

Compostos de Coordenação

Felipe Farah Affonso Alves - [Projeto Olímpicos](#)

1. Introdução Teórica

Um assunto comum nas olimpíadas nacionais e internacionais são os compostos de coordenação. Possuindo uma nomenclatura menos trivial que os compostos químicos tradicionais do ensino médio, esses compostos são de extremo interesse por conta de sua vasta aplicabilidade e propriedades. Também discutiremos a **Teoria do Campo Cristalino**, uma teoria elegantíssima que explica as propriedades, a geometria e, pela primeira vez, as cores dos compostos!

1.1 O que são?

Os compostos de coordenação são ácidos de Lewis (comumente metais de transição) que formam ligações com bases de Lewis. Os compostos de coordenação ou complexos de coordenação podem representar tanto o cátion quanto o ânion da equação. Os chamados agentes quelantes são aqueles capazes de formar complexos com os metais em solução. Exemplos de compostos de coordenação:

- Ferricianeto de potássio (nome usual), $K_3[Fe(CN)_6]$;
- Ferrocianeto de potássio (nome usual), $K_4[Fe(CN)_6]$;
- Cloreto de hexaaminoníquel II, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$;
- Cloreto de hexaaminoprata I, $[Ag(NH_3)_6]Cl_2$.

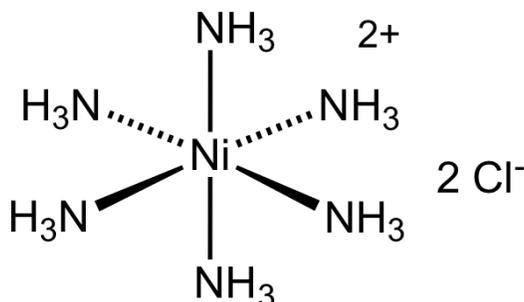


Figura 1: Cátion do $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$



1.2 Nomenclatura

Assim como na nomenclatura de sais, na nomenclatura dos complexos de coordenação o ânion é escrito antes do cátion: cloreto (*ânion*) de hexaaminoprata I (*cátion*). Fundamentalmente, um composto de coordenação pode ser um ânion ou um cátion. Em ambos os casos os ligantes são listados* em ordem alfabética com prefixos indicadores de quantidade (di-, tri-, tetra-, ...)**. A diferença na nomenclatura de um complexo aniônico para um complexo catiônico está na escrita do metal de transição: para os cátions, basta escrever o nome do metal e seu nox em parênteses, enquanto para os ânions é necessário escrever a terminação em (-ito, -ato) dependendo do nox do metal. Exemplos:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$, Cloreto de **tetraaquo-dihidroxi-cromo** (III);
- $\text{K}[\text{Cr}(\text{NO}_2)(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3]$, **Triaquo-cloro-nitrito-sulfato-cromato** (III) de potássio.

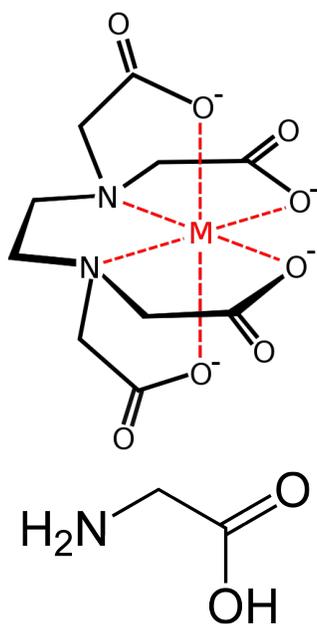
* No caso da nomenclatura dos ligantes, compostos neutros recebem o nome de seu composto, exceto H_2O (*aquo*), CO (*carbonilo*) e NH_3 (*amino*). Caso o ligante seja um ânion, ele recebe o nome do átomo se for atômico e o nome terminado em (-ito, -ato) se for um composto aniônico.

** Quando o ligante já possuir um desses prefixos em seu nome é usado o modelo de prefixos (bis-, tris-, tetraquis-, ...).

