

AULA PRÁTICA:

RELAÇÕES ENTRE A COR DE UM COMPLEXO DE METAL DE TRANSIÇÃO E A ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DO CAMPO

CRISTALINO

META

Colocar em ordem decrescente de 10 Dq (força do campo) os ligantes $L = \text{H}_2\text{O}$, NH_3 , etilenodiamina (en), edta e Br.

estudar os fatores que levam a mudanças no número de coordenação do íon Co^{2+} no complexo $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$.

mostrar uma introdução à espectroscopia eletrônica.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

colocar em ordem decrescente de 10 Dq (força do campo) os ligantes $L = \text{H}_2\text{O}$, NH_3 ,

etilenodiamina (en), EDTA e Br;

Identificar os fatores que levam a

mudanças no número de coordenação do íon Co^{2+} no

complexo $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$;

correlacionar os conteúdos teóricos

vistos nas aulas anteriores com a prática.

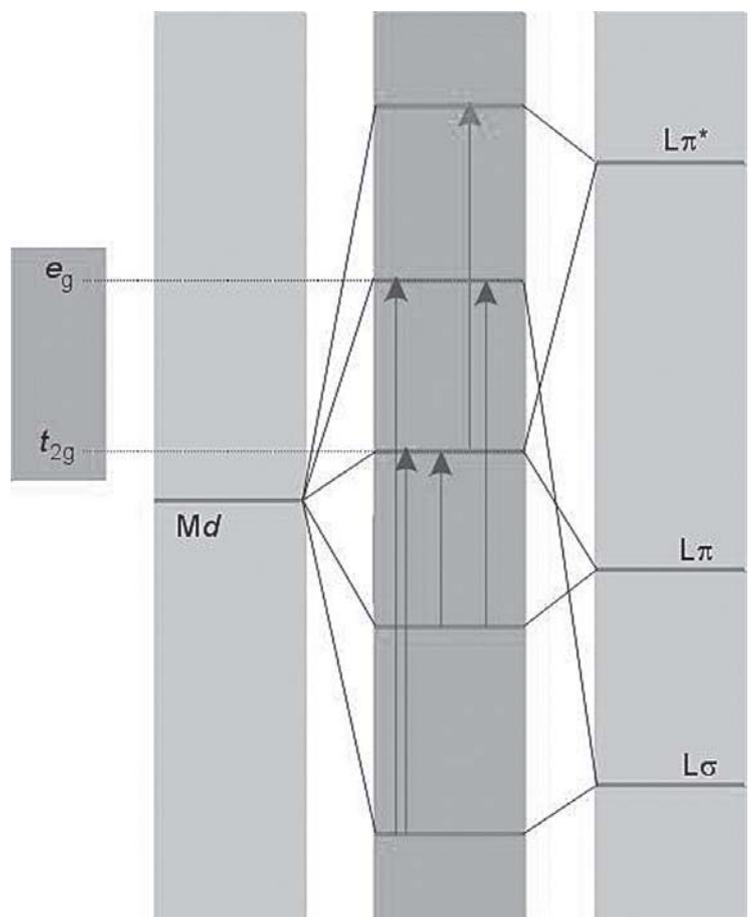
PRÉ-REQUISITO

Conhecimentos básicos sobre compostos de coordenação.

Noções básicas de operações e procedimentos em laboratório de Química.

Teoria do campo cristalino e teoria do orbital molecular;

Série espectroquímica.



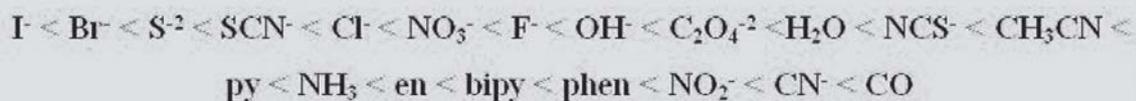
Esquema de transições nos OM de um composto octaédrico.

INTRODUÇÃO

Nesta aula prática estudaremos as relações entre a cor de um complexo de metal de transição e a energia de estabilização do campo cristalino.

