

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA – CCMN
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA



UFRJ

Matheus Costa Pessanha

CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL DE COMPLEXOS DE $\text{Co}(\text{III})$ QUE

APRESENTAM ISOMERIA CIS-TRANS

Rio de Janeiro

2022

Matheus Costa Pessanha

CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL DE COMPLEXOS DE Co (III) QUE

APRESENTAM ISOMERIA CIS-TRANS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção de diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Juan Omar Machuca Herrera

Rio de Janeiro

2022

CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL DE COMPLEXOS DE Co (III) QUE

APRESENTAM ISOMERIA CIS-TRANS

Matheus Costa Pessanha

Orientador: Juan Omar Machuca Herrera

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:

Dr. Juan Omar Machuca Herrera (*Orientador*)

Instituto de Química – UFRJ

Dr. Sérgio de Paula Machado

Instituto de Química – UFRJ

Dr. Gláucio Braga Ferreira

Instituto de Química - UFF

Rio de Janeiro

2022

"Não terei medo. O medo mata a mente. O medo é a pequena morte que leva à aniquilação total. Enfrentarei meu medo. Permitirei que passe por cima e através de mim. E, quando tiver passado, voltarei o olho interior para ver seu rastro. Onde o medo não estiver mais, nada haverá. Somente eu restarei."

Trecho do livro Duna, de Frank Herbert

Agradecimentos

Por mais que este trabalho carregue meu nome e nele todos os sentimentos (bons e ruins) que apareceram pelo caminho destes 7 anos, ele carrega também pedaços de diversas pessoas, e nas próximas linhas tentarei fazer jus a elas, já sabendo que não será suficiente.

Sem minha família, eu não seria nada do que sou hoje e nada do que serei no futuro. Obrigado à minha mãe, Andréia, pela paciência, amor, dedicação e motivação, por ter acreditado em mim várias vezes quando eu acreditava ser um nada, por todos os anos dedicados a me tornar uma boa pessoa; ao meu pai, Noauston, por me permitir chegar até aqui com muito esforço, me ensinando sempre que podemos ser bons e justos mesmo que o mundo nos mostre outros caminhos, por confiar no meu potencial e pela parceria e cumplicidade, principalmente nos jogos do nosso Fluminense; à minha avó, Uiara Moema, por toda a doçura, carinho, amor e parceria que divide comigo; nós sempre juntos.

Agradeço também meu padrinho André Luiz, minha tia Agra e minha madrinha Mary por todo apoio, aconselhamento, direcionamento, carinho e amor que tiveram comigo durante toda esta caminhada, mesmo sem entender muito bem das loucuras químicas que eu tento explicar; agradeço também minhas avós Maria José e Maria Nizete, meus primos Mariana, Liana, Andressa, minha bisavó Giovanna Maria (*in memoriam*) e todos os outros familiares que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento por todo o carinho, amor e por vibrarem comigo em cada conquista, desde a escola até a universidade. Amo muito todos vocês, que são exemplos para mim; espero retribuir de alguma forma tudo isso.

Com meus amigos eu cresço, aprendo, sou acolhido e me divirto muito, muito mesmo. Agradeço imensamente todas as vezes que pude dividir meus sofrimentos e problemas com vocês e por todos os meus dias que vocês deixaram mais leves. Deixo principalmente um agradecimento a André, Bernardo, Fernando, Giovanni e Nichollas por terem me acolhido num momento conturbado e terem se tornado meus irmãos, simplesmente, e por termos dividido nossas vidas desde então; ao Leonardo Janela, por ter compartilhado comigo a curiosidade e o gosto pela ciência, além de muitas fritadas com matte na padaria e nossa querida banda; ao Pedro por ter sido um amigo irmão por mais de quinze anos e ter compartilhado diversos momentos, principalmente nosso primeiro show do Foo Fighters; à Carol por dividir comigo sofrimentos e amores por longos anos, mesmo à distância e agora novamente perto, trocando toneladas de fofocas; ao Jonathan por compartilhar os risos, os gostos e a química, além de seu coração enorme. Aos amigos que chegaram ou retornaram recentemente, mas que participaram

imensamente da arrancada final: Gio, Ana Carla, Gabriela, Isabella, Júlia, Bia, Giovanna e Amir; todos os amigos que fiz no Instituto Pio XI, no CCAA, na UFRJ e na vida, que felizmente são muitos e não conseguiria citar nominalmente sem tomar uma página inteira. Se você está lendo este texto, o agradecimento é a você também.

Agradeço ao prof. Roberto Marchiori por ser tremenda inspiração para as minhas escolhas acadêmicas e tanto me ensinar com poucas palavras; espero um dia alcançar parte de seu conhecimento químico e sua dedicação à UFRJ. Ao prof. Omar por aceitar ser meu orientador de repente e ter sido paciente, atencioso e fundamental para que este trabalho tomasse forma. Ao Marcos Aurélio, amigo e mentor, que abriu muitos caminhos e me inspirou a seguir o caminho que pavemento. Todos são exemplos de cientistas que levarei para sempre no meu trabalho.

Agradeço ao prof. Gláucio Braga e ao LAME-UFF pela obtenção dos espectros de infravermelho de meus amados cristais e ao prof. Sérgio Machado e todos os envolvidos para que minhas amostras chegassem ao seu destino do outro lado da poça; a Elaine Felix e ao LNDC-UFRJ por ceder seu tempo e atenção para obtenção de meus espectros de espalhamento Raman.

Fim do primeiro ato.

Matheus Costa Pessanha

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL DE COMPLEXOS DE Co (III) QUE APRESENTAM ISOMERIA CIS-TRANS

ALUNO: Matheus Costa Pessanha

ORIENTADOR: Dr. Juan Omar Machuca Herrera (DQI - Instituto de Química - UFRJ)

O cloreto de diclorobis(etilenodiamina)cobalto (III), de fórmula molecular $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ apresenta isomeria geométrica, dividindo-se nos isômeros cis e trans de acordo com o arranjo espacial de seus ligantes. Com isto, os dois compostos de coordenação, apesar de terem estruturas semelhantes, apresentam propriedades químicas e físicas diferentes, principalmente ressaltando a diferença de coloração de seus cristais e soluções (o trans de coloração verde escuro e o cis de coloração roxo escuro).

Este trabalho tem como foco a identificação e a caracterização de ambos os isômeros cis e trans do $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ recém-sintetizados através da utilização de técnicas espectroscópicas, sendo elas a absorção no UV-Vis, a absorção no infravermelho e o espalhamento Raman. Para a absorção no UV-Vis, foram utilizadas soluções aquosas de ambos os complexos; para a absorção no infravermelho, foram utilizados cristais de ambos os complexos para as regiões de infravermelho distante e, para este último, sob a técnica de ATR (sigla em inglês para Reflectância Total Atenuada); para o espalhamento Raman, foram utilizados cristais e soluções aquosas dos complexos, além de dois lasers, de 532 e 785 nm.

Em relação aos resultados, o espectro de UV-Vis é bastante útil para a uma identificação básica dos isômeros, já que os espectros são simples e apresentam um padrão de fácil identificação (com o isômero cis apresentando duas bandas e o trans, apenas uma bem distinta); o espectro de infravermelho apresenta riqueza de informações e, analisando metodologias anteriores de identificação, a mais adequada é baseada no padrão de bandas da torção do grupo $-\text{NH}_2$, além do perfil geral dos complexos ser característico tanto para o infravermelho médio quanto para o distante, com bandas finas e intensas para o isômero trans e bandas mais largas e curtas para o isômero cis; a técnica de espalhamento Raman apresentou um melhor resultado utilizando o laser de 785 nm para ambos os complexos em forma cristalina, com um padrão de bandas bem definido e passível de diferenciação, principalmente pelo shift da banda do N-Co-N em $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ e o aparecimento de uma banda média para o cis em cerca de $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$.

Desta forma, conclui-se que todas as técnicas espectroscópicas utilizadas são úteis para a identificação dos isômeros, cada qual com sua particularidade e podendo ser utilizadas de forma individual.

Palavras-chave: cobalto, etilenodiamina, isomeria geométrica, compostos de coordenação, espectroscopia, ultravioleta, infravermelho, Raman

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	QUÍMICA DE COORDENAÇÃO E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE COBALTO	13
1.1.1	O COBALTO	13
1.1.2	QUÍMICA DE COORDENAÇÃO: BREVE HISTÓRICO	13
1.2	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E SUAS APLICAÇÕES	16
1.2.1	ABSORÇÃO NO UV-VIS	17
1.2.2	ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	19
1.2.3	ESPALHAMENTO RAMAN	20
2	OBJETIVO	22
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1	METODOLOGIA	22
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
3.2.1	SÍNTESE	23
3.2.2	CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO	24
3.2.2.1	UV-VIS	24
3.2.2.2	ESPALHAMENTO RAMAN	30
3.2.2.3	INFRAVERMELHO	36
4	CONCLUSÃO	43
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
6	APÊNDICE A - CÁLCULOS ABINITIO USANDO O PROGRAMA ORCA 5	49

Lista de Figuras

Figura 1: Os isômeros cis (esq.) e trans (dir.) do íon $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$. Fonte: elaboração do autor (2022).	14
Figura 2: Exemplificação geométrica da isomeria cis e trans para o íon $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$. Fonte: elaboração do autor (2022).	15
Figura 3: Curvas de energia potencial derivadas de aproximações diferentes. (Adaptado de NAKAMOTO, 2009)	20
Figura 4: Mecanismo de espalhamento de fótons Stokes e anti-Stokes (esq.); mecanismo de espalhamento de fótons com efeito Raman Ressonante (dir.).(Adaptado de NAKAMOTO, 2009)	21
Figura 5: Cristais de trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$.	24
Figura 6: Cristais de cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$.	25
Figura 7: Espectros de UV-Vis dos isômeros cis e trans do complexos $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em solução aquosa.	26
Figura 8: Espectros UV-Vis do isômero trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em solução aquosa.	28
Figura 9: Curva analítica de absorvância x concentração do trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$.	29
Figura 10: Espectros UV-Vis do isômero cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em solução aquosa.	29
Figura 11: Curva analítica de absorvância x concentração do cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ para o $\lambda_{\text{máx}}$ 383 nm.	30
Figura 12: Curva analítica de absorvância x concentração do cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ para o $\lambda_{\text{máx}}$ 533 nm.	31
Figura 13: Espectro de espalhamento Raman para o cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em cristal, sob lasers de 532 nm e 785nm.	32
Figura 14: Espectro de espalhamento Raman para o cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em solução 0,5 mol.L ⁻¹ , sob lasers de 532 nm e 785 nm.	34
Figura 15: Cristal do cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ sob microscópio Raman.	34
Figura 16: Espectro de espalhamento Raman para o trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em cristal, sob lasers de 532 nm e 785 nm.	35
Figura 17: Espectro de espalhamento Raman para o trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em cristal e solução, sob laser 785 nm.	36
Figura 18: Espectro de espalhamento Raman para os isômeros cis e trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em cristal, sob laser de 785 nm.	36
Figura 19: Espectro de infravermelho médio do cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$.	38
Figura 20: Espectro de infravermelho médio do trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$.	39
Figura 21: Espectro de infravermelho distante do cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$.	40
Figura 22: Espectro de infravermelho (distante) do trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$.	40
Figura 23: Espectro de infravermelho médio dos isômeros cis e trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ sobrepostos.	41
Figura 24: Espectro de infravermelho distante dos isômeros cis e trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ sobrepostos.	42

Lista de Tabelas

Tabela 1: Dados para a curva de calibração do isômero trans-[Co(en) ₂ Cl ₂]Cl	27
Tabela 2: Dados para as curvas de calibração do isômero cis-[Co(en) ₂ Cl ₂]Cl.	29

1 INTRODUÇÃO

1.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE COBALTO

1.1.1 O COBALTO

O cobalto, elemento de número atômico 27, é um metal de transição, posicionado no 4º período e 9º grupo da tabela periódica. Foi descoberto por T.O. Bergman em 1780, porém já havia sido usado em pigmentos de vidros e cerâmicas cerca de 4400 anos antes de seu descobrimento; representando 0,0029% da crosta terrestre, é encontrado tipicamente em minérios, sendo seu nome uma referência ao *Kobold*, um diabrete do folclore alemão conhecido por amaldiçoar os mineiros durante seu trabalho, associando assim o mito à toxicidade do As_4O_6 , gás emitido pelo tratamento dos minérios do metal (GREENWOOD; EARNSHAW, 1998).

O metal apresenta comumente números de oxidação +2 e +3, porém há casos de compostos de cobalto onde o metal assume números de oxidação +4, +5 ou +6 (MOURA *et al.*, 2006). Em termos de química de coordenação, os complexos formados são em sua grande maioria com Co^{+3} como centro octaédrico e número de coordenação 6, principalmente em associação com ligantes doadores N, apresentando spin baixo e configuração t_{2g}^6 e, em grande parte, caráter cinético inerte. Todavia, há compostos de coordenação com cobalto assumindo números de oxidação de +4 até -1 ou menor, dependendo do caráter aceptor ou doador do ligante, demonstrando a vasta química de coordenação deste metal de transição. (GREENWOOD; EARNSHAW, 1998).

