

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**VAGNER NUNES NICOLI**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA CINÉTICA DE  
AQUAÇÃO DO CLORETO DE PENTA(AMIN)CLORIDOCOBALTO(III)-  
[CoCl(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**  
**2016**

VAGNER NUNES NICOLI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA CINÉTICA DE  
AQUAÇÃO DO CLORETO DE PENTA(AMIN)CLORIDOCOBALTO(III)-  
[CoCl(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>**

Projeto de Conclusão de Curso da Graduação  
em Química da Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná – Área de Concentração:  
Química Inorgânica.  
Orientadora: Prof. Dra. Cristiane Regina  
Budziak Parabocz  
Co-orientadora: Anne Raquel Sotiles

Pato Branco,  
2016

## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Síntese, caracterização e estudo da cinética de aquação do Cloreto de penta(amin)cloridocobalto(III) -  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$**  foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 13.1.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

CRISTIANE REGINA BUDZIAK PARABOCZ

ANNE RAQUEL SOTILES

PATRÍCIA TEIXEIRA MARQUES

## AGRADECIMENTOS

Não conseguirei citar aqui, todos aqueles no qual de alguma forma colaboraram para que eu chegasse no final da minha graduação. Mas ressaltarei alguns que sem a menor dúvida colaboraram mais que efetivamente para o meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal. Afinal todos esses elementos estiveram presentes, muitas vezes instáveis, para que eu pudesse chegar neste momento.

Primeiramente agradeço a Prof(a). Dr: Cristiane Regina Budziak Parabocz por aceitar me orientar, e mais que isso, por se dispor a me ensinar da melhor forma, dedicando seu tempo e conhecimento. Agradeço também a minha co-orientadora Anne Raquel Sotiles por estar sempre disposta e presente quando precisei para realização deste trabalho.

Tenho muito a agradecer aos meus amigos e colegas que me apoiaram seja academicamente ou sentimentalmente quando eu estava abalado, preocupado com prazos, erros no laboratório e etc. Agradeço especialmente a minha amiga pessoal e colega de trabalho Mariana Chioquetta por ser parte fundamental da realização deste projeto.

Não esqueço também da minha família que além de financeiramente me apoiou, teve paciência, me escutou reclamar e até mesmo chorar devido aos mais diversos obstáculos que um graduando em química pode encontrar nos laboratórios da Universidade.

Por fim agradeço a UTFPR por me proporcionar condições de trabalho, seja com equipamentos ou reagentes que foram necessários para a realização desse trabalho. Também por me oferecer uma educação de qualidade e que por isso levarei o nome da instituição em tudo que eu conquistar.

## RESUMO

Nicoli Vagner. N. Síntese, caracterização e estudo da cinética de aquação do Cloreto de penta(amin)cloridocobalto(III) -  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ . 2016. Trabalho de Conclusão de Curso.

- Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. 2016.

Foi possível observar através das técnicas de caracterização utilizadas, IVTF e DRX, que a melhor forma de se obter o cloreto de penta(amin)cloridocobalto(III) é tendo uma elevada concentração de  $\text{Cl}^-$  desde o início da reação. Com os espectros de UV-vis foi possível observar as transições eletrônicas que antes da aquação são para o comprimento de onda de 515 nm – transição de menor energia, a transição ocorre do  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ . Já a transição de maior energia observada em 365 nm, é referente a transição do  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ . Após a aquação não foi mais possível observar a banda em 515 nm e houve um aumento significativo da absorbância em 365 nm. Então para o novo complexo a transição que ocorre  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ . Assim o estudo cinético foi realizado com o aparecimento da banda em 365 nm que representa o aumento da concentração do cloreto de penta(amin)aquocobalto(III). Foi observado que a troca de ligante possui uma fase muito lenta e depois uma fase rápida da reação que acontece rapidamente. Dessa forma não haviam dados intermediários entre as duas fases suficientes para estudar a cinética e determinar os parâmetros de importância, constantes de velocidade e a energia de ativação, de forma confiável. Porém mesmo com os dados insatisfatórios foi observada a aquação e seguindo o modelo de primeira ordem. As constantes de velocidade que deveriam aumentar com o aumento da temperatura não se comportaram exatamente dessa forma devido ao  $R^2$  baixo que foi obtido. Foi obtido um valor negativo para a energia de ativação de  $-10,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$  que deveria ser positivo já que a reação acontece mais rápido com o aumento da temperatura. Para melhores resultados seriam necessários obter a maior quantidade possível de absorbância na região de 365 nm entre a fase lenta e a fase rápida da reação, não seguindo um determinado intervalo de tempo nessa etapa.

**PALAVRAS CHAVES:** Cobalto; aquação; Cinética; síntese; caracterização

## ABSTRACT

NICOLI VAGNER. N - Synthesis , Characterization and study of the kinetics aquação to pent(Amin)chloridecobalt(III) chloride -  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ . 2016. Completion of course work.

-Department of Chemistry, Federal Technological University of Paraná - UTFPR. 2016.

It was observed through the techniques used for characterization , FTIR and XRD that the best way to obtain pent(amin)chloridecobalt(III) chloride is having a high concentration of  $\text{Cl}^-$  from the start of the reaction. With the UV-vis spectra was observed that electronic transitions were before aquation for wavelength 515 nm – lower energy transition , the transition occurs from  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ . After aquation was not possible to observe the band at 515 nm and there was a significant increase in absorbance at 365 nm. So for the new complex the transition occurs from  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ . Then the kinetic study was carried out with the appearance of the band at 365 nm which is the concentration of pent(amin)aquocobalt(III) chloride. It was observed that the exchange ligand has a very slow phase and then a rapid phase of the reaction occurs rapidly. Thus there were no intermediate data between two phases sufficient to study the kinetics and determine the importance parameters with confidence. But even with the poor data was observed aquação and following the first order model. The constant speed should increase with increasing temperature but did not behave this way. There was obtained a negative value for the activation energy of  $-10,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$  should be positive since the reaction proceeds faster with increasing temperature. For best results would be necessary to obtain the largest possible amount of absorbance in the region of 365 nm between slow and fast stage phase reaction, not following a certain time at this stage.

KEYWORDS : cobalt ; aquation ; kinetics ; synthesis; Description

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de Tanabe-Sugano para um complexo $d^6$ .....	13
Figura 2 - Diagrama de transferência de carga de um complexo octaédrico .....	14
Figura 3 - Espectro de IVTF para o primeiro complexo sintetizado .....	21
Figura 4 - Estrutura dos complexos a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ e b) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ ...	21
Figura 5 - IVTF do cloreto de penta(amin)cloridocobalto(III) .....	22
Figura 6 - Difratogramas dos complexos sintetizados A) Cloreto de penta(amin)cloridocobalto(III) e B) Cloreto de tetra(amin)aquocloridocobalto(III) .....	23
Figura 7 - Espectro de UV do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .....	24
Figura 8 - Espectro de UV do composto $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ .....	25
Figura 9 - Espectro de UV do complexo comparando antes e após a aquação .....	25
Figura 10 - Evolução da reação de aquação do complexo nas temperaturas de a) 40 °C, b) 45 °C, c) 50 °C, d) 55 °C e e) 60 °C .....	27
Figura 11 - Linearização para a) primeira ordem e b) segunda ordem .....	28
Figura 12 - Gráfico da Equação de Arrhenius para a reação de aquação do $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ .....	30

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Valores de K para as curvas do gráfico de pseudoprimeira ordem .....29

**SUMÁRIO**

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2.OBJETIVOS</b> .....	<b>11</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	11
<b>3.REVISÃO LITERÁRIA</b> .....	<b>12</b>
3.1 COBALTO .....	12
3.2 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO – COMPLEXOS .....	12
3.3 CINÉTICA.....	15
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	16
3.4.1 Difratometria de Raios X .....	16
3.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).....	16
3.4.3 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis).....	17
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>18</b>
4.1 SÍNTESE .....	18
4.2 CARACTERIZAÇÃO POR IVTF .....	18
4.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	18
4.4 ESTUDO CINÉTICO .....	19
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>20</b>
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	20
5.2 CÍNÉTICA DE AQUAÇÃO.....	26
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>31</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>32</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O cobalto é um elemento que apresenta diversas aplicações. É utilizado na produção de ligas metálicas ferromagnéticas, e ainda na medicina, onde seu isótopo  $\text{Co}^{60}$ , que é radiativo, é aplicado na radioterapia (LEE, 1999).

