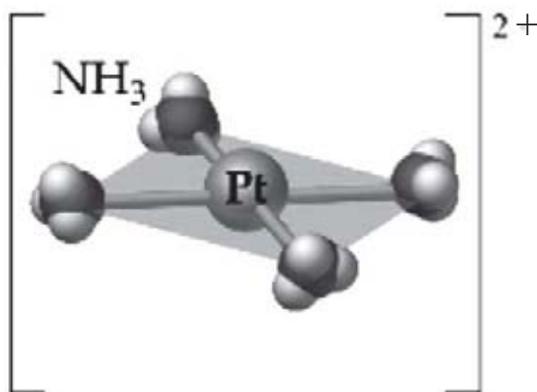


Figura 5. Exemplo de um complexo com geometria quadrado planar,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Os complexos que apresentam a geometria tetraédrica (Figura 6) são favorecidos se o átomo central é pequeno ou os ligantes são grandes (volumosos). Esta geometria é característica dos complexos dos metais representativos ou dos metais de transição com configuração eletrônica diferentes de  $d^8$  ou  $s^1d^7$ , temos como exemplos:  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{MnO}_4]^-$ ,  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

êcies	Nome do ânion	Nome do ligante
	Fluoreto	Fluoro
	Cloreto	Cloro
	Brometo	Bromo
	Iodeto	Iodo
$2^-$	Seleneto	Selênio
$2^-$	Telureto	Teluro
$4^-$	Cianeto	Ciano
$2^-$	Amideto	Amido

Figura 6. Exemplos de complexos com geometria tetraédrica: (a)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , (b)  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ .

## NÚMERO DE COORDENAÇÃO 5

Complexos pentacoordenados são menos comuns do que tetra ou hexacoordenados quando a espécie central é um metal de transição do bloco **d**. Existem duas possibilidades de geometria, a bipirâmide trigonal (Figura 7a) e a pirâmide quadrada (pirâmide de base quadrada), Figura 7b.

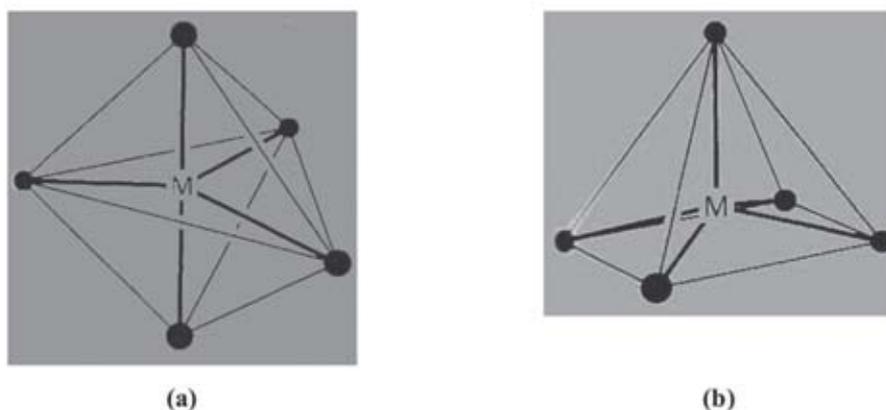


Figura 7. Exemplos de geometrias adotadas por complexos com NC = 5: (a) bipirâmide trigonal e (b) pirâmide quadrada.

A diferença de energia entre as duas formas não é grande. Uma pirâmide de base quadrada pode resultar de uma bipirâmide trigonal (ou vice-versa). Alguns exemplos de compostos de coordenação com NC = 5 que assumem um destas geometrias são:  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ .

## NÚMERO DE COORDENAÇÃO 6

A hexacoordenação é o arranjo mais comum para configuração eletrônica no intervalo de  $d^0$  a  $d^9$ . A forma geométrica predominante é a octaédrica (Figura 8). Neste caso, os seis ligantes e as seis ligações M-L (metal – ligante) são idênticas no complexo octaédrico regular. O octaedro é geralmente representado como um quadrado planar com os ligantes acima e abaixo do plano.