1.1.2 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO: BREVE HISTÓRICO

Historicamente, complexos de cobalto foram amplamente utilizados por Jörgensen e Alfred Werner durante sua “peleja acadêmica” que iniciou a construção das teorias de coordenação:

*“Werner foi forçado a desenvolver ainda mais sua teoria e a sintetizar novos compostos para testar suas ideias, porque Jörgensen defendeu com veemência sua teoria da cadeia. Werner propôs uma estrutura octaédrica para compostos [...]. Ele preparou e caracterizou muitos isômeros, incluindo tanto formas verdes quanto violetas $[Co(H_2NC_2H_4NH_2)_2Cl_2]^+$. Ele afirmava que esses compostos tinham os cloretos na disposição trans (um na frente do outro) e cis (adjacentes uns aos outros) respectivamente, em uma geometria octaédrica em geral [...]. Jörgensen mostrou estruturas isoméricas alternativas, mas aceitou o modelo do Werner em 1907, quando Werner sintetizou os isômeros verdes trans e os violetas cis de $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$. A teoria da cadeia não podia justificar as duas estruturas diferentes com a mesma fórmula para este íon complexo. (MIESSLER *et al.*, 2014)”*

Werner sintetizou e identificou em seu trabalho complexos de cobalto (III) utilizando como ligante especialmente a molécula orgânica 1,2-etanodiamina, conhecida comumente como etilenodiamina (en) sendo seu complexo mais notório o tris(etilenodiamina)-cobalto(III), $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$. Neste processo, houve grande formação de rejeito aquoso de matriz complexa (dada a escala da síntese, com utilização de cerca de 10kg de reagentes), que passou por tentativas de separação e identificação dos compostos presentes (HARROWFIELD *et al.*, 2005); neste rejeito, como o próprio Werner assume (WERNER, 1912), o diclorobis(etilenodiamina)-cobalto(III) estava presente, que justificaria parte da dificuldade de separação e identificação dos compostos, visto que o complexo sofre reações laterais (principalmente de aquação) e/ou interconversões isoméricas (BASOLO; PEARSON, 1967) resultando em vários compostos possíveis. Porém é importante ressaltar que os isômeros do diclorobis(etilenodiamina)-cobalto(III) foram primeiro reportados por Jörgensen (JÖRGENSEN, 1889).



Figura 1: Os isômeros cis (esq.) e trans (dir.) do íon $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$. Fonte: elaboração do autor (2022).

O cloreto de diclorobis(etilenodiamina)-cobalto(III), $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, foco deste trabalho, apresenta isomeria cis trans, isto é, um caso de isomeria geométrica onde as moléculas apresentam ligantes iguais: o isômero é considerado cis se dois destes ligantes estiverem em posições octaédricas adjacentes e trans se estiverem diametralmente opostos um ao outro, como na Figura 2. No caso deste composto de coordenação, como há a presença da etilenodiamina, ligante quelato, a esquematização é ainda mais simples do que compostos octaédricos com 6 ligantes; com o auxílio de um eixo cortando o átomo central, identifica-se o isômero cis com

ligantes iguais em posições simétricas um ao outro, e o trans, com os ligantes iguais diametralmente opostos através do eixo.



Figura 2: Exemplificação geométrica da isomeria cis e trans para o íon $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$. Fonte: elaboração do autor (2022).

Esta simples mudança de posição dos ligantes, porém, acarreta mudanças profundas na simetria da molécula, sendo o isômero cis do grupo de pontos C_2 e o trans, D_2 ; isto leva a uma cascata de alterações em propriedades químicas e físico-químicas, como perfil espectral, força de ligação, seletividade reacional, atividade óptica etc.

A interconversão entre os isômeros é foco de estudos cinéticos tanto em solução aquosa (HAWORTH *et al.*, 1955) quanto em 2-metoxietanol (TRIMBLE, 1954), além de em fase sólida (BANERJEA; BAILAR, 1985), sendo sua velocidade de isomerização considerada lenta em comparação à outros complexos em função de sua baixa reatividade (LANORIO; LANORIO, 2018); logicamente, há também a busca pela resolução do mecanismo de interconversão, que perpassa discussões sobre a inversão de Bailar (BRASTED; HIRAYAMA, 1958; JACEWICZ *et al.*, 2014).

Ambos os isômeros cis e trans são comuns em laboratórios de química inorgânica, utilizados no dia a dia em aulas de química de coordenação de foco experimental da graduação, bem como reagentes para outras reações (COULTER; KRISHNAMURTHY, 1977), além de serem utilizados como base para catálise (SCHULZ, 1999) e para interesses biomédicos (SUMMA *et al.*, 2006).

São de fácil síntese e cristalização, sendo a rota proposta por BAILAR e ROLLINSON (1946) a mais comumente utilizada, ademais de outros métodos (ADDAMS; RAYNOR, 1967; WILSON, 1969; FOUST; FORD, 1970). Ambos os complexos cis e trans apresentam o mesmo ponto de partida, uma solução de aquosa de cloreto de cobalto (II) e etilenodiamina na qual o metal sofre oxidação pela ação do O_2 do ar borbulhado; a partir dela, podemos obter o complexo

trans pela adição de ácido clorídrico sob aquecimento, ou o complexo cis pelo pleno repouso desta solução neutra.

1.2 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E SUAS APLICAÇÕES

Há no contexto da química várias técnicas passíveis de serem utilizadas para a identificação e caracterização de compostos de coordenação, dependendo apenas das propriedades e estado físico dos compostos. Porém, de maneira generosa, as técnicas espectroscópicas são as mais utilizadas para este fim, principalmente por conta da riqueza de informações que podem ser obtidas com amostras em pouca quantidade e nos mais variados estados amostrais (cristalino, pó, solução, suspensão, etc), salvo as limitações de cada técnica e aparelho.

A espectroscopia em si baseia-se na interação entre matéria (amostra) e a radiação eletromagnética (luz), especificamente seu campo elétrico, da seguinte forma:

(1) a luz, sendo uma onda eletromagnética, apresenta um determinado comprimento de onda (λ), que se relaciona com a energia desta pela Equação I:

$$E_{\text{foton}} = h\nu = hc/\lambda, \text{ (I)}$$

sendo E a energia daquela onda eletromagnética, h a constante de Planck e ν a frequência da onda.

(2) boa parte das substâncias que estudamos, inclusos os compostos de coordenação, se apresentam no estado (ou nível) energético de mais baixa energia para as dadas condições, seja ele um estado eletrônico, vibracional ou rotacional; relativo a este, qualquer estado do composto cuja energia seja maior é considerado um estado excitado, que é alcançado através da absorção de fótons de luz com energias quantizadas dadas pela Equação II:

$$\Delta E = h\nu. \text{ (II)}$$

Desta forma, uma molécula apenas poderá absorver um fóton cuja energia seja ΔE , para qualquer que seja a transição, e $\Delta E = E_{\text{foton}}$.

(3) estes fótons (tanto os absorvidos inicialmente quanto os liberados no fim do processo), podem ser detectados, permitindo identificar o comportamento da amostra frente à faixa de comprimento de onda de radiação escolhida e, assim, obter informações preciosas sobre ela,

como comprimentos de ligação, energia de ionização, transições eletrônicas, estado de oxidação, etc.

(4) segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, por conta da diferença de massa dos núcleos atômicos envolvidos numa ligação em relação à dos elétrons, uma transição eletrônica ocorre muito mais rapidamente que uma vibracional e rotacional, de forma que a molécula pode ser considerada estática enquanto os elétrons são excitados. Desta forma, pode-se considerar um estado energético de uma molécula como o produto de uma função de onda eletrônica, uma função de onda vibracional e uma função de onda rotacional, possibilitando um tratamento adequado que permite enxergar as transições separadamente.

Desta forma, luz de comprimentos de onda diversos, ou seja, de energias diversas, pode ser utilizada para obter informações variadas sobre os compostos de coordenação, por vezes funcionando como um grande “quebra-cabeça”, onde os dados obtidos se complementam e embasam uma conclusão mais robusta. Entre as técnicas mais comumente usadas, temos as espectroscopias de absorção no UV-Vis, absorção no infravermelho, espalhamento Raman, Mössbauer, entre outras, sendo as três primeiras utilizadas para identificação e caracterização dos compostos de coordenação sintetizados neste trabalho.

1.2.1 ABSORÇÃO NO UV-VIS

A técnica espectroscópica que utiliza a região do espectro eletromagnético de 190 nm e 780 nm é chamada comumente de espectroscopia de absorção UV-Vis ou espectroscopia eletrônica, dado que a energia nesta faixa é da ordem da energia das transições eletrônicas. De 190 nm a 380 nm, temos luz de comprimento de onda na faixa chamada ultravioleta de quartzo; de 380 nm a 780 nm, a faixa é chamada de luz visível. (SALLES, 2020)

Estas transições eletrônicas ocorrem pela absorção de um fóton de energia igual à diferença de energia entre os dois orbitais envolvidos por um elétron situado no orbital de menor energia, que é então promovido ao de maior (como na Equação 2); assim, esta é uma técnica de absorção.

A probabilidade de transições eletrônicas de fato ocorrerem é condicionada também a fatores físicos advindos de cálculos baseados na mecânica quântica. Estes são transcritos de uma forma simplificada nas chamadas regras de seleção, que mensuram a probabilidade de uma transição

ocorrer; quanto maior a probabilidade, maior será o sinal daquela banda no espectro eletrônico. As regras de seleção para as transições eletrônicas são de spin, onde transições entre estados de multiplicidades diferentes são ditas proibidas, e de Laporte, onde transições eletrônicas entre estados de mesma paridade são também proibidas. (SALLES, 2020)

Ocorre que esta dita “proibição” quer dizer que a transição é bastante improvável, logo, a banda resultante no espectro é indiscernível; outro fato é que, especificamente tratando-se da regra de seleção por Laporte, com uma mudança dinâmica na simetria do complexo, perde-se o conceito de paridade dos estados, permitindo a ocorrência de muito mais transições do que o esperado. Isto ocorre por exemplo quando um complexo octaédrico apresenta distorção de Jahn-Teller, onde o alongamento ou compressão das ligações orientadas no eixo de simetria principal faz com que o complexo assumira outra geometria, sem paridade, buscando maior estabilidade. (SHRIVER; ATKINS, 2003)

Em termos de compostos de coordenação, parte representativa deles apresenta cores vibrantes e diversas, geralmente consequência das transições eletrônicas d-d dos centros metálicos e de bandas de transferência de carga, de energia de comprimento de onda na região da luz visível, que nossos olhos são capazes de identificar e processar; complexos incolores apresentam energias de transições eletrônicas fora desta faixa, comumente em direção ao ultravioleta, ou seja, comprimentos de onda menores e energias maiores.

Uma forma de correlacionar a intensidade da luz absorvida com as propriedades do composto em solução por onde o feixe luminoso atravessa é a lei de Lambert-Beer. Ela é apresentada da forma da Equação III:

$$\log I_0/I = A = \epsilon lc, \text{ (III)}$$

onde

I_0 = intensidade da luz incidente

I = intensidade da luz transmitida

A = absorvância

ϵ = absorvidade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (também conhecida como coeficiente de extinção molar)

l = comprimento (cm) através da solução (caminho óptico)

c = concentração de espécies absorventes (mol.L^{-1}).

A absorvidade molar é uma peça-chave, pois é característica de cada substância e apresenta uma forte dependência do comprimento de onda utilizado durante o procedimento, permitindo que o padrão espectral formado por cada substância seja, de forma geral, uma impressão digital.

1.2.2 ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Além das transições eletrônicas supracitadas, os compostos de coordenação também executam transições vibracionais de energias quantizadas. Estas são de energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético, de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , e são caracterizadas pela vibração internuclear entre átomos que estabelecem uma ligação química, assim também como torções e deformações de ligações e da molécula como um todo; no caso dos complexos, consideramos vibrações metal-ligante como também vibrações internas dos ligantes, dependendo de suas características e estrutura, como no caso da etilenodiamina.

A técnica de espectroscopia vibracional mais comum é a de absorção no infravermelho, muito utilizada na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} para identificação de compostos orgânicos; apresenta versatilidade no suporte amostral e compreensão de seus espectros. Para compostos inorgânicos, a faixa de absorção no infravermelho, principalmente em se tratando de composto de coordenação, ocorre na região do infravermelho distante, de 10 a 400 cm^{-1} . (HOLLAS, 2004).

Para explicar a vibração molecular, parte-se do modelo do oscilador harmônico simples e, feitas correções baseadas no modelo quântico, que considera parâmetros ajustados de interações atômicas, alcançando um resultado mais acurado, chega-se na chamada de curva potencial de Morse. (DRAGO, 1992). O perfil desta curva nos permite identificar a energia de dissociação da ligação (a partir de D_0 e D_e) e um formato mais ajustado em comparação ao do oscilador harmônico simples como visto na Figura 3.

