

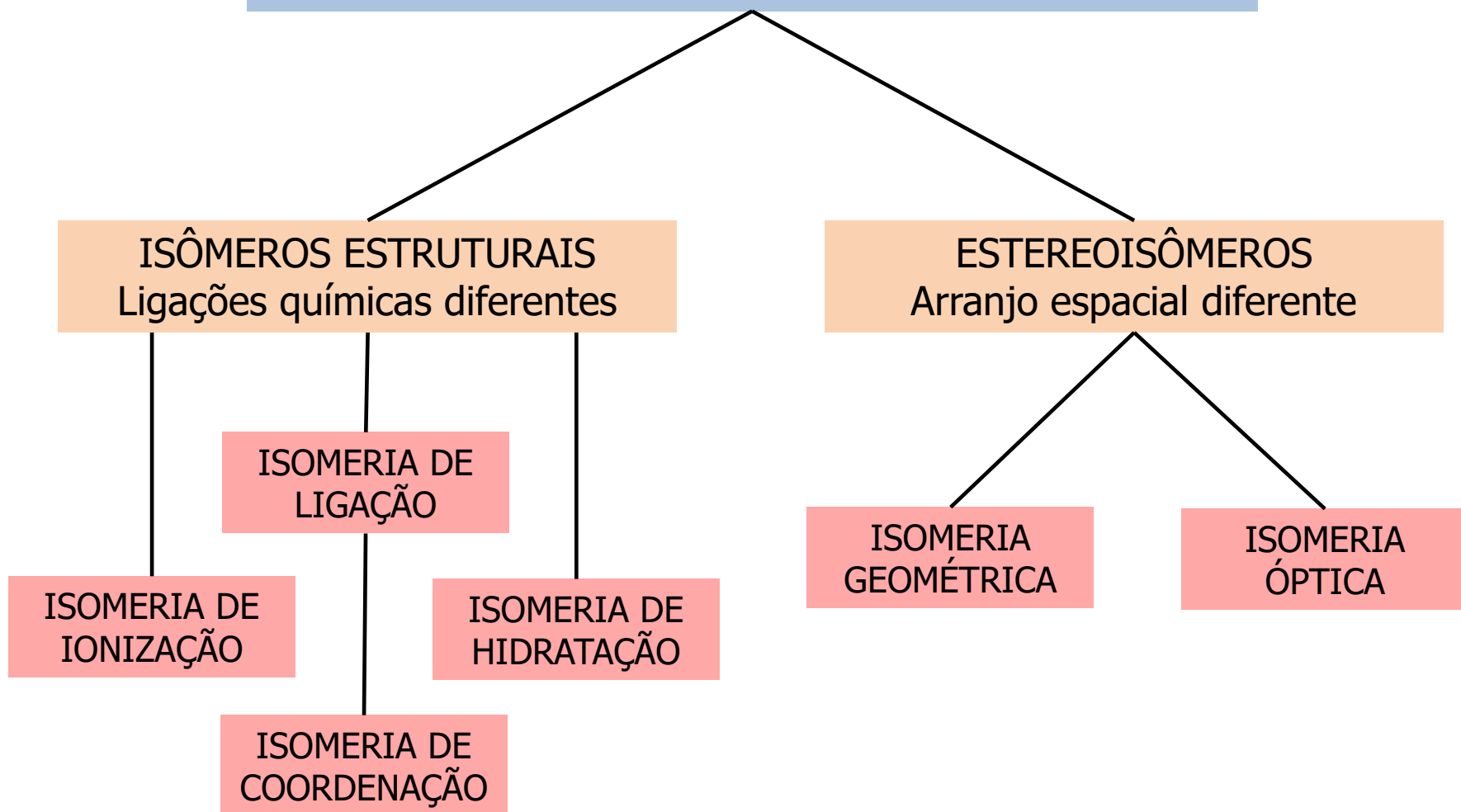
Química dos complexos metálicos

Prof. Sofia Nikolaou

AULA 03 - **Isomeria**

ISOMERIA

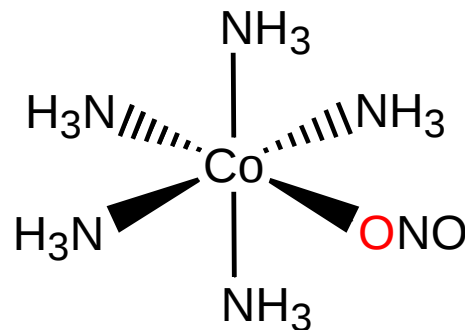
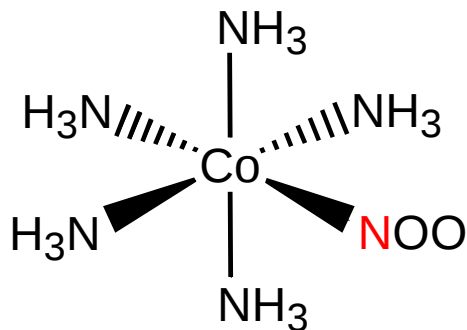
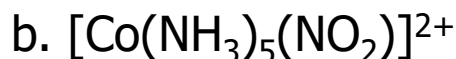
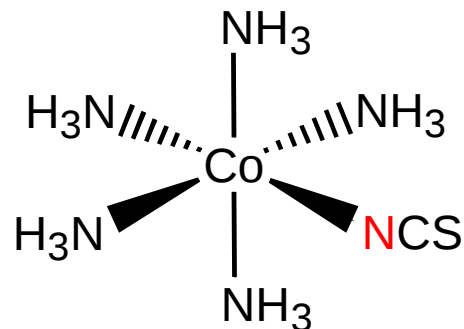
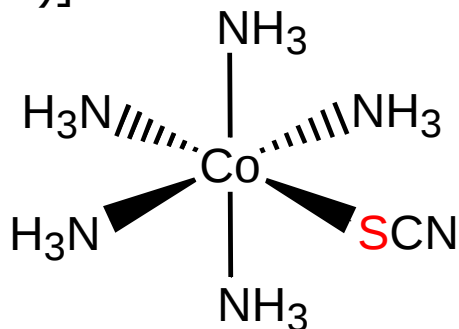
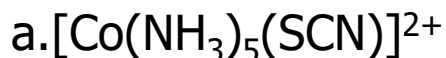
Mesma fórmula, estrutura diferente



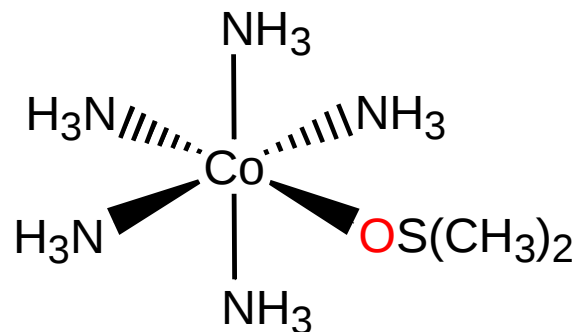
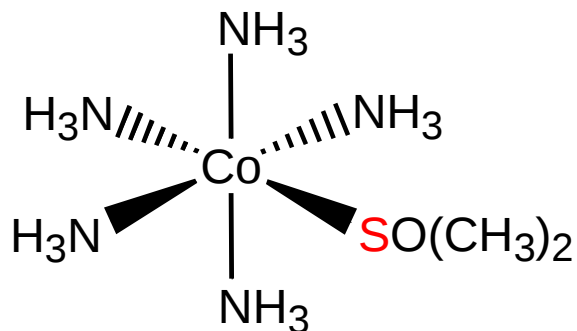
Isomeria de constituição: Ocorre para compostos com a mesma composição, porém diferenças na constituição da esfera de coordenação

1. Isomeria de Ligação (racionalizar com Pearson, por hora...)

Ocorre com a presença de ligantes ambidentados, ou seja, que podem se ligar de maneiras diferentes. Exemplos:



c. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{DMSO})]^{2+ / 3+}$



2. Isomeria de Ionização; de Coordenação; de hidratação

- $[(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}]\text{Br}_2$ ou $[(\text{NH}_3)_5\text{CoBr}]\text{BrCl}$ - IONIZAÇÃO
- $[(\text{NH}_3)_6\text{Co(III)}][\text{Cr(III)(CN)}_6]$ ou $[(\text{NH}_3)_6\text{Cr(III)}][\text{Co(III)(CN)}_6]$ - COORDENAÇÃO
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3$ ou $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - HIDRATAÇÃO

Isomeria espacial

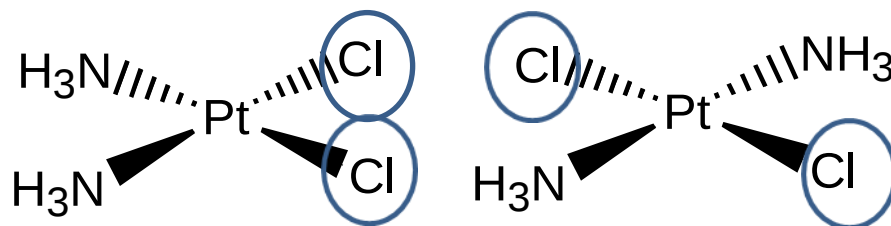
- Ocorre em função da distribuição espacial dos átomos em uma determinada molécula.
- Relaciona-se com o conhecimento do grupo de ponto de uma molécula.
- Expressa a estereoquímica das moléculas
- Dois tipos: geométrica e óptica