Assim como diversos metais, também conseguimos complexar o cobalto de variadas formas e métodos, no qual alguns deles serão demonstrados neste trabalho. Além disso, métodos instrumentais serão utilizados para entender o comportamento deste processo.

Na síntese dos complexos: Cloreto de Penta(amin)cloridocobalto (III), serão utilizados os métodos de síntese de complexação e o de substituição de ligante.

Para entender o comportamento do material foram utilizados os seguintes métodos de caracterização: Difractometria de Raio X (DRX), Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e Espectroscopia de absorção molecular na região do Ultravioleta e visível (UV-Vis).

Com o efeito da aquação sob o complexo, ocorre a troca de um dos ligantes pela água, sendo possível estudar a cinética deste processo.

Dessa forma a cinética da aquação foi determinada de forma a entender melhor como ocorre essa troca espontânea dos ligantes quando em meio aquoso e entender o porquê ocorre.

## 2.OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização do complexo cloreto de penta(amin)cloridocobalto(III) e a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de aquação, como a ordem da reação, e a constante de velocidade assim como energia de ativação.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os complexos de cloreto de penta(amin)cloridocobalto (III) .
- Caracterizar os complexos de cobalto utilizando as técnicas de espectroscopia por infravermelho (IVTF), difratometria de raios x (DRX)
- Determinar os parâmetros cinéticos da reação de aquação do complexo e a energia de ativação da reação.
- Acompanhar o progresso da reação utilizando a técnica de Uv-Vis

### 3.REVISÃO LITERÁRIA

#### 3.1 COBALTO

O cobalto é encontrado na natureza em diversos minérios, mas foi isolado pela primeira vez em 1735 pelo químico sueco Georg Brandt a partir da esmaltita (COBALTO...2015).

Na natureza só conseguimos obter o  $\text{Co}^{59}$ . O mesmo é encontrado em minérios associado a outros elementos. Porém com o bombardeamento de nêutrons conseguimos o isótopo  $\text{Co}^{60}$  que é usado na medicina para tratamento de câncer, devido a sua característica de emitir radiação gama (MEDEIROS, 2013).

Para o ser humano o cobalto tem extrema importância, mesmo em pequenas quantidades. É um dos componentes da vitamina B12 (Cianocobalamina) (COBALTO...2015). Não só no estudo dessas aplicações do cobalto são de interesse científico, pois os vários estudos científico são desenvolvidos para sintetizar novos compostos e aplicar em diversas áreas.

Conseguimos obter com este elemento metálico um complexo hexacoordenado de estrutura octaédrica. Dentre as reações para síntese observamos o fenômeno de aquação, onde ocorre a troca de um ligante pelo ligante ( $\text{OH}_2$ ), esta reação é simples e passível de observação e estudo da sua cinética (MOURA et al., 2006).

O cobalto III tem a característica de formar um complexo octaédrico, isso porque é a forma estável e de menor energia que o metal se complexa. Com seis ligantes ele é um complexo hexacoordenado. Praticamente todos os complexos hexacoordenados são octaédricos (SHRIVER; ATKINS, 2008).

#### 3.2 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO – COMPLEXOS

Um complexo é um íon metálico, ácido de Lewis, rodeado por vários íons ligantes, bases de Lewis, a sua volta (SHRIVER; ATKINS, 2008).

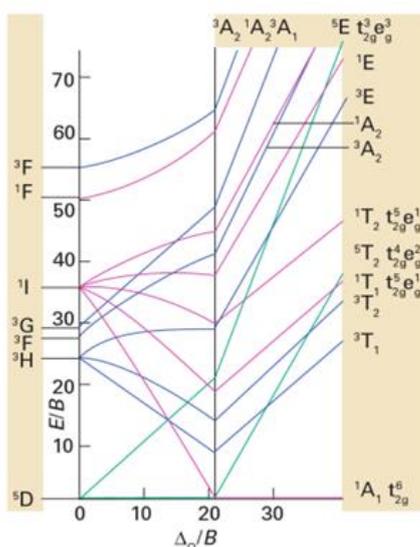
A síntese dos complexos metálicos tem diversas aplicações na sociedade e o estudo dos mesmos vem cada vez mais, ajudar a entender o vasto e completo mundo onde esses tipos de substâncias existem (SHRIVER; ATKINS, 2008).

O primeiro a tentar explicar e a formular uma teoria sobre as ligações existentes em complexos de coordenação foi Werner em 1893. Ele concluiu que existiam dois tipos de ligação, a de valência primária, números de cargas no íon do complexo (NOX), e as valências secundárias, número de átomos ligantes coordenado ao metal (número de coordenação) (LEE, 1999).

Outro aspecto muito interessante no estudo dos complexos é a substituição dos ligantes. Existem complexos que rapidamente substituem o ligante, chamamos esse complexo de complexo lábil. Também existem aqueles complexos no qual é necessário um tempo muito maior para fazer a troca de ligante e denomina-se esse complexo como não-lábil (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Para que ocorra a troca de ligantes é realizado uma reação química, e a velocidade dessa reação depende de vários aspectos como a identidade do ligante que se ligará ao complexo, onde depende da força do ligante para realizar a substituição nucleofílica (SHRIVER; ATKINS, 2008).

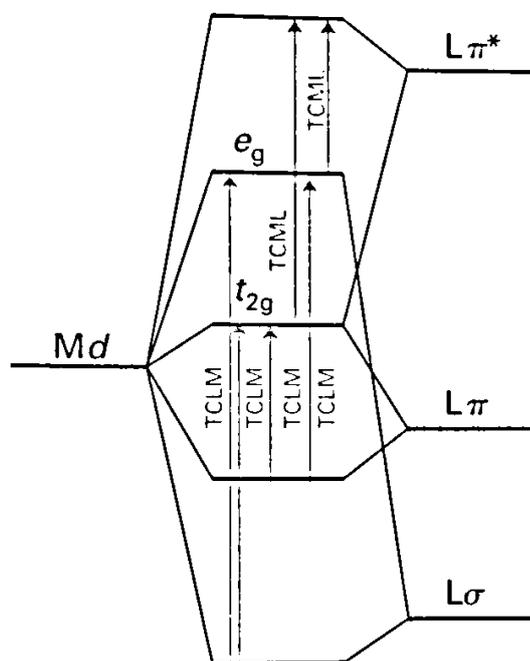
Na química de coordenação dispõe-se das tabelas de Tanabe-Sugano que são usadas para verificar a energia envolvida nas transições eletrônicas do complexo. Para isso utiliza-se tabelas específicas para cada metal e cada estado de oxidação desse metal no complexo. No caso do  $\text{Co}^{+3}$  ele é um  $d^6$  e possui o diagrama de Tanabe-Sugano representado na Figura 1:



**Figura 1** - Diagrama de Tanabe-Sugano para um complexo  $d^6$

Dependendo do complexo podem ocorrer transições permitidas ou proibidas por spin. No caso das transições permitidas a transição energética deve ocorrer para a região energética de mesma multiplicidade. Observando a figura, percebe-se que a primeira transição permitida é a  ${}^1A_1 t_{2g}$  então se o complexo em questão sofre uma transição permitida ele deve ir para o próximo nível de menor energia de mesma multiplicidade que no caso seria o  ${}^1T_1 t_{2g} e_g$ . Essas transições podem ser observadas a partir de um espectro de UV (SHRIVER; ATKINS, 2008).

