

# Estudo do equilíbrio químico envolvendo cobalto octaédrico e tetraédrico com o ligante 1,4-(fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfinato).

Rubia M. Siqueira da Silva (PG)<sup>\*</sup>, Robert A. Burrow (PQ).

\*E-mail: [rubia.ufsm@gmail.com](mailto:rubia.ufsm@gmail.com)

Laboratório de Materiais Inorgânicos – Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Maria.

Palavras Chave: Cobalto, estrutura cristalina, bis(fosfinatos), termodinâmica.

## Introdução

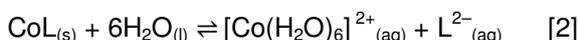
Compostos de cobalto(II) em meio aquoso apresentam labilidade de coordenação, existindo um equilíbrio entre o composto azul com geometria de coordenação tetraédrica e o composto cor de rosa com geometria de coordenação octaédrica, Eq. 1.<sup>1</sup>



Nesse contexto, foi feito um estudo do equilíbrio envolvendo cobalto octaédrico e tetraédrico com ligante 1,4-(fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfinato), com objetivo de avaliar parâmetros termodinâmicos.

## Resultados e Discussão

O novo polímero de coordenação azul [CoL] **1** foi sintetizado da reação de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com 1,4-(fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfínico) ácido ( $\text{H}_2\text{L}$ ) e caracterizado por raios-X de pó, espectroscopia de I.V. e análise termogravimétrica. O composto **1** em água existe em equilíbrio com o composto cor de rosa  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{L}^{2-})$  **2**, Eq. 2.



O composto **2** foi cristalizado com  $2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A análise cristalográfica revelou que este composto apresenta uma estrutura tridimensional, formada por uma rede complexa de ligações de hidrogênio [símbolo de Schläfli:  $\{3^2; 4^2; 5^2\}^2 \{3^4; 4^{10}; 5^4; 6^8; 7^2\} \{3^4; 4^6; 5^8; 6^7; 7^2; 8\}$ ], em que unidades octaédricas de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , grupos fosfinatos e águas de solvatação formam camadas paralelas ao plano cristalográfico *ab*, Fig. 1. As camadas estão conectadas na direção *c* por grupos *para*-xileno a uma distância de 12,9832(9) Å.

O equilíbrio descrito na Eq. 2 mostra uma forte dependência da temperatura. Em baixas temperaturas (< 14 °C), a reação desloca para o lado direito, dissolvendo o precipitado azul e tornando a solução rosa, enquanto que, em altas temperaturas (> 63 °C) a reação desloca para o lado esquerdo, favorecendo a formação do precipitado azul.

Um estudo termodinâmico do equilíbrio foi feito em uma faixa de temperatura de 14-62 °C com monitoração da concentração de **2** por medidas de espectroscopia de UV-vis na absorvância de 510 nm. O gráfico, Figura 2, mostra a relação van't Hoff, a partir de valores termodinâmicos do equilíbrio  $\Delta H = -14,436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $\Delta S = -119 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  foram determinados. De acordo com a literatura<sup>2</sup> o valor es-

perado de  $\Delta S$  para complexação de seis moléculas de água ao centro metálico é de  $-138 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , em concordância com o obtido experimentalmente, visto que, existem outros fatores que não estão sendo considerados no experimento, como a quebra da cadeia polimérica que causa um aumento de  $\Delta S$ .

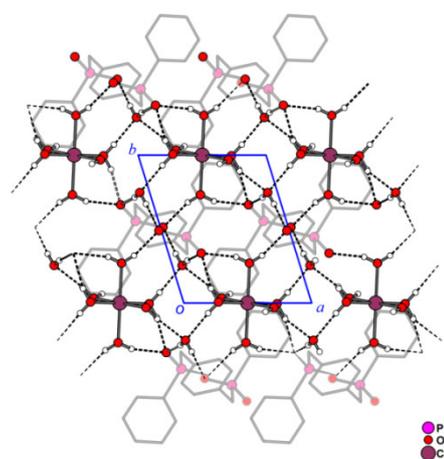


Figura 1. Representação das camadas do composto  $2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

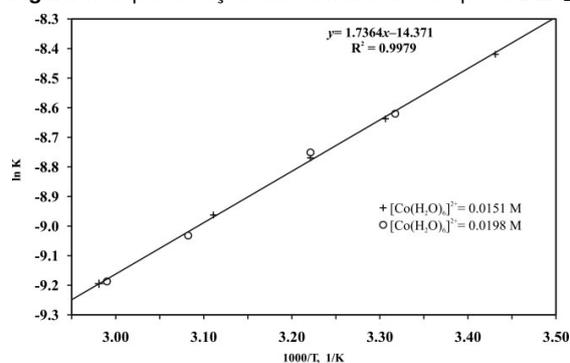


Figura 2. Relação van't Hoff ( $\ln K$  vs  $1/T$ ) para o equilíbrio (equação 1) em diferentes temperaturas.

## Conclusões

Neste trabalho, foram sintetizados dois novos compostos, sendo que, um deles teve sua estrutura caracterizada por difração de raios-X de monocristal. Foi feito um estudo termodinâmico do equilíbrio da equação 2, apresentando valores de entropia coerentes com a literatura.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERGS, FINEP.

<sup>1</sup> Du, Y.; O'hare, D. *Inorg Chem.* **2008**, 47, 3234.

<sup>2</sup> Marcus, Y. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, 111, 572.