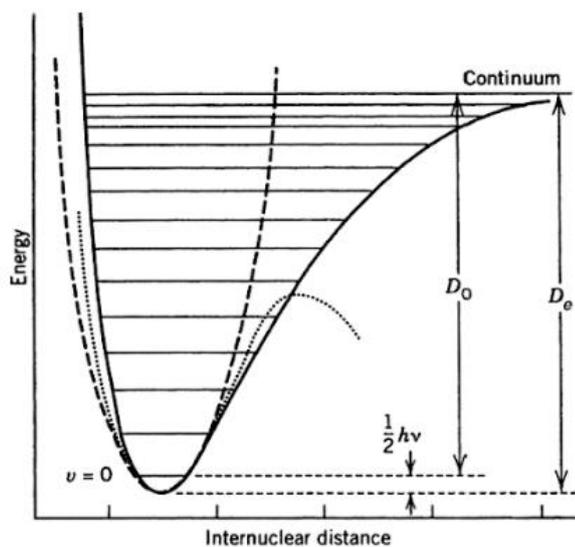


Figura 3: Curvas de energia potencial derivadas de aproximações diferentes. (Adaptado de NAKAMOTO, 2009)

Para compostos não lineares com N átomos (que abrange a grande maioria dos compostos existentes), há $3N-6$ graus de liberdade para as vibrações, que correspondem aos chamados modos normais. Estes modos normais são vibrações onde cada núcleo atômico realiza uma vibração, de forma que o resultado de todas as vibrações não altera o centro de massa da molécula; as bandas de um espectro infravermelho são atribuídas a estas vibrações, que podem ser derivadas da tabela de caracteres referente à simetria do complexo.

Em termos de intensidade das bandas, temos como regra de seleção a necessidade presença de um dipolo elétrico não-nulo resultante ao longo das ligações e/ou grupos químicos; se há um dipolo elétrico resultante não-nulo num modo normal durante a interação com um campo eletromagnético, haverá uma banda a ser atribuída àquele conjunto, e, se o dipolo resultante for zero (por conta da baixa diferença de eletronegatividade entre os átomos ou simetria das distorções que permite um somatório zero, por exemplo), não há aparecimento de banda. Quanto mais intenso este dipolo, maior será a intensidade daquela banda.

1.2.3 ESPALHAMENTO RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica menos comum e que une, de certa forma, aspectos das duas técnicas supracitadas: durante o procedimento, é usado um laser monocromático de comprimento de onda na região do ultravioleta, porém os dados obtidos do composto são de caráter vibracional e não eletrônico. Ela é baseada no chamado efeito Raman,

observado experimentalmente por C.V Raman e K. S. Krishnan, em 1923 e publicada posteriormente (RAMAN, 1928; RAMAN; KRISHNAN, 1928), que consiste no espalhamento de fótons de comprimento de onda diferente do incidido, que ocorre numa probabilidade muito menor do que a típica absorção de energia pela matéria. (NAKAMOTO, 2009)

O espalhamento de fótons ocorre da seguinte forma: quando a luz interage com a matéria, ela pode ser absorvida e emitida no mesmo comprimento de onda, o chamado espalhamento Rayleigh ($\nu_i = \nu_f$) ou espalhamento elástico, com o elétron indo de um estado energético de mais baixa energia para um de mais alta e depois retornando; porém, há a probabilidade de o fóton emitido apresentar comprimento de onda menor ou maior do que o do fóton absorvido ($\nu_f = \nu_i \pm \nu$), resultando nos espalhamentos Raman Stokes e Anti-Stokes, ou espalhamento inelástico da luz, como na Figura 4.

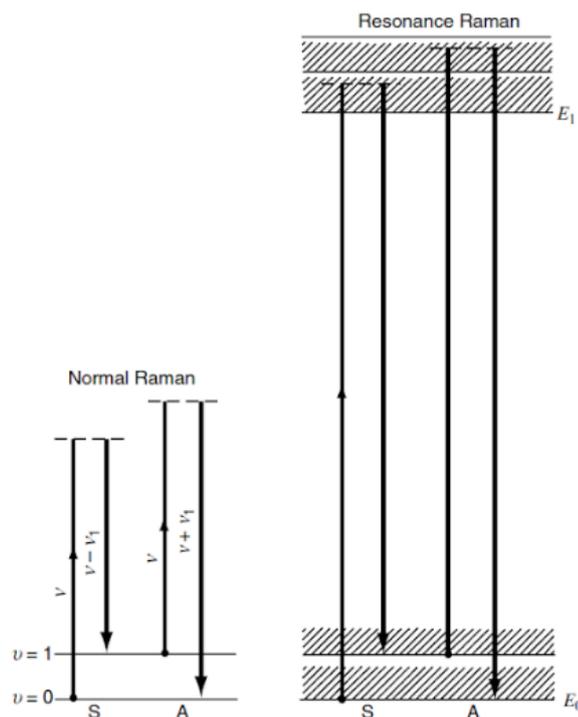


Figura 4: Mecanismo de espalhamento de fótons Stokes e anti-Stokes (esq.); mecanismo de espalhamento de fótons com efeito Raman Ressonante (dir.).(Adaptado de NAKAMOTO, 2009)

No caso do espalhamento Stokes, o composto se encontra no nível vibracional de mais baixa energia, e após o processo de excitação, libera um segundo fóton de energia menor que o incidido igual a diferença de energia do modo vibracional fundamental e o seguinte ($\nu_f = \nu_i - \nu$); o caso do espalhamento anti-Stokes é inverso, onde a molécula se encontra num nível vibracional excitado (geralmente ν_1) e, após a excitação, libera um fóton de energia maior do

que o incidido, com a molécula indo para o estado vibracional de mais baixa energia ($v_f = v_i + v$). Estas energias v resultam em bandas no espectro, denotadas como deslocamentos do comprimento de onda monocromático incidido.

A regra de seleção do espalhamento Raman é calcada na polarização que a molécula pode sofrer quando a luz monocromática é incidida sobre ela, e é a polarizabilidade (α) que governa a intensidade do efeito Raman de forma quantitativa; se não há polarizabilidade substancial, não há efeito Raman detectável (NAKAMOTO, 2009). Desta forma, é interessante salientar que os espectros de absorção no infravermelho e Raman se complementam em relação ao perfil vibracional da molécula pois são baseados em princípios físicos diferentes e, logo, regras de seleção diferentes; por exemplo, modos vibracionais ativos no Raman geralmente são inativos no infravermelho e vice-versa para compostos que apresentam centro de inversão, ou seja, com uma simetria considerável.

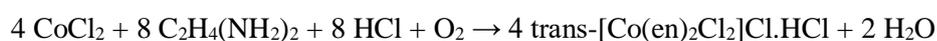
2 OBJETIVO

O escopo do trabalho é traçar um perfil espectroscópico dos dois complexos, utilizando diversas técnicas, caracterizando-os e identificando-os entre si pelas diferenças espectrais.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 METODOLOGIA

Os complexos foram sintetizados segundo o procedimento descrito em BAILAR e ROLLINSON (1946) e a reação abaixo, adaptado da seguinte maneira: em um bécker de 500 mL, foram solubilizados 40g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ em 125 mL de água, aos quais foram adicionados 150 g de solução 10% m/m de etilenodiamina, lentamente, sob agitação; esta solução foi aerada utilizando um borbulhador simples durante 24h. A esta solução foram adicionados 87,5 mL de HCl concentrado e deixada repousar sob leve aquecimento por 72h para obtenção dos cristais trans, que foram filtrados e lavados com etanol; estes foram tratados termicamente em estufa à 100 °C para expulsão do HCl.



Para obtenção dos cristais cis, foi preparada uma solução seguindo a mesma metodologia, exceto pela adição de HCl concentrado ao final; esta foi deixada repousar até a formação dos

cristais. Foram também obtidos cristais através da solubilização dos cristais trans em água: a solução foi aquecida para evaporação parcial e deixada depois repousar. Todos os cristais cis foram filtrados e lavados com etanol.

Para obtenção dos espectros de UV-Vis, foram preparadas soluções de concentrações pré-determinadas para a formação de uma curva analítica, utilizando como solvente água destilada. Os espectros foram obtidos à partir do espectrofotômetro no ultravioleta-visível - SHIMADZU UV2600, na faixa de 200 nm a 900 nm. A curva foi construída utilizando-se as absorções das bandas de $\lambda_{máx}$ versus a concentração molar; através dela, obteve-se o coeficiente angular da reta, equivalente à absorvidade molar, ϵ . O processo foi realizado para ambos os complexos. Os espectros Raman foram adquiridos para ambos os complexos cis e trans, tanto em soluções aproximadamente 0,5 mol/L e de amostras cristalinas no Microscópio Raman Confocal modelo SENTERRA - da fabricante Bruker Optics. Todos foram adquiridos na região entre 70 e 1550 cm^{-1} , com resolução espectral entre 3 e 5 cm^{-1} , realizando 15 varreduras de 30s cada. O laser foi focalizado na amostra através de objetivas Olympus long-working distance de 100x para as soluções e 20x para os cristais. Para os espectros das soluções adquiridos com o laser em 532 nm, utilizou-se a potência de 20 mW, enquanto para os cristais, ajustou-se a potência para 5 mW para prevenir a queima das amostras ou a saturação do detector. Para os espectros das soluções adquiridos com o laser em 785 nm, utilizou-se a potência de 50 mW, enquanto para os cristais, ajustou-se a potência do laser para 10 mW também para evitar queimar as amostras ou saturar o detector.

Os espectros de infravermelho foram adquiridos para ambos os complexos cis e trans a partir de amostras cristalinas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia (LAME) do IQ-UFF, no equipamento Nicolet FTIR iS-50 da fabricante Thermo. As medidas foram realizadas com ATR (Reflectância Total Atenuada) tanto no infravermelho distante quanto no médio, com resolução espectral de 4 cm^{-1} , com 64 scans, na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} para o infravermelho médio e 400 cm^{-1} a 100 cm^{-1} para o distante.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 SÍNTESE

As sínteses foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na metodologia, que corresponde a BAILAR e ROLLINSON (1946), reduzindo a escala para $\frac{1}{4}$ do volume proposto por BAILAR e ROLLINSON (1946), resultando nos cristais trans da Figura 5, abaixo:

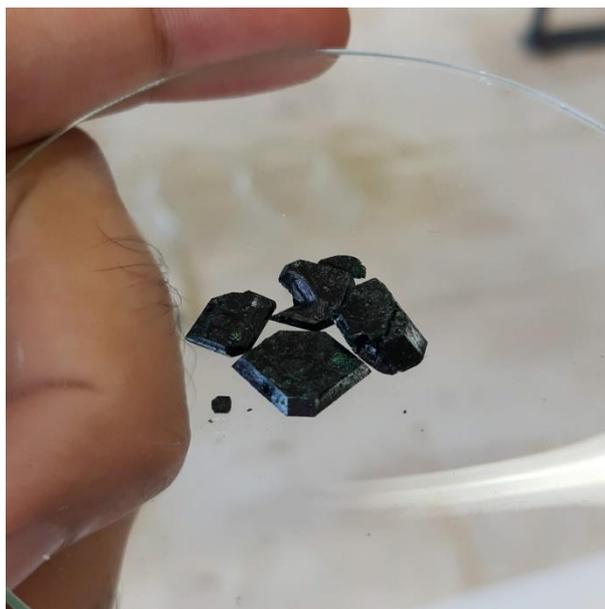


Figura 5: Cristais de trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl.

Os cristais cis são obtidos após evaporação da solução pré-acidificação com HCl; do contrário, permaneciam em solução, sem formação de cristais. Foram obtidos também cristais através de soluções preparadas com cristais trans deixadas evaporar. Para estas, é esperado que o HCl de constituição dos cristais seja eliminado em conjunto com a água durante a evaporação, permitindo que o pH se torne ideal (neutro) para a cristalização do isômero cis (Figura 6):



Figura 6: Cristais de $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO

3.2.2.1 UV-VIS

Foram obtidos espectros de UV-Vis para ambos os isômeros em solução aquosa, e os resultados são apresentados na Figura 7, abaixo. Analisando os espectros, pode-se notar que o isômero trans apresenta uma banda característica em 618 nm; para o isômero cis em solução, há a presença de duas bandas características, em 383 nm, e em 533 nm. As bandas estão de acordo com espectros obtidos anteriormente em outros trabalhos (MOURA *et al.*, 2006; BJERRUM; *et al.*, 1956; BASOLO *et al.*, 1955; RIGG; SHERWIN, 1965; CSÁSZÁR, 1993). A partir de aproximadamente 350 nm, para ambos os espectros, a absorção é bastante alta, denotando a região das bandas de transferência de carga e nenhuma informação bem definida pode ser apurada.

