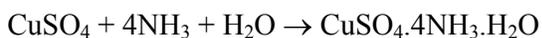
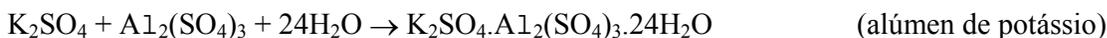
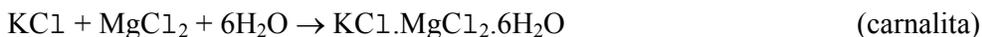


QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

SAIS DUPLOS E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Formam-se compostos de adição quando se juntam quantidades estequiométricas de dois ou mais compostos estáveis. Temos como exemplos:



Estes compostos pertencem a um dos dois tipos:

- Aqueles que em solução perdem sua identidade;
- Aqueles que em solução conservam sua identidade.

Uma solução aquosa de carnalita apresenta as propriedades dos íons K^+ , Mg^{2+} e Cl^- . Analogamente, o alúmen de potássio em solução aquosa mostra as propriedades do K^+ , Al^{3+} e SO_4^{2-} . Estes compostos são chamados de *sais duplos*, ou *adutos*, e só existem no estado sólido.

Os outros dois exemplos de compostos de adição comportam-se de maneira bem diversa dos adutos. Quando dissolvidos, não formam os íons Cu^{2+} , ou Fe^{2+} e CN^- , mas formam íons muito mais complicados estruturalmente, o íons *tetraamincobre(II)*, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, e o íons *hexacianoferrato(II)*, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Estes íons são íons complexos e existem como espécie única e própria. Os íons complexos são representados, comumente, entre colchetes (ver apostila de nomenclatura dos compostos de coordenação). Os compostos de adição destes tipo são chamados de *Compostos de Coordenação*, *Complexos Metálicos* ou simplesmente de *Complexos*.

A espécie central pode ser um íon ou um átomo, geralmente de um metal e os ligantes podem ser íons ou moléculas neutras.

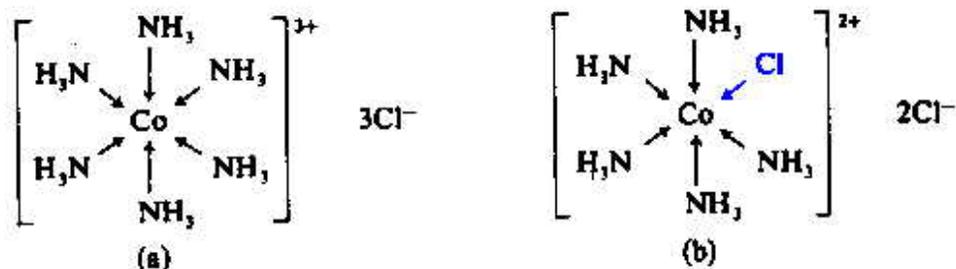
TEORIA DE ALFRED WERNER (1893 – Universidade de Zurique)

A primeira explicação formulada para as ligações existentes nos compostos de coordenação foi a teoria de coordenação de Werner. Esta teoria foi desenvolvida antes do estabelecimento da teoria eletrônica de valência.

Postulados:

- 1) A maior parte dos elementos possuem dois tipos de valência:
 - a) Valência primária (número de oxidação);
 - b) Valência secundária (número de coordenação);
- 1) Todo elemento tende a satisfazer tanto suas valências primárias quanto as valências secundárias;
- 2) A valência secundária apresenta direções fixas no espaço.

Werner deduziu que no $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ os três cloros atuam como tendo valências primárias e as seis moléculas de amônia com valência secundária. Em termos atuais, os três cloros são iônicos, ou seja, íons cloretos, por isso precipitam como AgCl ; os seis ligantes NH_3 formam ligações coordenadas com o íon Co^{3+} , originando o íon complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



Werner verificou que o $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ poderia ser obtido do $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ por perda de uma molécula de amônia, com a simultânea transformação de um cloro de valência primária para um cloro de valência secundária. Assim somente dois Cl^- são iônicos e podem precipitar com o AgNO_3 na forma de AgCl , portanto, cinco moléculas de amônia e um íon cloreto formam valências secundárias (ligações coordenadas) a um íon Co^{3+} , formando o íon complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Analogamente, no $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, um íon cloreto forma uma valência primária, ao passo que dois íons cloretos e quatro moléculas de amônia formam as ligações coordenadas com o íon Co^{3+} , formando o íon complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

NÚMERO ATÔMICO EFETIVO

A teoria de Werner diz que as ligações coordenadas são formadas entre os ligantes e o íon metálico central do complexo, isto é, o ligante doa um par de elétrons ao íon metálico. Compostos de coordenação podem ser formados facilmente com os metais de transição, pois estes possuem orbitais *d* disponíveis que podem acomodar os pares de elétrons doados pelos ligantes. O número de ligações coordenadas formadas depende, sobretudo, do número de orbitais vazios de energia adequada. A regra do *número atômico efetivo (NAE)* diz que quando se forma um complexo, há adição de ligantes até que o número de elétrons do átomo metálico central mais o número de elétrons cedidos pelos ligantes seja igual ao número de elétrons do gás nobre seguinte. Exemplo: $K_4[Fe(CN)_6]$, hexacianoferrato(II) de potássio: Um átomo de ferro possui 26 elétrons, de modo que o íon central Fe^{2+} possui 24 elétrons, o gás nobre seguinte, ao ferro, é o criptônio, com 36 elétrons; a adição de seis pares de elétrons dos seis ligantes CN^- eleva o número atômico efetivo do Fe^{2+} , no complexo $[Fe(CN)_6]^{4-}$, a $24 + (6 \times 2) = 36$.

Número Atômico Efetivo de Alguns Metais em Complexos

Átomo	Z	Complexo	Nº de Elétrons perdidos na formação do íon	Nº de Elétrons ganhos na Coordenação	NAE	Gás Nobre
Fe	26	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	2	12	36	Kr
Co	27	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	3	12	36	Kr
Ni	28	$[Ni(CO)_4]$	0	8	36	Kr
Cu	29	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	1	8	36	Kr
Pd	46	$[Pd(NH_3)_6]^{4-}$	4	12	54	Xe
Pt	78	$[PtCl_6]^{2-}$	4	12	86	Rn
Cr	24	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	3	12	33	
Fe	26	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	3	12	35	
Ni	28	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	2	12	38	
Pd	46	$[PdCl_4]^{2-}$	2	8	52	
Pt	78	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	2	8	84	

Embora a regra do NAE possa prever corretamente o número de ligantes de um grande número de complexos, há um número considerável de exceções, nas quais o NAE não é o número de elétrons de um gás nobre. A tendência em adquirir a configuração do gás nobre é um fator importante, mas não uma condição necessária para a formação de um complexo, pois é necessária também a formação de uma estrutura simétrica qualquer que seja o número de elétrons envolvidos.

CONDUTIVIDADE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

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 complexo 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 uma 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 Miolati¹, com o objetivo de desvendar a estrutura de vários complexos contendo aminas.

<i>Fórmula Empírica</i>	<i>Condutividade (C = 0,001 mol L⁻¹)</i>	<i>Formulação de Werner</i>
Não-Eletrólitos		
PtCl ₄ .2NH ₃	3,52	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄] (<i>trans</i>)
PtCl ₄ .2NH ₃	6,99	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄] (<i>cis</i>)
Eletrólitos 1:1		
NaCl	123,7	-----
PtCl ₄ .3NH ₃	96,8	[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃]Cl
PtCl ₄ .NH ₃ .KCl	106,8	K[Pt(NH ₃)Cl ₅]
Eletrólitos 1:2 ou 2:1		
CaCl ₂	260,8	-----
CoCl ₃ .5NH ₃	261,3	[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂
CoBr ₃ .5NH ₃	257,6	[Co(NH ₃) ₅ Br]Br ₂
CrCl ₃ .5NH ₃	260,2	[Cr(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂
CrBr ₃ .5NH ₃	280,1	[Cr(NH ₃) ₅ Br]Br ₂
PtCl ₄ .4NH ₃	228,9	[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl ₂
PtCl ₄ .2KCl	256,8	K ₂ [PtCl ₆]

¹ WERNER, A. & MIOLATI, A.; Z. Phys. Chem. (Leipzig), **12**, 35-55 (1893) e WERNER, A. & MIOLATI, A.; Z. Phys. Chem. (Leipzig), **14**, 506-521 (1894).

<i>Fórmula Empírica</i>	<i>Condutividade (C = 0,001 mol L⁻¹)</i>	<i>Formulação de Werner</i>
Eletrólitos 1:3 ou 3:1		
LaCl ₃	393,5	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃
CoCl ₃ .6NH ₃	431,6	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃
CoBr ₃ .6NH ₃	426,9	[Cr(NH ₃) ₆]Br ₃
CrCl ₃ .6NH ₃	441,7	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃
PtCl ₄ .5NH ₃	404,0	[Pt(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₃
Eletrólitos 1:4		
PtCl ₄ .6NH ₃	522,9	[Pt(NH ₃) ₆]Cl ₄

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 por motivos de sofrer hidrólise ou as dificuldades em solubilizar os complexos. Por estes motivos passou-se a utilizar os solventes não aquosos, os quais apresentam melhores resultados que a água.

GEARY² selecionou e discutiu os principais solventes, os valores limites de toxicidade tolerados e os aspectos negativos que os tornam menos usuais para tais medidas.

Vários estudos foram realizados com o objetivo de analisar a capacidade coordenante dos solventes orgânicos, em relação ao íon metálico, complexados ou não, uma vez que se torna importante saber se ocorre coordenação do solvente e se neste caso há, ou não, deslocamento de ligantes da esfera interna de coordenação. GEARY propôs que as concentrações das soluções para tais medidas sejam ao redor de milimolares, segundo a revisão feita pelo autor, é possível determinar, para um dado solvente, diferentes tipos de eletrólitos, tais como:

Solvente	Tipos de Eletrólitos			
	1:1	1:2	1:3	1:4
Nitrometano	75 – 95	1500 – 180	220 - 260	290 – 330
Nitrobenzeno	20 – 30	50 – 60	70 – 82	90 – 100
Acetona	100 – 140	160 – 200	270 - ?	360 - ?
Acetonitrila	120 – 160	220 – 300	340 – 420	500 - ?
Dimetilformamida	65 – 90	130 – 170	200 – 240	300 - ?
Metanol	80 – 115	160 – 220	290 – 350?	450 - ?
Etanol	35 - 45	70 - 90	120 - ?	160 - ?

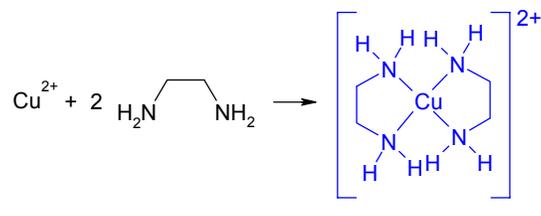
² GEARY, W.L.; "The use of conductivity measurement in organic solvent for the characterization of coordination compounds"; Coord. Chem. Rev., 7, 81-122 (1971).

CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURA DOS LIGANTES

Favorecem a formação de complexos:

- íons pequenos de carga elevada e orbitais vazios de energia adequada;
- atendimento à regra do NAE;
- aquisição de uma forma geométrica simétrica
- uma elevada EECC (energia e estabilização do campo cristalino, que será discutido em Química de Coordenação II).

Em alguns complexos, o ligante ocupa mais do que uma das posições de coordenação, isto é, mais de um átomo de um ligante ligam-se à espécie central (geralmente um metal ou seu íon). Por exemplo, a etilenodiamina forma com o íon cobre(II) o complexo:



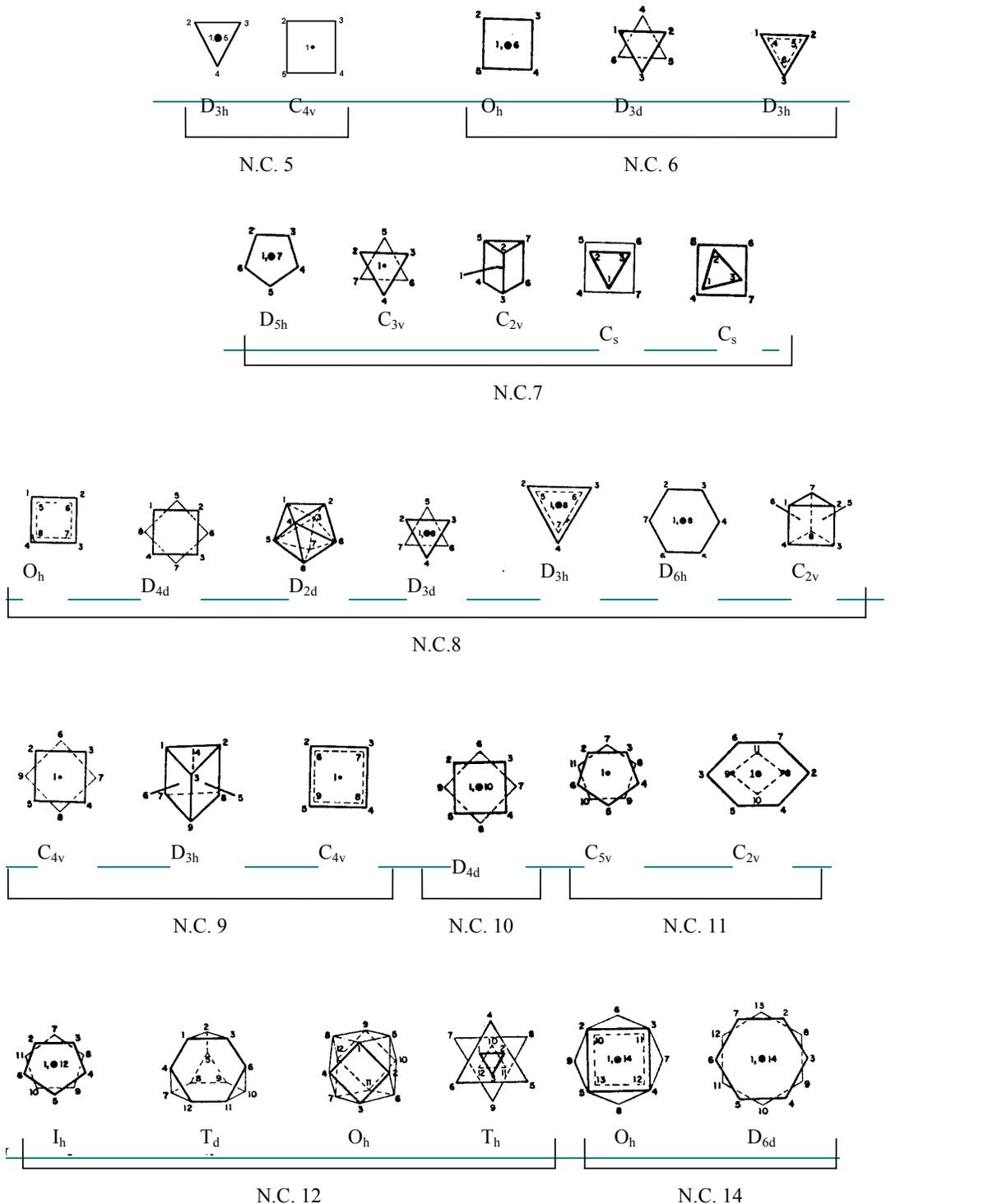
Neste complexo, o íon cobre(II) está circundado por quatro grupos $-\text{NH}_2$, assim, cada molécula de etilenodiamina está ligada ao íon cobre(II) em dois pontos, portanto, o ligante é chamado de **ligante bidentado**. Forma-se uma estrutura cíclica (neste caso um par de pentaciclos) que é chamada de **quelato**. Os quelatos são mais estáveis que complexos semelhantes com ligantes monodentados, pois a dissociação do complexo envolve a ruptura de duas ligações em vez de uma.

Os ligantes podem ser classificados, segundo o número de átomos doadores presente na estrutura, como:

- **monodentado** (somente um átomo doador)
- **polidentados** (contém mais de um átomo doador):
 - **bidentado** (com dois átomos doadores);
 - **tridentado** (com três átomos doadores);
 - **tetradentado** (com quatro átomos doadores);
 - **pentadentado** (com cinco átomos doadores);
 - **hexadentado** (com seis átomos doadores).

ESTEREOQUÍMICA DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

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



O arranjo dos ligantes ao redor do íon central, é influenciado, também, pelo tamanho do ligante, da natureza do ânion e em alguns casos do procedimento de síntese utilizado. Os principais fatores que influem na distribuição dos ligantes ao redor do átomo central são a repulsão mútua entre os ligantes e os impedimentos estéricos dos ligantes polidentados. Estes fatores revestem-se de importância especial devido à natureza da ligação átomo central-ligante. O poliedro de coordenação ao redor de um íon central pode ser estudado calculando-se a configuração de equilíbrio de qualquer número de partículas idênticas (átomos doadores) a uma mesma distância do íon central, ou seja, restritas a uma superfície esférica de raio unitário e interagindo com forças deriváveis de um potencial interpartículas, ou seja, a energia de repulsão ligante-ligante. Portanto, a identificação de cada partícula, em um conjunto de m partículas, é indicada pelas coordenadas cartesianas x_i , y_i e z_i imposta pela condição:

$$x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 = 1 \quad (1)$$

e a energia repulsiva E_{ij} entre duas partículas quaisquer, i e j , pode ser dada por [3]:

$$E_{ij} = \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m r_{ij}^{-n} \quad (2)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos ligantes i e j , as quais são calculadas de modo a minimizar a energia de repulsão entre os ligantes;

n é uma constante (inteiro ou não) e depende do tipo de interação considerada.

Este procedimento, denominado *modelo da esfera rígida*, foi utilizado por diversos autores no estudo dos poliedros de coordenação de complexos, principalmente para números de coordenação 7, 8, 9 e 10.

Número de Coordenação 2

Poucos complexos com **NC = 2** são conhecidos, eles são, geralmente, limitados aos íons +1 do Grupo 11 e para o Hg(II), todos com **configuração d^{10}** . Estes complexos são lineares e temos como exemplos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{HgCl}_2]$ e $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$.

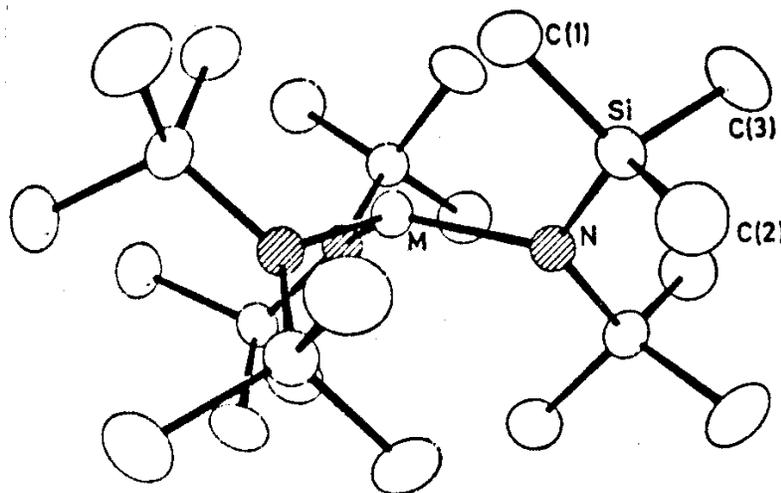
Número de Coordenação 3

Este é um número de coordenação raro, o poliedro de coordenação é um triângulo equilátero com o íon metálico no centro do plano, apresentando uma hibridização do tipo sp^2 . Poucos complexos com este número de coordenação podem apresentar um arranjo diferente ao de um triângulo equilátero, ou seja, podem apresentar uma forma T, com um ângulo maior que 120° , ou a forma Y, com um ângulo inferior a 120° .

Os compostos $M[N(Si_2(CH_3)_6)_3]$ foram preparados para o Sc, Y, La - Lu (exceto Pm) por Bradley. As estruturas dos compostos de escândio e európio foram determinadas por Ghotra e estes complexos cristalizam no sistema trigonal (grupo espacial $P\bar{3}1c$ (163)) com $Z = 2$. Os íons metálicos ocupam um sítio de simetria D_3 , ou seja, os ligantes estão arranjados ao redor do íon central de modo piramidal, com ângulo de ligação N-M-N de aproximadamente 116° .

Dados Estruturais dos Compostos de $Sc[N(Si_2(CH_3)_6)_3]$ e $Eu[N(Si_2(CH_3)_6)_3]$

	a(Å)	c(Å)	M-N (Å)	N-M-N ($^\circ$)
Sc^{3+}	16,16	8,53	2,049	115,5
Eu^{3+}	16,48	8,41	2,259	116,5



Estrutura do $M[N(Si_2(CH_3)_6)_3]$ ($M = Sc^{3+}$ e Eu^{3+})

Número de Coordenação 4

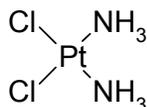
Existem duas geometrias comuns associadas com um número de coordenação igual a quatro: **quadrado-planar** e **tetraédrica**.

Os complexos que apresentam a geometria **quadrado-planar** são característicos dos íons de metais de transição com configurações d^8 ou s^1d^7 , como exemplos temos: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{AgF}_4]^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

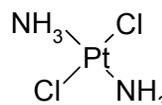
Os complexos que apresentam a geometria **tetraédrica** são característicos dos complexos dos metais representativos ou dos metais de transição com **configuração eletrônica diferentes de d^8 ou s^1d^7** , temos como exemplos: $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Cada uma destas geometrias permite uma diferente forma de estereoisomerismo. Moléculas de íons poliatômicos que possuem a mesma fórmula molecular, mas diferentes estruturas, são chamadas de isômeros. Quando, além disto, os agregados possuem as mesmas ligações, mas diferem no arranjo espacial destas ligações, são chamados de **estereoisômeros**.

