

FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ  
ESCOLA POLITÉCNICA DE SAÚDE JOAQUIM VENÂNCIO  
LABORATÓRIO DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL EM PRÁTICAS LABORATORIAIS  
EM SAÚDE

Brunna Torres de Souza Soares

OS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO EM UMA PERSPECTIVA HISTÓRICA

Rio de Janeiro  
2011

Brunna Torres de Souza Soares

OS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO EM UMA PERSPECTIVA HISTÓRICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Escola Politécnica de Saúde Joaquim  
Venâncio como requisito parcial para  
aprovação no curso técnico de nível médio em  
saúde com habilitação em Análises Clínicas

Orientador: Tânia de Oliveira Camel

Rio de Janeiro  
2011

Brunna Torres de Souza Soares

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO EM UMA PERSPECTIVA HISTÓRICA

O Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio como requisito parcial para aprovação no curso técnico de nível médio em saúde com habilitação em Análises Clínicas.

Aprovado em \_\_/\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

(Dr<sup>a</sup> Tânia de Oliveira Camel – FIOCRUZ/EPSJV/LABFORM)

---

(Dr Jairo Dias de Freitas – FIOCRUZ/EPSJV/LABFORM)

---

(M<sup>a</sup> Virgínia de Lourdes Mendes Finete – FIOCRUZ/EPSJV/LATEC)

## RESUMO

O presente trabalho apresenta as teorias iniciais para a compreensão dos Compostos de Coordenação em uma perspectiva histórica. No século XIX foram sintetizados os primeiros compostos desse tipo, denominados até então de Compostos Moleculares. Na época eles despertaram grande interesse científico pelo fato de não respeitarem às regras de valência conhecidas desde 1850. Discutem-se as teorias iniciais desenvolvidas a respeito desses compostos: a Teoria de Cadeias desenvolvida por Christian Wilhelm Blomstrand (1826-1897) em 1869 que foi complementada, sobretudo experimentalmente pelo Sophus Mads Jørgensen (1837-1914) em 1893 e a Teoria de Coordenação de Alfred Werner (1866-1919), que competiu com a de Blomstrand-Jørgensen, mostrando-se com o passar do tempo, mais adequada às propriedades desses compostos. Na teoria da coordenação são definidos os conceitos de átomo central, número de coordenação, valências primária e secundária, além de considerar estruturas espaciais para esses complexos. O estudo da construção desse campo de conhecimento ilustra a competição entre teorias, o desafio que novos dados trazem a conceitos já estabelecidos e a influência da formação do pesquisador na formulação de teorias. Contudo, com visões diferentes o trabalho de Jørgensen acabou por fundamentar o de Werner. Em paralelo com o que já foi dito na Física, Werner estava “apoiado em ombros de um gigante”.

Palavras-Chave: Teoria de Cadeias. Teoria de Coordenação. Estereoquímica.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Representação da fórmula estrutural da hemoglobina e a da clorofila - - - - -	06
Figura 02: Composto <i>cis</i> da platina complexado às bases nitrogenadas do DNA- - - - -	07
Figura 03: Fórmula estrutural da molécula EDTA neutra - - - - -	08
Figura 04: Representação da capacidade do oxigênio de acordo com a Teoria dos Tipos - - -	14
Figura 05: Fórmula estrutural atual do ácido salicílico - - - - -	16
Figura 06: Uma possível fórmula estrutural do ácido salicílico segundo Couper - - - - -	17
Figura 07: Fórmulas salsichas de Kekulé - - - - -	17
Figura 08: Fórmulas estruturais do carbono tetraédrico e seus isômeros segundo van't Hoff-	21
Figura 09: Fórmulas estruturais do composto de cloreto de cobato (III) - - - - -	28
Figura 10: Fórmula do cloreto de cobato púrpuro - - - - -	28
Figura 11: Fórmulas estruturais das séries praseo e violeto do cloreto de cobalto - - - - -	30
Figura 12: Representações das perdas das amônias nos compostos - - - - -	30
Figura 13: Fórmulas estruturais dos isômeros do composto aminos de platina (II) - - - - -	31
Figura 14: Fórmula estrutural do cloreto de etileno <i>s</i> -platino-etilenodiamino - - - - -	32
Figura 15: Fórmulas estruturais de isômeros do tetramino-platino(II)tetracloro-platinato(II)-	32
Figura 16: Fórmulas estruturais dos sais lúteo (hexamino) e róseo (aqua-pentamino) - - - -	33
Figura 17: Fórmulas estruturais dos sais lúteo, purpúreo e praseo - - - - -	38
Figura 18: Fórmula estrutural segundo uma configuração octaédrica - - - - -	44
Figura 19: Fórmula estrutural segundo uma configuração quadrada planar - - - - -	45
Figura 20: Fórmulas estruturais dos isômeros platosemidiaminos e platosaminos - - - - -	45
Figura 21: Resultado do segundo método de Werner - - - - -	46
Figura 22: Fórmulas estruturais de isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> em uma configuração octaédrica - -	46
Figura 23: Fórmulas estruturais dos isômeros do complexo $Pt[(HO_3S)_2(NH_3)_2]$ - - - - -	47
Figura 24: Fórmulas estruturais octaédricas de isômeros de compostos de cobalto - - - - -	48
Figura 25: Fórmulas estruturais da platina divalente como complexo e como composto - - -	48
Figura 26: Primeiras representações de compostos de coordenação opticamente ativos - - -	49
Figura 27: Fórmulas estruturais do primeiro complexo totalmente inorgânico ativo - - - - -	50
Figura 28: Quadro comparativo- - - - -	55
Figura 29: Arranjo piramidal - - - - -	56

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	06
<b>2 A QUÍMICA ANTES DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO</b>	11
2.1 O CONTEXTO DA QUÍMICA NO SÉCULO XIX	11
2.2 FRANKLAND E OS ORGANOMETÁLICOS	12
2.3 KEKULÉ E A ESTRUTURA QUÍMICA	14
2.4 VAN'T HOFF, LE BEL E O INÍCIO DA ESTEREOQUÍMICA	18
2.5 VALÊNCIA E AFINIDADE QUÍMICA	21
<b>3 A TEORIA DE CADEIAS</b>	
23	
3.1 SOPHUS MADDS JORGENSEN	23
3.2 CHRISTIAN WILHELM BLOMSTRAND	25
3.3 COMPOSTOS DE COBALTO-AMÔNIA	27
3.4 COMPOSTOS DE PLATINA	30
3.5 COMPOSTOS DE RÓDIO	32
<b>4 A TEORIA DE COORDENAÇÃO</b>	35
4.1 ALFRED WERNER	35
4.2 O DESENVOLVIMENTO DA TEORIA	37
4.3 UM NOVO TIPO DE VALÊNCIA	41
4.4 ESTEREOQUÍMICA – OS ÁTOMOS NO ESPAÇO	43
4.4.1 Atividade Óptica, 1897-1914	48
4.5 A CONTROVÉRSIA E A CONFIRMAÇÃO	50
<b>5 CONCLUSÃO</b>	53
<b>REFERÊNCIAS</b>	59

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os Compostos de Coordenação apresentam grande importância seja na ciência e pesquisa química, como principalmente no seu ensino. De modo simplificado, denomina-se Composto de Coordenação um tipo de estrutura química basicamente formada por um átomo ou um íon cátion metálico (o grupo central) que possui orbitais de valência não ocupados, conhecidos como ácidos de Lewis, ou seja, que apresentam “espaço” para mais elétrons, rodeado por moléculas ou íons com pares de elétrons disponíveis, as bases de Lewis, denominados ligantes. Esses compostos ganharam tal visibilidade e importância devido aos conhecimentos que agregam e as propriedades que geralmente apresentam, tais como:

1) Atividade biológica. Por exemplo, a hemoglobina ou metaloproteína - Composto de Coordenação de Fe (II) - a principal substância responsável por carrear  $O_2$  (oxigênio) no organismo; e a clorofila – Composto de Coordenação de Mg (II), pela mesma propriedade de carrear  $O_2$ , é a principal substância no processo de fotossíntese da maioria das plantas, e também é responsável pela cor verde (ZAMIN, 2010, p. 3);

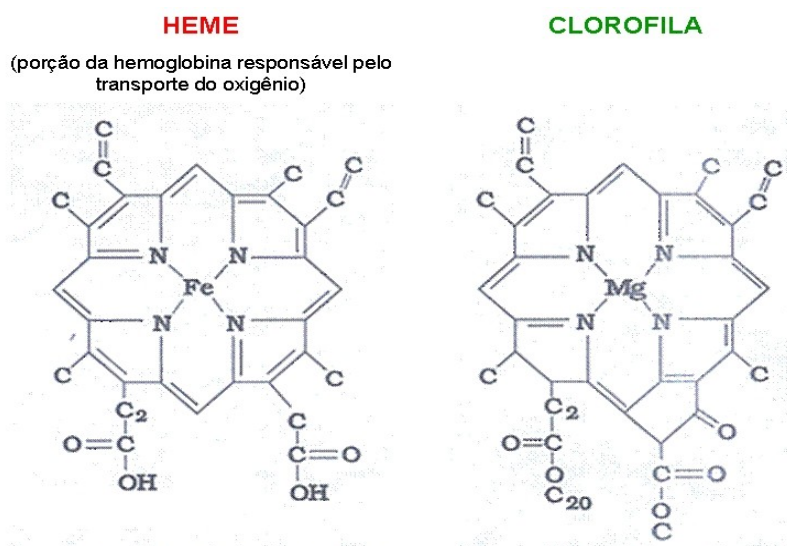


Figura 1

Fórmula estrutural da hemoglobina e a fórmula estrutural porção funcional da clorofila.

(Fonte: [esperanza.com.br](http://esperanza.com.br))

2) Cores. Por exemplo, a cor vermelha do Rubi, que contém o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) com traços do íon cromo (III)  $Cr^{3+}$ , a cor azul da Safira devido à presença do  $Al_2O_3$

com o íon ferro (II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e titânio (IV) ( $\text{Ti}^{4+}$ ) e a cor verde da Esmeralda composta por ciclo silicato de berílio e alumínio  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$  contendo traços de íon cromo  $\text{Cr}^{3+}$  (ZAMIN, 2010, p. 2). Normalmente, suas cores são conseqüências desses cátions de metais de transição próximos a moléculas de  $\text{O}_2$  (oxigênio) que refletem a luz de maneira singular. Essa reflexão depende do metal presente, uma vez que os comprimentos de onda absorvidos variam e, por isso, a cor refletida também;

3) O tipo de interação entre os ligantes e o grupo principal. Nesses compostos, o grupo principal deve ter orbitais vazios ou semipreenchidos, preferencialmente de baixa energia, para receber os pares de elétrons disponíveis dos ligantes. No caso dos metais característicos desses compostos, cátions de metais de transição, o sub-nível é o *d*. As propriedades magnéticas que podem ser observadas em alguns Compostos de Coordenação se devem aos elétrons desemparelhados dos orbitais *d*. Tem-se o complexo  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  como exemplo de um composto magnético (OLIVEIRA, 2009, p. 26);

4) Aplicações médicas. Ressalta-se o caso do isômero *cis* da platina, que foi e ainda é muito utilizado contra certos tipos de câncer - como o testicular, o ovariano e o vesical. Isso porque ele é capaz de interagir, se ligando a partes do DNA – vide figura 2, impedindo, então, o processo de replicação da célula, uma vez que a estrutura do DNA é alterada e a célula comete apoptose<sup>1</sup> (FONTES, 2005, p. 2);

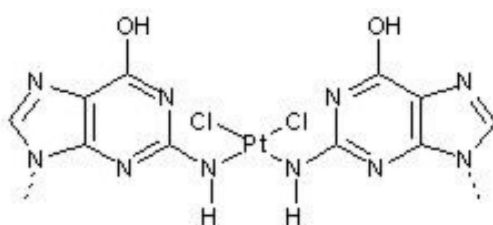


Figura 2

O composto de cisplatina complexado às bases nitrogenadas que compõem o DNA.

(Fonte: complexosquimica.pbworks.com)

5) Aplicações laboratoriais e industriais, como o EDTA<sup>2</sup>, que, aplicado a alguns alimentos, impede a oxidação dos mesmos. Esse também é utilizado como solução

<sup>1</sup> A célula, ao apresentar uma alteração no seu material genético, sofre um processo de morte celular programada – o mais conhecido é a apoptose, que visa evitar a continuidade ou agravamento dessa alteração genética e a sua morte é de tal forma que o organismo não desenvolve uma resposta imunológica ao evento, como acontece, por exemplo, na necrose - uma morte celular não programada.

<sup>2</sup> O ácido etilenodiaminotetracético.



carência de estudos em língua portuguesa sobre como se deu a produção do conhecimento científico e de análises dos dados históricos.

Nessa perspectiva, deve-se considerar que uma boa compreensão ou algum conhecimento desses compostos, só foi possível depois de já se ter ao menos introduzido alguns conceitos e se ter alguns modelos teóricos desenvolvidos, como os conceitos de molécula e átomo, de valência, de isomeria e de algumas noções espaciais das moléculas (estereoquímica). Esses modelos levaram anos para serem elaborados, e estão, de certa forma, entrelaçados, posto que um conceito é pré-requisito para outro, ou por um conceito ter sido elaborado concomitantemente a outro. Logo, a Química dos Compostos de Coordenação, principalmente quando analisada em uma perspectiva histórica, está interligada a outras áreas da Química, seja na Inorgânica – onde esses compostos se inserem, seja na Orgânica, que foi fundamental na elaboração dos conceitos de valência e isomeria.

Desse modo, estudando o processo histórico em que se deu o conhecimento e a síntese dos Compostos de Coordenação, há também o estudo do desenvolvimento científico do século XIX, no qual a construção desse conhecimento específico se insere e que estruturou a base de todo o conhecimento atual em Química. A historicidade do conhecimento, além de facilitar a compreensão de que esse não é uma verdade absoluta, mas algo gradual e construído pelo homem, permite valorizar o trabalho de muitos cientistas, uma vez que estes possibilitaram grandes avanços na nossa sociedade atual.

Nesse sentido, o objetivo desse trabalho é mostrar a atividade científica, no que se refere aos Compostos de Coordenação, de modo não tecnicista, mas sob uma análise histórico-filosófica e, através dessa análise, compreender a produção do conhecimento como um processo histórico, um produto humano, dependente do grau de desenvolvimento tecnológico da sociedade naquele momento histórico, e, portanto, de forma não-reprodutivista. Isto é, uma abordagem que vai de encontro com a apresentação hegemônica presente no ensino das ciências da natureza, privilegiando somente a teoria prevalente ou vencedora sem levar em conta o processo de construção desse conhecimento, ou seja, suas influências, competições, embates e contribuições.

Para isso, são apresentados historicamente alguns conceitos que contribuíram para o conhecimento atual da Química e, principalmente, que foram fundamentais para um estudo e compreensão inicial dos Compostos de Coordenação. Nesse estudo, então, conhecemos e discutimos a história do embate entre as duas principais teorias iniciais sobre os Compostos de Coordenação, bem como apresentamos o contexto científico e os conceitos que as

antecederam imediatamente, como aqueles desenvolvidos pelos químicos: Frankland, van't Hoff, e outros. No que diz respeito à divulgação, essa não se restringiu somente à monografia, mas também incluiu apresentação do trabalho na forma de pôster dialogado no Scientiarium Historia do HCTE/UFRJ. Pretende-se também um artigo sobre o assunto para 2012.

A metodologia empregada consistiu em uma revisão bibliográfica de livros e artigos sobre a história da construção desse campo do conhecimento químico e dos conceitos e teorias que se relacionam diretamente com ele, seja porque os conceitos em questão permitiram identificar e formular teorias sobre os Compostos de Coordenação, seja porque são conceitos derivados do estudo desses compostos. Procedeu-se uma análise, sistematização e organização desse material em uma perspectiva histórica. Cabe ressaltar que em relação aos textos originais de Sophus Mads Jorgensen e Alfred Werner, foram utilizadas as traduções para o inglês de George B. Kauffman, a referência mais completa sobre o assunto, nas obras citadas na bibliografia.

## **2 A QUÍMICA ANTES DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO**

Este trabalho a respeito dos Compostos de Coordenação tem por objetivo uma abordagem histórica da construção desse campo do conhecimento. Para isso, se faz necessária uma apresentação de alguns conhecimentos anteriores que foram essenciais para a compreensão e para o desenvolvimento da Química de Coordenação. Apesar de estes conhecimentos estarem inseridos em diferentes áreas da Química, eles resultaram de uma ciência que pensava e construía teorias a respeito da natureza química dos elementos, não importando em que áreas eles estivessem inseridos. Desse modo, as diferentes áreas da Química se complementaram, dialogando, buscando explicações e definições que satisfizessem as características das mesmas. Entre estas definições, destacam-se a valência, a afinidade química e o início da estereoquímica. Também é importante lembrar que foi necessário, na Química de Coordenação, repensar essas definições, ampliá-las.

## 2.1 O CONTEXTO DA QUÍMICA NO SÉCULO XIX:

O século XIX trouxe grandes mudanças no modo de se pensar a natureza da matéria. Na Química, o início desse século foi marcado pelo confronto da comunidade científica com as idéias atomistas de Dalton. O desenvolvimento da Química Orgânica em especial desempenhou um papel fundamental para se pensar a natureza atômica da matéria, isto é, a constituição dos elementos e o conceito de estrutura química.

Nesse sentido, pensando sobre a natureza dos elementos (os átomos) e o posterior desenvolvimento do conceito de valência, destaca-se a teoria desenvolvida por Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) na Suécia, conhecida como “A Teoria Dualística Eletroquímica”, em que ele diz que os átomos de cada elemento apresentam dois pólos opostos – um positivo e um negativo – e que esses pólos têm quantidades diferentes do que hoje se assume como carga elétrica, e que essas quantidades variam de acordo com o elemento. Por exemplo, o oxigênio apresentaria grande pólo negativo e pequeno pólo positivo, o potássio seria o oposto, apresentaria grande pólo positivo e o pólo negativo pequeno, e ainda que o hidrogênio teria essas quantidades aproximadas (PALMER, 1960, p. 17). Berzelius ordenou todos os elementos em uma série de eletronegatividade<sup>3</sup> decrescente. De acordo com as suas observações a partir da eletrólise de compostos, o oxigênio se combinava com muitos elementos e era liberado no pólo positivo, sendo, portanto, o elemento mais eletronegativo, enquanto o potássio, por exemplo, era o mais eletropositivo.

