



Síntese e Caracterização do *trans*-[CoCl₂(en)₂]Cl·2H₂O

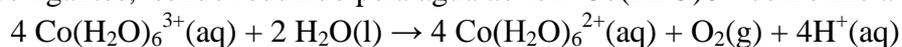
Objetivos

Ilustrar a preparação de isômeros geométricos do diclorobis(etilenodiamina)cobalto(III) e verificar experimentalmente algumas de suas propriedades

Introdução

O metal cobalto pertence ao grupo 9 da Tabela Periódica e está intimamente ligado ao desenvolvimento da química de coordenação. Ocorre na natureza em combinação com arsênio e enxofre. Pode apresentar estados de oxidação de +1 a +6, sendo que os mais importantes são +2 e +3. Íons de Co²⁺ são muito estáveis, sendo encontrados em compostos simples do tipo CoCl₂ ou CoSO₄ e seus sais hidratados mostram coloração rósea devido ao íon complexo [Co(H₂O)₆]²⁺.

Apesar da oxidação do íon [Co(H₂O)₆]²⁺ ocorrer facilmente, este íon é pouco estável, na ausência de outros ligantes, sendo reduzido pela água ao íon Co(H₂O)₆³⁺ conforme a equação:



Na presença de ligantes contendo nitrogênio como amônia, aminas ou amidas, o íon Co²⁺ forma complexos que apresentam os 6 ligantes dispostos em um arranjo octaédrico, com a possibilidade de arranjos diferentes dos ligantes em relação ao átomo central. Estes complexos são lábeis, ou seja, podem trocar seus ligantes rapidamente.

O estado de oxidação +3 pode ser estabilizado pela substituição das moléculas de água por ligantes contendo nitrogênio, como é o caso de etilenodiamina. Uma vez coordenado a estes ligantes, o íon Co³⁺ tem pouca tendência a oxidar a água.

Em solução, esses íons complexos podem sofrer reações de substituição muito mais lentamente do que complexos formados com outros íons metálicos de transição. Isto favoreceu o estudo dos complexos octaédricos em geral, sendo que o conhecimento relativo aos complexos octaédricos deriva de estudos de complexos de Co³⁺.

Em complexos formados com 2 ligantes diferentes como acontece no complexo formado com etilenodiamina (H₂NCH₂CH₂NH₂ - ligante bidentado) e íons Cl⁻, (ligante monodentado) existem duas possibilidades para agrupar os ligantes em relação ao átomo central. É possível, portanto, formar isômeros geométricos, mantendo os dois ligantes Cl⁻ adjacentes (isômero *cis*) ou então em lados opostos (isômero *trans*), como mostra a Figura 1.

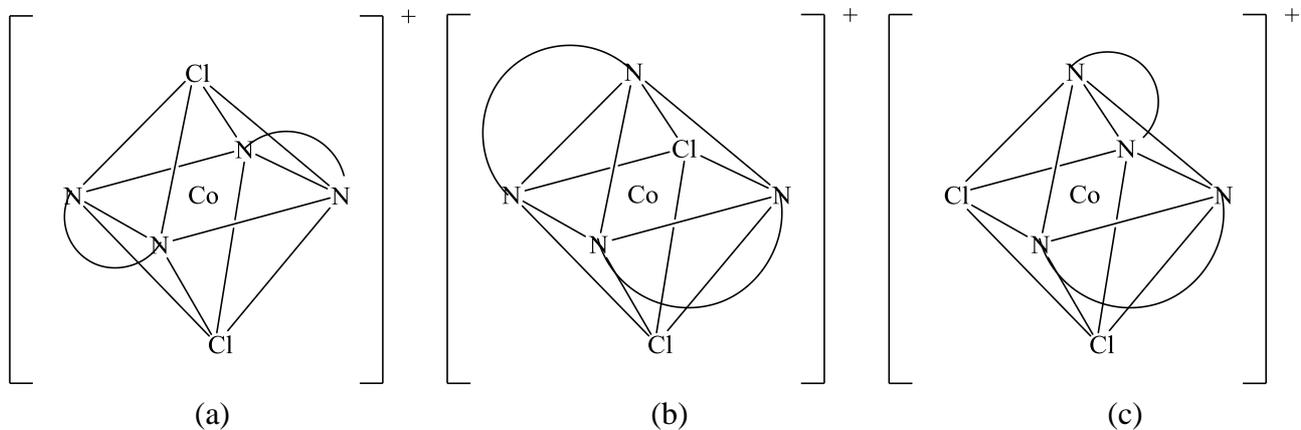


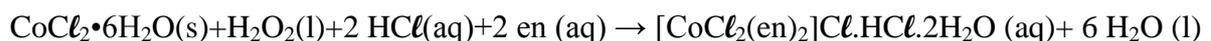
Figura 1: Isômeros do íon diclorobis(etilenodiamino)cobalto(III).