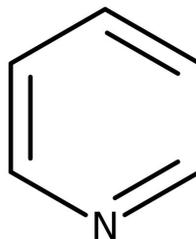
1.3 Ligantes

Existem diferentes tipos de ligantes quanto ao tipo de ligação e número de ligações ao metal central. Para categorizar quanto ao número de ligações de um só composto ao metal utilizam-se os prefixos (mono-, bi-, tri- ou poli-) e o termo **dentado**. Para categorizar quanto ao tipo de ligação foi criada a séria espectroquímica:

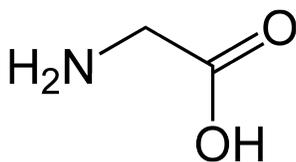
Força de campo: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{gly} < \text{py} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{NO}_2^- < \text{PPh}_3 < \text{CN}^- < \text{CO}$



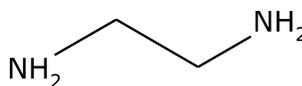
(a) Composto polidentado com EDTA



(b) py: piridina



(c) gly: glicerina



(d) en: etilenodiamina

Figura 2: Quelantes importantes



1.4 Geometria dos compostos

A maneira com que os ligantes são incorporados na estrutura influencia diretamente nas propriedades do composto. As mais comuns são as estruturas octaédricas, tetraédrica, quadrada-planar ou até mesmo linear. Além disso há também os *números de coordenação*, que representam o número de ligantes incorporados no metal de transição. Em compostos com 3 ou mais ligantes é possível a formação de isômeros espaciais, ou seja, compostos de idêntica fórmula molecular mas com diferenças apenas nas representações espaciais. Nesse caso uma análise combinatória é necessária para determinar o número de isômeros possíveis. O nox do metal e o número de coordenação são chamados, também, respectivamente, **Valência Primária** e **Valência Secundária** de Werner. Exemplo:

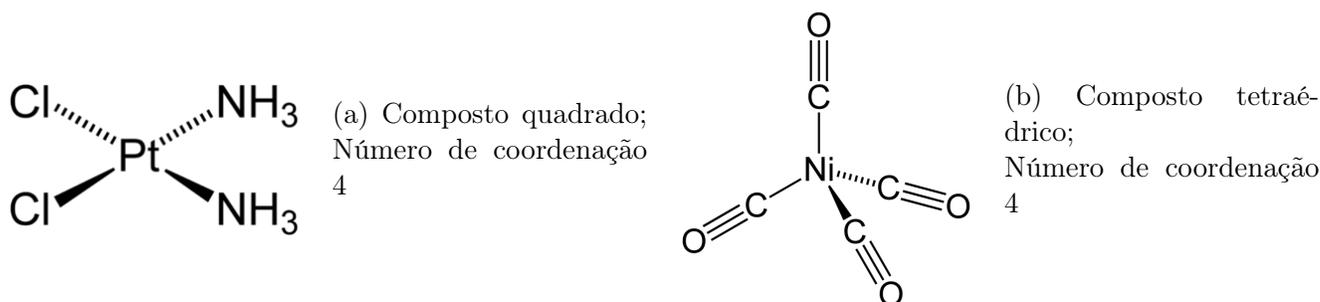


Figura 3: Exemplos de complexos tetraédrico e quadrado

1.5 Teoria do Campo Cristalino

Assim como a *Teoria da Ligação de Valência*, a Teoria do Campo Cristalino busca modelar e prever propriedades dos compostos onde o modelo prévio não explica os fenômenos efetivamente. Nessa teoria são levadas em conta exclusivamente as interações elétricas de atração entre os cátions e os ânions. Para compostos covalentes o modelo mais coerente é a *Teoria do Orbital Molecular*.

