

unesp  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Química de Araraquara - SP

ALINE REIS DA SILVA

**UTILIZAÇÃO DE COMPLEXOS CIANOFERRATOS PARA O
ENSINO DE CONCEITOS DE LIGAÇÃO QUÍMICA EM
COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO**

ARARAQUARA – S.P.
2022

ALINE REIS DA SILVA

**UTILIZAÇÃO DE COMPLEXOS CIANOFERRATOS PARA O
ENSINO DE CONCEITOS DE LIGAÇÃO QUÍMICA EM
COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao Conselho de Curso de Química, do Instituto de Química – Unesp/Araraquara, como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Clayston Melo Pereira

ARARAQUARA – S.P.
2022

S586u	<p>Silva, Aline Reis da</p> <p>Utilização de complexos de cianoferrato para o ensino de conceitos de ligação química em compostos de coordenação / Aline Reis da Silva. -- Araraquara, 2022</p> <p>36 f. : il., fotos</p> <p>Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura - Química) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara</p> <p>Orientador: José Clayston Melo Pereira</p> <p>1. Material didático. 2. Compostos de coordenação. 3. Complexos (Química). 4. Ligações químicas. 5. Espectro infravermelho. I. Título.</p>
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ALINE REIS DA SILVA

UTILIZAÇÃO DE COMPLEXOS CIANOFERRATOS PARA O ENSINO DE CONCEITOS DE LIGAÇÃO QUÍMICA EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao Conselho de Curso de Química, do Instituto de Química – Unesp/Araraquara, como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química.

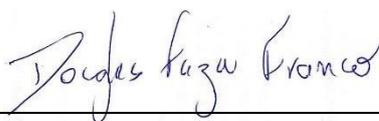
Orientador: Prof. Dr. José Clayston Melo Pereira

Data da defesa/entrega: 15/12/2022

MEMBROS COMPONENTES DA BANCA EXAMINADORA:



Presidente e Orientador: Prof. Dr. José Clayston Melo Pereira
Instituto de Química- Unesp Araraquara



Membro Titular: Prof. Dr. Douglas Faza Franco
Instituto de Química- Unesp Araraquara



Membro Titular: Profa. Dra. Fabiola Mnhas Verbi Pereira
Instituto de Química- Unesp Araraquara

Local: Universidade Estadual Paulista
Instituto de Química
UNESP – Campus de Araraquara

AGRADECIMENTOS

Nesse momento começo a pensar em quem me acompanhou e me apoiou em toda essa trajetória durante esses anos na universidade, pessoas que terei eterna gratidão.

Com isso primeiramente agradeço a Deus por sempre me abençoar e ser o meu porto seguro, dando um propósito na minha vida, e ser a quem eu sempre recorro em momentos de dificuldades.

Agradeço a pessoa mais especial e importante da minha vida, minha mãe Silvana, que sempre me apoiou, esteve presente em cada conquista que eu tive do começo ao fim da minha trajetória, me ajudou quando eu precisei, esteve presente e se sacrificou para poder me proporcionar esse momento de poder estudar e me formar em uma universidade, não me deixou desistir em momentos difíceis. Esse trabalho é especialmente para você, obrigado mãe.

Agradeço a meu namorado Wyl, que desde que nos conhecemos me apoiou, me ajudou e sempre me incentivou a continuar e trilhar meu caminho durante minha graduação, não me deixou desistir, esteve comigo nos momentos difíceis e também nas minhas conquistas e me fez querer ir até o fim. Obrigado, amor.

Agradeço a uma amiga muito especial Naiara, que me ajudou durante o processo do meu TCC, todas as crises e surtos e inseguranças, me apoio, me acalmou, me incentivou a não desistir e me ajudou de uma forma que se não fosse ela provavelmente eu não conseguiria estar finalizando essa etapa na minha graduação. Obrigado Na.

Agradeço também a uma pessoa em especial, uma amiga que a universidade me deu e que levarei para sempre comigo, Rhayssa (Mia), que sempre me ajudou a estudar, ajudou com provas e matérias que eu não entendia, ajudou com todo o processo da universidade que para mim era um mundo totalmente novo e estranho, me ajudou a não desistir da faculdade para finalmente conseguir chegar no tão sonhado final. Obrigado, Mia.

Fica minha eterna gratidão a essas três pessoas, sem elas me ajudando talvez não estaria aqui nesse momento fazendo esses agradecimentos. Fica minha gratidão também ao meu orientador, José Clayston, que teve paciência comigo e me mostrou o universo da pesquisa em laboratório que fez eu me apaixonasse ainda mais pela química.

Agradeço também aos professores que tive durante esse percurso, que me ensinaram muito além de matérias, e também a universidade UNESP, que através dela eu consegui trilhar esse caminho dentro da universidade em um curso tão conceituado como o de Química.

RESUMO

Pesquisas relacionadas ao material didático de química vêm crescendo em áreas da química inorgânica, em temas como isomeria, ácido e base, substâncias e soluções, entre outros. Mas ainda assim, pouco se observa a respeito do conteúdo de compostos de coordenação presente nesses materiais didáticos. O presente trabalho tem como objetivo elaborar materiais didáticos para ensinar estudantes uma forma mais fácil sobre a ligação química em compostos de coordenação, utilizando um composto mais barato e com o protocolo de síntese sendo adaptado para uma aula experimental. Foram elaborados dois materiais, um em formato de roteiro para ser utilizado pelos estudantes para realizarem o experimento e o segundo para o técnico de laboratório, contendo detalhes sobre a aula experimental; ambos levam em consideração uma proposta de síntese simplificada do complexo aminpentacianoferrato de sódio e a utilização da série de cianoferratos e seus espectros vibracionais na região do infravermelho. Esse trabalho poderá ser útil para o melhor entendimento das ligações entre metal e ligante e a influência dos ligantes na estrutura eletrônica do composto.

Palavras-chave: Material didático. Composto de coordenação. Aminpentacianoferrato. Cianoferratos. Infravermelho.

ABSTRACT

Research in chemistry teaching materials has been increasing in inorganic chemistry on topics such as isomery, acid and base, substances, and solutions, among others. However, still, little is observed about the content of coordination compounds in these teaching materials. The present work aims to elaborate didactic materials to teach students a more accessible way about chemical bonding in coordination compounds, using a cheaper compound and with the synthesis protocol being adapted for an experimental class. Two materials were elaborated, one in the form of a script to be used by the students to perform the experiment and the second for the lab technician, containing details about the experimental class. Both consider a proposal for a simplified synthesis of the sodium aminopentacyanoferrate complex using the cyanoferrate series and its vibrational spectra in the infrared region. This work may be helpful for a better understanding of metal-ligand bonds and the influence of ligands on the electronic structure of the compound.

Keywords: Course material. Coordination Compound. Aminopentacyanoferrate. Cyanoferrates. Infrared.

