

# Aula 3

## FUNDAMENTOS DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

### **META**

Apresentar a origem e os fundamentos da química de coordenação.  
Apresentar as teorias iniciais sobre os compostos de coordenação.  
Apresentar alguns tipos de ligantes e discutir sobre o efeito quelato.  
apresentar as fórmulas e nomes de compostos de coordenação.

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
Adquirir conhecimentos básicos sobre compostos de coordenação;  
Reconhecer compostos de coordenação;  
Compreender a notação e nomenclatura dos compostos de coordenação;

### **PRÉ-REQUISITOS**

Conhecer as funções inorgânicas e suas nomenclaturas;  
Saber os conceitos de ácidos e bases de lewis;  
Compreender as teorias que explicam as ligações químicas.

**Anne Souza**

### INTRODUÇÃO

Nesta aula será relatado um pouco acerca do histórico de compostos de coordenação e introduziremos alguns conceitos acerca da Química de Coordenação. Os compostos de coordenação são compostos que contêm uma espécie central (que pode ser um átomo ou íon metálico ou não) cercado por moléculas ou íons que são conhecidos como ligantes. O termo ligante vem da palavra latina *ligare*, que significa ligar. O conjunto espécie central mais ligante constitui a esfera de coordenação.

Ao longo desta aula, serão descritos características gerais, notação, nomenclatura e algumas propriedades de compostos de coordenação, visando mostrar a importância dos compostos de coordenação para a compreensão da Química e para a produção de substâncias usadas intensivamente no cotidiano.

Ao final desta aula, você deverá saber definir, nomear e escrever as fórmulas dos compostos de coordenação. A notação e nomenclatura dos compostos de coordenação obedecem a um conjunto de regras desenvolvidas pela IUPAC, as quais foram traduzidas para a língua portuguesa. Nesta aula serão apresentadas algumas regras básicas que são freqüentemente utilizadas.

### ASPECTOS GERAIS SOBRE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Os compostos de coordenação são substâncias que contêm uma espécie central circunvizinhada por grupos que são chamados de ligantes. Os tipos de grupos que podem rodear a espécie central são variados, mas eles podem ser considerados como pertencentes a duas classes: os que se ligam a espécie central por um ou mais átomos de carbono e os que não o fazem. Os primeiros são classificados como compostos organometálicos e os demais são classificados simplesmente como compostos de coordenação.

As investigações fundamentais da química de coordenação foram efetuadas entre 1875 e 1915 pelo químico dinamarquês S. M. Jorgensen (1837-1914) e pelo suíço Alfred Werner (1866-1919). Ao iniciarem os estudos eles observaram que a compreensão dos compostos de coordenação constituía um gigantesco quebra-cabeça, pois não se conseguia explicar as ligações nos compostos de coordenação segundo as idéias de valência e de estrutura. Ou seja, as primeiras reflexões sobre os compostos de coordenação levaram a uma série de questionamentos. Alguns destes questionamentos foram: como seria possível compostos estáveis, como por exemplo, o  $\text{CoCl}_3$ , se combinar com moléculas também estáveis como o  $\text{NH}_3$ , os quais tinham as valências de todos os átomos satisfeitas, para formar compostos como o  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , também estável. Isto fez com que compostos dessa natureza recebessem a denominação de complexos.

É quase impossível dizer qual o primeiro composto de coordenação preparado intencionalmente. Porém, o primeiro que foi descrito foi o azul da prússia, que foi preparado por Diesbách em 1704, e que, atualmente, é formulado como o  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

A descrição desse composto despertou muito interesse, motivando muitos pesquisadores a iniciarem estudos sobre composto desse tipo. Como resultados desses estudos, começaram a ser definidos métodos de síntese e a serem descritas algumas propriedades desses compostos. Porém, a princípio, tanto a ocorrência como as propriedades observadas pareciam fatos isolados, e muitas vezes eram discordantes de um composto para outro.

Na primeira fase dos estudos, químicos de renome, como: Gustav Magnus, Willian C. Zeise, Thomaz Graham, Carl E. Claus, Christian W. Blonstrand e Sophius Jorgensen, realizaram trabalhos sobre compostos de coordenação, acumulando dados suficientes para que Alfred Werner, em 1893, propusesse uma teoria que conseguiu explicar formação e muitas propriedades químicas e físicas de compostos de coordenação.

A partir da teoria de Werner foi possível deduzir as geometrias de vários compostos, e esta talvez tenha sido sua maior contribuição para o esclarecimento da natureza dos compostos de coordenação.

A maioria dos primeiros complexos foi preparada pela reação de sais metálicos com amônio. Porém, logo se verificou que muitas outras espécies químicas podiam ser usadas em síntese de compostos dessa natureza. Assim, foram preparados muitos complexos com  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NCS}^-$  e  $\text{Cl}^-$  com sais de cobalto, cromo e platina entre muitos outros.

Outro estudo de grande importância para a química de coordenação (ainda muito usado), consiste na medida das condutividades de soluções destes compostos.

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

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

As primeiras medidas de condutância molar, em solução aquosa, foram feitas por Werner e Miolati, com o objetivo de desvendar a estrutura de vários compostos contendo aminas. Estas medidas mostram que a condutância cresce com o aumento da concentração dos íons livres. Por exemplo: compostos que, em solução, se dissociam liberando dois, três, ou quatro íons (como  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ ) produzem soluções cujas condutâncias molares ( $A_M$ ) ficam próximas, respectivamente, de 120, 260 ou 390  $\text{S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Para compostos de coordenação essa correlação também é válida. Como consequência, pode-se dizer que nos complexos apresentados na Tabela 1 as coordenações se fazem entre as espécies colocadas dentro dos colchetes, conforme está indicado na coluna da direita.

Através dos anos, o estudo dessa técnica na química de coordenação tem demonstrado que a água, apesar de uma excelente solvente, apresenta algumas desvantagens em seu uso, uma vez que, sendo uma substância com um razoável poder de coordenação, compete com vários ligantes, ou por sofrer hidrólise ácida ou básica por interação com várias espécies químicas e, muitas vezes devido as dificuldades em solubilizar os compostos. Por estes motivos para estudos de condutividade de compostos de coordenação passou-se a utilizar os solventes não aquosos, os quais apresentam melhores resultados que a água.

Tabela 1. Condutância molar ( $S\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ ) de alguns compostos de coordenação.

<b>Fórmula Empírica</b>	<b>Condutância Molar</b>	<b>Número de íons</b>	<b>Fórmula de Werner</b>
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	522,9	5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	404,0	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	431,6	4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	228,9	3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	261,3	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	96,8	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
$\text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$	106,8	2	$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$	256,8	3	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

Fonte: Huheey, 1976.

