



Universidade Federal do ABC

Apresentação do curso



Universidade Federal do ABC

Orientações gerais do curso

- **Prof. Dr. André Sarto Polo (Bl. B – S. 1014) - Teoria**
andre.polo@ufabc.edu.br
- **Profa. Dra. Juliana S. de Souza Silva (Bl. B – S. 1035) - Laboratório**
juliana.souza@ufabc.edu.br
- **Ementa:** Introdução, importância e aplicações de complexos metálicos. Desenvolvimento histórico, isomeria, estereoquímica e espectroscopia. Teorias de campo ligante e de orbitais moleculares. Termodinâmica, cinética e reatividade de compostos de coordenação. Metais em sistemas biológicos. (aplicações de compostos de coordenação)
- Site - <http://pesquisa.ufabc.edu.br/pologroup/>



Universidade Federal do ABC

Horários das aulas

- Segundas-feiras 08-10 h; 19-21 h (S. 501) (Teórica)
- Quartas -feiras 08-12 h; 19-23h (Laboratório L408-3 – B. A)
- Quintas-feiras 10-12 h; 21-23 h (S. 501) (Teórica)
- Segundas-feiras 11-12 h; 18:30-19 h (Atendimento - S. 1014 – Bl. B)
- Quintas-feiras 20:30-21 h

Provas:

- P_1 : 26/02 – 08-10 h; 19-21 h
- P_2 : 18/03 - 08-10 h; 19-21 h
- P_3 : 18/04 - 10-12 h; 21-23 h
- P_{sub} : 22/04 - 08-10 h; 19-21 h



Universidade Federal do ABC

Cronograma

| | Segundas-feiras | | Quintas - Feiras | |
|--------|-----------------|-----------------------------|------------------|----------|
| Semana | Dia | Conteúdo | Dia | Conteúdo |
| 1 | 05/fev | Aula 01 | 08/fev | Aula 02 |
| 2 | 12/fev | Recesso - Carnaval | 15/fev | Aula 03 |
| 3 | 19/fev | Aula 04 | 22/fev | Aula 05 |
| 4 | 26/fev | P1 | 29/fev | Aula 06 |
| 5 | 04/mar | Aula 07 | 07/mar | Aula 08 |
| 6 | 11/mar | Aula 09 | 14/mar | Aula 10 |
| 7 | 18/mar | P2 | 21/mar | Aula 11 |
| 8 | 25/mar | Aula 12 | 28/mar | Aula 13 |
| 9 | 01/abr | Aula 14 | 04/abr | Aula 15 |
| 10 | 08/abr | Recesso - Feriado Municipal | 11/abr | Aula 16 |
| 11 | 15/abr | Aula 17 | 18/abr | P3 |
| 12 | 22/abr | Psub | 25/abr | |



Universidade Federal do ABC

Cronograma

| Aula | Conteúdo |
|------|--|
| 01 | Apresentação do curso, Introdução à Q. Coord, evolução histórica. |
| 02 | Representação, nomenclatura e isomeria de compostos de coordenação |
| 03 | Teoria de grupos, tabelas de caracter e aplicações |
| 04 | Estrutura eletrônica de íons metálicos. |
| 05 | Estrutura eletrônica de íons metálicos. |
| 06 | Teoria de ligação de valências e teoria do campo cristalino |
| 07 | Teoria do campo cristalino |
| 08 | Teoria do campo ligante e aplicações |
| 09 | Espectros eletrônicos |
| 10 | Teoria do orbital molecular |
| 11 | Termodinâmica de compostos de coordenação |
| 12 | Estrutura e reatividade de compostos de coordenação |
| 13 | Cinética e reatividade de compostos de coordenação Oh |
| 14 | Cinética de transferência eletrônica |
| 15 | Organometálicos, Catálise e Bioinorganica |
| 16 | Fotoquímica de compostos de coordenação |



Universidade Federal do ABC

Site



POLO GROUP

NHT4052-15 - Química de Coordenação

Orientações aos alunos

- Lista de ligantes
- Página no Facebook

Exercícios

- Lista de exercícios 1
- Lista de exercícios 2
- Lista de exercícios 3
- Lista de exercícios 4

Slides das aulas

- Aula 1
- Aula 2
- Aula 3
- Aula 4
- Aula 5
- Aula 6
- Aula 7
- Aula 8
- Aula 9
- Aula 10
- Aula 11
- Aula 12
- Aula 13
- Aula 14
- Aula 15
- Aula 16

Roteiros

- Experimento 1
- Experimento 2
- Experimento 3
- Experimento 4
- Experimento 5
- Experimento 6
- Introdução ao laboratório

Laboratório de Fotoquímica, Fotofísica e Conversão de Energia - PhoZCon - Av. dos Estados, 5001 - Bloco B - Andar 2 - L202.
Universidade Federal do ABC - Santo André - SP - Brasil

<http://pesquisa.ufabc.edu.br/pologroup>



Universidade Federal do ABC

Avaliação

- Baseada em conceitos!

| | | Conceito Teoria | | | | |
|----------------------|---|-----------------|---|---|---|---|
| | | A | B | C | D | F |
| Conceito Laboratório | A | A | B | B | C | F |
| | B | A | B | C | D | F |
| | C | B | B | C | D | F |
| | D | C | C | D | D | F |
| | F | F | F | F | F | F |



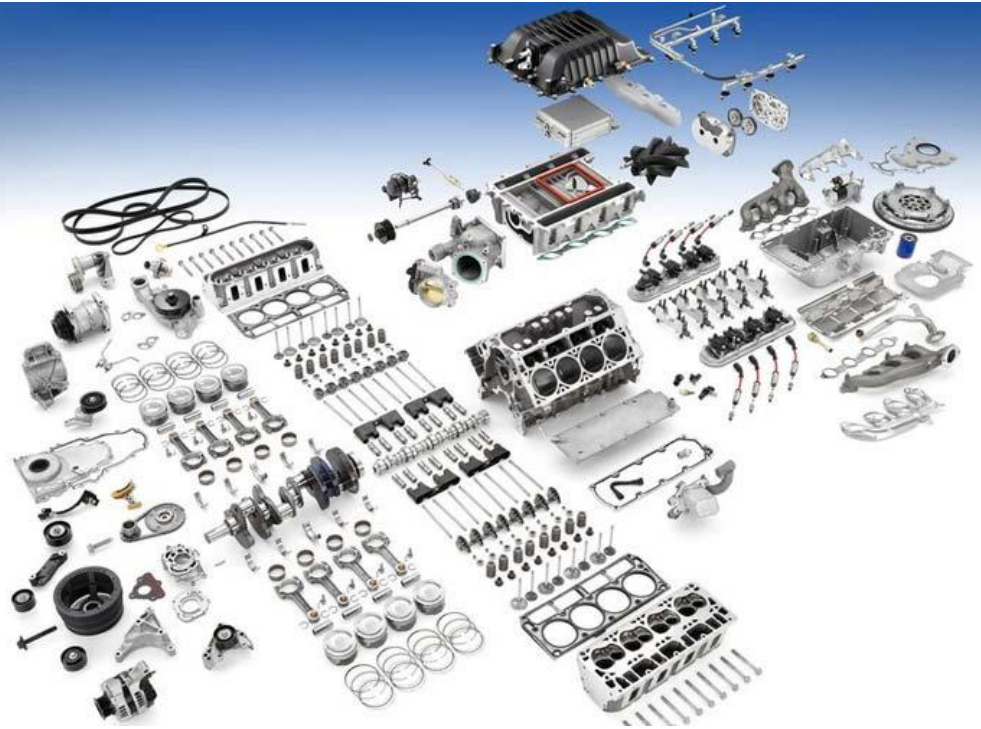
Universidade Federal do ABC

Bibliografia recomendada

- **HOUSECROFT**, Catherine E; **SHARPE**, Alan G. **Inorganic chemistry**. 3 ed. Harlow: Prentice Hall, c2008. xxxvii, 1098 p.
- **DOUGLAS**, Bodie; **MCDANIEL**, Darl; **ALEXANDER**, John. **Concepts and models of inorganic chemistry**. 3.ed. New York: John Wiley, 1993. 928 p.
- **HUHEEY**, James E.; **KEITER**, Ellen A.; **KEITER**, Richard L.. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. Hinsdale, IL:: HarperCollins College, 1993. xvii, 964, A-88 p.
- **COTTON**, F. Albert. **Advanced inorganic chemistry**. 6th ed. New York: Wiley, c1999. xv, 1355 p.
- **COTTON**, F. Albert. **Chemical applications of group theory**. 3rd ed.. New York: Wiley, c1990. xiv, 461 p.