LISTA DE IMAGENS

Figura 1	Etapa do experimento com a adição de nitroprussiato de sódio e 4 mL de hidróxido de amônio, antes do processo de aquecimento e agitador magnético.	23
Figura 2	Etapa após a adição do hidróxido de amônio três vezes à solução.	24
Figura 3	Etapa após a adição de 10 mL de álcool etílico.	24
Figura 4	Solução pronta para a filtração após a adição do álcool etílico.	24
Figura 5	Solução pronta após a filtração.	25
Figura 6	Orbital d do Fe(II) que doa densidade eletrônica por meio de retrodoação.	26
Figura 7	Espectros vibracionais na região do infravermelho, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]. 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)].3\text{H}_2\text{O}$	26

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO	10
2 INTRODUÇÃO	13
3 MATERIAIS DIDÁTICOS	15
4 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	16
4.1 Contextualização histórica	17
4.2 Ligação química em compostos de coordenação	18
4.2.1 A teoria da ligação de valência (TLV)	18
4.2.2 A teoria do campo cristalino (TCC)	18
4.2.3 A teoria do campo ligante (TCL)	19
4.2.4 A teoria dos orbitais moleculares (TOM)	19
4.3 Complexo Cianoferrato	19
5 METODOLOGIA	21
5.1. Preparação do material didático	21
5.2. Síntese simplificada do complexo aminpentacianoferrato de sódio	21
5.3. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho	21
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
6.1 Síntese simplificada do aminpentacianoferrato, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$	23
6.2 Espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos cianoferratos e discussão sobre interação do tipo retrodoação	25
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	28
REFERÊNCIAS	29
ANEXOS	30
ANEXO A – MATERIAL PARA OS ALUNOS	31
ANEXO B – MATERIAL PARA USO DO TÉCNICO DE LABORATÓRIO	34

1 APRESENTAÇÃO

Minha trajetória até o ingresso na universidade se inicia com um marco da minha vida em que tudo se encaminhou para minha entrada no Instituto de Química da UNESP Araraquara. Quando eu tinha em torno de 8 anos meus pais se separaram, devido a minha imaturidade pela pouca idade não consegui entender muito bem o que estava acontecendo, pois meu pai tinha ido embora de casa e minha mãe, que não trabalhava a muitos anos por meu pai não autorizar, se viu em uma situação em que estava prestes a ter que se virar sem ajuda para cuidar de uma criança, trabalhar e sustentar nossa casa. Minha mãe, sempre guerreira, saiu para a rua em busca de algo que pudesse ajudar a melhorar nossas vidas, sem emprego anterior e estudos, ela se viu em uma situação na qual buscou qualquer emprego que teria um retorno financeiro para nós, com isso ela começou a trabalhar de doméstica, no começo eu ainda não entendia muito bem todas essas mudanças, mas percebi que o retorno do meu pai não iria acontecer e comecei a entender o quanto minha mãe estava disposta a se sacrificar por nós.

Para tentar suprir o abandono por parte do meu pai, minha mãe tentava ficar o mais próximo possível de mim, mesmo com o pouco tempo que ela tinha entre uma faxina e outra. Contudo, como sempre gostamos de assistir muita televisão, acabamos criando o hábito de assistir muitos filmes e séries juntas e a série que mais assistíamos era a chamada *CSI: Crime Scene Investigation*, traduzida para o português como Investigação Criminal, a qual tratava de uma equipe de policiais forenses que investigavam crimes com o olhar apenas da perícia criminal, mostrando todo o papel que a perícia tinha na investigação de um crime. Nesse seriado havia um personagem chamado Greg que era um perito criminal formado em Química na universidade de Stanford. Quando assistíamos essa série e eu via a atuação de Greg no laboratório fazendo aquelas pesquisas e descobertas eu me vi naquelas cenas e falei para minha mãe que era exatamente aquela carreira que eu gostaria de exercer, uma perita criminal formada em Química para atuar nos laboratórios da polícia científica. Minha mãe, com o sorriso no rosto e sempre almejando algo melhor para mim, me olhou e logo percebeu que aquilo seria o que nós duas buscaríamos para meu futuro para que eu tivesse uma vida melhor do que ela teve, e para ela o ingresso na universidade significaria esse futuro melhor.

Essas palavras da minha mãe soam em meu ouvido até hoje, e a partir daquele momento eu havia decidido o que eu iria fazer da minha vida. Por volta da 7ª série, eu tive uma conversa com meu professor de português, Marcos, o qual através de conversas me ajudou bastante sobre o que eu gostaria de fazer, logo na aula seguinte ele me trouxe umas 10 folhas com todos os cargos e exigências que peritos criminais precisavam ter para exercer a profissão. Um desses

peritos ficava somente em laboratórios, ali percebi que estava no caminho certo para me transformar no Greg da vida real.

Logo no primeiro ano do ensino médio já me deparei com as primeiras complicações de um ensino defasado, eu não tinha aulas de físicas, uma das matérias chave das exatas, e eu não sabia o que fazer para me tornar uma perita, muito menos prestar vestibular, assunto que a escola não abordava com muita frequência. Perdida nesse caminho surgiu uma luz, a minha irmã, advogada formada e por experiência já sabia os caminhos que eu teria que seguir e me sugeriu ir à polícia científica da minha cidade conversar com um perito para que ele me esclarecesse como funcionava a profissão. No dia seguinte, seguindo seu conselho, eu fui até o departamento da polícia científica falar com um perito criminal, chegando lá um senhor engenheiro civil me atendeu e começou a me explicar o como era essa profissão e o que eu precisava fazer para exercê-la. Após essa conversa, meu caminho começou a ter um rumo, eu sabia que precisava realmente cursar Química, um dos problemas estava resolvido, já sabia o que precisava, mas a escola não me deu o suporte para saber como fazer isso.

No final do meu segundo ano de ensino médio, uns alunos dos cursos de graduação da Unesp de Araraquara foram em minha escola apresentar o cursinho pré-vestibular gratuito que eles ofereciam aos alunos interessados em ingressar na universidade pública, o que me fez enxergar o caminho que eu precisava seguir. No ano seguinte, me inscrevi no cursinho chamado CUCA, cursinho dado por alunos da graduação da Unesp e comecei a cursá-lo no período noturno, pois ainda estava no meu último ano de ensino médio. Ao me deparar com a vastidão de matérias que havia no cursinho, ficou ainda mais claro o quão defasado foi meu ensino médio, pois havia matérias que eu nem sequer havia ouvido falar durante meus anos de ensino. Essa falta de conteúdo, me fez perceber que eu estava bem atrasada no meu aprendizado, o que resultou na minha primeira reprovação no vestibular, prestei para o curso de Química bacharel, que seria exatamente o que eu precisava para ficar em laboratório. Após algumas reprovações no vestibular, percebi que precisava buscar alguma forma de melhorar meu aprendizado e fui atrás de um cursinho particular. Mesmo no cursinho particular eu não consegui êxito em entrar na universidade e minha mãe não conseguiria pagar mais um ano. No ano seguinte, após quase entrar na universidade, eu comecei a trabalhar para juntar dinheiro e pagar mais um ano de cursinho, e no meio do cursinho um professor me sugeriu prestar o noturno, que, além de ser mais fácil de ingressar, eu teria todo o tempo integral para focar em fazer pesquisas de laboratório. Mudei a opção e prestei o vestibular noturno, estudei de verdade e consegui passar na tão falada e sonhada universidade de Química de Araraquara, que trazia sua fama de melhor universidade de Química do estado de São Paulo.