Num complexo, formado por um metal de transição com vários ligantes, os níveis dos orbitais d não se encontram todos na mesma energia, devido ao efeito que exercem esses ligantes. Portanto, existem alguns níveis com mais energia e outros com menos energia. Quando irradiado com radiação eletromagnética de frequência adequada, esta é absorvida, provocando a transferência de um elétron de um nível de energia mais baixo para um nível de energia mais alto. Dependendo da diferença de energia existente entre os dois níveis, que depende do tipo de complexo, absorverá uma frequência ou outra, e portanto será observado uma cor ou outra.

A cor do complexo depende basicamente da natureza do íon metálico, do número de elétrons nos orbitais d, da disposição espacial dos ligantes em torno do íon metálico (por exemplo, os isômeros geométricos podem apresentar colorações diferentes) e da natureza dos ligantes.



Série espectroquímica.

A interação da matéria com radiações de comprimento de onda entre 450 e 750 nm, denominada luz visível (Figura 1), se manifesta através das cores das substâncias. Por que motivo então, uma solução de sulfato de cobre tem cor azul esverdeada, enquanto que uma solução de permanganato de potássio é vermelho púrpura?

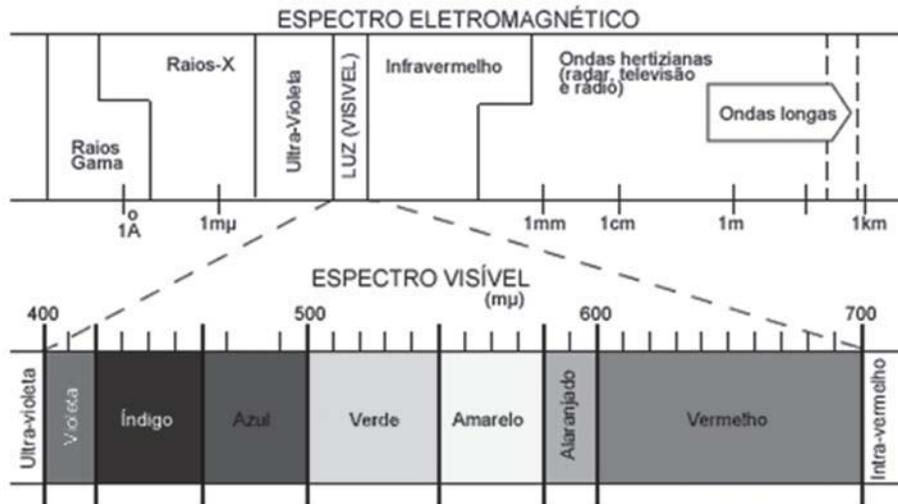


Figura 1. Espectro eletromagnético destacando a luz visível.

Quando a luz solar, ou a de uma lâmpada, incide sobre a solução de sulfato de cobre, radiações de todas as cores penetram no seu interior, mas, praticamente, apenas as radiações de comprimento de onda acima de 600 nm são absorvidas. As radiações que não são absorvidas, correspondentes basicamente às cores: violeta, azul, verde e amarelo, constituem, somadas, a coloração azul esverdeada da solução que é percebida pelos nossos olhos. A cor que uma substância exhibe corresponde, portanto, à fração da luz visível que ela não absorve. A absorção de radiações ultravioletas abaixo de 400 não é detectada pelo olho humano, e percebemos as radiações infravermelhas como calor.

A absorção de energia radiante pela matéria é um processo que envolve moléculas e átomos. Para entender como isso ocorre é necessário considerar a situação inicial dessas entidades. Imagine-se para isso uma molécula diatômica: ela gira em torno de um eixo e vibra, alterando a distância entre seus átomos e, além disso, os elétrons de seus átomos estão localizados em orbitais bem definidos. Pode-se dizer que a energia total (E_t) de uma molécula é o resultado da soma das contribuições de energia eletrônica (E_{elet}) da energia vibracional (E_{vibr}) e da energia rotacional (E_{rot}):

$$E_t = E_{\text{elet}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}}$$

Quando essa molécula entra em contacto com um feixe de radiação eletromagnética ela pode adquirir energia e girar ou vibrar mais intensamente, ou ainda ter os elétrons de seus átomos transferidos para orbitais de maior energia. Em outros termos, diz-se que pela absorção de energia se pode alterar o nível de energia da molécula, em seus componentes rotacional, vibracional ou eletrônico. Obviamente tudo depende da molécula considerada e da quantidade de energia envolvida (comprimento de onda da radiação), conforme indicado na Tabela 1. Por exemplo, moléculas de HCl absorvem radiações de 346,5 nm e apenas alteram seu nível de energia vibracional. Para que se manifestem as cores, as moléculas devem absorver energia suficiente para alterar seu nível de energia eletrônico.