Muitas outras propriedades foram observadas, e o conjunto destas possibilitou a criação de teorias para se explicar a formação dos compostos de coordenação e suas propriedades.

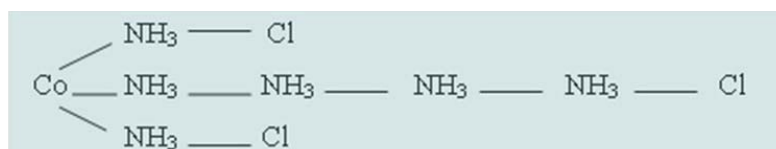
As teorias iniciais sobre compostos de coordenação serão apresentadas a seguir. São elas:

- (a) Teoria das Cadeias, que por ser incorreta não é mais utilizada;
- (b) Teoria de Werner que, mesmo não embasada em fundamentos seguros, ainda pode ser usada para a explicação de alguns aspectos dos compostos de coordenação;
- (c) Regra do Número Atômico Efetivo (NAE), bastante útil em estudos sobre carbonilas e nitrosilas metálicas e sobre compostos organometálicos.

## TEORIA DAS CADEIAS DE BLOMSTRAND-JORGENSEN

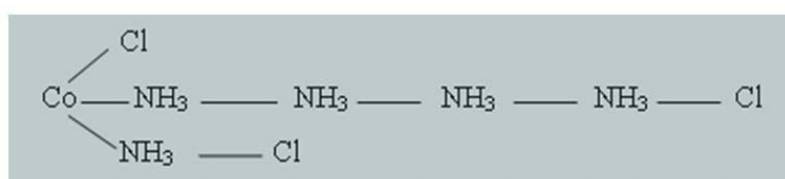
As idéias em que se fundamentavam a teoria das cadeias de Blomstrand-Jorgensen era a de que muitos elementos têm uma valência fixa, tais como  $\text{Na} = +1$  e  $\text{O} = -2$  e alguns exibem duas ou três valências estáveis, isto é  $\text{Cu} = +1$  e  $+2$  e  $\text{P} = -3, +3$  e  $+5$ .

Raciocinando de forma semelhante, e admitindo que o nitrogênio pudesse assumir valência igual a cinco, como os outros elementos do seu grupo, Blomstrand e Jorgensen, em 1871, propuseram que nos compostos de coordenação haveria encadeamento semelhante ao verificado nos compostos orgânicos. Assim, nas aminas de cloreto de cobalto (III), ocorreriam encadeamentos como ilustrado:



Posteriormente Jorgensen tentou usar essa teoria para explicar algumas propriedades dos complexos. A precipitação de três cloretos verificada na reação do  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  com  $\text{AgNO}_3$  em meio aquoso pareceria explicada admitindo-se que os três cloretos estivessem no final da cadeia, fracamente ligados ao cobalto, como no fórmula acima.

Já na reação do  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  ocorre a precipitação de apenas dois cloretos, porque o terceiro estaria ligado diretamente ao metal. Portanto estaria fazendo uma ligação mais forte com o cobalto e não precipitaria, como mostrado em:



Esse modelo funcionou bem para explicar as precipitações dos haletos pela prata até em compostos do tipo  $\text{MCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Porém não conseguiu explicar a não precipitação de nenhum cloreto no composto  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  (ainda não se tinha conseguido preparar o  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , apesar das tentativas do próprio Jorgensen), a partir do qual, pela teoria, um dos cloretos deveria precipitar.

Como na proposição da teoria Blomstrand tinha como verdade que o cobalto ou o irídio assumiam, no máximo, valência 3, não haveria nenhuma estrutura que pudesse explicar a não precipitação de algum cloreto, já que as três valências estariam comprometidas com as ligações com as três aminas.

A tentativa de se explicar as condutâncias elétricas molares também falharam nos casos de compostos do tipo  $MCl_3 \cdot 3NH_3$  e esses fatos levaram à conclusão que a teoria era incorreta.

### TEORIA DE ALFRED WERNER

A primeira explicação formulada para as ligações existentes nos compostos de coordenação foi a teoria de coordenação de Alfred Werner, proposta em 1883, a qual foi desenvolvida antes do estabelecimento da teoria eletrônica de valência. As proposições desta teoria podem ser resumidas nos seguintes postulados:

- i) A maior parte dos elementos possui dois tipos de valência: uma valência primária, relacionada ao estado de oxidação, e uma valência secundária, relacionada ao número de coordenação;
- ii) Todos os elementos tendem a satisfazer tanto às valências primárias quanto às secundárias;
- iii) As valências secundárias estão dirigidas para posições fixas no espaço.

Para estabelecer estes postulados Werner supôs que em compostos como o  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ , o íon  $Co^{3+}$  ficaria no centro de um octaedro, com as moléculas do  $NH_3$  (chamados de ligantes) localizadas nos seis vértices, ligadas ao átomo central através das suas valências secundárias, constituindo o íon complexo hoje formulado como  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ , conforme mostrado na Figura 1. Ainda segundo Werner, os três cloretos se ligariam ao cobalto através das respectivas valências primárias deste íon.

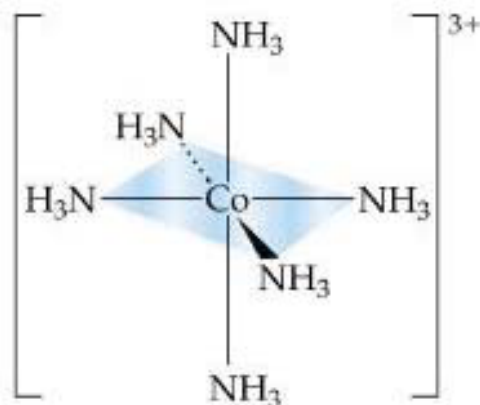


Figura 1. Estrutura do composto de coordenação  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Nesta estrutura pode-se dizer que os seis grupos  $NH_3$ , ficam situados na esfera de coordenação, enquanto os cloretos ficam fora da esfera de coordenação, ligando-se, portanto, fracamente ao átomo central, dissociando-se facilmente quando em solução. Isso explica a alta condutividade molar das soluções desse complexo, bem como a precipitação dos cloretos por reação com o  $AgNO_3$ .