---

<sup>3</sup> O conceito de eletronegatividade usado por Berzelius não é similar ao conceito contemporâneo. Essa terminologia utilizada por Berzelius estava relacionada ao pólo que o elemento era atraído, similarmente a uma “carga elétrica”.

A Teoria Dualística dominou o modo de pensar da maioria dos químicos até que foram isolados os compostos orgânicos que não se enquadravam nesse esquema. Não era possível, portanto, estender essa teoria aos compostos orgânicos, embora inicialmente se tenha formulado tais compostos a partir de uma composição binária (duas partes), do ponto de vista eletroquímico, essas partes não surgiam nos pólos de uma eletrólise. Berzelius nesse trabalho elaborou símbolos e fórmulas químicas que são utilizadas até hoje.

Na Química Orgânica, o estudo girava em torno das principais substâncias que constituem plantas e animais. A composição percentual não informava grande coisa visto que as moléculas orgânicas eram formadas pelos mesmos elementos (o carbono, o hidrogênio e o nitrogênio). Foi necessário desenvolver fórmulas de constituição<sup>4</sup> das substâncias, e desse modo, ampliar seu conhecimento sobre elas. Posteriormente, com as teorias unitárias, o conceito de estrutura química foi desenvolvido a partir do conceito de valência ou capacidade de combinação dos elementos. Na Química Orgânica, com seus poucos elementos, a valência se apresentou de forma constante para cada elemento. Já na Inorgânica, trabalhou-se muito com os metais, que apresentam valências variáveis, e por isso, essa área apresentou maior resistência à idéia de valência e foram necessários estudos mais amplos a respeito da estrutura dos metais e das ligações envolvendo-os.

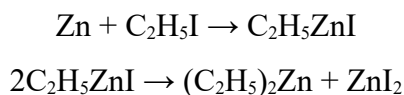
Nesse momento, os valores constantes de valência da Química Orgânica serviram como parâmetros para os valores variáveis da Inorgânica, criando uma maior comunicação entre essas áreas a fim de estabelecer esse conceito. A idéia de valência foi sugerida por Edward Frankland (1825-1899), aproximadamente em 1850, quando ele trabalhou com substâncias que continham em sua estrutura os metais e os radicais orgânicos – os chamados Compostos Organometálicos.

## 2.2 FRANKLAND E OS ORGANOMETÁLICOS:

Edward Frankland foi um químico e físico britânico que no período entre 1852 e 1866 desenvolveu uma teoria de valência, por ocasião do seu estudo de substâncias formadas por metais e radicais orgânicos. Durante esse trabalho em busca do radical livre de etil, ele obteve o dimetilzinco e o dietilzinco. Tal fato o tornou pioneiro na descoberta de um novo tipo de compostos, os Organometálicos (PALMER, 1960, p. 27). O dietilzinco foi obtido na reação, apresentada abaixo, entre iodeto de etila e zinco metálico, a partir do intermediário formado que sofre desproporcionamento térmico.

---

<sup>4</sup> Constituição binária: fórmula com dois componentes, por exemplo,  $C_2H_4.H_2O$ , conhecida hoje como  $C_2H_6O$ .



A vantagem de seu trabalho é que ele percebeu um comportamento constante nos metais utilizando radicais<sup>5</sup> cujas capacidades de combinação (valência) já tinham sido observadas. Esses casos não foram suficientes para constituir uma teoria, porém, evidenciara algumas características importantes a respeito dos metais, como, por exemplo, que um metal tem uma “capacidade de saturação” constante em relação a um tipo de radical, e mesmo quando esse radical era modificado, a capacidade se mantinha a mesma (CAMEL, 2010, p. 180). A idéia de Frankland<sup>6</sup> sobre essa regularidade está explícita no fragmento a seguir do artigo *Sobre uma nova série de compostos orgânicos contendo metais*, em 1852:

Quando as fórmulas de compostos químicos inorgânicos são consideradas, até um observador superficial fica impressionado pela simetria geral de sua construção. Os compostos de nitrogênio, fósforo, antimônio e arsênio, especialmente, exibem a tendência de estes elementos formarem compostos contendo 3 ou 5 equivalentes de outros elementos, e é nessas proporções que suas afinidades são mais bem satisfeitas. Assim, no grupo ternário temos: NO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, NI<sub>3</sub>, NS<sub>3</sub>, PO<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, SbO<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, AsO<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, AsCl<sub>3</sub>, etc., e no grupo de cinco átomos NO<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub>O, NH<sub>4</sub>I, PO<sub>5</sub>, PH<sub>4</sub>I, etc. Sem oferecer nenhuma hipótese sobre este grupo simétrico de átomos, é bastante evidente dos exemplos dados que tal tendência ou lei prevalece, e que, não importa o caráter dos átomos que estabelecem a união, a força de combinação do elemento atraente, se me for permitida a utilização do termo, é sempre satisfeita pelo mesmo número desses átomos (tradução nossa).

As conclusões de Frankland sobre “força de combinação” ou “capacidade de saturação” era uma nova idéia ao que era conhecido como afinidade entre os elementos, e para construir essa nova idéia ele utilizou alguns conceitos da visão dualista e de radicais. Desse modo, as idéias desenvolvidas por Frankland nesse trabalho se assemelham a uma idéia de tipos, que, posteriormente, ficou conhecida como a Teoria dos Tipos, desenvolvida principalmente pelos franceses Auguste Laurent (1808-1853) e Jean Baptiste André Dumas (1800-1884). O princípio dessa idéia é que nos compostos orgânicos, existem alguns tipos que permanecem na molécula mesmo quando no lugar do hidrogênio, eles apresentam igual volume de cloro, bromo ou iodo. Isto é, os compostos orgânicos podiam ser classificados como “Tipos Químicos” quando continham o mesmo número de equivalentes químicos e, por isso, eram unidos de forma semelhante e apresentavam as mesmas propriedades químicas.

De acordo com a Teoria dos Tipos, os álcoois se enquadravam no tipo água, no qual um hidrogênio foi substituído por um grupo orgânico, como por exemplo, o C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O,

<sup>5</sup> Radicais são grupos orgânicos como o metil, etil.

<sup>6</sup> As idéias de Frankland, que se aproximam da idéia de valência atual, na verdade, são relacionadas à capacidade de saturação dos equivalentes, isto é, a capacidade de ligação entre mesmas espécies químicas.

demonstrado na figura 4. Observa-se, portanto, a capacidade de saturação do oxigênio para dois hidrogênios e a do grupo orgânico equivalente a do hidrogênio.

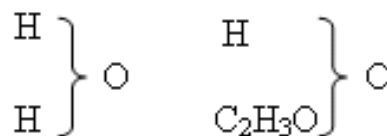


Figura 4

Substituição do átomo de hidrogênio pelo C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, demonstrando a capacidade de saturação do oxigênio.

(Fonte: CAMEL, 2010, p. 175)

Incluem-se nesse mesmo tipo os éteres, a partir da substituição dos dois hidrogênios do tipo água por grupos orgânicos, preservando assim a capacidade de saturação do oxigênio. A Teoria dos Tipos foi uma outra rota para o conceito de valência, associada às observações de Frankland com os organometálicos.

Como estamos falando dos Compostos de Coordenação, é importante definir a estrutura dos Compostos Organometálicos, uma vez que eles são muito próximos estruturalmente. Os Organometálicos são formados por pelo menos uma ligação direta entre átomos de metais ou semimetais com grupos orgânicos. Um contra-exemplo é o Ca(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), que não é um organometálico, pois o cálcio se liga ao acetato através dos oxigênios e não pelo carbono.

A semelhança entre esses dois tipos de compostos é a estrutura tridimensional e, claro, o fato de que o metal está interagindo com outros grupos. Uma ligação entre eles também está no conceito de valência. Os Organometálicos propiciaram um pensamento inicial sobre a valência nos grupos inorgânicos e os Compostos de Coordenação questionaram e ampliaram tal conceito.

### 2.3 KEKULÉ E A ESTRUTURA QUÍMICA:

Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829 - 1896), químico alemão nascido em Darmstadt, Hesse, que, entre outros, concebeu a estrutura da molécula de benzeno, em forma de anel (1865). Estudou na Universidade de Giessen, onde cursou arquitetura, mas sob a influência de Justus von Liebig, passou a se dedicar à Química (BROWN, 1959, p. 223).

Kekulé publicou um artigo dois anos depois do artigo de Frankland de 1852. Nesse artigo, ele reclama a autoria da teoria da valência. Esse trabalho foi desenvolvido a partir de

sínteses de compostos orgânicos, substituindo o oxigênio pelo enxofre, pois os dois eram dibásicos, portanto, o tipo  $H_2S$  era correspondente ao tipo  $H_2O$ . Com o decorrer do trabalho, Kekulé compreendeu a diferença na capacidade de combinação, introduzida por Frankland. Kekulé faz, então, uma analogia com os elementos oxigênio e enxofre, dizendo que um átomo desses elementos equivale a dois átomos de cloro, porém esta quantidade não era divisível (CAMEL, 2010, p. 191).

Além disso, Kekulé, no seu artigo *Ueber die s.g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale* de 1857, estabeleceu a tetravalência do carbono, anunciando o começo da sua teoria estrutural, cuja está relacionada somente a capacidade de combinação mecânica. Com isso, observa-se uma evolução das teorias na Química Orgânica, visto que, apesar das divergências entre as teorias, para conceber a teoria de cadeias de átomos de carbono, existiu antes a teoria de radicais e a de tipos (radicais → tipos → estruturas).

Um outro artigo importante de Kekulé foi o *Sobre a constituição e metamorfose dos compostos químicos e sobre a natureza química do carbono* de 1858, onde ele apresenta sua proposta que, além do carbono ser tetravalente, ele se une para formar cadeias. Segundo Kekulé:

É impressionante que a importância do carbono que os químicos tem conhecido como o menos possível, como um átomo, sempre combina com quatro átomos de um monoatômico ou dois de um diatômico, elemento que, geralmente, a soma das unidades químicas desses elementos que estão ligados ao átomo de carbono é igual a 4. Isso leva à visão que o carbono é tetratômico (ou tetrabásico)... Para substâncias que contêm mais átomos de carbono, deve-se presumir que pelo menos uma parte dos átomos é mantida apenas pela afinidade do carbono e que esses átomos de carbono se uniram, então que naturalmente a parte da afinidade, de modo que, naturalmente, a afinidade de um deles se ligará a uma parte de afinidade igual do outro (tradução nossa).

Essa questão do carbono tetravalente foi estudada na mesma época também na Escócia, por Archibald Scott Couper (1831-1892). Ele publicou suas idéias no artigo *Sobre uma nova teoria química*, publicado por volta de 1858. Kekulé utilizou seus conhecimentos de arquitetura, enquanto Couper utilizou sua formação lingüística para criticar as teorias anteriores, principalmente a dos tipos (BROWN, 1959, p. 233). Segundo Couper:

A finalidade da Química é sua teoria. O guia na investigação química é uma teoria. Portanto, é da maior importância decidir se as teorias atualmente adotadas pelos químicos são adequadas para a explicação dos fenômenos químicos, ou se não, pelo menos, baseadas nos verdadeiros princípios que deveriam regular a pesquisa científica (MAAR, 2011, p. 848).

Afinidade, segundo Couper, é uma propriedade comum a todos os elementos, e é dividida em dois aspectos: primeiramente, afinidade de espécie, isto é, a que se manifesta entre os elementos uns com outros – a afinidade do carbono por oxigênio, por cloro, por nitrogênio, e afinidade de grau, que limita as combinações possíveis entre os elementos – a afinidade de grau do carbono por oxigênio são duas:  $C^2O^2$  e  $C^2O^4$ , representados hoje como CO e  $CO_2$  (MAAR, 2011, p. 850).

Couper, em seus artigos, teve o cuidado de representar claramente as fórmulas estruturais das substâncias que trabalhava, mostrando as ligações entre os átomos. Ressalta-se a sua fórmula estrutural para o ácido salicílico ( $C_7H_6O_3$ ) que, embora seja mostrada como uma molécula de cadeia aberta, ele apresenta a hidroxila fenólica e o grupo carboxila em átomos de carbono vizinhos (figura 6). Além disso, os átomos de carbono estão ligados por ligações simples e duplas. Tal fato é interessante, pois para transformar essa, em uma estrutura aceitável hoje, como representada na figura 5, seria necessária somente uma mudança na posição de um átomo de hidrogênio e a formação de um anel (BROWN, 1959, p. 234).

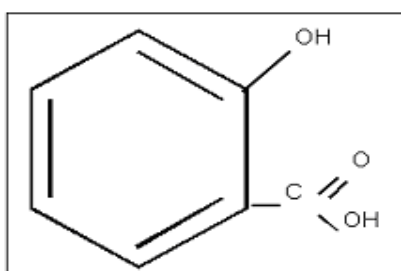


Figura 5

Fórmula estrutural atual do ácido salicílico.

(Fonte: hiperbiologia.net)

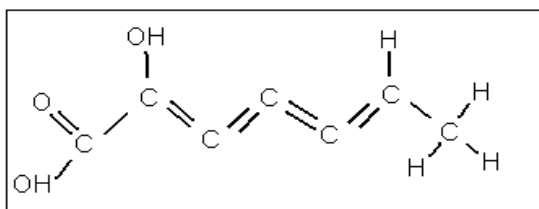


Figura 6

Uma possível fórmula estrutural para o ácido salicílico, segundo Couper.

(Fonte: elaboração do autor)

Kekulé teve dificuldades em aplicar sua idéia de valência constante baseada nos elementos carbono, silício e grupos orgânicos a outros elementos, uma vez que, segundo ele, a valência de um elemento seria fixa e num valor máximo de quatro unidades. Ele também argumentou que na formação de um composto todas as unidades de afinidade de um elemento seriam totalmente utilizadas para formar as ligações químicas. Diante da dificuldade de se manter a valência constante para certos elementos, Kekulé sugeriu uma diferenciação entre compostos atômicos e compostos moleculares nas suas fórmulas, como exemplo, para o tricloreto de fósforo e o pentacloreto de fósforo, respectivamente, composto atômico e composto molecular, mantendo dessa forma a valência do fósforo constante ( $PtCl_3$  e  $PtCl_3.Cl_2$ ). Essa atitude exemplifica o que conhecemos como *ad-hoc*, isto é, o acréscimo de informações adicionais à teoria para “salvá-la”. Kekulé diferenciou também os tipos de arranjos dos átomos, o que são elaborados a partir das propriedades químicas e os físicos, que não poderiam ser alcançados apenas pelo estudo das reações. Suas fórmulas “químicas” pretendiam, desse modo, expressar as ligações entre os átomos, derivadas das considerações do seu conceito de valência, como pode ser observado na figura 7, que representa suas fórmulas “salsicha” (CAMEL, 2010, p. 197).

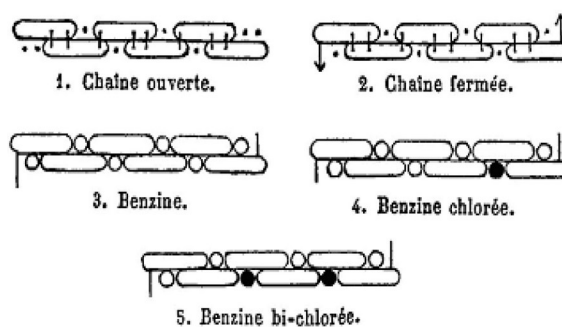


Figura 7

Fórmula salsicha de Kekulé.

(Fonte: CAMEL, 2010, p. 198)

As regras de valência nos grupos orgânicos também levaram Kekulé a introduzir o que chamamos hoje de ligações múltiplas para explicar o fenômeno da insaturação. A idéia de Kekulé sobre a insaturação não estava de acordo com a concepção tetravalente do carbono.

O debate sobre as estruturas orgânicas, iniciado por Kekulé e Couper, apresenta suas interpretações. Primeiramente, se pensava as estruturas como realidade, isto é, as propriedades são determinadas em função das estruturas reais; ou ainda como modelos não comprometidos às realidades físicas, mas que são apenas representações a fim de explicar as propriedades.

Nesse momento da história observa-se a mesma situação que existia com o atomismo, só que agora no nível molecular. Ou seja, havia os atomistas ontológicos (visão de átomo como uma unidade real) e os atomistas epistemológicos (visão de átomo como um modelo), e essas duas posturas coexistiram e tal fato não impediu o desenvolvimento da Química. Até porque nessa duplicidade do entendimento as representações da molécula servem para se pensar e explicar, de alguma forma, as propriedades e reações, não importando se são ou não reais (MAAR, 2011, p. 854).

As publicações de Kekulé e Couper foram um início para a teoria moderna. O pensamento que eles iniciaram serviu de base para todo o desenvolvimento posterior da Química Orgânica, além de abrir diferentes possibilidades para a Inorgânica. Em 1865, Kekulé propôs sua estrutura para o benzeno e relacionou os compostos aromáticos. Em 1874, van't Hoff e Le Bel estenderam as representações bidimensionais do Kekulé em três dimensões, fornecendo uma simples solução para o isomerismo óptico. van't Hoff, ao mesmo tempo, também usou o átomo de carbono tetraédrico para descrever os isômeros geométricos *cis* e *trans* (BROWN, 1959, p. 234).

