

## ABORDAGEM TEÓRICO-EXPERIMENTAL DA TEORIA DO CAMPO CRISTALINO NA DISCIPLINA DE SÍNTESE INORGÂNICA

Bárbara C. Leal, Leandro Luza, Ione M. Baibich e Crestina S. Consorti\*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP15003, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil

Recebido em 25/1/11; aceito em 21/6/11; publicado na web em 8/8/11

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL CRYSTAL FIELD THEORY TREATMENT IN THE INORGANIC SYNTHESIS COURSE. We describe herein the synthesis and characterization of the complexes  $\text{KNiF}_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{I}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  and  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{en}$  = ethylenediamine,  $\text{acac}^-$  = acetylacetonate) performed in the inorganic synthesis major course at the Chemistry Institute of UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul). The compounds were characterized by infrared and electronic spectroscopy and the electrolytic conductivity was measured. The parameters  $10Dq$  and  $B$  were obtained from the electronic spectra and the nephelauxetic and spectrochemical series were determined. The obtained spectrochemical series was  $\text{F}^- < \text{acac}^- < \text{NH}_3 < \text{en}$  and the nephelauxetic series was  $\text{en} < \text{NH}_3 < \text{acac}^- < \text{F}^-$ .

Keywords: electronic spectra; nephelauxetic series; spectrochemical series.

### INTRODUÇÃO

A disciplina de Síntese Inorgânica para o curso de bacharelado em nossa universidade tem como objetivo a introdução à pesquisa em Química Inorgânica. Dessa forma, os alunos são incentivados a sugerir novos caminhos para sínteses já descritas e a apresentar o relatório na forma de um artigo a ser submetido para uma revista. No primeiro módulo da disciplina, a experiência consiste em sintetizar, isolar e caracterizar compostos de coordenação dos metais de transição. Nesta fase da disciplina os alunos têm contato com diversas técnicas de caracterização presentes na estrutura da disciplina (espectrofotômetros de UV-Vis e infravermelho, e condutivímetro) e têm liberdade para sugerir a utilização de técnicas adicionais disponíveis na Central Analítica do IQ-UFRGS que julguem necessárias à caracterização dos complexos.

A síntese de uma série de complexos de níquel(II) octaédricos foi proposta aos estudantes. A análise dos espectros eletrônicos de complexos de configuração  $d^8$  é frequentemente utilizada para ilustrar aspectos fundamentais da natureza da ligação metal-ligante em complexos de coordenação.<sup>1</sup> Os estados eletrônicos da configuração eletrônica  $d^8$  de simetria de grupo  $O_h$ , bem como as transições permitidas por spin, são facilmente acessíveis no diagrama de Tanabe-Sugano. Mesmo que alguns dos complexos sintetizados sejam octaedros distorcidos, os espectros eletrônicos podem ser analisados considerando simetria  $O_h$  e o diagrama de Tanabe-Sugano pode ser aplicado nestes casos. Os máximos de absorção das transições eletrônicas d-d permitidas foram utilizados para determinar os parâmetros  $10Dq$  e  $B$  e, tanto a série espectroquímica, quanto a série nefelauxética foram determinadas para uma série de ligantes.

O objetivo deste trabalho foi fundamentalmente expandir a abordagem tradicional da análise de parâmetros do campo cristalino e fornecer aos estudantes a oportunidade de vivenciar a rotina de um laboratório de pesquisa. Os estudantes propuseram rotas alternativas para a síntese dos complexos e a utilização de técnicas como espectroscopia na região do infravermelho, UV-Vis em solução e

em estado sólido e condutância eletrolítica para a caracterização dos complexos. O artigo a seguir foi baseado nos relatórios escritos pelos alunos Bárbara Leal e Leandro Luza, que sugeriram novos caminhos para a síntese dos compostos e se destacaram na apresentação do relatório.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Síntese dos complexos octaédricos de níquel(II)

Os complexos  $\text{KNiF}_3$ <sup>2</sup> (sólido amarelo cuja estrutura octaédrica é demonstrada em detalhes na descrição de seu espectro eletrônico, 95% de rendimento),  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{I}_2$ <sup>3</sup> (sólido violeta, 88% de rendimento),  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ <sup>4</sup> (sólido roxo, 98% de rendimento) e  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ <sup>5</sup> (sólido verde, 40% de rendimento) foram obtidos sem dificuldades a partir de procedimentos publicados.

O complexo azul  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ <sup>6</sup> foi obtido por reação entre  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$  com um rendimento de 25%. O baixo rendimento obtido quando comparado ao rendimento publicado de 84% foi atribuído à etapa de filtração do produto. Uma grande perda de sólido foi constatada pela dissolução em água, devido ao sólido ser altamente higroscópico.