(a) Isômero *trans*; (b) Isômero *cis-Δ*; (c) Isômero *cis-Λ*.

As propriedades físicas e químicas desses compostos são diferentes, o que permite sua separação e identificação. Não há um método geral para a síntese dos isômeros. Em algumas sínteses os dois isômeros são obtidos ao mesmo tempo e a separação pode ser bem complicada. Para cada caso foram desenvolvidos métodos específicos. Um dos processos consiste em partir de um complexo de configuração já conhecida. É possível usar também as diferenças existentes nas propriedades desses isômeros, como a solubilidade, para obter isolar os isômeros.

Neste experimento será preparado primeiro o isômero *trans*-[CoCl₂(en)₂]Cl. O isômero *cis* é opticamente ativo e é obtido a partir do isômero *trans*.

A equação da reação é:



A síntese do isômero *trans*, como será feita nesta aula, foi descrita pela primeira vez em 1912, por Vera Tupizina, na sua tese de doutorado (Zurique). A conversão do isômero *trans* em *cis* foi feita antes por Jörgensen em 1898. A separação dos isômeros ópticos foi primeiro feita por Bailar e Auten, em 1934. Entretanto, os isômeros ópticos são completamente racemizados em solução, à temperatura ambiente, em 24 horas. Durante esta mudança, a cor da solução torna-se vermelho brilhante.

Também o isômero *trans* reage lentamente com água (uma reação conhecida como aquação) substituindo os ions Cl⁻ e formando o aquo e um pouco de diaquo complexos. A Figura 2 mostra a transformação no espectro, à medida que esta reação ocorre, de uma solução do íon complexo *trans*-[CoCl₂(en)₂]⁺, que é verde, ou seja, absorve fortemente nas regiões do vermelho.

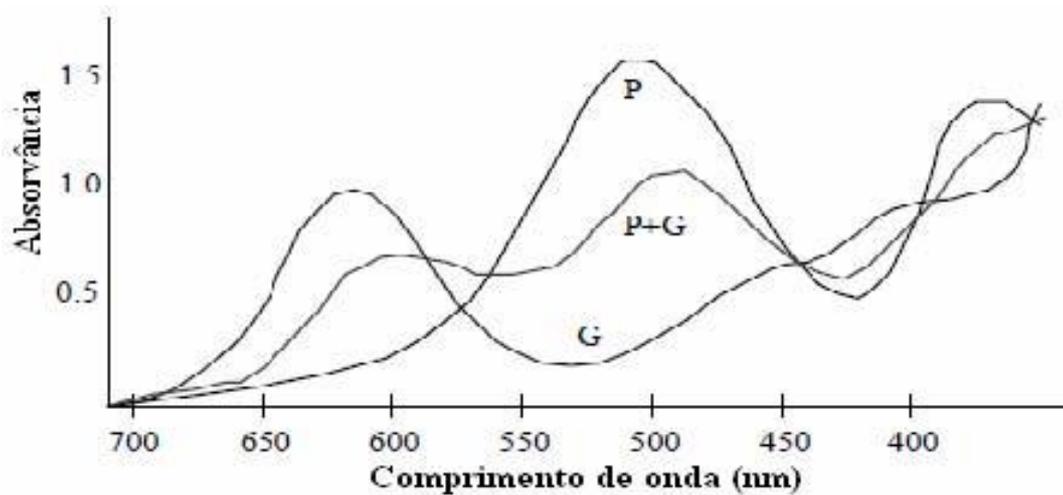


Figura 2: Espectros de absorção de soluções aquosas do *trans*-[CoCl₂(en)₂]⁺ (G), e do [CoCl(H₂O)(en)₂]²⁺ (P) e de uma mistura dos dois compostos (P+G)

Parte Experimental

Materiais

- 1) Balança;
- 2) Banho-maria;
- 3) Bastão de vidro;
- 4) Béqueres de 50 mL, 100 mL e 500 mL ;
- 5) Bico de gás;
- 6) Cápsula de porcelana pequena;
- 7) Centrífuga;
- 8) Conta-gotas;
- 9) Espátula;
- 10) Frascos para guardar o produto
- 11) Funil de Büchner;
- 12) Gelo;
- 13) Kitassato;
- 14) Papel de filtro;
- 15) Pisseta;
- 16) Provetas de 10 e 50 mL;
- 17) Recipiente para banho de gelo;
- 18) Suporte para tubo de ensaio;
- 19) Tripé e tela de amianto;
- 20) Trompa d'água ou bomba de vácuo;
- 21) Tubos de ensaio;
- 22) Vidro de relógio;