#### 2.4 VAN'T HOFF, LE BEL E O INÍCIO DA ESTEREOQUÍMICA:

Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) foi um importante químico oriundo dos Países Baixos. Em algumas de suas viagens, ele teve contato com Kekulé, e ainda, tornou-se amigo do químico francês Joseph-Achille Le Bel (1847-1930). Em setembro de 1874, van't Hoff publicou em Utrecht seu famoso *Voorstel tot Uitbreiding den Structuurformules in de Ruimte* (Uma Tentativa de Estender para o Espaço as Fórmulas Estruturais da Química). Em novembro deste mesmo ano, Le Bel também publicou um artigo do mesmo assunto (PALMER, 1960, p. 94). Sobre essa coincidência, van't Hoff escreveu vinte anos depois:

Nunca havíamos trocado uma palavra sobre o tetraedro, embora talvez nós dois tivéssemos apreciado a idéia em segredo. Para mim, isso ocorreu no ano anterior, depois de ler o artigo de Wislicenus sobre os ácidos lácticos... Todo o artigo de Le Bel e o meu estão de acordo; Historicamente, a diferença reside no fato de que o ponto de partida de Le Bel foi as pesquisas de Pasteur, e o meu foi as de Kekulé (HOFF, 1894 apud PALMER, 1960, p. 94, tradução nossa).

As pesquisas do químico francês Louis Pasteur (1822-1895), citadas por van't Hoff, foram acerca dos sais dos isômeros do ácido 2,3-dihidroxi-butanodióico ( $H_2C_4H_4O_6$ ), o sal do ácido tartárico – cujo hoje sabemos que é opticamente ativo, e do paratartárico – o inativo opticamente. Sendo nesse momento, então, que Pasteur se deparou com o fenômeno da isomeria óptica como uma propriedade de moléculas assimétricas, isto é, com duas

possibilidades de arranjo em que um é imagem do outro no espelho, correspondendo aos dois isômeros.

Com relação a esses isômeros, em 1828, o químico francês Gay-Lussac (1778-1850) nomeou o paratartárico como ácido racêmico e mostrou que esse apresentava mesma composição do ácido tartárico. Em seguida, em 1830, Berzelius chamou esse ácido de “ácido da uva” e se refere a eles como “corpos isoméricos”. Berzelius ainda citou, em 1831, esses ácidos como exemplo de compostos com a mesma composição química, mas com diferentes propriedades (KAUFFMAN, 1998, p. 3).

Pasteur trabalhou com os sais desses ácidos apoiado na tradição cristalográfica, oriunda da Química Inorgânica com o objetivo de desvendar o arranjo dos átomos na molécula e, assim, correlacionar com as propriedades físicas apresentadas por essa molécula. A hipótese trabalhada inicialmente por Pasteur, apresentada no seu trabalho em 1847 sobre a Polarização Rotatória de Líquidos e a Relação entre Atividade Óptica e Forma Cristalina (*Mémoire sur la rotation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique*), era de que os compostos que apresentavam a mesma forma cristalina, tinham a mesma atividade óptica (CAMEL, 2010, p. 209).

Eu achei que o tartárico era hemiédrico, mas é estranho dizer que o paratartárico também era hemiédrico. Somente as faces do hemiédrico, que no tartárico estavam sempre voltadas para o mesmo lado, estavam, no paratartárico, inclinadas às vezes para a direita e às vezes para a esquerda. Eu, cuidadosamente, separei os cristais hemiédrico para a direita e os para a esquerda, e examinei suas soluções separadas no aparelho de polarização. Então, eu vi, com não menos surpresa do que prazer, que os cristais voltados para a direita desviaram do plano de polarização para a direita, e os para a esquerda desviaram do plano para a esquerda; e quando eu tirei um peso igual de cada um dos dois tipos de cristais, a solução mista era indiferente a direção da luz [inatividade óptica], em consequência da neutralização dos dois desvios individuais opostos (PASTEUR, 1948 apud KAUFFMAN, 1998, p. 6, tradução nossa).

Essa observação de Pasteur o levou a concluir que a inatividade óptica do sal paratartárico era consequência de ser ele uma mistura de dois sais opticamente ativos, esses sendo imagens especulares um do outro, ou seja, suas atividades ópticas são opostas e, quando combinadas, se compensavam, ou seja, se anulavam, e, por isso, não produziam algum efeito observável (CAMEL, 2010, p. 211).

Além da química, van't Hoff havia estudado física, matemática e geometria analítica, o que já aponta a sua tendência de uma visão “geometrizada” e espacial. Van't Hoff também teve influência, por intermédio de Kekulé, dos trabalhos de Johannes Wislicenus<sup>7</sup> (1835-

---

<sup>7</sup> Wislicenus estudou em Harvard e em Zurique, e além de ter influencia nos trabalhos de Kekulé, van't Hoff, também apresenta ligação com a formação de Alfred Werner, sendo o seu orientador na tese *Über*

1902), um importante químico alemão cuja pesquisa acerca dos isômeros do ácido láctico (ácido 2-hidróxi-propanóico), o fez refletir com as formas de representação adotadas até então não era possível representar os quatro isômeros. Ele supôs que a isomeria<sup>8</sup> apresentada era justificada pela estrutura molecular ou diferentes arranjos nessa molécula.

Uma das maiores contribuições conceituais e experimentais de Wislicenus foi a relação que ele empregou entre a natureza dos átomos e de suas ligações com as propriedades químicas e entre as estruturas das moléculas com as propriedades físicas:

As propriedades químicas de uma molécula são determinadas mais decisivamente pela natureza dos átomos que a constituem e pela seqüência de combinação mútua destes átomos, a estrutura química da molécula [...]. Não menos justificada, parece-me, é a suposição de que diferenças no arranjo geométrico de moléculas quimicamente e estruturalmente idênticas, que inicialmente podem causar desvios no tamanho e forma da molécula, devem, sobretudo, se tornar evidentes também nas propriedades físicas [...] tais como solubilidade, água de cristalização, forma do cristal, etc (WISLICENUS, 1873 apud RAMBERG, 2003, p. 48, tradução nossa).

O artigo de van't Hoff, por estar baseado em outros trabalhos já desenvolvidos, não apresenta dados experimentais, mas apenas uma releitura de conceitos já conhecidos na Química Orgânica. Seguindo o pensamento de Wislicenus, van't Hoff repensou o real arranjo dos átomos, concluindo que as ligações são incapazes de mudar em um arranjo tridimensional para as valências, o carbono está, então, no centro do tetraedro e suas quatro valências dirigidas para os vértices, e essa estrutura, segundo van't Hoff, apresenta possibilidade de dois isômeros. Ele também relacionou à estrutura do carbono assimétrico a atividade óptica dos compostos, observando que com a perda do carbono perdia-se a atividade óptica (CAMEL, 2010, p. 220).

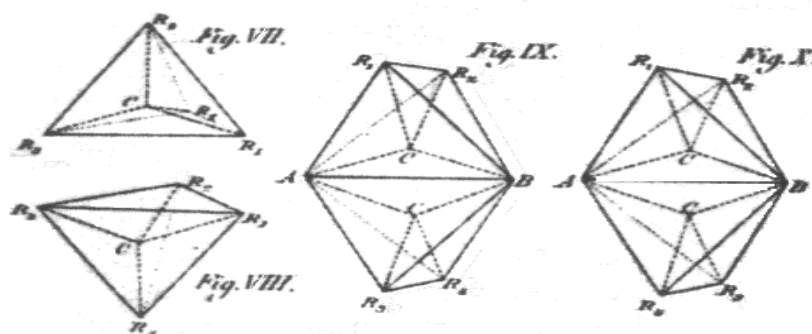


Figura 8

Fórmulas estruturais do carbono e seus isômeros, segundo van't Hoff.

*räumliche Anordnungen der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen*, em 1890.

<sup>8</sup> Quanto ao fenômeno da isomeria, cabe ressaltar que esse é conhecido desde Dalton e que o nome de isomeria / isômero foi atribuído por Berzelius. Nessa época, as resoluções e representações consistiam apenas na mudança da ordem dos elementos no plano.

(Fonte: CAMEL, 2010, p. 221)

Le Bel apresentava maior influência de Pasteur e pela cristalografia francesa, e diferente de van't Hoff, seu objetivo era relacionar fórmulas atômicas e atividade óptica, determinando uma forma de assimetria molecular que causaria a atividade óptica. Desse modo, o trabalho desenvolvido por Le Bel, apesar das semelhanças, não apresentava o mesmo objetivo que o de van't Hoff (PALMER, 1960, p. 98).

## 2.5 VALÊNCIA E AFINIDADE QUÍMICA:

Nota-se, nessa parte do trabalho, que os conceitos de valência e afinidade ainda eram muito confusos nessa época. Isso porque, inicialmente, foram definidos como conceitos que explicavam a mesma propriedade do átomo, as ligações e interações químicas, e, principalmente, porque a valência se originou da observação do Frankland com os organometálicos (1852) e da tetravalência do carbono de Kekulé (1857), um fenômeno que ainda estava em pleno desenvolvimento e que não possuía até então credibilidade, que é o arranjo e o conceito de estrutura da molécula.

O trabalho desenvolvido por Frankland com os organometálicos revelou uma tendência de combinação de um elemento, isto é, a capacidade que o elemento apresenta de se combinar com um número determinado de um grupo específico. Essa observação está muito mais relacionada à afinidade química do elemento do que com a valência, uma vez que a tendência observada foi entre elementos muito específicos, revelando que um elemento pode ter maior interação, ou como dizemos atualmente: mais afinidade, por um grupo do que outros. Uma propriedade adquirida e definida por características da natureza química desses elementos.

Por outro lado, o tipo de trabalho iniciado com Kekulé e concluído por van't Hoff está mais próximo do conceito de valência, uma vez que, além de considerar o número, a quantidade de elementos que se ligam, também começaram a pensar sobre a estrutura da molécula originada e a forma dessas ligações. Desse modo, iniciou uma avaliação de uma força propriamente física dos átomos. Cabe ressaltar também que o trabalho de van't Hoff sofreu forte rejeição da comunidade científica da época, tendo sucesso no requisito de fazer previsões de isômeros.

O desafio a partir desse ponto é, então, além de correlacioná-las, diferenciá-las não só teoricamente, mas empiricamente também e, com isso, explicar a natureza das ligações

químicas e explicar as propriedades físicas dos compostos a partir dessas ligações no arranjo espacial.

### **3 A TEORIA DE CADEIAS**

A Química de Coordenação se iniciou no final do século XIX, quando compostos desse tipo foram estudados gerando muito debate a respeito de suas teorizações. Nessa época muitos químicos se interessaram pelo estudo desses compostos singulares, entre esses, destacam-se dois químicos muito diferentes entre si: Sophus Mads Jørgensen (1837-1914) na Dinamarca com formação na Universidade de Copenhague, onde também lecionou; e posteriormente, Alfred Werner (1866-1919) na Alemanha, Prêmio Nobel em Química em 1913 pela sua Teoria de Coordenação. Esse estudou na famosa Escola Politécnica de Zurique, responsável também pela formação de Albert Einstein, Prêmio Nobel em 1921, em Física.

### 3.1 SOPHUS MADDS JØRGENSEN:

Jørgensen nasceu no dia 4 de julho de 1837 na Dinamarca. Desde 1864, ele era professor de Química da Universidade de Copenhague, onde realizou seu Mestrado, em 1863, e seu Doutorado, em 1869. É importante notar que tal universidade foi fundada em 1479, começando como uma típica universidade medieval na Europa e seguia a doutrina, bem como os fundamentos, da Igreja Católica Romana.

A transformação da Universidade de Copenhague para uma universidade moderna, tanto na área da pesquisa como na da educação, se deu ao longo do século XIX, período que inclui os trabalhos e os estudos de Jørgensen. Essa mudança constituiu-se, basicamente, na valorização das atividades científicas desenvolvidas pela Universidade. Desse modo, a instituição se reestruturou a fim de reformular o seu ensino e seu sistema organizacional voltados para pesquisa e, no caso, aberta a novas experiências e ideias.

Jørgensen se insere em uma linhagem de químicos que se destacaram por uma metodologia de pesquisa rigorosamente experimental. A experiência tem papel relevante na construção do conhecimento, não se permitindo especulações de ordem hipotética – dedutivas somente. Entre esses químicos, destacam-se: o Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850), conhecido pela sua formulação das leis dos gases, seu aluno, o Justus Von Liebig (1803-1873), conhecido como um dos fundadores da Química Orgânica, aperfeiçoou métodos, descobriu novos compostos orgânicos e introduziu o uso didático do laboratório em uma época que, no máximo, as aulas experimentais eram apenas demonstrações em um curso ilustrativo. No laboratório de Liebig se “ensinava a pesquisar em Química” (MAAR, 2006, p. 1131). Seus alunos formavam, na verdade, uma equipe de pesquisadores que trocavam informações a respeito de suas pesquisas individuais e métodos empregados. Pode-se dizer que Liebig iniciou o que se denomina atualmente de “orientação” nas universidades. Jørgensen, por sua vez, foi aluno de um “orientando” de Liebig, o Edvard A. Scharling (1807-1866), também em Copenhague.

Jørgensen, também inserido nesse sentido, era conhecido por ser metódico e muito cuidadoso, suas teorias eram baseadas quase que puramente nas observações experimentais obtidas no laboratório. Infelizmente, poucas dessas investigações laboratoriais foram publicadas. Seu texto mais importante a respeito de experimentos foi o *Kemiens Grundbegreben* (Fundamentos de Química), publicado em 1902, e traduzido para a língua germânica (1903), italiana (1904), grega (1904) e inglesa (1908). Neste trabalho, ele apresenta alguns conceitos básicos de Química e um pouco da construção histórica deles. Tal fato

demonstra seu interesse e respeito pela história da ciência, bem como reforça a valorização que Jørgensen dava a experimentação na construção de um dado conhecimento (KAUFFMAN, 1992, p. 217).

Apesar de trabalhar muito no laboratório e na universidade, Jørgensen também participou de atividades científicas e administrativas em muitas instituições, como: da edição da associação *Zeimhrift für Anorganische Chemie* a partir de 1892 até sua morte, da *Customs Administration* e da *Harbour Administration* durante 1872 e 1908 como consultor administrativo, da *Direktion of the Selskabet for Naturlaerens Udbredelse* de 1866 até sua morte e da *Carlsberg Laboratories* em 1889 como presidente, entre outros (KAUFFMAN, 1992, p. 219).

Os trabalhos de Jørgensen podem ser divididos em duas épocas: a primeira de 1866 a 1878, quando ele trabalhou com os alcalóides de iodetos, o objeto do seu tema de tese de doutorado; e a segunda época de 1878 a 1906, quando ele trabalhou com os compostos amino-metálicos. Essa última representa a época de seus estudos mais importantes e com maior visibilidade, pois além de iniciarem e fundamentarem seu conhecimento acerca dos Compostos de Coordenação, esses serviram como ponto de partida para Werner elaborar sua teoria.

Entre seus trabalhos com os Compostos, ressaltam-se sete séries: primeiro, a série *Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen* (Contribuições para a Química dos Compostos de cobalto-amônia) constituída por oito artigos, a *Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen* (Contribuições para a Química dos Compostos de cromo-amônia) desenvolvida em dez artigos, a série *Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen* (Contribuições para a Química dos Compostos de ródio-amônia) com nove artigos, a *Über Metalldiaminverbindungen* (Sobre Compostos diaminos metálicos) com sete artigos, a *Zur Konstitution der Platinbasen* (Bases Constitucionais para a platina) em quatro artigos e, por último, a série *Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom-, und Rhodiumbasen* (Bases Constitucionais para o cobalto, cromo e ródio) em onze artigos. Esses artigos foram publicados na *Videnskaberns Selskab* e no *Journal für Praktische Chemie*, e depois de 1882 foram publicados também na *Zeitschrift für anorganische Chemie* (KAUFFMAN, 1958, p. 187).

Percebe-se que as pesquisas de Jørgensen se concentram nos Compostos Moleculares<sup>9</sup> constituídos de cobalto, ródio, cromo e platina. Seus experimentos com tais compostos resultaram em consideráveis contribuições para o conhecimento atual a respeito desses elementos, bem como constituíram uma primeira teorização sobre Compostos Moleculares. Sua compreensão a respeito desses compostos está fundamentada na Teoria de Cadeias, de Christian Wilhelm Blomstrand (1826-1897). Cumpre observar que Jørgensen e Blomstrand eram amigos próximos, trocavam muitas cartas e pensavam os Compostos de maneira semelhante (RAMBERG, 2003, p. 283).

### 3.2 CHRISTIAN WILHELM BLOMSTRAND:

A Teoria de Cadeias de Blomstrand, lançada em uma longa monografia em 1869, intitulada *Die Chemie der Jetztzeit* (A Química Atualmente), representou uma possível solução para um dilema<sup>10</sup> que existia entre a Teoria Dualística de Berzelius<sup>11</sup> e uma nova teoria dominante na Química Orgânica, a Teoria Unitária, com a qual, duas propriedades químicas em particular dos sais de metal-amônia eram difíceis de explicar:

- 1) A amônia nesses compostos perdia suas propriedades básicas, não sendo neutralizada pelo tratamento com ácidos;
- 2) Enquanto na série lúteo (amarela) –  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  – os três átomos de cloro podiam ser precipitados como  $\text{AgCl}$  pelo tratamento com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), nas séries purpúreo (púrpura) –  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$  – e praseo (verde) –  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ , nem todos os cloros mostravam essa propriedade.

Essas propriedades químicas singulares eram acompanhadas por questões teóricas sobre a constituição desses compostos, como por exemplo, se o cobalto era trivalente no  $\text{CoCl}_3$ , monovalente na série lúteo e octavalente na série purpúreo ou essas moléculas eram

---

<sup>9</sup> A denominação de "Composto de Coordenação" foi sugerida na Teoria de Coordenação de Werner, proposta em 1893, sendo até então conhecidos como Compostos Moleculares, pois se supunha que esses compostos eram constituídos por diversas moléculas e, portanto, com diferentes tipos de ligações e de interações moleculares.