Como exemplos de complexos com número de coordenação 6 que assume uma geometria octaédrica são:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ,  $[\text{InCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{CoEDTA}]$ .

Mesmo quando existem diferentes tipos de ligantes, e por isso, não se mantém a simetria completa no octaedro regular, o composto continua sendo descrito como octaédrico, só que em alguns casos ele é mais bem descrito como um octaedro distorcido.

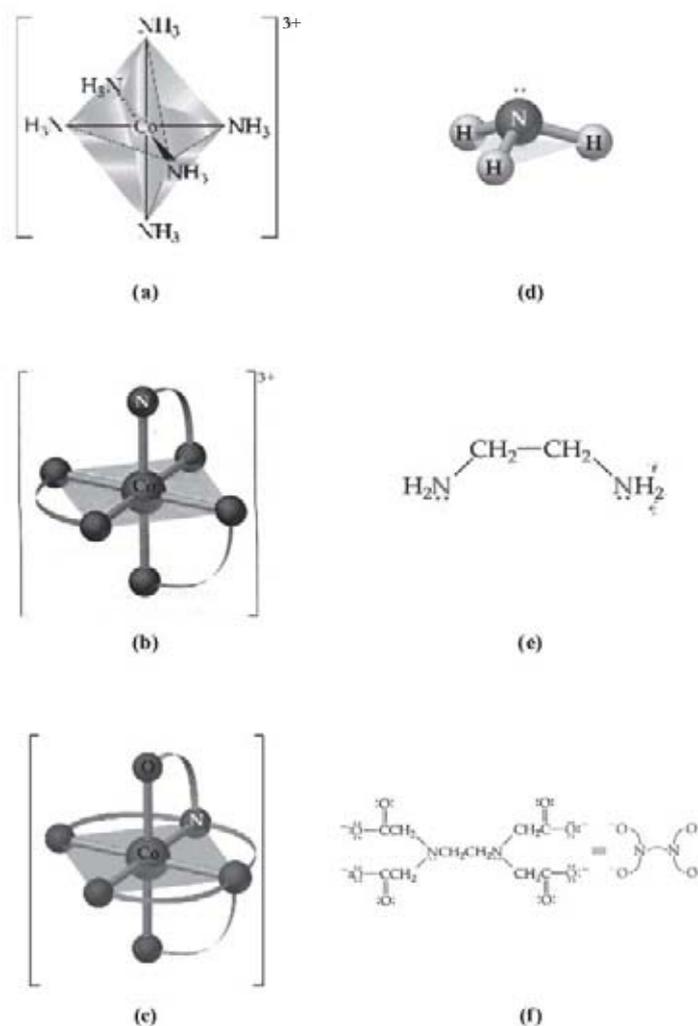


Figura 8. Exemplos de complexos com geometria octaédrica: (a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , (b)  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , (c)  $[\text{CoEDTA}]^-$  e os seus respectivos ligantes: (d)  $\text{NH}_3$ , (e) etilenodiamina (en), (f) etilenodiaminatetraacetato ( $\text{EDTA}^{4-}$ )

## ISOMERIA EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

O isomerismo é um aspecto característico tanto de compostos orgânicos quanto de inorgânicos. Compostos que possuem a mesma fórmula molecular, mas diferentes arranjos estruturais são chamados de isômeros. Vários tipos de isomerias ocorrem entre os compostos de coordenação. Quando, além disto, os agregados possuem as mesmas ligações, mas diferem no arranjo espacial destas ligações, são chamados de estereoisômeros. Os tipos mais comuns de isomeria são as isomerias: geométrica (ou estereoisomeria), a isomeria óptica, a isomeria de constituição, a isomeria de ligação e a de coordenação.

Apesar de os isômeros serem compostos do mesmo agrupamento de átomos, eles geralmente diferem em uma ou mais propriedades físicas e químicas, como a cor, a solubilidade, a velocidade de reação em uma reação específica, etc.

## ISOMERIA GEOMÉTRICA

A estereoisomeria é observada em compostos de coordenação que tem a mesma composição, porém diferem no arranjo espacial dos ligantes em volta da espécie central. Este tipo de isomeria é observado em compostos onde grupos de ligantes iguais estejam em posições adjacentes ou opostas.