O complexo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$  é normalmente sintetizado através da troca iônica do complexo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  com  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  em hidróxido de amônio diluído.<sup>7</sup> Devido ao fato de que o  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  não estava disponível no laboratório e que todas as tentativas de isolar o complexo azul  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  resultaram, após algumas horas, em um material esverdeado atribuído à hidrólise parcial do complexo, duas alternativas foram propostas: a utilização de soluções de tetrafluoroborato de potássio em hidróxido de amônio e de  $\text{HBF}_4$  em hidróxido de amônio. A reação do  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  com uma suspensão de  $\text{KBF}_4$  em hidróxido de amônio 3 mol  $\text{L}^{-1}$  resulta na imediata mudança de cor azul para verde, indicando a formação do complexo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ . A adição de uma solução de  $\text{HBF}_4$  em hidróxido de amônio à solução aquosa de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  levou à imediata obtenção de um precipitado malva de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$  com um rendimento global de 58%.

\*e-mail: cscconsorti@gmail.com

## Caracterização dos complexos

Os espectros na região do infravermelho para todos os complexos sintetizados são apresentados na Figura 1. Para o complexo  $\text{KNiF}_3$  esperam-se, segundo a literatura,<sup>8</sup> três modos vibracionais ativos para o infravermelho (148, 244 e  $441 \text{ cm}^{-1}$ ). Na região estudada ( $400$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ), foi possível observar somente uma das bandas ativas para este complexo em  $438 \text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento Ni-F (modo  $t_{1u}$  na simetria  $O_h$ ).

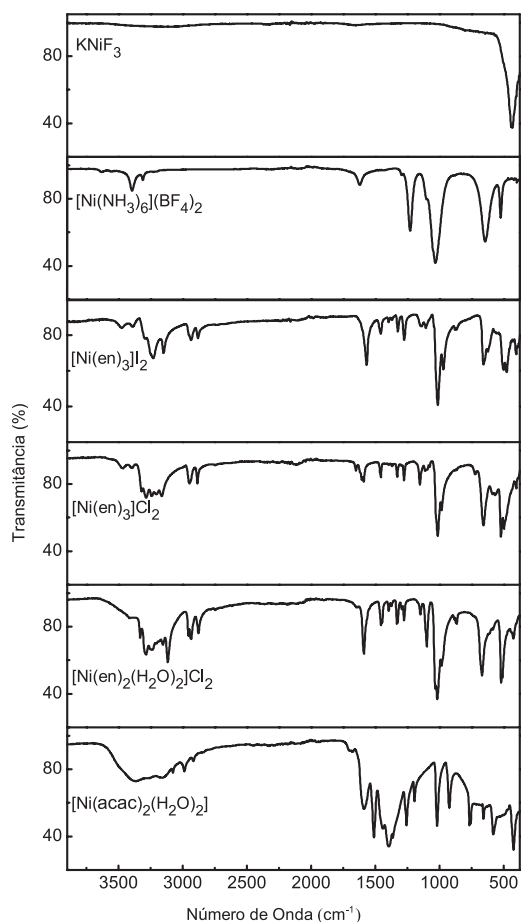


Figura 1. Espectros no infravermelho dos complexos sintetizados

Os complexos  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{I}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$  e  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  apresentam espectros no infravermelho bastante similares, como mostrado na Figura 1 e nas atribuições da Tabela 1. As vibrações de estiramento assimétrico  $\nu(\text{N-H}_{\text{ass}})$  e simétrico  $\nu(\text{N-H}_s)$  foram observadas na faixa de  $3478$  a  $3117 \text{ cm}^{-1}$ . A deformação angular  $\delta(\text{NH}_2)$  foi observada em torno de  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1270 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao modo sacudido  $\omega(\text{NH}_2)$  e à deformação angular do modo balanço  $\rho(\text{NH}_2)$ , que aparece como uma banda de absorção forte em  $660 \text{ cm}^{-1}$ .

Há três tipos possíveis de movimentos associados com a cadeia N-C-C-N do ligante: estiramento C-C, estiramento C-N e a flexão da cadeia N-C-C-N (flexão no plano e movimento torsional). Para as vibrações de estiramento, bandas provenientes da combinação  $\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C-C})$  foram observadas para os complexos com ligante etilenodiamina em torno de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  e a flexão de cadeia em torno de  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Os dados obtidos estão em acordo com a literatura.<sup>9</sup> Adicionalmente, o complexo  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  apresentou uma banda alargada em  $3413 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à banda de estiramento O-H do ligante aqua que se sobrepõe aos estiramentos N-H.

Tabela 1. Valores observados das frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ )

Vibração	$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{I}_2$	$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	-	-	3413
$\nu(\text{NH}_2)$	3478, 3390, 3293, 3228 e 3148	3470, 3397, 3322, 3285, 3242 e 3206	3330, 3285, 3236, 3206, 3154 e 3117
$\nu(\text{CH}_2)$	2935 e 2880	2948 e 2886	2956, 2935 e 2878
$\delta(\text{NH}_2)$	1567 (s)	1606, 1591, 1585	1588 (s)
$\delta(\text{CH}_2)$	1457	1458	1457 e 1447
$\gamma(\text{CH}_2)$	1324	1329	1332 e 1326
$\omega(\text{NH}_2)$	1273	1276	1276
$\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C-C})$	1013 (s) e 969 (s)	1014 (s) e 984 (s)	1033 (s), 1018 (s) e 984 (s)
$\rho(\text{NH}_2)$	656	656 (s)	669 (s)
Deformação de Anel	500 e 476	524 (s) e 498 (s)	511 (s) e 520 (s)