<sup>10</sup> Essa teoria pode ser considerada uma solução uma vez que consegue adaptar as duas teorias usadas na época para analisar a molécula, a Dualística e a Unitária. Isto porque ela percebia uma parte da molécula como "uma coisa só", como um radical, que não sofria alterações e interagia com outros elementos. Além de unir as duas visões, essa teoria também conseguia adaptar as duas concepções de valência, a constante e a variável, usando essa mesma divisão entre os "tipos de moléculas" presentes em um composto.

<sup>11</sup> A Teoria de Berzelius, conhecida como Teoria Dualística, é baseada na concepção de que afinidade química é uma manifestação de atração elétrica, ou seja, de que os átomos têm constituição elétrica. Essa teoria envolveu o propósito de que todos os compostos químicos deveriam ser divididos em duas partes com cargas elétricas opostas. Uma idéia que poderia ter prosseguido com algum sucesso na Química Inorgânica, mas não era adequada para os compostos da Química Orgânica (PALMER, 1960, p. 23-25).

exemplos de compostos moleculares, que consistiam em moléculas separadas, isto é,  $\text{CoCl}_3$  e  $6\text{NH}_3$  mantidas juntas por forças intermoleculares.

Blomstrand era contrário a doutrina de valência constante, defendida por Kekulé e Frankland. Esse dilema surgiu devido ao fato que, mesmo considerando a valência variável, não tinha fundamento aceitar que o cobalto, por exemplo, poderia ter uma valência de 3, 6, 7, 8 ou 9. Da mesma forma que a Teoria de Compostos Moleculares formulada por Kekulé, como já visto anteriormente, parecia improvável e parecendo somente uma medida para “salvar” a doutrina da valência constante, que foi empregada com sucesso para os compostos orgânicos (RAMBERG, 2003, p. 281).

“Blomstrand, entretanto, não concordava com a doutrina de Kekulé sobre valências constantes e supunha que valência variável era uma propriedade inerente aos átomos”. Para ele, o conceito de Compostos Moleculares também não era aceitável, uma vez que não formulava suas estruturas baseadas nos princípios de valência variável e nem exibia todos os diferentes tipos de ligações na molécula” (RAMBERG, 2003, p. 282, tradução nossa).

Blomstrand na sua teorização se baseou na concepção de Kekulé (aproximadamente 1865) de que o carbono tem a capacidade de se ligar formando cadeias - as chamadas Cadeias Carbônicas. Ele aplicou essa teoria aos complexos de cobalto-amônia, sugerindo, então, que as moléculas de amônia poderiam fazer ligações formando cadeias, de modo análogo às cadeias de carbono. Desse modo, ele pensou as ligações nos Compostos Moleculares, dando-lhes uma fórmula racional<sup>12</sup> e se apropriando da terminologia sugerida por Berzelius, propôs que o átomo do metal e as moléculas que o acompanhavam eram “copulados” (RAMBERG, 2003, p. 282).

As fórmulas de Jørgensen, porém, continham algumas adaptações e modificações, a fim de satisfazer as diferentes propriedades dos compostos e, principalmente, de tentar definir as diferenças entre os tipos de um mesmo composto, como por exemplo, os tipos formados pelo cloreto de cobalto-amônia, que se diferem pela quantidade de moléculas de amônia presentes.

Apesar das modificações, se considera na literatura que Jørgensen não criou nenhuma nova teoria sobre os Compostos Moleculares. Ele só modificou o que era extremamente necessário diante dos dados experimentais que obteve. Ressalta-se que o grande peso de Jørgensen na história dos Compostos de Coordenação foi na síntese desses, produzindo inúmeros dados experimentais, que foram fundamentais para o conhecimento sobre a

---

<sup>12</sup> Fórmula Racional: Não tem comprometimento com a fórmula real do composto, embora seja obtida a partir da fórmula empírica (%).

estrutura desses compostos e de suas respectivas propriedades, o que era ainda muito recente no meio científico.

### 3.3 COMPOSTOS DE COBALTO-AMÔNIA:

Os Compostos Moleculares constituídos por cobalto não foram os primeiros compostos a serem estudados por Jørgensen, porém configuraram a tão conhecida controvérsia entre ele e Werner, além de explicitarem claramente as poucas diferenças entre as fórmulas racionais de Jørgensen e as de Blomstrand. Esses compostos são divididos em alguns tipos, de acordo com a quantidade de moléculas de amônia presentes no complexo<sup>13</sup>.

O primeiro grupo desses compostos são os do tipo hexaminos, ou seja, formados por complexos do tipo  $MA_6$ , que são formados por um átomo metálico central ligado a seis moléculas de amônia. Esses compostos, segundo Jørgensen, apresentam a seguinte fórmula geral  $[M(NH_3)_6]X_3$ , e nessa configuração possuem cor amarelada, por isso são chamados de sais lúteos.

Na época, o cloreto de cobalto (III) foi pensado como  $Co_2Cl_6$  e, portanto, os compostos de cobalto-amônia seriam considerados compostos dímeros. Todavia, em 1890, Jørgensen conseguiu, por meios indiretos, determinar os pesos moleculares dos compostos em solução, pelo ponto de congelamento e pela medida da condutividade dessas soluções de cloreto de cobalto. Ele percebeu, então, que esses compostos teriam pesos moleculares correspondentes aos monômeros. Isto é, seu peso molecular seria metade do pensado anteriormente. Com isso, o cloreto de cobalto lúteo, até então representado como  $[Co_2(NH_3)_{12}]Cl_6$  passou a ser representado como  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  (KAUFFMAN, 1958, p. 187). Essa mudança na fórmula está representada estruturalmente na figura 9.

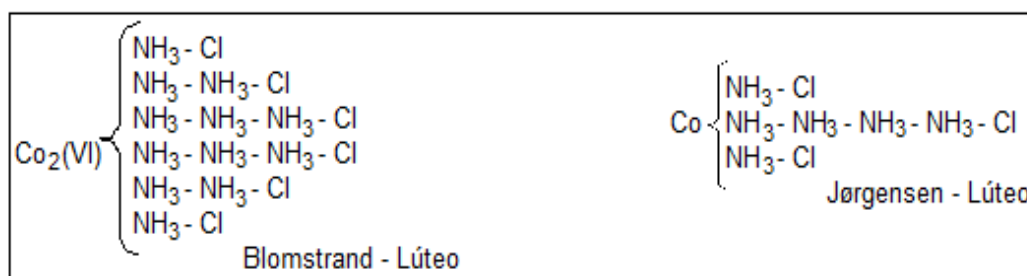


Figura 9  
(Fonte: elaboração do autor)

<sup>13</sup> É importante notar, em todo o desenvolvimento da Química de Coordenação, a diferença conceitual entre complexo e composto: nesse trabalho, utilizaremos o nome de complexo para a estrutura de um átomo metálico central com seis ligantes, que podem ser de diferentes grupos químicos, representado na forma geral por  $MX_6$ ; e composto para a estrutura formada pela interação de um composto com um ou mais resíduos ácidos, representado na forma geral como  $[MX_6]Y_a$ .

Embora, o composto de cloreto de cobalto tenha sido isolado e estudado como um estável composto amarelado, Jørgensen, em 1899, percebeu que em solução todo o cloreto presente no composto precipita com nitrato de prata, que apesar de a amônia ser uma base, o tratamento com ácido clorídrico não remove nenhuma molécula de amônia, e ainda, que no aquecimento, um sexto da amônia e dois terços do cloro se perdem, resultando no cloreto de cobalto purpúreo, que é um pentamino, representado na figura 10 (KAUFFMAN, 1958, p. 187-188).

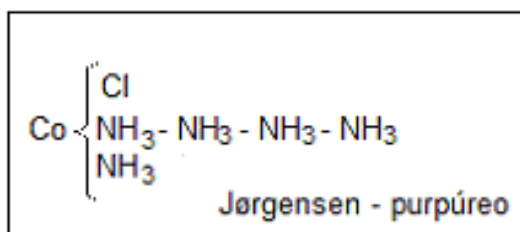
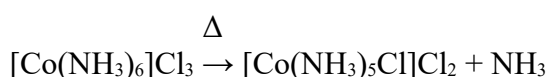


Figura 10

(Fonte: elaboração do autor)

Reduzindo a fórmula de Blomstrand a metade, resulta na fórmula estrutural do sal lúteo que não é suficiente para explicar a diferença entre os dois tipos de átomos de cloro presentes no sal purpúreo – resultante do aquecimento do sal lúteo. Visto isso, Jørgensen sugeriu uma fórmula para o sal lúteo, publicada em um artigo em 1887, postulando que os átomos de halogênio ligados indiretamente ao metal, através de vários grupos de amônia, podem ser precipitados em nitrato de prata, enquanto que aqueles ligados diretamente ao metal não podem, devido a uma forte ligação com o metal.

O aquecimento do sal lúteo de cloreto de cobalto, reação representada abaixo, resulta no sal purpúreo de cloreto de cobalto, como já visto anteriormente, que é um novo tipo de complexo, um pentamino  $MA_5B$ , ou seja, um átomo metálico central satisfeito por cinco grupos de amônia e mais um elemento ou grupo inorgânico, ou seja, o composto apresenta estrutura  $[M(NH_3)_5X^n]Y_{3-n}$ .



As moléculas de amônia estão fortemente ligadas ao átomo de cobalto no sal purpúreo como é demonstrado pelo fato de que nenhuma molécula de amônia é liberada, mesmo aquecendo-se a 100°C. Além disso, Jørgensen também descobriu que apenas dois terços do cloreto no sal original poderia ser imediatamente precipitado por nitrato de prata, enquanto o

terço restante era precipitado somente em ebulição longa. Esses dados estão presentes em um artigo lançado em 1878 na série *Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen*. Para dar conta dessas diferenças reacionais, Jørgensen sugeriu, assim como Werner posteriormente, que os cloros que não reagem estavam diretamente ligados ao metal (KAUFFMAN, 1958, p. 188).

Os sais lúteos podem originar, ainda, os complexos tetraminos,  $MA_4B_2$ , onde um terço das amônias são substituídas por outros grupos. Foi entre esses compostos que se encontrou, pela primeira vez, a possibilidade de estereo-isomerismo do tipo geométrico.

O melhor exemplo para estudar o isomerismo *cis-trans* foi primeiramente observado por Jørgensen. Entretanto, nesse estudo, seus experimentos não foram com as tetraminas simples, mas com os sais em que as quatro moléculas de amônia foram substituídas por duas moléculas de bases bi ligantes orgânicas, os etilenodiaminos, com estrutura  $[M\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2Cl_2]X$ .

Aproximadamente em 1889/1890, ele evaporou uma solução do composto verde do cloreto de cobalto, denominado praseo, o  $[Co\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2Cl_2]Cl$ , e obteve o isômero violeta do composto, denominado violeo. Ele considerou a diferença da coloração devida ao isomerismo geométrico relacionado com a ligação das duas moléculas de etileno nas amônias, observe a figura 11 (KAUFFMAN, 1958, p. 188-189).

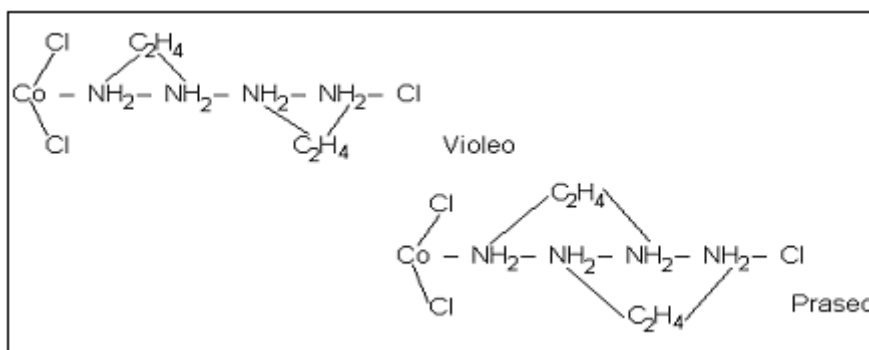


Figura 11

(Fonte: elaboração do autor)

O último tipo desse composto, formado pelos complexos triaminos,  $MA_3B_3$ , desempenhou o papel mais proeminente na superação da Teoria de Cadeia de Blomstrand-Jørgensen pela Teoria de Coordenação de Werner. Esses complexos possuem como fórmula geral  $M[(NH_3)_3X_3]$ , isso significa que metade das amônias, ou seja, três moléculas de amônia foram substituídas por outros três grupos. Jørgensen previu que a cadeia de quatro moléculas

de amônia seria encurtada, que o composto resultante seria semelhante ao anterior na formação de dois íons em solução, e que um dos átomos de cloro permaneceria iônico. Isto é, um dos cloros presentes no composto permanece na ligação iônica, uma ligação direta, com uma amônia. Essa constante perda de amônias, que resulta nos grupos apresentados, está esquematizada na figura abaixo.

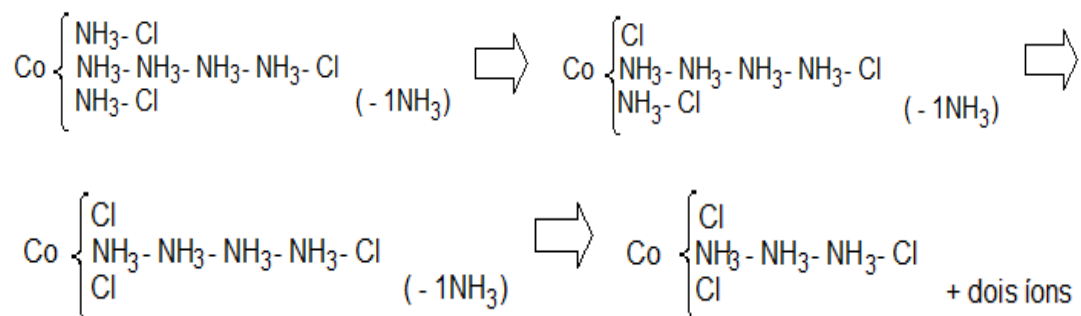


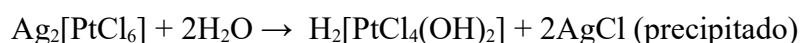
Figura 12

(Fonte: elaboração do autor)

### 3.4 COMPOSTOS DE PLATINA:

Os compostos constituídos por platina representaram os primeiros trabalhos de Jørgensen com os Compostos Moleculares. Cumpre observar que nos seus primeiros trabalhos, Jørgensen se preocupou em preparar, ele mesmo, alguns compostos, a fim de conhecer melhor suas propriedades e dessa maneira fundamentar suas hipóteses. Nesse grupo, ainda não há uma clara distinção entre os diferentes tipos de composto, como vimos nos derivados de cobalto-amino. Por isso, segue-se uma ordem dos compostos trabalhados de acordo com cronologia dos artigos correspondentes publicados.

No seu primeiro artigo com os compostos de coordenação constituídos de platina, em 1877, Jørgensen descreveu o  $\text{Pt}_3\text{O}_4$ , preparado pela fusão de  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e banhando o resíduo preto, o  $\text{HNO}_3$ , com água, diluindo-o. Esse composto é reduzido à platina preta por ácido fórmico, hidrogênio, ou gás de carvão, e posteriormente, em 1904, foi mostrado que ele é uma mistura de  $\text{PtO}$  e  $\text{PtO}_2$ . Já no segundo artigo, ele descreveu o composto amarelo  $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_6]$ . Esse foi preparado pela reação de  $\text{AgNO}_3$  com  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ . A partir da reação com o  $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_6]$  representada abaixo, ele pode, então, preparar o  $\text{PtCl}_2(\text{OH})_2$  (o anidrido do  $\text{H}_2[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]$ ) e o  $\text{H}_2[\text{PtCl}(\text{OH})_5]$ , esse último preparado somente como uma solução do  $\text{PtCl}(\text{OH})_3$  (KAUFFMAN, 1992, p. 219).



Jørgensen, então, tentou explicar a constituição e o isomerismo dos compostos, principalmente dos aminos de platina (II). No seu primeiro trabalho acerca desses complexos ele preparou os isômeros *cis* e *trans* do  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ , para os quais ele atribuiu as seguintes fórmulas estruturais de acordo com a Teoria de Cadeias de Blomstrand:

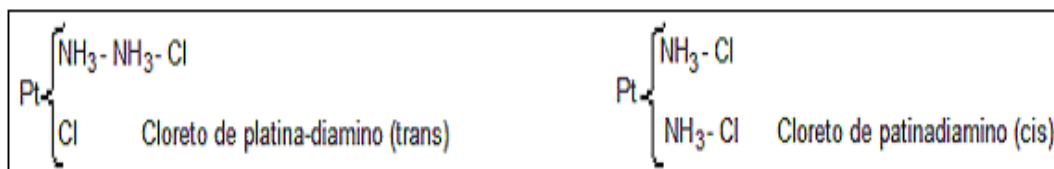


Figura 13

(Fonte: elaboração do autor)

Jørgensen foi o primeiro a preparar compostos etilenos diaminos de platina (II) e cobalto (III) e o primeiro a reconhecer a natureza biligante dessa molécula orgânica, descrito no primeiro artigo da série *Über Metalldiaminverbindungen* em 1889. No artigo seguinte dessa mesma série preparou o ácido correspondente ao sal  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  aquecendo o sódio hexacloro-platino (IV) com etanol. Nesse mesmo artigo ele descreveu a preparação dos compostos  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$  e  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]_2$ . Seis anos depois, em 1906, Jørgensen tratou do sal ácido de etileno-diamino com água fria, produzindo o cloreto de etileno *s*-platino-etilenodiamino que, segundo ele, apresentava a seguinte estrutura (KAUFFMAN, 1992, p. 220):

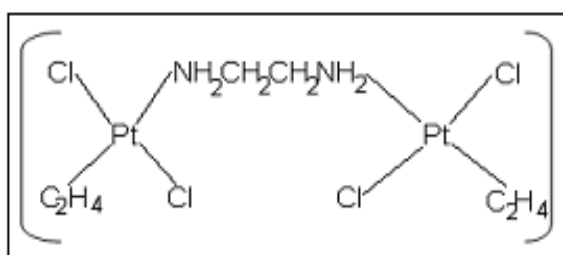


Figura 14

(Fonte: elaboração do autor)

Ele também preparou os sais  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ ,  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$  e  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{NH}_3)_3] \frac{1}{2}[\text{PtCl}_4]$ . No seu último artigo experimental, também em 1906, e o único que apresenta o nome de um co-autor (S.P.L. Sørensen), Jørgensen descreveu o isômero vermelho do tetramino-platino(II) tetracloro-platinato(II), descoberto em 1828 por Heinrich

Gustav Magnus. Jørgensen utilizou-se da propriedade de que o isômero<sup>14</sup> vermelho em água é facilmente convertido na forma verde. A explicação dada para tal isomerismo não foi considerada satisfatória (KAUFFMAN, 1992, p. 221).

