

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E A QUÍMICA INORGÂNICA

Camila Dall'Oglio¹, Lucélia Hoehne²

Resumo: Na química inorgânica, 70% dos trabalhos realizados se relacionam aos compostos de coordenação, sendo esses compostos denominados complexos (apresentam ligantes com cargas) ou adutos (apresentam carga elétrica nula). Os compostos de coordenação são divididos em dois grupos, os sais duplos, aqueles que perdem sua identidade, e os complexos, que são aqueles que mantêm a identidade. A grande maioria dos compostos de coordenação feita com metais de transição forma complexos, são coloridos, podem ser paramagnéticos, diamagnético, ferromagnético e antiferromagnético. A maioria dos complexos possui um metal no centro que pode estar na forma iônica ou neutra, cujo número geralmente excede o número de oxidação. Também podem ocorrer compostos que possuem ametais no centro.

Palavras-chave: Compostos de coordenação. Complexo. Isômero. Estereoisomerismo.

1 INTRODUÇÃO

Pode-se dizer que compostos de coordenação consistem em um átomo central, rodeado de moléculas neutras ou íons, que têm a propriedade de doar elétrons ao átomo central. Nesses compostos o átomo é um metal no centro, geralmente constituindo um composto de coordenação. O íon complexo consiste do íon metálico no centro e os ligantes escritos entre colchetes que podem ser observados no Quadro 1. Geralmente os complexos são coloridos, e muito mais estáveis do que os seus sais, podendo ser isolados.

Quadro 1. Alguns exemplos de compostos de coordenação

COMPOSTO DE COORDENAÇÃO	ÍON COMPLEXO
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
$\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Os compostos são encontrados em muitos processos, como na respiração, em que a maior responsável pela troca de gás carbônico pelo oxigênio no organismo é a hemoglobina, um complexo que tem o ferro (II) como elemento central, e na fotossíntese, que é realizada pela clorofila, um complexo em que o elemento central é o magnésio.

1 Graduando do curso de Química Industrial

2 Doutora em Química - área de Concentração em Química Analítica, pela Universidade Federal de Santa Maria - UFSM (2011). Professora dos cursos de Química Industrial, Biomedicina, Licenciatura em Ciências Exatas e Engenharias do Centro Universitário UNIVATES (Lajeado).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Usa-se o termo composto de coordenação para designar um complexo neutro ou um composto iônico em que no mínimo um dos íons é um complexo. Assim, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ são compostos de coordenação. Um complexo é uma combinação de um ácido de Lewis (o átomo metálico central) com um número de bases de Lewis (os ligantes). O átomo da base de Lewis que forma a ligação ao átomo central é chamado de átomo doador e o átomo metálico ou íon, no ácido de Lewis do complexo, é o átomo receptor (SHRIVER, 2003). Com relação aos ligantes, podem ser aniônicos, moleculares ou catiônicos, conforme o Quadro 2. O pré-requisito básico para ser ligantes é ter pares de elétrons sobrando para doar ao elemento central.

Quadro 2. Ligantes monodentados e polidentados

MONODENTADOS	POLIDENTADOS
$\text{H}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ e CN^-	$\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4$ (en)
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{O}_2^{2-}, \text{S}_2^{2-}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ (E.D.T.A.)
NH_3	$\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{10}$ (bipy)
$\text{NO}, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-$	
NO^+	

Complexos possuindo um par de anéis de cinco membros cujas estruturas são cíclicas e são denominados quelatos. Os quelatos são mais estáveis que complexos com ligantes monodentados, pois a dissociação desse tipo de complexo implica na ruptura de duas ligações em vez de uma (LEE, 1996).

Em se tratando de isômeros em complexos inorgânicos é sempre importante lembrar que a síntese deles, a comprovação de suas estruturas moleculares e a avaliação de suas propriedades forneceram os argumentos decisivos para que Werner pudesse desenvolver e defender a sua teoria de coordenação, que dizia:

1) a maior parte dos elementos possui dois tipos de valência:

a) valência primária (número de oxidação);

b) valência secundária (número de coordenação).

2) todo elemento tende a satisfazer tanto suas valências primárias quanto as valências secundárias.

3) a) estados de coordenação – 6, estrutura octaédrica;

b) estados de coordenação – 4, estrutura quadrada planar.

A importância desses estudos à sua época colocou Werner em posição de destaque na química de coordenação de tal maneira que o seu nome é virtualmente sinônimo desse campo (KAUFFMAN, 1973). Investigações similares a respeito de novos isômeros e das suas reações de isomerização são relevantes na atualidade, uma vez que estudos físicos, químicos e teóricos de algumas dessas reações podem conduzir ao entendimento de mecanismos de rearranjo (SPRINGER, 1967; MUETTERTIES, 1968), e de diferenças estruturais entre os isômeros.