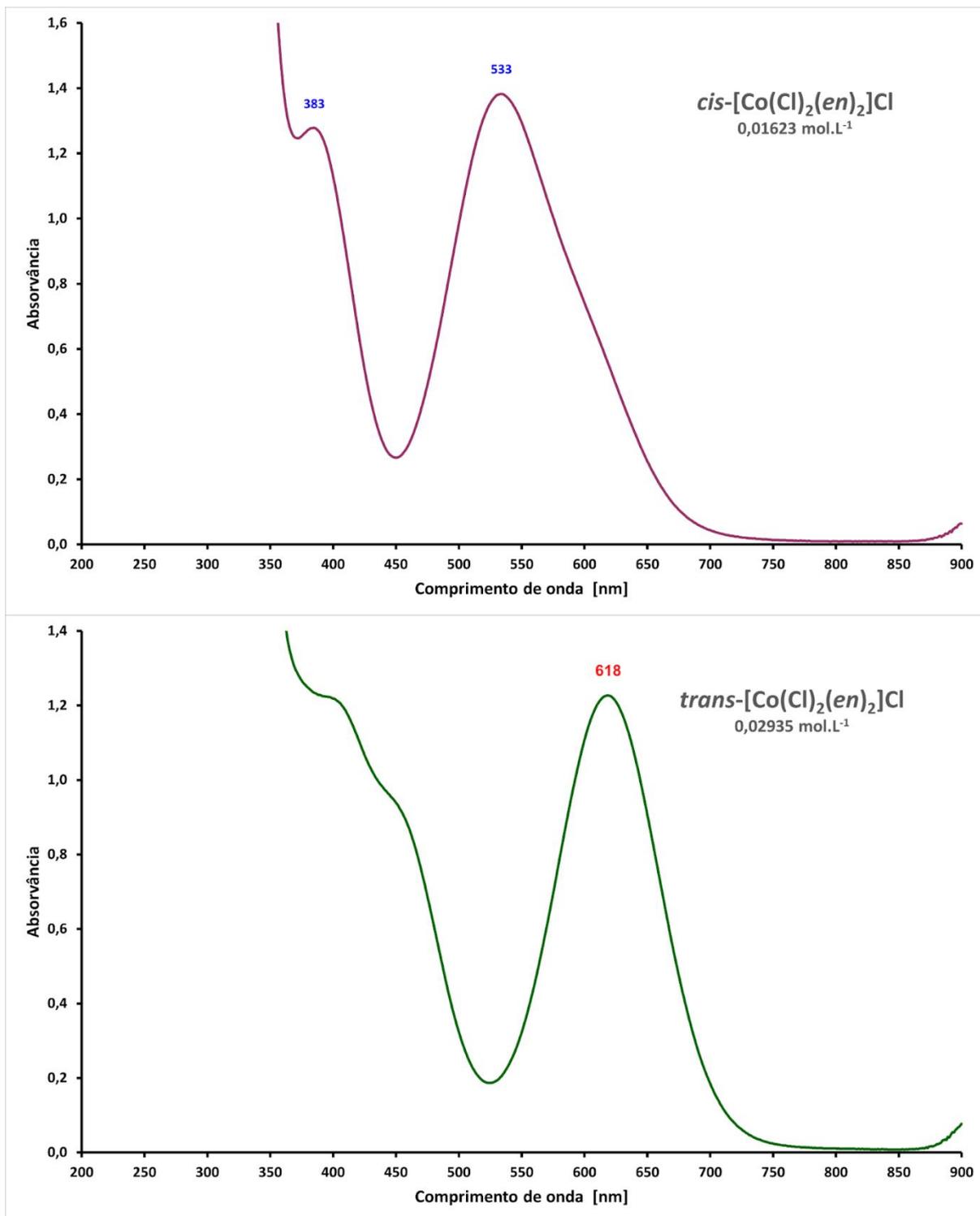


Figura 7: Espectros de UV-Vis dos isômeros *cis* e *trans* do complexos [Co(en)₂Cl₂]Cl em solução aquosa.

De acordo com (BASOLO *et al*, 1955), é esperado que o espectro de absorção no UV-Vis para complexos *trans* do tipo [MA₄B₂], sendo M o centro metálico, A e B ligantes diferentes, apresentem um “splitting” de bandas em comparação ao complexo *cis*. Isto ocorre pelo efeito do campo ligante, que gera uma divisão energética dos antes degenerados orbitais do metal de

forma diferente para cada isômero por conta das diferentes simetrias destes campos, como reportado de forma detalhada em (CSÁSZÁR, 1993).

É fácil ir contra esta afirmação se observarmos que, em tese, o complexo cis apresenta na verdade duas bandas características enquanto o isômero trans, apenas uma. Porém, observando criteriosamente, vemos que a banda em 533 nm do isômero cis sofre “splitting” em comparação ao isômero trans (e também considerando o complexo afetado por um campo de simetria O_h), apresentando uma banda de comprimento de onda maior em 618 nm e uma banda pouco definida, muito próxima à região das bandas de transferência de carga, de comprimento de onda próximo à 450 nm, menor que a banda de 533 nm referência do cis; estas bandas são assinaladas por CSÁSZÁR (1993), considerando a simetria do campo em ação no centro metálico.

Para identificarmos o tipo de transição eletrônica que ocorre em cada banda, foram obtidas curvas analíticas para determinação de seus coeficientes de extinção molar (ϵ). Primeiramente, foram estabelecidos valores de ϵ para cada uma das bandas características dos complexos (616 nm para o trans e 383 nm e 533 nm para o cis, chamados $\lambda_{máx}$) baseados nos trabalhos anteriores e, a partir destes, foram calculadas as concentrações necessárias para a construção de cada curva; considerou-se para os cálculos concentrações cujas absorções para os $\lambda_{máx}$ estivessem numa janela factível para o aparelho. Realizando o ajuste linear das curvas, obtemos então seu coeficiente angular que é igual ao ϵ para cada banda, de acordo com a Equação 3.

Para o complexo cis que apresenta duas $\lambda_{máx}$ características, o ϵ estimado para os cálculos das concentrações das soluções foi médio para as bandas, visto que a absorção é bastante próxima e, logo, os resultados não seriam fora da faixa, permitindo esta aproximação.

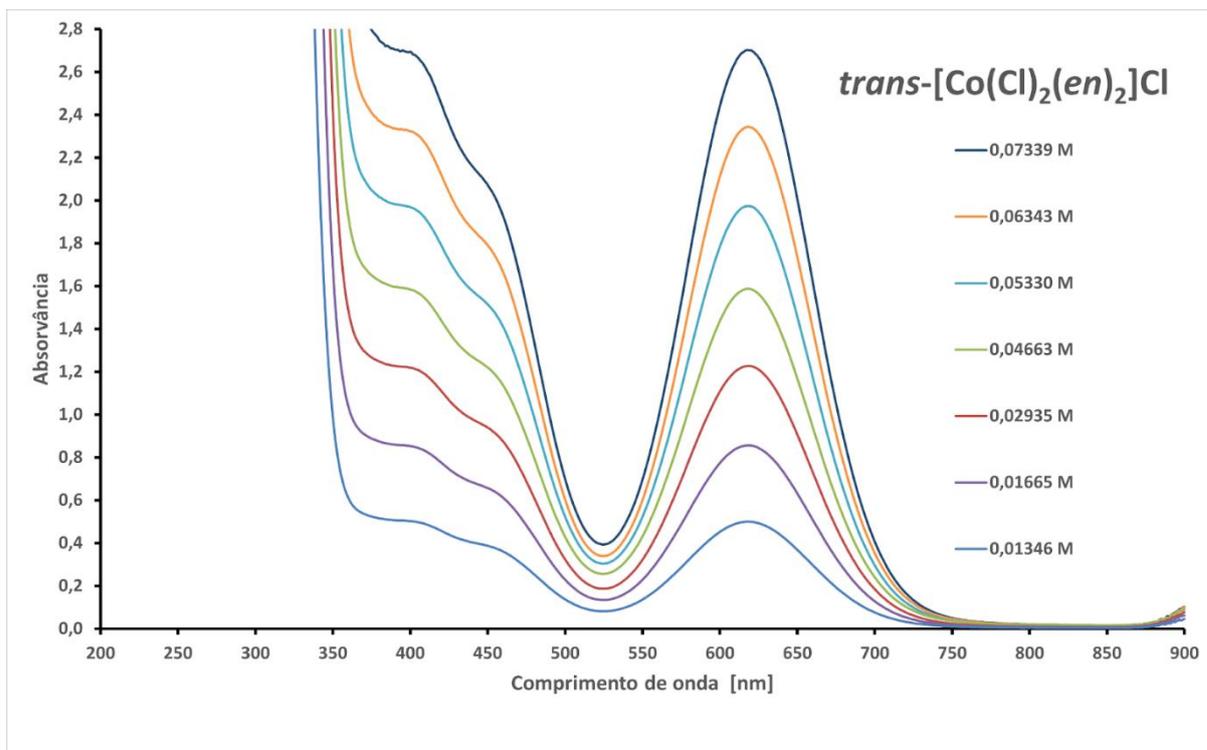


Figura 8: Espectros UV-Vis do isômero $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em solução aquosa.

ϵ	A	c mol/L	V mL	m g	m (efetiva) g	c (efetiva) mol/L	A (efetiva)	ϵ (efetivo)
37	0,4	0,010 8	50	0,154 3	0,1921	0,013457	0,5	37
37	0,7	0,018 9	50	0,270 1	0,2377	0,0166513 7	0,856	51
37	1	0,027 9	25	0,192 9	0,2095	0,0293518 1	1,227	42
37	1,3	0,035 1	25	0,250 8	0,3328	0,0466266 4	1,587	34
37	1,6	0,043 2	25	0,308 7	0,3804	0,0532956	1,974	37
37	1,9	0,051 4	25	0,366 5	0,4527	0,0634251 2	2,344	37
37	2,2	0,059 5	25	0,424 4	0,5238	0,0733865 3	2,706	37

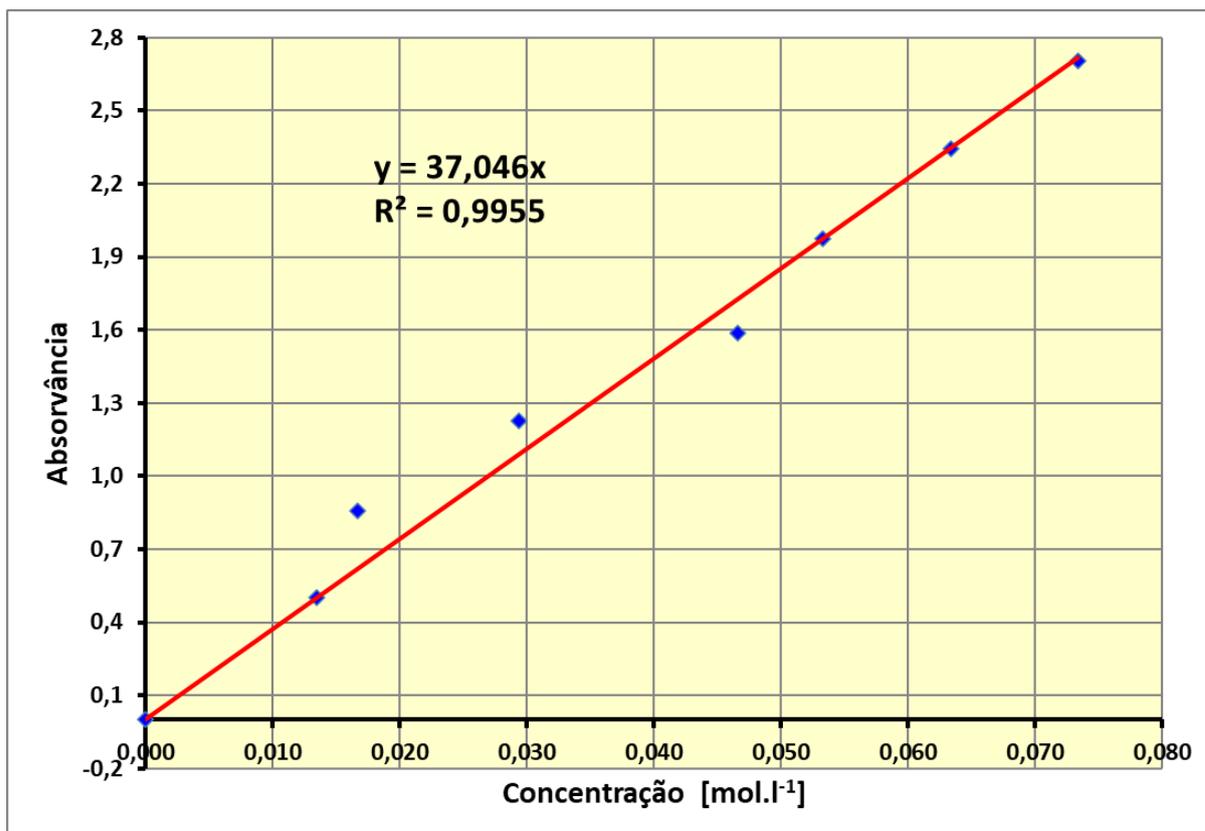
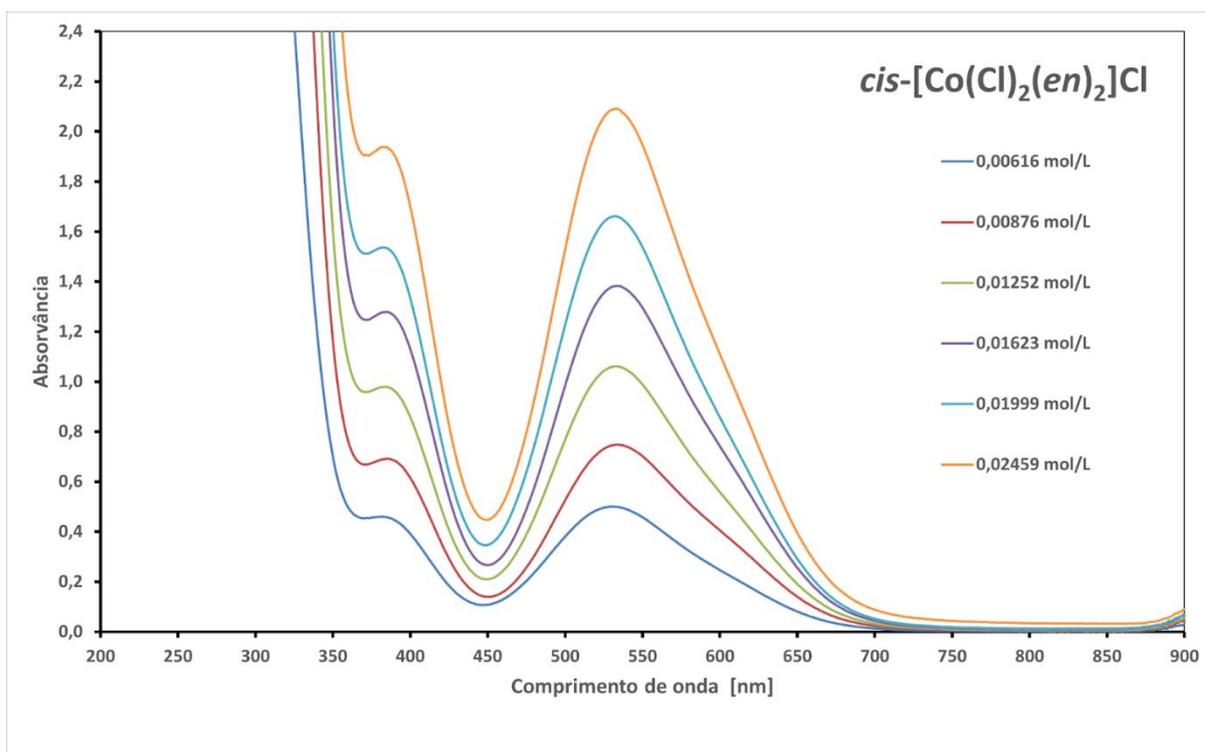
Tabela 1: Dados para a curva de calibração do isômero $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ Figura 9: Curva analítica de absorvância x concentração do $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Figura 10: Espectros UV-Vis do isômero cis-[Co(en)₂Cl₂]Cl em solução aquosa.