Um tipo importante de estereoisomerismo é possível nos **complexos quadrado-planares**. Considere, por exemplo, os dois estereoisômeros quadrado-planares do $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, ambos constituindo complexos neutros. Em um destes, as duas moléculas de amônia ocupam um par de vértices adjacentes no quadrado, enquanto os dois cloretos ocupam o outro par, este é denominado isômero **cis**, onde *cis* significa adjacente. O outro é o isômero **trans** (oposto):



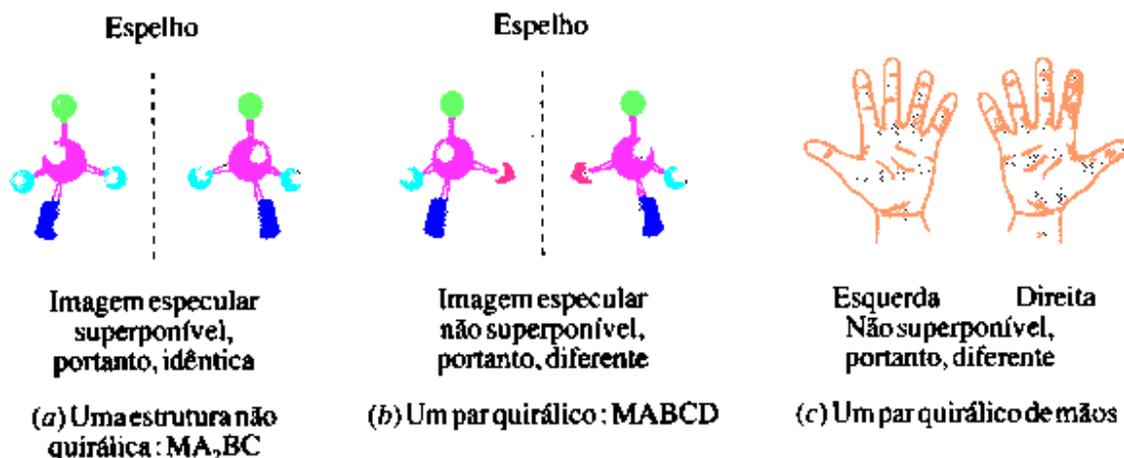
cis- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$



trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

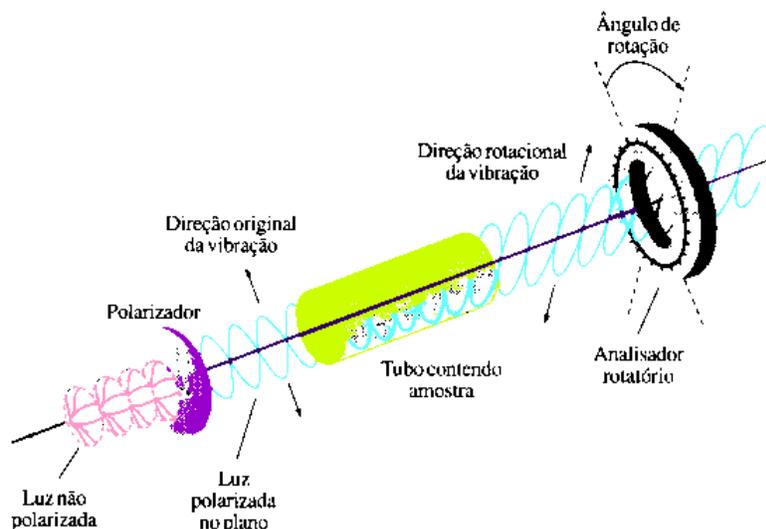
Embora estes dois isômeros sejam semelhantes em algumas propriedades, eles diferem significativamente em outras. O isômero *cis*, por exemplo, é utilizado no tratamento de alguns tumores cancerígenos. Por outro lado, o isômero *trans* não apresenta efeitos terapêuticos.

Em um **complexo tetraédrico**, os quatro ligantes ocupam os vértices de um tetraedro regular, portanto, todas as posições são equivalentes, não existindo assim os isômeros *cis-trans*. Porém existe a possibilidade de um novo tipo de estereoisomerismo denominado **enantiomerismo** (uma denominação mais antiga, ainda utilizada, é “**isomeria óptica**”). Duas estruturas que sejam imagens especulares uma da outra, as quais não são idênticas, são chamadas **enantiômeros**. O enantiomerismo é possível em um complexo tetraédrico que tenha quatro ligantes diferentes ligados ao átomo central.



Quando quatro ligantes distintos são ligados ao átomo central em um complexo, o átomo central é considerado *assimétrico* e toda a estrutura é dita *quirállica*. O termo quiral tem origem grega e significa “mão” direita ou esquerda. Cada membro de um par quirállico de estruturas químicas tais como as esquematicamente ilustradas anteriormente é denominado um enantiômero (ou isômero óptico).

Os enantiômeros puros ou em solução possuem a propriedade de girar o plano da luz polarizada. A figura abaixo mostra esquematicamente um aparelho para medir esta rotação: o polarímetro.



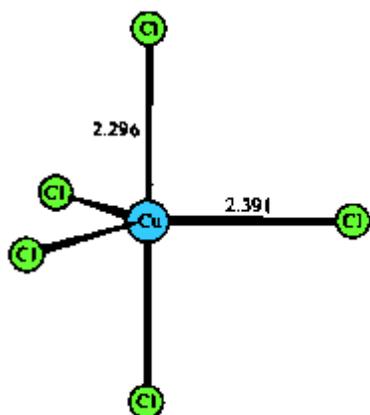
Na luz comum, os campos elétrico e magnético da radiação eletromagnética vibram em todas as direções perpendiculares à direção de propagação da luz. O diagrama mostra um polarizador, que consiste em um filtro que retira toda luz, exceto aquela em que o campo elétrico vibra em um plano (o campo magnético vibra em um plano perpendicular a este). Esta luz polarizada passa através de um tubo contendo a amostra, se todas as espécies presentes possuem a

mesma quiralidade, ou se existirem mais espécies de uma certa quiralidade em relação a de outras, o plano de polarização da luz é girado assim que a luz atravessa a amostra. Um outro filtro polarizante, o analisador, pode então ser usado para medir o ângulo de rotação. Substâncias que giram o plano da luz polarizada são chamadas de *opticamente ativas*.

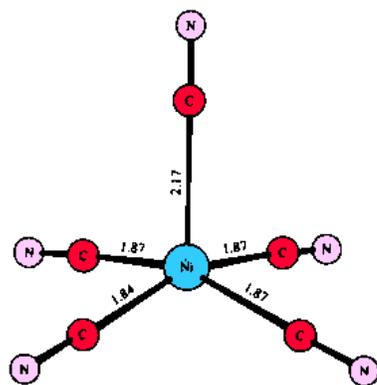
A síntese de complexos tetraédricos do tipo MABDC é difícil e geralmente conduz à formação de uma mistura de dois enantiômeros. Ainda pior é que as espécies quirálicas nestes complexos existem quase sempre em um rápido equilíbrio de interconversão, na medida em que as ligações metal-ligante são rapidamente desfeitas e refeitas (os complexos são considerados *lábéis*). Ocorre, portanto, que o enantiomerismo é raramente observado nos complexos tetraédricos simples. Este estereoisomerismo é mais comum em complexos octaédricos e também em muitas moléculas orgânicas contendo átomos de carbono assimétrico.

Número de Coordenação 5

Espécies contendo este número de coordenação são mais raras do que aquelas com número de coordenação igual a três. Existem duas possibilidades de geometria, a *bipirâmide trigonal* e a *pirâmide quadrada* (pirâmide de base quadrada).



Trigonal bipyramidal structure of the pentachlorocuprate(II) anion in the compound $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$. Note difference in bond lengths. [From Raymond, K. N.; Meek, D. W.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* 1968, 7, 1111-1118. Reproduced with permission.]



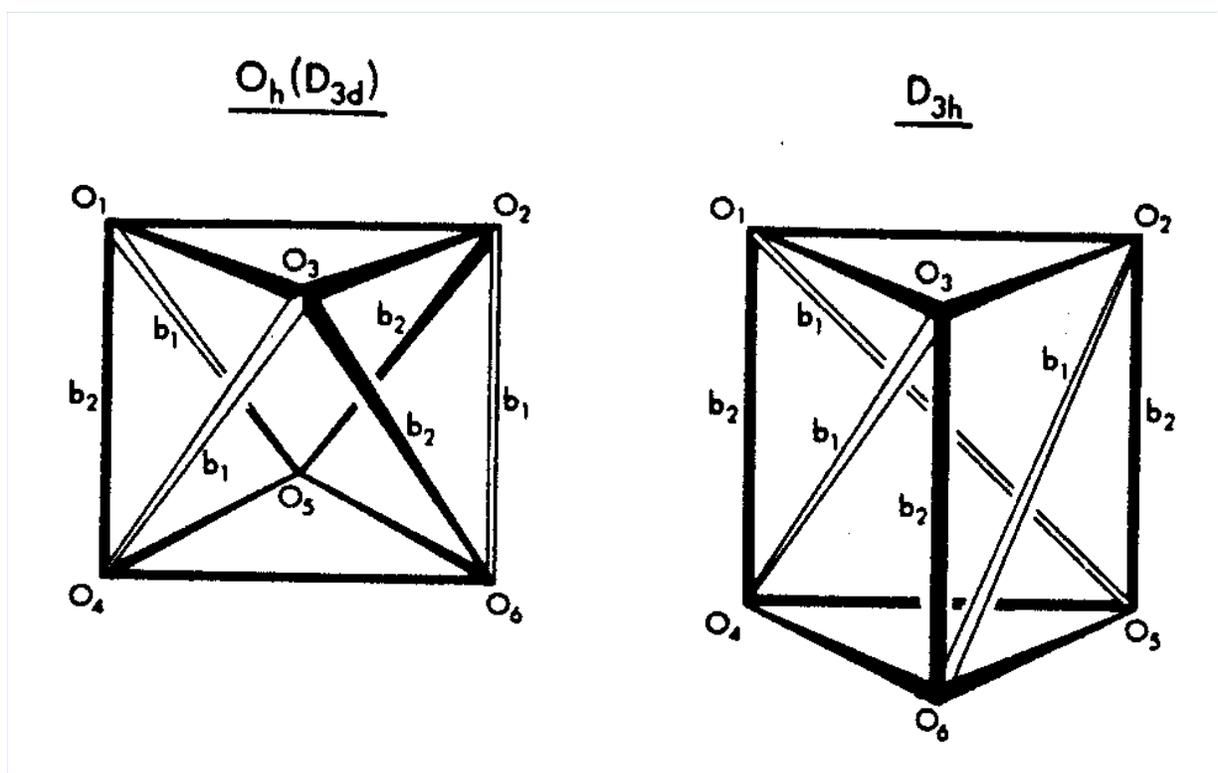
Square pyramidal structure of the pentacyanonickelate(II) anion in $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Note the difference in bond lengths. [From Raymond, K. N.; Corfield, P. W. R.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* 1968, 7, 1362-1372. Reproduced with permission.]