Radiação		Intervalo de comprimento de onda	Transições atômicas ou moleculares envolvidas
Raios X		10^{-3} - 10 nm	Elétrons das camadas K e L
Ultravioleta		10-400 nm	Elétrons de camadas intermediárias e de valência
Luz visível	violeta	400-465 nm	Elétrons de valência
	azul	465-493 nm	
	verde	493-559 nm	
	amarelo	559-580 nm	
	laranja	580-617 nm	
vermelho	617-750 nm		
infravermelho		750 nm-1mm	vibrações moleculares
microondas		1 mm - 1 m	rotações moleculares
ondas de rádio		1m-1000 m	-----

Tabela 1. Tipos de radiação, seus intervalos em comprimento de onda e os tipos de transição envolvidas.

Quando submetemos uma molécula, ou átomo, a radiações eletromagnéticas, cujos comprimentos de onda variam continuamente, e registrando a fração de energia absorvida, obtém-se um espectro de absorção. Podem ser obtidos também espectros de emissão, quando se registra a emissão de energia radiante em função do comprimento de onda. Na Figura 2, são mostrados espectros de absorção na região visível soluções coloridas.

Pode-se observar que a solução azul absorve comprimentos de onda correspondentes à cor vermelha, de modo que as cores não absorvidas combinadas, azul, violeta, verde, amarelo e alaranjado resultam na cor azul da solução.

mente usados nos laboratórios são o resultado de transições eletrônicas. A cor que vemos de uma solução é a sua cor complementar, e esta complementariedade está relacionada com o círculo abaixo (Figura 3), o qual mostra uma relação entre as cores primárias (vermelho, azul e verde) e as cores complementares.



Figura 3. Relação entre as cores primárias (vermelho, azul e verde) e as cores complementares.

Para entender melhor esses fatos vamos ver como as cores podem ser somadas e subtraídas (Figura 4). Subtrair cores consiste em eliminar uma ou mais das componentes da luz. Por exemplo, misturar tintas equivale a subtrair cores. Sabemos que tinta azul misturada com tinta amarela dá tinta verde. O que acontece é que os pigmentos da tinta azul absorvem na região do vermelho no espectro eletromagnético e os pigmentos da tinta amarela absorvem na região do azul do espectro eletromagnético. Sobra a componente intermediária que vemos, isto é, o verde.

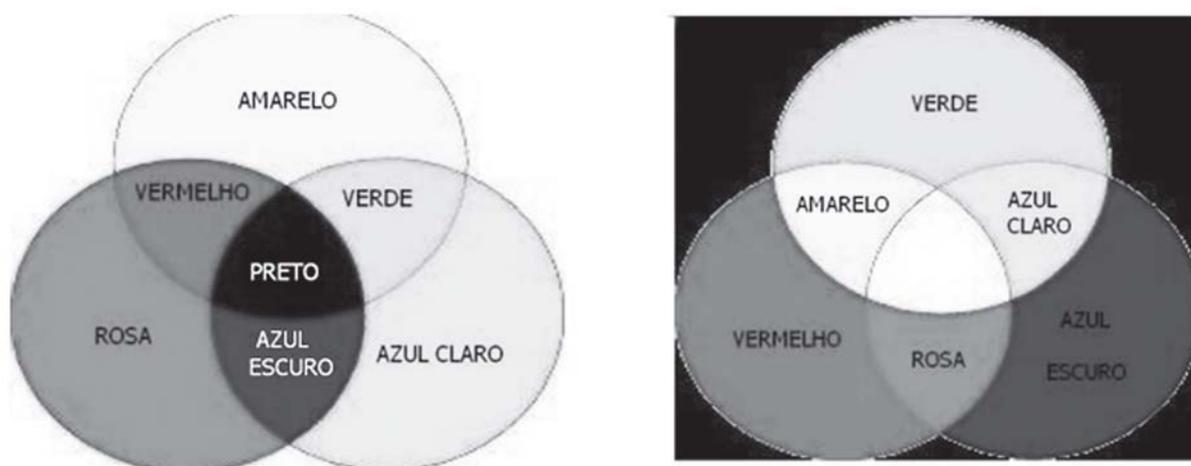


Figura 4. Relação entre as cores primárias (vermelho, azul e verde) e as cores complementares.