ϵ	A	c mol/L	V mL	m g	m (efetiva) g	c (efetiva) mol/L	A (efetiva)		ϵ (efetivo)	
							382 nm	532 nm	382 nm	532 nm
80	0,4	0,005	100	0,1428	0,1758	0,006157575	0,46	0,5	75	81
80	0,7	0,0088	50	0,1249	0,1251	0,008763511	0,692	0,748	79	85
80	1	0,0125	50	0,1784	0,1787	0,012518301	0,98	1,061	78	85
80	1,3	0,0163	50	0,232	0,2317	0,01623106	1,278	1,382	79	85
80	1,6	0,02	25	0,1428	0,1427	0,019992855	1,536	1,661	77	83
80	1,9	0,0238	25	0,1695	0,1755	0,024588269	1,938	2,091	79	85
80	2,5	0,0313	25	0,223	0,2233	0,031285245	2,347	2,551	75	82

Tabela 2: Dados para as curvas analíticas do isômero cis-[Co(en)₂Cl₂]Cl.

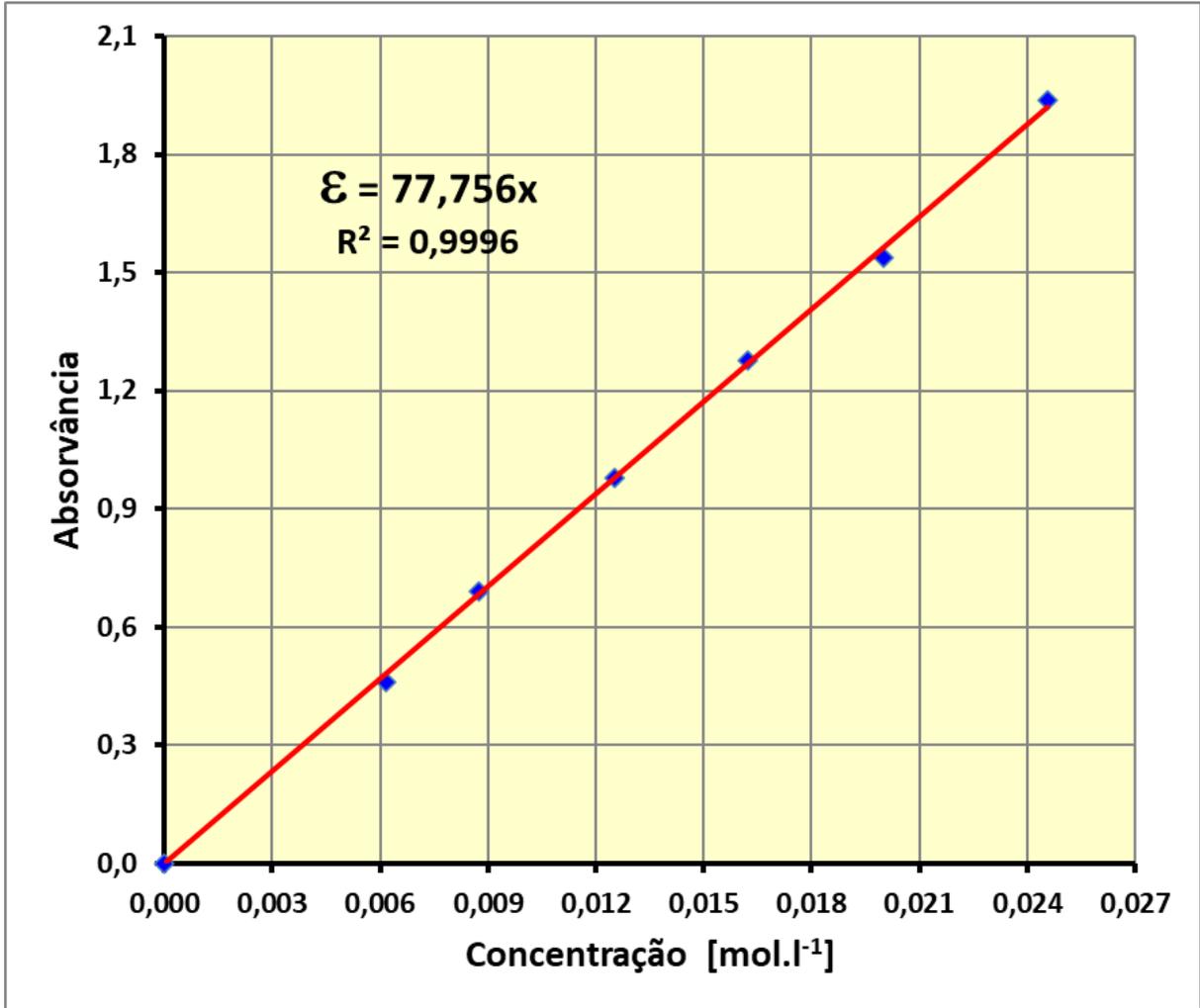


Figura 11: Curva analítica de absorvância x concentração do cis-[Co(en)₂Cl₂]Cl para o $\lambda_{\text{máx}}$ 383 nm.

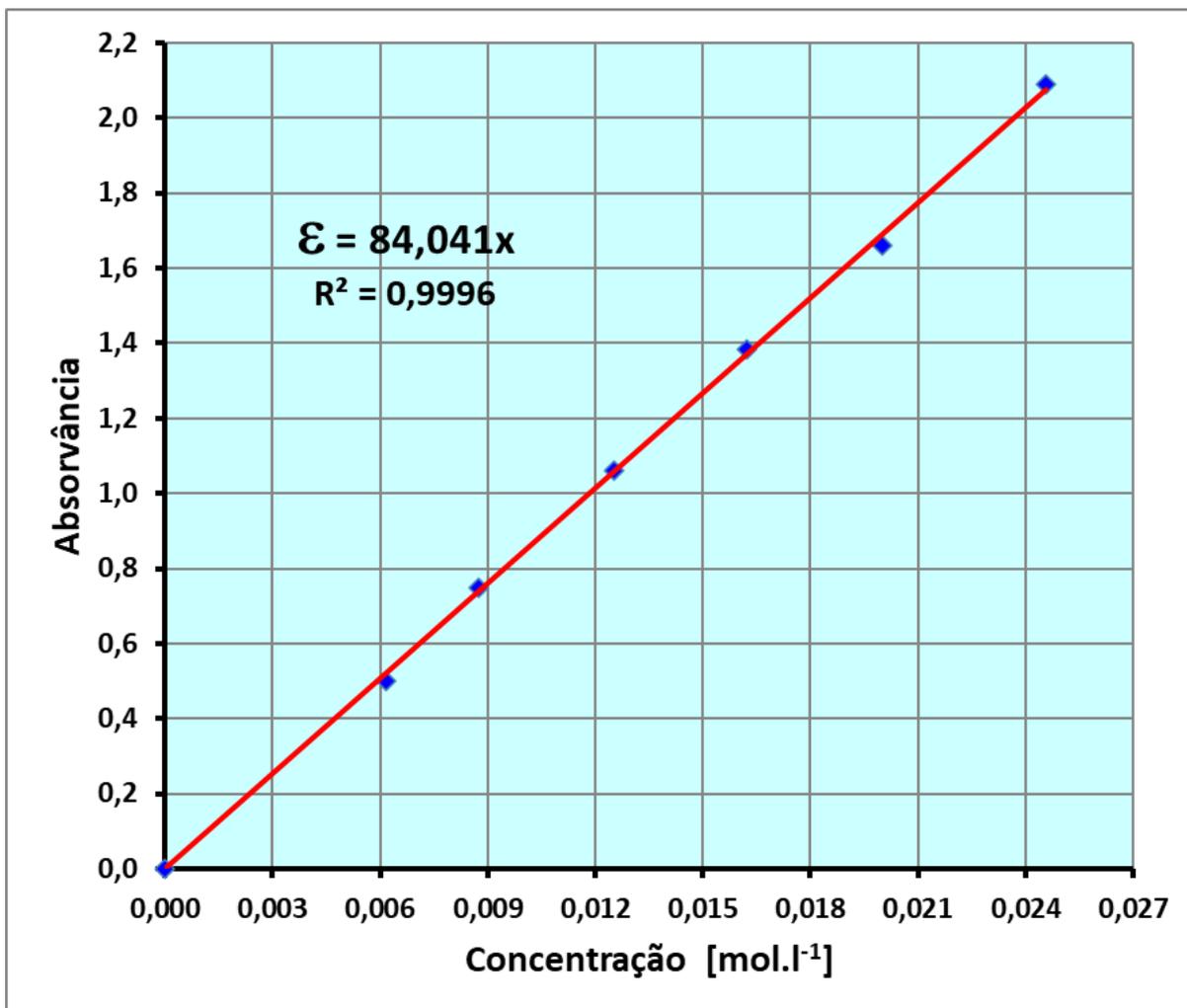


Figura 12: Curva analítica de absorvância x concentração do cis-[Co(en)₂Cl₂]Cl para o $\lambda_{\text{máx}}$ 533 nm.

Pela análise da curva, podemos ver que o planejamento está de bom acordo com a estimativa do ϵ , com valores de R^2 acima de 0,99, e obtemos um ϵ experimental de 37,0 para o isômero trans e 77,8 e 84,0 para o isômero cis. Podemos então admitir que todas as três transições são do tipo $n \rightarrow \pi^*$, pois para todas $\epsilon < 100$, sendo permitidas por spin e proibidas por Laporte (LEVER, 1986). Estes valores de ϵ são considerados baixos e, desta forma, podemos considerar que a simetria do estado excitado de ambos os complexos deve ser a mesma do estado fundamental.

3.2.2.2 ESPALHAMENTO RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos para condições amostrais e de análise diferentes: foram utilizadas amostras cristalinas e em solução aquosa de concentração $\sim 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, além de lasers de 532 e 785 nm, para ambos os isômeros. Os resultados são dispostos abaixo, reunidos

primeiro em comparações de análise (532 nm x 785 nm) e depois de amostragem (cristal x solução), para o mesmo isômero; após, comparações entre os espectros de tipos de amostra diferente, porém para o mesmo laser, ainda entre o mesmo isômero; por fim, comparação entre os espectros dos isômeros cis e trans nas mesmas condições amostrais e de análise, a partir das conclusões tiradas dos espectros anteriores, otimizando o processo.

Em relação aos espectros de cristais do isômero cis com variação do laser, podemos notar que em relação ao espectro obtido para o laser de 532 nm, o espectro obtido para o laser de 785 nm apresenta um grande incremento na absorção como um todo, cerca de 2x. O que ocorre é o inverso do previsto pelo efeito Raman Ressonante, onde o espectro Raman apresenta uma intensidade do perfil espectral quando o laser utilizado é de comprimento de onda próximo da energia de uma transição eletrônica do complexo, explicado pela dependência do tensor de espalhamento Raman das transições eletrônicas; logo, como o laser de 532 nm é muito próximo da transição eletrônica em 533 nm, esperava-se um espectro “estourado”, sem que pudéssemos discernir nenhuma banda. O que possivelmente explica esta “inversão de papéis” é que a transição referente à banda de 533 nm não apresentar uma contribuição relevante pelo par eletrônico não-ligante não estar localizado próximo das ligações que apresentam bandas Raman ativas.