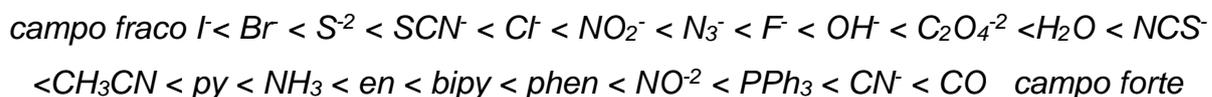
Por intermédio do espectro de UV, também é possível observar as transferências de cargas que o complexo pode ter. Essa transição depende da quantidade de spins e como elas devem ser distribuídas no nível energético. Observando-se a Figura 2, apresenta os tipos de transferências que podem ocorrer (SHRIVER, ATKINS, 2008).



**Figura 2** - Diagrama de transferência de carga de um complexo octaédrico

Dependendo da força do campo de um complexo e a quantidade de spins que o mesmo possui ele pode ter associado uma transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) ou uma transferência de carga do metal para o ligante (TCM) e assim a representação da Figura 2 ajuda a encontrar esse tipo de transferência de carga (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Outro ponto muito importante de entender na química de coordenação é a força dos ligantes, essa força está relacionada com a força de interação da ligação metal-ligante e através dela pode ficar claro a formação de um certo complexo e não de outro. Para isso utiliza-se a série espectroquímica que diz em ordem a força desses ligantes que podem ser de campo fraco ou campo forte:



A série apresenta alguns ligantes em ordem decrescente de força. Dizemos por exemplo que a água é campo mais forte que o  $Cl^-$  e assim por diante.

### 3.3 CINÉTICA

A temperatura e a pressão também são fatores que afetam diretamente a velocidade da substituição nucleofílica. A temperatura e a pressão agitam as moléculas deixando-as mais energéticas, isso aumenta a entropia da reação acelerando a velocidade da substituição dos ligantes (SHRIVER; ATKINS, 2008).

A cinética da reação é um fator muito importante no estudo da química de coordenação, sendo possível determinar a velocidade da reação e para isso utiliza-se métodos como o de Eigen-Wilkins, a equação de Fuoss-Eigen (SHRIVER; ATKINS, 2008). Também pode ser determinada a cinética da reação empiricamente, usando os dados obtidos por espectroscopia de UV-Vis.

Os complexos de metais de transição têm diversas aplicações até mesmo em aplicações biológicas. Alguns conseguem interagir com o DNA, podendo servir como catalisadores no sistema biológico (GÖKÇE; DILEK; GUP, 2015).

Para entender melhor sobre essa classe de compostos, estuda-se seu comportamento, sua morfologia, estrutura, entre outras características. Para isso utiliza-se de técnicas instrumentais a fim de compreender e caracterizar.

### 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.4.1 Difractometria de Raios X

A difratometria de raios X é muito útil, pois utilizando um padrão ou uma biblioteca de dados é possível propor que na amostra existe uma ou várias substâncias. Com ela podemos identificar compostos cristalinos, já que o comprimento de onda da radiação é menor que os espaçamentos interatômicos típicos, e possíveis modificações no difratograma com a troca dos ligantes (HOLLER, ET AL. 2009).

Esta técnica é uma ferramenta muito poderosa para a caracterização e identificação de substâncias, sendo muito importante o estudo da mesma nos cursos de graduação em química (GALEMBECK; GUSHIKEM, 1996).

#### 3.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

Com a espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) é possível verificar as vibrações dos grupos funcionais e modificações dos ligantes.

Para os compostos de coordenação são verificadas as frequências das vibrações dos ligantes, as frequências de estiramento dos ligantes. Para o ligante amônia, as frequências de estiramento são sensíveis as cargas do ânion, e observa-se um deslocamento na frequência quando o íon metálico é substituído por outro metal. Também são observadas as ligações de hidrogênio para a amônia, com outros complexos. Observa-se também as frequências de estiramento M-N para o complexo metal-nitrogênio, que se desloca, também, quando o centro metálico é substituído por outro íon metálico (NAKAMOTO. 1970).

### 3.4.3 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

A Espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta-visível é amplamente utilizada para quantificação de um grande número de substâncias, baseia-se na medida da transmitância ou da absorbância. Com o UV-Vis e os diagramas de Tanabe-Sugano, é possível observar a transição eletrônica que ocorre nos complexos. Durante a reação de troca de ligantes é possível acompanhar pelo deslocamento da banda utilizando o UV-Vis (SHRIVER, 2008).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE

Foram dissolvidos 4,1474 g de nitrato de tetra(amim)carbonatocobalto (III), em 69 mL de água destilada e foram adicionados de 4,0 a 9 mL de ácido clorídrico (Vetec 37%) até que não houvesse mais liberação de CO<sub>2</sub>. A solução foi aquecida à 80 °C, sob agitação constante e foi filtrada a quente. Foram adicionados 63 mL de ácido clorídrico concentrado e a mistura foi aquecida (80 °C) por 20 minutos sob agitação e filtrada novamente. O filtrado foi lavado com acetona (Alphatec 99,5%) e seco a temperatura ambiente por 48 horas.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO POR IVTF

Neste trabalho, os espectros de transmitância (quantidade de energia transmitida pela amostra) foram registrados em espectrômetro Perkin Elmer FTIR Spectrometrer Frontier, utilizando partilhas de KBr obtidas por prensagem juntamente com a amostra. Para cada espectro foram somadas 32 varreduras com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Estas análises foram realizadas na Central de Análises da UTFPR, Campus Pato Branco, e tem como objetivo fornecer informações estruturais.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku modelo MiniFlex 600. A análise foi realizada de 3 a 80° de 2θ com passo de 0,02° e varredura de 5°/min utilizando fonte CuK<sub>α</sub> (λ = 1,5418Å), potência de 40 kV e corrente de 15 mA. As fichas cristalográficas utilizadas foram do banco de dados ICDD (International Center of Diffraction Data).

#### 4.4 ESTUDO CINÉTICO

A análise da cinética da aquação do Cloreto de Penta(amin)cloridocobalto (III) foi realizada nas temperaturas de 40, 45, 50, 55 e 60 °C, utilizando uma solução do complexo com concentração de  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . A solução foi dividida em 15 tubos de ensaio que foram colocados em banho-maria, com temperatura controlada. Em intervalos de tempo pré estabelecidos, os tubos de ensaio foram retirados do banho e a solução analisada em um espectrofotômetro de UV-Vis para acompanhamento cinético da reação de aquação, (MOURA et al., 2006).