A correlação entre o número de moléculas de amônia presentes e o número equivalente de mols de sal de prata precipitado levou Werner a seguinte conclusão:

Uma série de compostos de cobalto do tipo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  e  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  exibe um número de coordenação constante igual a 6. Como no composto  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (Figura 2) existem apenas cinco grupos  $\text{NH}_3$ , um dos cloretos passa a funcionar como ligante, satisfazendo simultaneamente uma valência primária e uma valência secundária, o que torna sua ligação ao átomo central mais forte do que as dos outros dois cloretos. Deste modo, em solução ele não se dissocia, não

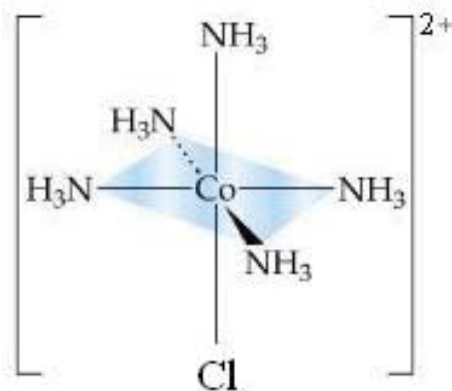


Figura 2. Estrutura do composto de coordenação  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$

No  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  existe apenas um cloreto que se dissocia quando em solução, podendo ser precipitado por reação com o íon prata. Nas soluções desse complexo ou de outros similares, as condutividades molares são características de dois íons em solução. Já o  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  (Figura 3) permanece com os três cloretos ligados ao cobalto, não sendo precipitados pela prata nem conduzindo corrente elétrica quando dissolvido.

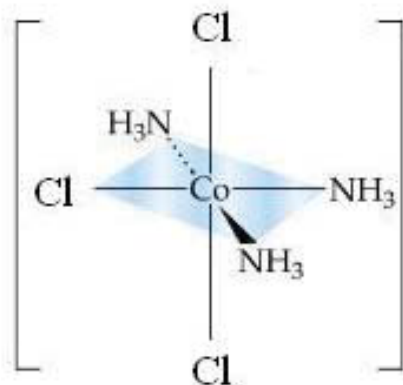


Figura 3. Estrutura do composto de coordenação  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

O terceiro postulado trata da estereoquímica (um assunto que será visto nas aulas seguintes) e constituiu uma das contribuições mais significativas de Werner, uma vez que possibilitaram a proposição de estruturas para os compostos de coordenação muito antes de se ter conhecimentos sobre orbitais atômicos e antes do desenvolvimento das técnicas de raios X para determinações estruturais.

### ESPÉCIES COORDENADAS

Os compostos de coordenação recebem as denominações de adutos ou complexos, dependendo das espécies coordenadas serem neutras ou iônicas. Suas propriedades físicas e químicas variam bastante. Por exemplo:

- Quando em solução alguns se dissociam em suas espécies constituintes, outras permanecem com seus ligantes ligados a espécie central;
- Na forma pura alguns são estáveis apenas a baixas temperaturas, outros mantêm suas identidades mesmo a altas temperaturas, podendo serem volatilizados;
- Os que têm elementos de transição como átomo central, algumas vezes são paramagnéticos, enquanto aqueles que têm elementos representativos como átomo central são diamagnéticos.
- Da mesma forma, os compostos de metais de transição em geral são coloridos, enquanto os elementos representativos são brancos.

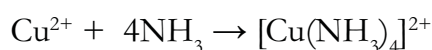
Apesar dessas diferenças, existe suficiente convergência nos métodos de preparação, nas estruturas e no comportamento químico, que permite estudar esses compostos como constituintes de uma classe de substâncias: compostos de coordenação.

Os complexos (que também são chamados de íon complexo) são caracterizados por as espécies coordenadas apresentarem carga. Uma notação utilizada é que a espécie central e os ligantes são escritos entre colchetes.

Exemplos:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  que poderia ser escrito como  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ;  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  ou  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ou  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  ou  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . As espécies dentro do colchete constituem a esfera de coordenação e as que estão fora compõem a esfera externa.

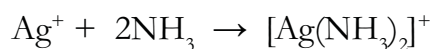
Nestes casos, o balanço de carga iônica é escrito fora dos colchetes. Por exemplo:



O íon  $\text{Cu}^{2+}$  age como um ácido de Lewis aceitando 4 pares de elétrons de quatro moléculas de  $\text{NH}_3$ , o qual atua como base de Lewis.



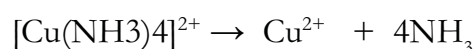
No caso do complexo de prata, o balanço de carga iônica pode ser visualizado a partir da seguinte reação:



Em solução aquosa os compostos de coordenação se dissociam em íon complexo e íons que compõem a esfera externa, por exemplo:



Se solubilizarmos em água o complexo mostrado uma pequena fração do cátion complexo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  poderá se dissociar:



A Tabela 2 mostra alguns compostos de coordenação, o íon complexo e o número de coordenação.

Composto de coordenação	Íon complexo	Número de coordenação
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$	6
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	2
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	6

Os adutos são caracterizados por a espécie coordenada apresentar carga elétrica nula, como ocorre nos compostos:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$  e  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ .

## ESPÉCIE CENTRAL

A maioria dos compostos de coordenação tem como espécies centrais elementos metálicos na forma catiônica, que funcionam como ácido de Lewis, como por exemplo, o  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , onde no composto de coordenação a espécie central é o  $\text{Ti}^{3+}$ . Apesar disto, não são raros os casos em que a espécie central está no estado de oxidação zero, como ocorre no  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ , onde a espécie central é o  $\text{Cr}^0$ . Casos em que as espécies centrais estão no estado de oxidação negativo também é encontrado com frequência, como se dá no  $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$ , em que a espécie central é o V<sup>-</sup>. Já compostos com átomos centrais ametálicos são menos frequentes podendo ser citados como exemplos o  $[\text{F}_3\text{B}(\text{NH}_3)]$ ,  $\text{K}[\text{PF}_6]$  e o  $[\text{O}_2\text{SN}(\text{CH}_3)_3]$ , cujos elementos centrais são o boro, o fósforo e o enxofre, respectivamente.

## LIGANTES

Os ligantes podem ser espécies aniônicas, moleculares, radicalares ou, muito raramente catiônicos. Os ligantes, que geralmente nos compostos de coordenação funcionam como bases de Lewis, podem se ligar ao átomo central através de um ou mais átomos. Para que isso aconteça é necessário que esses átomos possuam pares de elétrons que possam fazer ligações coordenativas.

Se a coordenação se faz apenas através de um átomo, o ligante é do tipo monodentado (exemplo:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ , piridino, etc.) e são capazes de ocupar apenas um sítio na esfera de coordenação. Se for por dois átomos, o ligante é bidentado (exemplo:  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , dipiridino, etc.) e assim por diante. A Figura 4 ilustra exemplos de ligantes monodentado, bidentado, tetradentado e hexadentado, onde a coordenação com o metal (M) ocorre através de um, dois, quatro ou seis átomos do ligante, respectivamente.