Isomeria Geométrica

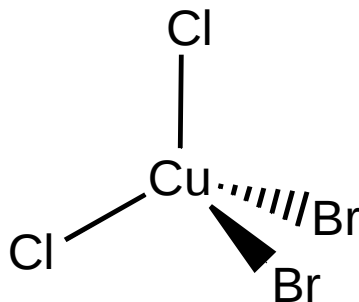
Cis: ângulo de 90° entre os ligantes em questão

Trans: ângulo de 180° entre os ligantes em questão

- a. Complexos com geometria quadrado planar: o plano da estrutura é um plano de simetria portanto **NÃO PODEM APRESENTAR ISÔMEROS ÓPTICOS**

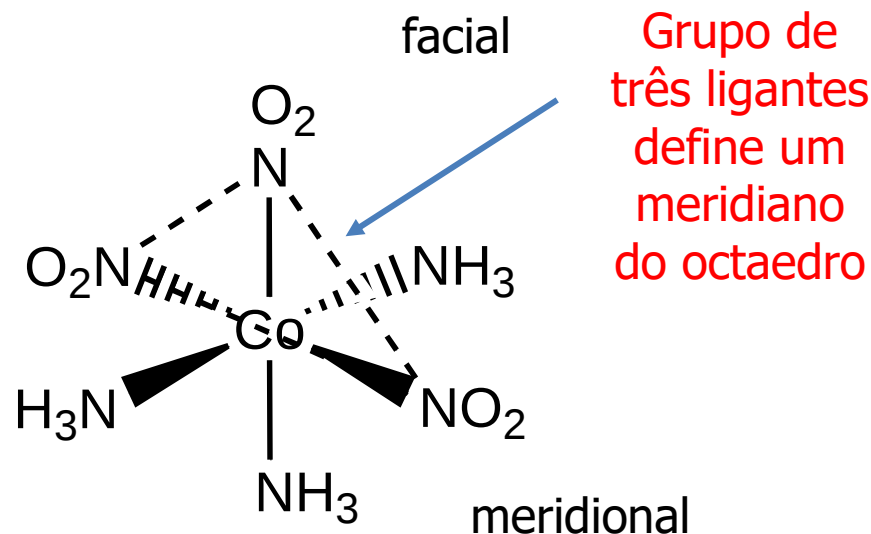
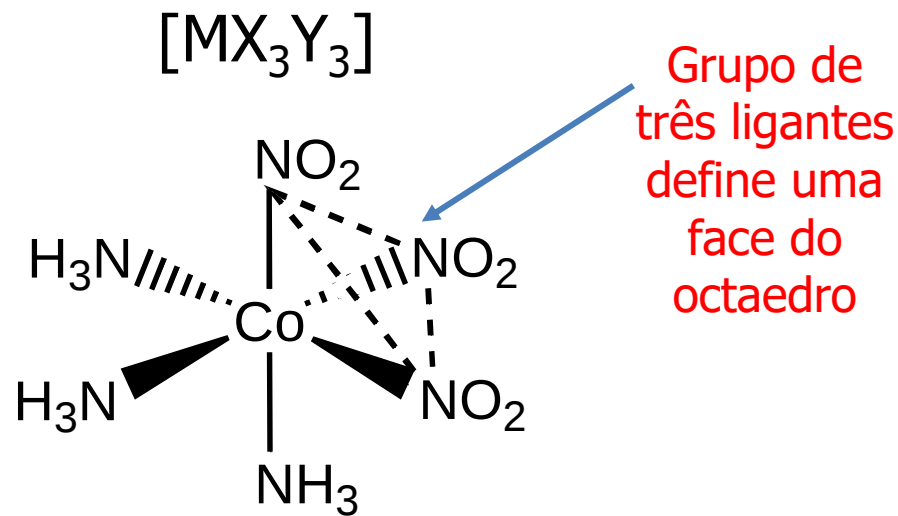
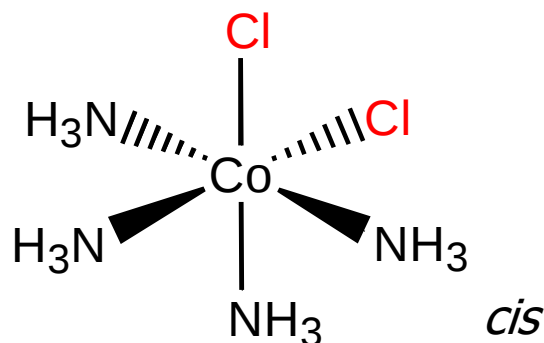
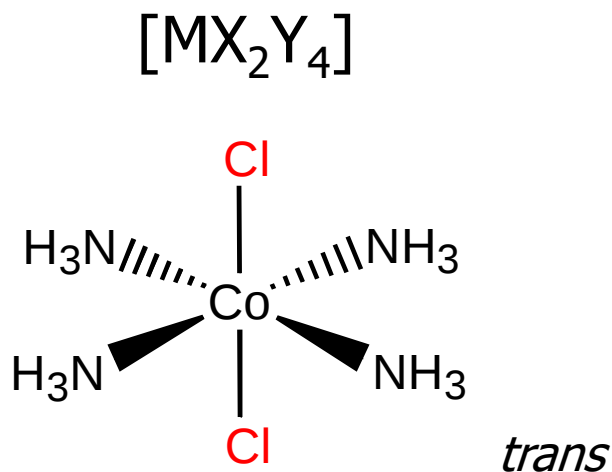