Os complexos de metais de transição são fascinantes pelas variedades de cores que exibem. Para um determinado metal, esta mudança de coloração também pode ser observada em função do ligante. Por exemplo, os compostos $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ e $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ possuem o mesmo metal central mas apresentam cores diferentes, respectivamente rosa e azul. O sangue, que contém um composto de coordenação de Fe(II) coordenado a hemoglobina é vermelho devido a transições eletrônicas que ocorrem entre o centro de Fe(II) e o anel porfirínico da estrutura Heme. Tanto o ferro como o cobalto são metais de transição que apresentam orbitais d semipreenchidos.

As cores dos compostos de coordenação geralmente são determinadas pelos átomos centrais, embora também possam ser devidas a outros cromóforos (ou pigmentos) que façam parte da sua composição.

Os cinco orbitais d de um íon de um metal de transição têm a mesma energia (degenerados). Entretanto, num íon complexo esta degenerescência é quebrada. Por exemplo, para uma simetria octaédrica os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} (t_{2g}) têm a mesma energia, mas os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (e_g) têm uma energia maior. Sendo esta diferença simbolizada E , um íon complexo pode absorver radiação eletromagnética de acordo com a relação:

$$E = h\nu = hc/\tilde{\nu}$$

onde E é a energia usada para promover um elétron de um orbital d ocupado para um orbital d vazio, com maior energia.

O surgimento de cores nestes compostos acontece porque a diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g ($10 Dq$) frequentemente corresponde a energia de fótons da região do visível do espectro eletromagnético. Ou seja, quando $\tilde{\nu}$ corresponder a um comprimento de onda de luz visível (entre 700 nm e 400 nm), o íon absorverá luz e apresentará uma cor. Por exemplo, quando uma substância absorver a parte vermelha da luz branca, a substância apresentará uma cor ciano (verde + azul).

As energias dessas transições eletrônicas não são iguais, ou seja, os valores de $10 Dq$ variam em função de diversos fatores associados a natureza e a outros fatores relacionados as ligações entre o átomo central e os ligantes. Este fato, além de ser um dos determinantes para geração de cores ou tonalidades, tem possibilitado o desenvolvimento de técnicas analíticas com variadas aplicações práticas.

Dessas técnicas, uma das mais difundidas é a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível, que nesta aula será usada na determinação do valor de $10 Dq$.

FATORES QUE AFETAM O VALORE DE $10 Dq$:

A separação dos dois conjuntos de orbitais de energias diferentes nos complexos é chamada de parâmetro do desdobramento do campo cristalino ($10 Dq$ ou Δ_o). Existe uma série de fatores que influenciam no valor de $10 Dq$. A energia correspondente a este parâmetro (a energia de estabilização do campo cristalino, EECC) varia de composto para composto. É provável que você tenha percebido que a natureza do ligante e a geometria do campo cristalino influem sobre a energia desse parâmetro. Mas além destes fatores, o número de oxidação do átomo central e o número quântico principal (n) do orbital d do nível de valência desse átomo também afetam o valor de $10 Dq$.

As razões para os efeitos desses fatores serão discutidas nos itens a seguir:

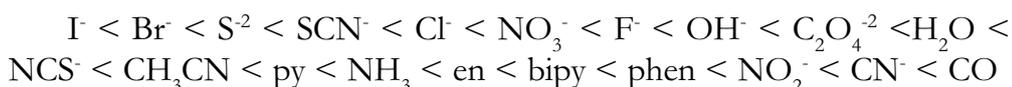
a) Efeito da simetria de campo cristalino:

Quanto maior o número de ligantes, mais forte é o campo, pois o valor de $10 Dq$ depende do número de ligantes e de seu arranjo em torno do átomo metálico. Assim, um complexo octaédrico terá sempre um campo mais forte do que um tetraédrico formado pelas mesmas espécies de ligantes e metais. Os compostos tetraédricos são sempre de campo fraco.