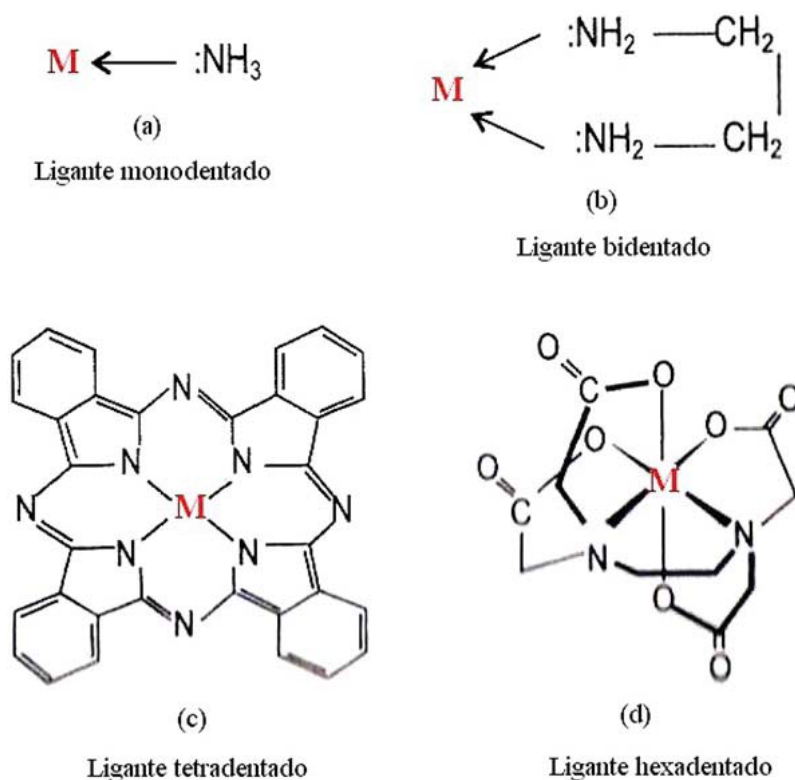


Figura 4. Tipos de coordenação de alguns ligantes

A Tabela 3 mostra alguns ligantes típicos e seus nomes. Os ligantes podem ser monodentados, bidentados, tridentados, tetradentados, pentadentados, hexadentados ou macrociclos polidentado.

Alguns ligantes podem ter dois ou mais átomos doadores, podendo coordenar-se simultaneamente a uma espécie central, conseqüentemente ocupando dois ou mais sítios de coordenação. Eles são chamados de ligantes polidentados ou agentes quelantes. O termo quelante vem da

palavra grega chele, “garra”. Geralmente, os ligantes polidentados podem formar compostos de coordenação com estruturas anelares envolvendo o átomo central e os ligantes, como pode ser visualizado na Figura 5. O íon etilenodiaminatetraacetato, abreviado como  $[\text{EDTA}]^{4-}$  é um importante ligante polidentado que tem seis átomos doadores (Figura 5). Este tipo de composto (quelato) é mais estável do que compostos semelhantes que não sejam quelatos.

Tabela 6. Ligantes típicos e seus nomes.

Nome	Abreviatura	Fórmula
Piridina	pi	
2,2'- Dipiridina	2,2'-dipi	
1,10- Fenantrolina	1,10.-fen	
0.Fenileno-Bis(dimetilarsina)	diars	
Oxalo ou Oxalato	ox	
Etilenodiamina	en	$\text{H}_2\text{N}\ddot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
Dietilenotriamina	dien	$\text{H}_2\text{N}\ddot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{H}\text{C}\text{H}_2\text{C}\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
Trietilenotetraamina	trien	$\text{H}_2\text{N}\ddot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{H}\text{C}\text{H}_2\text{C}\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{H}\text{C}\text{H}_2\text{C}\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
Propileno-deamina	pn	$\text{H}_2\text{N}\ddot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}\text{H}(\text{C}\text{H}_3)\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
Acetilacetato	acac	
Dimetilgloximato	dmg	
Glicinato	gli	$\text{H}_2\text{N}\ddot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}\text{O}\ddot{\text{O}}^{(-)}$
Etilenodeaminatetraacetato	edta	

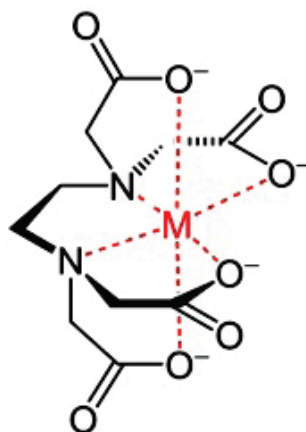


Figura 5. Composto de coordenação contendo EDTA como ligante; M = metal.

### FÓRMULAS E NOMES DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Nos dias atuais são conhecidos milhares de compostos de coordenação. O método sistemático de denominação desses compostos, a nomenclatura dos compostos, deve proporcionar a informação fundamental sobre a estrutura do composto de coordenação. Qual o metal no composto? O átomo do metal está no cátion ou no ânion? Qual é o estado de oxidação do metal? Quais são os ligantes? As respostas a essas perguntas se têm pelas regras da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada). São regras que generalizam as originalmente propostas por Werner.

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

### NOTAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Nessa sessão serão apresentadas as regras mais importantes para se escrever as fórmulas e nomear os compostos de coordenação. Essas regras são de grande importância, uma vez que a sua correta utilização expressa as espécies constituintes dos compostos, os números de oxidação dos átomos centrais, as estruturas e as formas isoméricas.

Segundo as regras estabelecidas pela IUPAC, nas substâncias de natureza iônica, o cátion deve ser escrito em primeiro lugar, com as entidades coordenadas entre colchetes e os ligantes quando formados por grupos de átomos, entre parênteses. Os ligantes geralmente são escritos junto ao metal central na seguinte ordem: ligantes negativos, ligantes neutros, ligantes positivos. Todos estes em ordem alfabética, conforme o primeiro símbolo de cada grupo.

Vamos tomar como exemplo o composto de coordenação  $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ ; Todas as espécies coordenadas estão dentro do colchetes, logo o ligante  $\text{Br}_2$  não faz parte da esfera de coordenação interna. Como estabelecido pela regra, por se tratar de um complexo o cátion é escrito primeiro, neste exemplo o cátion é o  $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  e o ânion é o  $\text{Br}^-$ . Perceba que os ligantes que são formados por grupos de átomos estão entre parêntese e o ligante  $\text{Cl}^-$  por não ser formado por grupos de átomos não está. Embora ânion  $\text{Br}^-$  possa atuar como ligante, no caso deste complexo ele não está atuando como ligante. Neste complexo há três tipos de ligantes ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NH}_3$ ), os quais estão listados na seguinte ordem: os negativos primeiros e dentre os dois negativos o  $\text{Cl}^-$  em primeiro para cumprir a próxima regra que é de ordem alfabética.