Os compostos de coordenação podem ser analisados a partir das interações elétricas entre ácidos e bases de Lewis. Os ácidos são os orbitais atômicos vazios de tipo **d** ($l=0$) pertencentes ao metal de transição. As bases são os ligantes que possuem, em sua maioria, caráter básico devido à pares de elétrons não ligantes. Analisemos a interação desses orbitais com os ligantes:

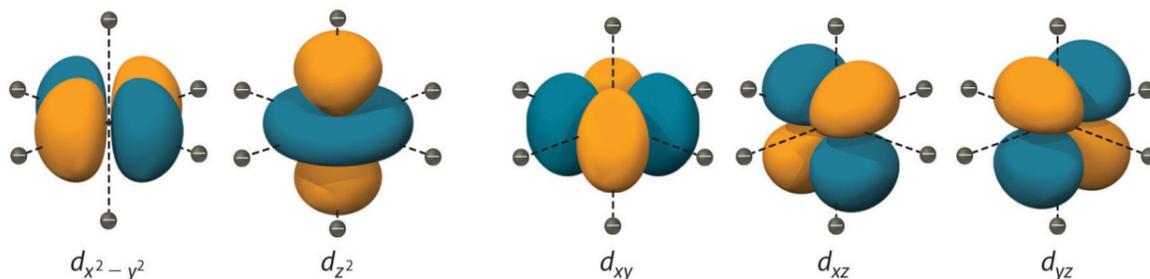


Figura 4: Diagrama da aproximação dos orbitais. As bolinhas cinzas representam os ligantes e os sólidos amarelos e azuis representam os orbitais atômicos

Perceba que neste caso trata-se de uma geometria octaédrica, além disso, note também que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} possuem aproximação direta com os ligantes diferentemente dos outros orbitais,



assim, a degenerescência dos orbitais é perdida. Mas como modelar esta degenerescência?

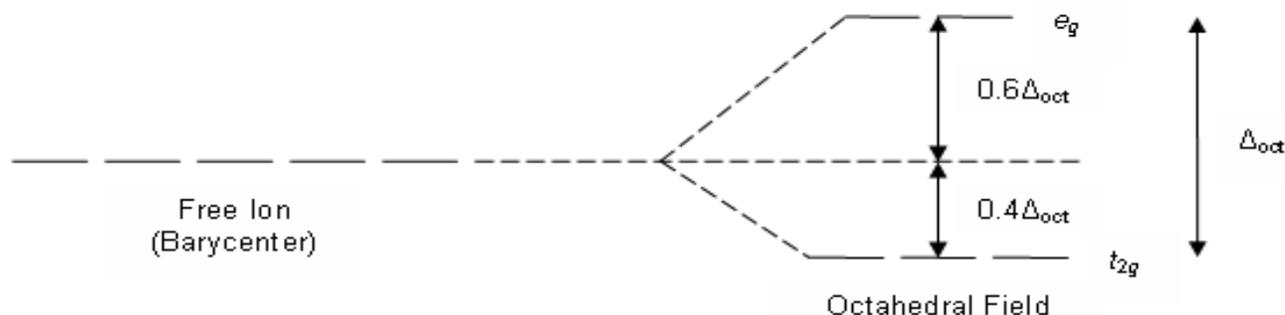


Figura 5: Ah é assim! A nomenclatura e_{2g} e t_{2g} são específicas da distribuição octaédrica.

Mas de onde vem o 0.6 e o 0.4? Não basta orgânica e eu tenho que gravar isso também? É muito simples, basta notar que se houver 1 elétron em cada orbital, então a energia total será 0, voltando ao baricentro:

$$n_{e_{2g}}0.6 - n_{t_{2g}}0.4 = E; \quad n_{e_{2g}} = 2, n_{t_{2g}} = 3 \Rightarrow E = 0$$

Essa energia (E) é a EECC-Energia de Estabilização do Campo Cristalino que caracteriza a estabilidade do composto, sendo muito importante na determinação das características dos complexos.

