

Proposta de experimento: acoplamento vibrônico de complexos octaédricos.

Danilo F. Coêlho¹(IC)*, Diego J. R. da Silva¹(IC), Filipe B. Nogueira¹(IC), Antenor J. P. da Silva¹(PG), Alfredo Arnóbio de S. da Gama¹(PQ).

¹ Departamento de Química Fundamental - UFPE. Recife – Pernambuco – Brasil. CEP: 50.740-540. Fone: (81) 2126 5014 *danilo.fcoelho@hotmail.com

Palavras Chave: *Acomplamento vibrônico, Espectroscopia, Complexos octaédricos.*

Introdução

Na formação acadêmica da maioria dos estudantes de graduação em química são abordados tópicos em espectroscopia rotacional, vibracional e eletrônica. Como as transições vibracionais e rotacionais estão associadas ao movimento dos núcleos, é comum encontrar tópicos relacionados ao acoplamento entre essas transições na literatura indicada. Porém, o acoplamento entre transições eletrônicas e vibracionais é pouco abordado nas disciplinas de formação de química experimental.

Pensando neste problema, este trabalho tem como objetivo a realização de um experimento que permita abordar o conceito de acoplamento vibrônico pela associação de transições eletrônicas e vibracionais de simetria adequada em complexos octaédricos¹.

Neste experimento os complexos $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ e $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na literatura². De posse destes complexos foram obtidos espectros de IV e UV-Vis, para correlacionar as vibrações e as transições eletrônicas destes complexos.

Resultados e Discussão

O espectro de UV-Vis do cloreto de hexaaminoníquel(II) revelou duas bandas, em 354 e 571 nm, correspondentes às transições ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ e ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$. A representação do produto direto das representações destes estados pela representação do momento de dipolo é:

$$\Gamma_e = A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$$

Para que estas transições eletrônicas acoplem com as vibracionais, é preciso que exista um modo de vibração com a mesma simetria. Pela análise do espectro de IV foi possível excluir as transições vibrônicas referentes ao ligante (simetrias A_1 e E). As bandas destas transições, obtidas experimentalmente, são comparadas com dados da literatura³ na tabela 1.

Foram encontrados outros picos em 1403 e 2282 cm^{-1} que, por exclusão, devem corresponder 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

àquelas transições vibracionais que acoplam com as eletrônicas.

Vibrações	Literatura(cm^{-1})	Experimental(cm^{-1})
$\nu_a(\text{NH}_3) - A_1$	3347	3345
$\nu_s(\text{NH}_3) - A_1$	3200	3190
$\delta_a(\text{NH}_3) - A_1$	1607	1607
$\delta_s(\text{NH}_3) - E$	1186	1176
$\rho_r(\text{NH}_3) - E$	675	685

Tabela 1: Comparação de dados de IV

Para moléculas octaédricas do tipo AB_6 os modos vibracionais possuem as seguintes representações irredutíveis:

$$\Gamma_V = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}.$$

Consequentemente o acoplamento vibrônico ocorre unicamente com as de simetria T_{1u} e T_{2u} , sendo que a de simetria T_{2u} não pode ser observada no espectro de IV. Logo as duas bandas citadas correspondem às duas vibrações T_{1u} , ilustradas na Figura 1:

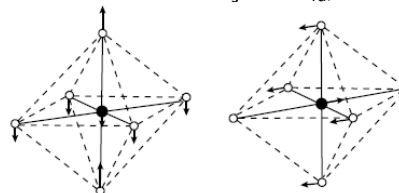


Figura 1. Modos vibracionais de simetria T_{1u} .

Conclusões

No experimento proposto foi possível abordar os tópicos de Teoria dos Grupos, espectroscopia de UV-Vis e IV e acoplamento vibrônico. Os espectros de cloreto de hexaaminocobalto(III) foram analisados analogamente.

Agradecimentos

MEC/SESu pela bolsa concedida.

¹ Cotton, F. A.; Chemical Applications of Group Theory; John Wiley & Sons, 3ª Edição, 1990;.

² Brauer, G.; Handbook of Preparative Inorganic Chemistry – Volume 1; Academic Press, 2ª Edição; Nova York/Londres, 1963;

³ Nakamoto, K.; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry; John Wiley & Sons, 6ª Edição, 2009.