Um outro exemplo que pode ser citado é o  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Neste caso o cátion é o  $\text{K}^+$  e o ânion é o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . No exemplo anterior o complexo tinha carga positiva e neste exemplo o complexo tem carga negativa, porém em ambos os casos vale a regra de escrever primeiro o cátion e depois o ânion. As espécies coordenadas estão entre colchetes; Logo, os três cátions  $\text{K}^+$  não fazem parte da esfera de coordenação interna. Como existe apenas um tipo de ligante  $(\text{CN})^-$  este é escrito após a espécie central.

## NOMENCLATURA DOS LIGANTES

A nomenclatura dos compostos de coordenação obedece a um conjunto de regras. Antes de aplicar estas regras é importante saber nomear os ligantes, pois estes recebem uma denominação especial quando fazem parte de um composto de coordenação. Ou seja, uma espécie que pode atuar como ligante poderá ter um nome quando não estiver ligada, mas quando estiver participando do composto de coordenação através de uma ligação seu nome frequentemente será mudado.

As principais regras usadas para nomear os ligantes são as seguintes:

### LIGANTES ANIÔNICOS

Os ânions terminados em **eto**, como por exemplo os haletos e cianetos, quando estão funcionando como ligantes, trocam o sufixo **eto** por **o**:

Espécies	Nome do ânion	Nome do ligante
$\text{F}^-$	Fluoreto	Fluoro
$\text{Cl}^-$	Cloreto	Cloro
$\text{Br}^-$	Brometo	Bromo
$\text{I}^-$	Iodeto	Iodo
$\text{Se}^{2-}$	Seleneto	Seleno

$\text{Te}^{2-}$	Telureto	Teluro
$\text{CN}^-$	Cianeto	Ciano
$\text{NH}_2^-$	Amideto	Amido

Alguns ânions terminados em **ido** trocam o sufixo **ido** por **io**:

Espécies	Nome do ânion	Nome do ligante
$\text{OH}^-$	Hidróxido	Hidroxio
$\text{O}^{2-}$	Óxido	Oxio
$\text{O}_2^{2-}$	Peróxido	Peroxio

A maioria dos ânions conserva seus nomes usuais:

Espécies	Nome do ânion	Nome do ligante
$\text{CO}_3^{2-}$	Carbonato	Carbonato
$\text{NO}_3^-$	Nitrato	Nitrato
$\text{NO}_2^-$	Nitrito ou nitro	Nitrito ou nitro
$\text{ClO}_4^-$	Perclorato	Perclorato
$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfato	Sulfato
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato	Oxalato
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	Acetato	Acetato
$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$	Acetilacetato	Acetilacetato (ACAC)

## LIGANTES RADICALARES

Muitas das espécies que atuam como ligantes são radicais derivados de hidrocarbonetos. Quando o ligante é um radical derivado de hidrocarbonetos, os seus nomes são mantidos. Alguns exemplos são listados a seguir:

Espécies	Nome do radical	Nome do ligante
$\text{CH}_3$	Metil	Metil (Me)
$\text{C}_2\text{H}_5$	Etil	Etil (Et)
$\text{C}_6\text{H}_5$	Fenil	Fenil (Ph ou $\emptyset$ )
$\text{C}_5\text{H}_5$	Ciclopentadienil	Ciclopentadienil (Cp)

Por conveniência, para calcular o número de oxidação das espécies presentes nos complexos, radicais como esses, ou outros similares, quase sempre são considerados como aniônicos.

## LIGANTES MOLECULARES

As aminas e amidas são frequentemente utilizadas como ligantes. Alguns ligantes moleculares com nomes terminados em **a** conservam os nomes, trocando o **a** por **o**:

Espécies	Nome do radical	Nome do ligante
$C_5H_5N$	Piridina	Piridino (Py)
$C_4H_{13}N_3$	Dietilenotriamina	Dietilenotriamino (Dien)
$C_{10}H_8N_2$	Dipiridina	Dipiridino (Dipy)
$C_2H_8N_2$ $P(C_6H_5)_3$	Etilenodiamina Trifenilfosfina	Etilenodiamino (En) Trifenilfosfino (PPh <sub>3</sub> )

## LIGANTES COM NOMES ESPECÍFICOS

Alguns ligantes recebem nomes específicos quando estão coordenados:

Espécies	Nome do radical	Nome do ligante
$H_2O$	Água	Áqua
$NH_3$	Amônia	Amino ou Amin
CO	Monóxido de carbono	Carbonil
NO	Monóxido de nitrogênio	Nitrosil
$O_2(*)$	Oxigênio (molecular)	Dioxigênio
$N_2(*)$	Nitrogênio (molecular)	Dinitrogênio
$H^-$	Hidreto	Hidrido

(\*) Nas formulas, esses ligantes devem ser escritos entre parênteses.

## LIGANTES COM MAIS DE UM ÁTOMO COORDENANTE

Os ligantes que tem mais de um átomo que pode fazer a coordenação são chamados de ligantes ambientados. Neste caso, os nomes dependem do átomo coordenante. A seguir são listados alguns destes casos:

Espécies	Nome do radical	Nome do ligante
$M\_SCN^-$	Tiocianato	Tiocianato
$M\_NCS^-$	Tiocianato	Isotiocianato

$M\_ONO^-$	Nitrito	Nitrito
$M\_NO^2$	Nitrito	Nitro

Nestes exemplos M refere-se a metal (espécie central) e a notação mostra qual é a espécie ligada ao metal. No primeiro exemplo o ânion tiocianato liga-se a espécie central através do enxofre; Já no segundo exemplo o íon tiocianato liga-se através do nitrogênio. O terceiro e quarto exemplos mostram que o ânion nitrito pode se ligar ao metal através do oxigênio ou através do nitrogênio. Quando a ligação ocorre através do oxigênio o ligante chama-se nitrito, mas quando a ligação é através do nitrogênio o ligante chama-se nitro. Estes ligantes são chamados de ambientados.

### NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

A nomeação destes compostos de coordenação segue algumas regras que são listadas a seguir:

- i) Não se deixam espaços vazios entre as palavras nem entre o nome do composto e o estado de oxidação do átomo central;
- ii) Usam-se os prefixos di, tri, tetra, penta, etc. para indicar o número de ligantes idênticos presentes; Por exemplo, se há quatro ligantes  $NH_3$  então se escreve tetramin; Se há dois, então escreve-se diamin;
- iii) O número de oxidação da espécie central é indicado por algarismos romanos entre parênteses;
- iv) Em complexos catiônicos ou anions não há alteração no nome da espécie central; Por exemplo, no composto  $[Ag(NH_3)_2]^+$  a espécie central é a prata, logo no complexo ela deve continuar sendo chamada de prata.