As amostras foram coletadas em um determinado intervalo de tempo diferente para cada temperatura. Para as leituras em 40 °C foram retiradas amostras de 20 em 20 min, para o de 45 °C de 12 em 12 min, o de 50 °C de 5 em 5 min, o de 55 e 60 °C de 2 em 2 min. Foram lidas amostras suficientes até que se observasse total aquação do complexo.

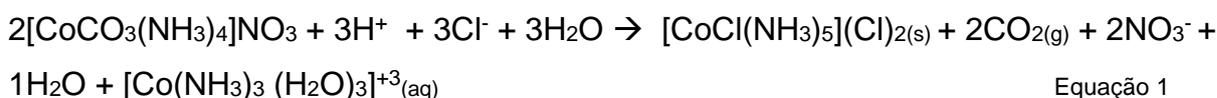
Para análise de UV-Vis foram utilizadas cubetas de quartzo para a varredura de 200 nm a 900 nm da solução do complexo em espectrômetro digital Thermo Fisher Scientific Evolution 60S.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Como observado nos materiais e métodos a síntese parte do complexo nitrato de tetra(amin)carbonatocobalto(III) que havia sido previamente caracterizado por DRX e IVTF anteriormente.

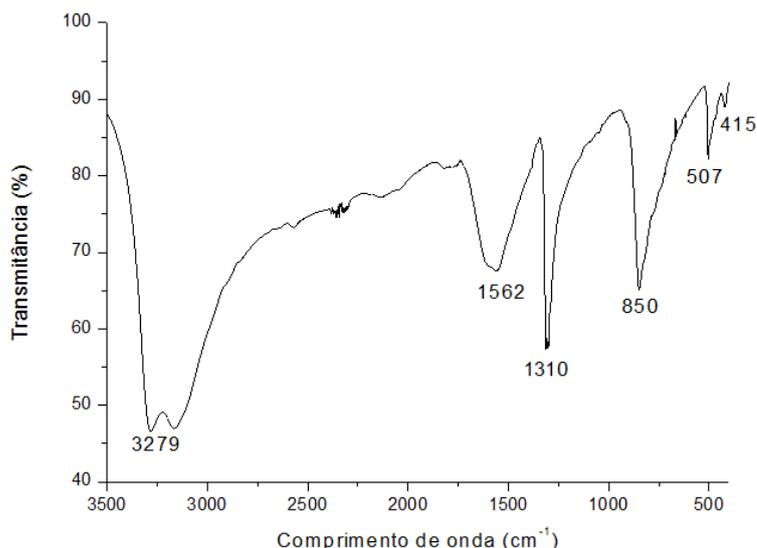
O cloreto de penta(amin)cloridocobalto(III) foi obtido a partir do complexo tetra(amim)carbonatocobalto (III), por intermédio de uma reação de substituição do ligante carbonato pelo cloro (Equação 1).



A partir de 4,1474g do complexo de partida, obteve-se 2,6168g do complexo final, totalizando um rendimento de 63,09%.

Quando ocorreu a adição do HCl na segunda parte da síntese, ela foi feita lentamente dentro dos 20 min colocando cerca de 6 a 7 mL a cada 2 min. Então um pó fino roxo com brilho foi obtido e seco para ser submetido a análises.

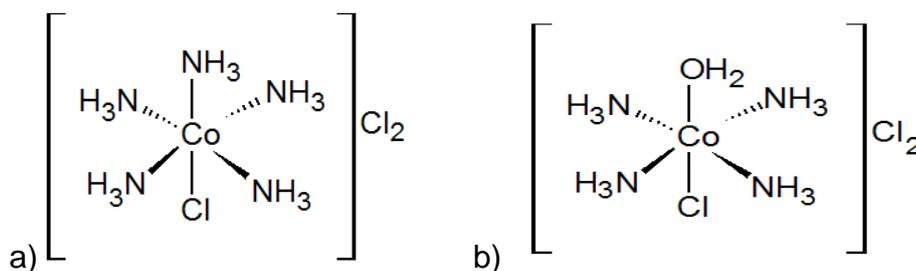
A primeira técnica de caracterização usada foi o IVTF, técnica não muito comum para análise de substâncias inorgânicas, para poder verificar principalmente as ligações que estão ocorrendo no metal. Então o espectro foi obtido e suas bandas caracterizadas como mostra a Figura 3.



**Figura 3** - Espectro de IVTF para o primeiro complexo sintetizado

Na região da banda de  $3279\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda intensa e larga muito característica de um estiramento de N-H. Em  $1562\text{ cm}^{-1}$  observa-se um dobramento de N-H, assim como a banda em aproximadamente  $1310\text{ cm}^{-1}$ . Em aproximadamente  $850\text{ cm}^{-1}$  há uma banda intensa referente a vibração do  $\text{NH}_3$ . As bandas de menor intensidade próximas a  $507$  e  $405\text{ cm}^{-1}$  provavelmente são referentes à vibração das ligações do  $\text{Cl}^-$  (NAKAMOTO, 1970; SHARMA et al, 2004; SHARMA et al, 2005a; SHARMA et al, 2005b; BALA et al, 2006; SHARMA et al, 2006a; SHARMA et al, 2006b).

Com o infravermelho é possível propor que a substância realmente se refere ao que se pretendia obter, porém utilizou-se a técnica de Difractometria de Raios X para confirmar o produto da síntese. Então quando analisado no DRX o difratograma obtido não era do  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , mas sim do  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ . Assim concluímos que o IVTF não percebeu a presença da ligação da água ao metal. Na figura 4 a) e b) é possível observar a geometria das moléculas formadas.

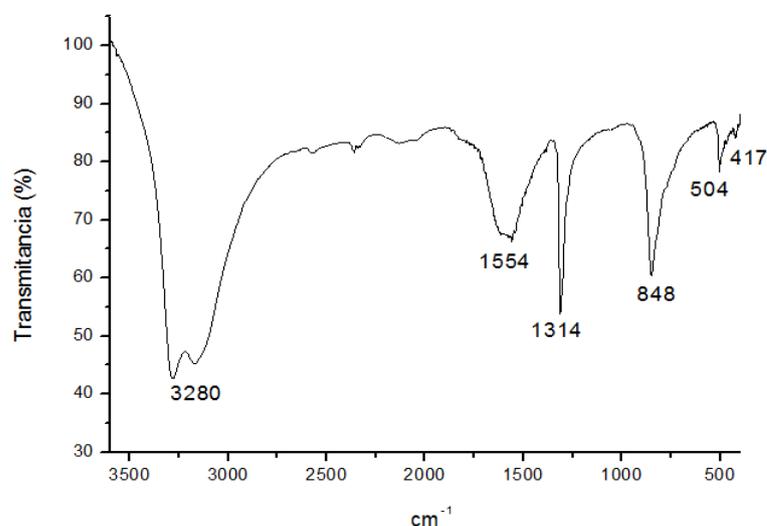


**Figura 4** - Estrutura dos complexos a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  e b)  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$

Dessa forma observa-se que durante a síntese houve a entrada da água na esfera de coordenação do cobalto. Quando analisamos os ligantes podemos ver pela série espectroquímica que o cloro é um ligante campo mais fraco que o H<sub>2</sub>O, isto é, a água consegue se ligar mais fortemente ao metal do que o Cl<sup>-</sup> e que talvez seja esse o motivo pelo qual necessita-se de alta concentração de HCl para realizar a troca do ligante.