Quanto maior a energia, menos estável é o composto. Na fórmula acima faltou um termo, a Energia de Emparelhamento, que leva em conta, como o nome indica, a energia necessária para emparelhar 2 elétrons. Logo:

$$n_{e_{2g}}0.6 - n_{t_{2g}}0.4 + E_P = E$$

A mesma lógica é aplicada a outras geometrias, mudando apenas os orbitais mais energéticos e seus nomes. Por exemplo, para a geometria tetraédrica, os orbitais mais energéticos são os t_2 e os menos energéticos são os e como mostra a figura:

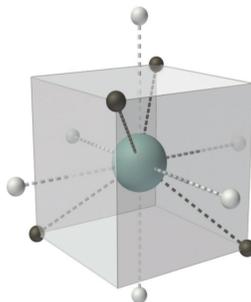


Figura 6: Diagrama da aproximação tetraédrica

Analisando o diagrama, observa-se a importância dos tipos de ligante, já que, se os ligantes forem de campo forte, o Δ_0 será maior, assim, favorecendo o emparelhamento dos elétrons, recebendo o nome de *complexo de spin baixo*. Já para ligantes de campo fraco, o Δ_0 será menor, favorecendo o preenchimento de todos os orbitais antes de emparelhar, recebendo nome de *complexo de spin*



alto. Essa diferença no tamanho do Δ também define a cor do composto, uma vez que a energia absorvida pelo material define a cor do material. Se a cor absorvida for de baixa energia, a cor do composto será fria e vice-versa.

Efeito Jahn-Teller O efeito Jahn-Teller é um fenômeno geométrico que deforma espontaneamente os orbitais atingindo um novo equilíbrio estável. O efeito pode ser, principalmente, de **compressão** ou de **alongamento**:

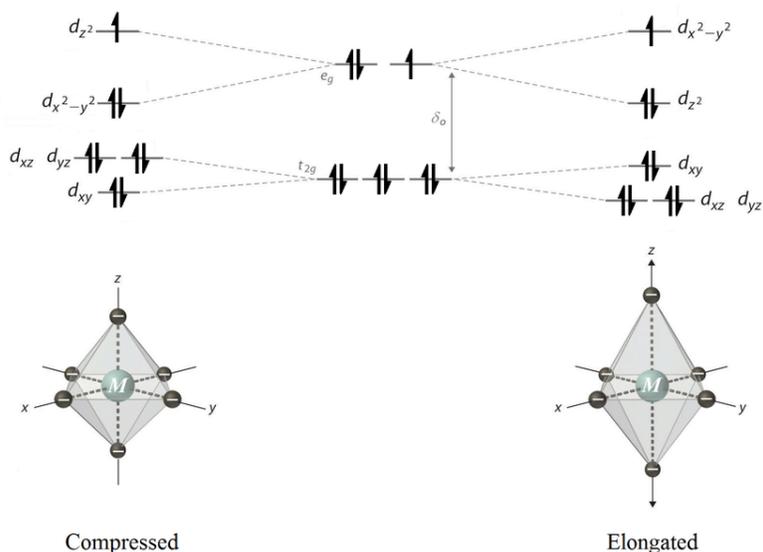


Figura 7: Exemplo de distorção de Jahn-Teller

Note que os ligantes do eixo z estão mais próximos do núcleo do metal quando a distorção é de compressão assim, a energia do orbital d_{z^2} é maior que a do $d_{x^2-y^2}$. Na distorção ocorre o contrário.

2. Problemas

Problema 1. Dê o nome, a valência primária e a valência secundária dos seguintes compostos:

- $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
- $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$
- $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
- $[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtCl}_4]$

Problema 2. Desenhe todos os isômeros dos compostos a seguir e indique se houver enantiomeria:

- $[\text{Ni}(\text{en})_3]$
- $[\text{MeX}_5\text{Y}]$
- $[\text{MeX}_4\text{Y}_2]$
- $[\text{MeX}_3\text{Y}_3]$



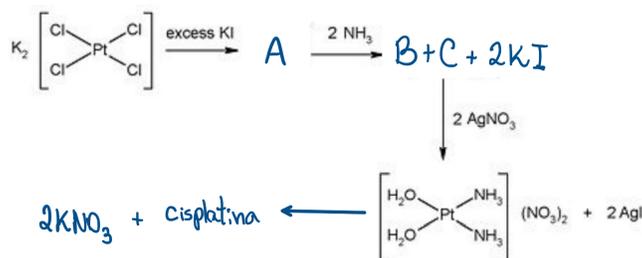
Problema 3. (OBQ fase VI-2020) Calcule a Energia de Estabilização do Campo Cristalino para um composto octaédrico de Fe^{2+} ($Z=26$) em campo forte e campo fraco, desconsidere a energia de emparelhamento eletrônico.