Um tipo importante de estereoisomerismo é possível nos compostos quadrado planares. Considere, por exemplo, os dois estereoisômeros quadrado planares do  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , ambos constituindo compostos 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 (Figura 9a), onde cis significa adjacente. O outro é o isômero trans (oposto) mostrado na Figura 9b. Este tipo de isomeria pode ocorrer nos compostos do tipo  $\text{MX}_2\text{Y}_2$  (onde M = metal, X e Y representam ligantes diferentes), pois embora os ligantes iguais estejam a mesma distância da espécie central, eles não estão a mesma distância entre si quando o complexo tem a geometria quadrado planar. 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.

A interconversão entre dois isômeros geométricos é uma importante etapa em mecanismos reacionais onde compostos de coordenação catalisam reações envolvendo moléculas orgânicas insaturadas.

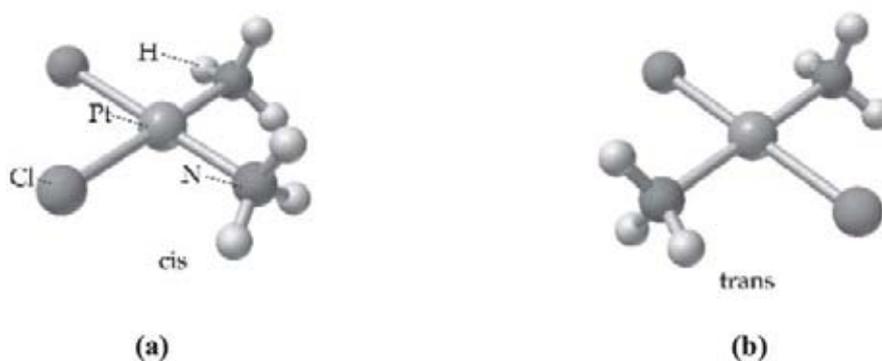


Figura 9. Estereoisômeros do composto  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  com geometria quadrado planar: (a) cis e (b) trans.

Em um composto de coordenação com geometria tetraédrica, os quatro ligantes ocupam os vértices de um tetraedro regular, portanto, todas as posições são equivalentes, não existindo assim os isômeros cis-trans.

Os tipos de isomeria geométricas dos complexos hexacoordenados assemelham-se a encontrada em complexos quadrado planar. Por exemplo, os dois ligantes **Y** de um complexo do  $[MX_4Y_2]$ , podem ser colocados em posições octaédricas adjacentes para dar um isômero cis (Figura 10a) ou em posições diametralmente oposta para dar o isômero trans (Figura 10b). Nesta ilustração é mostrado os isômeros do complexo  $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ , onde as esferas azuis representam os ligantes  $NH_3$ , as verdes os ligantes Cl e as esferas cinzas representam o íon  $Co^{3+}$ .

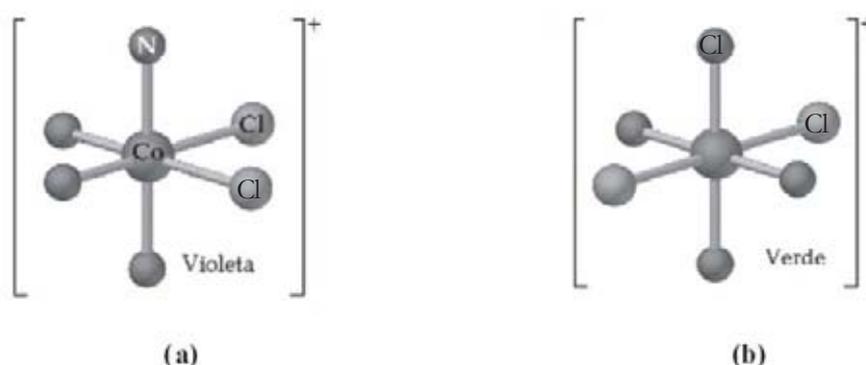


Figura 10. Estereoisômeros do complexo  $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ , onde (a) cis e (b) trans.