$\nu$  = estiramento;  $\delta$  = tesoura;  $\omega$  = sacudida;  $\gamma$  = torção;  $\rho$  = balanço

O espectro no infravermelho do complexo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$  é mostrado na Figura 2C. Através da análise do espectro podem-se observar as bandas em  $3393$  e  $3314 \text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento N-H,  $1620$  e  $1228 \text{ cm}^{-1}$  devido às deformações assimétrica e simétrica H-N-H e uma banda em  $643 \text{ cm}^{-1}$  devido ao modo vibracional  $\omega(\text{NH}_3)$ .<sup>10</sup> O estiramento B-F foi observado em  $1033 \text{ cm}^{-1}$  e a deformação F-B-F em  $522 \text{ cm}^{-1}$ , comprovando a presença do contraíon  $\text{BF}_4^-$ .

Na Figura 2A e 2B são apresentados os espectros do complexo azul  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  e do complexo verde resultante após sua exposição ao ar por algumas horas. Foi possível observar que o complexo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  apresenta os mesmos modos vibracionais apresentados para o complexo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ . Entretanto, após exposição ao ar observa-se o desaparecimento do modo vibracional em  $1162 \text{ cm}^{-1}$  devido à deformação H-N-H e o surgimento de uma banda alargada em torno de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento O-H. A natureza das duas novas bandas observadas em  $1407$  e  $1244 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a combinações de modos de deformação com outras transições que geram bandas nesta região.<sup>11</sup> Neste caso, o complexo verde que resulta

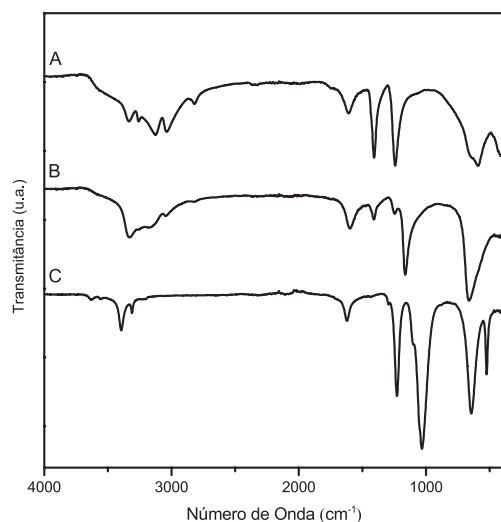


Figura 2. Espectros no infravermelho das frações  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  após sofrer hidrólise (A),  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  após preparado (B) e do complexo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$  (C)

da hidrólise do complexo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  trata-se provavelmente do complexo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ .

O espectro no infravermelho do  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  é apresentado na Figura 1 e os principais modos de vibração são observados na Tabela 2. As atribuições foram efetuadas de acordo com dados publicados.<sup>10</sup> Pode-se observar a presença de água como ligante devido ao estiramento O-H (banda alargada) em  $3370\text{ cm}^{-1}$  e a presença do estiramento Ni-O em  $423\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, três bandas em  $1586$ ,  $1510$  e  $930\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento  $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  foram observadas. O ligante acetilacetona livre apresenta, em  $1625\text{ cm}^{-1}$ , a combinação estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O} + \delta\text{OH})$  devido à combinação dos tautômeros.<sup>12</sup> A diminuição da energia desta banda no ligante coordenado indica o enfraquecimento da ligação  $\text{C}=\text{O}$  quando comparado ao ligante livre.

**Tabela 2.** Valores observados das frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) para o complexo  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Modo vibracional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3370
$\nu(\text{CH})$	3076, 2986 e 2917
$\delta(\text{CH}_3)$	1394 (s)
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{O})$	1586, 1510 e 930
Deformação do anel + $\nu(\text{NiO})$	582
$\nu(\text{NiO})$	423

A técnica de condutometria foi aplicada aos complexos estudados para fornecer informações sobre a natureza dos eletrólitos envolvidos em solução. Soluções  $1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$  dos complexos foram preparadas e as condutâncias eletrolíticas determinadas a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Os valores de condutância molar obtidos são apresentados na Tabela 3 e foram comparados com dados disponíveis na literatura.<sup>13</sup> Os complexos  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{I}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  e  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$  apresentaram condutâncias molares compatíveis com eletrólitos 2:1. A baixa condutância molar determinada para o complexo  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  indica que o complexo existe como espécie neutra em solução.

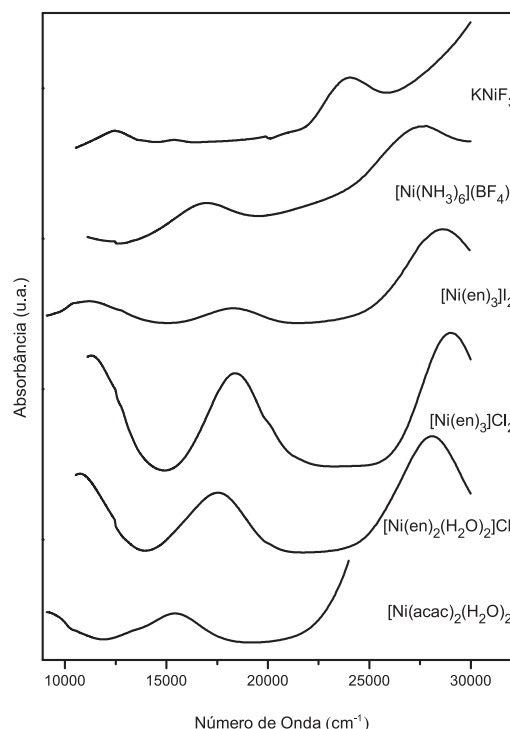
**Tabela 3.** Valores das condutâncias molares determinadas para soluções  $1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  dos complexos de Ni