Problema 4. Desenhe o desdobramento dos compostos $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ e do $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ sabendo que o primeiro possui momento magnético igual a 2,8 e o segundo é diamagnético.

Problema 5. Sabendo que o Δ_o do $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi medido em 13000 cm^{-1} , que a energia de emparelhamento é igual a 19000 cm^{-1} , calcule a EECC em kJ.mol^{-1} e determine o tipo de spin do complexo (alto ou baixo).

Problema 6. Sabendo que o composto $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ absorve fótons de comprimento de onda 310 nm e possui energia de emparelhamento de 21000 cm^{-1} , dê: a energia de estabilização em cm^{-1} e o tipo de spin do complexo (alto ou baixo).

Problema 7. A cisplatina, um complexo de prata, foi descoberta em 1844 e seus efeitos anticancerígenos foram descobertos na década de 70. Ainda hoje este composto é usado na quimioterapia. Encontre as fórmulas dos compostos A, B, C e da cisplatina sabendo que B é cis e C é trans.



Problema 8. A água régia é capaz de oxidar e solubilizar metais nobres, formando complexos com o cátion gerado e com os ânions cloreto. Escreva a equação equilibrada da ionização do ouro e da platina sabendo que a geometria do complexo de ouro é quadrado-planar e que a geometria do complexo de platina é octaédrica.

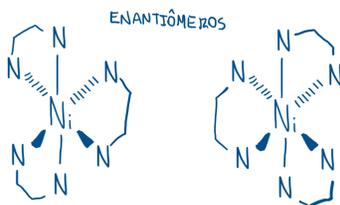
3. Gabarito

- Problema 1.** a) Tetracarbonilníquel(0); Nox (primário): 0; N° de coordenação (secundário): 4
 b) Cloreto de trisetenodiaminoníquel(II) hidratado; Nox (primário): +2; N° de coordenação (secundário): 6
 c) Nitrato de pentaaminocarbonatocálcio(III); Nox (primário): +3; N° de coordenação (secundário): 6
 d) Tetracianoníquelato(II) de potássio; Nox (primário): +2; N° de coordenação (secundário): 6

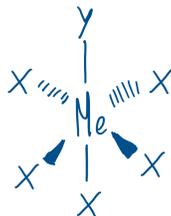


e) Tetracloroplatinato(II) de tetraquispiridinoplatina(II); Nox do cátion (primário): +2; N° de coordenação do cátion (secundário): 4; Nox do ânion (primário): +2; N° de coordenação do ânion(secundário): 4

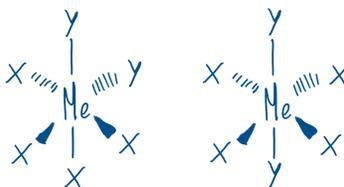
Problema 2. a) $[\text{Ni}(\text{en})_3]$



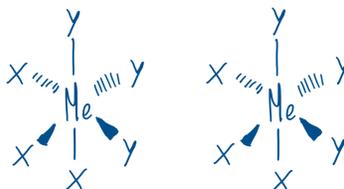
b) $[\text{MeX}_5\text{Y}]$



c) $[\text{MeX}_4\text{Y}_2]$



d) $[\text{MeX}_3\text{Y}_3]$



Problema 3. Solução oficial



6.5. Calcule a Energia de Estabilização do Campo Cristalino para um complexo octaédrico de Fe^{2+} ($Z = 26$).

Campo Forte	Campo Fraco
--- --- $(+0,6 \Delta_0)$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $(-0,4 \Delta_0)$ $\text{EECC} = -2,4 \Delta_0$	$\uparrow \uparrow$ $(+0,6 \Delta_0)$ $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ $(-0,4 \Delta_0)$ $\text{EECC} = -0,4 \Delta_0$