- b. Complexos tetraédricos: **NÃO** podem ter isomeria geométrica pois **TODOS OS ÂNGULOS** são equivalentes! ($\sim 109^\circ$)



Isomeria Geométrica

c. Complexos com geometria octaédrica. DOIS TIPOS DE ISOMERIA:

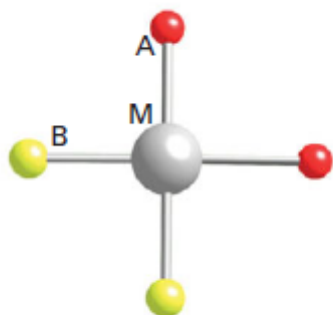


Isomeria Geométrica

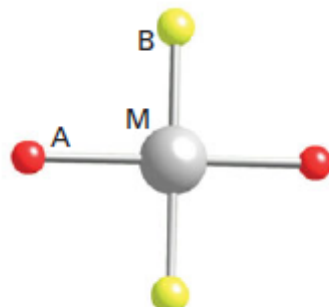
Alguns tipos comuns de isomeria geométrica

Qd: $[MA_2B_2]$ e $[MA_2BC]$

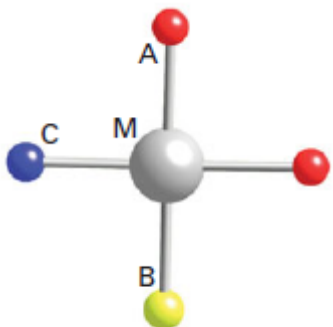
Oh: $[MA_4B_2]$ e $[MA_3B_3]$



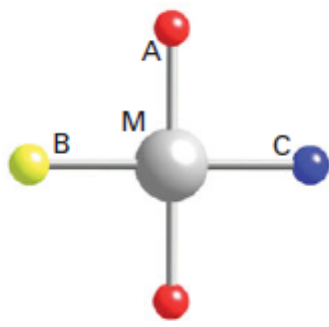
39 *cis*- $[MA_2B_2]$



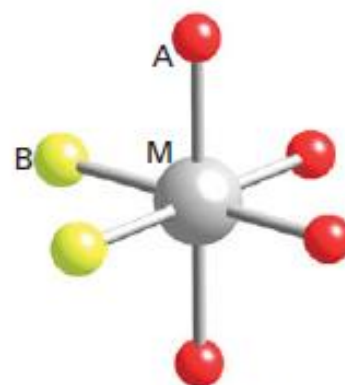
40 *trans*- $[MA_2B_2]$



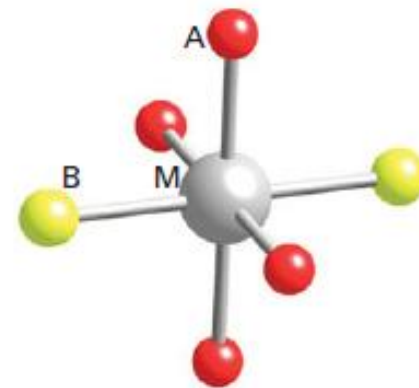
41 *cis*- $[MA_2BC]$



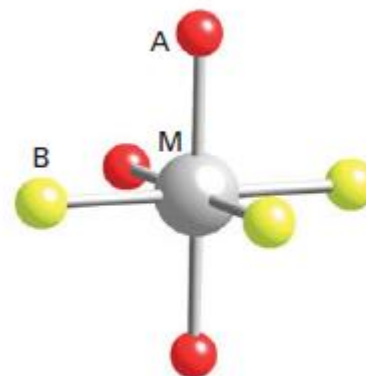
42 *trans*- $[MA_2BC]$



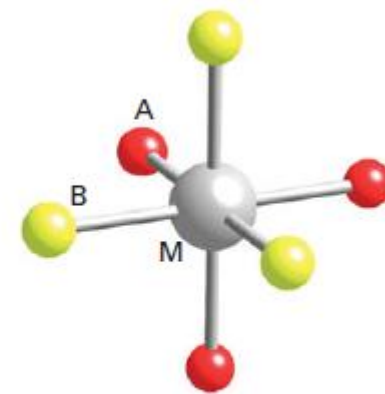