	$\Lambda_0$ ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	Solvente
$\text{KNiF}_3$	3,4	DMSO
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{I}_2$	272	$\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$	262	$\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	243	$\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$	247	$\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1,6	Acetona

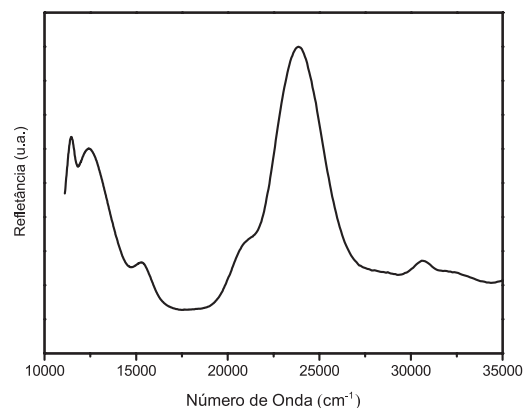
Para o  $\text{KNiF}_3$  em solução de DMSO foi encontrado um valor de condutância molar igual a  $3,4\text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , o que indica que o complexo não existe em solução como íons dissociados, mas provavelmente como *clusters*, que devido ao tamanho têm muito pouca mobilidade. Este resultado é coerente com o observado pelo espectro eletrônico, o qual indica que o complexo mantém em solução de DMSO, ao menos parcialmente, sua estrutura octaédrica.

### Espectro eletrônico

A Figura 3 mostra os espectros eletrônicos, em solução, dos complexos de níquel(II) sintetizados e nas Figuras 4 e 5 estão representados os espectros eletrônicos por refletância dos complexos



**Figura 3.** Espectros eletrônicos para os complexos sintetizados medidos em solução aquosa. O espectro eletrônico do complexo  $\text{KNiF}_3$  foi medido em solução de DMSO e o de  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  em acetona



**Figura 4.** Espectro eletrônico por refletância do  $\text{KNiF}_3$

$\text{KNiF}_3$  e  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ . Na Tabela 4 estão listados os valores observados para as transições eletrônicas bem como suas atribuições. As três transições permitidas por spin de  ${}^3\text{A}_{2g}$  para  ${}^3\text{T}_{2g}$ ,  ${}^3\text{T}_{1g}$  e  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  geralmente se situam dentro dos intervalos  $7000$ - $13000$ ,  $11000$ - $20000$  e  $19000$ - $27000\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.<sup>14</sup> Dessa forma, os valores encontrados para os complexos preparados encontram-se em concordância com os dados detalhados na literatura.

A transição proibida por spin,  ${}^1\text{E}_g \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  também é observada nos espectros eletrônicos dos complexos  $\text{KNiF}_3$  e  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .<sup>14</sup>

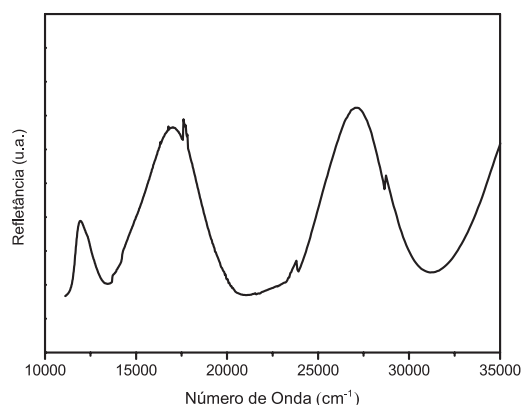
Na Figura 5 é apresentado o espectro eletrônico para o complexo  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  no estado sólido. Não foram observadas mudanças significativas nas posições dos máximos de absorção quando comparados os espectros eletrônicos obtidos em solução aquosa e por refletância ( ${}^3\text{A}_{2g}$  para  ${}^3\text{T}_{2g}$ ,  ${}^3\text{T}_{1g}$  e  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ ,  $11947$ ,  $17035$  e  $27100\text{ cm}^{-1}$ ). Entretanto, as bandas observadas em estado sólido têm um desvio significativo da forma gaussiana, sendo as formas da primeira e segunda transições significativamente inclinadas para mais baixa e mais alta energia, respectivamente. Esta é uma forte indicação de uma

**Tabela 4.** Transições eletrônicas ( $\text{cm}^{-1}$ ) encontradas para os complexos sintetizados

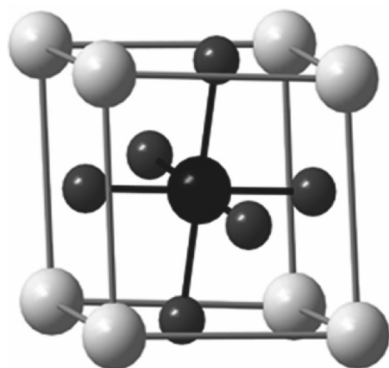
	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$	( $\text{cm}^{-1}$ ) ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$	$\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$	$\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) ${}^3T_{1g} (P) \leftarrow {}^3A_{2g}$
$\text{KNiF}_3^a$	-	15384	12453	24038
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$	-	-	16978	27700
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{I}_2$	11160	-	18315	28571
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$	-	-	18382	29028
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	-	-	17528	28090
$[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^b$	9250	13315	15408	-

<sup>a</sup>espectro medido em DMSO; <sup>b</sup>espectro medido em acetona.