Universidade Federal do ABC





Universidade Federal do ABC

Introdução à química de coordenação

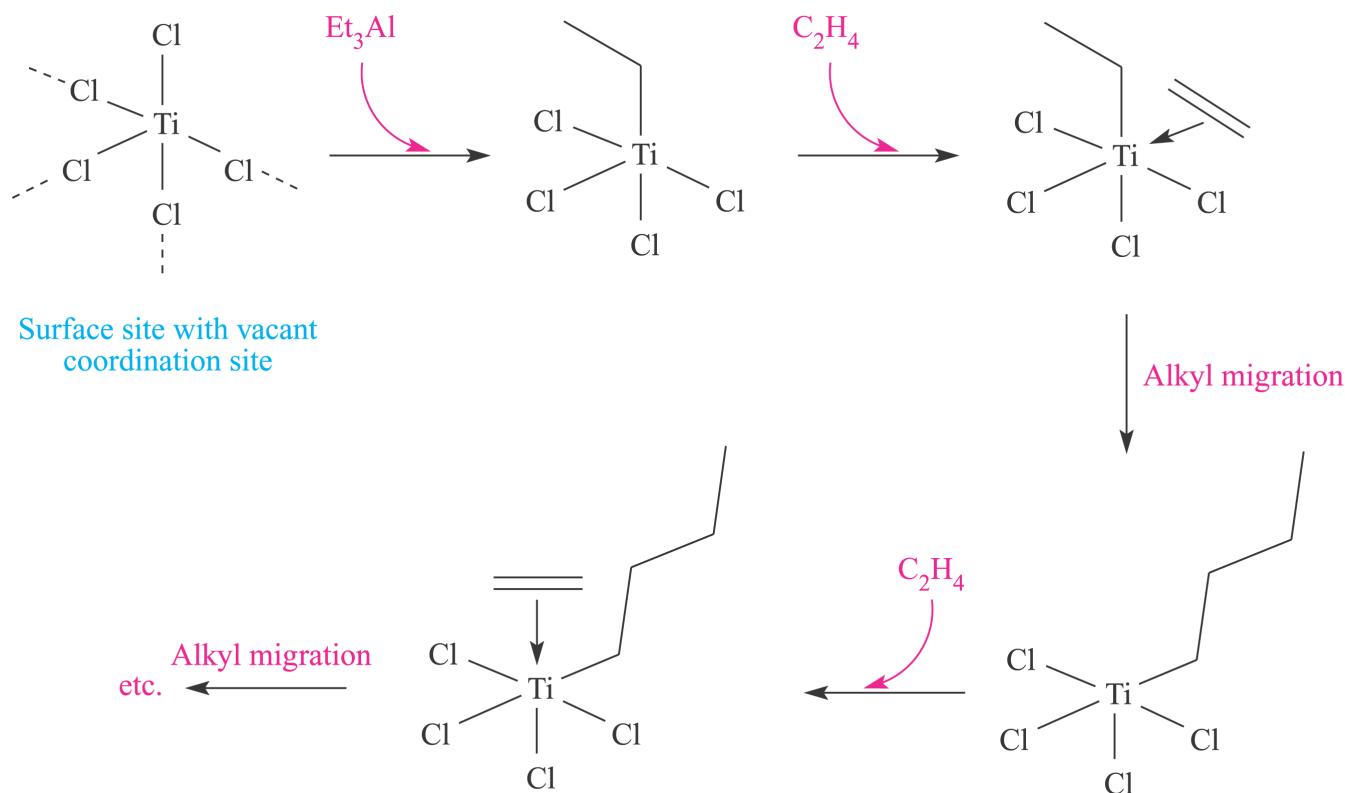
Importância dos compostos de coordenação



Universidade Federal do ABC

Importância dos compostos de coordenação

- Catálise



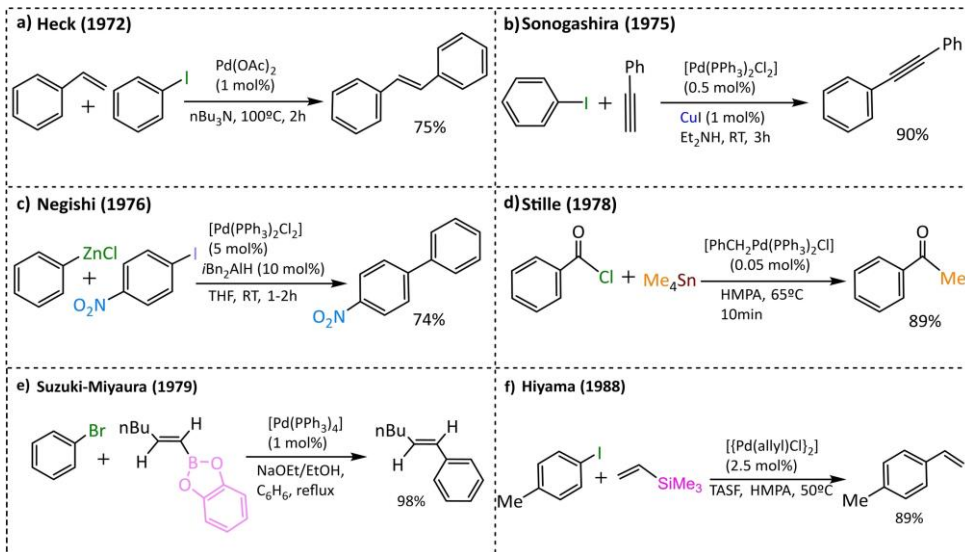
Ziegler-Natta – Premio Nobel 1963



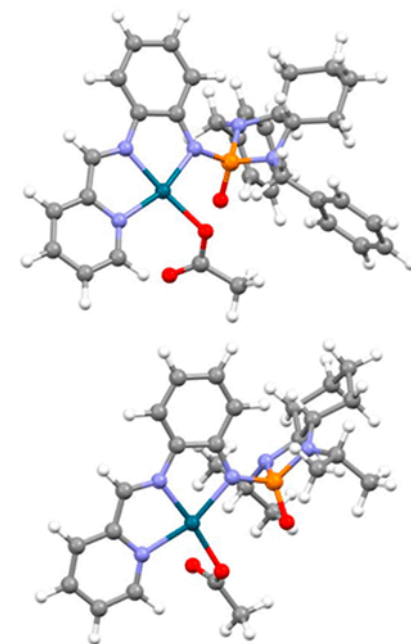
Universidade Federal do ABC

Importância dos compostos de coordenação

- Catálise



Cross-coupling reactions



The Nobel Prize in Chemistry 2010 was awarded jointly to Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi and Akira Suzuki "for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis"