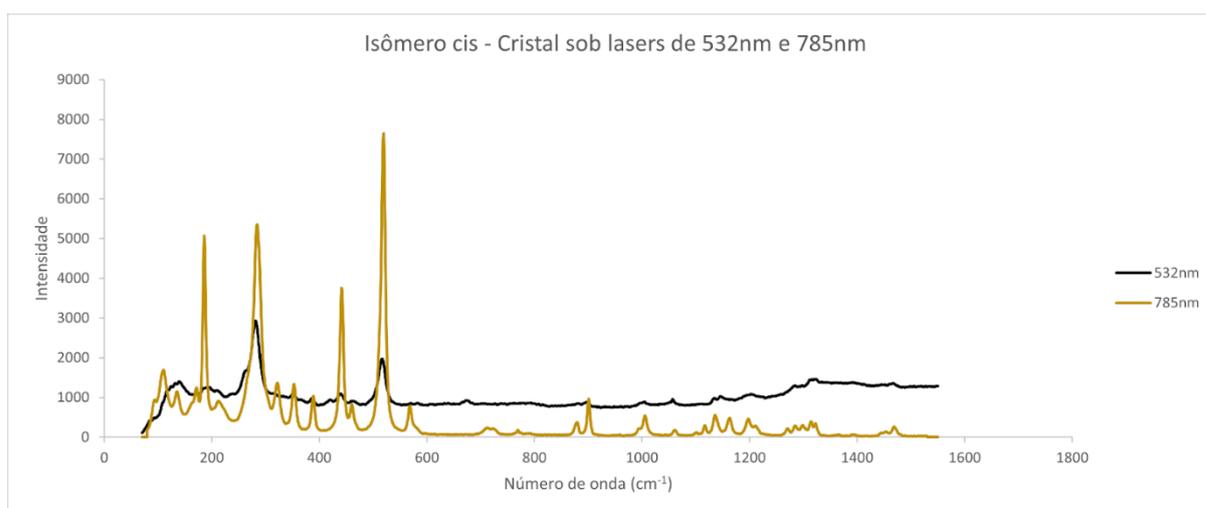


Figura 13: Espectro de espalhamento Raman para o cis-[Co(en)₂Cl₂]Cl em cristal, sob lasers de 532 nm e 785nm.

Pode-se notar que, apesar da grande diferença de intensidade dificultar a comparação dos espectros em virtude da escala, as bandas mais intensas, em $\sim 290\text{cm}^{-1}$ e $\sim 520\text{cm}^{-1}$, aparecem

em ambos os espectros, sendo elas correlacionadas ao estiramento Cl-Co-Cl e ν_s (Co-N), respectivamente (VIVIER *et al.*, 2005). O espectro com o laser de 532 nm, apresenta certo ruído em conjunto com a menor intensidade, não permitindo que as bandas além das supracitadas tenham uma boa resolução; já o espectro em 785 nm apresenta boa resolução como um todo, permitindo a identificação ainda de três bandas fracas de 325 a 390 cm^{-1} , além de uma banda média e uma fraca de 443 a 463 cm^{-1} e uma banda média em 185 cm^{-1} . Esta última parece estar também presente no espectro em 532 nm, porém a região no entorno dificulta esta afirmação.

Comparando os espectros em solução para ambos os lasers, pode-se notar comportamento díspar ao dos espectros dos cristais, com estes apresentando grande ruído e baixa intensidade das bandas sendo difícil identificar qualquer informação, exceto as pequenas bandas em $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, pois estas aparecem nos espectros anteriores. No caso dos espectros em solução, estes são muito mais pronunciados desta vez no utilizando o laser de 532 nm com intensidade de 20 mW do que o com o laser de 785 nm; neste último, há o aparecimento de uma região bastante intensa a partir de 1000 cm^{-1} que foi atribuída a uma singularidade do aparelho, não sendo considerado espalhamento relacionado ao complexo. Desta forma, comparando os espectros de cristais versus espectros de soluções, mantendo fixo o comprimento de onda do laser, podemos ver que as informações mais palpáveis são retiradas dos espectros dos cristais e, para o isômero cis, o laser de 785 nm apresentou o melhor resultado.

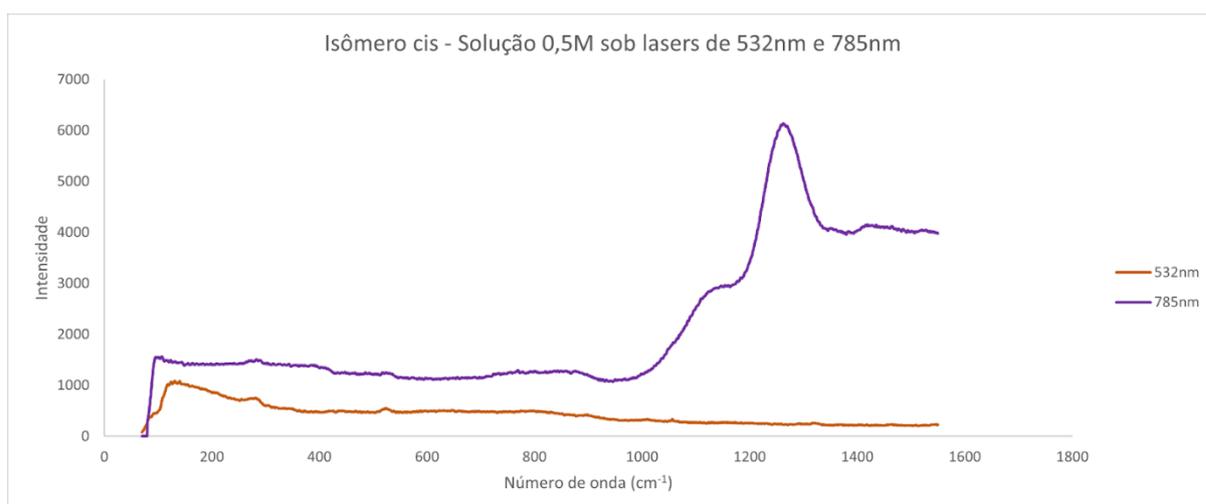


Figura 14: Espectro de espalhamento Raman para o cis-[Co(en)₂Cl₂]Cl em solução 0,5 mol.L⁻¹, sob lasers de 532 nm e 785 nm.

É importante comentar que, ao realizar a microscopia dos cristais cis, houve a identificação de pequenos cristais “mais cristalinos” que o todo, como visto na figura 15. Ao comparar os espectros entre os cristais mais opacos e os mais cristalinos, identificou-se que ambos apresentam o mesmo exato perfil espectroscópico, com os cristais “mais cristalinos” apresentando espectros de menor intensidade de bandas em virtude da dispersão da luz que ocorre dentro destes quando incididos com o laser, devolvendo menos luz espalhada ao detector e resultando num sinal mais fraco.

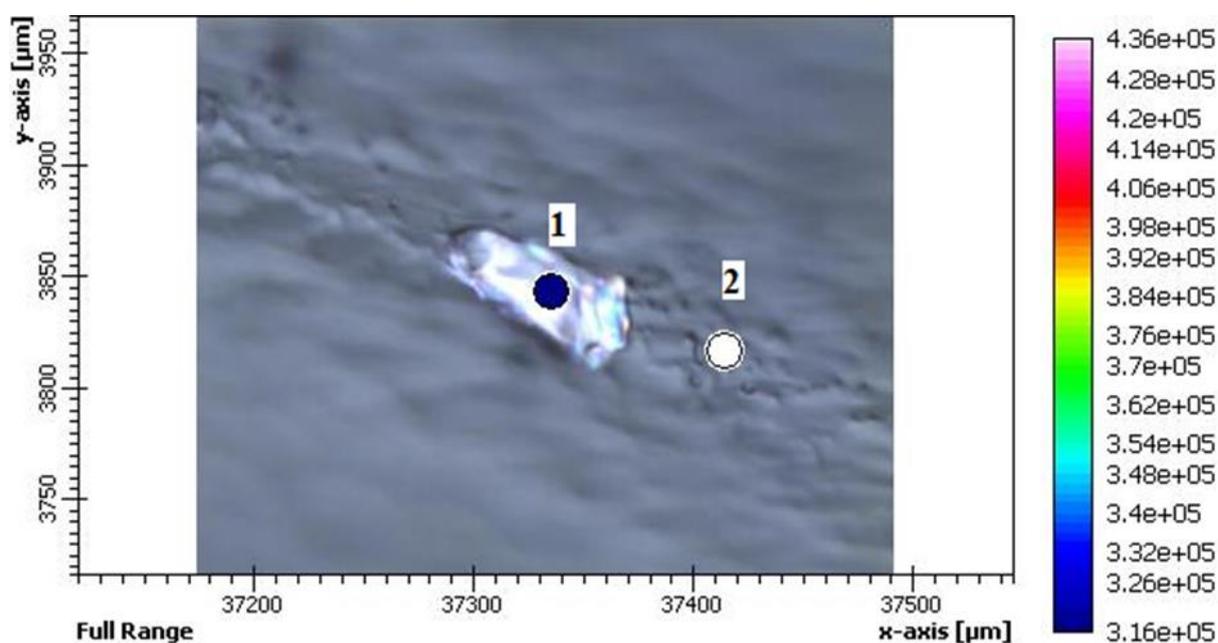


Figura 15: Cristal do cis-[Co(en)₂Cl₂]Cl sob microscópio Raman.

Observando agora os espectros obtidos para o isômero trans, temos que, para os espectros de cristais variando o comprimento de onda do laser, o perfil espectral não varia, apenas com intensidade bem maior para o espectro com laser de 532 nm em comparação ao de 785 nm. As duas bandas mais intensas se apresentam em ~ 275 e 515 cm^{-1} (esta segunda com um ombro em $\sim 517\text{ cm}^{-1}$), tendo também bandas médias em $\sim 427\text{ cm}^{-1}$ e 137 cm^{-1} e uma fraca próximo a $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$. Estas duas bandas mais intensas aparecem em número de onda bem próximo às duas mais intensas do isômero cis, indicando que os pares correspondem as mesmas assinalações para ambos os isômeros.

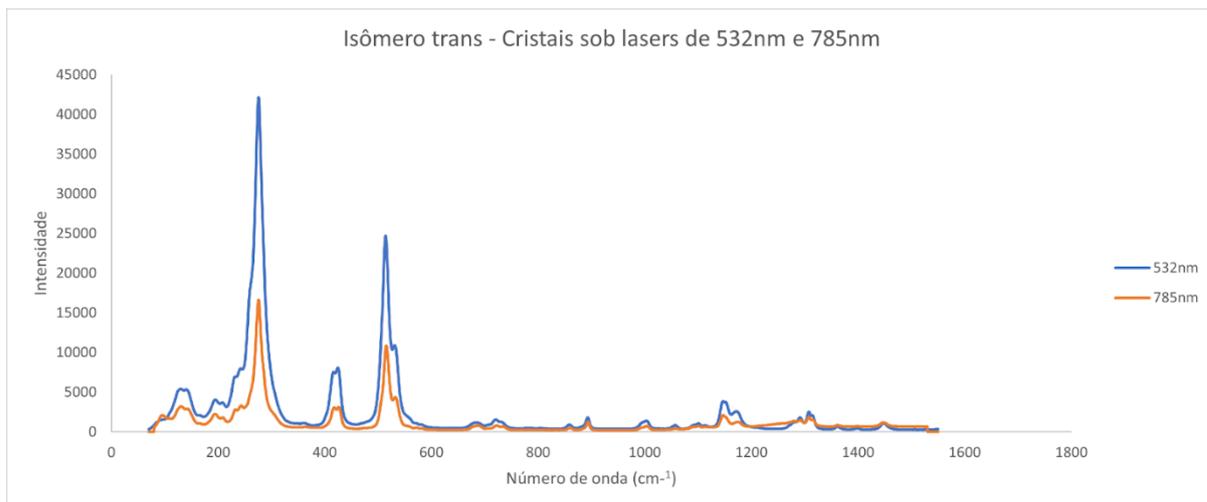


Figura 16: Espectro de espalhamento Raman para o $\text{trans-[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{]Cl}$ em cristal, sob lasers de 532 nm e 785 nm.

Para as soluções, o laser de 532 nm não retornou um espectro razoável para o isômero trans, enquanto o laser de 785 nm gerou um espectro parecido ao dos isômero cis, com bastante ruído e dificuldade de identificação de bandas; apenas uma pequena proeminência da direção da banda de $\sim 284 \text{ cm}^{-1}$ e outra, ainda menor, na direção da de $\sim 523 \text{ cm}^{-1}$. Assim como para o isômero cis, as informações mais detalhadas são obtidas do espectro dos cristais, porém utilizando o laser de 532 nm.