Reagentes e Indicadores

- 1) Cloreto de cobalto(II) hexaidratado;
- 2) H₂O₂ 30 volumes;
- 3) H₂SO₄ concentrado;
- 4) NH₃ concentrada;
- 5) Solução de AgNO₃ 0,1 mol L⁻¹;
- 6) Solução de etilenodiamina a 10%;
- 7) Solução de HCl 6 mol L⁻¹ ;
- 8) Solução de HCl concentrada;
- 9) Solução de HNO₃ 3 mol L⁻¹;
- 10) Solução de Na₂S₂O₃ 0,1 mol L⁻¹;
- 11) Solução de Na₂SO₃ 0,1 mol L⁻¹;
- 12) Solução de NaOH 6 mol L⁻¹
- 13) Solução saturada de NaNO₂ ;



Procedimento de síntese do complexo *trans*

- 1) Coloque cerca de 2,5 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em uma cápsula de porcelana pequena.
- 2) Junte à capsula, 10 mL de solução aquosa de etilenodiamina a 10%.
- 3) Agite, com o bastão de vidro, até dissolver todo o sólido.
- 4) Adicione à solução castanha, gota a gota, ou seja, **LENTAMENTE**, 2 mL de água oxigenada 30 volumes.
- 5) Coloque a cápsula de porcelana em um banho-maria e agite a mistura com o bastão de vidro, durante o aquecimento, mantido à temperatura próxima de 70°C até terminar a liberação de oxigênio (cerca de 30-40 minutos).
- 6) Transfira a cápsula contendo a solução vermelho-escuro para a capela e junte 7,5 mL de HCl concentrado.
- 7) Volte a cápsula de porcelana, contendo a mistura, para o banho-maria até que o volume seja reduzido a $1/3$, note a formação de uma crosta na superfície.
- 8) Continue o aquecimento por mais 10 minutos.
- 9) Retire a cápsula de porcelana do banho-maria e deixe esfriar até a temperatura ambiente.
 - a. Se a solução não ficar verde, continue o aquecimento, agitando até que uma camada fina de cristais seja formada.
 - b. Adicione mais 1 mL de HCl concentrado, com agitação, antes de resfriar novamente em banho de gelo.
- 10) Resfrie a mistura em banho de gelo.
- 11) Os cristais verdes são do composto *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Separe os cristais por filtração em um funil de Büchner.
- 12) Lave os cristais, ainda no funil de Büchner, com cerca de 5 mL de HCl 6 mol L^{-1} e misture os cristais suavemente com um bastão de vidro, evitando cortar o papel de filtro.
- 13) Transfira os cristais úmidos do *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para um vidro de relógio seco.
- 14) Seque o material no banho de vapor. Com o aquecimento ocorre desprendimento de HCl , conforme a equação:
$$\textit{trans}\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \textit{trans}\text{-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})$$
- 15) Transfira o produto seco, *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s})$, para um frasco previamente tarado.
- 16) Determine a quantidade do produto e calcule o rendimento experimental.

Procedimento de conversão do isômero *trans* em *cis*

- 1) Em uma cápsula de porcelana pequena, dissolva cerca de 300 mg do complexo verde (*trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na menor quantidade possível de água.
- 2) Deixe em repouso por 10 minutos antes de prosseguir.
- 3) Aqueça a solução verde sobre um banho-maria até a cor mudar para violeta, cor do isômero *cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- 4) Aqueça até quase a secura, quando deve ocorrer a formação de um material violeta.
- 5) Adicione novamente outra porção de água destilada.
- 6) Evapore até a formação de uma solução viscosa.



- 7) Resfrie a cápsula de porcelana em banho de gelo e observe o que vai acontecer. Se a conversão não for completa, dissolva o material outra vez, com a menor quantidade de água e aqueça novamente.

Caracterização dos complexos em solução

Os dois isômeros geométricos são solúveis em água, mas insolúveis nos solventes orgânicos comuns.

Para caracterizar os componentes do produto obtidos, prepare uma solução estoque aquosa do complexo. Para isso, dissolva uma pequena quantidade do *trans*-[CoCl₂(en)₂]Cl·2H₂O (cerca de 0,04 g) em 10mL de água em um béquer.

Caracterização do íon [CoCl₂(en)₂]⁺

- 1) Separe 6 tubos de ensaio pequenos e coloque 10 gotas (cerca de 0,5 mL) da solução estoque do *trans*-[CoCl₂(en)₂]Cl·2H₂O.
- 2) Ao primeiro tubo, adicione 1 gota de NaOH 6 mol L⁻¹. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- 3) Ao segundo tubo, adicione 10 gotas de solução saturada de NaNO₂. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- 4) Ao terceiro tubo, adicione 10 gotas de Na₂SO₃ 0,1 mol L⁻¹. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- 5) Ao quarto tubo, adicione 10 gotas de Na₂S₂O₃ 0,1 mol L⁻¹. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- 6) Ao quinto tubo, adicione 3 gotas de H₂SO₄ concentrado. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- 7) Ao sexto tubo, adicione 2 gotas de solução concentrada de NH₃. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.