Compostos de coordenação octaédricos de fórmula geral  $[MX_3Y_3]$  existem como isômeros geométricos **mer** (de meridional) e **fac** (de facial). Em um isômero, três ligantes **X** encontram-se em um plano e três ligantes **Y** encontram-se em um plano perpendicular (Figura 11a). No segundo isômero, os três ligantes **X** (ou **Y**) são adjacentes ocupam os vértices de uma face triangular do octaedro (Figura 11b).

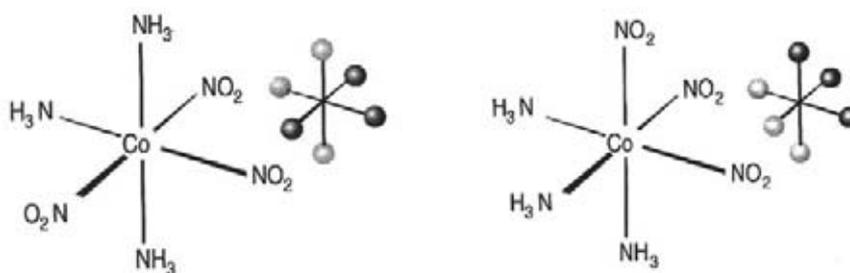


Figura 11. Estereoisômeros do composto  $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ , onde (a) mer e (b) fac.

## ISOMERIA DE CONSTITUIÇÃO OU HIDRATAÇÃO

Alguns isômeros são classificados como isômeros de constituição quando diferem na composição da esfera de coordenação, e tem propriedades químicas nitidamente diferentes. Por exemplo, existem três tipos distintos de compostos com a mesma fórmula  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ , sendo que eles tem coloração diferentes, precipitam diferentes quantidades de cloretos quando reagem com nitrato de prata e apresentam propriedades diferenciadas:

Composto de coordenação	Cor do complexo	Quantidade de cloretos precipitados
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	Violeta	$3\text{Cl}^-$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$	Verde claro	$2\text{Cl}^-$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$	Verde escuro	$1\text{Cl}^-$

## ISOMERIA DE LIGAÇÃO

Certos ligantes contem mais de um átomo em condições de doar um par de elétrons. No íon nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), tanto o átomo de nitrogênio (N) como o átomo de oxigênio (O) pode atuar como doadores de par de elétrons. Com isso surge a possibilidade de isomeria. Dois complexos são observados com fórmula geral  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ , ambos contendo  $\text{NO}_2^-$  coordenados: um deles é vermelho, facilmente decomposto por ácidos com formação de ácido nitroso e contém  $\text{Co-ONO}$  (Figura 12a), sendo classificado como um nitrito complexo. O outro complexo é amarelo, é estável em meio ácido, e contém o grupo  $\text{Co-NO}_2$  e trata-se de um nitro complexo (Figura 12b).

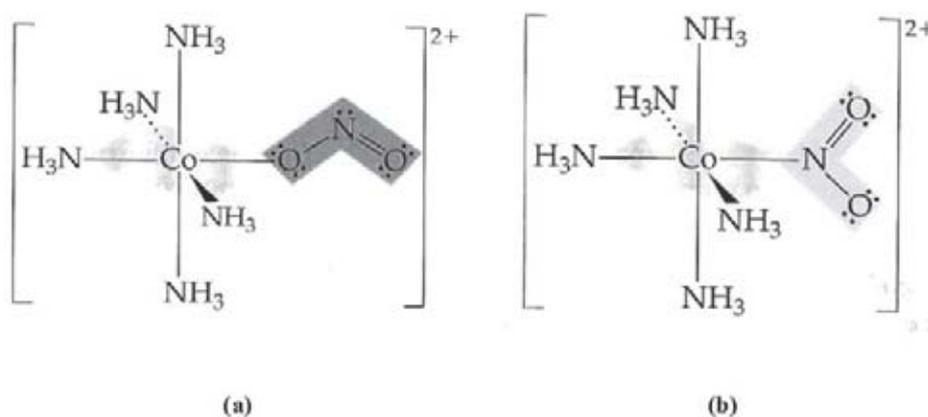


Figura 12. Isômeros do complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ , onde (a) nitritopentamincobalto(III) e (b) nitropentamincobalto(III).