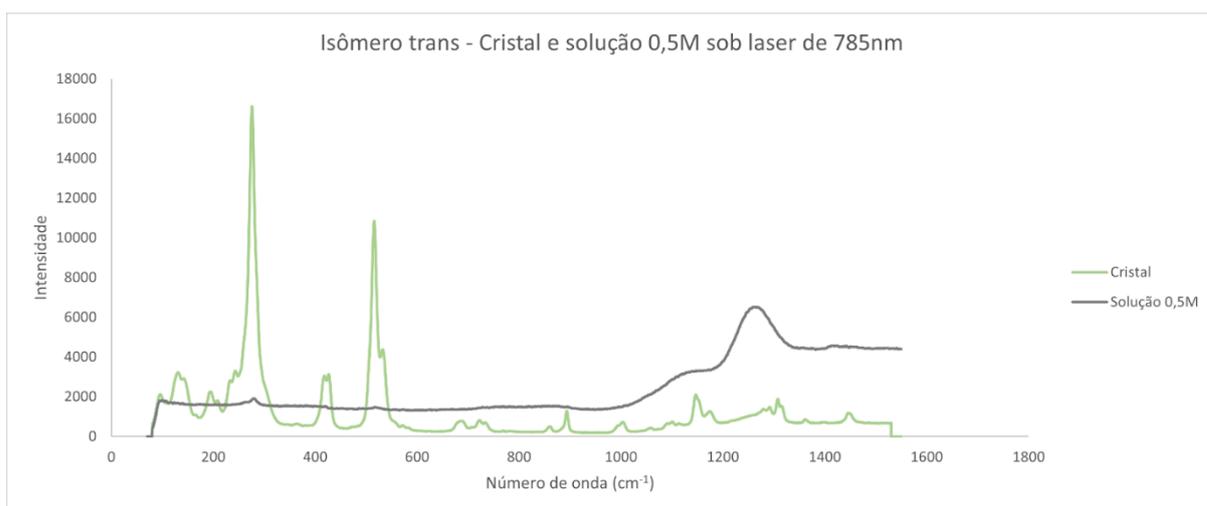


Figura 17: Espectro de espalhamento Raman para o $\text{trans-[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{]Cl}$ em cristal e solução, sob laser 785 nm.

Finalmente, a Figura 18 mostra a sobreposição dos espectros de ambos os isômeros cis e trans em cristal utilizando o laser de 785 nm. Apesar de o laser de 532 nm resultar num espectro mais intenso que o de 785 nm para o isômero trans, este é tão intenso que a comparação com o

espectro do isômero cis se torna distorcida em escala; como ambos os espectros do isômero trans em cristal, independente do laser, apresentam o mesmo perfil, para meios da melhor comparação possível, foi optado pelo espectro utilizando o laser de 785 nm.

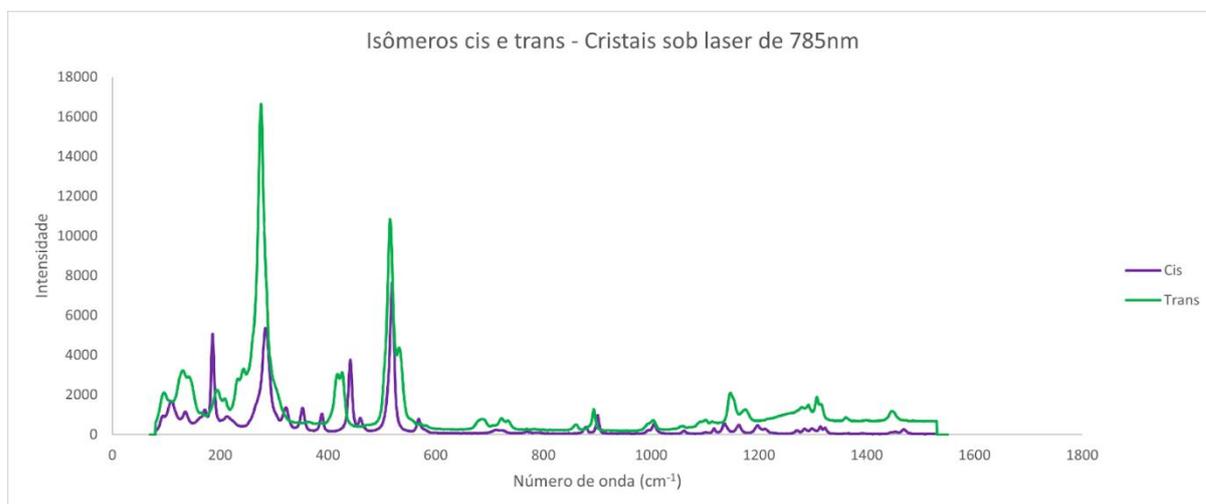


Figura 18: Espectro de espalhamento Raman para os isômeros cis e trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl em cristal, sob laser de 785 nm.

Na região em 260-350cm⁻¹, há uma banda presente em ambos os espectros, porém com intensidade muito maior para o trans do que para o cis, e corresponde ao estiramento simétrico Cl-Co-Cl, que se justifica na maior polarizabilidade deste sistema no isômero trans em detrimento do cis. É evidente que o isômero cis apresenta mais de uma banda referente ao estiramento Co-Cl por conta de seus dois cloretos não estarem em posições simetricamente opostas em relação ao centro de inversão, permitindo mais formas vibracionais além do estiramento antissimétrico do isômero trans; este, porém, apresenta bandas mais intensas que o isômero cis por conta da maior polarizabilidade advinda dos modos simétricos de vibração da molécula. Ao sobrepor os espectros, também conseguimos ver que bandas em 515-520 cm⁻¹ aparecem em ambos os casos, e são correlacionadas ao estiramento ν_s (Co-N). (VIVIER *et al.*, 2005).

É importante salientar sobre a falta de informação de qualidade passível de ser retirada dos espectros a partir de 600 nm em direção ao vermelho, que está baseada na massa dos átomos pertencentes à molécula e sua consequente polarizabilidade. O espectro Raman é calcado na polarizabilidade das ligações durante uma vibração e, quando há a presença de átomos pesados e, logo, volumosos envolvidos, a polarizabilidade destas é mais intensa, como no caso das

ligações Co-ligante, que apresentam energias de vibração na região abaixo de 600 nm em seus diversos tipos. As vibrações envolvendo átomos mais leves e compactos como hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio apresentam polarizabilidade reduzida, de forma que as bandas resultantes das vibrações envolvendo apenas estes átomos são pouco intensas no espectro Raman e estão localizadas em comprimento de onda em direção ao vermelho.

3.2.2.3 INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho para ambos os isômeros estão contidos nas Figuras 19 a 22, tanto na região do infravermelho médio quanto na região do infravermelho distante. O perfil vibracional de ambos os complexos é amplamente pesquisado (POWELL; SHEPPARD, 1961; BALDWIN, 1960; POWELL; SHEPPARD, 1959; CHAMBERLAIN; BAILAR, 1959; RIGG; SHERWIN, 1965; MORRIS; BUSCH, 1960; HUGHES; MCWHINNIE, 1966; CSÁSZÁR, 1993), com maior ênfase à região do infravermelho médio, mas alguns dados foram obtidos para a região do infravermelho distante (HUGHES; MCWHINNIE, 1966). Porém, nenhum deles utilizando a técnica de ATR (Reflectância Total Atenuada), que nos permite enxergar um perfil mais detalhado das bandas dos complexos, possibilitando distinguir picos bastante próximos.

Na região do infravermelho médio, os espectros apresentam, de forma geral, um formato semelhante: uma região de bandas médias entre 3500~3000 cm^{-1} (a), uma grande região sem bandas, de aproximadamente ~3000 cm^{-1} até 1650 cm^{-1} (b), seguido de uma região com bandas até 450 cm^{-1} (c), sendo as bandas mais intensas entre 1200 e 1000 cm^{-1} e entre 600 cm^{-1} e 450 cm^{-1} . Porém, olhando detalhadamente, há diferenças dentro das regiões supracitadas: na região (a) para o isômero trans apresenta várias bandas finas, enquanto para o cis, as bandas são mais largas, com ombros; para a região (c), o isômero trans apresenta uma banda intensa em 1595,80 cm^{-1} , enquanto o cis, duas menos intensas em 1634,07 e 1565,41 cm^{-1} ; entre 1200 e 1000 cm^{-1} , para o isômero trans, há várias bandas intensas e finas, enquanto para o cis as bandas são menos intensas e menos definidas; enfim, à partir de 600 cm^{-1} , o isômero trans apresenta três bandas (duas intensas e uma média) enquanto o isômero cis apresenta 5 bandas, com intensidades decrescentes no sentido de menor número de onda. Não há presença de bandas características de HCl, em 2840 ou 2450 cm^{-1} (CURTIS, 1961), denotando que a eliminação deste por aquecimento foi satisfatória.

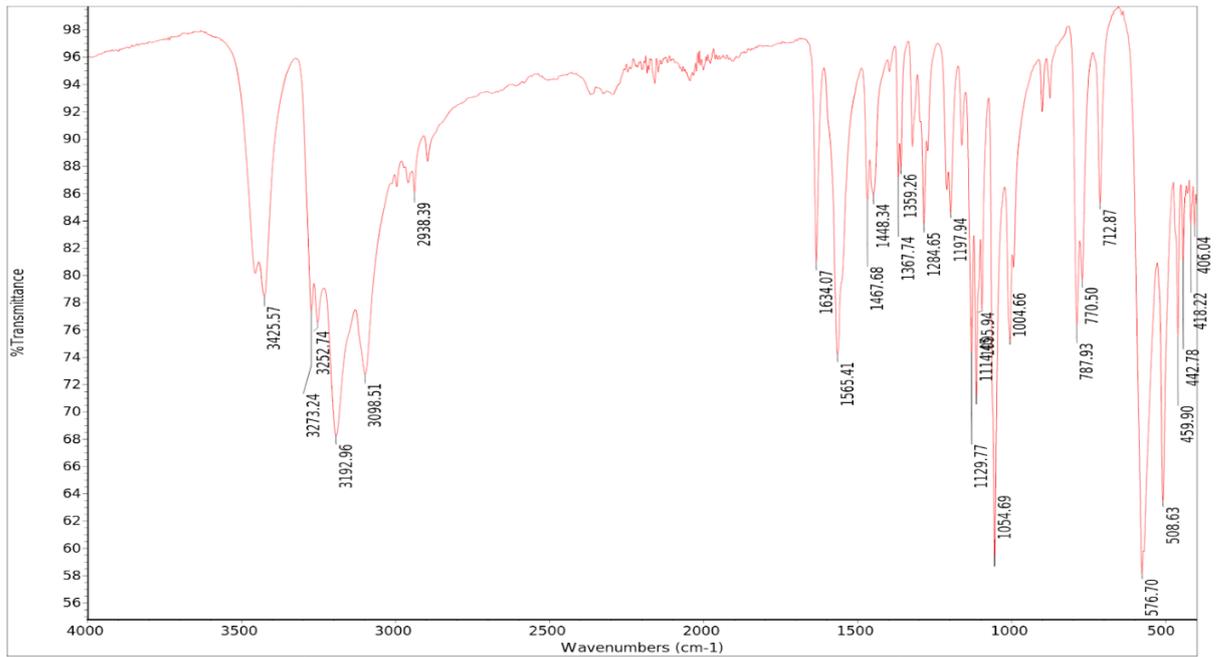


Figura 19: Espectro de infravermelho médio do cis-[Co(en)₂Cl₂]Cl.

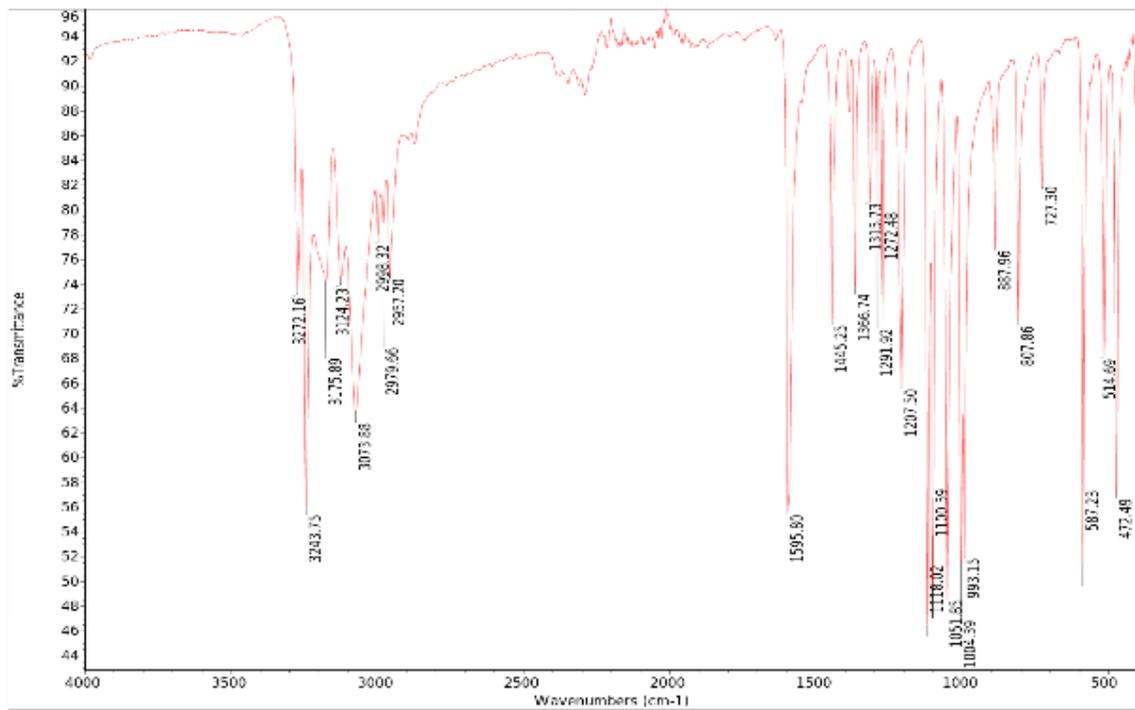


Figura 20: Espectro de infravermelho médio do trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl.