No meu primeiro ano de universidade eu me deparei com uma reestruturação de grade curricular para que o curso de licenciatura focasse mesmo na formação de professor, isso fez com que eu me apavorasse com o tanto de matérias pedagógicas que teríamos desde o 1º semestre do curso. Como sempre que eu me proponho a fazer algo eu tento levar até o final, tentei absorver tudo o que eu podia, pois eu nunca quis ser professora justamente por saber o quanto é extremamente complexa essa profissão, que além de um saber enorme que o docente tem que ter, também havia a parte da vontade de lecionar, vontade que eu nunca tive.

Tive muitas complicações durante a minha graduação e também muitos momentos bons, ainda mais dentro do laboratório. No meu 2º ano de faculdade eu tive a matéria de Química Analítica I e eu me apaixonei ainda mais pela química no laboratório, pois era minha primeira prática de verdade da graduação em que era feita praticamente no laboratório, todos aqueles experimentos que fazíamos me deixava cada vez mais com vontade de ficar somente nos laboratórios. No meu 2º ano eu consegui uma bolsa de ajuda socioeconômica em que eu tinha que fazer alguma atividade acadêmica durante a regência de um ano da bolsa, nisso eu decidi procurar algum professor que tinha projetos de iniciação científica para que pudesse, enfim, conseguir me dedicar nos laboratórios. Com isso, eu encontrei o Prof. Dr. José Clayston, o qual fazia muitos projetos na área científica. Comecei a trabalhar em um projeto de síntese e caracterização de complexos no combate de células cancerígenas, durante esse projeto notei a dificuldade de aprendizado sobre os compostos de coordenação visto que eu precisava entender para conseguir sintetizar aquele complexo. Com a pandemia distanciando ainda mais minha trajetória em laboratórios, segui para meu último ano de graduação. Entro nesse ano tendo pela frente o meu projeto de conclusão de curso, tendo como norte o ensino de química ou ensino de ciências, porém, como essa área não será de meu futuro interesse, busquei novamente o Prof. Dr. José Clayston para que pudéssemos iniciar nossa pesquisa com algum complexo que ajudaria de alguma forma o ensino de química. Lembrando da minha dificuldade de aprendizado de ligação química em compostos de coordenação, busquei um jeito de ligar a minha pesquisa de conclusão de curso com essa dificuldade, a fim de tentar ajudar os alunos que tenham essa mesma dificuldade de uma maneira um pouco mais fácil para o entendimento deles através da síntese de cianoferratos.

2 INTRODUÇÃO

Bandeira (2009) define o material didático amplamente como sendo produtos pedagógicos utilizados na educação e, de forma específica, como um material instrucional que é elaborado com finalidade didática.

Wander Soares (2002) defende a ideia de que o livro didático teve sua missão e função ampliadas com o decorrer do tempo, extrapolando sua função original, pois deveria ser utilizado exclusivamente na escola para complementar os livros clássicos. Sobre a função atual do material didático, ele afirma que:

Hoje, o livro didático ampliou sua função precípua. Além de transferir os conhecimentos orais à linguagem escrita, tornou-se um instrumento pedagógico que possibilita o processo de intelectualização e contribui para a formação social e política do indivíduo. O livro instrui, informa, diverte, mas, acima de tudo, prepara a liberdade. (SOARES, 2002)

A definição de material didático, de acordo com o historiador francês Chartier (2002), está diretamente vinculada ao tipo de suporte que ele irá materializar ao conteúdo. O autor ainda defende que o texto não existe fora dos suportes materiais que permitem sua leitura ou visão e nem fora da oportunidade na qual poderá ser lido, ou possibilitar sua audição.

De acordo com Bandeira (2009), ao ser concebido com uma finalidade educativa, o material didático implica na escolha de um suporte, podendo ser impresso ou audiovisual, dependendo da época.

O professor Pfromm Netto (2001), em seu livro sobre as mídias educativas, apontou as transformações dos meios e apontou a importância do emprego dos recursos tecnológicos na educação. Netto afirma:

Tanto nas áreas de materiais impressos como nas da televisão, rádio e informática educativa, ocorreu um refinamento inegável nos procedimentos de produção de materiais para fins de ensino, que gerou nova linguagem, novos esquemas de trabalho, novas concepções, novas técnicas e novos instrumentos de avaliação. (PFROMM NETTO, 2001, p. 38)

Os apontamentos de Pfromm Netto (2001) confirmam que o cenário educacional contemporâneo demonstra interesse pelas novas tecnologias, como a internet e audiolivros, o que implica em constantes mudanças e inovações na produção do material didático.

O material didático com inovações tecnológicas pode ser ainda mais importante para o ensino de ciências exatas, visto que uma parte considerável do conteúdo das exatas pode ser bastante abstrata.

O presente trabalho tem como objetivo realizar a construção e elaboração de materiais didáticos para ensinar para estudantes de uma forma mais fácil sobre a ligação química em compostos de coordenação, utilizando um composto mais barato e uma adaptação do protocolo de síntese para uma aula experimental de química inorgânica. Foram elaborados dois materiais, um para os estudantes e um como documentação de laboratório.

3 MATERIAIS DIDÁTICOS

Bandeira (2009) divide o material didático baseado no tipo de suporte e na mídia escolhida para a produção desse material, sendo três categorias: impresso, audiovisual e novas mídias que utilizam tecnologias, como computadores. A autora ainda divide o material impresso em coleções ou conjuntos, variando de acordo com as modalidades e etapa da educação, formal e informal, do tipo de público e sua finalidade.

A utilização e a combinação de diferentes meios e tecnologias de informação e comunicação (TIC) para o desenvolvimento de processos educacionais permitem, além de ampliar a oferta de produtos didático-pedagógico de acordo com etapas e modelos educativos formal e informal, diferenciar o público-alvo, atender necessidades especiais e desenvolver produtos customizados (individualizados) para as diversas demandas.

De acordo com o Ministério da Educação (MEC) (2007a; 2007b), a concepção do material didático deve ser realizada em consonância com o projeto político-pedagógico de cada curso, sendo adequado ao público-alvo e às tecnologias de informação e comunicação. Em relação à utilização de materiais audiovisuais, o MEC (2007b, p. 7) afirma que:

O material didático audiovisual (vídeo, videoaula, videoconferência, teleconferência, entre outros) é uma mídia fundamental para auxiliar o processo ensino-aprendizagem. Ele possibilita explorar imagem e som, estimulando o aluno a vivenciar relações, processos, conceitos e princípios. Esse recurso pode ser utilizado para ilustrar os conteúdos trabalhados, permitindo ao aluno visualizar situações, experiências e representações de realidades não-observáveis. Ele auxilia no estabelecimento de relações com a cultura e a realidade do aluno e é um excelente recurso para fazer a síntese de conteúdos.

Porém, mesmo com o avanço das tecnologias de informação e comunicação, grande parte do material didático é produzido em mídia impressa. Bandeira (2009) reflete sobre algumas hipóteses causadoras desse efeito, sendo elas: a aceitação do material impresso por alunos, professores e especialistas, já que o material é conhecido tradicionalmente; o fácil manuseio, pois o material pode ser consultado fora da sala de aula e pode ser utilizado em todas as etapas e modalidades de educação; e o material não precisa de equipamentos ou recursos específicos para ser utilizado.