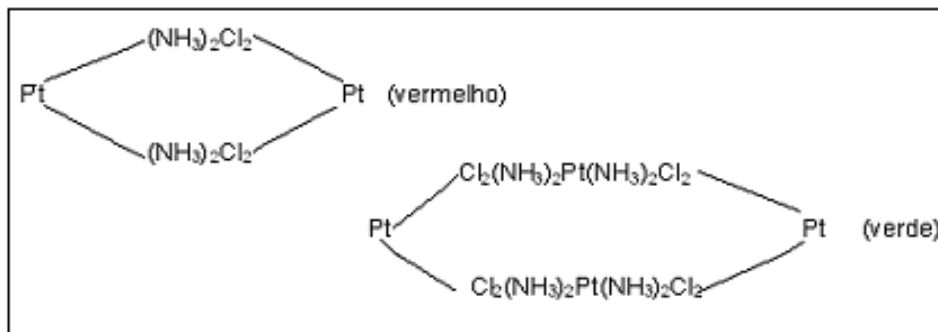


Figura 15

(Fonte: elaboração do autor)

### 3.5 COMPOSTOS DE RÓDIO:

No seu primeiro artigo com os compostos de ródio na série *Metallammoniakverbindungen*, em 1882, Jørgensen já dissera que os complexos de ródio eram análogos aos complexos de cobalto e cromo, já antecipando os resultados dos experimentos que seriam publicados futuramente, em 1883, em um artigo detalhado a respeito desses compostos. Nesse, ele apresentou o processo de preparação de três novas séries de pentaminos e uma de tetraminos.

Na série dos pentaminos, como o  $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  e o  $[\text{RhBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$  podem ser preparados facilmente em um estado de alta pureza e porque os elementos, exceto o ródio, que esses complexos contêm, tiveram seus pesos atômicos apurados com precisão, Jørgensen sugeriu que os compostos poderiam ser usados para determinar o peso atômico do ródio. Ele aqueceu o cloreto no ar, e posteriormente no hidrogênio, obtendo peso atômico igual a 103.06 como média de quatro determinações. Ele executou um tratamento semelhante com o brometo, obtendo o valor de 103.03 como média de duas determinações. O valor aceito atualmente é 102.91 (KAUFFMAN, 1992, p. 222).

No próximo artigo intitulado *Sobre a Relação entre os Sais Lúteo e Róseo* em 1884, Jørgensen citou alguns exemplos para demonstrar que os sais lúteos (hexamino) e róseo (aqua-pentamino) de cobalto, cromo e ródio são análogos não somente na sua composição,

<sup>14</sup> Um tipo de isomerismo estrutural no qual os isômeros apresentam a mesma composição, porém fórmulas-peso que são múltiplos diferentes da mesma fórmula-peso (KAUFFMAN, 1976, p. 8).

mas na solubilidade, nas propriedades cristalinas, no aspecto, na obtenção e nas reações. Ressalta-se que a diferença entre esses sais é a substituição de duas moléculas de amônia por duas de água. As fórmulas estruturais que ele propôs estão representadas a seguir, onde R = cobalto, cromo ou ródio<sup>15</sup>:



Figura 16

(Fonte: elaboração do autor)

No caso dos sais lúteos do ródio, Jørgensen realizou realmente uma predição por analogia, pois ele só preparou de fato esses compostos em 1891. Então, primeiramente, ele descreveu a preparação, as propriedades e a reação do composto  $[\text{Rh}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}]\text{X}_6$ , que origina os sais róseos<sup>16</sup>. Quanto aos sais lúteos, em 1891, ele finalmente preparou as séries de ródio-amino, derivados do  $([\text{RhH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]\text{-NaP}_2\text{O}_7 \cdot 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ , através de um processo relativamente simples mas demorado, aquecendo o cloro-purpúreo-ródio com concentrado de amônia por quatro dias. Jørgensen, para os sais de ródio-hexaminos, sugeriu uma fórmula monomolecular muito estável, que por mais de quatro décadas, não sofreu alterações:  $(\text{Rh}, 6\text{NH}_3)\text{X}_3$  (KAUFFMAN, 1992, p. 222).

Em 1903, no seu último artigo sobre os compostos de ródio, Jørgensen retornou ao seu trabalho de 1883, pela semelhança do comportamento do ródio e do irídio, ele julgou que o cloreto de cloro-ródio-pentamino (III) usado na sua determinação do peso atômico do ródio poderia conter irídio. Usando o  $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  purificado por dois diferentes métodos, ele repetiu o procedimento para determinar o peso atômico e obteve o valor previsto (KAUFFMAN, 1992, p. 222).

<sup>15</sup> A fórmula moderna dos sais róseos:  $[\text{RH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_3$ ; A fórmula moderna dos sais lúteos:  $\{\text{R}(\text{NH}_3)_6\text{X}_3$ .

<sup>16</sup> onde X = OH, NO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>.HNO<sub>3</sub>, Cl, Br, ½SO<sub>4</sub>, ⅓(I.SO<sub>4</sub>), ½HPO<sub>4</sub>, ⅓(NaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), ⅓[Co(CN)<sub>6</sub>], ⅓[Fe(CN)<sub>6</sub>], ⅓(SO<sub>4</sub>)[AuBr<sub>4</sub>], ⅓(NO<sub>3</sub>)[PtCl<sub>6</sub>] ou ⅓(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]

## 4 A TEORIA DE COORDENAÇÃO

### 4.1 ALFRED WERNER:

Werner nasceu no dia 12 de dezembro de 1866 na Alsácia, uma região da França, que foi anexada ao Império Alemão como resultado da Guerra Franco-Prussiana, gerando um sentimento antigermânico muito forte nessa região durante os anos de sua juventude. Um fator que certamente o influenciou a estudar na Suíça, no Instituto Politécnico de Zurique, logo após seu ano de serviço obrigatório no Exército Alemão (RAMBERG, 2003, p. 278).

A Universidade de Zurique, muito diferente da de Copenhagen, foi fundada em 1833 e é a primeira universidade na Europa a ser criada por um Estado democrático, em vez de estar sob o poder de qualquer monarquia ou religião. Em 1855 foi fundada a Escola Politécnica. Esse Instituto abrigou, entre estudantes e professores, somente no século XX, doze premiados pelo Prêmio Nobel, entre eles Alfred Werner (1913), Albert Einstein (1921) e Karl Alex Müller (1987).

Em 1890 ele completou seu Ensino Superior com a realização da tese *Über die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltige Molekülen* (Sobre o arranjo espacial dos átomos nas moléculas que contêm nitrogênio). Em 1891 ele realizou seu mestrado com o

trabalho *Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz* (Contribuições às teorias da afinidade e da valência) (PALMER, 1960, p. 115). Essa substituiu a concepção de Kekulé de valência constante pela idéia de que a afinidade é uma força de atração exercida a partir do centro do átomo, que age de maneira uniforme para todas as partes da superfície do átomo.

Este trabalho foi realizado em 1892, após sua estada no inverno em Paris com Berthelot<sup>17</sup>. Ele retornou como conferencista da Escola Técnica, e no ano seguinte, foi nomeado professor associado da Universidade, realizando palestras sobre temas da Química Orgânica. Aproximadamente em 1895, então com apenas 29 anos, tornou-se professor de Química da Universidade de Zurique lecionando também Química Orgânica até 1902, quando, então, passou a lecionar Química Inorgânica (PALMER, 1960, p. 115).

Ao observarmos os assuntos tratados por Werner, mesmo no início da sua carreira, percebe-se um interesse e uma valorização da temática dos arranjos espaciais das moléculas. Tal fato é curioso, pois nos induz a pensar que Werner já trazia uma concepção intrínseca de “geometrizá-la” a estrutura das moléculas, bem como dos Compostos. Essa naturalidade pode estar relacionada a sua formação e aos seus contatos científicos, os quais possibilitaram uma análise dos compostos químicos com um olhar tridimensional.

Ressalta-se que Werner completou sua formação acadêmica com Arthur Rudolf Hantzsch (1857-1935) em Zurique, que fora aluno de Johannes Wislicenus (1835-1902), ambos com estudos que já apontavam para o que posteriormente denominou-se estereoquímica. Tal relação se deu indiretamente, uma vez que Wislicenus lecionou para Hantzsch, e esse foi o orientador de Werner na sua tese *Über räumliche Anordnungen der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen*, em 1890.

Werner era um homem muito sociável que costumava jogar xadrez e o jogo de cartas suíço. Passou suas férias entre as montanhas e viajou muito para participar de encontros científicos fora da Suíça. Como professor, ele era convincente e entusiasmado, sempre com respostas e explicações muito claras, mesmo para problemas difíceis (site do Nobel Prize).

O nome de Werner estará sempre associado à sua Teoria de Coordenação e ao seu trabalho sobre a relação espacial dos átomos na molécula, cujas bases foram estabelecidas na

---

<sup>17</sup> O francês Marcellin Pierre Eugène Berthelot (1827-1907) foi um químico, professor e membro do comitê governamental de Educação e, a partir de 1871, membro do senado, muito renomado na área da Química Orgânica, principalmente, na síntese de compostos orgânicos e também na elaboração de métodos experimentais. A presença no governo possibilitou sua ação no sentido de afastar atomistas que ocupavam postos de destaque no meio governamental e da adoção da notação de equivalentes na França. Seu livro *La Chimie fondée sur la Synthèse* (1860) foi um dos textos mais influentes na Química Orgânica. Opôs-se obstinadamente à Reforma dos Pesos Atômicos e fórmulas sugeridas pelo congresso de Karlsruhe e à Wurtz, que defendia a hipótese atômica (NYE, 1983, p. 242).

sua tese de doutorado em 1892, quando tinha apenas 24 anos. Nesse trabalho, ele sugeriu que, nos compostos de nitrogênio trivalentes, as três valências do átomo de nitrogênio são direcionados para os três vértices de um tetraedro e o quarto vértice é ocupado pelo átomo de nitrogênio.

É importante não confundir afinidade química e valência, principalmente para compreendermos melhor a teoria de Werner. Afinidade é uma força química, que define nos elementos uma tendência de combinação. O meio tradicional de explicar a afinidade era o de supor uma analogia com as forças físicas atrativas (RAMBERG, 2003, p. 279). Já valência diz respeito à capacidade de combinação e, na época, correspondia a um número sem significado físico, definido pelo número de elementos monovalentes capazes de serem atacados pelo elemento em questão (NETO, 2003, p. 105).

Em 1893 ele mostrou, em um trabalho com compostos minerais, sua teoria da valência variável, segundo a qual os compostos moleculares inorgânicos contêm átomos individuais que funcionam como núcleos centrais em torno do qual estão dispostos um número definido de outros átomos, radicais ou outras moléculas em um simples padrão espacial geométrico (site do Nobel Prize).

#### 4.2 O DESENVOLVIMENTO DA TEORIA:

Werner entrou no campo da Química Inorgânica com um artigo de 63 páginas intitulado *Beitrag zur Konstitution der anorganischen Verbindungen* (Contribuição para a Constituição de Compostos Inorgânicos), no terceiro volume da recém-criada *Zeitschrift für anorganische Chemie* (Jornal de Química Inorgânica) em 1893. Esse artigo foi o primeiro de uma série de outros de mesmo teor. O surgimento desse artigo foi inesperado, pois algumas notas mostram que apesar de estar ciente da existência de complexos metálico-aminos desde fevereiro de 1890, não há registros de qualquer interesse da sua parte muito antes dessa publicação (RAMBERG, 2003, p. 284).

Segundo Kauffman, o assistente de Werner, Paul Pfeiffer, relatou que Werner se familiarizou com a literatura sobre os sais de metais aminos enquanto escrevia para uma conferência em 1892. Nessa ocasião, percebeu que a teoria de valência, como apresentada até então, era inadequada para explicar a constituição dos sais metais-aminos. Paul também observou que a teoria de Werner foi elaborada das duas da manhã até as cinco da tarde do mesmo dia e, que nesse intervalo de tempo, ele estabeleceu os pontos essenciais da Teoria de Coordenação. Após seis meses, a partir desta data, Werner publicou sua teoria no artigo

*Beitrag zur Konstitution der anorganischen Verbindungen*, em 1893 (RAMBERG, 2003, p. 284).

O artigo começa com uma visão geral sobre os sais metal-aminos conhecidos, dividindo-os em dois grupos: os complexos que continham o máximo de seis moléculas de amônia para um átomo metálico central; e os que continham o máximo de quatro moléculas de amônia para um átomo metálico central. Esses grupos poderiam, ainda, ser divididos em subgrupos de acordo com os vários metais com diferentes valências, como o cobalto trivalente, a platina tetravalente e o níquel divalente. Contudo, na visão de Werner, as moléculas de amônia são substituídas por moléculas de comportamento parecido, como, por exemplo, a molécula de água. Portanto, o número total de moléculas adicionadas ao sal de metal permaneceria constantemente seis. O artigo se divide em três seções gerais: a parte A se refere ao grupo de complexos com o máximo de seis moléculas de amônia, a parte B ao grupo com o máximo de quatro amônias, e a parte C em que ele discute a “Causa da Constituição Peculiar dos Compostos Inorgânicos”, apresentando pela primeira vez sua Teoria de Coordenação (RAMBERG, 2003, p. 285).

Na parte A, ele discute as séries dos metal-aminos derivados do genérico composto  $M(NH_3)_6X_3$  e introduz a estrutura octaédrica. Ele apresenta as propriedades que já eram bem conhecidas sobre esses sais (lúteos  $M(NH_3)_6X_3$ , purpúreos  $M(NH_3)_5X_3$  e praseos  $M(NH_3)_4X_3$ )<sup>18</sup>, em que no lúteo o  $X_3$  precipita como sal de prata, no purpúreo somente  $X_2$  e no praseo apenas  $X$  poderia ser precipitado. Ele dirige sua análise através de duas perguntas: o que aconteceria se as moléculas de amônia fossem continuamente retiradas do metal? E como a seqüência de fórmulas resultante da retirada sucessiva de grupos amônia corresponde ao número de compostos conhecidos?

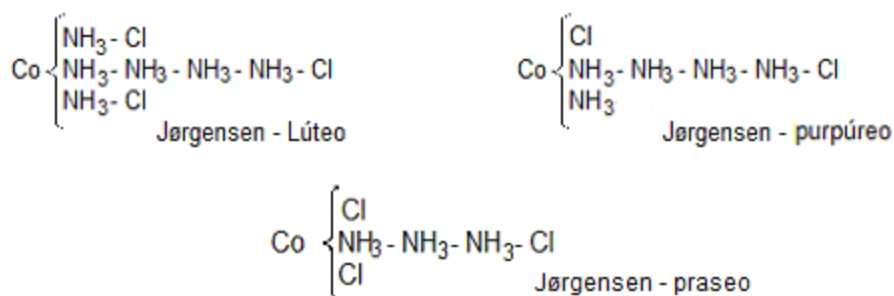


Figura 17

(Fonte: elaboração do autor)

<sup>18</sup> M = metal; X = ânion.

Uma das primeiras observações que ele faz é que um complexo do tipo  $M(NH_3)_3Cl_3$ , resultante de remoções de moléculas de amônia, perde totalmente as propriedades de um sal, com o exemplo do  $Ir(NH_3)_3Cl_3$ , isto é, nenhum cloro precipita como cloreto. Essa observação já contradiz um ponto das formulações de Blomstrand-Jørgensen<sup>19</sup>. Ele também se convenceu, nessa parte do trabalho, que em todas as estruturas resultantes das perdas de moléculas de amônia do composto formado por um complexo do tipo  $MA_6$ , não se lida somente com a tal perda das amônias, mas com uma substituição real dessas moléculas pelos resíduos ácidos<sup>20</sup>. Pois, quando há essa perda ou troca, o resíduo ácido encontrado no composto substitui a amônia no complexo, desse jeito, o resíduo ácido entra no complexo pela “esfera exterior” a ele, já demonstrando as diferentes esferas espaciais de influência presentes no composto. Além disso, ele percebeu que a propriedade dos sais de metal de se vincular a seis moléculas de amônia ou de água tem a mesma causa, e esta é inerente ao átomo de metal. Werner discutiu diretamente as possibilidades da configuração octaédrica para esses complexos do praseo  $M(NH_3)_4X_2$ , que poderiam, de acordo com esse arranjo, existirem em duas formas espaciais, prevendo, então, os isômeros praseo, o *cis* e o *trans* (RAMBERG, 2003, p. 286).

Na parte B, ele submete os compostos metal-aminos contendo o complexo  $MA_4$  à mesma análise, removendo moléculas de amônia sucessivamente e comparando a série de fórmulas resultantes com os compostos metal-aminos conhecidos. Werner defendeu que os radicais  $MA_4$  são formados pela perda de dois grupos de amônia do complexo  $MA_6$ , e de tal maneira que não ocorre nenhuma mudança em relação aos resíduos ácidos, ou seja, o metal no  $MA_4X_2$  permanece no mesmo plano que contém esses resíduos (X) e é protegido pelos quatro grupos de amônia (A) contra uma ligação direta com os resíduos ácidos – já diferindo também os tipos de interações entre as espécies químicas no composto. Werner ainda disse que a maneira mais simples de dois resíduos deixarem o octaedro para formar o complexo  $MA_4$  sem alterar a configuração dos resíduos restantes resultaria na configuração de um quadrado planar com dois isômeros espaciais se o metal fosse dissubstituído. Uma previsão idêntica à de van't

---

<sup>19</sup> De acordo com a Teoria da Cadeia de Blomstrand e Jørgensen, a remoção de uma molécula de amônia da fórmula do praseo não resultaria em mudança da posição do cloro e, portanto, pelo menos um cloro deveria reagir como cloreto. Por outro lado, a perda da quarta molécula de amônia produziria um composto que não foi observado, porém um complexo do tipo  $M(NH_3)_2X_4$ , como o  $Co(NH_3)_2Cl_4$ , se forma, evidenciando que a perda da quinta molécula de amônia e substituída por Cl. Werner listou 18 exemplos de compostos onde todas as moléculas de amônia foram substituídas por X do tipo  $MX_6R_3$  e as posições de X foram ocupadas por cinco íons diferentes.