Estes ligantes que podem se coordenar de duas ou mais formas são considerados ligantes ambientados. Outros exemplos podem ser citados:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ , onde no primeiro isômero o ligante liga-se ao íon  $\text{Cr}^{3+}$  através do átomo de enxofre (S) e no segundo complexo o ligante liga-se ao íon  $\text{Cr}^{3+}$  através do átomo de nitrogênio (N).

## ISOMERIA DE ÓPTICA

Uma molécula é opticamente ativa quando ela não pode se sobrepor a sua imagem especular. Um complexo quirál é um complexo que não se sobrepõe a sua própria imagem no espelho. O termo quirál tem origem grega e significa “mão” direita ou esquerda. A existência de um par de complexos quirais que são imagens especulares um do outro (como as mãos direita e esquerda), e que tem tempo de vida longo o suficiente para serem separados, são chamados de isômeros ópticos. Juntos estes dois isômeros, que são imagens especulares um do outro, e não são idênticos, são chamados de enantiômeros. Estes complexos exibem as mesmas aparências como sua mão esquerda exibe em relação a sua mão direita (Figura 13).

Os enantiômeros ou isômeros ópticos são assim chamados por que eles são opticamente ativos, no sentido que enquanto um gira o plano da luz polarizada numa direção, o outro complexo gira em um ângulo igual só que na direção oposta.



Figura 13. As nossas mãos são imagens especulares não superponíveis uma da outra.

Geralmente o enantiomerismo é observado em complexos octaédricos, mas também é possível de ser observado em um complexo tetraédrico que tenha quatro ligantes diferentes ligados ao átomo central, e em complexos com geometria quadrado planar. Quando quatro ligantes distintos são ligados ao átomo central em um complexo com geometria tetraédrica, o átomo central é considerado assimétrico e toda a estrutura é dita quirál.

Considere como exemplo o complexo  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  mostrado na Figura 14. É possível ver os dois enantiômeros e suas relações de imagem especular entre si.

No complexo  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , o isômero cis não pode ser superposto a sua imagem especular. Desse modo, é quiral e opticamente ativo. Já o isômero trans pode ser sobreposto a sua imagem especular. Neste caso, ele não é quiral e é ópticamente inativo.

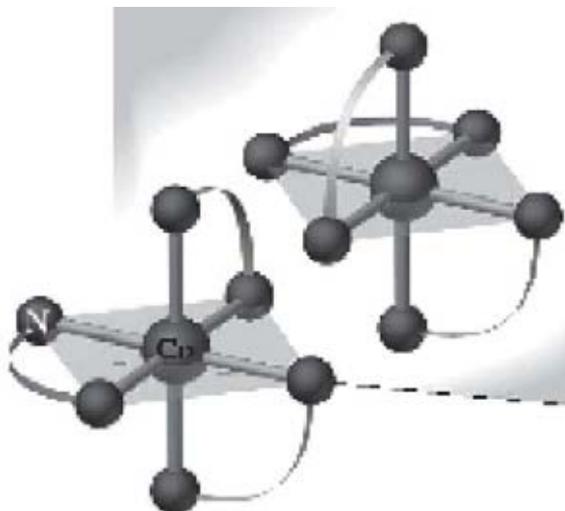


Figura 14. Os dois isômeros ópticos do complexo  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  como imagens especulares não superponíveis.