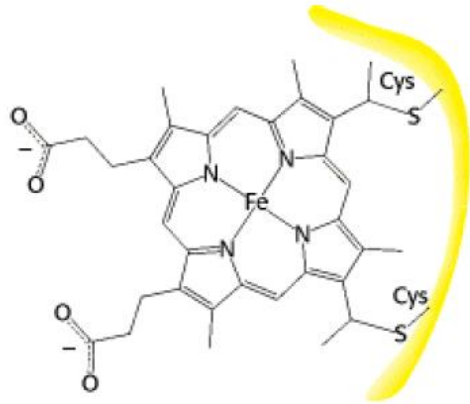


Universidade Federal do ABC

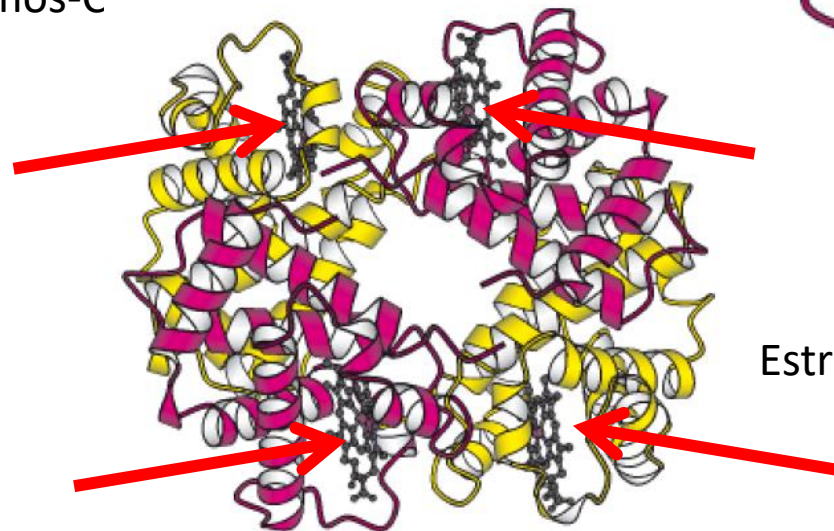
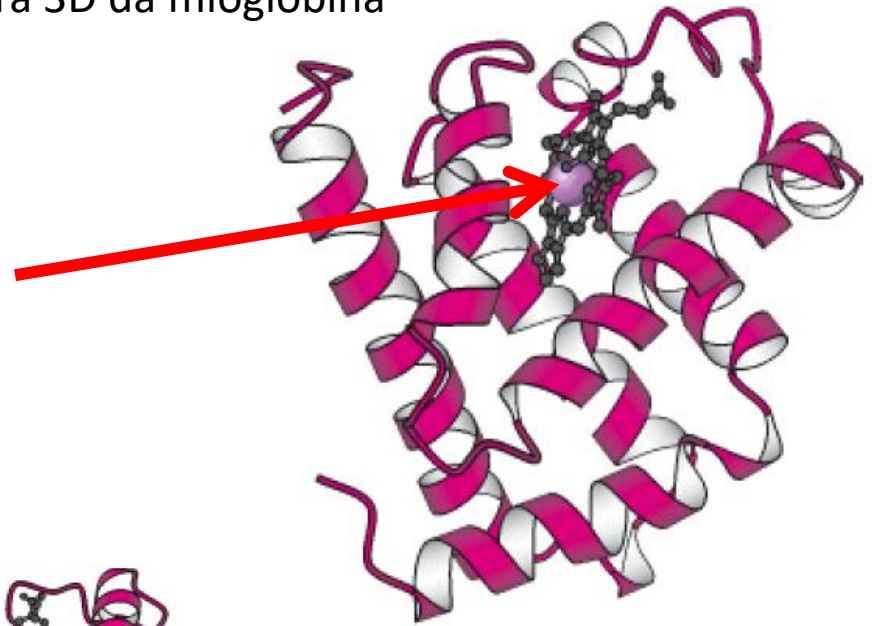
Importância dos compostos de coordenação