<sup>20</sup> Resíduo ácido corresponde ao ânion de um ácido, como por exemplo, o Cl<sup>-</sup>.

Hoff em 1874 em relação aos possíveis isômeros espaciais dos átomos de carbono dissustituídos<sup>21</sup> (RAMBERG, 2003, p. 289).

Na parte C, Werner percebeu que um composto de metal amônia poderia ser diferenciado não só pelo número e tipo de grupos em torno do metal, como trabalhado por Jørgensen, mas também, em alguns casos, pela configuração tridimensional específica – *cis* ou *trans* – desses grupos. Considerou o átomo do metal como uma esfera com seis limites (constituídos pelos grupos) que definem a primeira esfera em torno do metal, e todo o resto se encontra na esfera exterior, a segunda. Dessa forma, ele definiu a valência do complexo (valência secundária) como a diferença entre a valência do átomo metálico (valência primária) e o número de grupos monovalentes na primeira esfera, ligados ao metal. Como tal definição poderia causar confusões, então, ele diferenciou claramente o número de grupos que poderia se ligar a um átomo do próprio número de valência, introduzindo a definição de Número de Coordenação, que é o número de grupos ligados ao metal para formar um complexo. O número de valência e o número de coordenação são independentes entre si e ambos variam de acordo com o elemento (RAMBERG, 2003, p. 290). Os arranjos octaedro e quadrado planar dos grupos ao redor do átomo de metal podiam explicar as singularidades desses compostos, porém como explicar que um átomo di ou trivalente pudesse formar “ligações” com seis átomos ou grupos?

De acordo com esses dados, percebe-se que o trabalho desenvolvido por Werner, assim como o de van't Hoff, era constituído em realizar previsões, elaborar suas explicações e, então, procurar dados que corroborassem com o seu modelo. Isto é, sua pesquisa e, portanto, sua análise dos compostos, era direcionada para comprovar a veracidade da sua teoria, e os dados gerados ou confirmaram a previsão ou indicaram possíveis falhas.

Embora dedicado a problemas na Química Orgânica, a teoria de afinidade de Werner foi facilmente adaptada aos compostos inorgânicos. Supor um arranjo octaédrico era uma maneira de maximizar a afinidade química do átomo metálico entre os seis grupos diferentes, e, para isso, Werner simplesmente modificou este conceito para incluir duas esferas de afinidade que foram posteriormente nomeadas de valência primária e valência secundária, uma vez que Werner já havia enfatizado nos seus artigos que o seu novo modelo não poderia ser explicado pelo conceito tradicional de valência (RAMBERG, 2003, p. 292). O trabalho de Werner apresenta algumas características que devem ser ressaltadas para entender o que de fato esse trabalho representou naquela época:

---

<sup>21</sup> As configurações espaciais como o octaedro e o quadrado planar serão apresentadas na seção 3.4) Estereoquímica – Os Átomos no Espaço.

- O método e os objetivos são semelhantes aos trabalhos de van't Hoff. Desse modo Werner não introduziu novas evidências experimentais, mas reinterpretou as fórmulas constitucionais conhecidas, reorganizando-as em um novo quadro teórico, utilizando o mesmo método de van't Hoff para contagem de isômeros, e ainda, o modelo para as predições nos complexos quadrados planares é igual ao desenvolvido por van't Hoff para os átomos de carbono dissubstituídos.

- O artigo de Werner, nesse sentido, é considerado como uma reestruturação da compreensão dos metal-aminos que implicava em uma nova concepção de valência. Ao reinterpretar os dados obtidos por Jørgensen, Werner o fez não como uma alternativa à explicação de Jørgensen, mas como uma correção dessa explicação, como por exemplo, os sais *praseo* e *violeo* do complexo bis-etilenodiamina de Jørgensen foram apresentados como os isômeros *cis* e *trans*.

- Apesar de inovadora, a teoria representava uma continuidade de teorias anteriores: como a separação da afinidade em valência e coordenação e a definição de diferentes esferas de influência que se apresentam de forma mais ampla no próprio conceito de Composto Molecular; e como Werner construiu suas fórmulas para manter a constância do número de coordenação de um composto, do mesmo modo Kekulé construíra Compostos Moleculares para manter a constância da valência.

#### 4.3 UM NOVO TIPO DE VALÊNCIA:

A Teoria de Coordenação de Werner foi apresentada em 1893, portanto quatro anos antes da identificação do elétron nos raios catódicos, em 1897 por J.J. Thomson. Muito antes, então, do estabelecimento da teoria eletrônica de valência (FARIAS, 2009, p. 13). Todavia, Werner na sua teoria já introduzira definições que se aproximavam dessa distinção entre tipos de ligação que obedeciam aos diferentes tipos de valências de um elemento ou molécula, que por sua vez, determinam a organização estrutural de um composto. Ou seja, a interação de coordenação do metal e dos grupos é dada por ligações covalentes e do complexo com os ânions por ligações iônicas, como nos referimos atualmente.

Os postulados básicos que sustentaram o seu desenvolvimento foram: 1º - a maioria dos elementos apresenta dois diferentes tipos de valência, a primária que determina o estado de oxidação desse elemento, e a secundária que relaciona o número de coordenação desse elemento; 2º - os elementos que apresentam esses dois tipos de valência, tendem a satisfazê-

las no mesmo grau de prioridade; e 3° - as valências secundárias apresentam direções fixas no espaço, o que corroborou as primeiras idéias a respeito da estereoquímica.

Werner especificava ainda que cada metal em um estado de oxidação em particular tem um número de coordenação definido, um número fixo de valências secundárias que devem ser satisfeitas. Enquanto que as valências primárias podem ser satisfeitas somente por ânions, as valências secundárias podem ser satisfeitas não só por ânions, mas também por moléculas neutras, tais como amônia, água ou bases orgânicas (KAUFMMAN, 1975, p. 126).

As fórmulas construídas por Werner não tinham como objetivo retratar as ligações individuais para o átomo de metal, mas apenas o arranjo espacial dessas. Tal fato reflete a sua convicção de que a valência não pode ser uma unidade direcionada pré-existente da afinidade química. Por exemplo, quando ele sugeriu o octaedro o objetivo era definir uma divisão em partes iguais da afinidade quando os grupos se organizam em torno do metal, a fim de que cada um recebesse a quantidade máxima (RAMBERG, 2003, p. 291).

Para explicar melhor essas diferenças de valências, pensa-se o composto como o  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ , que Werner supunha que o íon  $\text{Co}^{3+}$  ficaria no centro do octaedro, com as moléculas de amônia nos seis vértices ligadas ao átomo central por suas valências secundárias, e os três cloretos se ligariam ao cobalto pelas respectivas valências primárias do metal, sendo equidistantes. Percebe-se, nessa estrutura, que as amônias (os ligantes) estão dentro da esfera de coordenação, enquanto que os cloretos ficam fora, sendo ligados fracamente ao átomo central. Isso explica porque os cloretos se dissociam facilmente em solução, o que configura uma alta condutividade molar das diversas soluções desse complexo, bem como a precipitação de todos os cloretos na reação com o  $\text{AgNO}_3$  (FARIAS, 2009, p. 15).

Na verdade, o que o tratado de Werner escondia era a construção de um modelo de afinidade que evitaria a implicação de um conceito de valência físico. Werner propôs, então, uma concepção não-mecânica do átomo em que a afinidade química era uma força de atração agindo igualmente do centro do átomo para todas as partes de sua superfície esférica indivisível, assim como a luz do sol, ou, ainda, como um campo de atração. A afinidade do átomo de carbono, por exemplo, é distribuído igualmente, quando os grupos ocupam uma posição simétrica. O resultado é uma aparente divisão da afinidade química em unidades de valência. Dessa forma, percebe-se que valência não era considerada como uma unidade de força dirigida, mas simplesmente como o efeito da afinidade partilhada entre o átomo central e os grupos circundantes (RAMBERG, 2003, p. 292).

O modelo de Werner foi um dos mais sólidos reconciliadores da aparente divisão da afinidade em unidades químicas separadas e a estrutura espacial sugerida pela teoria estereoquímica que apresenta uma necessidade física de uma força indivisível. O modelo também foi abrangente, dando explicações não só para o arranjo tetraédrico das valências do carbono, mas também para o processo de racemização<sup>22</sup>, de interconversão de moléculas insaturadas<sup>23</sup>, e a estereoquímica do nitrogênio. A Teoria de Coordenação de Werner ofereceu uma concepção consistente de valência que poderia ser aplicada a compostos orgânicos e inorgânicos. Através dessa teoria, Werner também acabaria por recriar a Química Inorgânica e, praticamente sozinho, criar a Estereoquímica Inorgânica. (RAMBERG, 2003, p. 318).

Os fatos da química inorgânica, continuamente, nos convencem de que a nossa teoria de valência, desenvolvida a partir da constituição de compostos orgânicos, não pode derivar uma representação adequada da estrutura molecular de compostos inorgânicos. Consequentemente, os esforços estão cada vez mais direcionados para ampliar o escopo da teoria e assim obter uma base mais ampla para as leis da constituição de compostos inorgânicos... No entanto, continuamos conscientes de que as nossas novas noções fornecem apenas imagens em esboço, a partir da qual podemos esperar, assim como a partir de todas as hipóteses científicas, que não há mais do que a economia no pensamento e na descrição. Pode ser que nossas idéias atuais sirvam no futuro para abrir caminhos através da vasta extensão do material factual da química inorgânica para uma compreensão mais completa (WERNER, na introdução do *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganische Chemie*, em 1905, tradução nossa).

Uma questão importante de ser mencionada é com relação à simetria na distribuição das valências presente nesse momento do trabalho de Werner. Essa simetria também é empregada em diversas ciências para explicar algumas formas da natureza, bem como alguns fenômenos, e pode estar relacionada a questões metafísicas. Isto é, observa-se que na própria natureza existe uma simetria no corpo dos animais, das plantas e, com isso, deduz-se que a natureza é, em si, simétrica. Portanto, as estruturas básicas na constituição de todas as coisas – as moléculas – também devem ser simétricas.

#### 4.4 ESTEREOQUÍMICA – OS ÁTOMOS NO ESPAÇO:

De acordo com Kauffman, e como já foi apresentado anteriormente, Werner foi formado como um químico orgânico e obteve o reconhecimento da comunidade científica

---

<sup>22</sup> O processo de racemização se constitui, basicamente, em duas moléculas de uma mesma substância, idênticas espacialmente ópticamente ativas, que quando reagem em um determinado meio, originam duas moléculas com mesma composição química, uma mantém sua organização espacial, e a outra sofre uma inversão, não apresentando mais atividade óptica.

<sup>23</sup> Nesse caso, observa-se a conversão de um isômero *cis* no seu isômero *trans* ou vice e versa.

nessa área, especialmente, em seus trabalhos a respeito da estereoquímica orgânica investigando a atividade óptica de compostos orgânicos. Não se sabe exatamente quando Werner percebeu que uma das conseqüências de seu modelo geométrico era a assimetria molecular para determinados tipos de complexos contendo ligantes quelatos<sup>24</sup> ou quando ele reconheceu que a sua resolução de tais compostos resultaria em uma prova definitiva da sua visão estereoquímica de que o cobalto(III) possui configuração octaédrica, e ao contrário do que se pensa, Werner não fez nenhuma menção a esse tema no seu primeiro artigo em 1893 sobre a teoria de coordenação (KAUFFMAN, 1975, p. 129).

Na parte A do seu trabalho inicial, quando ele lida com complexos do tipo  $MA_6$ , ou seja, que podem apresentar  $M(NH_3)_4X_2$  ou  $M(NH_3)_2X_4$ , Werner sugere a configuração espacial octaédrica, e os isômeros geométricos apresentam comportamento químico semelhante, variando somente nas cores, que podem ser violeta (sais violeos) e verde (sais praseos). Ele conclui, nessa parte do trabalho, que “uma estereoquímica dos compostos de platina e dos compostos de cobalto surge analogamente à estereoquímica dos compostos de carbono e dos compostos de nitrogênio” (KAUFFMAN, 1895 apud RAMBERG, 2003). Isto é, segundo Werner, os isômeros geométricos apresentam comportamento químico semelhante, exceto no que diz respeito às propriedades físicas e, principalmente, nas suas cores – a série praseo (verde) e a série violeo (violeta). Werner também salientou que a importância do octaedro não é as suas faces, mas os seus vértices, uma vez que eles representam a configuração dos seis grupos ao redor do átomo metálico central, segundo a configuração demonstrada na figura 18 apresentando as duas possibilidades (RAMBERG, 2003, p. 288).

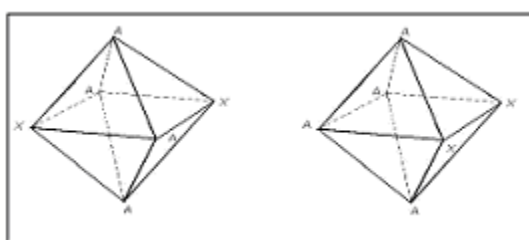


Figura 18

(Fonte: elaboração do autor)

Na parte de B desse mesmo trabalho, Werner apresenta a configuração dos complexos do tipo  $MA_4$ , ou seja,  $M(NH_3)_2X_2$  como sendo do tipo quadrado planar, especificamente do complexo de platina dupla planar, como demonstrado na figura 19, os platosemidiaminos e os

<sup>24</sup> Quelato é um composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos como os aminoácidos, os peptídeos ou os polissacarídeos.

platosaminos, ambos com mesma fórmula  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , esses representados na figura 20. Os seus isômeros, assim como os isômeros octaédricos, também apresentam o mesmo comportamento químico. Porém, como já dito, neste primeiro trabalho ele pouco comentou sobre essas configurações espaciais, bem como seus isômeros e sobre a atividade óptica. Esses aspectos, portanto, foram desenvolvidos nos artigos seguintes dessa mesma série *Beitrag zur Konstitution der anorganischen Verbindungen* (RAMBERG, 2003, p. 289).

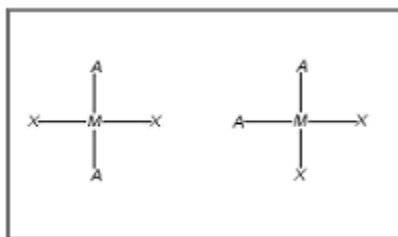


Figura 19

(Fonte: elaboração do autor)



Figura 20

(Fonte: elaboração do autor)

Em 1895, ele trabalhou com a configuração dos compostos de cobalto, determinando os isômeros dos sais do composto  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ , os sais flavo e croceo. Antes de determinar a configuração espacial desses isômeros, ele se preocupou primeiramente em confirmar se eles eram estruturalmente iguais, comparando os processos de preparação desses. Para atribuir, então, a configuração a um determinado composto, Werner utilizou três métodos diferentes, e todos levaram ao mesmo resultado, sendo, dessa forma, inquestionável. Os dois primeiros métodos são análogos aos utilizados por van't Hoff e Wislicenus para atribuir as configurações aos ácidos insaturados isômeros.

O primeiro método consiste em uma análise a respeito das propriedades diferentes entre os isômeros geométricos. Por exemplo, a forma *cis* é normalmente a forma mais instável e transitória e a forma *trans* é a mais estável e, portanto, duradoura. Com isso, uma vez que o sal violeto é menos estável, ele pode apresentar a configuração *cis*, e o sal praseo, que é a mais durável dos isômeros deve apresentar a configuração *trans*. No segundo método, Werner

utilizou a propriedade química da formação de anel para estabilizar a configuração dos complexos de carbonato, repetindo os argumentos utilizados para a formação de anidridos a partir dos ácidos maléico e fumárico, os isômeros *cis* e *trans*, respectivamente, do  $C_4H_4O_4$ . Nos compostos de carbonato, os dois oxigênios devem se combinar ao átomo metálico central na posição *cis*, já que a posição *trans* é fisicamente impossível, uma vez que estando em posições opostas ao plano que contém o átomo do metal, a ligação dos dois oxigênios com o grupo CO seria fisicamente impossível. Esse resultado corroborou a conclusão do primeiro método baseada na estabilidade dos isômeros de que os sais de carbonato violeto apresentam a configuração *cis* e os sais praseo a configuração *trans* (RAMBERG, 2003, p. 302).

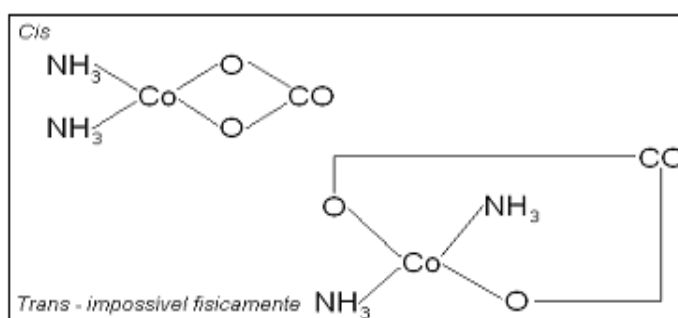


Figura 21

Resultado de Werner.