Número de Coordenação 6

Nos compostos em que o íon central apresenta número de coordenação seis, o poliedro de coordenação regular é o *octaedro*, porém dados experimentais mostram que tais compostos exibem um *prisma trigonal* como forma geométrica do poliedro de coordenação, com uma simetria D_{3h} .

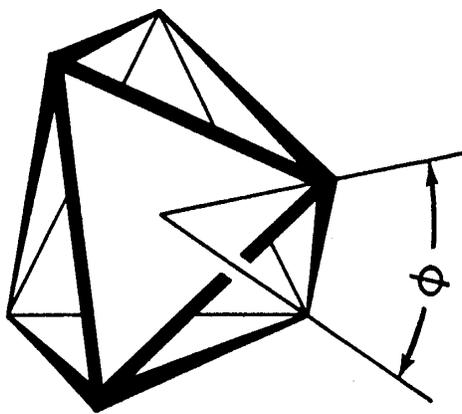
Compostos que tenham o íon central com este número de coordenação, podem sofrer distorções no estado sólido em função do fator de empacotamento, ou seja, uma compressão ou alongamento ao longo dos eixos de ordem dois, três ou quatro.

Nos íons hexacoordenados do tipo $M(L \cdots L)_3$, o eixo de ordem três é preservado em relação as simetrias D_{3d} (*antiprisma trigonal*) e D_{3h} (prisma trigonal), como ilustrado na figura abaixo:



Características dos Poliedros com Simetria O_h e D_{3h}

Os ângulos diedros (δ) e “twist” são afetados pelas perturbações dos ligantes bidentados ao íon central, ocasionando normalmente uma compressão do poliedro.

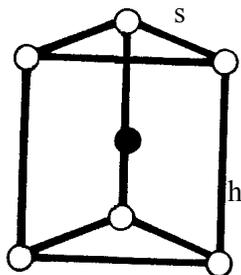


Ângulo "Twist" para um Íon Hexacoordenado

Ângulos Ideais para as Simetrias O_h (D_{3d}) e D_{3h}

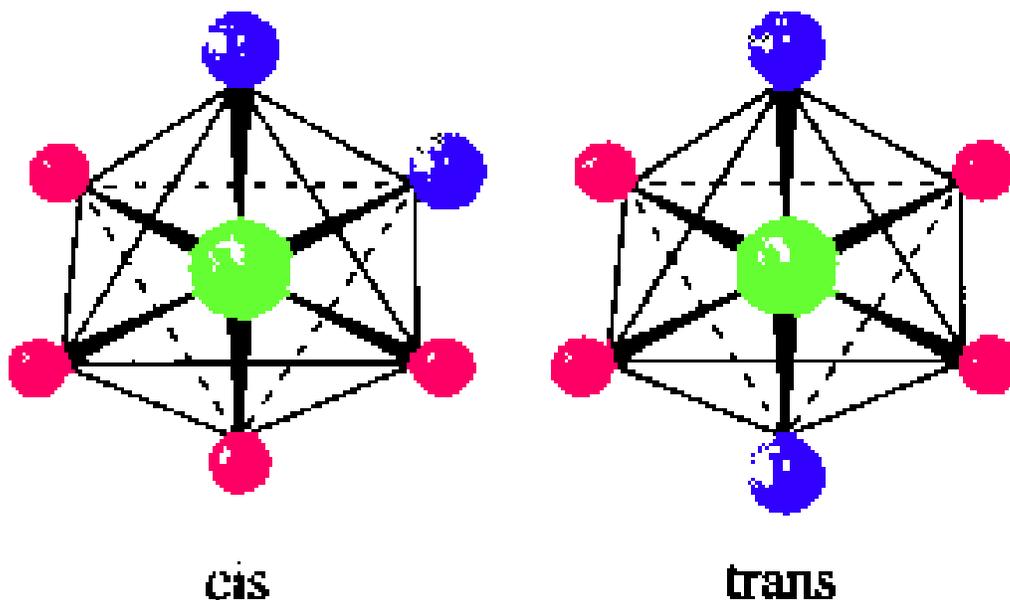
	δ (b1)	δ (b2)	ϕ
Octaedro	70,5; 70,5; 70,5	70,5; 70,5; 70,5	60
Prisma Trigonal	0; 0; 0	120; 120; 120	0

Os ângulos diedros proporcionam uma medida mais compreensiva da forma do poliedro, no entanto há uma deficiência neste parâmetro, pois não leva em consideração a forma das faces do poliedro estudado. Um exemplo é o prisma trigonal, onde os ângulos diedros são definidos somente pela simetria e são insensíveis a forma das faces, as quais podem ser quadradas ou retangulares. Por esta razão, deve-se levar em conta outros dois fatores que são as distâncias entre os triângulos (h) e o comprimento das arestas (s):

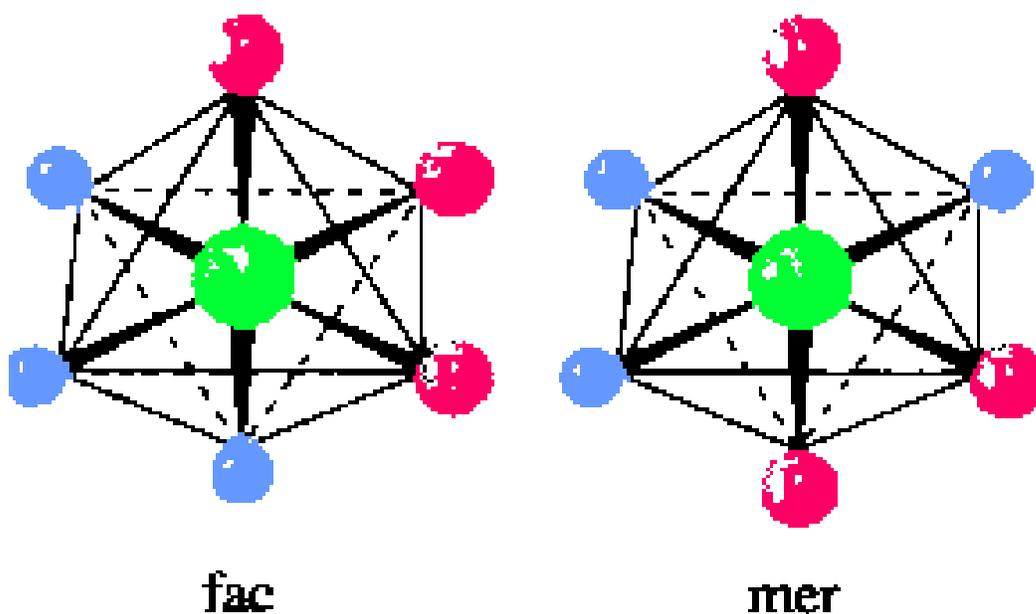


Identificação dos Parâmetros h e s

A coordenação octaédrica é a mais comum e permite diversos tipos de estereoisomerismo. A partir do fato que os seis vértices de um octaedro são equivalentes, apenas uma estrutura é possível para complexos dos tipos MA_6 e MA_5B . Para o MA_4B_2 , contudo, as estruturas *cis* e *trans* podem existir. No isômero *cis* os dois ligantes B ocupam os vértices adjacentes do octaedro; no isômero *trans* estão nos vértices opostos:

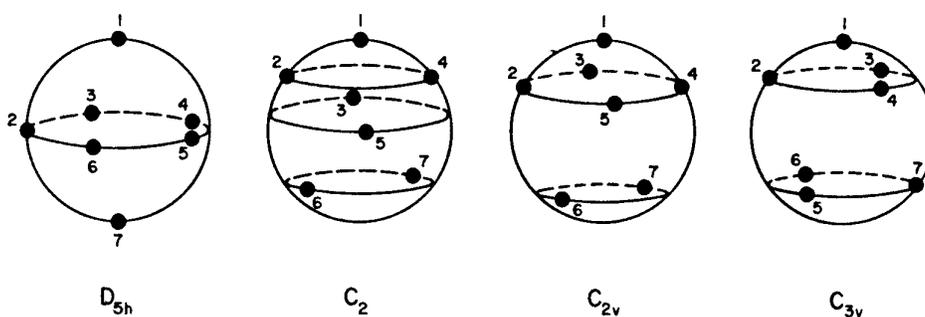


Para os complexos do tipo MA_3B_3 , dois isômeros são possíveis, são denominados isômeros *facial* (*fac*) e *meridional* (*mer*):



Número de Coordenação 7

GILLESPIE conclui que para qualquer número de partículas ou ligantes entre dois a oito, exceto sete, o arranjo de energia mínima é independente da lei de força empregada nos cálculos. Para o caso de sete partículas, quando a lei de força repulsiva assumida é variada, a geometria do poliedro também varia. Na figura abaixo estão dadas as possibilidades geométricas sugeridas por GILLESPIE, ou seja, a *bipirâmide pentagonal* com simetria D_{5h} , o *prisma trigonal monoencapuzado* com simetria C_{2v} , o *antiprisma trigonal monoencapuzado* com simetria C_{3v} e uma geometria intermediária (com simetria C_2), devida a perturbações no poliedro com simetria D_{5h} ou do poliedro com simetria C_{3v} sugerida por CLAXTON & BENSON.



Arranjo de Sete Partículas na Superfície de uma Esfera de Raio Unitário

CLAXTON & BENSON utilizaram um método para calcular a configuração de equilíbrio das sete partículas idênticas restritas a uma superfície esférica e interagindo com forças deriváveis de um potencial interpartícula da forma r^{-n} (EQUAÇÃO 2). O método está baseado na determinação do poliedro ideal, ou poliedro mais favorável. Desta forma é possível calcular a configuração mínima relativa de energia através de processo iterativo, como variações nas coordenadas de cada partícula, restritas à condição de uma esfera com raio unitário e obedecendo as operações de simetria de cada grupo de ponto.

As energias repulsivas foram calculadas para as geometrias da figura anterior, com valores de n compreendidos entre 2,0 e 5,6.

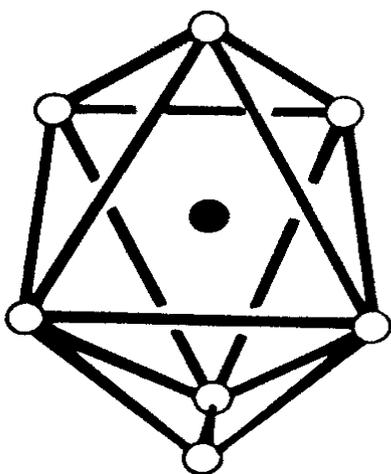
Notamos que o arranjo mais provável para um potencial interpartículas proporcional a r^{-n} , com grandes valores de n , é a simetria C_{3v} . Para $n < 2,5$ a estrutura D_{5h} é energeticamente mais favorável e para valores intermediários de n , particularmente $n = 3,84165$ onde todas as simetrias possuem energias aproximadas, a simetria C_2 é a mais estável.