### ESPÉCIES CATIÔNICAS OU NEUTRAS COM UM SÓ TIPO DE LIGANTE

Os complexos catiônicos e os anions são nomeados da seguinte forma: primeiro nomeia-se o ligante (segundo as regras que acabamos de discutir), em seguida coloca-se o nome do átomo central e, finalmente, escreve-se o número de oxidação da espécie central entre parênteses. Tudo deve ser escrito como uma única palavra.



Não é necessário explicitar se o complexo é catiônico ou não.

Fórmulas	Nome do radical
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Diaminprata(I)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Hexamincobalto(III)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hexaaquacromo(III)
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$	Triamimtrinitrocobalto (III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)]^+$	Pentamincarbonatocobalto(III)
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	Tetracarbonilníquel(0)

### ESPÉCIES ANIÔNICAS COM UM SÓ TIPO DE LIGANTE

Os complexos aniônicos são nomeados seguindo as mesmas regras dos complexos catiônicos e dos adutos. Neste caso também não é necessário explicitar se o complexo é aniônico.

A única diferença em relação ao caso anterior é que em complexos dessa natureza ao escrever o nome da espécie central deve-se mudar a terminação para **ato**. Exemplos:

Fórmulas	Nomes
$[\text{AuCl}_2]^-$	Dicloroaurato(I)
$[\text{AlH}_4]^-$	Tetrahidridoaluminato(III)
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	Tetracianoplatinato(II)
$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	Pentacarbonilmanganato(-I)
$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	Hexatiocianato ferrato(III)
$[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$	Tetratiocianatocadmato(II)
$[\text{UF}_7]^{3-}$	Heptafluorouranato(IV)
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	Hexacarbonilvanadato(-I)

Quando o metal central está em estado de oxidação negativo, este é indicado normalmente entre parênteses, como é o caso do exemplo  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ , pentacarbonilmanganato(-I).

## ESPÉCIES COM LIGANTES DIFERENTES

Se existem ligantes diferentes num mesmo composto de coordenação esses ligantes são citados em ordem alfabética (sem levar em conta os prefixos), qualquer que seja a sua carga. A seguir são mostrados alguns exemplo:

Fórmulas	Nomes
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	Tetramindicloroirídio(III)
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	Pentamimclorocobalto(III)
$[\text{Co}(\text{an})_3\text{Cl}_3]$	Triacetonitrilatriclorocobalto(III)
$[\text{CoCl}(\text{CN})(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_3]$	Triamimcianocloronitrocobalto(III)
$[\text{CdBr}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$	Triaquotribromocadmiato(II)
$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{P}\varnothing_3)_2]$	Carbonilclorobis(trifenilfosfino)irídio(I)

## INDICAÇÃO DE ISÔMEROS

Para nomeação de isômeros coloca-se antes do nome ou da fórmula o prefixo indicativo do tipo do isômero, escrito em itálico ou sublinhado, seguido de um hífen. Os isômeros são chamados de meridional (*mer*), facial (*fac*), *cis* e *trans* e serão discutidos nas próximas aulas.

Alguns exemplos de nomes de compostos de coordenação que contem isômeros são mostrados a seguir:

Fórmulas	Nomes
<i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{PEt}_3)_3]$	<i>mer</i> -triclorotris(trietilfosfino)rutênio(III)
<i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{PEt}_3)_3]$	<i>fac</i> -triclorotris(trietilfosfino)rutênio(III)
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	<i>cis</i> -diaminodicloroplatina(II)
<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	<i>trans</i> -diaminodicloroplatina(II)

## INDICAÇÃO NO NOME CASO O LIGANTES ESTEJA EM PONTE

Se o composto de coordenação contiver dois ou mais átomos metálicos ele é denominado composto polinuclear. Ou seja, existem compostos com dois ou mais centros de coordenação e com um ou mais ligantes fazendo pontes entre as espécies centrais (Veja um exemplo na Figura 6). Nestes casos, estes ligantes são indicados pela letra grega  $\mu$ , seguida do seu nome.

Se houver duas ou mais pontes iguais, estas são indicadas pelos prefixos di- $\mu$ , bis- $\mu$ , tri- $\mu$ , tris- $\mu$ , etc.

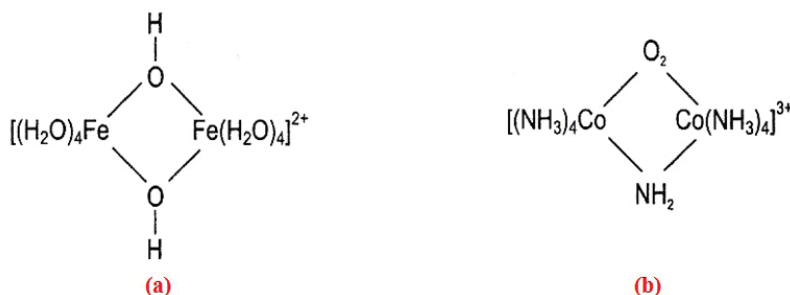


Figura 6. Exemplo de compostos de coordenação com dois centros de coordenação e com mais de um ligante fazendo pontes entre as espécies centrais.

Os exemplos abaixo ilustram os nomes de compostos de coordenação que contêm compostos de coordenação polinucleares e em ponte:

Fórmulas	Nomes
$[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{H}-\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$	$\mu$ -hidridobis[(pentacarbonilcromato(0))]
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	di- $\mu$ -hidroxo-bis[tetraquaferro(II)]
$[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NH}_2)\text{O}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	$\mu$ - amido- $\mu$ -peroxo bis[tetramincobalto(III)]

O composto mostrado em (a) é o di- $\mu$ -hidroxo-bis[tetraquaferro(II)] e o mostrado em (b) é o  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NH}_2)\text{O}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ ; Ambos são exemplos de compostos de coordenação polinucleares e em ponte:

## NOMENCLATURA DE SAIS COMPLEXOS

Quando um íon complexo (positivo ou negativo) se liga a outro íon (que pode ser complexo ou não) de carga oposta, formando uma espécie de carga neutra, a espécie resultante é um sal complexo.