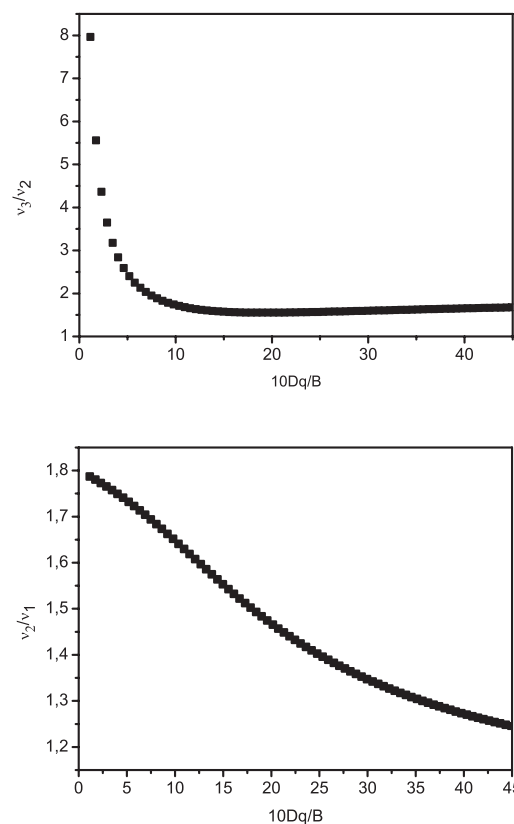
distorção tetragonal no estado sólido com alongamento das ligações no eixo z devido ao desdobramento dos estados  ${}^3T_{2g}$  ( ${}^3E$ ,  ${}^3B_1$ ),  ${}^3T_{1g}$  ( ${}^3A_2$ ,  ${}^3E$ ) e  ${}^3T_{1g}$  (P) ( ${}^3A_2$ ,  ${}^3E$ ).<sup>15</sup>

**Figura 5.** Espectro eletrônico por refletância do  $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 

Os dados obtidos através dos dois espectros eletrônicos para o  $\text{KNiF}_3$ , em solução de DMSO e por refletância do estado sólido, estão coerentes, o que indica que o composto mantém sua estrutura do estado sólido do tipo da perovskita<sup>16</sup> (Figura 6) e mantém principalmente a geometria octaédrica em solução, de outra forma as transições observadas em solução não estariam de acordo com as transições esperadas para um íon  $d^8$  em campo octaédrico. Estes dados corroboram os obtidos por dados de condutância molar.

**Figura 6.** Diagrama Diamond da célula unitária do tipo perovskita, onde nos vértices do cubo estão os átomos de potássio; nas faces do cubo, átomos de flúor e no centro o átomo de níquel, de fórmula mínima  $\text{KNiF}_3$ 

A determinação dos parâmetros de campo cristalino  $10Dq$  e  $B$  foi efetuada com o auxílio do diagrama de Tanabe-Sugano para o íon  $d^8$  em campo octaédrico. Os gráficos de  $\nu_3/\nu_2$  e  $\nu_2/\nu_1$  versus  $Dq/B$  derivados do diagrama são apresentados na Figura 7. No gráfico obtido procurou-se o valor da razão  $Dq/B$  mais próximo do valor da

**Figura 7.** Relações  $\nu_3/\nu_2$  e  $\nu_2/\nu_1$  versus  $10Dq/B$ 

razão  $\nu_3/\nu_2$  ou  $\nu_2/\nu_1$  encontrado na prática. Encontrado esse valor, determinou-se por meio do diagrama de Tanabe-Sugano o valor de  $E_x/B$  ( $\nu_x/B$ ,  $x = 1, 2$  e  $3$ ) correspondente à razão  $Dq/B$ . Encontrado esse valor, aplicou-se a Equação 1 e obteve-se o valor do parâmetro  $B$  fazendo uma média dos valores encontrados para as transições observadas para cada complexo.

$$\frac{E_x}{B_x} = y; \quad B_x = \frac{E_x}{y} \quad (1)$$

( $x = 2$  e  $3$ ;  $y$  = valor da razão  $E_x/B$  encontrada no diagrama de Tanabe-Sugano)

Para se determinar o valor de  $10Dq$ , apenas se utilizou o valor correspondente de  $Dq/B$  encontrado para cada complexo e o parâmetro de Racah médio respectivo.

$$\frac{D_q}{B} = x; \quad 10D_q = 10x\bar{B} \quad (2)$$

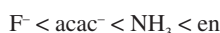
( $x$  = valor correspondente de  $Dq/B$  de cada complexo)