Isto ocorre pelo fato dos ligantes ficarem mais próximos dos orbitais d no primeiro caso (octaédrica) do que no segundo (tetraédrica) e também pela presença de mais ligantes interagindo de forma mais direta com menos orbitais do átomo central.

b) Efeito da natureza do ligante:

O parâmetro de desdobramento do campo ligante varia de acordo com a natureza do ligante. Verificou-se que determinados ligantes provocam um maior desdobramento de campo do que outros, ou seja, aumenta a energia da transição e a luz absorvida terá um comprimento de onda menor, resultando em diferentes cores para os respectivos complexos. Dados experimentais evidenciaram que independente da identidade do íon metálico a mesma ordem é seguida. Ryutarô Tsuchida propôs organizar os ligantes em ordem crescente de energia das transições a qual chamou de série espectroquímica:



Como se pode observar, o desdobramento provocado, por exemplo, pelo ligante CN^- é muito maior do que o provocado pelos íons haleto,

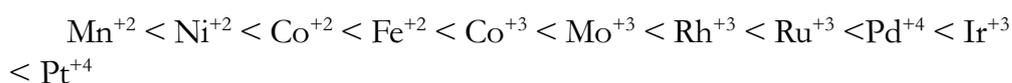
onde as transições são de baixa energia. A teoria do campo cristalino por considerar que a natureza da interação metal-ligante é de natureza puramente eletrostática não consegue explicar a série espectroquímica, que é explicada pela teoria do orbital molecular.

c) Efeito da carga do íon central:

Quanto maior for o número de oxidação do metal maior o valor de $10 Dq$. Isso acontece porque uma carga positiva elevada no íon metálico fará com que ele atraia fortemente os ligantes aniônicos ou polares, aumentando a interação eletrostática entre eles e os elétrons nos orbitais d. Essa variação também reflete o tamanho menor dos íons de maior carga e, conseqüentemente as menores distâncias metal-ligante resultando em energias de interação mais fortes. Para os metais de transição da primeira série, os valores de “o para um metal com número de oxidação +3 são, aproximadamente, 50% maiores do que para um metal com número de oxidação +2.

d) Efeito da identidade do metal:

O valor do desdobramento do campo aumenta significativamente à medida que se desce num mesmo grupo da tabela periódica. Isso ocorre devido ao tamanho maior dos átomos dos orbitais 4d e 5d em relação aos orbitais 3d, o que aumenta a interação com os ligantes. Por isso, a maioria dos complexos do 2º e 3º períodos é de campo forte. A força do campo ligante tem sua ordem crescente de energia (aproximadamente) apresentada abaixo:



O aumento de $10 Dq$ como o valor de n pode ser explicado pela distância entre os elétrons d que, num sistema $(n+1)d$ é maior do que num sistema nd , permitindo acomodações eletrônicas mais fáceis no primeiro tipo de sistema do que no segundo. Essa possibilidade faz com que os complexos octaédricos de elementos cujos elétrons d de valência estejam em 4d ou 5d sejam, quase sempre, de spin baixo.

PARTE EXPERIMENTAL

Para desenvolvimento desta aula serão necessários alguns materiais, reagentes, vidrarias e similares. Antes de iniciar a prática separe todos os materiais que serão utilizados. Procure estudar previamente a prática.

Materiais

Tubos de ensaio; Pinça de metal; Bico de Bunsen; Pipetas graduadas de 5 mL; Bécheres de 50 mL; Agitador magnético; Placas de agitação; Espectrofotômetro; Cubetas de vidro; Termômetro; Vasilha de vidro para banho-maria; Vasilha para banho de gelo; Espátulas metálicas; Balança digital.

Reagentes e indicadores

Água destilada; Solução de NH_3 concentrada; Etilenodiamina (en); Na_2EDTA sólido; HBr concentrado.; Solução aquosa de $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ 0,2 mol/L; $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$ sólido; Solução de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$ 0,15 mol/L; HCl concentrado; Solução de $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ 0,2 mol/L em isopropanol; $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ sólido; 1-butanol; KSCN sólido.