4 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Mesmo sendo muito utilizados nas eras antigas, os compostos de coordenação só começaram a ser realmente estudados pelos cientistas no início do século XIX. Diversos cientistas contribuíram na síntese e estudo de compostos de coordenação, o que levou a discussões sobre as teorias existentes na época. O início da química de coordenação se deu principalmente aos estudos do cientista Alfred Werner, que introduziu os primeiros conceitos de coordenação de compostos orgânicos em 1893 (TOMA, 2016).

Um composto de coordenação pode ser definido como o resultado da interação entre duas espécies químicas: um átomo ou íon central aceptor de elétrons ao qual outras espécies, denominadas ligantes, interagem através de átomos doadores de elétrons (FARIAS, 2009).

Dall'Oglio e Hoehne (2013) definem compostos de coordenação como um átomo central, rodeado de moléculas neutras ou íons que possuem como propriedade doar elétrons ao átomo central. O átomo é um metal ao centro, que constitui um composto de coordenação. As autoras ainda mencionam que esses compostos podem ser encontrados em diversos processos, como a respiração, na qual o maior responsável pela troca de gás carbônico pelo oxigênio no organismo é a hemoglobina, o qual contém o grupo porfirina, complexo que possui ferro (II) como elemento central, e a fotossíntese, que acontece por meio da clorofila, que possui como elemento central o magnésio.

No contexto de química de coordenação em que o átomo ou íon central é um metal, a nomenclatura “complexo” é empregada quando a espécie formada é iônica, como o cátion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (ATKINS, 2010). Já o termo “composto de coordenação” é utilizado quando a espécie formada é neutra ou iônica, com pelo menos um dos íons, sendo um complexo como ocorre nas espécies $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2]$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. No entanto, na grande maioria dos casos os termos “complexos” e “compostos de coordenação” são utilizados como sinônimos. (FARIAS, 2009)

Quando um ligante apresenta mais de um átomo doador na sua estrutura ele é chamado de poli- ou multidentado. O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é um exemplo, tendo possibilidade de coordenação pelos átomos de oxigênio dos grupos carboxila e dos átomos de nitrogênio dos grupos amina (TOMA, 2016). Ligantes multidentados que formam um ou mais anéis ao se ligar ao metal são chamados de agentes quelantes, e o composto resultante é conhecido como quelato (FARIAS, 2009).

A ligação entre os ligantes e a espécie central é uma ligação covalente coordenada, na qual os elétrons da ligação provém de um único átomo. O número de coordenação de um complexo é

a quantidade de ligações coordenadas que o átomo central faz com os ligantes ao seu redor. Os números de coordenação mais comuns para metais são quatro e seis (FARIAS, 2009). No entanto, é possível observar números de coordenação superiores, como no caso de metais do bloco f, que possuem raio iônico e atômico maiores que os metais dos outros blocos, e conseguem acomodar até doze ligações coordenadas (BÜNZLI, 2014).

4.1 Contextualização histórica

No contexto histórico-científico da última década do século XIX, na qual Werner concebeu sua teoria, Jean Baptiste Biot (1774–1862) e Louis Pasteur (1822–1895) desenvolveram vários estudos no campo da polarimetria e observaram o desvio óptico da luz plano-polarizada de vários compostos conhecidos na época, como o ácido tartárico e seus sais. Embora estes dois grandes pesquisadores tenham sido exímios investigadores científicos da polarimetria, eles não conseguiram explicar, do ponto de vista estrutural e molecular, o fato de alguns compostos serem opticamente ativos. Isto aconteceu anos mais tarde, quando em 1874 Jacobus Henricus van't Hoff (1852–1911) e Joseph-Achille Le Bel (1847–1930) propuseram concomitantemente, mas em trabalhos independentes, a hipótese do átomo de carbono tetraédrico assimétrico (ligado a quatro substituintes diferentes) para explicar estas constatações experimentais (SANTOS *et al.*, 2014).

Segundo Santos *et al.* (2014), estes estudos marcaram o advento da estereoquímica e mostraram que mesmo moléculas com a mesma conectividade poderiam originar compostos diferentes mediante mudanças no arranjo espacial de seus átomos e, ou, de seus grupos atômicos.

Werner explorou muito esta nova forma de ver as moléculas, demonstrando grande habilidade de imaginá-las tridimensionalmente. Ele também contribuiu com avanços para a própria estereoquímica, uma vez que mostrou que não somente o átomo de carbono tetraédrico assimétrico poderia originar estereoisômeros, mas também outros átomos como os próprios metais de transição que utilizava para sintetizar os seus compostos (SANTOS *et al.*, 2014).

Destaca-se a complexidade do conceito de compostos de coordenação e a relevância da definição apropriada deles para a aprendizagem satisfatória da ligação química em compostos de coordenação, sendo destacados quais os principais conceitos dessa área.

4.2 Ligação química em compostos de coordenação

As ligações nos compostos de coordenação estão pautadas em quatro teorias: a teoria da ligação de valência (TLV), teoria do campo cristalino (TCC), teoria do campo ligante (TCL) e a teoria dos orbitais moleculares (TOM). Essas teorias são o embasamento das ligações em compostos de coordenação. Com elas, explica-se toda a ligação química envolvida neles.

De modo geral os compostos de coordenação tratam dos estudos dos metais de transição da tabela periódica, que em solução são íons metálicos coordenados por água ou outros ligantes.

4.2.1 A teoria da ligação de valência (TLV)

De acordo com Ayala (s.d.a), a TLV é baseada em duas suposições: de que os níveis eletrônicos de energia de um átomo (orbitais atômicos) são usados quando o átomo forma uma ligação com outros átomos e que um par de elétrons ligados ocupa um orbital em cada um dos átomos, simultaneamente.

A TLV tem como objetivo permitir o cálculo número dos ângulos e dos comprimentos de ligação. Essas ligações são formadas quando os orbitais dos átomos se superpõem e para que essas superposições ocorram existem dois elétrons de spin contrários, fazendo com que essas superposições ocorram na medida que os núcleos se aproximam.

4.2.2 A teoria do campo cristalino (TCC)

A TCC tem como objetivo descrever a estrutura eletrônica dos compostos de íons de metais de transição, como as energias das funções de onda e conseqüentemente dos orbitais dos íons de metais de transição que é afetada pela vizinhança química dos metais.

De acordo com Ayala (2022), essa teoria postula que “a única interação que existe entre o íon central e os ligantes é de natureza eletrostática, na qual os ligantes são considerados cargas ou dipolos pontuais”. Nesse modelo, a interação eletrostática entre metal e ligante quebra a degenerescência dos cinco orbitais d, que existem no íon metálico isolado; ou seja, os orbitais d passam a ter diferença de energia. Por exemplo, nos complexos do tipo octaedro, a quebra da degenerescência leva a divisão dos orbitais d em dois grupos de energia, a saber: os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} com menor energia e o grupo $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} com maior energia e menos estável. Esta distribuição dos orbitais nos grupos supracitados é fortemente influenciada pelos ligantes. Além disso, a distribuição dos elétrons nos orbitais também é fortemente influenciada por esta quebra a degenerescência dos orbitais d.

