

# SUMÁRIO

Prefácio .....	13
1. Simetria e Estereoquímica de Compostos de Coordenação ....	17
1.1 Introdução.....	17
1.2 Simetria Molecular.....	21
1.3 Modelos Moleculares .....	23
1.4 Parte Experimental .....	25
1.4.1 Construção de Modelos Simples de Pinos e Bolas para Trabalhar os Conceitos de Simetria .....	25
1.4.2 Modelo com Canudos Dobrados para Formar Estruturas de Quelatos Simples .....	26
1.4.3 Modelos com Canudos Semicortados e Fios de Arame Passantes .....	27
1.4.4 Modelos com Canudos e Arames Trançados.....	28
2. Síntese de Compostos de Coordenação .....	31
2.1 Introdução.....	31
2.2 Fundamentos.....	33
2.2.1 Reações de Adição.....	33
2.2.2 Reações de Substituição .....	34
2.2.3 Reações de Oxirredução .....	35

2.2.4	Reações do Ligante Coordenado.....	35
2.3	Parte Experimental: Nota de Segurança.....	36
2.3.1	Síntese de Complexos Clássicos de Cobalto(III): [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> , [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub> , [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> ]Cl e [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl.....	37
2.3.2	Síntese dos Isômeros de Ligação Nitro e Nitrito em Complexos de Penta(amin)cobalto(III), [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> e [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ONO]Cl <sub>2</sub> .....	42
2.3.3	Síntese dos Isômeros de <i>Trans</i> -[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl e <i>Cis</i> -[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl .....	44
2.3.4	Síntese e Resolução dos Isômeros Ópticos do Complexo de Tris(etilenodiamina)cobalto(III), [Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> .....	46
2.3.5	Síntese do Iodeto de Sepulcratocobalto(III), [Co(sep)]I <sub>3</sub> .....	50
2.3.6	Síntese do Composto Tetranuclear Sulfato de Tris[(tetra-amin-μ-di-hidroxocobalto(III))] cobalto(III) Tetra-hidratado, {Co[(OH) <sub>2</sub> Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> }(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O.....	52
2.3.7	Síntese dos Isômeros Geométricos de Tris(glicinato) cobalto(III), <i>Fac</i> -[Co(gly) <sub>3</sub> ] e <i>Mer</i> -[Co(gly) <sub>3</sub> ] .....	56
2.3.8	Síntese do Complexo Tetra(tiocianato)cobaltato(II) de Mercúrio(II), Hg[Co(SCN) <sub>4</sub> ], um Composto Padrão para Medidas Magnéticas .....	58
2.3.9	Síntese do Composto Bis-(N,N'- disalicilaetilenodiamina)-aquadicobalto(II), {[Co(salen)] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O} .....	60
2.3.10	Síntese do Complexo Bromido(piridina) bis(dimetilgloximato) Cobalto(III), Precursor Mimético da Vitamina B12.....	63
2.3.11	Síntese do Complexo Tioossulfato de Tris(etilenodiamina)-níquel(II), [Ni(en) <sub>3</sub> ](S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ...	66
2.3.12	Síntese de Diferentes Compostos de Níquel(II) com o Ligante Salicilaldoxima, [Ni(saox) <sub>2</sub> ] e [Ni(saox) <sub>2</sub> bipy]·H <sub>2</sub> O ou [Ni(saox) <sub>2</sub> phen]·H <sub>2</sub> O .....	67
2.3.13	Síntese do Complexo Tris(oxalato)cromato(III) de Potássio Tri-hidratado, K <sub>3</sub> [Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O .....	70