Sendo assim, a síntese foi realizada novamente, porém desta vez o HCl foi adicionado todo de uma vez e a solução deixada sobre aquecimento por 20 min., esperando-se que com uma alta concentração de Cl<sup>-</sup> no meio o H<sub>2</sub>O não consiga se ligar ao metal.

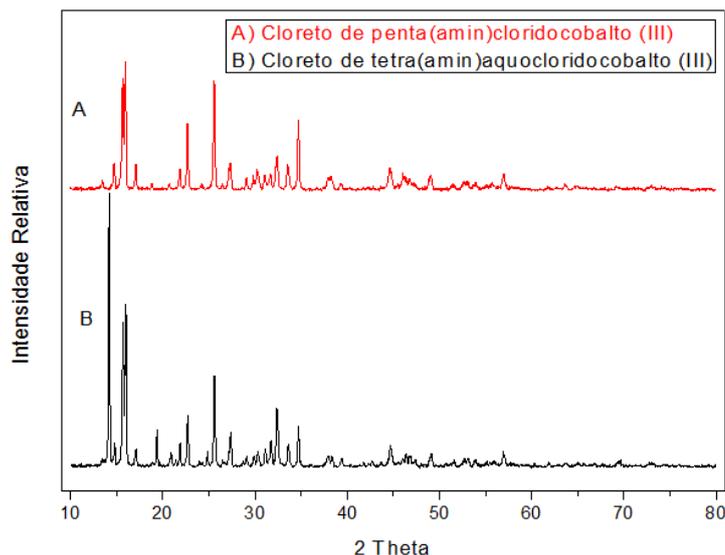
Logo após a síntese o sólido foi secado e foi possível observar a diferença entre eles. O novo sólido era róseo sem brilho e bem mais fino. Então novamente foi feito o IVTF para observar se houve alguma mudança, como mostra a Figura 5.



**Figura 5 - IVTF do cloreto de penta(amin)cloridocobalto(III)**

Observa-se que praticamente não existem diferenças entre o espectro de infravermelho do cloreto de tetra(amin)aquocloridocobalto(III) para o cloreto de penta(amin)cloridocobalto(III). Então realmente a ligação da água com o metal não foi sentida pela técnica.

Então para poder entender e conseguir caracterizar o produto da segunda síntese, o mesmo foi submetido a análise de DRX e nesta o banco de dados do equipamento, ao comparar com as fichas cristalográficas, identificou-se o [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>. Como apresentado na Figura 6.



**Figura 6** - Difratogramas dos complexos sintetizados A) Cloreto de penta(amin)cloridocobalto(III) e B) Cloreto de tetra(amin)aquocloridocobalto(III)

Para a caracterização, foram utilizadas as fichas cristalográficas ICDD 00-052-0358 para o  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  e o ICDD 00-022-0587 para o  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ . Observa-se que todos os picos do difratograma, Figura 6.A, estão compreendidos, mesmo que em menor intensidade, no difratograma, Figura 6.B. Porém na Figura 6.B, o difratograma ainda possui picos não identificados. Isso sugere, de acordo com o observado pelas fichas cristalográficas que no primeiro composto, primeira síntese, sintetizado formaram-se ambos os complexos do  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  e  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ .

É possível observar que a suposição para a formação dos complexos feita anteriormente indica que para a síntese do penta(amin)cloridocobalto(III) é necessário ter uma alta concentração de  $\text{Cl}^-$  desde o início.

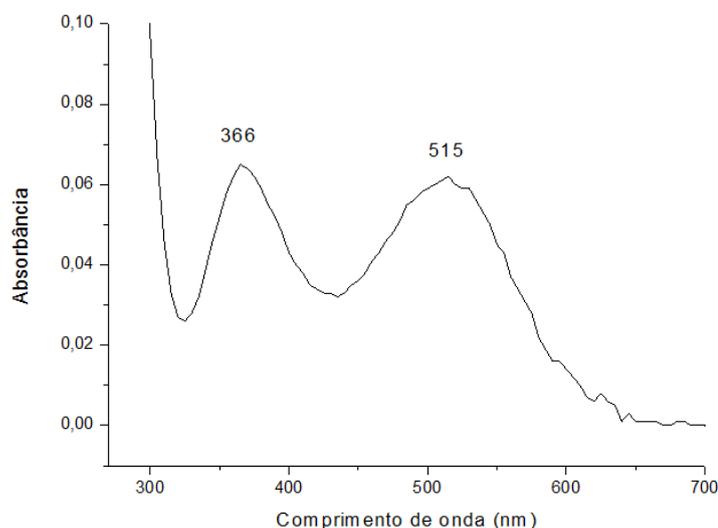
O DRX evidenciou que ambos os complexos geraram picos finos e intensos, característico de materiais muito cristalinos.

Como já mencionado, o  $\text{Cl}^-$  é um ligante de campo fraco e por isso quando em meio aquoso apresenta uma mudança de coloração ao passar do tempo, pois ocorre a troca do ligante  $\text{Cl}^-$  pelo ligante de campo mais forte e em abundância,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Este tipo de troca de ligantes da esfera de coordenação é conhecido como “aquação” e pode ocorrer em ambos os complexos, e observado em outros trabalhos (MOURA et al, 2006). Entretanto, como o objetivo era sintetizar o cloreto de penta(amin)cloridocobalto(III) o estudo da cinética da reação de aquação foi realizado com este complexo. Primeiramente é necessário conhecer o reagente e o

produto, após o término da aquação. Para isso um espectro de UV-vis na faixa de 200 a 900 nm foi obtido.

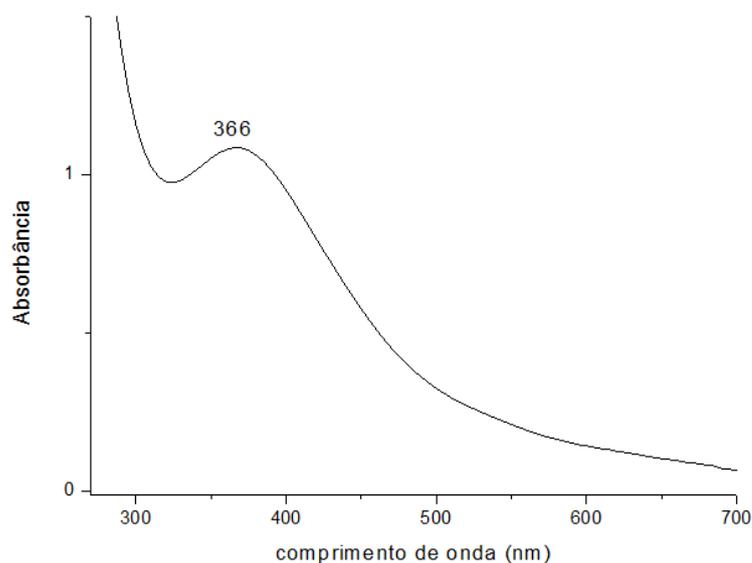
A Figura 7 mostra o espectro do produto obtido antes da aquação, no qual é possível observar duas bandas, uma em 365 nm e outra em 515 nm, e uma transferência de cargas em aproximadamente 200 nm.