**Tabela 5.** Valores encontrados para os parâmetros do campo cristalino e dados da literatura

	$v_3/v_2$	$v_2/v_1$	$D_q/B$	$\bar{B}$ (cm <sup>-1</sup> )	$v_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$v_3$ (cm <sup>-1</sup> )	10Dq <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	B <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )
KNiF <sub>3</sub>	1,93	-	0,76	969	7364	-	7250 <sup>e17</sup>	955 <sup>17</sup>
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,63	-	1,23	856	10529	-	10750 <sup>14</sup>	881 <sup>14</sup>
[Ni(en) <sub>3</sub> ]I <sub>2</sub>	1,56	-	1,67	720	12024	-	11700 <sup>14</sup>	813 <sup>14</sup>
[Ni(en) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	1,58	-	1,46	804	11738	-	11700 <sup>14</sup>	813 <sup>14</sup>
[Ni(en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	1,60	-	1,38	806	11122	-	11300 <sup>18</sup>	903 <sup>18</sup>
[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	-	1,66	0,95	975	-	27007 <sup>d</sup>	(8700) <sup>15</sup>	961 <sup>15</sup>

<sup>a</sup> valor calculado a partir de  $\bar{B}$ ; <sup>b</sup> valores de referência da literatura; <sup>c</sup> determinado em estado sólido; <sup>d</sup> valor obtido pela leitura de  $v_3/B$  no diagrama de Tanabe Sugano.

Os valores de 10Dq determinados experimentalmente foram consistentes com os valores encontrados na literatura (Tabela 5). As medidas espectroscópicas do parâmetro de desdobramento do campo ligante, 10Dq, permitem ordenar os ligantes segundo a intensidade de campo que estes produzem. Essa ordem dos ligantes é conhecida como série espectroquímica, que é apresentada a seguir, em ordem crescente de desdobramento do campo cristalino, para os complexos de níquel(II) estudados.



A partir da série espectroquímica construída, pode-se observar que o ligante etilenodiamina desdobra mais fortemente o campo ligante, ou seja, aumenta a energia da transição eletrônica para os complexos que o têm como ligante. Por outro lado, o complexo contendo o ligante fluoreto possui a menor energia de transição, resultando no campo mais fraco. Esses resultados estão de acordo com os dados da literatura.<sup>14</sup> É importante ressaltar que apesar de ser conhecido que o complexo [Ni(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] em acetona apresenta uma importante distorção tetragonal, o espectro eletrônico pode ser aproximado para um complexo de simetria O<sub>h</sub>.<sup>15</sup>

O parâmetro de Racah (B) de um íon específico varia de acordo com os ligantes deste íon, com o estado de oxidação e com o número de elétrons nos orbitais d. O valor deste parâmetro é sempre menor no complexo do que o verificado no íon livre, o que indica que as repulsões intereletrônicas são mais fracas quando o íon faz parte de um complexo. O valor deste parâmetro no íon gasoso, que mede a separação dos níveis <sup>3</sup>F e <sup>3</sup>P, é de 1042 cm<sup>-1</sup>.<sup>15</sup> A diminuição do valor de B nos complexos deve-se à expansão da nuvem eletrônica dos orbitais d, causando uma deslocalização dos orbitais moleculares para os ligantes. Um dos principais fatores é o tamanho do íon: quanto maior o íon, maior a separação média dos elétrons d e menor a repulsão intereletrônica.

A redução de B é mais acentuada quanto mais polarizável for o ligante e, portanto, maior o caráter covalente na ligação metal-ligante. No caso dos complexos obtidos, pode-se concluir que a série nefelauxética para os ligantes estudados, em ordem crescente de B, é en < NH<sub>3</sub> < acac<sup>-</sup> < F<sup>-</sup>.

O complexo com o ligante etilenodiamina (en) apresenta maior deslocalização dos elétrons d sobre o ligante, resultando, portanto, em um maior caráter covalente nesse complexo. Também com base nos dados obtidos, encontra-se um caráter mais iônico para o complexo com o ligante fluoreto, já que apresenta um maior valor de B. Outra forma de expressar a tendência representada pela série é dizer que quanto mais mole o ligante (relação moleza/dureza), menor o parâmetro nefelauxético. A série nefelauxética pode ser atribuída à redução da carga formal do íon central, ocasionada pela formação de ligação covalente. O efeito do contraíon foi observado comparando-se os valores de B obtidos para os complexos [Ni(en)<sub>3</sub>]I<sub>2</sub> (B = 720 cm<sup>-1</sup>) e [Ni(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (B = 804 cm<sup>-1</sup>), mostrando que o ânion iodeto tem maior polarizabilidade aumentando o caráter covalente e diminuindo a repulsão eletrônica representada por B.