Procedimento

1. A origem da cor em um sal de cobre

- Adicionar aproximadamente 0,5 g de sulfato de cobre a um tubo de ensaio limpo e seco;
- Aquecer cuidadosamente o tubo na chama de um bico de Bunsen; ATENÇÃO: o aquecimento brusco pode provocar a quebra do tubo ou fazer com que o sólido salte do tubo! O aquecimento deve ser lento.
- Anotar qualquer mudança de cor;
- Deixar o tubo esfriar e adicionar algumas gotas de água destilada.

2. Classificação de ligantes segundo a força do seu campo (10 Dq nos complexos)

- Adicionar 4 mL de uma solução de nitrato de cobre 0,15 mol/L a 4 béqueres pequenos e numerá-los;
- Ao béquer 2, adicionar 2 mL de etilenodiamina (en) e 12 mL de água destilada;
Ao béquer 3, adicionar 2 mL de amônia concentrada (usar a capela) e 12 mL de água destilada;
- Ao béquer 4, adicionar 0,1 g de Na_2EDTA e 4 mL de água destilada;
- Agitar vigorosamente as soluções;
- Em um quinto béquer adicionar 5 mL de nitrato de cobre 0,15 mol/L, 10 mL de água destilada e 2,5 mL de HBr concentrado (*usar a capela para manusear o ácido*);

- f) Agitar vigorosamente as soluções. Observar atentamente as cores das soluções dos cinco béqueres;
- g) Obter espectros eletrônicos para todas as soluções na região de 400 a 900 nm.
- h) Anotar as mudanças observadas com a adição dos ligantes.

3. Observação da mudança de coordenação e da geometria de um complexo de Cobalto (II)

Parte A:

- a) Adicionar 2 mL de solução aquosa de cloreto de cobalto II (0,2 mol/L) a um tubo de ensaio;
- b) Na capela, adicionar cuidadosamente (gota a gota, sob agitação) HCl concentrado até a solução tornar-se azul;
- c) Prestar atenção em todas as colorações apresentadas pela solução. Depois que a solução estiver azul, adicionar água destilada (sob a agitação constante) até observar alteração de coloração.

Parte B:

- a) Pesquisar a densidade do 1-butanol para determinar o solvente de cada fase;
- b) Adicionar lentamente 2 mL de HCl concentrado (**na capela**) ao tubo, de modo que o ácido se dissolva na fase superior. Anotar qualquer mudança de cor;
- c) Agitar o tubo e, após a separação das fases, observar a coloração.
- d) Adicionar 0,2 g de KSCN ao tubo, agitar até a completa dissolução do sólido e observar as cores resultantes;
- e) Adicionar mais 0,2 g de KSCN ao tubo e repetir o procedimento anterior;
- f) Aquecer o tubo em um banho-maria e anotar qualquer alteração de cor;
- g) Deixar esfriar, colocar o tubo em um banho de gelo e observar.

Parte C:

- a) Colocar aproximadamente 0,2 g de cloreto de cobalto II hexahidratado em um tubo de ensaio;
- b) Adicionar 5 mL de 1-butanol e agitar até dissolver a maior parte do sólido;
- c) Anotar a cor da solução;
- d) Adicionar 5 mL de água destilada ao tubo e agitar para misturar as fases. Evitar agitar vigorosamente para que não ocorra a formação de uma emulsão;
- e) Depois que as fases se separarem, anotar as suas colorações;
- f) Pesquisar a densidade do 1-butanol para determinar o solvente de cada fase;

- g) Adicionar lentamente 2 mL de HCl concentrado (**na capela**) ao tubo, de modo que o ácido se dissolva na fase superior. Anotar qualquer mudança de cor;
- h) Agitar o tubo e, após a separação das fases, observar a coloração.
- i) Adicionar 0,2 g de KSCN ao tubo, agitar até a completa dissolução do sólido e observar as cores resultantes;
- j) Adicionar mais 0,2 g de KSCN ao tubo e repetir o procedimento anterior;
- k) Aquecer o tubo em um banho-maria e anotar qualquer alteração de cor;
- l) Deixar esfriar, colocar o tubo em um banho de gelo e observar.

CONCLUSÃO

Nesta aula foi realizado o estudo das relações entre a cor de um complexo de metal de transição e a energia de estabilização do campo cristalino. Como principais procedimentos experimentais adotados nesta aula podemos destacar:

- Avaliação da origem da cor em um sal de cobre;
- Classificação de ligantes segundo a força do seu campo ($10 Dq$);
- Observação da mudança de coordenação e da geometria de um complexo de cobalto (II).