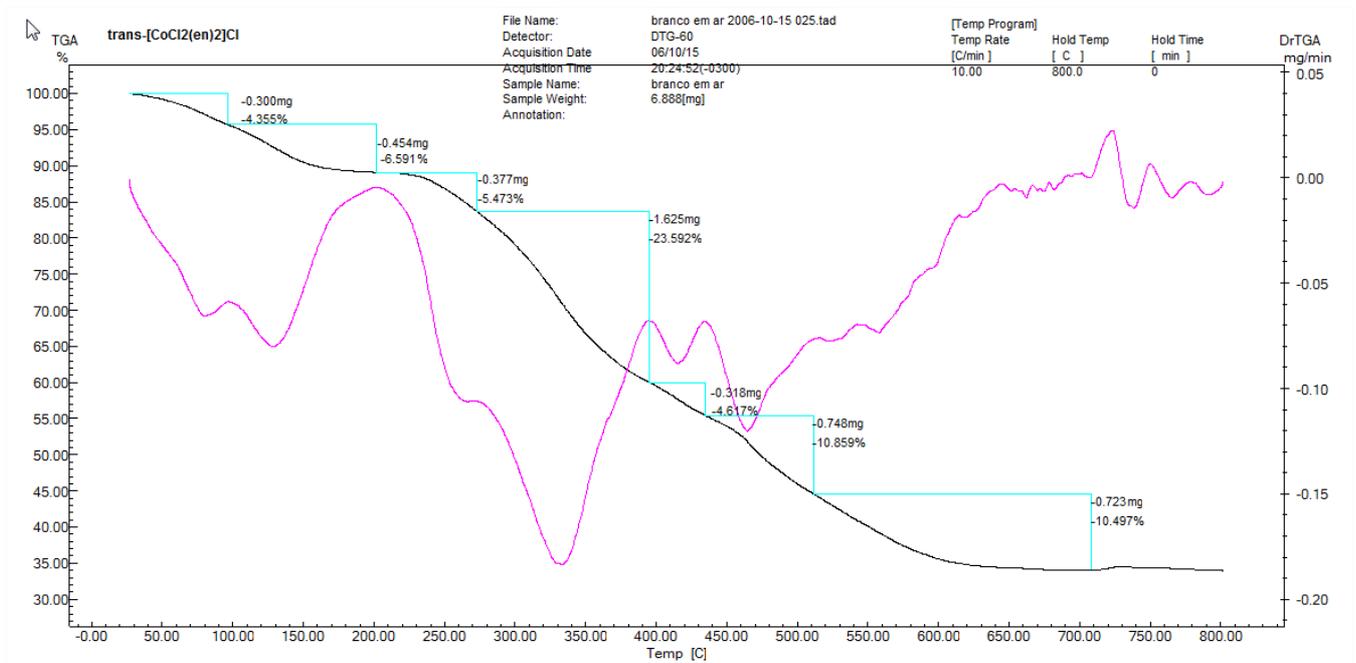
Caracterização do íon cloreto

- 1) Coloque 5 gotas da solução estoque do *trans*-[CoCl₂(en)₂]Cl·2H₂O em um tubo de ensaio e adicione 3 gotas de solução de AgNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- 2) Centrifugue, despreze o sobrenadante e adicione ao resíduo 10 gotas de NH₃ concentrado. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.
- 3) Adicione HNO₃ 3 mol L⁻¹ gota a gota, verificando a acidez com papel de tornassol azul. Registre o resultado observado. Proponha uma reação para justificar sua observação e escreva a equação correspondente.



Comportamento Térmico

Com base nas curvas TG/DTG, abaixo, proponha um mecanismo de decomposição do complexo *trans*-[CoCl₂(en)₂]Cl·2H₂O.



Bibliografia

1. ALEXEYEV, V. *Qualitative Analysis*. Moscou, Mir, 1970
2. VOGEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*. São Paulo, Mestre Jou, 1981.
3. VOGEL, A.I.; BASSETT, J. *Análise Inorgânica Quantitativa : incluindo análise instrumental elementar*. 4a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 690p.
4. GIESBRECHT, E. (ed) *Experiências de Química: técnicas e conceitos básicos*. Editora Moderna/USP – São Paulo, 1979. p. 188.
5. MOURA, A. O. et al. *Química Nova* 29 (2006) 385-387.