Energias Repulsivas (Unidades Arbitrárias) para as Diferentes Simetria

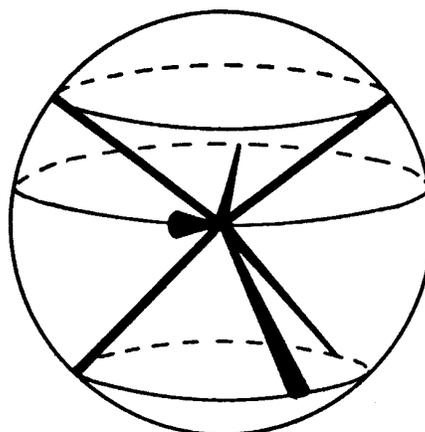
n	Energia			
	D _{5h}	C ₂	C _{2v}	C _{3v}
2,0	10,2500	10,2502	10,2588	10,2601
2,5	8,7202	8,7202	8,7290	8,7305
3,0	7,4648	7,4641	7,4718	7,4734
3,5	6,4268	6,4248	6,4302	6,4318
3,84165	5,8196	5,8159	5,8196	5,8211
4,0	5,5625	5,5578	5,5606	5,5620
4,2	5,2576	5,2512	5,2532	5,2544
4,6	4,7075	4,6969	4,6973	4,6983
5,0	4,2269	4,2102	4,2102	4,2108
5,598	3,6159	3,5885	3,5885	3,5885

Para estas simetrias mais estáveis, CLAXTON & BENSON e DREW calcularam as características geométricas particulares que serão descritas a seguir. Foram utilizados três valores distintos de n onde ocorrem as mínimas de energia para as diversas simetrias, ou seja, n = 2 para a simetria D_{5h}; n = 4 para simetrias C₂ e C_{2v} e n = 5,6 para a simetria C_{3v}.

Outros dois arranjos geométricos, possíveis para sete partículas, é o *octaedro monoencapuzado*, com simetria C_{3v} e um poliedro irregular com simetria C_s, também derivado dos poliedros com simetria C_{3v} ou D_{5h}.



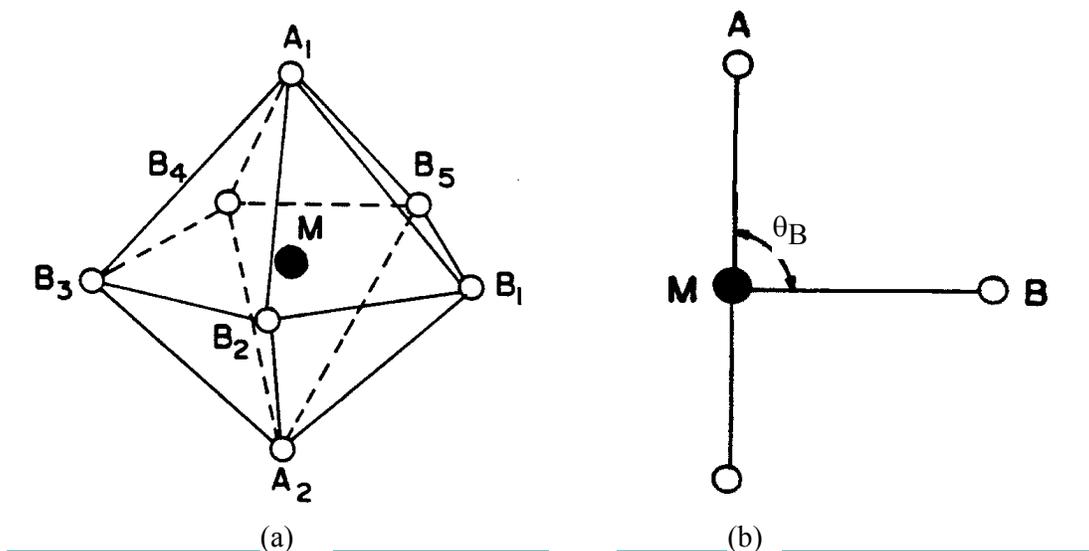
*Estrutura de um Octaedro Monoencapuzado
com Simetria C_{3v}*



*Modelo para um íon Heptacoordenado
com Simetria C_s*

BIPIRÂMIDE PENTAGONAL - SIMETRIA D_{5h}

Este poliedro contém dois tipos de sítios ligantes A e B. Os sítios A_1 e A_2 estão sobre o eixo de simetria, enquanto que os sítios B_1 , B_2 , B_3 , B_4 e B_5 estão no plano equatorial e são gerados mutuamente por rotações de 72° .



Geometria da Bipirâmide Pentagonal - D_{5h} .

Os parâmetros característicos são dados pela razão entre os diferentes comprimentos de ligação metal-ligante, ou seja, $M-A / M-B$ e o ângulo θ_B formado pelos ligantes com eixo principal de simetria. Outro parâmetro característico utilizado é o ângulo diedro, δ , formado entre planos que constituem as faces triangulares do poliedro, como por exemplo entre as faces $B_1B_2A_1$ e $B_1B_2A_2$.

Parâmetros Característicos da Bipirâmide Pentagonal

$$n = 2$$

$$M-A = M-B = 1,00$$

$$\theta_B = 90,0^\circ$$

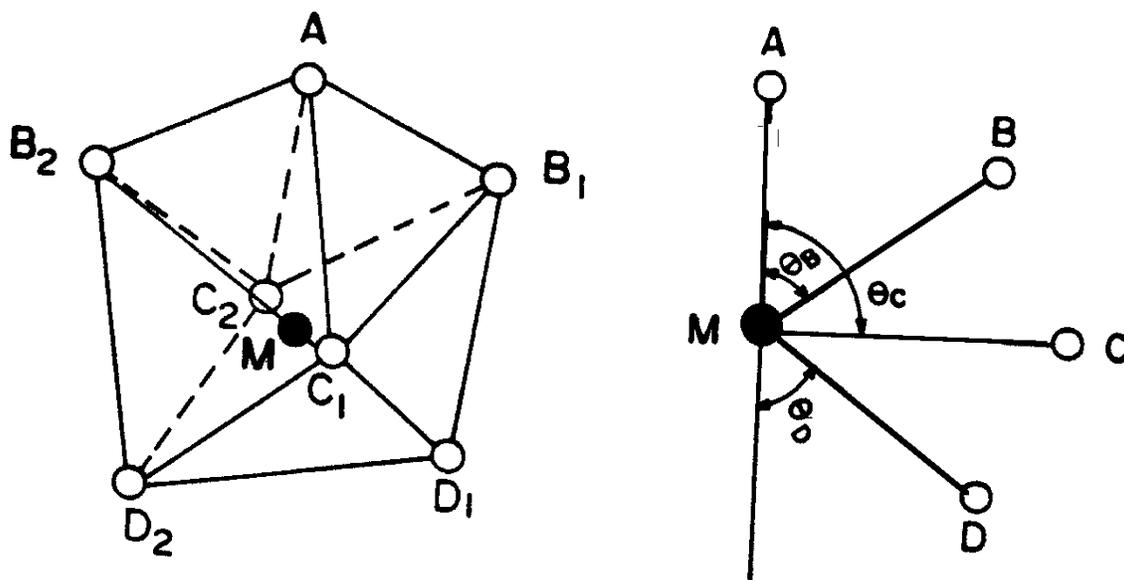
$$B_1-M-B_5 = 72,0^\circ$$

$$B_2-M-B_5 = 144,0^\circ$$

$$\delta = 54,4^\circ$$

POLIEDRO INTERMEDIÁRIO COM SIMETRIA C_2

Para este poliedro há quatro tipos de sítios ligantes, A, B, C e D. O sítio A se encontra sobre o eixo principal de simetria. Os demais sítios formam pares como B_1, B_2 ; C_1, C_2 e D_1, D_2 , onde cada ligante de cada par é obtido a partir do primeiro por uma rotação de ordem dois em torno do eixo principal. Cada par situa-se sobre linhas paralelas ao equador que estão defasadas entre si por uma rotação de aproximadamente 90° . Os parâmetros característicos são $M-B / M-A$; $M-C / M-A$, $M-D / M-A$ e os ângulos $\theta_B, \theta_C, \theta_D$.



Poliedro com Simetria C_2

Parâmetros Característicos para o Poliedro com Simetria C_2

$$n = 4$$

$$M-A = M-B = M-C = M-D = 1,00$$

$$\theta_B = 74,3^\circ$$

$$\theta_C = 86,8^\circ$$

$$\theta_D = 36,3^\circ$$

PRISMA TRIGONAL MONOENCAPUZADO - SIMETRIA C_{2v}

Neste caso tem-se três tipos de sítios. O sítio A está sobre o eixo de simetria formando o vértice do capuz, os sítios B_1 , B_2 , B_3 e B_4 , que formam a base quadrada do prisma à qual está ligado o capuz e os sítios C_1 e C_2 que completam o prisma. Para este poliedro, os parâmetros característicos são:

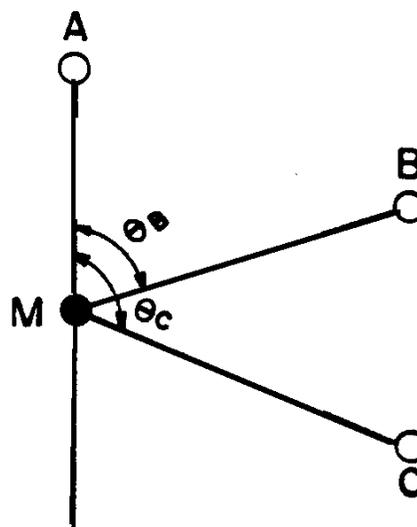
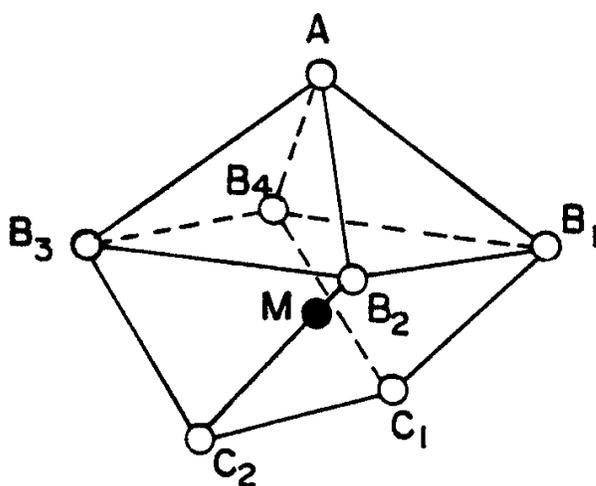
$$n = 4$$

$$M-A = M-B = M-C = 1,00$$

$$\theta_B = 79,9^\circ$$

$$\theta_C = 143,7^\circ$$

$$\delta: \text{faces } AB_2B_3 \text{ e } B_2B_3C_2 = 41,5^\circ$$



Geometria do Prisma Trigonal Monoencapuzado - C_{2v}

ANTIPRISMA TRIGONAL MONOENCAPUZADO - SIMETRIA C_{3v}

Para a formação deste poliedro também há necessidade de três tipos de sítios, ou seja, tipo A que está sobre o eixo principal, também formando o vértice do capuz; os sítios B_1 , B_2 e B_3 que são gerados por rotações de ordem três, formando os vértices triangulares do prisma ao qual liga-se ao capuz e os sítios C_1 , C_2 e C_3 também gerados por rotações de ordem três, porém defasados de 60° em relação aos sítios B. Os parâmetros característicos são:

