

## NHT – 4052-15- Química de Coordenação

### Experimento: Espectros Eletrônicos na Região do UV-vis, espectrometria na região do infravermelho e Susceptibilidade Magnética de Compostos de Coordenação

#### Objetivos

Obter espectros eletrônicos de compostos de coordenação e avaliar os parâmetros de campo ligante com o auxílio de diagramas de Tanabe-Sugano. Deduzir a série espectroquímica para o ligante a partir de observações qualitativas.

Obter espectros na espectrometria na região do infravermelho para caracterização de um composto de coordenação e confirmação da sua formação.

Analisar a susceptibilidade magnética de alguns compostos de coordenação, pelo método SQUID, visando determinar o número de elétrons desemparelhados e obter informações sobre a estrutura mais provável dos compostos.

#### Atividades pré-laboratório

Verificar como funciona um espectrômetro infra-vermelho, principalmente os que trabalham com transformada de Fourier (FTIR) e quais as informações que podem ser obtidas usando esta técnica. Também verifique quais as possibilidades para leitura de diferentes tipos de amostras (Preste especial atenção ao método de pastilha de KBr e ao método de ATR).

Verificar como funciona um Superconducting QUantum Interference Device, SQUID, quais as informações que podem ser obtidas usando esta técnica e como é possível determinar a susceptibilidade magnética. Também verifique quais as possibilidades para leitura de diferentes tipos de amostras.

#### Procedimentos

##### 1. Espectros eletrônicos de compostos de coordenação

###### a. Obtenção e interpretação de espectros eletrônicos dos complexos

i. Pese cerca de 0,1 g do complexo em balança analítica e dissolva em água destilada, num balão volumétrico de 25 mL. Para prevenir o efeito de reação térmica e/ou fotoquímica, dissolva a amostra apenas um pouco antes da medida espectrofotométrica. *Mantenha as soluções no escuro.* Usando uma cubeta com caminho óptico de 1,0 cm, registre o espectro eletrônico de absorção de cada solução na região de 325 a 800 nm.

Complexos:

- Iodeto de *tris*-(etilenodiamina)cobalto(III) hidratado-  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sintetizado no experimento 1)
- *tris*-(oxalato)cromato(III) de potássio tri-hidratado-  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sintetizado no experimento 2)

ii. Pese cerca de 5,0 mg de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e dissolva em balão de 100 mL acrescentando 2 gotas de HCl 3M e 7 mL de solução 1,10-fenentrolina à 0,1% e complete o volume com água. Usando uma cubeta com caminho óptico de 1,0 cm, registre o espectro eletrônico de absorção da solução na região de 325 a 800 nm.

#### Atribuição das transições eletrônicas, Cálculo de Dq e B dos complexos

Determine o comprimento de onda dos máximos de absorção e converta para número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Calcule a absorvidade molar para cada banda. Faça uma atribuição das transições eletrônicas observadas em cada caso. Se tiver uma solução de um complexo cuja ordem da absorvidade molar é de  $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , que procedimento seguiria para atribuir as transições eletrônicas? Compare os resultados obtidos com os da literatura (Lembre-se sempre de citar as referências utilizadas) e comente.

Quando pertinente, utilize o diagrama de Tanabe e Sugano para a configuração adequada e calcule os valores dos parâmetros B e Dq para os complexos. Estabeleça uma relação dos valores encontrados e comente.

#### *b. Estudo de uma série espectroquímica*

Prepare quatro tubos de ensaio, limpos e secos, e coloque em cada um 1 mL de solução de sulfato ou nitrato de Ni(II) ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ). Ao primeiro tubo, adicione 3 mL de água. Aos demais, adicione para cada tubo, respectivamente, 3 mL de solução de etilenodiamina ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e EDTA di-sódico ou tetra-sódico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Agite e compare as cores das soluções obtidas.

Utilizando o disco de Newton, figura 1, ordene os complexos segundo a energia de transição responsável pela cor do complexo. Comente e ordene os ligantes segundo a série espectroquímica.

Registre o espectro eletrônico na região de 450 a 850 nm. Correlacione os espectros obtidos com o que discutiu anteriormente utilizando o disco de Newton. Sabendo que as bandas observadas para esses compostos de Níquel(II) são atribuídas à transição d-d, utilize o diagrama de Tanabe-Sugano para configuração  $d^8$  e faça uma atribuição tentativa das transições eletrônicas envolvidas na região do visível. Qual a banda responsável pela cor dos complexos? A sequência da série espectroquímica encontrada está de acordo com os parâmetros de campo cristalino envolvidos?