## ISOMERIA DE IONIZAÇÃO

Quando dois compostos de coordenação diferem na distribuição dos íons que estão diretamente coordenados e os contra íons presentes (os que estão fora da esfera de coordenação) são considerados isômeros de ionização. Ou seja, os isômeros de ionização diferem pela troca de um ligante por um ânion ou molécula neutra fora da esfera de coordenação. Considere os isômeros de ionização:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  e  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$ . No primeiro complexo o íon  $\text{Br}^-$  é um ligante do cobalto e está dentro da esfera de coordenação, mas no segundo complexo ele é um contra íon ou seja um ânion que compensa a carga do sal complexo e está fora da esfera de coordenação. Os dois complexos têm diferentes propriedades físicas e químicas:

Complexo	Cor do complexo	Reação com íons $\text{Ag}^+$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$	Violeta	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow$ não reage
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$	Vermelho	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]^+(\text{aq}) + \text{AgBr}(\text{s})\downarrow$

Estes dados mostram que os ligantes que estão dentro da esfera de coordenação não estão disponíveis para reagir em solução. Quando o complexo vermelho se dissolve em água, os íons brometo estão livres para se

mover através da solução, e quando eles encontram um íon prata, formam o precipitado. Ao contrário, quando o complexo violeta está dissolvido na água, o brometo permanece ligado ao íon cobalto e não está livre para reagir com os íons prata.

## ISOMERIA DE COORDENAÇÃO

Neste tipo de isomerismo ocorre a distribuição dos ligantes entre dois centros de coordenação diferentes, como mostrados na Figura 15.

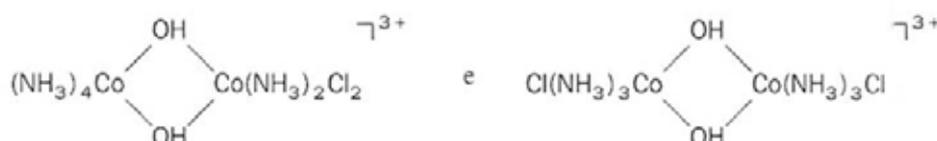


Figura 15. Ilustração de exemplos de isomeria de coordenação em complexos.

È possível perceber que cada um destes dois cátions existe em um número de formas isoméricas. Outros exemplos podem ser citados:  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  e  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ . Os dois isômeros, o hexacianoferrato(III) de hexamincromo(III) e o hexacianocromato(III) de hexaminferro(III) também são classificados como isômeros de coordenação, pois os ligantes são trocados entre os cátions e os ânions complexos.

## CONCLUSÃO

A estereoquímica e a isomeria de compostos de coordenação foram estudados nesta aula. As principais geometrias exibidas por alguns compostos de coordenação para diferentes números de coordenação também foram vistos. Este assunto é de grande importância, já que muitos complexos podem apresentar uma grande variedade de estruturas e variação das suas propriedades em função das suas estruturas. Compostos de coordenação com mesma fórmula geral, mas diferentes estruturas espaciais também foram estudados e os diferentes possibilidades de isômeros foram identificados.

## RESUMO

O número de átomos doadores do ligante que estão diretamente ligados a espécie central é denominado de número de coordenação da espécie central. O número de coordenação não necessita ter um único valor para um dado íon metálico, mas geralmente há uma tendência de um íon metálico assumir valores característicos de número de coordenação. É muito importante conhecer o número de coordenação de um composto, pois este é um indicativo da geometria de coordenação do composto. Os números de coordenação variam de 2 a 12, sendo 4 e 6 os mais comuns para compostos de coordenação contendo elementos de transição **d** como espécie central.

A disposição dos ligantes em torno do átomo central é denominada de geometria de coordenação. O número de coordenação 4 pode apresentar geometrias tetraédricas ou quadrado planar. A geometria tetraédrica é mais observada em complexos de elementos representativos como espécie central; já a geometria quadrado planar ocorre principalmente em complexos de Pd (II), Pt (II), Au (III) e alguns casos de Ni (II) e Cu (II). O número de coordenação 6 é o mais comum, e apresenta a geometria octaédrica como forma dominante.

Isômeros são compostos que tem a mesma fórmula molecular, mas diferentes arranjos estruturais. Vários tipos de isomerias podem ocorrer nos compostos de coordenação. Os tipos mais comuns de isomeria são as isomerias: geométrica (ou estereoisomeria), a isomeria óptica, a isomeria de constituição, a isomeria de ligação e a de coordenação.