54 *cis*- $[MA_4B_2]$



55 *trans*- $[MA_4B_2]$



56 *mer*- $[MA_3B_3]$



57 *fac*- $[MA_3B_3]$

Isomeria Óptica

Grupo de ponto e isomeria óptica

- $S_1 = \sigma_h$
- $S_2 = i$

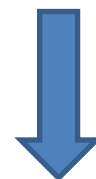
* GERAL: para ter isomeria óptica NÃO pode ter S_n ; ou NÃO pode ter i .
Outra forma de definir: moléculas que só apresentam eixos de rotação próprios.

* Isômeros ópticos NÃO são sobreponíveis com suas imagens especulares.

O que é ser
sobreponível????



Rodar a imagem refletida

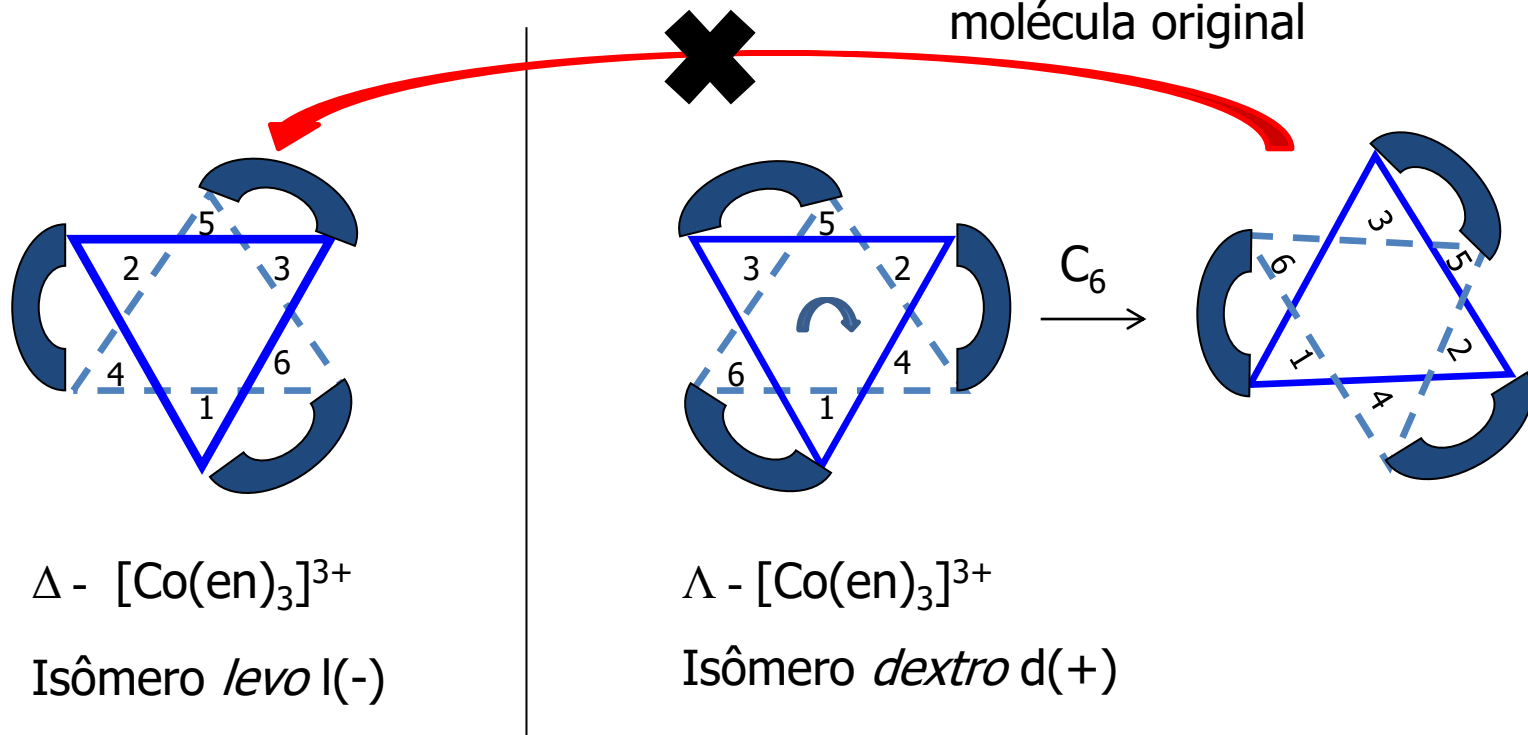


Eixo impróprio, S_n , de **rotoreflexão**

Isomeria Óptica

Molécula quiral: aquela que **NÃO** é sobreponível à sua imagem especular. Exemplo:
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} / D_3$