4.2.3 A teoria do campo ligante (TCL)

A TCL foi elaborada por Van Vleck, que fez uma ampliação da abordagem eletrostática (TCC), que leva em consideração certas interações entre os orbitais do metal e os ligantes. De acordo com Toma (2013), na TCC os ligantes eram tratados como cargas pontuais originalmente, uma aproximação que foi sendo aperfeiçoada aos poucos para incorporar as características eletrônicas dos ligantes.

Há três tipos de interações possíveis: interação de orbitais do tipo σ ; interações do tipo π ou $d\pi-p\pi$, estas devidas à superposição π de orbitais cheios do metal com orbitais p vazios do ligante também denominadas ligações de retrodoação.

4.2.4 A teoria dos orbitais moleculares (TOM)

Essa teoria foi introduzida por Robert Mulliken em 1935. A TOM constitui uma alternativa para uma visão de ligação. Essa teoria considera que os orbitais atômicos do nível de valência deixam de existir quando a molécula é formada, havendo a substituição por um novo conjunto de níveis energéticos que correspondem a novas distribuições da nuvem eletrônica. São esses novos níveis energéticos que constituem uma propriedade da molécula como um todo denominados orbitais moleculares (AYALA, J. D. 2022).

Na TOM, as ligações são consideradas essencialmente covalentes. Os ligantes fornecem elétrons que ocupam os orbitais σ e π ligantes, antiligantes e às vezes não-ligantes do complexo.

4.3 Complexos Cianoferratos

Os cianoferratos são apresentados com base em estudos de natureza teórica e experimental, de correlações de estrutura e reatividade. Segundo Toma (1979), a química dos cianoferratos transcende em suas origens à época de Werner, quando então as ideias de valência fixa e dirigida que dominavam a teoria estrutural orgânica, começavam a dar lugar ao modelo amplo de coordenação.

Na química dos cianoferratos, a série mais importante é formada pelos complexos de pentacianoferrato(II), representados genericamente por $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^n$, onde L abrange os mais variados tipos de ligantes (TOMA, 1979).

Para os complexos de peritacianoferrato(II), a quase totalidade das informações conhecidas sobre os espectros vibracionais deriva de medidas de absorção no infravermelho (TOMA, 1979,

p. 79). Para Toma os espectros vibracionais na região do infravermelho de complexos pentacianoferratos(III) mostram diferenças nítidas em relação aos dos complexos correspondentes na forma reduzida (TOMA, 1979, p. 79).

5 METODOLOGIA

5.1. Preparação do material didático

O material didático foi preparado levando-se em consideração dois fatores, a saber: uma proposta de síntese simplificada do complexo aminpentacianoferrato de sódio, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, para ser implementado em laboratório didático e a utilização da série de cianoferratos e seus espectros vibracionais na região do infravermelho para a discussão em sala de aula sobre as interações metal-ligante em complexos. Dois materiais foram preparados: o primeiro foi preparado em forma de roteiro para ser entregue para os alunos realizarem o experimento em laboratório e o segundo para o técnico de laboratório, com alguns detalhes sobre a elaboração da aula experimental.

5.2. Síntese simplificada do complexo aminpentacianoferrato de sódio

Em um balão volumétrico contendo 4 mL de hidróxido de amônio adicione 0,5 g de Nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e, em seguida, tampe a rolha para evitar o escape de amônia. Após 30 minutos de reação em agitação, adicione mais 4 mL de hidróxido de amônio e repita o procedimento após mais 30 minutos. Ao final de mais 30 minutos, adicione 10 mL da solução Etanol + Iodeto de Sódio (3×) até observar a formação de um precipitado amarelo, a adição do iodeto de sódio evita a formação de dois contra íons diferentes no complexo, como eu quero somente o sódio, adicionei o iodeto para precipitar somente o sódio. Filtre em funil de Büchner de porcelana e lave o precipitado com uma solução de etanol e éter etílico, o éter etílico na solução ajuda a secar mais rápido o precipitado.

5.3. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet IS5 Thermo Scientific, resolução de 2 cm^{-1} , na região de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, com 32 scans de background e leitura da amostra com 32 scans, utilizando-se de pastilhas de KBr. Espectros registrados no software Ominic.

A energia vibracional da molécula é obtida da equação usada para o cálculo da energia de um oscilador harmônico, no qual quando sua ligação vibra, devido a sua energia de vibração ser contínua, há uma mudança periódica de energia cinética para potencial e vice-versa. A frequência de vibração de uma ligação é dada pela equação ilustrada abaixo (Eq. 1).

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1)$$

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

k = constante de força da ligação

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Síntese simplificada do aminopentacianoferrato de sódio trihidratado, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A síntese do complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vem de uma reação entre o complexo nitroprussiato de sódio, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e amônia. Temos ilustrado abaixo de forma simplificada a equação de formação do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ (Eq. 2).



Na rota sintética tradicional, utiliza-se a reação entre hidróxido de sódio e hidróxido de amônio para a produção contínua de amônia que é direcionada a um balão volumétrico contendo o nitroprussiato de sódio dissolvido em hidróxido de amônio, síntese proposta para ser realizada em uma aula experimental de duração de 4 horas. Na proposta da presente pesquisa, o fluxo contínuo de amônia foi retirado, para que a síntese pudesse ser realizada em um tempo menor da original, 2 horas. Como alternativa, mantivemos o nitroprussiato dissolvido em hidróxido de amônio em um balão volumétrico fechado para evitar o escape de amônia e manter sua concentração relativamente constante no sistema reacional. Devido ao consumo da amônia na reação com o complexo, hidróxido amônio foi adicionado ao sistema a cada 30 minutos durante um tempo total de duas horas. O tempo de reação, filtração e medida do espectro de infravermelho dos complexos é o suficiente para um período de 4 horas de aula experimental. As Figs. 1–5 exemplificam as etapas do experimento realizado no laboratório para a pesquisa.

Figura 1. Etapa do experimento com a adição de nitroprussiato de sódio e 4 mL de hidróxido de amônio, antes do processo de reação com uso de agitador magnético.



Figura 2. Etapa após a adição do hidróxido de amônio três vezes à solução.

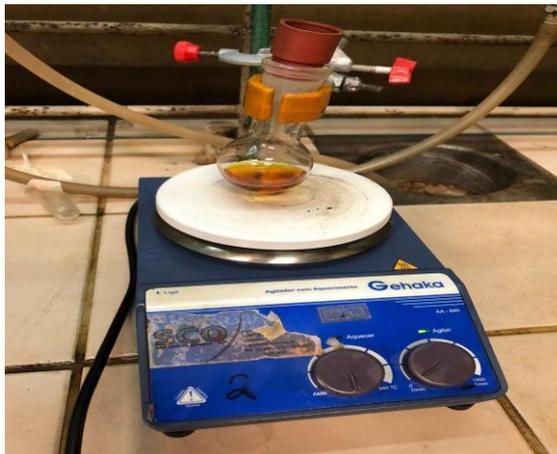


Figura 3. Etapa após a adição de 10 mL de álcool etílico.