- Bioquímica

Estrutura 3D da mioglobina



Grupo heme de citocromos-C

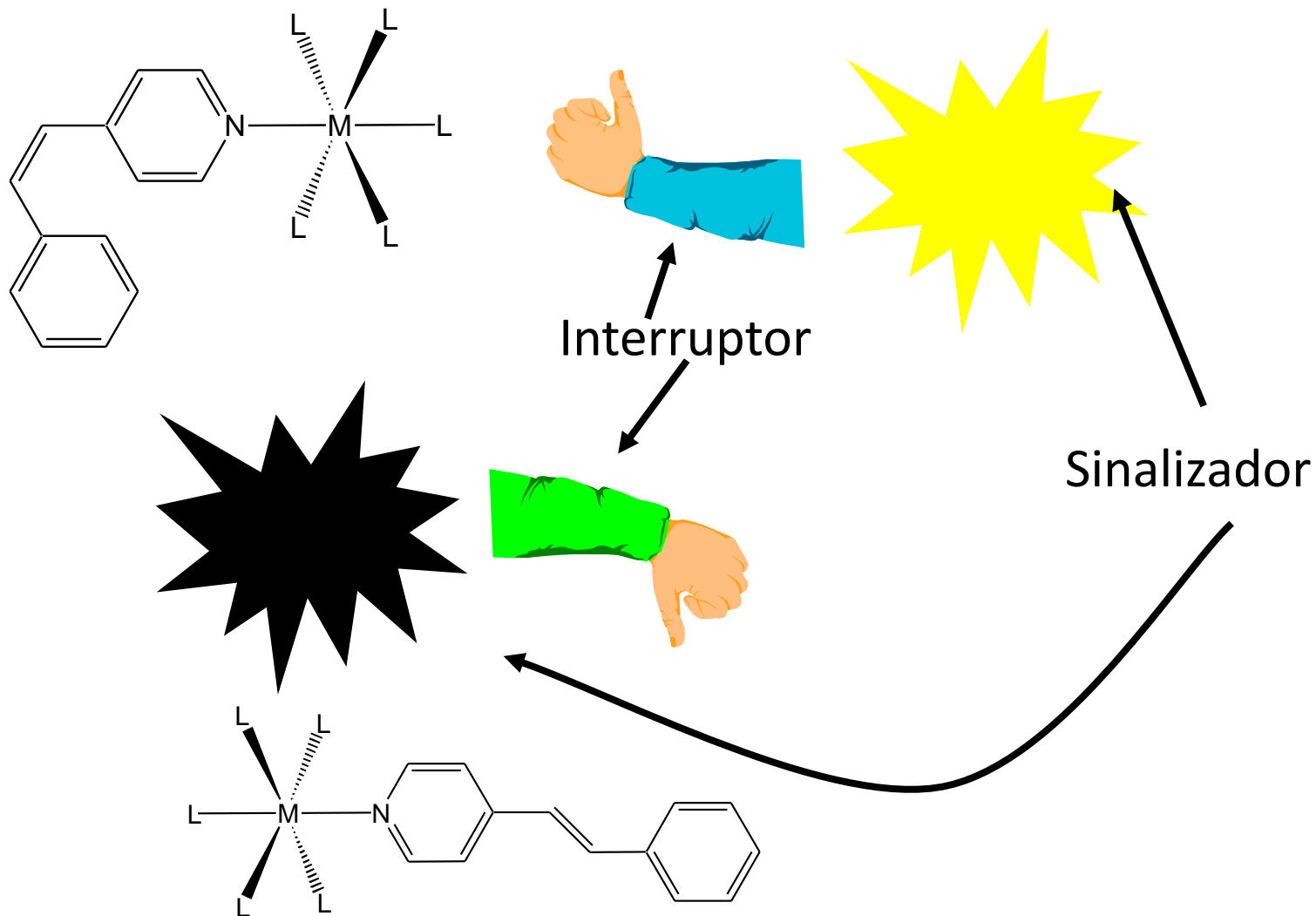


Estrutura 3D da hemoglobina



Universidade Federal do ABC

Importância dos compostos de coordenação



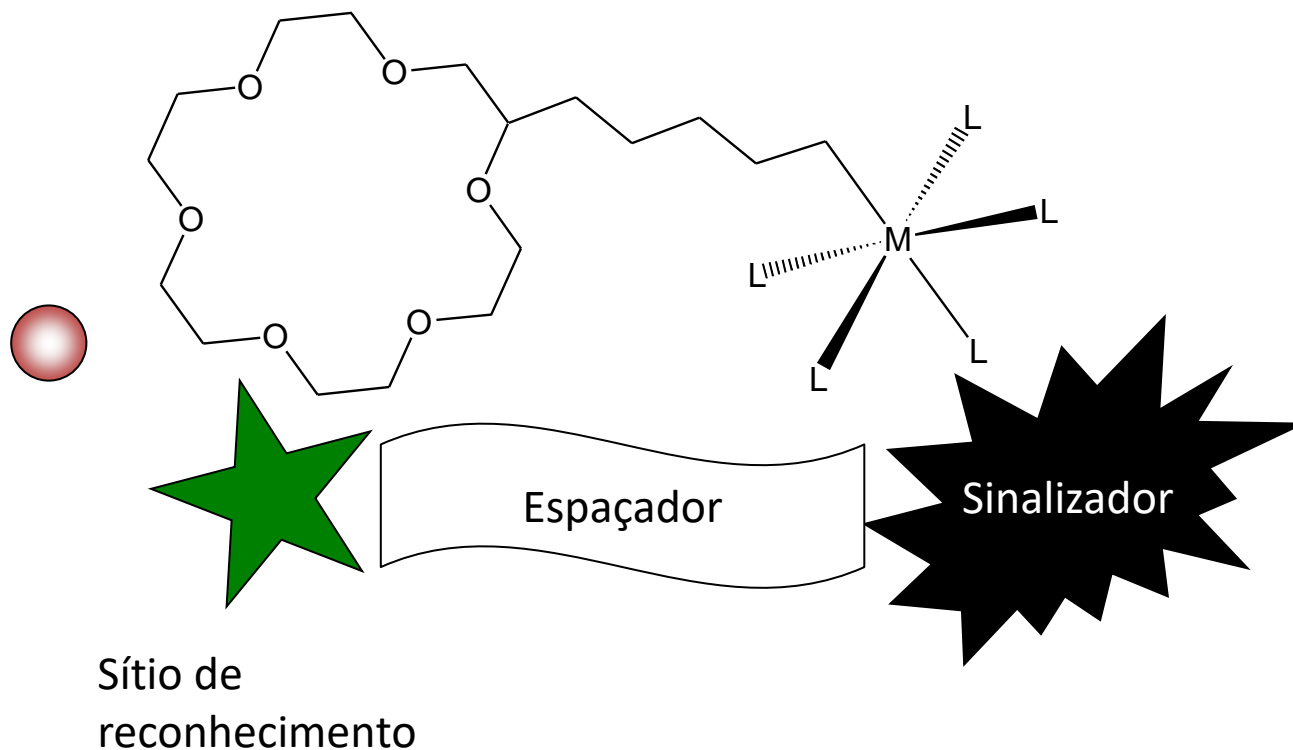


Universidade Federal do ABC

Importância dos compostos de coordenação

Fotossensores de íons

- Constituído por 3 unidades básicas



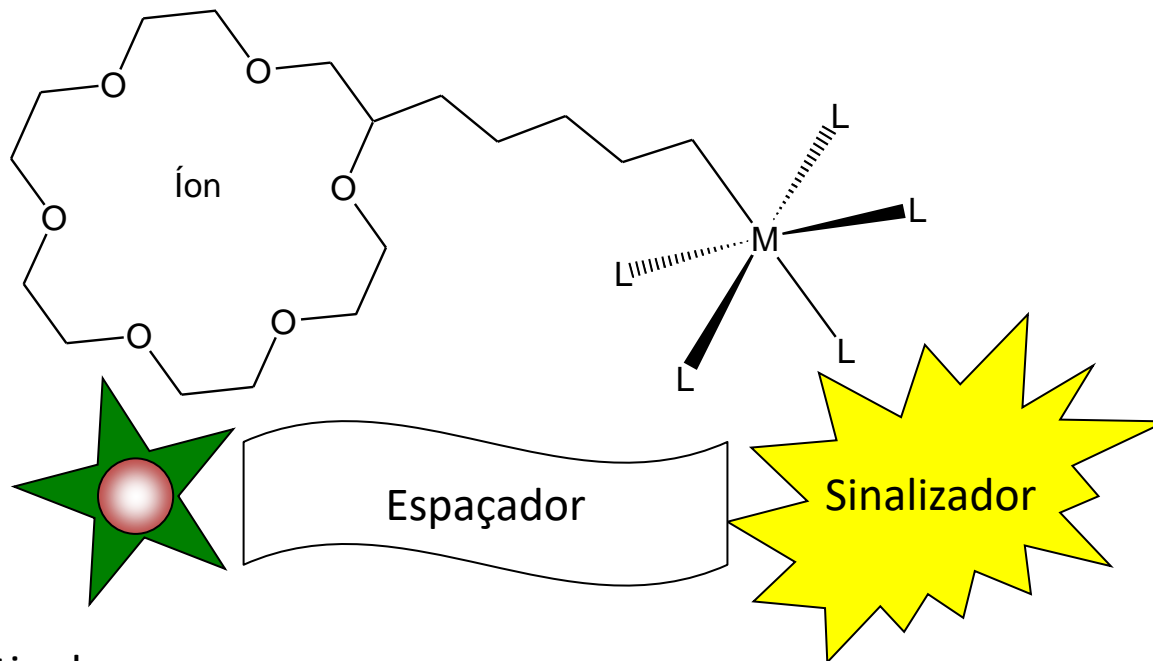


Universidade Federal do ABC

Importância dos compostos de coordenação

Fotossensores de íons

- Constituído por 3 unidades básicas



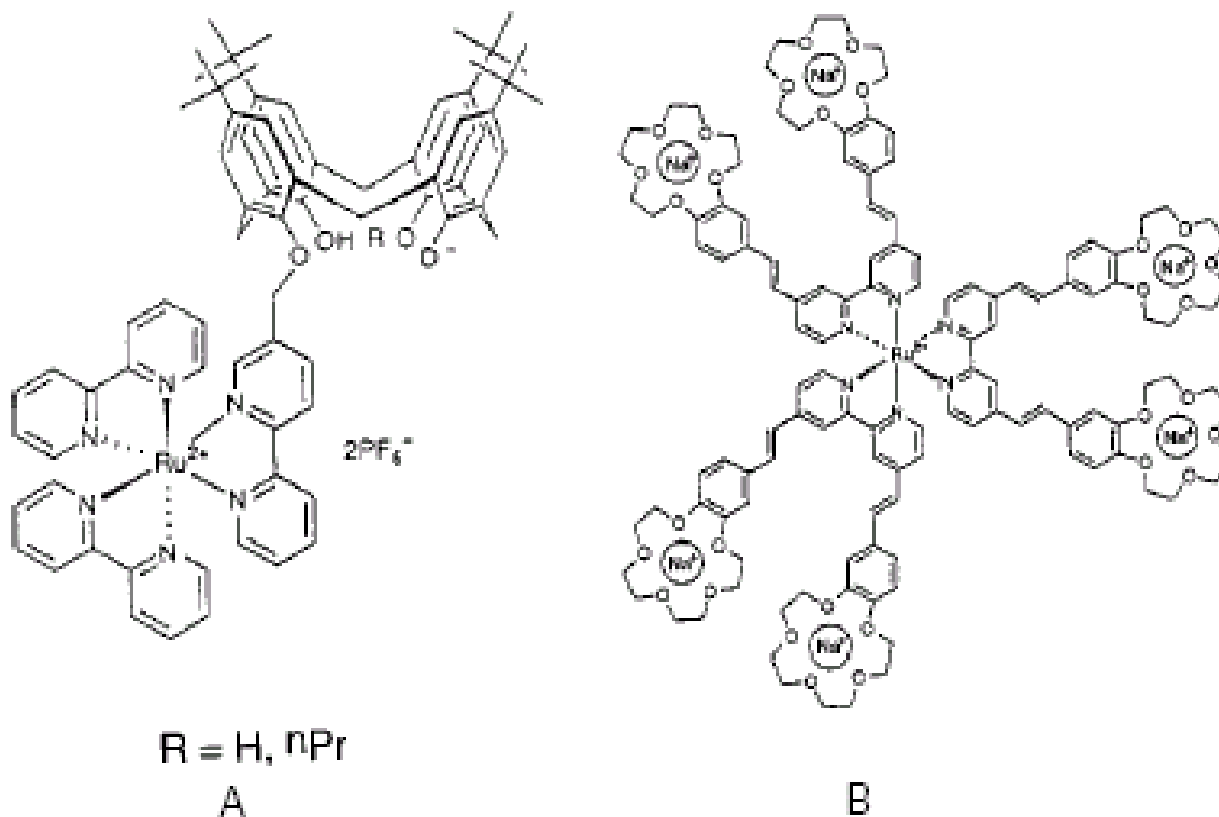
Sítio de reconhecimento



Universidade Federal do ABC

Importância dos compostos de coordenação

Fotossensores de íons



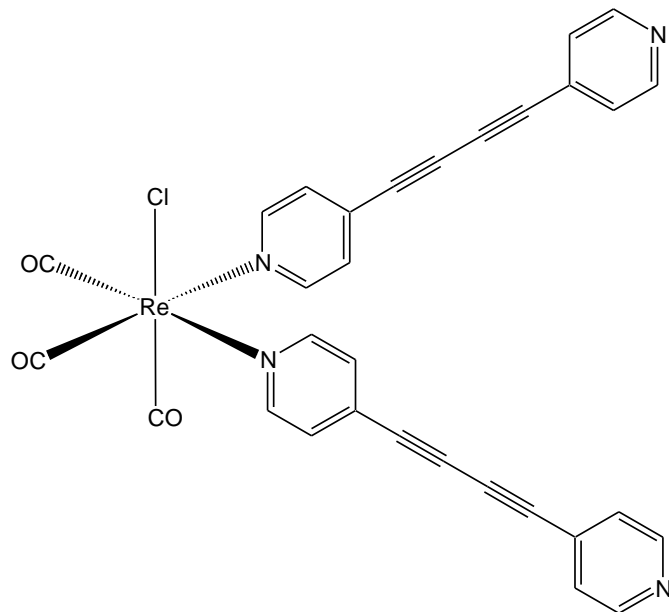
Exemplos de fotossensores com compostos de coordenação. A. sensor de pH com calixareno, B. sensor de metais alcalinos com éter coroa.