2.3.14 Síntese dos Isômeros Geométricos <i>Cis</i> - e <i>Trans</i> -bis(glicinato)-cobre(II).....	72
2.3.15 Síntese dos Complexos de Cobre [Cu(Hdmg) <sub>2</sub> ] e [CuCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> dmg)] .....	73
2.3.16 Síntese do Complexo Aminpentacianidoferrato(II) de Sódio, Na <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O.....	75
2.3.17 Síntese do Complexo [Ru <sup>III</sup> (Hedta)H <sub>2</sub> O]·4H <sub>2</sub> O .....	77
2.3.18 Síntese de Complexos de Metais de Transição com Acetilacetato .....	80
2.3.19 Síntese de Complexos de Manganês(II), Cobre(II) ou Níquel(II) com Bpiridina.....	85
2.3.20 Síntese de Complexos de Cobre(II) e de Zinco(II) com o Alcaloide Epiisopiloturina (epi) que Apresenta Atividade Farmacológica .....	88
2.3.21 Síntese do Polímero de Coordenação [Cu(btc)], em que btc = 1,3,5-benzenotricarboxilato.....	90
2.3.22 Síntese do Hexanitrocobaltato(III) de Sódio .....	92
2.3.23 Síntese do Tris(oxalato)ferrato(III) de Potássio Tri-hidratado, K <sub>3</sub> [Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O .....	93
3. Espectros Eletrônicos .....	95
3.1 Introdução.....	95
3.2 Natureza dos Espectros Eletrônicos .....	96
3.3 Configurações, Orbitais e Estados Eletrônicos.....	98
3.4 Representação de Simetria na Teoria de Grupo .....	99
3.5 Transições de Campo Ligante .....	103
3.6 Transições Internas, de Transferência de Carga e Intervalência.....	105
3.7 Parte Experimental .....	107
3.7.1 Espectro Eletrônico do Complexo de [Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> .....	107
3.7.2 Espectro Eletrônico do Tris(oxalato)cromato(III) de Potássio .....	109
3.7.3 Inversão de <i>Spin</i> e Espectro de Transferência de Carga em Complexos de Ferro(II) .....	112
3.7.4 Observação Visual da Relaxação da Regra de Laporte em Complexos Tetraédricos .....	114

3.7.5	Espectros de Transferência de Carga em Cianoferratos .....	115
3.7.6	Efeitos de Solvente nos Espectros de Transferência de Carga .....	116
4.	Espectros Vibracionais de Compostos de Coordenação .....	117
4.1	Introdução.....	117
4.2	Fundamentos.....	118
4.3	Preparação das Amostras .....	123
4.4	Parte Experimental .....	125
4.4.1	Caracterização Vibracional de Complexos Cianoferratos .....	125
4.4.2	Caracterização Vibracional de Complexos Amin-cobalto(III) .....	126
4.4.3	Investigando a Isomeria de Ligação Nitro/Nitrito em Complexos de Cobalto.....	127
4.4.4	Estudo dos Isômeros Geométricos Cis e Trans-bis(glicinato)-cobre(II) por Espectroscopia Vibracional.....	129
5.	Magnetismo em Compostos de Coordenação .....	131
5.1	Introdução.....	131
5.2	Fundamentos.....	132
5.3	Parte Experimental .....	141
5.3.1	Determinação da Susceptibilidade Magnética de Complexos Clássicos no Estado Sólido .....	141
5.3.2	Observação da Inversão de <i>Spin</i> em Complexos de Ferro(II) em Solução Aquosa.....	144
6.	Equilíbrios e Reagentes Complexantes .....	147
6.1	Introdução.....	147
6.2	Solventes.....	153
6.3	Características Ácido-base dos Reagentes Complexantes ..	153
6.4	Principais Tipos de Ligantes .....	155
6.4.1	Álcoois.....	155
6.4.2	Ácidos Carboxílicos .....	156
6.4.3	Fosfatos .....	157
6.4.4	Fenóis.....	158
6.4.5	Cetonas.....	160

