

Introdução à Teoria de Grupo Utilizando Espectroscopia Vibracional e Eletrônica de Compostos de Coordenação de Ni(II).

Sergio Kogikoski Jr.* (IC), Pedro M. Takahashi (PQ), Paula Homem-de-Mello (PQ),
Wendel A. Alves* (PQ)

*sergio.kogikoski@ufabc.edu.br; wendel.alves@ufabc.edu.br

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo.

Palavras Chave: Teoria de Grupo, Espectroscopia Vibracional, Espectroscopia Eletrônica.

Introdução

A Teoria de Grupo é um ramo da matemática que descreve as propriedades de um sistema que dependem da simetria. Por parecer muito abstrata, esta teoria é muitas vezes negligenciada nos cursos de Química, embora seja muito importante na previsão de propriedades físicas (como polaridade e quiralidade), em espectroscopia e para a construção de orbitais moleculares.

Neste trabalho, é proposta a realização de um experimento com o intuito de facilitar o ensino e a aprendizagem de alguns conceitos envolvidos nesta área. Este experimento foi utilizado na disciplina “Ligações Químicas” dos Bacharelados em Ciência e Tecnologia e em Química da UFABC.

Resultados e Discussão

O experimento consiste na preparação de compostos de coordenação do tipo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, ClO_4^- , BF_4^-)^{1,2} com posterior análise dos espectros vibracionais e eletrônicos. Portanto, pode ser facilmente reproduzido em laboratórios que contenham espectrofotômetros FTIR e UV/Vis. O Ni^{2+} possui configuração eletrônica d^8 e, consequentemente, sua análise acaba sendo mais simples por formar complexos com simetria octaédrica com o ligante NH_3 (Fig. 1).

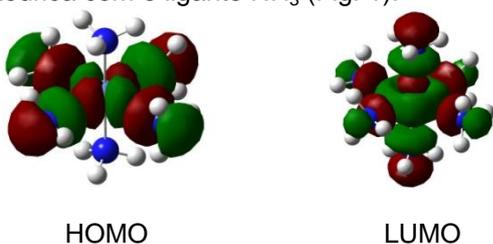


Figura 1. Orbitais moleculares de fronteira do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

São apresentados neste resumo apenas os resultados obtidos para o $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{PF}_6)_2$. A partir do espectro eletrônico foi possível obter os valores dos parâmetros de desdobramento do campo cristalino (Dq), no caso igual a $1066,5 \text{ cm}^{-1}$, e o parâmetro de Racah ou de repulsão intereletrônica (B), calculado como $883,4 \text{ cm}^{-1}$. A análise dos orbitais moleculares de fronteira (o último preenchido, HOMO, e o primeiro vazio, LUMO, Fig. 1) é útil uma vez que estão envolvidos na transição eletrônica. Estes podem ser obtidos com cálculos de química quântica (p. ex. com o método PM6 do programa *freeware* MOPAC 2009).

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

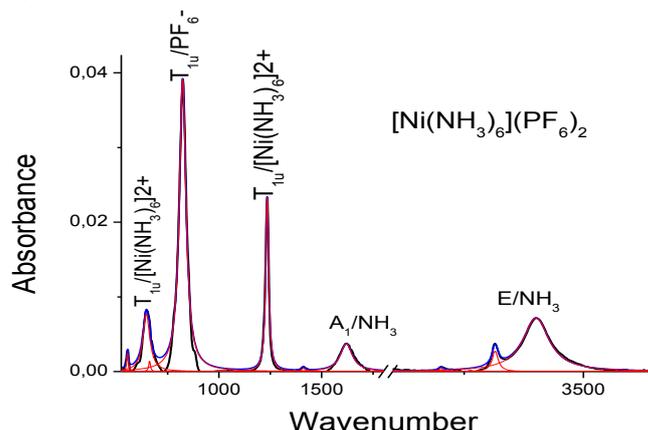


Figura 2. Espectro IV deconvolvido do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{PF}_6)_2$.

Os alunos foram capazes de realizar as atribuições dos espectros vibracionais dos três sais de Ni^{2+} indicados anteriormente. Particularmente, o espectro do composto $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ encontra-se na Figura 2, utilizando a simbologia de Mulliken de Teoria de Grupo. Dos cálculos de química quântica, é possível observar as vibrações moleculares correspondentes às respectivas bandas. O estudo em relação aos diferentes contra-íons mostrou variações importantes nos espectros vibracionais que permitiram aprofundar a discussão em relação aos conceitos de simetria.

Conclusões

O experimento ilustra a correlação entre teoria de grupo e as principais características das ligações químicas, evidenciadas pelas técnicas utilizadas. Os alunos demonstraram um maior interesse e facilidade no entendimento dos conceitos frente às turmas que não realizaram o experimento. Esta prática foi desenvolvida ao longo de todo um trimestre na UFABC, de forma que a cada conceito visto em aula fosse realizada uma parte da caracterização dos compostos. Para enriquecer a discussão, num próximo oferecimento da disciplina serão abordados outros conceitos importantes como energia de rede, através de experimentos de termogravimetria, e também estudos de cinética química utilizando esses mesmos compostos.

Agradecimentos

UFABC, PIBIC/CNPq e FAPESP.

¹ KULCZYCKI, A. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1981**, *14*, 2433-2439.

² GUSHIKEN, Y. *Quim. Nova.*, **2005**, *1*, 153-156.