Neste caso não há nenhuma maneira de rodar a imagem especular e fazê-la se sobrepor à molécula original



Isômeros opticamente ativos: ENANTIÔMEROS; rodam o plano da luz polarizada

CRITÉRIO: não podem ter S_n ($C_n \cdot \sigma_h$) , portanto NÃO podem ter i (S_2)

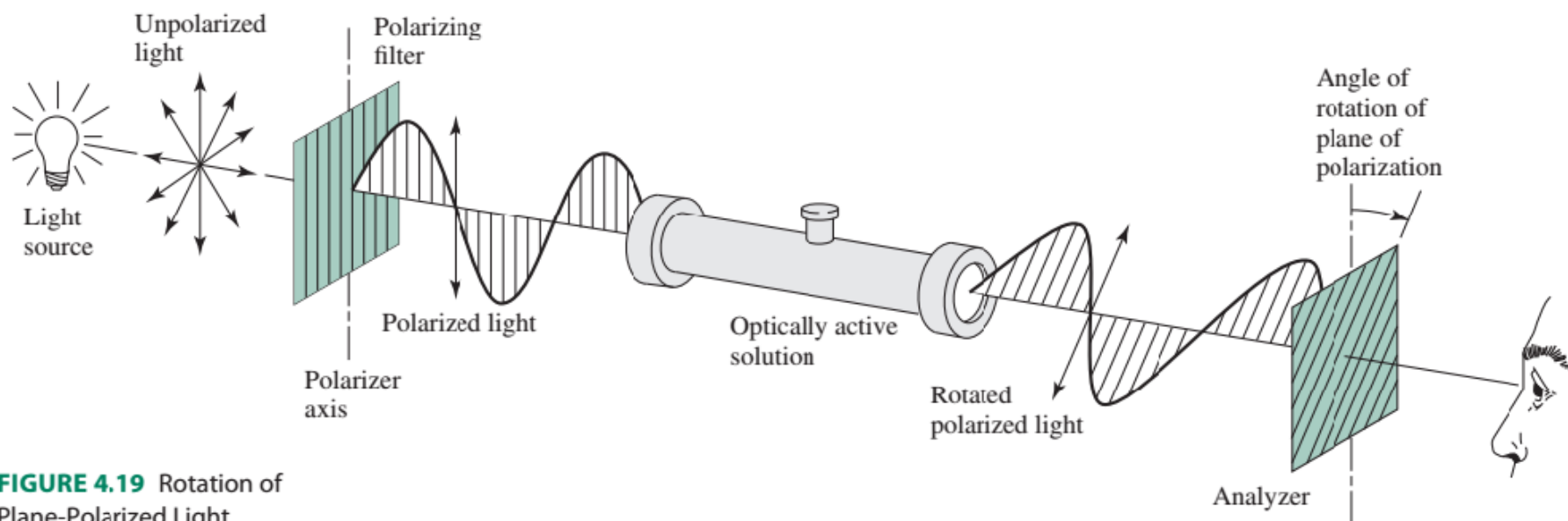
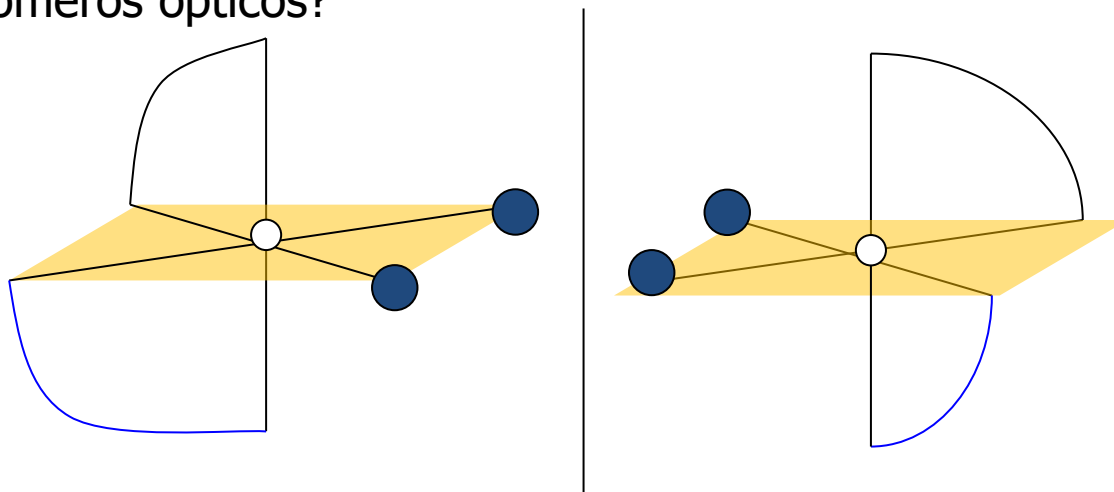