## PARTE EXPERIMENTAL

A etilenodiamina foi destilada imediatamente antes do uso. KF.2H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, NiCO<sub>3</sub>, hidróxido de amônio concentrado, KBF<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub> 50%, HI (47-50%), EtOH absoluto, acetona, acetilacetona e NaOAc de diversas fontes comerciais foram utilizados sem purificação prévia. As análises no infravermelho foram obtidas para os sólidos puros em um espectrômetro Bruker Alpha-P, módulo ATR na faixa de 375-4000 cm<sup>-1</sup>. As medidas de condutância eletrolítica foram efetuadas utilizando o condutivímetro Digimed Conductivimeter DM31 empregando soluções 1 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em água, acetona ou dimetilsulfóxido (DMSO). Os espectros eletrônicos em solução (água, DMSO ou acetona, em concentração adequada para a visualização das bandas) ou em estado sólido foram medidos com o equipamento Shimadzu, UV Carry 100.

### Preparação do complexo KNiF<sub>3</sub><sup>2</sup>

Em um béquer de 100 mL uma solução de fluoreto de potássio (7,5 g, 80 mmol) em 30 mL de água foi aquecida até ebulição, sob agitação magnética. Sobre esta solução foram adicionadas 5 gotas de ácido nítrico diluído 0,1 mol L<sup>-1</sup> e, em seguida, uma solução de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (4,8 g, 20 mmol) em 20 mL de água. A temperatura da reação foi mantida quase à ebulição por 15 min. Após o término deste período, o precipitado amarelo resultante foi coletado em funil de Büchner e lavado com água gelada e etanol. Após secagem em dessecador por 24 h foram obtidos 3,0 g (19 mmol) de um sólido amarelo. Rendimento 97%.

### Preparação do complexo [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>



Em um béquer de 50 mL, dissolveram-se 3,01 g (12,6 mmol) de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O em 6 mL de água quente e, vagarosamente, adicionaram-se 6 mL de hidróxido de amônio concentrado (0,88 g mL<sup>-1</sup>). Observou-se que a solução passou de verde para azul-esverdeado e, finalmente, para azul escuro com um precipitado violeta de [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>. A solução foi filtrada e o precipitado foi redissolvido na menor quantidade de água gelada (8 mL), evitando assim a hidrólise do complexo pelo excesso de água. A segunda parte do experimento seria a troca do contraíon Cl<sup>-</sup> pelo BF<sub>4</sub><sup>-</sup> através de uma solução de 2,50 g (23,8 mmol) de tetrafluoroborato de amônio em solução diluída de hidróxido de amônio. Como não dispúnhamos em laboratório do reagente NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, outras metodologias foram testadas.



Em um béquer de 50 mL, dissolveram-se 3,01 g (23,8 mmol) g de KBF<sub>4</sub> em 16 mL de solução de hidróxido de amônio 3 mol L<sup>-1</sup>. Observou-se que a dissolução do KBF<sub>4</sub> em NH<sub>4</sub>OH foi difícil e, para evitar a hidrólise do complexo, utilizou-se a solução com parte do tetrafluoroborato de potássio não dissolvido. Após a mistura dessa solução com a solução do cloreto de hexamíniquel(II), observou-se

a hidrólise do complexo pelo excesso de água presente, resultando provavelmente no composto  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ .

#### $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ em $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ utilizando $\text{HBF}_4$

Em um béquer de 50 mL, misturaram-se 3,5 mL de uma solução de  $\text{HBF}_4$  50% a 10 mL de hidróxido de amônio concentrado a fim de obter o  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  (28,1 mmol). Gotejou-se lentamente a solução contendo o  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  na solução do cloreto de hexaminíquel(II) e observou-se a formação de um precipitado de cor malva. O precipitado obtido foi filtrado e seco sob vácuo. O complexo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$  foi obtido com rendimento de 58% (5,45 g) após secagem em dessecador por 24 h.

#### Preparação do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{I}_2$ <sup>3</sup>

Uma quantidade de 1,2 g de  $\text{NiCO}_3$  (10 mmol) foi adicionada lentamente a 5,5 mL de HI (47-50%) em um béquer de 250 mL sob agitação magnética. Após a completa dissolução da primeira mistura, 100 mL de EtOH absoluto foram adicionados, tomando-se cuidado para que o reagente fixado nas paredes fosse lavado cuidadosamente. Essa solução foi agitada magneticamente. Um volume de 4,2 mL de etilenodiamina (3,8 g, 63 mmol) foi adicionado gota a gota e a mistura continuou a ser agitada até a precipitação do complexo estar completa (ausência da cor azul do complexo de EtOH-Ni no sobrenadante). Deixou-se a solução esfriar para levar à completa precipitação. O produto precipitado foi lavado com EtOH, filtrado e seco a 50 °C por 24 h e deixado em dessecador. O sólido violeta forneceu uma massa de 4,3 g (8,8 mmol). Rendimento 88%.

#### Preparação do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ <sup>4</sup>

O complexo  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$  foi preparado pela adição de 5,2 mL de etilenodiamina (4,65 g, 77,3 mmol), previamente destilada, sobre uma solução aquosa de 4,02 g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (16,9 mmol) em 10 mL de água, em um béquer de 50 mL. O volume da solução foi reduzido à terça parte, quando então 2 gotas de etilenodiamina foram adicionadas e a solução foi resfriada em banho de gelo. Os cristais roxos formados foram coletados em funil de Büchner, lavados com etanol e secos à temperatura ambiente. O sólido roxo forneceu 4,9 g (16,6 mmol). Rendimento 93%.