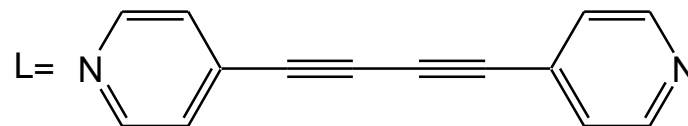
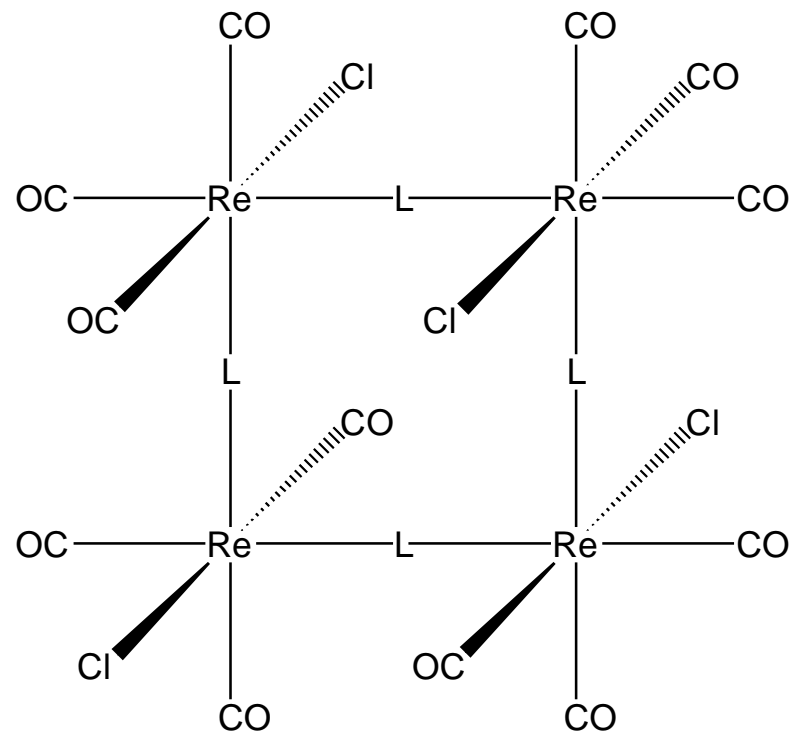
Universidade Federal do ABC

Importância dos compostos de coordenação

Outros fotossensores



Canto



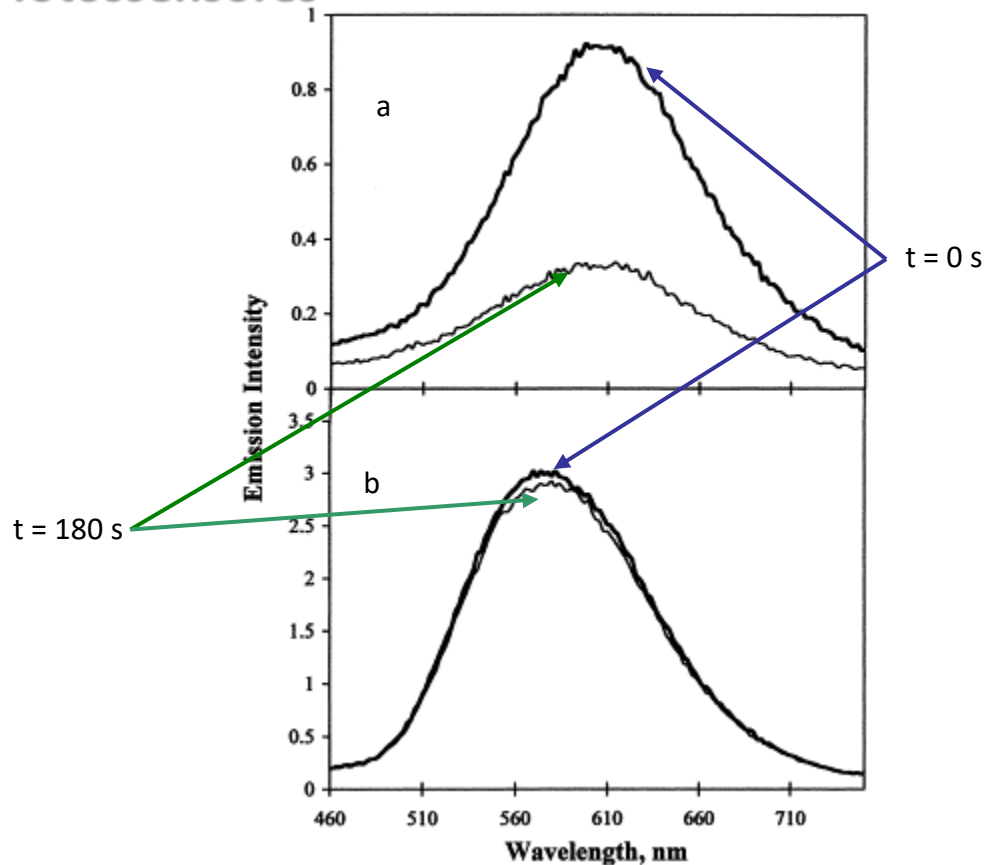
Quadrado



Universidade Federal do ABC

Importância dos compostos de coordenação

Outros fotossensores

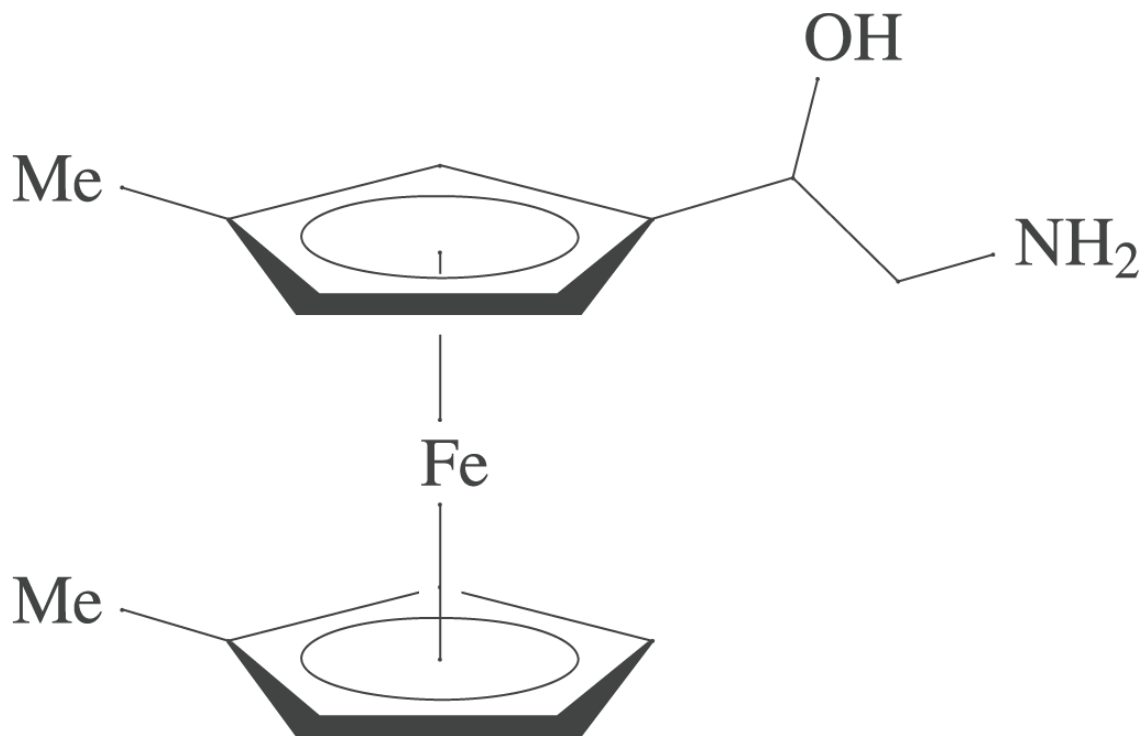


Resposta luminescente de filmes do “quadrado” (a) e do “canto” (b) antes e depois da exposição ao vapor de 2,3-dinitrotolueno por 180 s