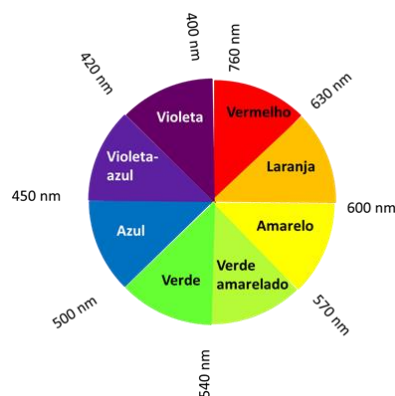


Figura 1. Disco de Newton

## 2. Espectrometria na região do infravermelho

1. Faça a varredura do branco conforme explicado pelo professor ou técnico.
2. Coloque uma pequena quantidade do composto de coordenação,  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ , que foi sintetizado em um almofariz e com um pistilo triture-o até obter um pó bem fino.
3. Recubra a superfície do diamante do porta-amostra com o sólido triturado.
4. Baixe o braço de pressão do equipamento sobre a amostra.
5. Realize a varredura e anote os parâmetros utilizados (faixa de varredura e número de acumulações).
6. Repita os itens 2 a 5 utilizando o ácido oxálico e o oxalato de potássio.

Quais as principais bandas observadas nos espectros de infravermelho? Como elas podem ser atribuídas? Foi possível verificar a coordenação do ligante ao metal? Explique.

Por que é importante realizar a medida do composto preparado, do ácido oxálico e do oxalato de potássio? Quais as informações que você conseguiu obter usando esta técnica para o composto preparado? Compare os resultados obtidos com os da literatura (Lembre-se sempre de citar as referências utilizadas) e comente.

## 3. Susceptibilidade Magnética

Seu professor fornecerá os resultados obtidos para os complexos  $Hg[Co(SCN)_4]$  e  $[Ni(en)_3]S_2O_3$  no equipamento SQUID da CEM-UFABC. Seu grupo deverá tratar os dados conforme sequência a seguir:

- a) Determine a susceptibilidade magnética por unidade de massa e por mol ( $\kappa_M$ ) dos três compostos.
- b) Em seguida, determine o valor da susceptibilidade paramagnética do íon metálico central ( $\kappa$ ), considerando as contribuições diamagnéticas de todas as espécies presentes no composto (metal, ligantes, contra-íons, solventes). Consulte a tabela dessas contribuições que foi entregue junto com os resultados.

$$\kappa_M = \kappa + \Sigma(\text{contribuições diamagnéticas})$$

- c) A partir do valor obtido para  $\kappa$ , determine o correspondente momento magnético efetivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ) e, por meio deste, determine o número de elétrons desemparelhados, considerando apenas a contribuição de spin:

$$\mu_{\text{ef}} = 2,84(\kappa T)^{1/2} \quad \text{e} \quad \mu_{\text{ef}} = [n(n+2)]^{1/2}$$

Baseado em considerações sobre a ligação metal-ligante nos compostos estudados e no número de elétrons desemparelhados verificados experimentalmente, determine a estrutura e a configuração eletrônica mais provável para os compostos.

Compare os valores obtidos com dados descritos na literatura e com o valor esperado teoricamente (determinado a partir de uma provável estrutura geométrica, no respectivo estado de oxidação e spin).

O que é susceptibilidade magnética e momento magnético? Como se classificam as substâncias quanto às suas propriedades magnéticas? Qual a importância de se conhecer as propriedades magnéticas de um composto?

Como a estrutura geométrica de um composto influencia suas propriedades magnéticas? Que técnicas são adequadas para determinação destas propriedades?

### **Orientações para atividades pós laboratório – Relatório Parcial (Resultados, Discussão, conclusão e Referências)**

Apresente os dados, cálculos, discussão e conclusões de acordo com as instruções fornecidas em cada parte, discutindo as perguntas formuladas.

#### **Referências**

1. B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Cap. 9, John Wiley, 1966.
2. W.W. Porterfield, *Inorganic Chemistry*, Addison-Wesley Publ. Co. Cap. 9, 1984.
3. J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper Internacional Edition, 2nd ed., Cap. 9, 1978.
4. R.S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, Cap. 10, W.B. Saunders Co., 1977.
5. C.E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry* 3 ed. Harlow: Prentice Hall, c2008. xxxvii, 1098 p
6. P. Marcon, K. Ostanina, *Progress in electromagnetics research symposium proceedings*, 2012, 420-424.
7. C. J. O'Connor, *Magnetic-Susceptibility Measurement Techniques*, Chapter 4, 44-66 .
8. K. Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5th ed., Willey Interscience.