Assim, espera-se que esta aula tenha contribuído para melhorar a percepção e estimular o conhecimento do aluno em relação a interação da luz visível com os complexos de coordenação, e, desta forma poder compreender os fatores que afetam o valores de $10 Dq$, tais como: os efeitos da simetria de campo cristalino, o efeito da natureza do ligante, o efeito da carga do íon central e efeito da identidade do metal.

RESUMO

O estudo das relações entre a cor de um complexo de metal de transição e a energia de estabilização do campo cristalino é um ponto de grande importância na química dos metais de transição. Os cinco orbitais d de um íon de um metal de transição têm a mesma energia (degenerados). Entretanto, no cristal ou num íon complexo esta degenerescência é quebrada. Por exemplo, para uma simetria octaédrica os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} têm a mesma energia, mas os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} têm uma energia maior. Sendo esta diferença simbolizada E , um íon complexo pode absorver radiação eletromagnética de acordo com a relação $E = h\nu = hc/\lambda$, onde E é a energia usada para promover um elétron de um orbital d ocupado para um orbital d vazio, com maior energia. Quando λ corresponder a um comprimento de onda de luz visível (entre 700 nm e 400 nm), o íon absorverá luz e apresentará uma cor. Por exemplo, quando uma substância absorver a parte vermelha da luz branca, a substância apresentará uma cor ciano (verde + azul). A absorção da radiação eletromagnética ocorre quando o fóton incidente sobre um sistema promove uma transição entre os níveis de energia E_i e E_f , cuja diferença é descrita pela equação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck. Nos complexos de metais de transição, com configuração eletrônica d^n , as transições ocorrem entre níveis de energia resultantes da interação entre elétrons d , sendo designadas de transições $d-d$.

Nesta aula foi realizado o estudo das relações entre a cor de um complexo de metal de transição e a energia de estabilização do campo cristalino. As atividades experimentais foram divididas em vários módulos, os quais apresentaram metodologias que visam estimular no aluno a habilidade de saber colocar em ordem decrescente de $10 Dq$ (força do campo) os ligantes $L = H_2O, NH_3, \text{ etilenodiamina (en), EDTA e Br}^-$; Saber quais são os fatores que levam a mudanças no número de coordenação do íon Co^{2+} no complexo $[Co(OH_2)_6]Cl_2$ e correlacionar os conteúdos teóricos vistos nas aulas anteriores com a prática.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Por que os compostos contendo metais de transição são, na sua maioria, coloridos?
2. Como ocorre a separação energética entre os orbitais d , quando um íon metálico é submetido a um campo ligante octaédrico?
3. Como ocorre a separação energética entre os orbitais d , quando um íon metálico é submetido a um campo ligante tetraédrico?
4. Qual o nome dado a diferença de energia observada entre os orbitais d , quando um íon metálico é submetido a um campo octaédrico?



5. A energia da radiação eletromagnética aumenta ou diminui com a diminuição do seu comprimento de onda?
6. Dois compostos de coordenação (A e B) contendo íons de metais de transição apresentam as colorações violeta (composto A) e amarela (composto B).
 - (a) Utilizando a Tabela 2, prediga o comprimento de onda em que os compostos absorvem radiação eletromagnética.
 - (b) Como pode ser explicada a absorção das radiações obtidas no item (a) pelos compostos A e B.
 - (c) Qual dos dois compostos apresenta a maior diferença de energia entre os orbitais d?
7. O que é a série espectroquímica?
8. Qual a distribuição eletrônica do íon Cu^{2+} e Co^{2+} . Monte um diagrama do campo cristalino ilustrando como será a distribuição dos elétrons d quando estes íons são submetidos a um campo ligante octaédrico fraco.
9. Qual a densidade apresentada pelo 1-butanol e pela água?
10. Dê a estrutura do etilenodiamina e do sal dissódico do etilenodiaminotetracético.

REFERÊNCIAS

- BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination Chemistry**, Editorial Reverté, 1978.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.
- VOGEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- FARIAS, R. F.; et al. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. Campinas: Editora Átomo, 2005.