Um dos aspectos curiosos e instigantes dos compostos de coordenação é o fato de que um mesmo composto pode exibir mais de um isômero. Na prática, pode-se promover a conversão

do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ (cloreto de pentaminnitrito cobalto (III)) ao isômero (isômero de ligação) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ (cloreto de pentaminnitrocobalto (III)) (FARIAS, 2004).

Embora o isomerismo possa ser dividido em vários tipos, pode-se afirmar que existem apenas duas formas básicas: Isomerismo Estrutural, o qual é também chamado de constitucional ou de posição, que ocorre quando duas ou mais moléculas têm a mesma fórmula empírica, mas os seus constituintes são arrançados diferentemente. Existem várias formas desse tipo de isomerismo, sendo os de hidratação, de ionização, de coordenação e de ligação (PURCELL, 1977), e Estereoisomerismo, que ocorre quando dois ou mais compostos têm a mesma fórmula empírica e a mesma sequência de ligação átomo a átomo, mas estes diferem no seu arranjo espacial. O estereoisomerismo, por sua vez, é subdividido em isomerismo geométrico e isomerismo óptico (SHRIVER, 2003; PURCELL, 1977).

ISOMERISMO ESTRUTURAL

a) De Hidratação: aplica-se somente a cristais, intercâmbio de moléculas de água que estão na esfera externa (água de cristalização) ou outro ligante de esfera interna.

Ex: $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $[\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

b) De Ionização: há o intercâmbio entre um ligante da esfera interna para uma externa.

Ex: $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ e $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$

c) De Coordenação: pode ocorrer quando um sal apresenta cátions e complexos e os isômeros originam-se pela possibilidade de troca dos ligantes entre as esferas de coordenação de dois centros metálicos.

Ex: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$

d) De Ligação: ocorre quando estão presentes na esfera de coordenação diferentes ligantes. Isso possibilita a formação de complexos cujo ligante pode estar coordenado por determinado átomo doador, enquanto o outro isômero está coordenado por um átomo doador diferente, mas do mesmo ligante.

Ex: $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ à $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$

ESTEREOISOMERIA

a) Isomeria Geométrica: pode se dividir em *cis/trans* ou *fac/mer*.

b) Isomeria Óptica: para que haja complexos com essa isomeria, são necessários dois isômeros que seriam equivalentes à imagem especular do outro, e a disposição é tal que tentássemos sobreporlos, isso não ocorreria de forma idêntica. Moléculas que, se apresentam esta característica são chamadas de "Quirais".

Quando o composto de coordenação tem quatro ligantes, sua geometria é tetraédrica ou quadrada planar. Quando o composto tem oito ligantes, sua geometria é octaédrica. O isomerismo geométrico do tipo *cis-trans* é observado quando dois grupos iguais ocupam posições adjacentes (*cis*) ou opostas (*trans*) um em relação ao outro em um complexo. O tipo de isomerismo geométrico é o facial (*fac*) e o meridional (*mer*). O termo *fac* designa um composto no qual três átomos doadores idênticos estão na face do octaedro. O termo *mer* designa o outro isômero, no qual três grupos idênticos estão no meridiano do octaedro (SHRIVER, 2003).

As propriedades magnéticas de qualquer material podem ser classificadas em paramagnéticas, quando são atraídos por um campo, diamagnética, quando são repelidos ou não atraídos por um campo, ferromagnéticas, quando há aquecimento ocorre diminuição na suscetibilidade magnética,

e antiferromagnéticas, que se destrói a altas temperaturas por efeito da entropia, na qual ele perde suas propriedades e se torna paramagnético.

Os acetilacetonatos metálicos são complexos de íons metálicos com moléculas de uma β -dicetona, a penta-2,4-diona, trivialmente designada por acetilacetona. Esses complexos têm diversas aplicações. Podem, por exemplo, ser utilizados com catalisadores ou estabilizadores em processos e produtos químicos. A acetilacetona apresenta comportamento ácido em meio aquoso. O ânion resultante dessa ionização, acetilacetonato (acac), pode atuar como ligante de íons metálicos.

3 OBJETIVO

O objetivo deste artigo é observar as reações dos complexos, como a formação de complexo com o acac.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e reagentes

- Béquero 50 ml;
- Erlenmeyer;
- Chapa de aquecimento;
- Espátula;
- Bastão de vidro;
- Vidro relógio;
- Pipeta conta-gotas;
- Funil de büchner;
- Filtro a vácuo;
- Álcool etílico;
- Éter etílico;
- NH_4OH concentrado;
- NH_4Cl ;
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- Cloreto de ferro hexahidratado;
- Acetato de sódio;
- Acetilacetona;
- Estufa.