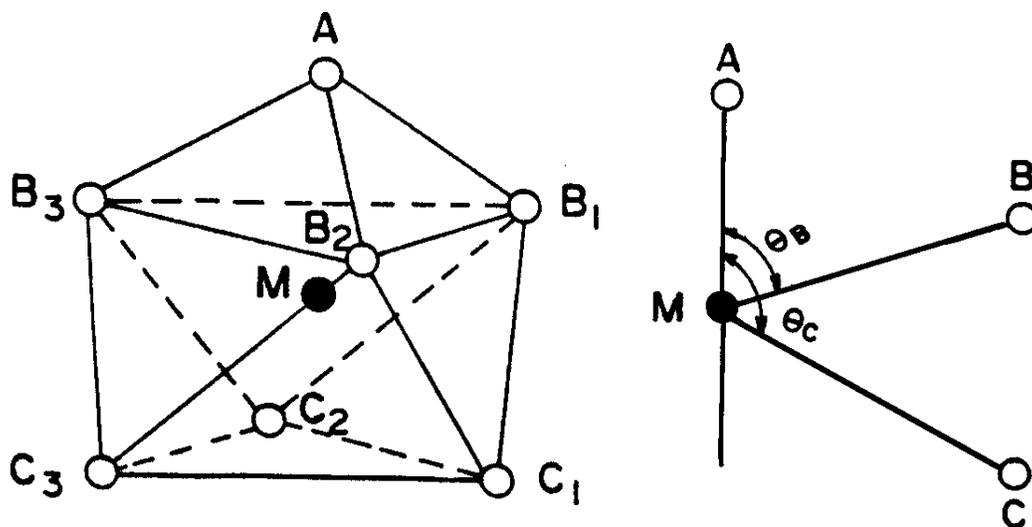
$$n = 5,6$$

$$M-A = M-B = M-C = 1,00$$

$$\theta_B = 74,5^\circ$$

$$\theta_C = 130,1^\circ$$

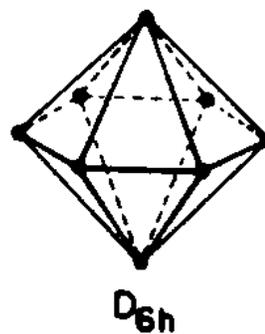
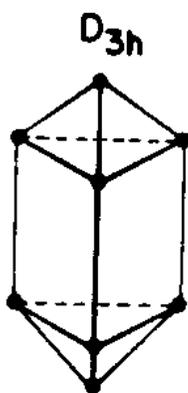
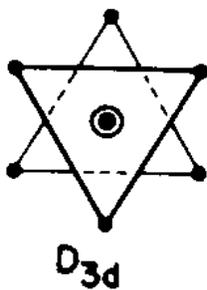
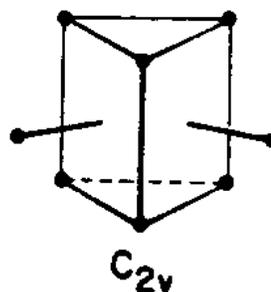
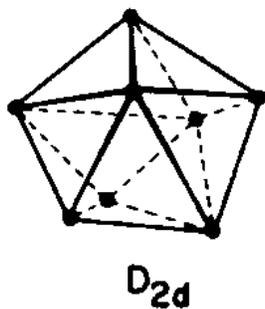
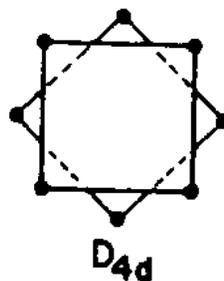
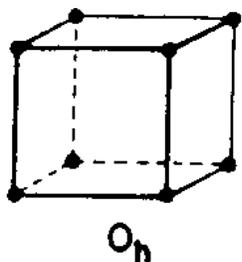
$$\delta = 24,2^\circ$$



Geometria do Antiprisma Trigonal Monoencapuzado - C_{3v}

Número de Coordenação 8

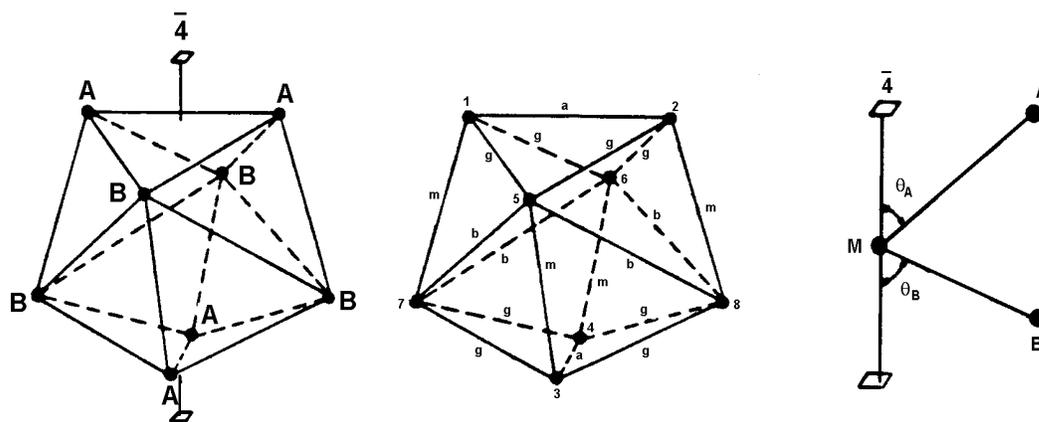
As geometrias mais freqüentes para este número de coordenação são o *dodecaedro* (D_{2d}) e o *antiprisma quadrado* (D_{4d}). Outras geometrias como o *cubo* (O_h), *bipirâmide hexagonal* (D_{6h}) e o *prisma trigonal biencapuzado* (C_{2v} ou D_{3h}) foram formuladas, porém menos estáveis do que as duas primeiras e conseqüentemente pouco freqüentes. Por esta razão estas geometrias não serão estudadas neste trabalho, podendo ser encontradas na revisão feita por DREW.



DODECAEDRO - SIMETRIA D_{2d}

Este poliedro contém dois tipos de sítios ligantes denominados por A e B. Os sítios 1, 2, 7, 8 e 3, 4, 5, 6 formam trapezóides que situam-se em planos de reflexão mutuamente ortogonais e fixos em concordância com o eixo de ordem 4. As arestas são designadas de acordo com a notação utilizada pelos autores.

Os parâmetros característicos mais empregados para este tipo de poliedro são M-A/M-B, os ângulos θ_A e θ_B e o ângulo δ , formado por planos diedros das faces triangulares como por exemplo 1, 5, 7 e 3, 5, 7.



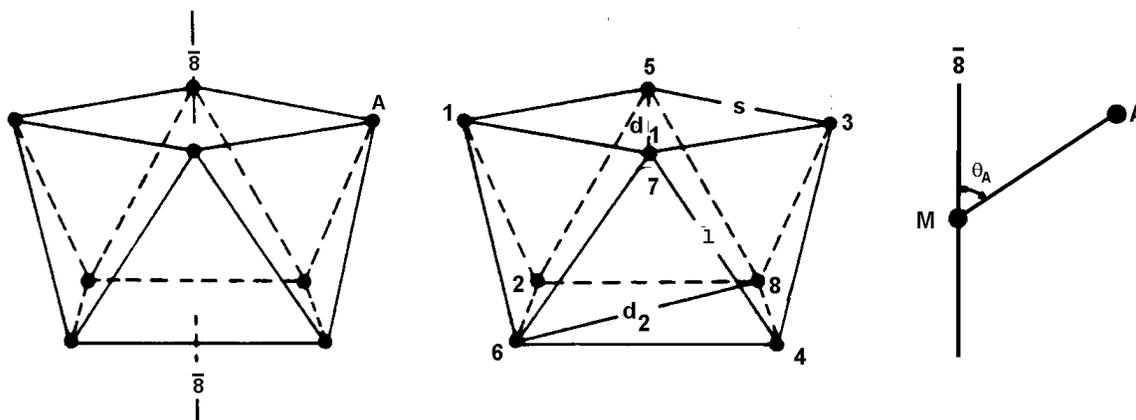
Estrutura do Dodecaedro - D_{2d}

Os valores dos parâmetros característicos do dodecaedro foram calculados para o modelo da esfera rígida e para o poliedro mais favorável utilizando a EQUAÇÃO 2 a fim de obter o valor mínimo para E são:

Modelo da Esfera Rígida	Poliedro Mais Favorável
M - A = M - B = 1,00	M - A = M - B = 1,03
$\theta_A = 36,9^\circ$	$\theta_A = 35,2^\circ$
$\theta_B = 69,5^\circ$	$\theta_B = 73,5^\circ$
a = m = g = 1,20	a = m = 1,17
B = 1,50	g = 1,24
$\delta = 29,5^\circ$	b = 29,5°

ANTIPRISMA QUADRADO - SIMETRIA D_{4d}

O antiprisma quadrado com simetria D_{4d} contém somente um tipo de sítio ligante, que resultará em oito vértices simetricamente relacionados. Este poliedro apresenta dois tipos de arestas: arestas “s” entre os sítios pertencentes à cada uma das faces quadradas e arestas “l” ligando os sítios pertencentes às respectivas faces:



Estrutura do Antiprisma Quadrado - D_{4d}

Os parâmetros característicos mais usuais são a relação l/s e o ângulo θ . O fato de l/s aumentar quando θ decresce faz com que estes parâmetros sejam dependentes, DREW relaciona a distância M-L e o ângulo θ como parâmetros independentes.

MUETTERTIES & GUGGENBERGER sugerem outros parâmetros como os ângulos δ' , formados pelos triângulos gerados pelas diagonais d_1 e d_2 das faces quadradas e δ'' , formados pelas faces que se encontram ao longo das arestas “l”, como por exemplo, o ângulo entre as faces 3, 4, 7 e 4, 6, 7.