**Figura 7** - Espectro de UV do  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Como o  $\text{Co}^{3+}$  é um  $d^6$  e a maioria de seus ligantes são de campo forte, ele possui transições de spin baixo caracterizando a transferência de carga do metal para o ligante (TCML). Com o espectro de UV também é possível observar que o pico em 365 nm é mais intenso que o de 515 nm. Sendo assim pelo diagrama  $d^6$  do Tanabe-Sugano, para o comprimento de onda de 515 nm – transição de menor energia, a transição ocorre do  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ . Já a transição de maior energia observada em 365 nm, é referente a transição do  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ .

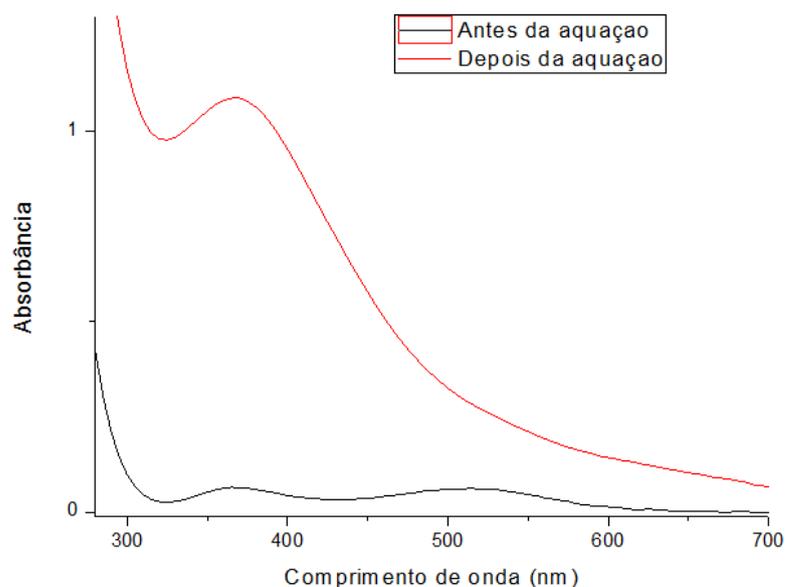
Quando o composto diluído é submetido a altas temperaturas, ocorre o aumento da velocidade da reação de aquação ocasionando a mudança de coloração e, por consequência pode-se fazer a leitura do mesmo e ver onde ele absorve a luz. Então a leitura foi feita na mesma faixa de comprimento de onda que a anterior obtendo o espectro da Figura 8.



**Figura 8** - Espectro de UV do composto  $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Observa-se que após a aquação a banda em 515 nm não é mais observada e a banda em 365 nm aumenta sua absorbância significativamente. Então o novo complexo tem apenas uma transição permitida por spin que ocorre  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ .

Para melhor observar o processo de aquação a Figura 9 representa as absorbâncias do complexo antes e após a aquação.



**Figura 9** - Espectro de UV do complexo comparando antes e após a aquação

Na Figura 9 fica evidente que o composto modificou sua estrutura, pois observa-se a diminuição da banda em 515 nm.

## 5.2 CÍNÉTICA DE AQUAÇÃO

Seguindo a metodologia, as varreduras foram feitas a fim de acompanhar, através do espectro de UV-vis, o progresso da reação de aquação no complexo  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  formando o  $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ . Essa reação é bem evidente, pois inicialmente a solução é rósea e se torna marrom amarelado.

Para a obtenção dos parâmetros do estudo de cinética, foi preciso determinar a ordem da reação e para isso os dados da absorbância foram utilizados. Como já demonstrado anteriormente os espectros mudam, não sendo mais observada a banda de 515 nm e observando-se o aumento da absorbância da banda em 365 nm. Com isso pode-se concluir que o  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  absorve em 515 nm e o  $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$  absorve em 365 nm. Com isso pode-se realizar esse estudo baseando-se na diminuição da banda em 515 nm ou no aumento da banda em 365 nm. Entretanto ao observar-se a Figura 8, a banda em 515 não é mais observada, porém, nota-se um aumento da absorbância nesta região, invalidando assim a possibilidade do uso da banda de desaparecimento. Dessa forma foram usados os dados da absorbância em 365 nm.

Definido isso foi preciso coletar os dados e determinar se a aquação do composto segue pseudoprimeira ordem ou pseudosegundo ordem. Para se determinar a ordem da reação usa-se para a primeira ordem:

$$\ln ([X]_t/[X]_0) \quad \text{Equação 2}$$

Para se determinar a segunda ordem utiliza-se a equação:

$$1/[X]_t \quad \text{Equação 3}$$

Plotando os valores das Equações 2 e 3 em um gráfico da função do tempo, aquele que apresentar melhor  $R^2$  é a ordem da equação (ATKINS; PAULA, 2006). O que varia é a absorbância nas regiões citadas, então é possível estabelecer uma relação com a concentração e a absorbância de aparecimento na região de 365 nm substituindo as concentrações nas equações pela diferença de absorbância, da seguinte forma:

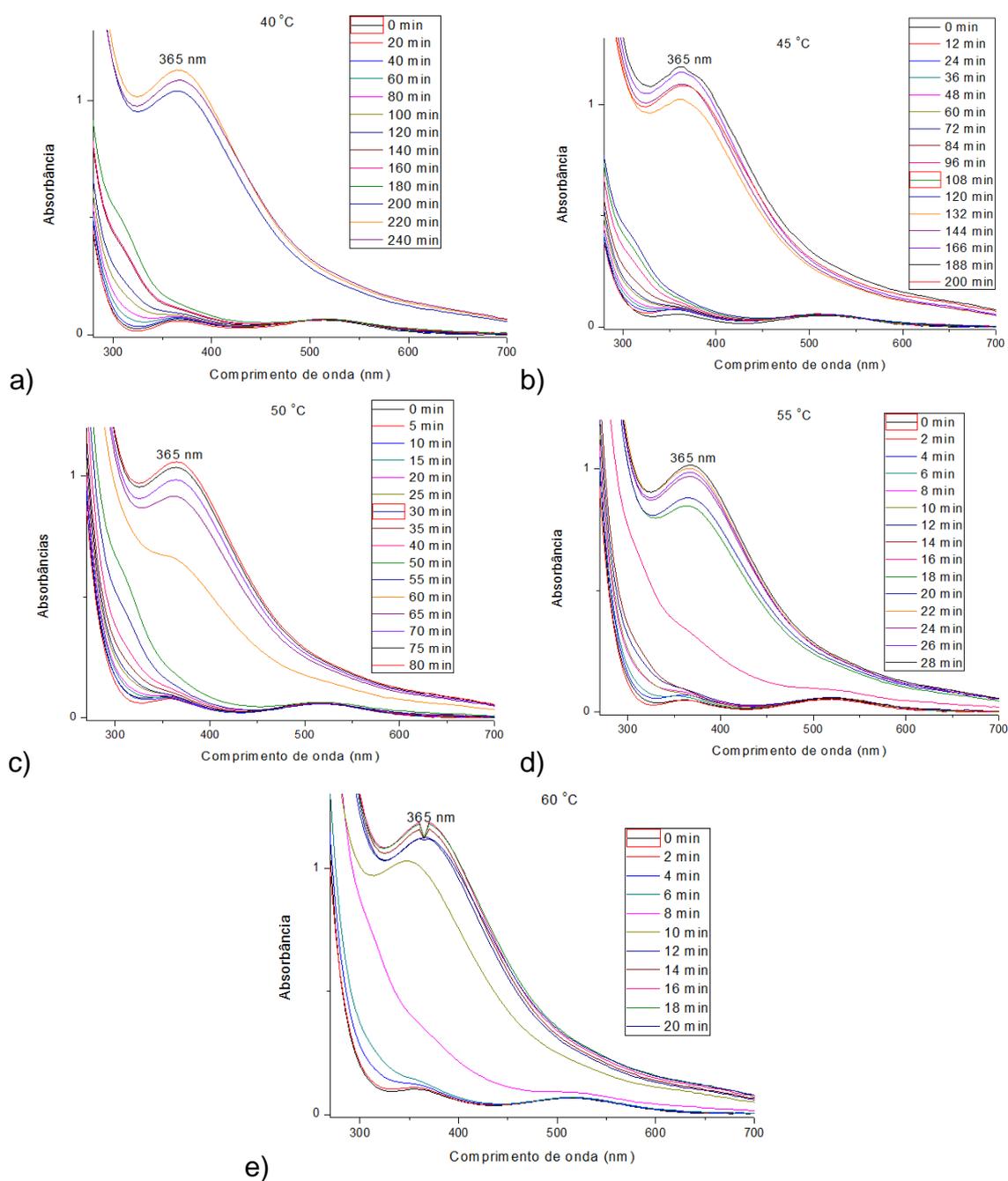
$$\ln [(A_f - A_t)/(A_f - A_0)] \quad \text{Equação 4}$$