## ATIVIDADES

1. Apresente definições para os seguintes termos:
  - a) Número de coordenação;
  - b) Ligante;



### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

- a) O número de coordenação é o número total de átomos doadores do ligante que estão diretamente ligados a espécie central;
- b) Uma espécie ligada a um íon central em um composto de coordenação. Geralmente atua como uma base de Lewis doando um ou mais pares de elétrons a espécie central em um composto de coordenação.

2. Determine o número de coordenação do íon metálico nos seguintes complexos:

- a)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  ;  
 b)  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ;  
 c)  $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ ;

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

a) Como há dois ligantes  $\text{NH}_3$  e cada ligante doa um par de elétrons ao íon  $\text{Ag}^+$ , existe no total dois átomos doadores do ligante ligados ao íon metálico, logo o número de coordenação do íon metálico é dois ( $\text{NC} = 2$ ).

b) Neste caso há dois ligantes  $\text{Cl}^-$  e dois ligantes  $\text{NH}_3$ . Cada ligante no composto de coordenação doa um par de elétrons ao íon  $\text{Pt}^{+2}$ , e como existe no total quatro átomos doadores dos ligantes ligados ao íon metálico, logo o número de coordenação do íon metálico é quatro ( $\text{NC} = 4$ ).

c) Neste complexo há três ligantes oxalato, sendo que cada ligante oxalato é bidentado (ou seja, liga-se em duas posições a espécie central). Como existe no total três ligantes oxalato, e cada ligante liga-se por dois pontos, temos no total seis átomos doadores dos ligantes ligados ao íon metálico, logo o número de coordenação do íon metálico é seis ( $\text{NC} = 6$ ).

3. Determine o tipo de isomerismo que existem nos seguintes pares de compostos:

- a)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  e  $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  ;  
 b)  $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  e  $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ .

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

a) O tipo de isomeria observada nestes complexos é a isomeria de ligação, pois no primeiro complexo o ligante  $(\text{NO}_2)^-$  liga-se pelo nitrogênio a espécie central e no segundo liga-se pelo oxigênio a espécie central.

b) O tipo de isomeria observada nestes complexos é a isomeria de geométrica ou estereoisomeria, mas especificamente isomeria cis-trans. Nestes casos, os complexos diferem no arranjo espacial dos ligantes em volta da espécie central. Em um dos complexos, dois ligantes são colocados em posições octaédricas adjacentes para dar um isômero cis e no outro complexo os dois ligantes são colocados em posições diametralmente oposta para dar o isômero trans.

## AUTO-AVALIAÇÃO



1. Faça um resumo das principais geometrias adotadas por complexos de coordenação em função do número de coordenação.
2. Indique o número de coordenação do metal em cada um dos seguintes compostos de coordenação:

- a)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ;
- b)  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ;
- c)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  ;
- d)  $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ;
- e)  $[\text{Cr}(\text{edta})]^-$  ;

3. Quais são os fatores mais importantes que podem influenciar no número de coordenação?
4. Quais são as prováveis geometrias adotadas para compostos com NC igual a dois, três e quatro? Cite um exemplo de cada caso e desenhe estas estruturas.
5. A penta e a hexacoordenação é frequentemente encontrada em que tipo de compostos de coordenação? Cite exemplos e desenhe as estruturas dos respectivos exemplos.
6. Determine o tipo de isomerismo que existe nos seguintes compostos de coordenação:
  - a)  $[\text{CoCl}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  e  $[\text{CoCl}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ;
  - b)  $[\text{RuBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  e  $[\text{RuBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ ;
  - c)  $[\text{Pt}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  e  $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4](\text{SO}_4)$ ;
7. Um complexo tetraédrico pode mostrar:
  - a) estereoisomerismo; b) isomerismo geométrico; c) isomerismo óptico.
8. Desenhe as estruturas dos isômeros ópticos do  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ .



## PRÓXIMA AULA

Aula prática: síntese de compostos de coordenação.

## REFERÊNCIAS

- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed, São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman, 3 ed, 2006.
- BROWN, T. L.; LEMAY JR, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química**, A Ciência Central, São Paulo: Pearson Prentice Hall, 9 ed, 2005.