#### Preparação do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ <sup>6</sup>

Em um béquer de 50 mL, foram dissolvidos  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,0 g, 4,2 mmol) e  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$  (2,4 g, 7,7 mmol) em uma mistura de 9,5 mL de metanol e 0,50 mL de água, formando uma solução de cor azul intenso. Essa solução foi mantida sob aquecimento brando e agitação por 5 min até haver dissolução completa dos sais. Após filtração, com 1 mL do filtrado e 1 mL de acetona, foram preparados separadamente cristais do complexo para serem adicionados no sistema, a fim de facilitar a precipitação do complexo. Ao resto do sistema, sob agitação, foram adicionados vagarosamente 20 mL de acetona, os cristais formados anteriormente e deixou-se sob agitação por mais 10 min para completa precipitação do complexo. Transcorrido esse tempo, a suspensão foi filtrada e o sólido azul lavado com duas frações de acetona e seco em estufa a 100 °C por 1 h. Obteve-se a massa de 0,83 g (2,9 mmol, 25%).

#### Preparação do complexo $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ <sup>5</sup>

Uma solução de acetilacetona (2,52 g, 25,2 mmol) em 5 mL de metanol foi adicionada, sob agitação a uma solução de 3,01 g (12,6

mmol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 15 mL de água, em um béquer de 50 mL. Sobre esta mistura foram adicionadas 6 mL de uma solução 3,3 mol  $\text{L}^{-1}$  de NaOAc em água. A mistura foi aquecida por 10 min a 70-80 °C, resfriada a temperatura ambiente e guardada em refrigerador por 48 h. O precipitado verde-azulado foi coletado em um funil de Büchner, lavado com água e seco em dessecador. Foram obtidos 1,35 g (4,61 mmol) de um sólido amarelo. Rendimento 37%.

## CONCLUSÕES

A síntese e caracterização de um conjunto de complexos de Ni(II) foi executada com sucesso pelos estudantes da disciplina de Síntese Inorgânica. Através de procedimentos experimentais foram obtidos dados espectroscópicos que propiciaram a caracterização desses complexos, bem como a obtenção dos parâmetros do campo cristalino (10Dq e B). Esses parâmetros possibilitaram a determinação da série espectroquímica ( $\text{F}^- < \text{acac}^- < \text{NH}_3 < \text{en}$ ) e nefelaxética ( $\text{en} < \text{NH}_3 < \text{acac}^- < \text{F}^-$ ).

Através deste trabalho os estudantes tiveram a oportunidade de aprimorar suas técnicas de laboratório, bem como propor alternativas para a síntese dos complexos em questão. Além disso, os alunos puderam aprofundar seus conhecimentos sobre a teoria do campo cristalino e entender, na prática, como os resultados apresentados na literatura são determinados experimentalmente.

## REFERÊNCIAS

- Gushikem, Y.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 153; Sutton, D.; *Espectros Eletrônicos de los Complejos de los Metales de Transición*, Reverté S.A.: Barcelona, 1975; Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed., HarperCollins: New York, 1993; Douglas, B. E.; McDaniel, D. H.; Alexander, J. J.; *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley: New York, 1997.
- Adams, D. M.; Raynor, J. B.; *Química Inorgánica Práctica Avanzada*, Reverté S.A.: Barcelona, 1966.
- Pearson, K. H.; Howell Jr., W. R.; Reinbold, P. E.; Kirschner, S. In *Inorganic Syntheses XIV*; Wold, A.; Ruff, J. K., eds.; McGraw-Hill: New York, 1973, p. 57-62.
- State, H. M. In *Inorg. Synth. VI*; Rochow, E. G. ed.; McGraw-Hill: New York, 1960, p. 200-201.
- Charles, R. G.; Pawlikowski, A. M. A.; *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 440.
- State, H. M. Em ref. 4, p. 198-199.
- Woollins, J. D.; *Inorganic Experiments*, VCH: Alemanha, 1994, p. 5-56.
- Balkanski, M.; Moch, P.; Teng, M. K.; *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1621.
- Bennett, A. M. A.; Foulds, G. A.; Thornton, D. A.; Watkins, G. M.; *Spectrochim. Acta, Part A* **1990**, *46*, 13.
- Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., Wiley Interscience: New York, 1997.
- Soptrajanov, B.; Petrusevski, V. M.; *J. Mol. Struct.* **1997**, *408/409*, 283.
- Tayyari, S. F.; Milani-nejad, F.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2000**, *56*, 2679.
- Angelici, R. J.; *Técnica y Síntesis en Química Inorgánica*, Reverté S.A.: Barcelona, 1979.
- Lever, A. B. P.; *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier: Amsterdam, 1984.
- Kudrat-E-Zahan, M.; Nishida, Y.; Sakiyama, H.; *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 168.
- Okazaki, A.; Suemune, Y.; Fuchikami, T.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **1959**, *14*, 1823.
- Knox, K.; Shulman, R. G.; Sugano, S.; *Phys. Rev.* **1963**, *130*, 512.
- Roe, S. P.; Hill, J. O.; Magee, R. J.; *Monatsh. Chem.* **1991**, *122*, 467.