Universidade Federal do ABC

Importância dos compostos de coordenação



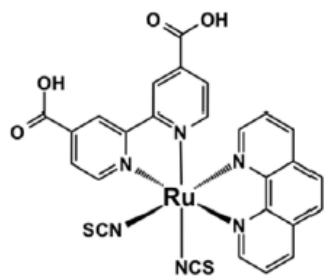
Usado em sistemas para medir glicose do sangue



Universidade Federal do ABC

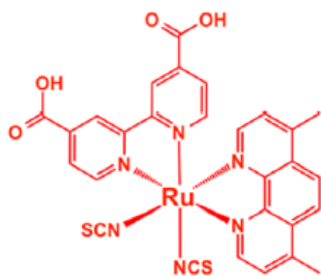
Importância dos compostos de coordenação

- Conversão de energia



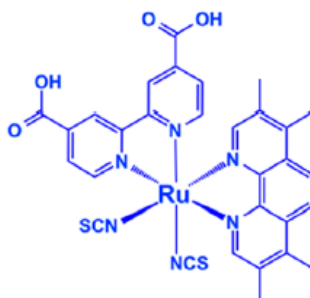
cis-[Ru(phen)(dcb)(NCS)₂]

Ru(phen)



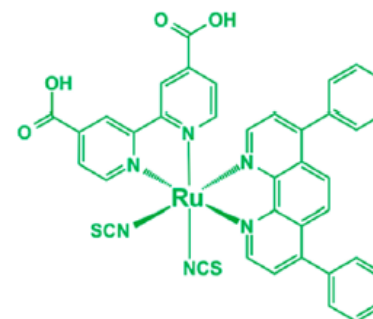
cis-[Ru(Me₂-phen)(dcb)(NCS)₂]

Ru(Me₂-phen)



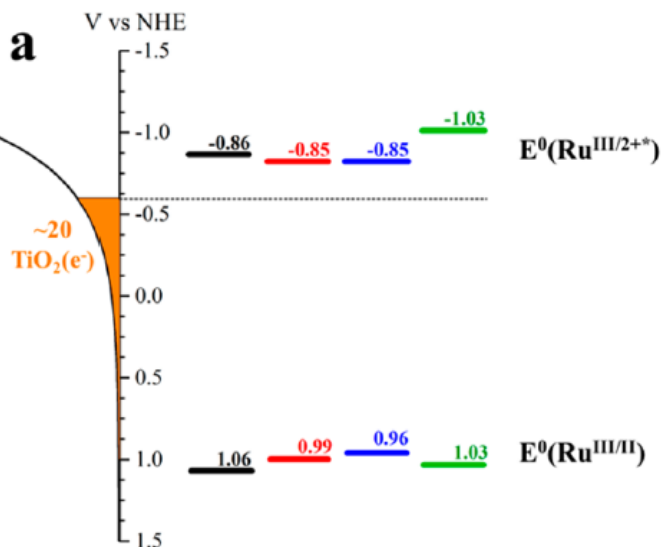
cis-[Ru(Me₄-phen)(dcb)(NCS)₂]

Ru(Me₄-phen)



cis-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)(NCS)₂]

Ru(Ph₂-phen)

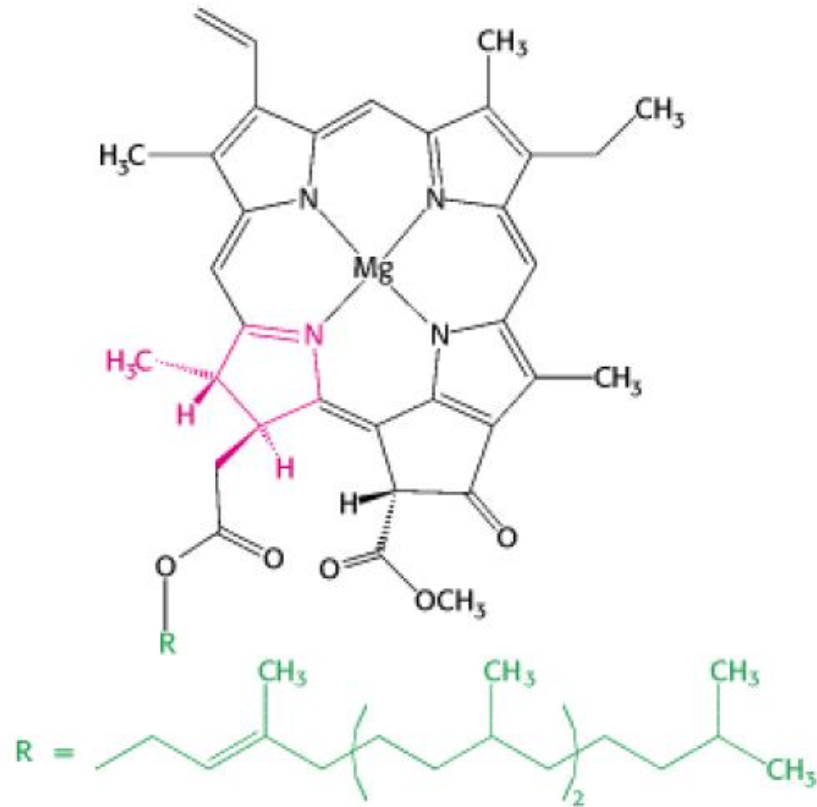




Universidade Federal do ABC

Importância dos compostos de coordenação

- Conversão de energia $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{luz} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$



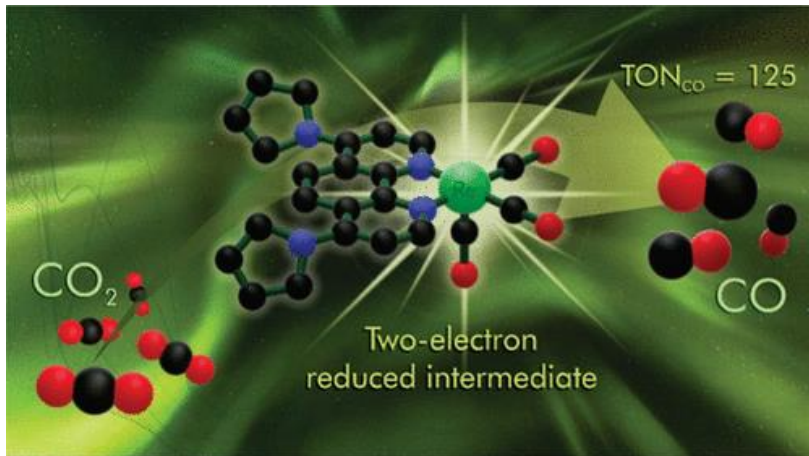
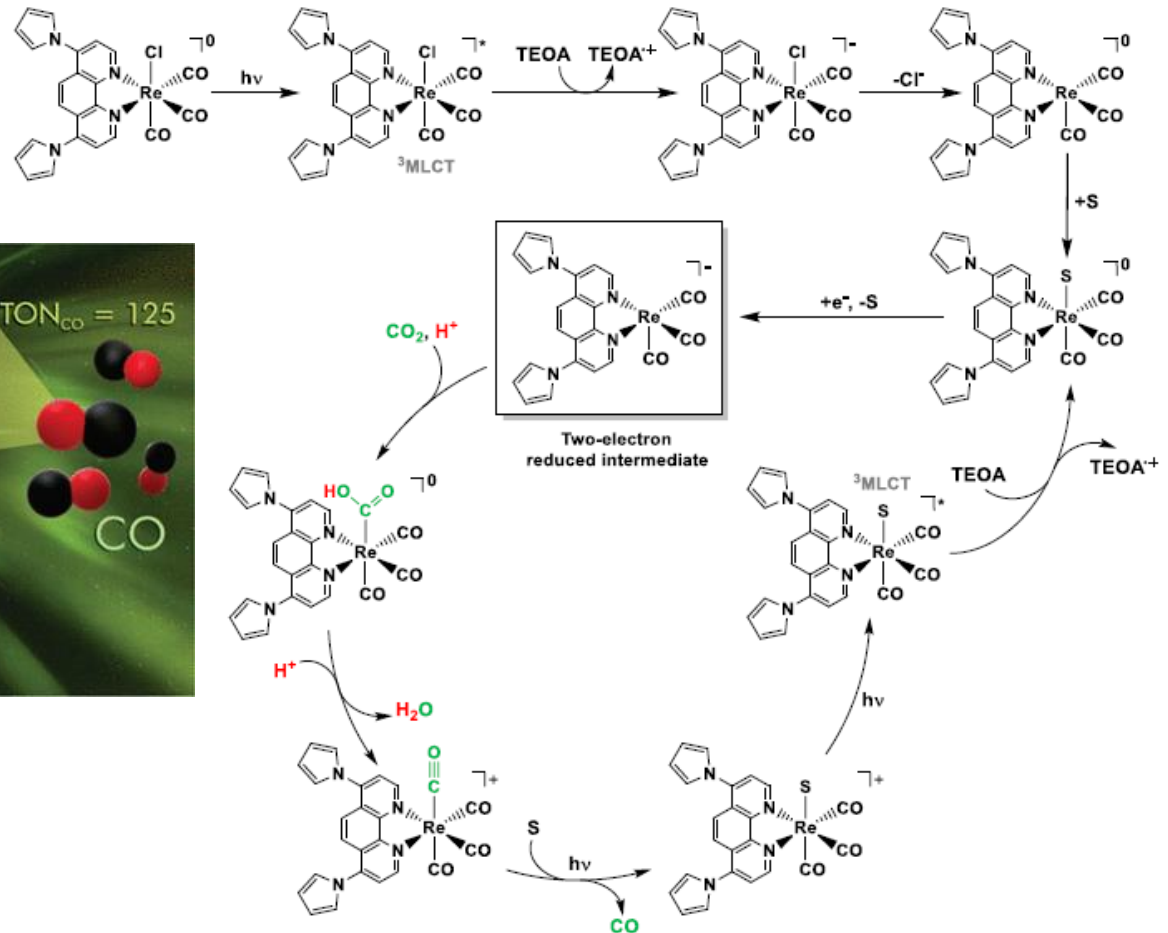
Clorofila a