FIGURE 4.19 Rotation of Plane-Polarized Light.

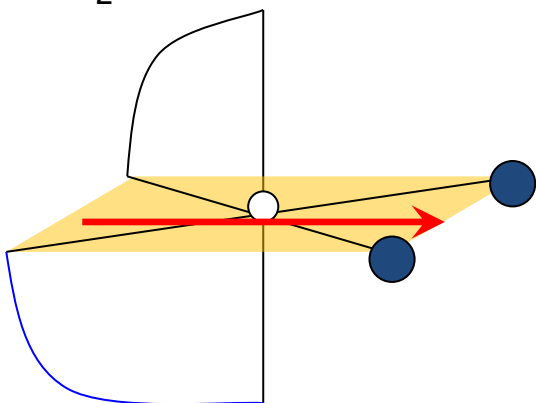


Isomeria Óptica

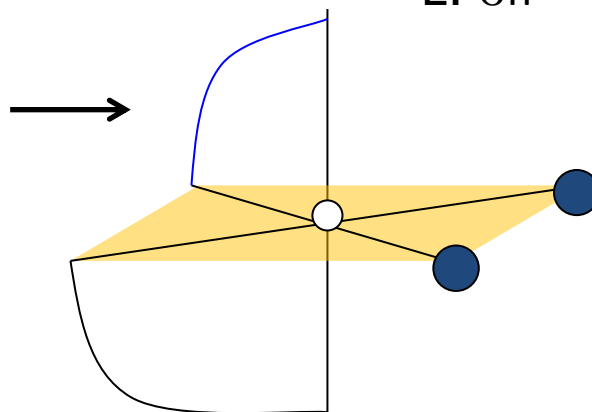
“exercício”: os isômeros geométricos *cis* – $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ e *trans* – $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ tem isômeros ópticos?