(Fonte: elaboração do autor)

O terceiro método, mais complicado, para atribuir as configurações dos sais flavo e dos sais croceo, usava a seqüência de reações em que esses sais são formados a partir do complexo  $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$  pela substituição de um grupo nitrogenado pelo cloro, seguida pela substituição do cloro por um grupo amônia, obtendo o complexo  $Co(NO_2)_2(NH_3)_4$ . De acordo com a análise dos produtos possíveis de serem obtidos na seqüência reacional, o sal flavo deveria ter a configuração *cis*, e como Werner incluiu os sais flavo como um sal violeto, os sais violeto também devem ter configuração *cis*, demonstrando os mesmos resultados dos métodos anteriores. As configurações de cada série segundo Werner está representada na figura 22. Interessante notar que essa análise de Werner está totalmente apoiada na configuração espacial dos reagentes e dos produtos. Em 1907, quando ele finalmente sintetizou a série dos sais violeto, e essa síntese confirmou a sua atribuição espacial ao composto *trans* e ao composto *cis* (RAMBERG, 2003, p. 302).

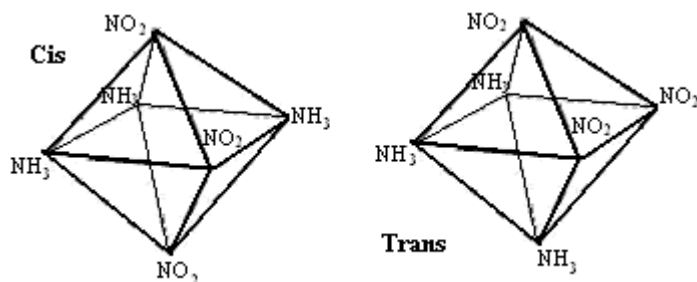


Figura 22

Configurações *cis* e *trans*.

(Fonte: elaboração do autor)

Os procedimentos empregados por Werner tinham por objetivo comprovar sua idéia a respeito das configurações espaciais de cada tipo de isômero e demonstram que a metodologia de Werner era a de realizar experimentos específicos para testar diretamente a sua teoria. Isto é, ele se insere em um tipo de construção do conhecimento que analisa, teoriza, prediz e concebe experimentos para confirmar ou não sua linha de pensamento.

Werner também resolveu e postulou alguns modelos de isomerismo estereoquímico possíveis aos compostos inorgânicos, em especial, os metal-amônias, que foram de fundamental importância no campo dos Compostos de Coordenação. Entre eles, destacam-se os compostos de cobalto e platina, que receberam atenção especial desde a época de Jørgensen, e para os quais Werner reinterpretou os dados disponíveis.

Werner mostrou também que alguns tipos de isomerismo só podem ser demonstrados e explicados por conceitos estereoquímicos. Como dito anteriormente, complexos do tipo  $\text{MA}_4$  apresentam configuração quadrado planar, que inclui dois arranjos possíveis, resultando, portanto, em dois isômeros. Por exemplo, o caso da platina dupla, temos os compostos derivados de ácido sulforoso,  $\text{Pt}[(\text{HO}_3\text{S})_2(\text{NH}_3)_2]$ , representado na figura 23<sup>25</sup>, que Jørgensen descobriu as séries, eles apresentam isomerismo que só pode ser mostrado pelas fórmulas estereoquímicas (WERNER, 1898, p. 195).



Figura 23

<sup>25</sup> O termo platina dupla se refere, nesse caso, à platina divalente, isto porque o grupo  $\text{HSO}_3$  vale  $-1$  e os grupos de amônia são neutros.

(Fonte: elaboração do autor)

Como exemplos de complexo do tipo  $MA_6$ , que apresentam configuração octaédrica, como já foi dito, tem-se os compostos de cobalto, em especial os sais praseo de cobalto-amino, que Jørgensen sintetizou não só a sua série como a violeto, com fórmula  $[Co(NH_3)_4X_2]$ . Nesse caso, os dois casos de isomerismo também só podem ser representados com a estereoquímica, já que o grupo representado por X pode ocupar dos lugares diferentes no octaedro, como representado na figura 24 pelo cloro (WERNER, 1898, p. 195).

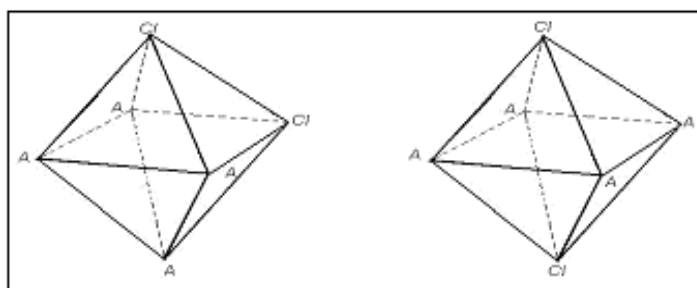


Figura 24

A = amônia  $NH_3$ .

(Fonte: elaboração do autor)

Os isômeros da platina divalente nos tipos de nas séries mostradas da figura 21, ao reagirem com dois grupos negativos, se transformam na platina tetravalente. Com isto, o complexo com configuração quadrado planar se configura na forma de um octaedro quando composto. Essa transição é demonstrada na figura 25 (WERNER, 1898, p. 198).

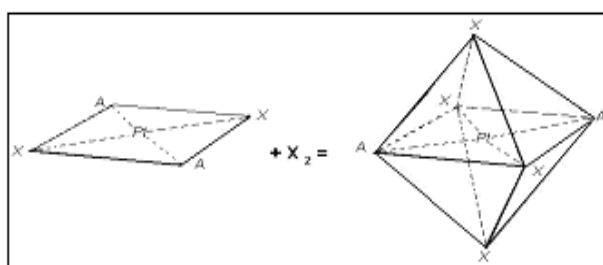


Figura 25

A=amônia ( $NH_3$ ) X=radical ácido.

(Fonte: elaboração do autor)

#### 4.4.1 Atividade Óptica, 1897-1914:

Werner fez sua primeira menção à atividade óptica em 1897 em uma carta para seu amigo Arturo Miolati, quando ele diz “No momento estamos em busca da configuração assimétrica das moléculas de cobalto. Será bem sucedida?”. Isto demonstra que ele desconfia de outras possibilidades de configuração para os compostos de cobalto e começa a pesquisar sobre uma possível construção assimétrica desses. Essa pesquisa é, como podemos perceber, conduzida para esse objetivo de analisar a sua hipótese (RAMBERG, 2003, p. 313).

Então, em 1899, Werner lança, no seu décimo sétimo artigo sobre a constituição dos compostos inorgânicos *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVII: Über Oxalato-diäthylendiaminkobaltisalze* os primeiros dados significativos gerados pelos alunos de Werner em Zurique. Esse trabalho foi sobre os sais do tipo  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{X}$ , que oferecem algumas considerações a respeito da configuração espacial em relação ao grupo geral  $\text{CoA}_4\text{X}_2$ , uma vez considerando a configuração octaédrica, o arranjo espacial do radical  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  leva a conseqüências interessantes relacionadas a ocorrência de um novo tipo de isomerismo nesses compostos. Um arranjo assimétrico desses se relaciona ao objeto e o outro à sua imagem no espelho, de forma não sobreponível. Esses deveriam poder ser diferenciados, então, pela forma cristalina (RAMBERG, 2003, p. 313).

Na figura 26 estão as primeiras representações com todos os detalhes estruturais de Werner a respeito das configurações espaciais possíveis de compostos de coordenação opticamente ativos, no caso os compostos resultantes do etilenodiamino bidentado, e nesse caso, a assimetria era molecular, e não causada pela presença de um equivalente inorgânico ao átomo de carbono assimétrico.

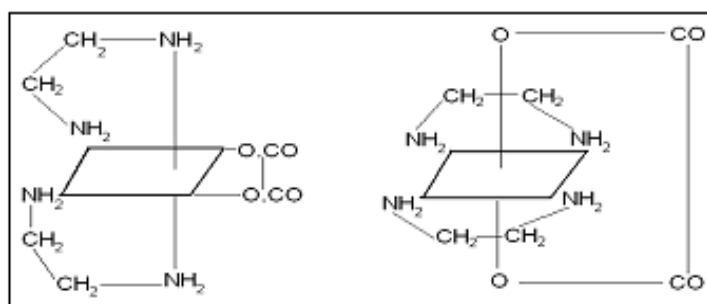


Figura 26

(Fonte: elaboração do autor)

Entre 1897 e 1911, Werner continuou a divulgar o projeto de isolar os compostos de coordenação opticamente ativos a vários alunos. Em 1910 ele anunciou para o americano Victor L. King a resolução dos isômeros do brometo de carbonato bis (etilenodiamina) de

cobalto III, que juntamente com a resolução dos isômeros ópticos do cisbromo-amino bis (etilenodiamina) de cobalto III por Ernst Scholze, assistente de Werner, foram, então, publicadas na *Berichte*, como um artigo intitulado *Zur Kenntnis der asymmetrischen Kobaltatoms* (Nota sobre o átomo de cobalto assimétrico). Neste trabalho, Werner primeiramente reviu os três tipos de complexos assimétricos da configuração octaédrica e anunciou que dois compostos de coordenação opticamente ativos haviam sido isolados (RAMBERG, 2003, p. 315). Werner apresentou três razões do porquê da existência desses compostos ser importante:

- 1) a prova de que átomos de metal podem atuar como átomos centrais de moléculas estáveis construídas assimetricamente, e assim, levarem a fenômenos que concordam com aqueles já observados nos compostos que contêm átomo de carbono assimétrico; 2) a prova de que compostos moleculares puros também podem ocorrer como estáveis isômeros que são imagens especulares um do outro, em que a diferença entre os compostos de valência e compostos moleculares, que ainda é freqüentemente mantida, desaparece totalmente; e 3) a confirmação de uma das conclusões de maior alcance a partir da fórmula octaédrica, por meio da qual este descobriu uma confirmação nova e importante (tradução nossa).<sup>26</sup>

Em 1914, Werner junto com King, submeteu doze artigos de mesmo título, sobre compostos de cromo, ródio, ferro, platina, irídio e cobalto, compostos que, apesar de serem complexos opticamente ativos, não contêm átomos de carbono. O composto em destaque é um dos que foi primeiramente relatado por Jørgensen em 1898, o sal  $\{\text{Co}[(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_3\}\text{X}_6$ . As fórmulas estruturais reduzida e completa do primeiro complexo inorgânico ativo sem qualquer átomo de carbono se encontram na figura 27.

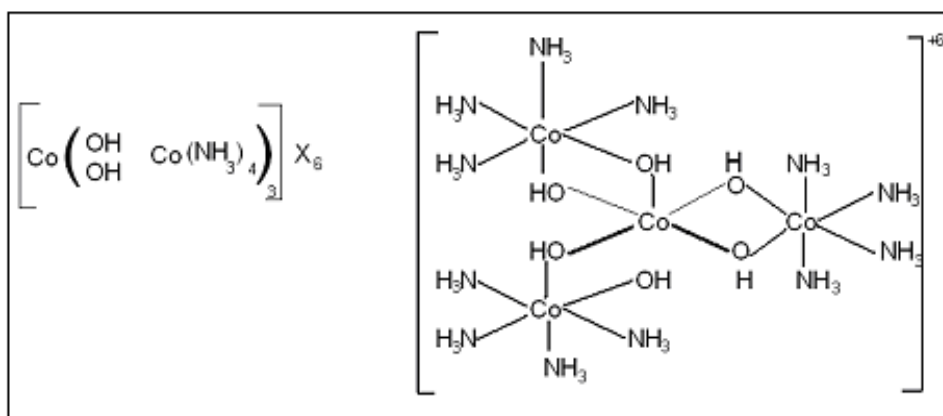


Figura 27

(Fonte: elaboração do autor)

<sup>26</sup> Alfred Werner, “Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms I”, *Berichte*, 1911.

As resoluções dos compostos de coordenação opticamente ativos livres de carbono foram as últimas contribuições significativas de Werner para a Química, porque em 1914, com sérios problemas de saúde, ele foi forçado a se aposentar, e logo após, em 1919, ele faleceu (RAMBERG, 2003, p. 317).

#### 4.5. A CONTROVÉRSIA E A CONFIRMAÇÃO:

O período marcado pela controvérsia entre a Teoria de Cadeias e a Teoria de Coordenação é marcado entre os anos de 1893 a 1907, quando a maioria dos químicos passou a aceitar a teoria de Werner. Porém, vale ressaltar que, de acordo com Helge Kragh<sup>27</sup>, Jørgensen nunca adotou a Teoria de Coordenação, e continuou rejeitando-a até a sua morte, em 1914.

Em 1893, quando Werner lançou seu primeiro artigo mencionando a Teoria de Coordenação, Jørgensen escreveu uma carta para Blomstrand, declarando que a sua teoria e a de Werner seriam dificilmente reconciliadas, e que na verdade, não eram diferentes interpretações sobre um mesmo fato, mas colidiam com os pontos desenvolvidos por ele e por Blomstrand, apresentam diferentes significados. Jørgensen, a princípio, para refutar a teoria de Werner, se baseava em três pontos: 1) aceitar a teoria de Werner significava abandonar cada explicação já alcançada sobre composição atômica; 2) a teoria de Werner dispensa o conceito de valência vigente, enquanto a dele está baseada nessa; e 3) se o conceito de valência estava confuso ou pouco claro, como era possível que Werner alegasse que os números de coordenação e os locais de coordenação são conceitos claros? (RAMBERG, 2003, p. 305).

Muito pode ser dito sobre as fantasias de Werner sobre a constituição das bases de platina. Por exemplo, em relação ao isomerismo dos cloretos de platodiaminos substituídos, ele apenas apresenta as minhas opiniões em uma roupa nova, pois ele teve que supor substituições sucessivas, assim como eu. Contudo, eu não acho que se deva elaborar esse ponto. A questão não pode ser clara para um público maior sem entrar em detalhes mais longos do que a teoria de Werner merece. Por outro lado, eu acredito ter refutado com suficiente clareza seus pontos principais e o ponto central de sua própria teoria, de modo que todos podem ver, como ele é leviano em toda a sua linha de argumentação (JØRGENSEN para Blomstrand, 1893, tradução nossa).

Com relação ao isomerismo, o uso da Teoria de Coordenação como uma ferramenta de predição resultava em um grande número de isômeros que nunca tinham sido observados.

---

<sup>27</sup> Kragh complementou a análise de Kauffman feita em 1960 sobre essa controvérsia. Essa análise foi uma discussão não-tecnista e que reforçava as diferenças metodológicas entre Werner e Jørgensen. Contudo, Kragh, diferente de Kauffman, defende a tese de que Jørgensen nunca aceitou a teoria de Werner (RAMBERG, 2003, pág. 305).

Desse modo, segundo Jørgensen, o argumento de Werner para sua própria teoria era o da não observação sobre as previsões e, por outro lado, usava o argumento da não existência para as previsões resultantes da teoria de Jørgensen, como o  $M(NH_3)_2X_3$  cujo Werner declarara ser impossível existir. Quanto à condutividade, Jørgensen costumava usar essa propriedade, principalmente para definir suas fórmulas moleculares para os cobalto-aminos, e criticou algumas conclusões de Werner sobre a suposta não condução dos sais do tipo  $M(NH_3)_3X_3$ . Jørgensen apontou que essa predição se deu com apenas dois exemplos não compreendidos totalmente, e que Werner não o tinha preparado realmente ao fazer essas experiências. De fato, Werner, posteriormente, fez algumas correções quanto a esse aspecto (RAMBERG, 2003, p. 307).

Para Jørgensen o maior problema da teoria de Werner era a necessidade que Werner tinha de construir hipóteses secundárias a fim de manter a estrutura octaédrica consistente. Werner havia suposto e não provado que uma vez que três íons de  $Cl^-$  no composto  $M(NH_3)_3Cl_3$  se ligavam diretamente ao metal, as amônias também deviam estar ligadas diretamente ao metal, segundo Jørgensen, como decorrência do octaedro. Jørgensen considerou comparável o argumento de Werner a um argumento construído analogamente para um composto orgânico. A desconfiança dos críticos no que diz respeito a estereoquímica em si foi baseada principalmente no que concerne a geração dos fatos. Pode ser natural concluir neste ponto que a aceitação da nova teoria de Werner foi dividida ao longo das gerações, e que foi somente com a passagem de uma geração mais velha - exemplificada por Jørgensen - que se tornou totalmente aceita dentro da comunidade química (RAMBERG, 2003, p. 307).

## 5. CONCLUSÃO

Com os dados apresentados no Capítulo 1, podemos reafirmar que esse período anterior à Teoria de Coordenação foi de fato fundamental não só para o estudo dos Compostos de Coordenação, mas para a compreensão da natureza e também da estrutura das moléculas e dos compostos químicos em geral. Os trabalhos desenvolvidos nesse período introduziram os conceitos de valência e de estrutura química, a visão tridimensional das moléculas, e com isso, deu início a Estereoquímica.

Observa-se também que nesse período existe uma tendência de construção de conhecimento que está presente do mesmo modo no período trabalhado com os Compostos de Coordenação. Essa tendência é que, primeiramente, há uma grande produção de dados experimentais e, em seguida, a teorização das observações empíricas. Nessa parte, Pasteur e Frankland produziram dados empíricos, e em seguida, Kekulé e van't Hoff formularam teorias para explicar os fenômenos observados e fizeram previsões que provocaram uma nova busca de dados experimentais. No período seguinte, observou-se que Jørgensen produziu uma enorme quantidade de informações a partir das suas pesquisas experimentais e Werner, posteriormente, elaborou uma teoria para explicar os fenômenos observados e já conhecidos.

A questão da Hipótese Atômica também é importante no contexto desse trabalho, uma vez que, na época trabalhada, não havia evidências experimentais que conferissem ao átomo uma realidade e, portanto, a hipótese foi usada com um método de raciocínio, desempenhando um papel heurístico e não ontológico nas teorias de Kekulé, Frankland e do próprio van't Hoff. Isto significa que na época já se lidava com algumas idéias sobre cargas na matéria, ligações e interações químicas, arranjos moleculares sem que a natureza atômica da matéria fosse comprovada, e menos ainda o elétron.