Figura 4. Solução pronta para a filtração após a adição do álcool etílico.



Figura 5. Solução pronta após a filtração.

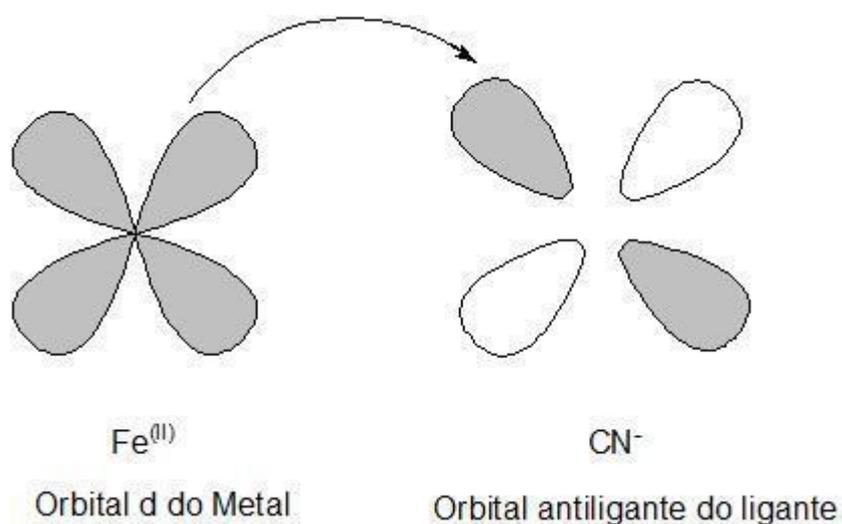


6.2 Espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos cianoferratos e discussão sobre interação do tipo retrodoação

A interação do tipo retrodoação é um efeito eletrônico de interesse ao estudar química de metais de transição (1,2). A compreensão desse efeito é útil para o entendimento de reações de substituição, processos fotoquímicos e catálise homogênea de organometálicos (1,2). Podemos inferir que a reatividade dos complexos é sensível à natureza dos ligantes coordenados e ao estado de oxidação do centro metálico. Conseqüentemente, a substituição do ligante ou a mudança no Nox do metal pode promover uma mudança em sua densidade eletrônica.

Isso é facilmente observado quando se utilizam complexos hexacianoferratos $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ e $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$. O ligante cianidro (CN^-) interage com o centro de ferro (II) por doação de par de elétrons formando uma ligação sigma (σ). Além disto, o Fe(II) apresenta orbital d que doa densidade eletrônica por meio de retrodoação aos orbitais π antiligante do ligante CN^- . Esta transferência de densidade eletrônica para os orbitais π antiligante do cianeto enfraquece a ligação $C\equiv N$. Por outro lado, o complexo de Fe(III) apresenta pouca intensidade de transferência de densidade eletrônica para os orbitais π antiligantes do ligante CN^- tendo como consequência uma ligação mais forte no complexo com Fe(III) comparado ao complexo com Fe(II).

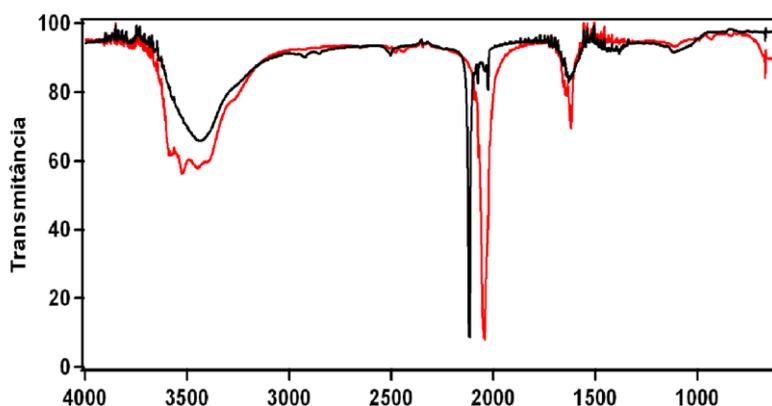
Figura 6. Orbital d do Fe(II) que doa densidade eletrônica por meio de retrodoação.



Fonte: Elaborado pela autora.

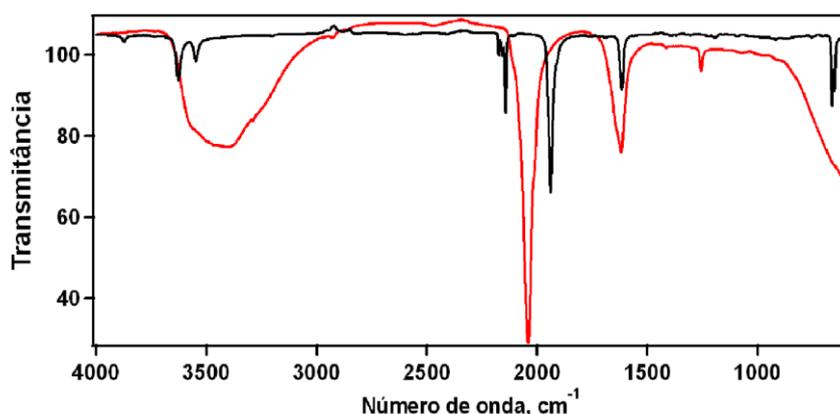
Esta diferença de força de ligação $C\equiv N$ entre os dois complexos com centro de ferro com estados de oxidação II e III pode ser evidenciada por meio da análise dos espectros vibracionais na região do infravermelho (Fig. 7). O espectro do complexo $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ apresenta uma banda intensa referente ao estiramento ν_{CN} em 2116 cm^{-1} , enquanto o complexo de $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ apresenta uma banda de estiramento ν_{CN} em 2046 cm^{-1} . Lembrando que número de onda é diretamente proporcional à energia, podemos relacionar os valores das bandas de ν_{CN} à força de ligação $C\equiv N$ dos complexos. Veja que o valor de pico em menor número de onda; ou seja, menor energia, sugere que a ligação $C\equiv N$ no complexo de $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ é mais fraca que a do complexo de $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ corroborando com a discussão acima.

Figura 7. Espectros vibracionais na região do infravermelho, $Na_4[Fe^{II}(CN)_6]$ e $Na_3[Fe^{III}(CN)_6]$.



A força da ligação $C\equiv N$ também pode ser modificada por meio da troca de ligantes na esfera de coordenação. Por exemplo, para os complexos pentacianoferrados do tipo $Na_n[Fe(CN)_5L]$, é possível trocar o ligante L com diferentes propriedades eletrônicas tais como o ligante nitrosônio (NO^+) e o ligante amino (NH_3). O primeiro ligante é caracterizado como sendo uma espécie de forte aceitador π de elétrons. Da mesma forma que o cianeto, o nitrosônio também interage com o ferro (II) por doação de par de elétrons formando uma ligação σ . Por sua vez, o $Fe(II)$ apresenta orbital d que doa densidade eletrônica por meio de retrodoação aos orbitais π antiligante do ligante NO^+ . Portanto, podemos dizer que o ligante nitrosônio compete com o ligante cianidro (também conhecido como ciano) por densidade eletrônica do centro metálico. Desta forma, a presença do nitrosônio contribui para o fortalecimento da ligação $C\equiv N$ visto que ocorre diminuição da densidade eletrônica do orbital d do metal para os orbitais π do CN^- .