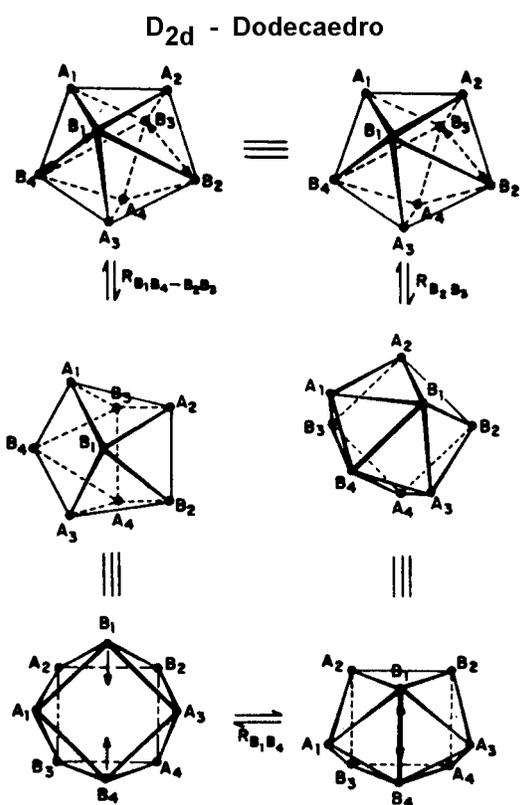
Os parâmetros característicos do antiprisma quadrado são:

Modelo da Esfera Rígida	Poliedro Mais Favorável
$l = s = 1,21$	$l = 1,258$
$l/s = 1$	$s = 1,190$
$\theta_A = 59,2^\circ$	$\theta_A = 57,3^\circ$
$\delta' = 0,0$	$l/s = 1,057$
$\delta'' = 52,4^\circ$	

TRANSIÇÃO ANTIPRISMA QUADRADO - DODECAEDRO

Os cálculos de BLIGHT & KEPERT indicam a ausência de barreira energética entre as duas formas referidas, de modo que, na ausência de outros fatores, poderia ocorrer um fluxo contínuo entre as duas estruturas. Assim, a transformação do antiprisma quadrado no dodecaedro é feita com pequenas modificações.

Para que ocorra a transição do dodecaedro para o prisma trigonal biencapuzado, com simetria C_{2V} , é necessário que haja a quebra da aresta B_2B_3 do dodecaedro e a formação da face quadrada $A_2B_2A_4B_3$ gerando o prisma trigonal biencapuzado. Os ângulos δ , formados pelas faces que se encontram ao longo das arestas B_2B_3 e B_1B_4 , mudam os seus valores de $29,5^\circ$ para 0° e de $29,5^\circ$ para $21,8^\circ$ respectivamente. As faces $A_2B_1B_2$ e $A_4B_3B_4$ do dodecaedro tornam-se as bases do prisma.



*Transição entre os Poliedros de Número
de Coordenação Oito*

A formação das faces quadradas $A_1B_1A_3B_4$ e $A_2B_2A_4B_3$ resultante do rompimento das arestas B_2B_3 e B_1B_4 do dodecaedro, geram o antiprisma quadrado. Os ângulos δ , formados pelas faces que se encontram ao longo das arestas B_2B_3 e B_1B_4 , passam de $29,5^\circ$, no dodecaedro, para 0° no antiprisma. Os ângulos δ , das faces que se encontram ao longo das arestas B_1B_2 e B_3B_4 , passam de $29,5^\circ$ no dodecaedro para $52,4^\circ$ no antiprisma. A formação da aresta B_1B_4 no antiprisma transforma-o no prisma trigonal biencapuzado.

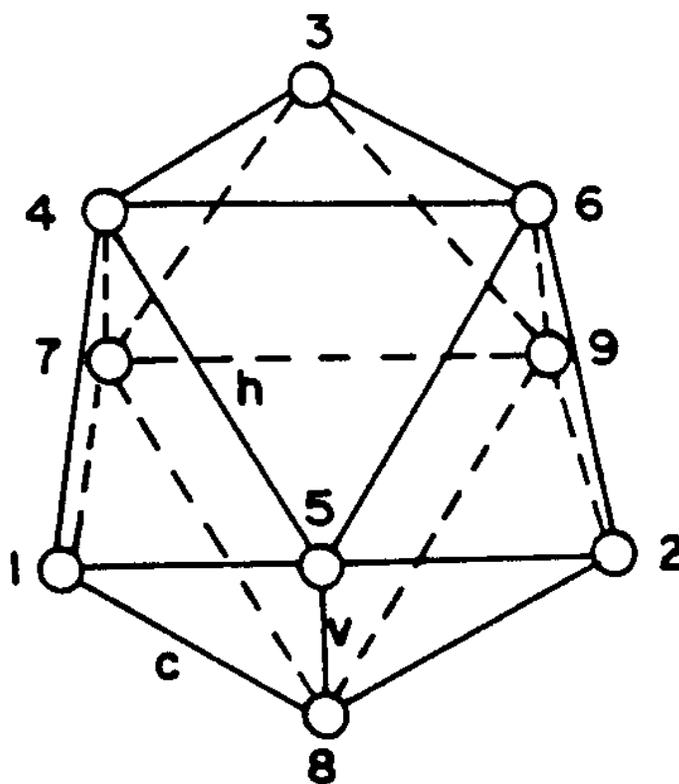
As transições inversas podem ser consideradas apenas invertendo-se o processo.

Número de Coordenação 9

O arranjo de nove ligantes ocorre para íons metálicos com raios iônicos grandes. Assim, este número de coordenação se restringe, com raras exceções, a complexos de lantanídeos e actínídeos. Estruturas de complexos com coordenação nove são sempre descritas em termos do *prisma trigonal triencapuzado* de simetria D_{3h} e do *antiprisma quadrado monoencapuzado*, de simetria C_{4v} .

PRISMA TRIGONAL TRIENCAPUZADO - SIMETRIA D_{3h}

Neste poliedro as três faces quadradas do prisma trigonal são encapuzadas. Há somente dois tipos de sítios de ligantes. Um conjunto de três átomos 1, 2 e 3 que são simetricamente relacionados formando os vértices dos capuzes e um segundo conjunto de seis átomos que formam os vértices do prisma trigonal. Existem três tipos de arestas entre os sítios ligantes, ou seja, h, v e c.



Prisma Trigonal Triencapuzado (D_{3h})

Os valores característicos para este poliedro foram obtidos por GUGGENBERGER & MUETTERTIES, para $n = 6$ e por ROBERTSON, para $n = \infty$ utilizando-se a EQUAÇÃO 2 para o cálculo da mínima energia considerando o modelo da esfera rígida.

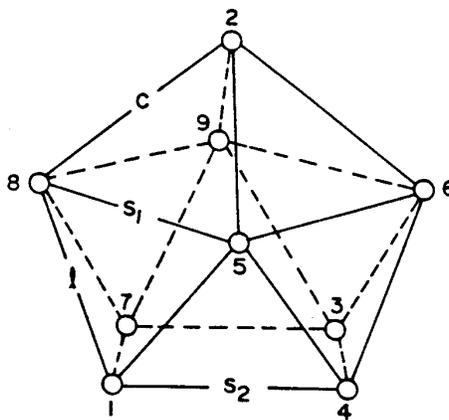
Parâmetros Característicos do Prisma Trigonal Triencapuzado

	Arestas		
	v	h	c
GUGGENBERGER & MUETTERTIES	1,4217	1,2182	1,1387
ROBERTSON	1,491	1,155	1,155

	Ângulos entre Faces		
	Face 1	Face 2	δ (°)
GUGGENBERGER & MUETTERTIES	4, 6, 5	7, 8, 9	180
	1, 7, 4	2, 6, 9	146,4
	1, 7, 4	3, 4, 7	26,4
ROBERTSON	1, 5, 8	2, 5, 8	21,8
	1, 4, 5	4, 5, 6	48,2
	1, 4, 5	1, 5, 8	60,8

ANTIPRISMA QUADRADO MONOENCAPUZADO - SIMETRIA C_{4v}

Uma das faces do antiprisma quadrado encontra-se encapuzada, reduzindo a sua simetria para o grupo C_{4v} . O vértice 2 é simetricamente independente dos demais, que formam dois conjuntos, o primeiro é constituído pelos vértices 5, 6, 8 e 9 e o segundo pelos vértices 1, 3, 4 e 7, contendo quatro tipos de arestas: s_1 , s_2 l e c.



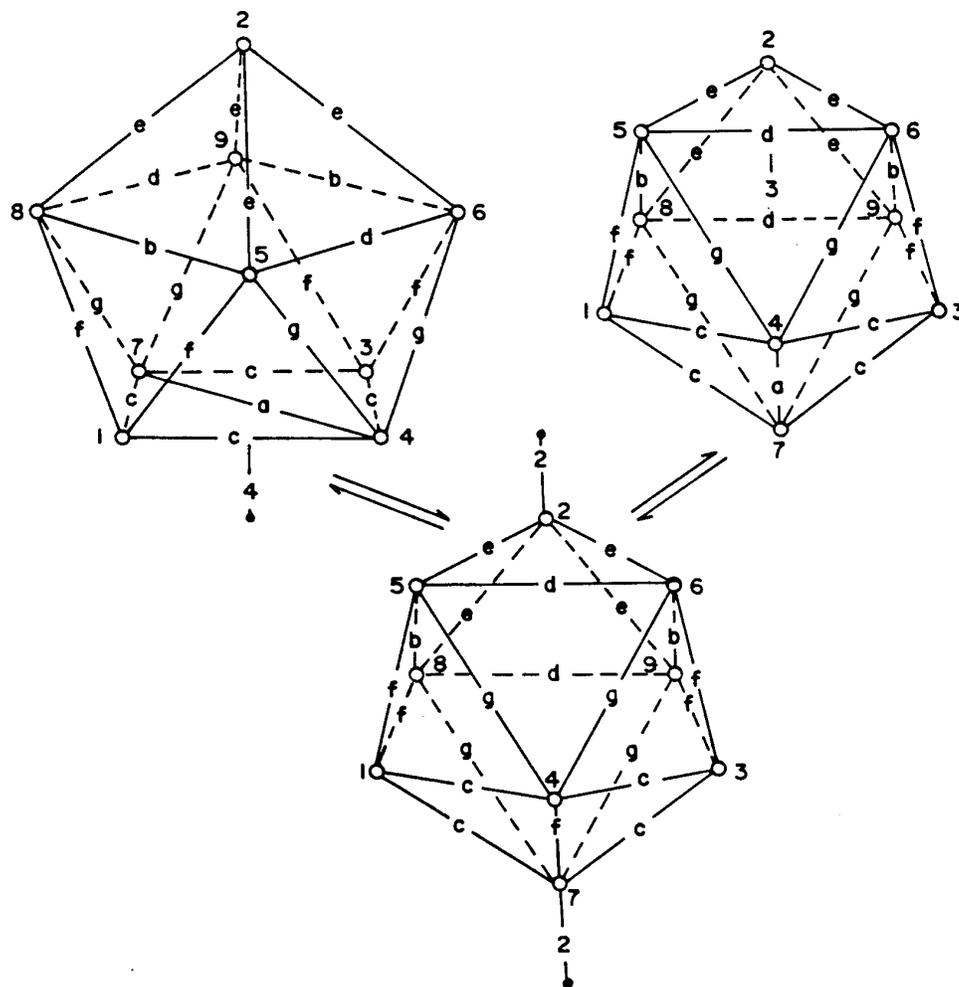
Os parâmetros característicos deste poliedro foram obtidos por GUGGENBERGER & MUETTERTIES e ROBERTSON, os quais são:

	Arestas			
	s ₁	S ₂	c	l
GUGGENBERGER & MUETTERTIES	1,3191	1,1300	1,1309	1,1746
ROBERTSON	1,329	1,148	1,148	1,148

	Ângulos entre as Faces		
	Face 1	Face 2	δ (°)
GUGGENBERGER & MUETTERTIES	1, 5, 8	3, 9, 6	163,5
	1, 4, 5	3, 7, 9	138,2
	1, 3, 4	1, 7, 3	0,0
ROBERTSON	2, 5, 6	4, 5, 6	36,2
	1, 4, 5	1, 4, 3, 7	68,4
	2, 5, 6	2, 5, 8	59,7
	1, 7, 8	1, 5, 8	53,7

TRANSIÇÃO ENTRE OS POLIEDROS ANTIPRISMA QUADRADO MONOENCAPUZADO E O PRISMA TRIGONAL TRIENCAPUZADO

A figura abaixo mostra a transição antiprisma quadrado monoencapuzado (C_{4v}) — prisma trigonal triencapuzado (D_{3h}) com uma possível simetria intermediária C_{2v} , suposta através de estudos feitos por DREW, GUGGENBERGER & MUETTERTIES e ROBERTSON.



Trasições entre os Poliedros Antiprisma Quadrado

Monoencapuzado (C_{4v}) \longleftrightarrow C_{2v} \longleftrightarrow Prisma Trigonal Triencapuzado (D_{3h})

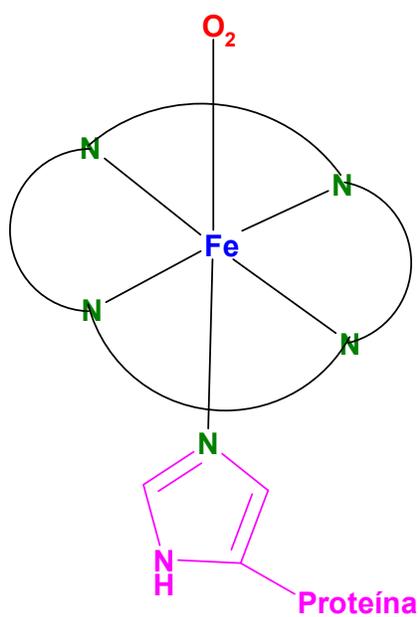
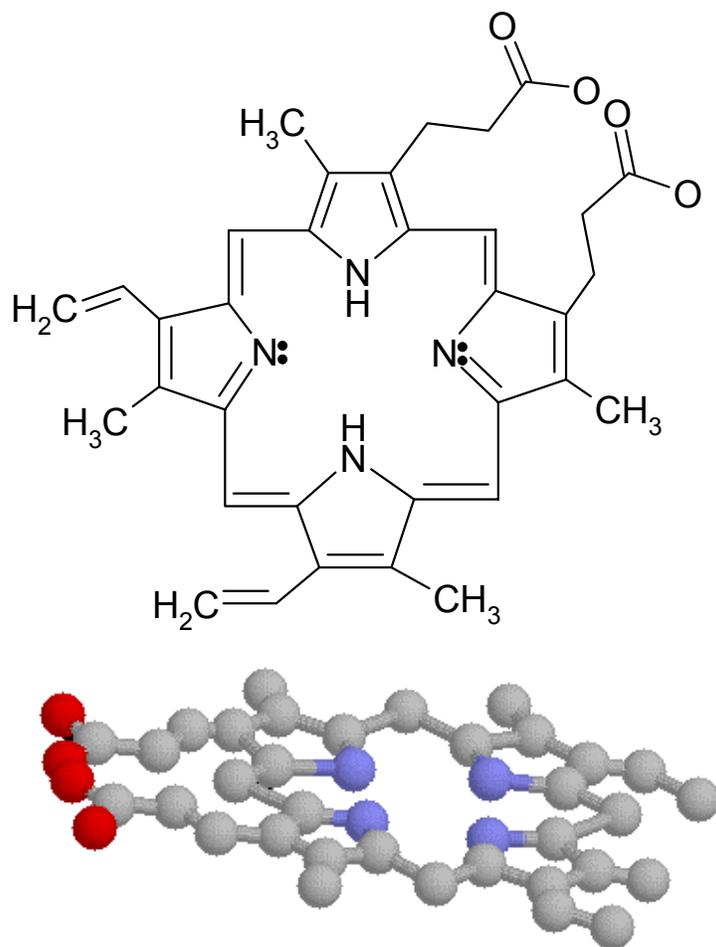
Nesta transição o ângulo formado pelas faces que se encontram ao longo da aresta “a” passa de 0° no antiprisma quadrado monoencapuzado, para $26,4^\circ$ ($21,8^\circ$ para $n = \infty$) no prisma trigonal triencapuzado. Os ângulos formados pelas faces que se encontram ao longo das arestas “b” passam de $36,2^\circ$ no antiprisma quadrado monoencapuzado para $26,4^\circ$ ($21,8^\circ$) no prisma trigonal triencapuzado e os ângulos formados pelas faces que se encontram ao longo das arestas “d” passam de $36,2^\circ$ no antiprisma quadrado monoencapuzado para $48,2^\circ$ no prisma trigonal triencapuzado.

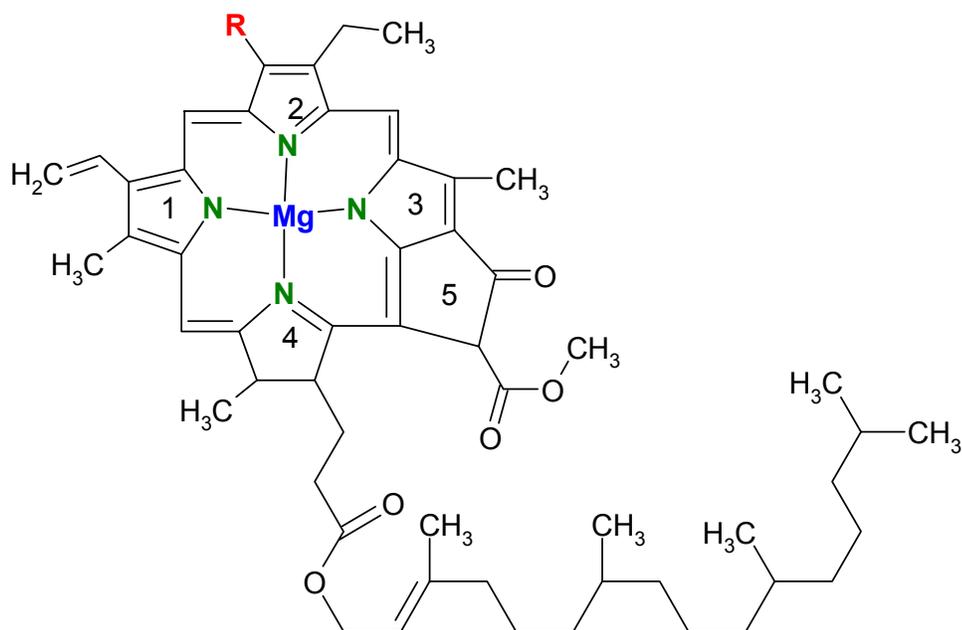
Possíveis Geometrias dos Poliedros de Coordenação

N.C.	Poliedro	Simetria
4	Quadrado Planar	D_{4h}
	Tetraedro	T_d
5	Bipirâmide Trigonal	D_{3h}
	Pirâmide de Base Quadrada	C_{4v}
6	Octaedro	O_h
	Prisma Trigonal	D_{3h}
	Cubo Deficiente Diagonalmente	C_{2v}
	Hexaedro Irregular	C₂
7	Bipirâmide Pentagonal	D_{5h}
	Octaedro Monoencapuzado	C_{3v}
	Prisma Trigonal (3)-Monoencapuzado	C_{3v}
	Prisma Trigonal (4)-Monoencapuzado	C_{2v}
	Poliedro (7,11,6) *	C_s
	Poliedro (7,14,6) *	C_s
8	Cubo	O_h
	Antiprisma Quadrado	D_{4d}
	Dodecaedro	D_{2d}
	Antiprisma Trigonal Biencapuzado	D_{3d}
	Octaedro Biencapuzado	D_{3d}
	Bipirâmide Hexagonal	D_{6h}
	Prisma Trigonal (3,3)-Biencapuzado	D_{3h}
	Prisma Trigonal (4,4)-Biencapuzado	C_{2v}
	Poliedro (8,14,8) *	D_{2h}
	Poliedro (8,13,7) *	C_{2v}

N.C.	Poliedro	Simetria
9	Prisma Trigonal (4,4,4)-Triencapuzado	D_{3h}
	Cubo Monoencapuzado	C_{4v}
	Antiprisma Quadrado (4)-Monoencapuzado	C_{4v}
	Poliedro (9,18,11) *	C_{3v}
	Poliedro (9,17,10) *	C_{2v}
	Prisma Trigonal (3,4,3)-Triencapuzado	C_{2v}
10	Antiprisma Quadrado (4,4)-Biencapuzado	D_{4d}
	Dodecaedro Biencapuzado	D₂
	Prisma Trigonal (3,3,4,4)-Tetraencapuzado	C_{2v}
11	Prisma Trigonal Pentaencapuzado	D_{3h}
	Antiprisma Pentagonal (5)-Monoencapuzado	C_{5v}
12	Icosaedro	I_h
	Cuboctaedro	O_h
	Prisma Pentagonal (5,5)-Biencapuzado	D_{5h}
	Cubo Tetraencapuzado	D_{4h}
13	Cuboctaedro (4)-Monoencapuzado	C_{4v}
	Cuboctaedro (3)-Monoencapuzado	C_{3v}
	Icosaedro Monoencapuzado	C_{3v}
	Prisma Trigonal (4,5,5)-Triencapuzado	C_{2v}
14	Cubo Hexaencapuzado	O_h
	Antiprisma Hexagonal (6,6)-Biencapuzado	D_{6d}
	Cuboctaedro (4,4)-Biencapuzado	D_{4h}
	Cuboctaedro (3,3)-Biencapuzado	D_{3h}

* Poliedro (v,e,f) : v = Número de Vértices; e = Número de Arestas; f = Número de Faces

Estrutura do Heme*Coordenação do ferro na oxiemoglobina*

Estrutura da Clorofila: **$R = \text{CH}_3 \Rightarrow$ Clorofila a** **$R = \text{CHO} \Rightarrow$ Clorofila b****Isômeros de Ligação**