Preparação do complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Mediram-se 2,5 ml de NH_4OH concentrado, o qual foi colocado em um béquer de 50 ml. Adicionou-se uma ponta de espátula de NH_4Cl , que foi dissolvido até a saturação contendo NH_4OH concentrado. Transferiu-se para uma proveta e completou-se o volume para 5 ml de NH_4OH concentrado. Deixou-se a solução em repouso. Pesaram-se 2,52g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, colocaram-se em um béquer de 50 ml e adicionou-se água gota a gota. Agitou-se até dissolver todo o sal. Adicionaram-se gradualmente 12,5 ml de solução concentrada de NH_4OH . Esfriou-se a solução em água corrente e adicionaram-se 5 ml da solução amoniacal de NH_4Cl que se preparou anteriormente. Deixou-se em banho de gelo por 20 minutos. Filtrou-se o complexo por filtração a vácuo, lavou-se primeiramente com 5 ml de NH_4OH concentrado, após com 5 ml de álcool etílico e por último com 5 ml de éter etílico. Após secou-se em estufa por 20 minutos a 60°C e obteve-se um sólido de cor verde. Obteve-se a massa de 2,42g.

Preparação de complexos metálicos com acetilacetonato (acac)

Em um vidro relógio, pesou-se 1,4 g de cloreto de ferro hexahidratado e transferiu-se para um erlenmeyer. Adicionaram-se 30 ml de água destilada, a qual foi aquecida em uma chapa de aquecimento até dissolver o cloreto. Em um béquer de 50 ml aqueceu-se uma solução de acetato

de sódio (3 g) em 10 ml de água até dissolver. Dissolveram-se 2 ml de acetilacetona em 10 ml de etanol em um béquer de 50 ml. Adicionou-se essa solução no erlenmeyer contendo cloreto de ferro hexahidratado. Após, adicionou-se a solução contendo o acetato de sódio no erlenmeyer contendo o cloreto de ferro hexahidratado. Aqueceu-se a solução por 15 minutos. Após, deixou-se resfriar lentamente a solução, e filtrou-se em um funil de büchner $\frac{1}{3}$ da solução e o restante guardou-se no erlenmeyer. A parte da solução filtrada, colocou-se em estufa a 100 °C por 20 minutos. A solução que ficou no erlenmeyer, deixou-se em repouso por sete dias. Após, verificou-se a formação de cristais de cor vermelha, filtrando-se em um funil de büchner.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (sólido de cor verde, 96% de rendimento) e $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (sólido de cor vermelha) foram obtidos sem dificuldades a partir de procedimentos publicados.

A reação de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com a solução concentrada de NH_4OH resulta na imediata mudança de cor verde para azul. Os solventes NH_4OH concentrado, álcool etílico e por último éter etílico foram colocados nessa ordem pelo fato de: retirar toda a água que há no complexo, desidratá-los e secá-los muito mais rápido. O rendimento total obtido foi de 96%, não sendo total devido à perda do sólido no momento da retirada do papel filtro.

O complexo vermelho de $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ foi obtido pela reação entre cloreto de ferro hexahidratado e acetilacetona. A ligação do acetilacetonato dá-se por meio dos dois átomos de oxigênio, dando assim origem a um quelato estável de seis membros.

6 CONCLUSÃO

Podem-se definir compostos de coordenação ou complexo como sendo um composto formado por um átomo ou um íon central, ao qual estão ligadas moléculas neutras ou íons, em número igual ou superior ao estado de oxidação mais alto do metal, em que os ligantes são aqueles representados dentro dos colchetes, junto com o metal.

A síntese e a caracterização dos complexos de Ni e Fe foram executadas com sucesso na disciplina de Química Inorgânica III. Assim, puderam-se aprofundar os conhecimentos da teoria e entender na prática como os resultados apresentados na literatura são determinados.

REFERÊNCIAS

- FARIAS, R. F. de. **Práticas de Química Inorgânica**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2004.
- KAUFFMAN, G. B. Alfred Werner's research on structural isomerism. **Coord. Chem. Rev.** 11, p. 161-188, 1973.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1996.
- MUETTERTIES, E. L. **J. Am. Chem. Soc.** 90, 5097, 1968.
- PURCELL, K. F.; KOLTZ, J. C. **Inorganic Chemistry**. Holt-Saunders International Editions, 1977.
- SHRIVER, D.F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.
- SPRINGER, C. S.; SIEVERS, R. E. **Inorg. Chem.** 6, 852, 1967.