Figura 8. Espectros vibracionais na região do infravermelho, $Na_2[Fe(CN)_5(NO^+)] \cdot 2H_2O$ e $Na_3[Fe(CN)_5(NH_3)] \cdot 3H_2O$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Quando trocamos o ligante nitrosênio pelo ligante amino o efeito é o contrário visto que o NH_3 apenas doa um par de elétrons para o Fe(II) , mas não recebe elétrons por retrodoação. Assim, o ligante amino não compete por densidade eletrônica com o ligante CN^- que recebe retrodoação do ferro de forma mais intensa enfraquecendo a ligação $\text{C}\equiv\text{N}$.

Esta diferença de força de ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ entre os dois complexos com os ligantes amino e nitrosênio também pode ser evidenciada por meio da análise dos espectros vibracionais na região do infravermelho. O espectro do complexo $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]$ apresenta uma banda intensa referente ao estiramento νCN em 2145 cm^{-1} , enquanto o complexo de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$ apresenta uma banda de estiramento νCN em 2040 cm^{-1} (Fig. 8). Veja que o valor de pico em menor número de onda sugere que a ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ no complexo com retrodoação Fe-CN mais intensa é mais fraca estando de acordo com os argumentos supracitados.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho foi realizado com a intenção de enriquecer as aulas sobre complexos metálicos visando fornecer condições para a realização de síntese de complexos metálicos com reagentes baratos e rota sintética simplificada, visto que o tema abordado nessa pesquisa contribuirá para a melhoria da aula prática. Além disso, acreditamos que o estudo em sala de aula dos espectros vibracionais na região do infravermelho dos cianoferratos poderá ser bastante útil para o melhor entendimento das ligações metal-ligante e a influência dos ligantes na estrutura eletrônica do composto.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. *et al.* Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry. 5. ed. New York:W. H. Freeman And Company, 2010.
- AYALA, J. D. Ligação Química nos Complexos. Belo Horizonte: UFMG, s.d.a. Disponível em: <http://qui.ufmg.br/~ayala/matdidatico/ligacao.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2022.
- AYALA, J. D. Teoria do Orbital Molecular. Belo Horizonte: UFMG, s.d.b. Disponível em: <http://qui.ufmg.br/~ayala/matdidatico/tom.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2022.
- BANDEIRA, D. **Materiais Didáticos**. Curitiba, IESDE, 2009.
- BÜNZLI, J.-C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. **Journal Of Coordination Chemistry**, [s.l.], v. 67, n. 23-24, p.3706-3733, 2014. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.957201>
- DALL'OGGIO, C.; HOEHNE, L. Compostos de Coordenação e a Química Inorgânica. **Revista Destaques Acadêmicos**, [s.l.], v. 5, n. 4, 2013.
- FARIAS, R. F. (Org.). **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. 2. ed. Campinas: Átomo, 2009. 420 p.
- SANTOS, L. M.; SARTO, L. E.; BOZZA, G. F.; ALMEIDA, E.T. Química de Coordenação: Um Sonho Audacioso de Alfred Werner. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n 5, 2014. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140083>
- TOMA, H. E. **Química de Coordenação, Organometálica e Catálise**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2016. 6 v. (Coleção de Química Conceitual).
- TOMA, H. E. **CIANOFERRATOS: correlações de estrutura, reatividade e intervalência**. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, p. 208. 1979.

ANEXOS

ANEXO A – Material para os Alunos

Complexos de Cianoferratos: Síntese do complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e obtenção dos espectros vibracionais na região do infravermelho.

Introdução

Um composto de coordenação pode ser definido como o resultado da interação entre duas espécies químicas: um átomo ou íon central aceptor de elétrons ao qual outras espécies, denominadas ligantes, interagem através de átomos doadores de elétrons (FARIAS, 2009).

No contexto de química de coordenação em que o átomo ou íon central é um metal, a nomenclatura “complexo” é empregada quando a espécie formada é iônica, como o cátion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (ATKINS, 2010). Já o termo “composto de coordenação” é utilizado quando a espécie formada é neutra ou iônica, com pelo menos um dos íons, sendo um complexo como ocorre nas espécies $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2]$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. No entanto, na grande maioria dos casos os termos “complexos” e “compostos de coordenação” são utilizados como sinônimos. (FARIAS, 2009; TOMA, 2016)

Na química dos cianoferratos, a série mais importante é formada pelos complexos de pentacianoferratos(II), representados genericamente por $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^n$, onde L abrange os mais variados tipos de ligantes. (TOMA, 1979, p. 8; COELHO *et al*, 1983; TOMA, 1984).

Objetivo

1. Preparação do complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$ a partir do nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) adaptado para aula didática experimental.
2. Comparação dos espectros vibracionais na região do infravermelho do complexos $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Parte Experimental

Reagentes

- Nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Disponível comercialmente (CAS No. 15078-28-1.);
- Hidróxido de Amônio (NH_4OH). Disponível comercialmente (CAS No. 1336-21-6);
- Álcool Etilico anidro 99,8% ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Disponível comercialmente (CAS No. 64-17-5).
- Iodeto de Sódio (NaI). Disponível comercialmente (CAS No. 7681-82-5).

- Éter Etílico ((C₂H₅)₂O). Disponível comercialmente (CAS No. 60-29-7).

Materiais

- 2 Béqueres de 50 mL;
- Becker de 100 mL;
- Becker de 10 mL;
- Espátula;
- Frasco para guardar o produto de síntese;
- Balão volumétrico de 50 mL;
- Barra magnética;
- Funil de Büchner de porcelana de 50 mL para filtração;
- Kitasato de 125 mL;
- 2 Proveta de 10 mL;
- Papel de filtro;
- Rolha;
- Haste universal e garra;
- Tesoura;
- Agitador magnético;
- Balança semianalítica.

Procedimento

1. Em um becker de 10 mL, pesar 0,5 g de Nitroprussiato de sódio (Na₂[Fe(CN)₅NO].2H₂O) e transfira toda a massa para um balão volumétrico de fundo redondo de 50 mL. Em seguida, adicionar a barra magnética no balão e prender na garra fixada na haste universal que estará dentro da capela. Ligue a capela.

ATENÇÃO: A partir daqui todo o procedimento deverá ser feito dentro da capela!

2. Em um Becker de 50 mL adicionar 20 mL de hidróxido de amônio, transferir para a proveta 4 mL da solução de Hidróxido de Amônio. Em seguida adicionar a solução no balão volumétrico que está preso na garra e tampe com a rolha para evitar que a amônia escape rapidamente da solução. Ligar o agitador magnético e aguardar 30 min.

3. Após se passar os 30 min, adicionar novamente 4 mL da solução de hidróxido de amônio no balão volumétrico e aguardar mais 30 min.