Problema 4. Solução comentada

- $[\text{Ni}^{2+}]$: $[\text{Ar}]3d^8$ • $\mu = \sqrt{n_{\uparrow}(n_{\uparrow}+2)}$, n_{\uparrow} : número de elétrons desemparelhados (FÓRMULA SPIN-ONLY)
- CASO 1: ESTRUTURA TETRAÉDRICA;
 - $\mu = \sqrt{2 \cdot 4} = 2,8$
 -
- CASO 2: ESTRUTURA QUADRADO PLANAR;
 - $\mu = 0$
 -

Problema 5. Solução comentada

- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ∴ $[\text{Co}^{2+}]$: $[\text{Ar}]3d^7$
- CASO 1: SPIN ALTO:
 - $\text{EECC} = 0,6\Delta_0 \cdot 2 - 5 \cdot 0,4\Delta_0$
 - $\Rightarrow \text{EECC} = -0,8\Delta_0 = -10400(\text{cm}^{-1})$
 - OBS: NÃO HÁ ENERGIA DE EMPARELHAMENTO, POIS O NÚMERO DE ELÉTRONS EMPARELHADOS ANTES E DEPOIS É O MESMO
- CASO 2: SPIN BAIXO:
 - $\text{EECC} = 0,6\Delta_0 \cdot 1 - 6 \cdot 0,4\Delta_0 + E_p$
 - $\Rightarrow \text{EECC} = -1,8\Delta_0 + E_p = -4400(\text{cm}^{-1})$

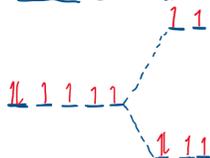
ALGO, O COMPLEXO É DE SPIN ALTO, E $\text{EECC} = -124(\text{K} \cdot \text{mol}^{-1})$

Problema 6. Solução comentada



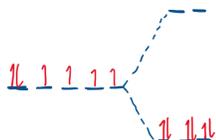
- $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \therefore [\text{Co}^{3+}]: 3d^6$
- COMO $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ABSORVE FÓTONS DE 310 nm, ENTÃO O Δ_0 DO COMPOSTO É 32258 (cm^{-1}).

• CASO 1: SPIN ALTO:



- $E_{ECC} = 2.0\Delta_0 - 4.0E_p$
- $\Rightarrow E_{ECC} = -0.4\Delta_0 = -12903 (\text{cm}^{-1})$

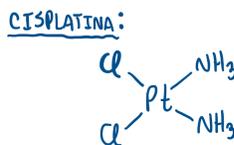
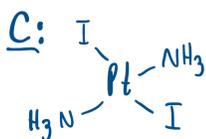
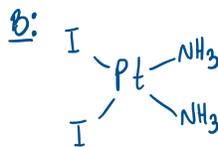
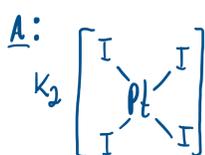
• CASO 2: SPIN BAIXO



- $E_{ECC} = -6.0\Delta_0 + 2E_p$
- $\Rightarrow E_{ECC} = -2.4\Delta_0 + 2E_p = -35419 (\text{cm}^{-1})$

• LOGO, O COMPLEXO É DE SPIN BAIXO E A $E_{ECC} = -35419 (\text{cm}^{-1})$

Problema 7. Solução



Problema 8. Solução comentada

$$\begin{cases} \text{GEOMETRIA QUADRAO-PLANAR} \Rightarrow [\text{AuCl}_4]^- \\ \text{GEOMETRIA OCTAÉDRICA} \Rightarrow [\text{PtCl}_6]^{2-} \end{cases}$$

