

NHT – 4052-15 - Química de Coordenação

Experimento: Cinética de substituição do ligante nos complexos pentacianoferratos

Objetivos: Estudar a cinética e o mecanismo de substituição em complexos pentacianoferrato(II). Utilizar espectro UV-Vis para analisar os dados.

Procedimentos

1. Preparo das soluções

- Em um balão volumétrico de 50 mL prepare uma solução com concentração $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo aminpentacianoferrato de sódio, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, em água. Tampe o balão com papel alumínio e reserve.
- A partir de uma solução estoque de 4-acetilpiridina de concentração $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ prepare em balão volumétrico de 10 mL uma solução com concentração $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Reserve.
- A partir de uma solução estoque de DMSO de concentração $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$ prepare em balão de 10 mL soluções com concentrações 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,70; 0,80; 1,0; 1,2 e $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ (**pergunte para seu professor qual(is) solução(ões) seu grupo irá preparar**).

2. Ensaios preliminares

- Em um tubo de ensaio, adicione 2,0 mL da solução de aminpentacianoferrato de sódio, 0,5 mL de água e 0,5 mL da solução de 4-acetilpiridina $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Observe, anote e analise o que pode estar acontecendo.
- Em outro tubo de ensaio, adicione 2,0 mL da solução de aminpentacianoferrato de sódio e 0,5 mL da solução de 4-acetilpiridina $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Depois de cinco minutos adicione 0,5 mL da solução de DMSO de concentração $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Observe e anote.
- Quando houver alteração perceptível (depois de uns 20 min) registre o espectro eletrônico (de 350 à 700 nm) das duas soluções. Analise o que pode estar acontecendo.

3. Cinética

Em outro tubo de ensaio, coloque 2,0 mL da solução de complexo e adicione 0,5 mL da solução de acetilpiridina de concentração $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, espere 5 minutos. Depois de transcorrido esse tempo, transfira o conteúdo para uma cubeta de quartzo e coloque-a no espectrofotômetro. Adicione na cubeta 0,5 mL da solução de uma das soluções de DMSO que seu grupo preparou e inicie a leitura (**ATENÇÃO: esse passo deverá ser feito rapidamente e com cuidado para que as soluções não derramem dentro do equipamento**). A leitura deverá ser feita no comprimento de onda 485 nm por 15 minutos em intervalos de 10 em 10 segundos.

Repita esse procedimento para a(s) outra(s) solução(ões) de DMSO que seu grupo preparou.

Orientação para o relatório completo (Esses itens devem ser utilizados como orientação para serem discutidos no relatório, ou seja, não devem ser respondidos na forma de pergunta-resposta.)

- 1) Descreva os resultados da parte 2 com as equações que representam o processo e correlacione o que observou com os espectros eletrônicos obtidos?
- 2) Faça a atribuição da banda de absorção observada. Sua análise deve conter as transições eletrônicas envolvidas devidamente justificadas; se elas são permitidas ou proibidas devidamente justificadas; e justifique se é possível, ou não, utilizar o diagrama de Tanabe-Sugano para esta interpretação.
- 3) Plote gráficos de Abs x tempo, para cada leitura obtida da reação de substituição entre complexo e as soluções de DMSO (considere todas as concentrações e plote em um único gráfico com cores diferentes para cada concentração).
- 4) Plote gráficos de $\ln [\text{Abs}]$ x tempo, para cada leitura obtida da reação de substituição entre complexo e DMSO (considere todas as concentrações e plote em um único gráfico com cores diferentes para cada concentração). O gráfico observado é uma reta? Qual o seu coeficiente angular? O que podemos afirmar sobre o coeficiente angular? Apresente os coeficientes angulares em uma tabela para cada concentração do DMSO na cubeta.
- 5) Utilize cada coeficiente angular obtido nos gráficos do item 4 e plote outro gráfico de Coeficiente angular x [concentração de ligante na cubeta]. Qual informação pode ser obtida por meio desse gráfico?
- 6) O que podemos afirmar sobre os mecanismos de substituição? Qual dos mecanismos é predominante nas reações de substituição feitas neste experimento? Faça uma análise

detalhada da constante observada (k_{obs}).

- 7) Qual a equação de velocidade que vocês podem propor para a reação de substituição investigada nesse experimento.

Agradecimentos

A elaboração desse roteiro foi desenvolvida pelos alunos Carlos Eduardo R. Gracio, Júlia F. Mamud, Júlia Maria da Silva, Mariana M. Silva, Wellington Diego na disciplina de Química Inorgânica Experimental no segundo quadrimestre de 2018.

Bibliografia

- 1) Bibliografia indicada para o curso.
- 2) N.Y. Murakami Iha e H.E. Toma, An. Acad. Brasil. Ciênc. 1982, 54, 491-499.
<http://memoria.bn.br/DocReader/DocReader.aspx?bib=158119&Pesq=sciencia&pagfis=26266>
- 3) I. Maciejowska, R. van Eldik, G. Stochel, Z. Stasicka, Inorg. Chem. 1997, 36, 5409-5412.
- 4) H. E. Toma, Química de Coordenação, Organometálica e Catálise, 2013, Editora Edgard Blücher Ltda.

Materiais e Reagentes para os técnicos

- Aminopentacianoferrato de sódio(II) – $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ já sintetizado.
- 4-Acetilpiridina de concentração $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$
- Dimetilsulfóxido (DMSO) de concentração $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$

Kit por grupo

- 1 balão volumétrico de 50 mL
- 3 balões volumétricos de 10 mL
- 3 bequers
- pipeta de pasteur
- 4 tubos de ensaio e estante para tubos
- Pipetas automáticas de 1 a 10 mL
- Ponteiras
- Espectrofotômetro
- Cubeta de Quartzo