6.4.6	Hidroxilaminas e Hidroxamatos.....	161
6.4.7	Aminas.....	162
6.4.8	Aminoácidos .....	162
6.4.9	N-heterocíclicos Aromáticos e Funções Mistas ....	164
6.4.10	Polipiridinas e $\alpha$ -diiminas.....	166
6.4.11	Oximas .....	168
6.4.12	Reagentes Sulfurados .....	170
6.4.13	Indicadores Complexantes.....	172
6.5	Parte Experimental: <i>Spot Tests</i> .....	174
6.5.1	Instruções Gerais para Trabalho em Microescala...	174
6.5.2	Complexação de Íons de Fe(III) com o Reagente <i>Tiron</i> .....	177
6.5.3	Reações de Complexação com a 8-hidroxiquinolina.....	178
6.5.4	<i>Spot Tests</i> com Dimetilglioxima: Determinação de Pd <sup>2+</sup> .....	180
6.5.5	Deteção de Íons de Fe(II) e Cu(I) com <i>o</i> -fenantrolina e Cuproína.....	181
6.5.6	<i>Spot Tests</i> com Ditiooxamida (Ácido Rubeânico)...	182
6.5.7	<i>Spot Tests</i> com 4-cianopiridina Cianoferratos .....	183
6.5.8	Separação do Cobre e Zinco (Hidrometalurgia) ...	185
7.	Reatividade de Compostos de Coordenação .....	187
7.1	Introdução.....	187
7.2	Actinometria.....	190
7.3	Parte Experimental .....	191
7.3.1	Cinética de Substituição em Pentacianoferratos ...	191
7.3.2	Cinética de Aquação do Trans-[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> .....	195
7.3.3	Reação de Adição ao Grupo Nitrosil no Íon Nitroprussiato, [Fe <sup>II</sup> (CN) <sub>5</sub> NO <sup>+</sup> ] <sup>2-</sup> .....	197
7.3.4	Luminescência do Complexo Tris(bipiridina)rutênio(II) .....	198
7.3.5	Observação de uma Reação de Fotoisomerização Reversível .....	200
7.3.6	Fotoquímica do Complexo Tris(oxalato) ferrato(III) .....	201
7.3.7	Fotoquímica do Sal de Reinecke .....	202
7.3.8	Fotossustituição no Íon Ferrocianeto.....	203

8. Eletroquímica de Compostos de Coordenação .....	205
8.1 Introdução.....	205
8.2 Voltametria Cíclica.....	208
8.3 Parte Experimental.....	213
8.3.1 Parte 1: Voltametria Cíclica de Cianoferratos.....	213
8.3.2 Parte 2: Estudo da Cinética de Substituição no Complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$ pelo Ligante DmsO .....	215
8.3.3 Investigação da Isomeria de Ligação no Complexo $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{edta})(\text{dmsO})]^{-/2-}$ por Meio da Voltametria Cíclica .....	217
9. Química Bioinorgânica .....	223
9.1 Introdução.....	223
9.2 Parte Experimental.....	224
9.2.1 Porfirinas Envolvidas na Captação e Transporte do Oxigênio.....	224
9.2.2 Atividade Catalásica em Enzimas Naturais e Compostos-modelo .....	227
9.2.3 Absorção de Oxigênio Molecular por um Composto de Cobalto, Mimético de Mioglobina, $[\text{Co}(\text{salen})]$ .....	231
9.2.4 Verificação <i>in Situ</i> de um Composto Mimético da Vitamina B12 .....	234
9.2.5 Atividade Tirosinase em Cogumelos .....	237
10. Química de Coordenação de Nanopartículas.....	241
10.1 Introdução.....	241
10.2 Nanopartículas Plasmônicas.....	242
10.3 Nanopartículas Superparamagnéticas.....	245
10.4 Parte Experimental.....	246
10.4.1 Síntese de Nanopartículas Magnetita e Verificação de Suas Propriedades Magnéticas..	246
10.4.2 Síntese de Nanopartículas de Ouro e Verificação de Suas Propriedades.....	248
Referências Bibliográficas .....	251
Sobre os Autores.....	257