Universidade Federal do ABC

Importância dos compostos de coordenação

- Conversão de energia





Universidade Federal do ABC



História dos compostos de coordenação



Universidade Federal do ABC

Alguns complexos

- Alizarina (Herodotus - 450 A.C.)
- Andreas Libavius (1540?-1616)
 - Nota que *aqua calcis* ($\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{sat}}$) contendo *sal ammoniac* (NH_4Cl) fica **azul** em contato com latão.
- Azul da prússia (Diesbach – 1704)
- Tassaert (final sec. XVIII)
 - Observa que a adição de excesso de amônia à solução de cloreto, ou nitrato, de cobalto de resulta em uma solução **marrom**.
- **Substâncias Complexas**

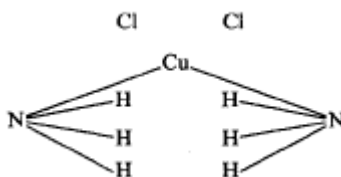




Universidade Federal do ABC

Primeiras teorias

- Thomas Graham (1805-1869)
 - Teoria do amônio (primeira teoria para metal – aminas)



- Só vale para o caso que o número do amônias é igual à valência do metal
- Berzelius (1841)
 - Propõe a existência da amônia e um conjugado (metal).
 - Permite que exista mais ligantes amônia que a valência do metal.



- Claus (1854)
 - Compara compostos amin-platino com óxidos metálicos
 - Considera a amônia coordenada “passiva” e o NH_4^+ “ativo”, o que permite a substituição por outras bases.
- Em 1856 postula:
 1. Se alguns equivalentes de NH_3 (2-6) combinam com um equivalente de certos cloretos metálicos, substâncias neutras são formadas e a característica básica da amônia é destruída. A amônia não é mais detectada pelos métodos usuais nem eliminada por dupla decomposição.
 2. Se o cloro é substituído pelo oxigênio, bases fortes são obtidas e a capacidade de saturação é sempre determinada pela quantidade de oxigênio equivalente, mas não pela quantidade de NH_3 .
 3. O número de amônia equivalente não é randômico, evidente por diversos fatos. É determinado pelo número de equivalentes de H_2O contido nos hidratos dos óxidos metálicos que podem entrar nestes compostos junto com a amônia.



Universidade Federal do ABC

Primeiras teorias

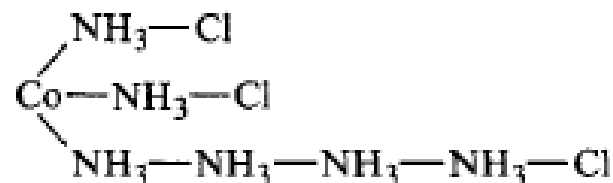
- Postulados de Claus:
 - Weltzien ataca o primeiro postulado
 - Schiff ataca o primeiro e o segundo postulado
 - Teoria perde força



Universidade Federal do ABC

Teoria das cadeias

- Blonstrand & Jørgensen
 1. Assume que as moléculas de amônia podem se ligar como cadeias $\text{-NH}_3\text{-}$, tal como $\text{-CH}_2\text{-}$.
 2. O número de amônias associadas com o metal depende do metal e da sua valência.
 3. Halogênios que não precipitam imediatamente após a adição de $\text{AgNO}_{3(\text{sol})}$ são chamados “próximos” e considera-se como ligado ao átomo metálico. Os que precipitam imediatamente são denominados distantes e considerou-se ligados à cadeia NH_3 .

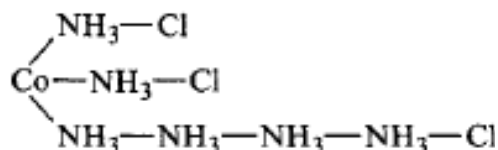




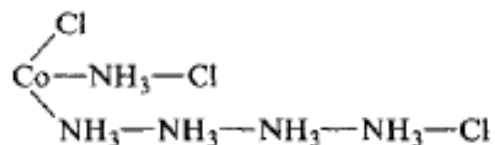
Universidade Federal do ABC

Teoria das cadeias

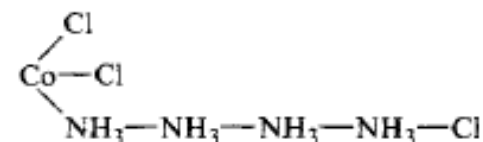
- Essa teoria é utilizada para explicar a estrutura de diversos “complexos”
- Jørgensen prepara uma série de complexos.



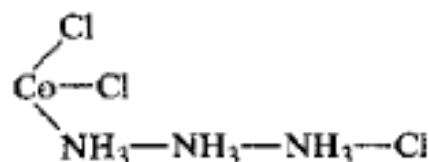
Lúteo (amarelo)
 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$