$$1/(A_f - A_t)$$

Equação 5

Essas relações de absorvância e concentração foram baseadas segundo Moura, et al. 2006, neste artigo foram usados uma relação entre a concentração do reagente e a variação da absorvância lida em um espectro de UV-vis.

Através da Figura 10 é possível observar a evolução da reação em cada temperatura trabalhada pela banda com absorção máxima em 365 nm.



**Figura 10** - Evolução da reação de aquação do complexo nas temperaturas de a) 40 °C, b) 45 °C, c) 50 °C, d) 55 °C e e) 60 °C

É possível observar que faz parte do comportamento ocorrer pequenas alterações na absorção e no final da reação ocorre uma rápida mudança, indicando que a reação ocorre de forma rápida, este aumento na etapa da aquação ocorre de forma mais acentuada com o aumento da temperatura.

Os gráficos referentes a pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem estão na Figura 11.

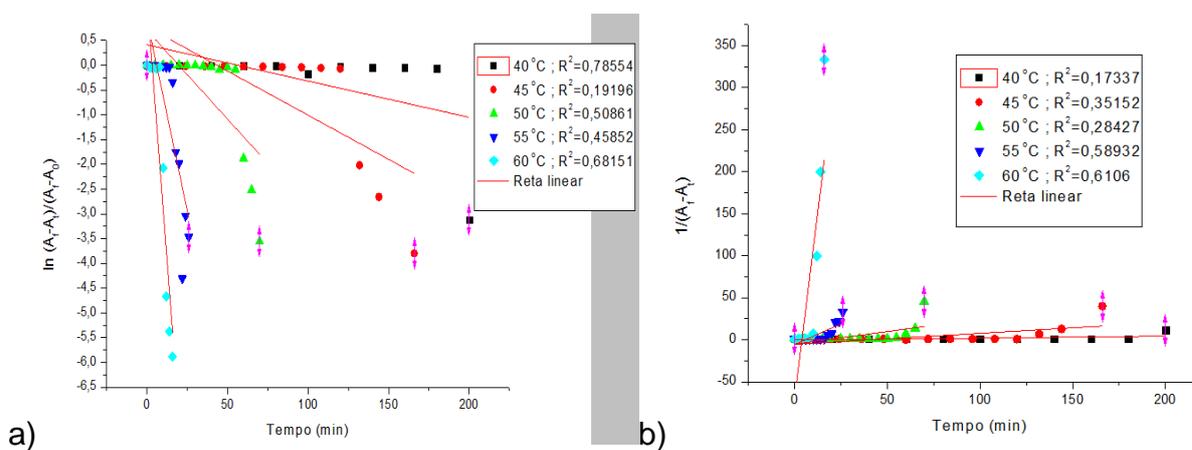


Figura 11 - Linearização para a) primeira ordem e b) segunda ordem

Observa-se que em geral os valores de R<sup>2</sup> são melhores para o modelo de primeira ordem. Não pode-se deixar de notar que os últimos pontos dos gráficos da Figura 11 ficam fora da reta linear do gráfico, o que acabou gerando valores ruins para R<sup>2</sup>. Isso é devido a troca rápida do ligante no processo de aquação, que ocorre nos minutos finais, em cada uma das temperaturas. Para minimizar o grande erro que foi gerado seria necessário coletar muitos pontos entre a etapa lenta e rápida da reação. Assim seria possível obter um melhor valor de R<sup>2</sup>, dando mais confiança aos resultados calculados e demonstrados a seguir.

Mesmo com tais problemas pode-se propor que a equação provavelmente segue o modelo de pseudoprimera ordem, devido a valores melhores para o R<sup>2</sup>, no entanto não pode ser tomado como verdade os valores a serem mencionados já que pelos resultados demonstrados a metodologia para determinar a cinética de aquação para o  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  precisa ser ajustada para se coletar o máximo de pontos no intervalo de tempo estudado para a aquação do complexo.

Com a equação das retas foi possível obter os valores de K (s<sup>-1</sup>), para isso foi usado o coeficiente angular e a unidade do mesmo transformada já que o gráfico

está em minutos. Fica claro que a constante é o coeficiente angular quando observa-se a equação:

$$\ln [(A_f - A_i)/(A_f - A_0)] = -kt \quad \text{Equação 6}$$

Com isso pode-se observar os valores de k para cada reta no gráfico 11 a), como demonstrado na Tabela 1.

**Tabela 1** - Valores de K para as curvas do gráfico de pseudoprimeira ordem

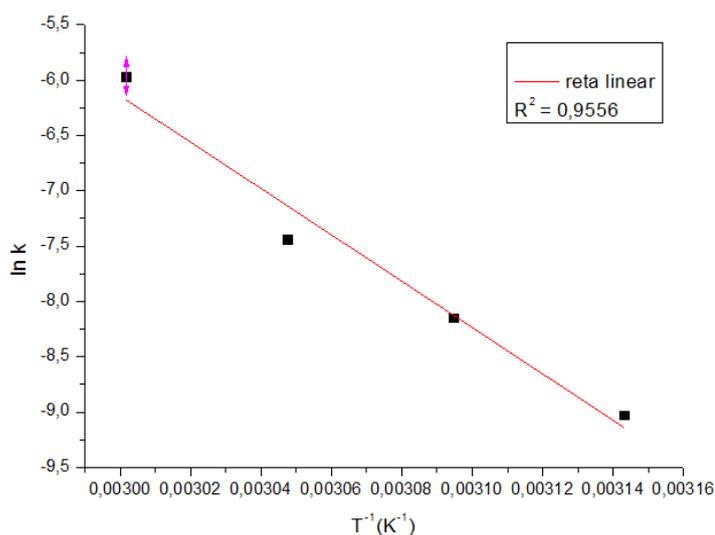
T (°C)	K (S <sup>-1</sup> ) 1.10 <sup>-3</sup>
40	7,04 ± 1,27
45	0,12 ± 0,0065
50	0,29 ± 0,0078
55	0,59 ± 0,16
60	2,57 ± 0,4796

Observa-se que em 40 °C o valor de K apresenta um valor bem alto e enquanto que em 45 °C ocorre uma diminuição acentuada. Com o aumento da temperatura o valor de K volta a aumentar, porém em 60 °C o valor de K continua inferior. Isto é atribuído ao erro observado anteriormente durante a aquisição dos resultados. Pois os valores para K deveriam ser crescentes com o aumento da temperatura.