4. Repetir a parte 3 do experimento mais 3 vezes e observar a mudança de coloração da solução.

5. Em um Becker de 100 mL, adicionar 40 mL de Álcool Etílico anidro 99,8% ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e 20 mL de Iodeto de Sódio (NaI), transferir para a proveta e adicionar na solução do balão volumétrico 10 mL da solução de álcool etílico e Iodeto de Sódio e observar a formação do precipitado amarelo.
6. Em seguida adicionar mais 10 mL da solução de álcool etílico e Iodeto de Sódio na solução do balão e observar o precipitado novamente. Repetir mais 2 vezes a adição de 10 mL da solução de álcool etílico e Iodeto de Sódio na solução e observar o precipitado formado.
7. Cortar o papel de filtro no formato de um círculo no exato tamanho do funil de Büchner de porcelana de 50 mL para que ele caiba dentro do funil. Em seguida coloque no funil de Büchner o papel cortado.
8. Pegue a solução do balão volumétrico e adicione lentamente no funil de Büchner até filtrar todo o precipitado da solução no papel do filtro.
9. Adicionar 20 mL de Éter Etílico na solução que foi filtrada para ajudar a secá-la e aguardar 10 minutos.
10. Após se passar os 10 minutos da secagem da solução, chamar o técnico do laboratório para que ele leve o grupo e sua amostra para a sala de medição do infravermelho.

Obtenção de espectro vibracional na região do Infravermelho dos complexos

Utilize uma amostra do produto preparado para obtenção do espectro vibracional na região do infravermelho. Registre o espectro no IV do complexo na região de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ e compare com o espectro no IV do complexo precursor $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Faça também o registro do espectro no IV dos complexos $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ na região de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ e compare os picos de estiramento CN.

Os espectros vibracionais dos complexos podem ser registrados em pastilhas de KBr (1% em peso). O KBr é opticamente transparente entre 450 e 4000 cm^{-1} .

Os alunos devem responder às seguintes questões:

1. Discutir as síntese do complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, explicando a substituição de NO^+ por NH_3 .
2. Discuta os deslocamentos $\delta(\text{CN}^-)$ no espectro vibracional ao substituir NO^+ por NH_3 .
3. Discutir os deslocamentos $\delta(\text{CN}^-)$ no espectro vibracional quando há mudança de NOX.

ANEXO B – Material para uso do técnico de laboratório

Complexos de Cianoferratos: Síntese do complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e obtenção dos espectros vibracionais na região do infravermelho

Objetivo

1. Preparação do complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$ a partir do nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) adaptado para aula didática experimental.
2. Comparação dos espectros vibracionais na região do infravermelho do complexos $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Parte Experimental

Reagentes

- Nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Disponível comercialmente (CAS No. 15078-28-1.);
- Hidróxido de Amônio (NH_4OH). Disponível comercialmente (CAS No. 1336-21-6);
- Álcool Etílico anidro 99,8% ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Disponível comercialmente (CAS No. 64-17-5).
- Iodeto de Sódio (NaI). Disponível comercialmente (CAS No. 7681-82-5).
- Éter Etílico ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$). Disponível comercialmente (CAS No. 60-29-7).

Materiais

- 2 Béqueres de 50 mL;
- Becker de 100 mL;
- Becker de 10 mL;
- Espátula;
- Frasco para guardar o produto de síntese;
- Balão volumétrico de 50 mL;
- Barra magnética;
- Funil de Büchner de porcelana de 50 mL para filtração;
- Kitasato de 125 mL;
- 2 Proveta de 10 mL;
- Papel de filtro;

- Rolha;
- Haste universal e garra;
- Tesoura;
- Chapa de aquecimento com agitação;
- Balança semianalítica.

Procedimento

1. Em um becker de 10 mL, pesar 0,5 g de Nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e transfira toda a massa para um balão volumétrico de fundo redondo de 50 mL. Em seguida adicionar a barra magnética no balão e prender na garra fixada na haste universal que estará dentro da capela. Ligue a capela.

ATENÇÃO: A partir daqui todo o procedimento deverá ser feito dentro da capela!!

2. Em um Becker de 50 mL adicionar 20 mL de hidróxido de amônio, transferir para a proveta 4 mL da solução de Hidróxido de Amônio. Em seguida, adicionar a solução no balão volumétrico que está preso na garra e tampe com a rolha para evitar que a amônia escape rapidamente da solução. Ligar a chapa de aquecimento e agitação e aguardar 30 min.

3. Após se passar os 30 min, adicionar novamente 4 mL da solução de hidróxido de amônio no balão volumétrico e aguardar mais 30 min.

4. Repetir a parte 3 do experimento mais 3 vezes e observar a mudança de coloração da solução.

5. Em um Becker de 100 mL, adicionar 40 mL de Álcool Etílico anidro 99,8% ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e 20 mL de Iodeto de Sódio (NaI), transferir para a proveta e adicionar na solução do balão volumétrico 10 mL da solução de álcool etílico e Iodeto de Sódio e observar a formação do precipitado amarelo.

6. Em seguida adicionar mais 10 mL da solução de álcool etílico e Iodeto de Sódio na solução do balão e observar o precipitado novamente. Repetir mais 2 vezes a adição de 10 mL da solução de álcool etílico e Iodeto de Sódio na solução e observar o precipitado formado.

7. Cortar o papel de filtro no formato de um círculo no exato tamanho do funil de Büchner de porcelana de 50 mL para que ele caiba dentro do funil. Em seguida coloque no funil de Büchner o papel cortado.

8. Pegue a solução do balão volumétrico e adicione lentamente no funil de Büchner até filtrar todo o precipitado da solução no papel do filtro.

9. Adicionar 20 mL de Éter Etílico na solução que foi filtrada para ajudar a seca-la e aguardar 10 minutos.

10. Após se passar os 10 minutos da secagem da solução, chamar o técnico do laboratório para que ele leve o grupo e sua amostra para a sala de medição do infravermelho.

Instruções para o técnico do laboratório

1. O técnico do laboratório deverá deixar sobre as bancadas todos os materiais que os alunos irão utilizar durante o experimento;
2. O técnico do laboratório deverá deixar dentro das capelas os reagentes necessários para o experimento e as hastes universais com as garras já posta.
3. No último passo do procedimento os alunos irão chamar o técnico para que ele os leve para a sala de medição do infravermelho com as amostras que eles produziram para que possa ser feita a leitura.

Recomenda-se que o técnico já tenha preparado anteriormente uma amostra da solução em questão no experimento para que quando chegar o momento de levar os alunos para a sala e fazer a leitura do IV o técnico use sua amostra nessa leitura, pois provavelmente a amostra feita pelos alunos ainda estará úmida.

Referências

- Atkins, P. *et al.* Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry. 5. ed. New York:W. H. Freeman And Company, 2010.
- Farias, R. F. (Org.). Química de Coordenação: fundamentos e atualidades. 2. ed. Campinas: Átomo, 2009. 420 p.
- Coelho, A.L.; Toma, H.E.; Malin, J. M. Inorg. Química 1983, 22, 2703-2707.
- Toma, H. E., Quím. Nova. 1984, 7, 305-319.
- Toma, H. E. Química de Coordenação, Organometálica e Catálise. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2016. 6 v. (Coleção de Química Conceitual).
- Toma, H. E., Tese Livre-Docência, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1979.