Dando continuidade ao raciocínio, conhecendo no Capítulo 2 um pouco dos trabalhos desenvolvidos por Jørgensen com os então chamados de Compostos Moleculares, percebe-se que a sua principal preocupação foi a de acumular dados experimentais acerca desses compostos, dispensando pouco tempo para relacionar outras possibilidades no arranjo e na configuração desses compostos, que pudessem explicar as propriedades observadas.

De forma geral, Jørgensen não usou suas fórmulas para fazer previsões ou criar esquemas classificatórios dos compostos de metal-amino. Contudo, as suas interpretações, fundamentações e teoria foram respeitadas e aceitas durante aproximadamente 25 anos, e por um bom tempo sobressaíram à teoria de Werner. Observa-se, entretanto, que a teoria para os Compostos Moleculares de Blomstrand-Jørgensen, de modo geral, não conseguia explicar alguns fenômenos observados, como, por exemplo, os diferentes casos de isomerismo. Observa-se que o isomerismo *cis-trans* foi a questão fundamental para Werner identificar os problemas nessa teoria e começar a especular sobre possíveis soluções.

Devido às observações e experimentos produzidos e divulgados por Jørgensen, Werner teve a sua disposição dados experimentais suficientes para inicialmente poder “especular” mais e se preocupar menos com a produção de experimentos específicos. Jørgensen foi, portanto, de fundamental importância para o desenvolvimento da teoria de Werner. Sem o conjunto de dados experimentais que ele produziu, Werner não teria tantas informações necessárias à elaboração de sua teoria. Acrescenta-se também que as críticas de Jørgensen à Teoria de Werner foram úteis a ponto de forçá-lo a rever e até modificar sua teoria ao longo do seu desenvolvimento.

Assim como Werner, Jørgensen também foi um dos principais a se interessaram por um problema fundamental em Química, a natureza das ligações químicas e a configuração e constituição dos compostos químicos. Os Compostos de Coordenação, conhecidos na época como Compostos Moleculares (Mdekiiluerbindungm) proporcionaram um bom meio para esse objetivo. Apesar da sua interpretação acerca da estrutura ter sido em termos da extinta Teoria de Cadeias de Blomstrand-Jørgensen, a sua pioneira pesquisa experimental nas novas séries de platina e ródio, assim como os de cobalto e cromo, proporcionou alguns dos mais fundamentais dados em Química Inorgânica, que são válidas até hoje (KAUFFMAN, 1992, p. 222, tradução nossa).

É importante ressaltar que o problema vigente em Química, aproximadamente no final século XIX, como citado por Kauffman, girava em torno do questionamento sobre a natureza das ligações químicas. Percebe-se, portanto, que um dos problemas centrais na discussão dos Compostos Moleculares, ou de Coordenação, é a natureza das ligações químicas. Do mesmo modo, as teorias sobre os conceitos anteriores que formaram um contexto favorável à

elaboração das novas teorias acerca desses compostos também perpassavam essa problemática de como se dão as ligações químicas e quais são os seus tipos e arranjos.

Outro ponto importante é que ao conhecer a teoria e os trabalhos desenvolvidos por Jørgensen, nota-se que a teoria permitiu algumas predições por analogia, que se verificaram e foram corroboradas experimentalmente, no sentido de explicar as propriedades desses compostos, todavia, a teoria não se mostrou verdadeira ou completa. Isto aponta a possibilidade da existência de uma teoria que pode explicar certas propriedades dos compostos, porém não corresponder a uma descrição realista do que de fato ocorre.

Uma explicação possível para essa possibilidade é percebermos que a ciência é desenvolvida de forma subjetiva, no sentido que quando pensamos, questionamos um fato ou um evento, fazemos isso de acordo com as nossas experiências anteriores. Dessa maneira, aplicamos nosso olhar particular ao objeto de análise. Por isso é tão comum na história da ciência em geral haver divergências sobre um mesmo objeto.

Com relação a Werner, vemos no Capítulo 3 que a sua teoria, por ser tão inovadora e por incluir diversas mudanças nas concepções até o momento definidas, enfrentou dificuldades para “recrutar seguidores”, ainda mais com um químico tão renomado na época como Jørgensen liderando uma forte oposição. Contudo, Werner estava convicto das suas propostas e, portanto, seu esforço não foi direcionado somente no sentido de aperfeiçoar sua teoria, mas também para mostrar à comunidade Química da época que havia problemas no conceito de valência, bem como nos modelos de arranjos desenvolvidos até então.

Na figura 29, compara-se as estruturas formuladas por Jørgensen à esquerda com as de Werner à direita para as mesmas espécies químicas.

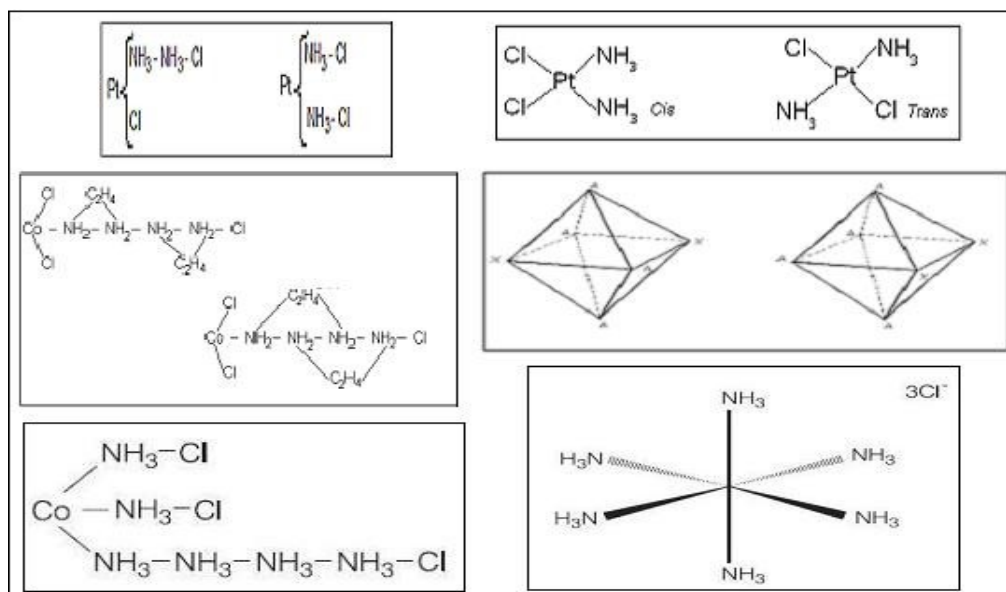


Figura 28

Quadro Comparativo entre as representações de Jørgensen e as de Werner.

(Fonte: elaboração do autor)

Com esse objetivo, Werner nos artigos seguintes ao de 1893, estabeleceu diversos argumentos para justificar o arranjo octaédrico e também avaliou outros como o piramidal e o hexagonal para os seis grupos ao redor do átomo central, bem como determinou os isômeros possíveis para esses arranjos. Além disso, Werner para conscientizar os químicos dos problemas no conceito de valência como força dirigida, bem como das insuficiências da concepção de Compostos Moleculares, escreveu introduções em Química Inorgânica para os volumes de 1902, 1903 e 1904 para o *Jahrbuch der organischen Chemie*, e em 1905 escreveu um livro influente, o *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, para o qual ele fez revisões em duas edições (em 1909 e 1913). Publicou também três palestras sobre a teoria de valência, sendo a de 1906 para o *Verein Deutscher Chemiker*, a de 1907 para o *British Association*, e a de 1911 para o *Deutsche Busen Gesellschaft* (RAMBERG, 2003, p. 319).

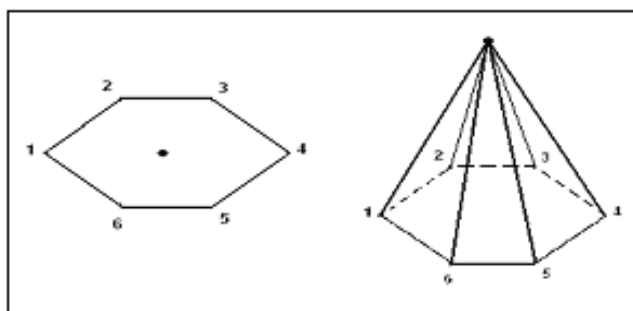


Figura 29

(Fonte: elaboração do autor)

Em 1907, Werner foi indicado ao Prêmio Nobel, junto com Jørgensen, Mendeleev, entre outros. Segundo o Comitê do Prêmio, Werner não foi selecionado porque *o momento adequado para a premiação do autor com um Prêmio Nobel é quando a sua concepção - que na época só se aplicava a certas classes de compostos especiais - for desenvolvida em uma teoria de âmbito mais geral, e quando os dados forem obtidos experimentalmente para testar a validade dessa teoria para uma extensão maior*<sup>28</sup>. Durante os seis anos posteriores Werner

<sup>28</sup> Memorando do Comitê do Prêmio Nobel, presente em “S.M. Jørgensen e sua controvérsia com A. Werner”.

recebeu 18 indicações para o prêmio em Química e em 1913 ele foi agraciado pelo Comitê, com um Prêmio Nobel (RAMBERG, 2003, p. 319).

O período compreendido entre a teoria de Jørgensen e a teoria de Werner pode ser caracterizado por mudanças ou ampliação dos conceitos, não só a respeito dos Compostos de Coordenação, como também de outros construídos anteriormente, que suscitaram questões sobre o conceito de afinidade e de valência, de ligações químicas e a percepção espacial da estrutura desses compostos.

A partir desse estudo, percebemos que a divisão entre a Química Orgânica e a Inorgânica é apenas de ordem prática, e que elas estão intimamente ligadas, principalmente o que diz respeito ao campo teórico que passa a ser comum para ambas a partir do desenvolvimento da Química Orgânica do carbono, em torno de 1840<sup>29</sup>.

Não obstante, percebe-se que a Inorgânica se desenvolveu antes da Orgânica e, por isso, a Inorgânica servia como referência para muitas analogias na Química Orgânica. Todavia, a Química Orgânica ultrapassou a Química Inorgânica no que diz respeito a abrangência de compostos e observa-se com os Compostos de Coordenação, a inferência em sentido contrário: agora a analogia é feita a partir dos conhecimentos na Química Orgânica. Ressalta-se que o conceito de valência e o de estrutura química surgiram no âmbito da Química Orgânica e a estereoquímica também.

Além dessa relação na ciência, um confronto relevante nessa história é a produção experimental e a produção intelectual, isto é, o conhecimento baseado na experimentação, na observação e o conhecimento baseado na crítica, na avaliação e nas possibilidades teóricas. Nesse sentido, o conhecimento desenvolvido por Jørgensen era essencialmente experimental, contudo, não foi capaz de explicar todos os fenômenos observados. Já o trabalho de Werner, por outro lado, foi baseado na produção de Jørgensen e pôde ir além, avaliou as possibilidades, e aplicou seu conhecimento espacial aos Compostos de Coordenação, obtendo êxito. Ou seja, Jørgensen apresentava um interesse particular em obter dados experimentais, em conhecer as propriedades de cada tipo de composto, mas seus experimentos não eram orientados por pressupostos teóricos. Werner, entretanto, realizava e direcionava seus experimentos com o objetivo de testar seus pressupostos, desse modo, corroborando a sua teoria. Conclui-se que não há somente competição ou lados diferentes da ciência, mas uma

---

<sup>29</sup> Segundo Klein, a transformação que ocorreu entre 1827 e 1840 e conduziu a Química experimental do Carbono como uma cultura científica diferente da Química de Plantas e Animais está relacionada com a ênfase dos químicos nos experimentos com um conjunto de substâncias particulares como o álcool<sup>2</sup>, os éteres<sup>3</sup> e outros derivados do álcool. (KLEIN, 2003 apud CAMEL, 2010, p. 42).

interdependência entre eles, isto é, os pressupostos teóricos não se sustentam sem os dados experimentais que o ratifiquem e os dados experimentais não são úteis se não forem norteados por algum tipo de pressuposto.

É importante, além da análise do próprio trabalho desenvolvido, destacar a dissonância da continuidade dessa história no Brasil. A Universidade de São Paulo foi fundada em 25 de janeiro de 1934, e o seu departamento de Química foi criado sob orientação de Heinrich Rheinboldt (1891-1971), que foi orientado por Paul Pfeiffer, o discípulo e assistente de Alfred Werner. Percebe-se, portanto, que a faculdade de Química da Universidade foi influenciada pela tradição alemã. Rheinboldt implantou as pesquisas com os compostos orgânicos de enxofre, de selênio e telúrio, e também, com os Compostos de Coordenação (FARIAS, 2009, p. 19).

Essa “árvore genealógica química” estende-se por Geraldo Vicentini e Henrique Eisi Toma no Instituto de Química da USP, por Cláudio Airoidi no Instituto de Química da UNICAMP, por Carlos Alberto Lombardi Filgueiras no Departamento de Química na UFMG e no Instituto de Química na UFRJ (FARIAS, 2009, p. 19).

## REFERÊNCIAS

BROWN, Herbert C. **Foundations of the Structure Theory**. Journal of Chemical Education, 36, 03, 104-110, 1959.

CAMEL, Tânia de O. **A Relevância das Teorias da Química Orgânica na Aceitação do Conceito de Molécula e de uma Realidade Atômica**. Tese (Doutorado em História das Ciências e das Técnicas e Epistemologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ESPERANZZA, suco vivo por assinatura. Disponível em: <[www.esperanzza.com](http://www.esperanzza.com)>. Acesso em: 20/03/2011.

FARIAS, Robson Fernandes de; OLIVEIRA, Otom Anselmo de. **Breve Histórico da Química de Coordenação**. Química de Coordenação – Fundamentos e Atualidades. 2ª edição. Editora Átomo. Campinas, São Paulo. 2009.

FONTES, Ana Paula Soares; CÉSAR, Eloi Teixeira; BERALDO, Heloisa. **A química inorgânica na terapia do câncer**. Química Nova na escola, nº06 – julho, 2005.

HIPERTEXTOS DEL ÁREA DE LA BIOLOGÍA. Disponível em: <[www.hiperbiologia.net](http://www.hiperbiologia.net)>. Acesso em: 15/10/2011.

KAUFFMAN, George.B. **Classics in Coordination Chemistry**, Part 2: select papers – Classics of science, vol. 7. Dover publications, inc. New York, 1976.

KAUFFMAN, G. B. **Sophus Mads Jørgensen, a Danish Platinum Metals Pioneer**, Platinum Metals Review, 36, 217-223, 1992.

KAUFFMAN, G. B. **Sophus Mads Jørgensen (1837-1914)**, A chapter in coordination chemistry history, presented in part before the Division of the History of Chemistry of the American Chemical Society at the 133<sup>rd</sup> National Meeting, San Francisco, California, Abril, 1958.

KAUFFMAN, G. B. **The First Resolution of a Coordination Compound**, in van't Hoff – Le Bel Centennial, A Symposium Sponsored by The Division of The History of Chemistry at The 168<sup>th</sup> Meeting of The American Chemical Society, Atlantic City, N. J., set. 11-12, 1974, ed. O. Bertrand Ramsay, 1975.

KAUFFMAN, G. B.; MYRES, Robin D. **Pasteur's Resolution of Racemic Acid: A Sesquicentennial Retrospect and a New Translation.** The Chemical Educator, vol. 3, No. 6. Springer-Verlag New York, INC. 1998.

KLEIN, U. **Cultures of Organic Chemistry In The Nineteenth Century.** Stanford: Stanford University Press, 2003.

MAAR, Juergen Heinrich. **História da Química – Segunda Parte: De Lavoisier ao sistema periódico.** Editora Papa-Livro, Florianópolis, 2011.

MAAR, Juergen Heinrich. **Justus Von Liebig, 1803-1873. Parte 1: vida, personalidade, pensamento.** *Quím. Nova* [online]. 2006, vol. 29, pp.1129-1137.

NETO, Waldmir Nascimento de Araujo. **Relações Históricas de Precedência como Orientações para o Ensino Médio de Química: A Noção Clássica de Valência e o Livro Didático de Química.** Dissertação (Mestrado em Ciências, Sociedade e Educação) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.

NYE, M. J. A Series in **The History of Modern Physics, 1800-1950.** The Question of the Atom from the Karlsruhe Congress to the First Solvay Conference, 1860-1911. [S.I]: Los Angeles, v. IV, 1983.

O PAPEL DOS COMPLEXOS NAS VÁRIAS ÁREAS. Disponível em: <[www.complexosquimica.pbworks.com](http://www.complexosquimica.pbworks.com)>. Acesso em: 20/03/2011.

OLIVEIRA, Otom Anselmo de. **Fundamentos da Química de Coordenação.** Química de Coordenação – Fundamentos e Atualidades. 2ª edição. Editora Átomo. Campinas, São Paulo. 2009.

PALMER, W.G. **A History of The Concept of Valency to 1930.** Cambridge at The University. Press 1960.

RAMBERG, P. J. **Chemical Structure, Spatial Arrangement: The Early History of Stereochemistry, 1874-1914.** Ashgate: Aldershot, 2003.

SILVA, Paulo H. Pereira da; OLIVEIRA, Andrea; FARIA, Ronaldo Censi. **Titulações potenciométricas de cátions metálicos tendo como eletrodo o indicador o sistema Cu/Cu(II)-EDTA.** Química Nova, vol. 31, nº 2, 2008.

WERNER, Alfred. **Stereochemistry Among Inorganic Substances,** in The Arrangement of Atoms in Space by J. H. van't Hoff, second revised and enlarged edition. Longmans, Green, and co. 89 Paternoster Row, London. New York and Bombay, 1898.

The Nobel Prize in Chemistry 1913, **Alfred Werner** – Biography: Disponível em: <[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1913/werner-bio.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1913/werner-bio.html)>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2011.

ZAMIAN, José. **Capítulo VI. Introdução aos Compostos de Coordenação**. Disponível em: < [xa.yimg.com/kq/groups/21754994/1535194013/name/compostos](http://xa.yimg.com/kq/groups/21754994/1535194013/name/compostos)>. Acesso em: 24 de março de 2011.