Tendo os valores de K e pela equação de Arrhenius linearizada é possível determinar a energia de ativação.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Equação 7}$$

Para determinar a energia de ativação (Ea) usa-se a equação para montar um gráfico como na Figura 12 e o Ea pode ser obtido apartir do coeficiente angular da reta.



**Figura 12** - Gráfico da Equação de Arrhenius para a reação de aquação do  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

O coeficiente angular para essa reta foi de 1236,72, logo a Energia de ativação da reação é de  $174,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

A energia de ativação diz o quão rápido a reação está ocorrendo. Quanto mais rápido, menor a energia de ativação pois a medida que a velocidade aumenta, significa que as moléculas estão tendo colisões eficazes em um menor intervalo de tempo, isso acarreta que menos energia que o meio precisa absorver ou liberar para que as colisões ocorram, indicando que pode estar havendo favorecimento de energia do meio externo, como fornecimento de calor.

Observa-se que apenas 4 pontos foram levados em consideração para calcular a energia de ativação, isso pois o primeiro ponto se afastava dos demais gerando um  $R^2$  muito baixo.

Caso a reta fosse feita com os 5 pontos seria obtido valores negativos para energia de ativação o que não é coerente, uma vez que a reação ocorre de forma espontânea e o aumento da temperatura acarreta no aumento da velocidade da reação (ATKINS, PAULA 2008).

Assim com esses parâmetros definidos, é possível calcular a variação das constantes de velocidade da reação com a temperatura.

Deve-se lembrar que como a etapa rápida da reação é muito brusca, os valores não possuíram confiança analítica e a metodologia deve ser ajustada para corrigir tais erros.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao iniciar pela síntese, foi possível observar melhores condições para a obtenção do composto de interesse, já que as técnicas de caracterização usadas mostraram uma ineficiência na primeira tentativa, devido a baixa concentração de  $\text{Cl}^-$  no meio reacional e sendo assim, é possível sugerir que a alta concentração deste íon desde o início da reação, favorece a síntese do composto de interesse.

Através do UV-vis foi possível observar as transições eletrônicas e as mudanças que essas transições são observadas quando ocorre a aquação, pois houve a diminuição da intensidade de uma das bandas e a intensificação da outra, alterando as transições de spin que inicialmente eram observadas.

Como houve a alteração no espectro de UV-vis foi possível determinar a velocidade da reação pela diferença de absorbância ocorrida no surgimento do novo composto durante a aquação.

Porém ficou muito claro que durante a aquação o composto se comportou de duas formas. Na primeira tendo pequenas mudanças indicando baixa e lenta formação do novo complexo, porém em certo momento houve uma fase rápida, que indicou em minutos que a reação estava completa.

Como os dados eram colhidos em intervalos de tempo fixo, não foi possível obter valores intermediários na fase rápida da aquação, o que inviabilizou a determinação da velocidade da reação e os parâmetros analisados no trabalho. Entretanto, mesmo com os resultados não satisfatórios foi possível observar uma tendência de que a reação era de primeira ordem.

Então, para que o estudo cinético seja realizado de forma a obter dados mais confiáveis, será necessário obter um maior número de dados de absorbância na fase rápida da aquação, para poder ter dados da fase de transição de um complexo para o outro. Para isso talvez seja necessário trabalhar com temperaturas mais baixas, dando mais tempo para obter tais dados. Assim podendo ter confiança nos resultados para determinar a ordem da reação, constantes de velocidades e a energia de ativação, que ao contrário do obtido, deve dar valores positivos já que a reação é espontânea.

## REFERENCIAS

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico-Química**. 8 ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, V. 2, 2008.

BALA, Ritu; SHARMA, Raj P; SHARMA, Rajni; KARIUKI B.M. A new anion,  $[\text{Hg}_2(\text{SCN})_7]_3$ : First synthesis, spectroscopic characterization and X-ray structure determination of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Hg}_2(\text{SCN})_7]$ . **Inorganic Chemistry Communications**. p 852-855, 2006.

COBALTO. Disponível em:

<<http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/cobalto.htm>> Acesso em: 08 de março 2015.

GALEMBECK, André; GUSHIKEM, Yoshitaka. Preparação de óxidos com estrutura espinélio: uma introdução à difratometria de Raios-X. **Química Nova**, 1996.

GÖKÇE, Cansu; DILEK, Nefise; GUP, Ramazan. Seven coordinated cobalt(II) complexes with 2,6-diacetylpyridine bis(4-acylhydrazone) ligands: Synthesis, characterization, DNA-binding and nuclease activity. **Inorganica Chimica Acta**, v. 432, n. 3, p. 213–220, 2015.

HOLLER, F. J.; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

LEE, John, D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5ª ed. São Paulo: Blucher, 1999.

MEDEIROS, Miguel A. de. Cobalto. **Química Nova Escola**, v, 35, n. 3, p.220-221, 2013.

MOURA, Aline O.; MARTINS, Paolla C.; CUNHA, Lucas B. F. R.; BOLZON, Lucas B.; PERTUSATTI, Jonas; PRADO, Alexandre G. S. Estudos cinéticos da aquação do  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . **Química Nova**, v. 29, no. 2, p. 385-387, 2006.

NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Wiley Intersc., New York, 2 ed., 1970.

SHARMA Raj. P; BALA Ritu; SHARMA Rajni; VENUGOPALAN Paloth. Second-sphere coordination complex via hydrogen bonding:synthesis, characterization and X-ray crystal structure of hexaamminecobalt(III)chloride imethanesulphonate,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ . **Journal of Molecular Structure**. p 229-234. 2004.

SHARMA Raj. P; BALA Rit.; SHARMA Rajni; RICHLEWSKA Urszula; Warzajtis. First X-ray structure of hexaamminecobalt(III) salt with complex fluoroanion: Synthesis and characterization of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_n\text{SiF}_6_n\text{H}_2\text{O}$ , where X = Cl, Br, I and  $\text{NO}_3$  and

crystal structure of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . **Journal of Fluorine Chemistry**. p 967-975. 2005a

SHARMA Raj. P; BALA Ritu; SHARMA Rajni; VENUGOPALAN Paloth; SALAS Juan. M; QUIROS Miguel. Second sphere coordination in anion binding: Synthesis, spectroscopic characterization and single crystal X-ray structure determination of hexaamminecobalt(III) dichloride tetrafluoroborate. **Journal of Fluorine Chemistry**. p 1543-1548. 2005b.

SHARMA Raj. P; BALA Ritu; SHARMA Rajni; SINGH Kamal. N; FERRETTI Valeria. Second-sphere coordination in anion binding: Synthesis and characterization of hexaamminecobalt(III) salts  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{L})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{L})_2$ ,  $\text{LZ}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3$  and X-ray structure determination of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{L})_2$ . **Journal of Molecular Structure**. p 117-123. 2006a.

SHARMA Raj. P; BALA Ritu; SHARMA Rajni; PEREZ Julio; MIGUEL Daniel. Second-sphere coordination complex via hydrogen bonding: Synthesis, characterization, X-ray crystal structure determination and packing of hexaamminecobalt(III) chloride di(para-nitrobenzoate). **Journal of Molecular Structure**. p 49-55. 2006b.

SHIRIVER, Duward F.; ATKINS, Peter. **Química inorgânica**. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.