Purpúreo (purpura)
 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$



Praseo (verde)
 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$

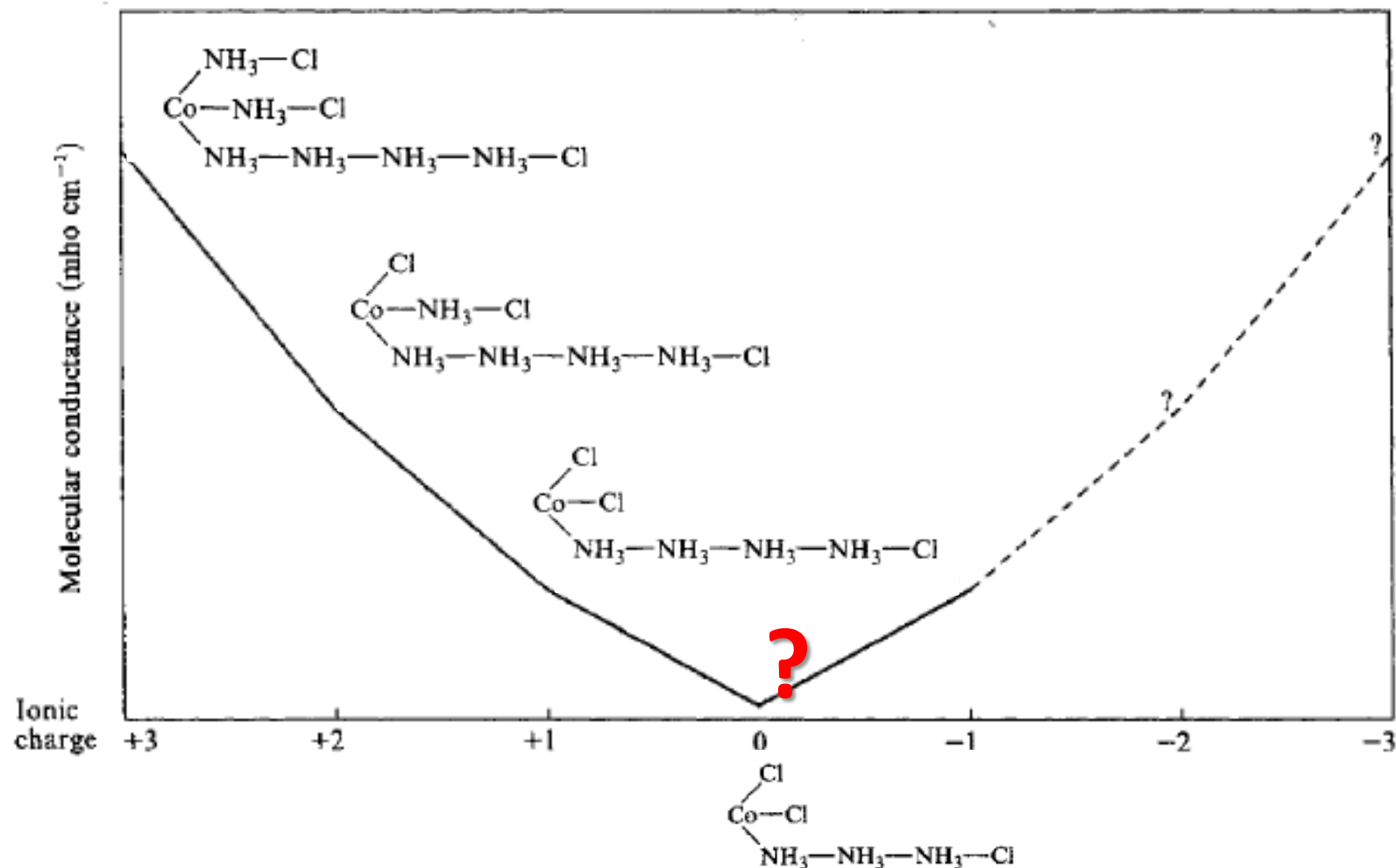


Violeto (violeta)
 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$



Universidade Federal do ABC

Teoria das cadeias



Condutância de alguns compostos de cobalto (III)



Universidade Federal do ABC

Alfred Werner (1866-1919)

- Formação em química orgânica.
- Visão diferente sobre o problema existente
 - Introduz a visão espacial aos compostos de coordenação
- Propõe uma nova teoria!



Universidade Federal do ABC

Teoria da coordenação

- Rompe as convenções de valência e estrutura
 - Propõe a existência de valências primárias (estado de oxidação) e secundárias (número de coordenação)
 - Coloca o metal como átomo central do composto

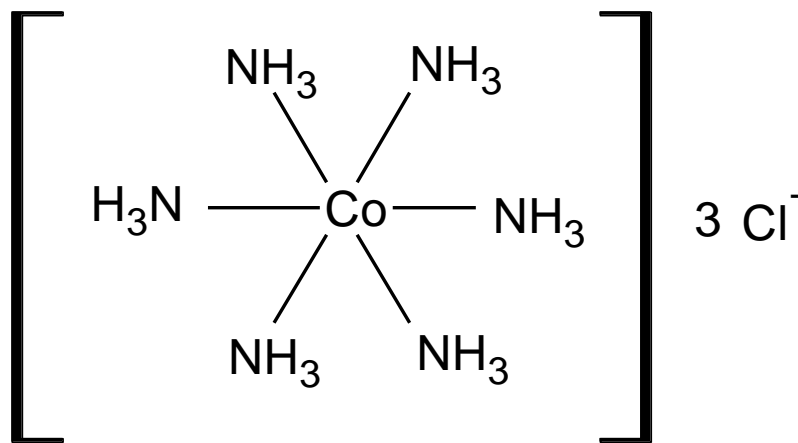




Table 1 A Comparison of Blomstrand–Jørgensen's Chain Theory with Werner's Coordination Theory^a

| Class of compound | BLOMSTRAND–JØRGENSEN | | WERNER | |
|--|---|-------------|--|-------------|
| | Formula | No. of ions | Formula | No. of ions |
| Hexaammines MA ₆ | $\begin{array}{l} \text{NH}_3\text{---NO}_2 \\ \text{Co} \text{---} \text{NH}_3\text{---NO}_2 \\ \text{NH}_3\text{---NH}_3\text{---NH}_3\text{---NH}_3\text{---NO}_2 \end{array}$ | 4 | [Co(NH ₃) ₆](NO ₂) ₃ | 4 |
| | ↓ -NH ₃ | | ↓ -NH ₃ | |
| Pentaammines MA ₅ B | $\begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Co} \text{---} \text{NH}_3\text{---NO}_2 \\ \text{NH}_3\text{---NH}_3\text{---NH}_3\text{---NH}_3\text{---NO}_2 \end{array}$ | 3 | [CoNO ₂ (NH ₃) ₅](NO ₂) ₂ | 3 |
| | ↓ -NH ₃ | | ↓ -NH ₃ | |
| Tetraammines MA ₄ B ₂ | $\begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Co} \text{---} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3\text{---NH}_3\text{---NH}_3\text{---NH}_3\text{---NO}_2 \end{array}$ | 2 | [Co(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₄](NO ₂) | 2 |
| | ↓ -NH ₃ | | ↓ -NH ₃ | |
| Triammines MA ₃ B ₃ | $\begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Co} \text{---} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3\text{---NH}_3\text{---NH}_3\text{---NO}_2 \end{array}$ | 2 | [Co(NO ₂) ₃ (NH ₃) ₃] | 0 |
| | | | ↓ -NH ₃ | |
| Diammines MA ₂ B ₄ | Unaccountable | – | K[Co(NO ₂) ₄ (NH ₃) ₂] | 2 |
| | | | ↓ -NH ₃ | |
| Monoammines MAB ₅ | Unaccountable | – | Unknown for cobalt | (3) |
| | | | ↓ -NH ₃ | |
| Double salts, MB ₆ | Unaccountable | – | K ₃ [Co(NO ₂) ₆] | 4 |



Universidade Federal do ABC

Werner e teoria da coordenação

- Explica todo o fenômeno que a teoria de Jørgensen não contemplava.
- Werner recebe o Prêmio Nobel pelas suas contribuições no campo (1913).
 - *"in recognition of his work on the linkage of atoms in molecules by which he has thrown new light on earlier investigations and opened up new fields of research especially in inorganic chemistry"*



1866-1919



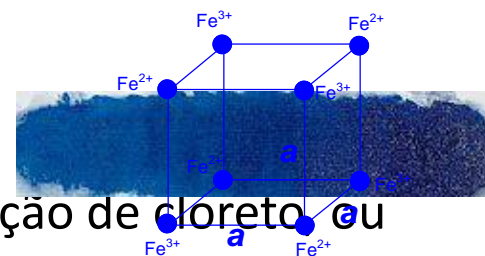
Universidade Federal do ABC

Alguns complexos

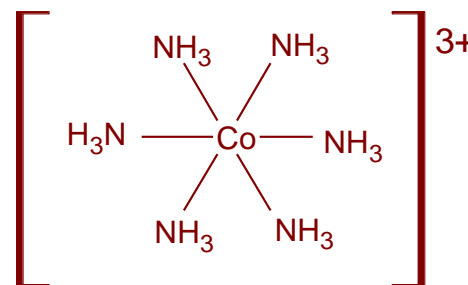
- Alizarina (Herodotus - 450 A.C.)
- Andreas Libavius (1540?-1616)
 - Nota que *aqua calcis* ($\text{Ca(OH)}_{2\text{sat}}$) contendo *sal ammoniac* (NH_4Cl) fica **azul** em contato com latão.



- Azul da prússia (Diesbach – 1704)
- Tassaert (final sec. XVIII)
 - Observa que a adição de excesso de amônia à solução de cloreto ou nitrato, de cobalto de resulta em uma solução **marrom**.



• Substâncias Complexas





Universidade Federal do ABC

Tópicos para próximas três aulas

- Representação, nomenclatura e isomeria de compostos de coordenação
- Simetria, Teoria de grupos, tabelas de caracteres e suas aplicações
- Estrutura eletrônica de íons metálicos.