1. C_2



2. σ_h

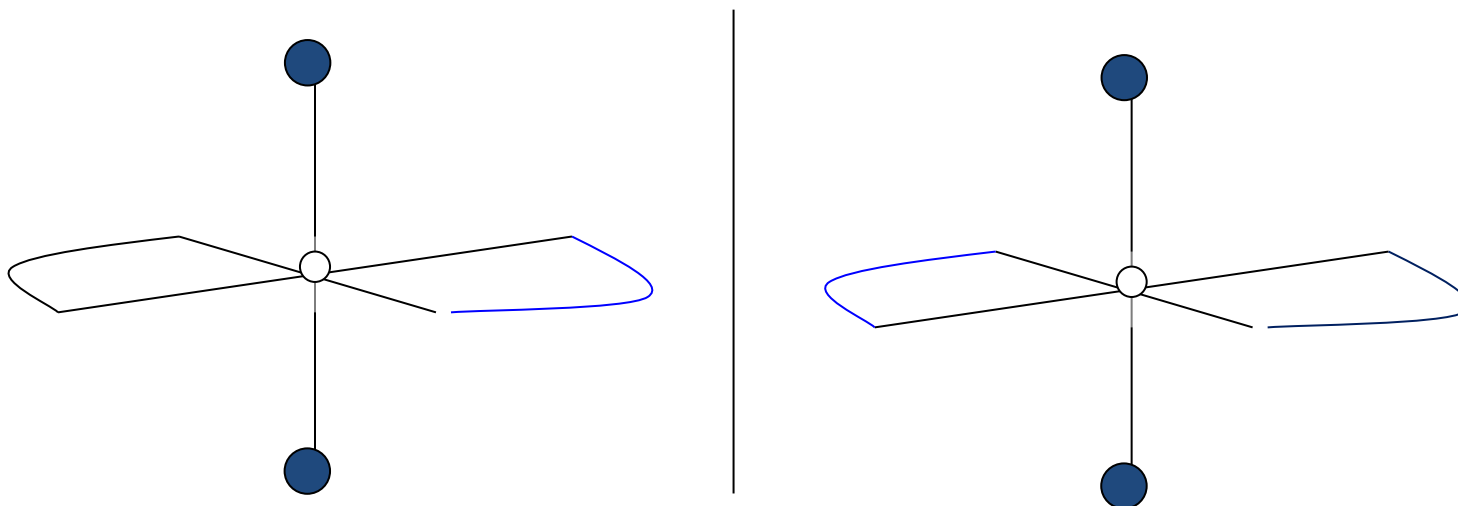


$\nexists \sigma$

Grupo de ponto C_2 ;
isômeros ópticos

Isomeria Óptica

“exercício”: os isômeros geométricos *cis* – $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ e *trans* – $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ são isômeros ópticos?



NÃO APRESENTAM ISÔMEROS OPTICAMENTE ATIVOS

Cis e *trans* são DIASTEREOISÔMEROS

ENANTIÔMEROS: propriedades químicas e físicas iguais, exceto pela rotação da luz polarizada.

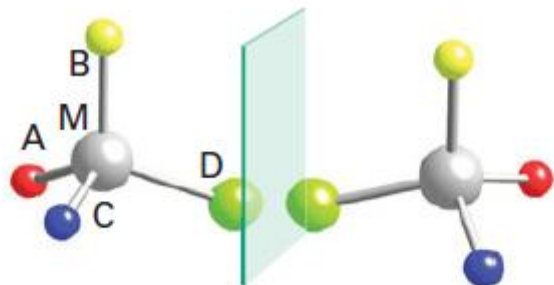
DIASTEREOISÔMEROS: propriedades físicas e químicas diferentes. Ex. PE e solubilidade.

Isomeria Óptica

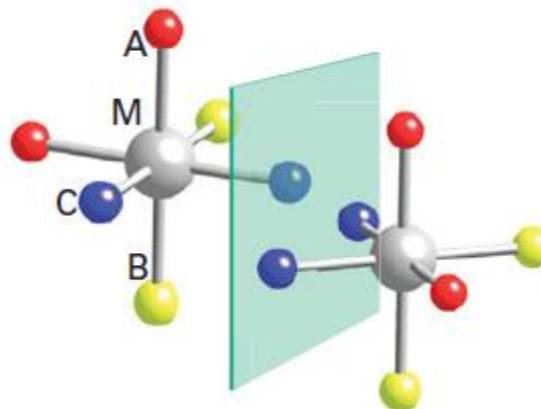
Alguns tipos comuns de isomeria óptica

Td: $[MABCD]$ e $[M(AB)_2]$

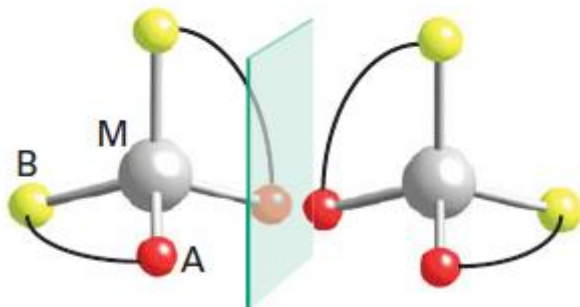
Oh: $[MA_2B_2C_2]$, $[M(AB)_3]$ e $[MA_2(BC)_2]$



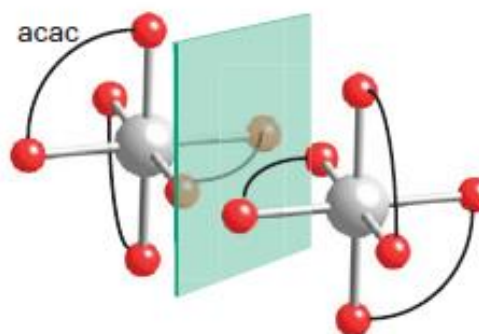
48 $[MABCD]$ enantiomers



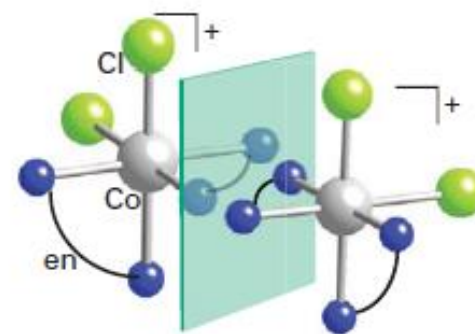
62 $[MA_2B_2C_2]$ enantiomers



49 $[M(AB)_2]$ enantiomers



66 $[Mn(acac)_3]$ enantiomers



67 $cis-[CoCl_2(en)_2]^+$ enantiomers