Para se nomear esses compostos, as regras utilizadas são as mesmas utilizadas para a designação de sais comuns. Assim, nas fórmulas os cátions são escritos em primeiro lugar e em seguida escreve-se o ânion. Para se escrever o nome do sal, escreve-se primeiro o nome do ânion e em seguida o nome do cátion. A seguir são mostrados alguns exemplo:

Fórmula	Cátion	Ânion	Nomes
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$3\text{Cl}^-$	Cloreto de hexaminocobalto(III)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfato de tetramindiaquacobre(II)

$K_2[PtCl_6]$	$2K^+$	$[PtCl_6]^{2-}$	Hexacloroplatinato(IV) de potássio
$Fe[Fe(CN)_6]$	$Fe^{3+}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	Hexacianoferrato(III) de ferro
$K_2[Co(ONO)(NH_3)_5]$	$2K^+$	$[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2-}$	Pentamimnitritocobaltato(III) de potássio
$K_2[Co(NO_2)(NH_3)_5]$	$2K^+$	$[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2-}$	Pentamimnitrocobaltato(III) de potássio
$[Cr(NH_3)_6][CuCl_5]$	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	$[CuCl_5]^{3-}$	Pentaclorocuprato(II) de hexaminocromo(III)

## DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO DO METAL NO COMPOSTO DE COORDENAÇÃO

Para determinar o estado de oxidação do metal procede-se da seguinte maneira:

- Verifique se o ligante é neutro, catiônico ou aniônico. Por exemplo, o  $NH_3$  e a  $H_2O$  são ligantes neutros, mas o  $SCN^-$  e o  $SO_4^{2-}$  são ligantes que tem carga -1 e -2, respectivamente;
- Identifique o composto de coordenação como aduto, complexo ou sal complexo;
- Proceda ao cálculo como mostrado no exemplo a seguir. Neste caso o cálculo é ilustrado com o complexo  $[Pt(CN)_4]^{2-}$  como exemplo:

Trata-se de um complexo aniônico com carga = - 2;

Carga dos ligantes =  $4 * (-1) = - 4$

Carga do metal (Pt) =  $x + (-4) = -2$ , logo a carga do metal é = +2.

Vamos determinar agora a carga do cobre no composto  $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$ :

Trata-se de um sal complexo. A carga do cátion ( $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]$ ) é 2+ e do ânion ( $SO_4$ ) é - 2; Portanto o complexo tem carga 2+.

Carga dos ligantes = 0 (pois todos os ligantes são neutros);

Carga do metal (Cu) =  $x + (0) = +2$ , logo a carga do metal é = +2.

## CONCLUSÃO

Compostos de coordenação são substâncias que contêm uma espécie central rodeada por um grupo de íons, moléculas ou radicais, os quais são chamados de ligantes. O número de ligantes diretamente ligados a espécie central geralmente excede o número de oxidação ou valência do átomo ou íon central.

Nessa aula foram apresentadas as regras mais importantes para se escrever as fórmulas e nomear os compostos de coordenação. Essas regras são de grande importância, uma vez que a sua correta utilização, expressa as

espécies constituintes dos compostos, os números de oxidação dos átomos centrais, as estruturas e as formas isoméricas.

A notação e nomenclatura dos compostos de coordenação obedecem a um conjunto de regras desenvolvidas pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), as quais foram traduzidas para a língua portuguesa. Para aplicar estas regras é de fundamental importância saber nomear os ligantes, pois muitos recebem uma denominação especial quando fazem parte de um composto de coordenação. Para nomear um complexo ou aduto, primeiro nomeiam-se os ligantes e depois o elemento central com o respectivo número de coordenação, seguindo as regras estabelecidas.



## RESUMO

Um composto de coordenação pode ser definido como substâncias que contêm um átomo ou íon central rodeado por um grupo de íons, moléculas ou radicais, os quais são chamados de ligantes. O conjunto espécie central (que pode ser um íon metálico, um metal ou um não metal) mais ligante (s) é denominado de esfera de coordenação. O número de ligantes diretamente ligado a espécie central geralmente excede o número de oxidação ou valência do átomo ou íon central.

Os tipos de grupos que podem rodear a espécie central são variados, mas eles podem ser considerados como pertencentes a duas classes: os que se ligam a espécie central por um ou mais átomos de carbono e os que não o fazem. Os primeiros são classificados como compostos organometálicos e os demais são classificados simplesmente como compostos de coordenação.

A síntese dos primeiros compostos de coordenação intencionalmente deu-se no século XIX. A aparente não obediência dessa classe de compostos as regras de valência estabelecidas na época, tornava-os particularmente desafiadores. Daí surgiu o termo complexos para essa classe de compostos.

A partir da teoria de Werner foi possível estabelecer os conceitos de valência primária e secundária, como também deduzir as geometrias de vários compostos, e esta talvez tenha sido sua maior contribuição para o esclarecimento da natureza dos compostos de coordenação.

Os compostos de coordenação podem ser chamados de adutos, complexos ou sais complexos. Os complexos (que também são chamados de íon complexo) são caracterizados por as espécies coordenadas apresentarem carga. Uma notação utilizada é que a espécie central e os ligantes são escritos entre colchetes e a carga é colocada fora do colchete. Exemplos:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Os adutos são caracterizados por a espécie coordenada apresentar carga elétrica nula, como ocorre nos compostos:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$  e  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ . Já os sais complexos também têm carga nula

só que eles são compostos de um cátion e um ânion, como ilustrado nos exemplos:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  e  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ .

A maioria dos compostos de coordenação tem como espécies centrais elementos metálicos na forma catiônica, que funcionam como ácido de Lewis. Existem casos em que a espécie central está no estado de oxidação zero ou negativo. Compostos com átomos centrais ametálicos são menos freqüentes, mas já foram relatados.

Os ligantes podem ser espécies aniônicas, moleculares, radicalares ou, muito raramente catiônicos. Os ligantes, que geralmente nos compostos de coordenação funcionam como bases de Lewis, podem se ligar ao átomo central através de um ou mais átomos. Para que isso aconteça, é necessário que esses átomos possuam pares de elétrons que possam fazer ligações coordenativas.

O método sistemático de denominação dos compostos de coordenação, sua notação e nomenclatura, devem proporcionar a informação fundamental sobre a estrutura do composto de coordenação. Tanto a notação quanto a nomenclatura dos compostos de coordenação obedecem a regras desenvolvidas pela IUPAC, as quais foram traduzidas para língua portuguesa. Para aplicar estas regras é de fundamental importância saber nomear os ligantes, pois muitos destes recebem uma denominação especial quando fazem parte de um composto de coordenação.

Para nomear um complexo ou aduto, primeiro nomeiam-se os ligantes e depois o elemento central com o respectivo número de coordenação, seguindo as regras estabelecidas.



### ATIVIDADES

1. Com base na teoria proposta por Alfred Werner, como podem ser definidas as valências primária e secundária? O que corresponde estas atualmente?
2. Mostre a estrutura dos seguintes ânions:  
a) etilenodiaminatetraacetato (EDTA); b) 1,10-Fenantrolina; e c) Oxalato.
3. Escreva a fórmula de cada um dos seguintes compostos de coordenação:  
a) Cloreto de pentamimaquoródio(III)  
b) Hexafluorocobaltato(III);
4. Escreva os nomes de cada um dos seguintes compostos de coordenação:  
a)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ .  
b)  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ .

## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

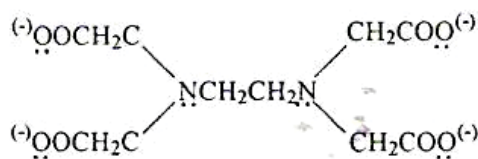
1. As valências primárias e secundárias são termos relacionados a espécie central, a qual freqüentemente é um íon metálico. A valência primária, também chamada de valência ionizável ou principal, corresponde atualmente ao número de oxidação. A valência secundária é um valor característico para cada metal e corresponde atualmente ao número de coordenação.

A espécie central tende a satisfazer tanto as valências primárias quanto as valências secundárias. As valências primárias se satisfazem mediante íons negativos, enquanto que as secundárias podem ficar satisfeitas por grupos neutros ou negativos. Em alguns casos, um determinado grupo negativo pode satisfazer a ambas, mas em todo caso parece essencial que se satisfaça o número de coordenação do metal.

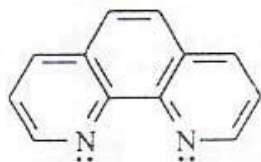
Vamos tomar como exemplo o composto  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ . Neste composto tem-se o íon central  $\text{Co}^{3+}$ . Como o número de oxidação do cobalto é +3, a sua valência primária é 3. Este íon ( $\text{Co}^{3+}$ ) satisfaz as suas três valências primárias através dos três íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ). O número de coordenação característico do cobalto é 6, logo serão necessários seis ligantes (neste caso os seis grupos  $\text{NH}_3$ ), e cada um doa um par de elétrons ao íon central para satisfazer as suas seis valências secundárias.

Este composto de coordenação é melhor descrito como  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 3\text{Cl}^-$ , onde apenas os grupos  $\text{NH}_3$  estão dentro da esfera de coordenação. Os três grupos  $\text{Cl}^-$  são atraídos por forças eletrostáticas.

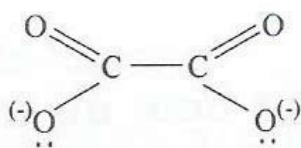
2. a)



b)

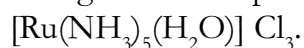


c)

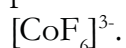




3. a) Pelo nome do composto de coordenação percebe-se que se trata de um sal complexo em que primeiro foi escrito o nome do ânion (cloreto), mais a palavra de, e em seguida foi escrito o nome do cátion (complexo). O átomo central está no complexo (ródio) e o estado de oxidação do complexo também foi listado (III). Como os ligantes no complexo são neutros, a carga do complexo também é a carga do íon metálico central, ou seja o estado de oxidação do ródio é +3. Como o sal complexo deve ser neutro, e a carga do complexo é +3, e cada ânion cloreto tem carga -1, logo são necessários três ânions para compensar as três cargas do complexo. São listados os nomes de dois ligantes no complexo: o amim ( $\text{NH}_3$ ) que é listado com o prefixo penta, indicando a quantidade de cinco ligantes deste tipo, e o ligante aquo, indicando a quantidade de apenas um ligante deste tipo. Logo, a fórmula do composto é:



b) Pelo nome do composto de coordenação percebe-se que se trata de um complexo aniônico, pois o nome do metal central foi mudado para a terminação *ato*. Foi escrito o nome do ligante fluoro e o prefixo hexa que indica a quantidade de seis ligantes do tipo  $\text{F}^-$ . A carga do complexo também foi indicada como 3- (pois é um complexo aniônico). Como o ligante fluoro tem carga -1, e tem-se seis ligantes, logo temos seis cargas negavas dos ligantes. Logo a carga do metal é  $x - 6 = -3$ , portanto  $x = +3$ . A fórmula do complexo será:



4. a) Pela fórmula do composto de coordenação percebe-se que se trata de um sal complexo em que primeiro é escrito cátion e em seguida é escrito o ânion (tanto o cátion quanto o ânion são complexos, sendo que um é um complexo catiônico e o outro é um complexo aniônico). Para nomear um sal complexo, primeiro nomeia o ânion e em seguida nomeia-se o cátion. Seguindo as regras de nomenclatura, temos os nomes:



Logo, o nome do composto é:

tetracloroplatinato(II) de tetramimcobre(II)

b) Pela fórmula do composto de coordenação percebe-se que se trata de um complexo aniônico. Para nomear um complexo aniônico, primeiro nomeia o ligante e em seguida nomeia-se o metal central mudando a terminação para *ato*. Seguindo as regras de nomenclatura, temos o nome:

Tetrabromocadmiato(II).



**PRÓXIMA AULA**

Aula prática: reações envolvendo compostos de coordenação.

**AUTOAVALIAÇÃO**

1. Por que uma molécula de  $\text{NH}_3$  pode funcionar como ligante, mas a molécula de  $\text{BH}_3$  não?
2. Indique o número de oxidação do metal em cada um dos seguintes compostos de coordenação:
  - a)  $\text{Na}_2[\text{CdCl}_4]$ ;
  - b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
  - c)  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
  - d)  $\text{K}_3[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
3. Determine o número e o tipo de cada átomo doador em cada um dos compostos de coordenação mostrados na questão 2;
4. Qual é a diferença entre um ligante monodentado e um bidentado?
5. Qual o significado do termo efeito quelato?
6. Dê os nomes aos seguintes compostos de coordenação:
  - a)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ;
  - b)  $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ;
  - c)  $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]\text{NO}_3$ ;
  - d)  $(\text{NH}_4)_2[\text{CuBr}_4]$ ;
  - e)  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ;
  - f)  $\text{K}_2[\text{TiCl}_6]$ .
7. Escreva as fórmulas para os seguintes compostos de coordenação:
  - a) Diaquadioxalatorutenato(III) de sódio;
  - b) Nitrato de hexamincromo(III);
  - c) Sulfato de tetramincarbonatocobalto(III);
  - d) Brometo de diclorobis(etilenodiamina)platina(IV);
  - e) Diaquatetrabromovanadato(III) de potássio;
  - f) Tris(oxalato)cromato(III) de hexaminíquel(II)
8. Explique porque a formação de uma ligação metal-ligante é um exemplo de interação ácido-base de Lewis.

## REFERÊNCIAS

- FARIAS, R. F.; OLIVEIRA, O. A.; BEZERRA, C. W. B.; OLIVEIRA, A. B.; AIROLDI, C.; MAIA, E.C.P.; DEMICHELI, C. P.; SALLES, M. R.; GONÇALVES, N. S.; MACHADO, S. P. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. Campinas: Editora Átomo, 2005.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. 4<sup>a</sup>. Ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5<sup>a</sup>. Ed, São Paulo:Edgard Blucher, 1999.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
- HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 1976.
- COSTA, W. E. **Aspectos básicos sobre compostos de coordenação e funções de onda angulares**. São Luis: editora da UFMA, 2004.