Em relação ao espectro de infravermelho distante, o perfil é um pouco mais distinto: o isômero trans apresenta várias bandas de intensidade média, bem definidas, e uma banda intensa e larga em $285,50\text{ cm}^{-1}$; já o isômero cis apresenta bandas mais largas dispostas por todo o espectro, com uma banda bastante larga e intensa em $261,76\text{ cm}^{-1}$.

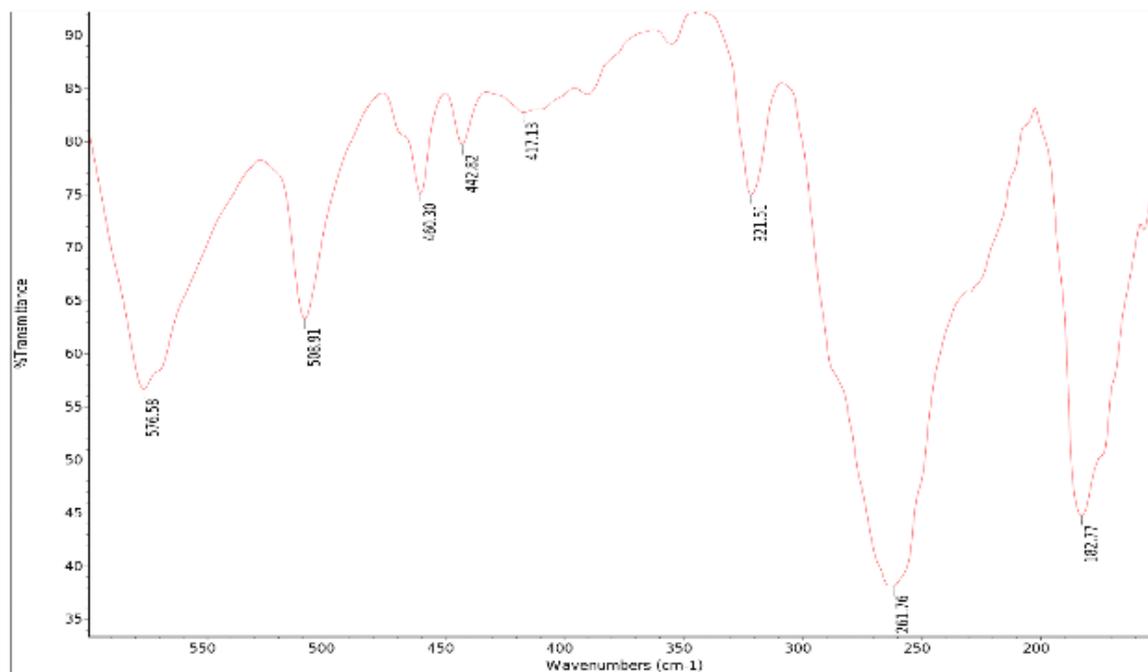


Figura 21: Espectro de infravermelho distante do cis-[Co(en)₂Cl₂]Cl.

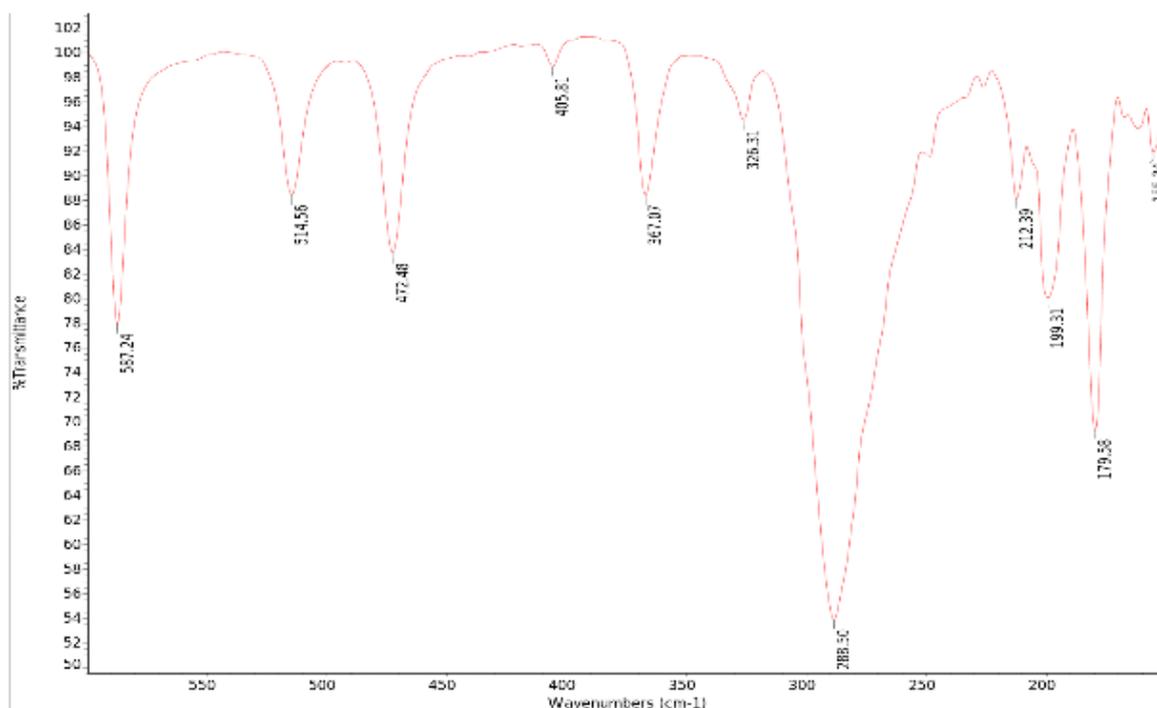


Figura 22: Espectro de infravermelho (distante) do $\text{trans-[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{]Cl}$.

Um fato importante que explica a diferença do espectro vibracional dos isômeros e a possibilidade de identifica-los é sua simetria: como no isômero *trans* os ligantes estão em posições opostas por um centro de inversão situado no átomo de cobalto, vibrações simétricas como estiramento simétrico Cl-Co-Cl e o estiramento simétrico dos anéis quelatos não apresentam uma variação do momento de dipolo resultante diferente de zero e, desta forma, não aparecem no espectro de infravermelho em virtude das regras de seleção; em contrapartida, no isômero *cis* a vibração de certos sistemas de osciladores não resulta numa variação nula de momento de dipolo por ser um composto menos simétrico, sendo então permitidas e resultando num espectro com mais bandas. Logo, vibrações presentes nos dois isômeros podem acabar incorrendo no chamado “splitting” comparando o espectro *trans* com o *cis*, a partir da “permissão” de oscilações simétricas para o segundo isômero.

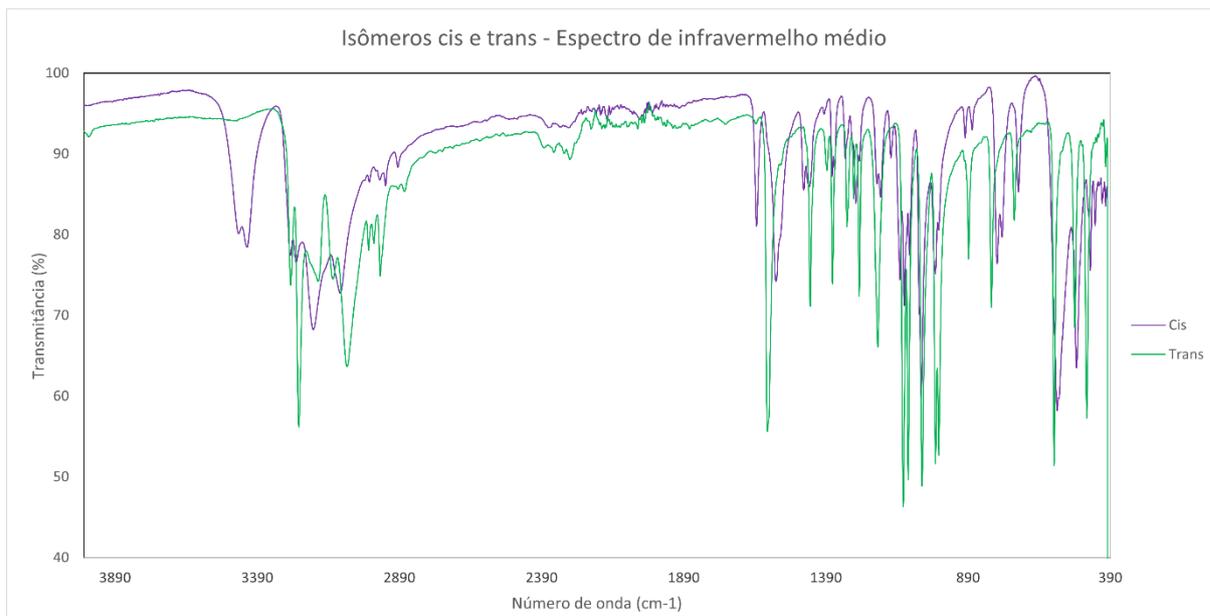


Figura 23: Espectro de infravermelho médio dos isômeros cis e trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl sobrepostos.

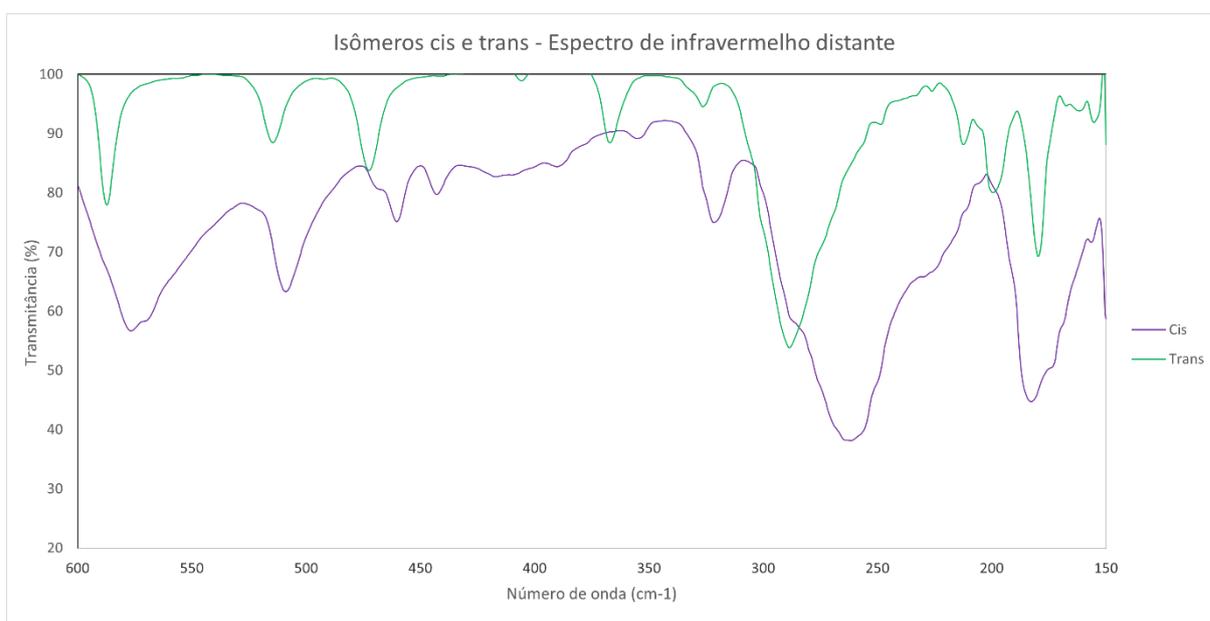


Figura 24: Espectro de infravermelho distante dos isômeros cis e trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl sobrepostos.

Como ambos os espectros de infravermelho apresentam uma grande quantidade de bandas, é interessante utilizarmos como metodologia observarmos regiões/bandas clássicas para cada um, possibilitando a identificação. NAKAMOTO (2009) indica que há três regiões importantes para a diferenciação destes isômeros: 1700-1500 cm⁻¹ (referente à torção do grupo -NH₂), 950-850 cm⁻¹ (referente à banda “rocking” do -CH₂) e 610-500 cm⁻¹ (referente ao estiramento da ligação Co-N); CHAMBERLAIN e BAILAR (1959) sugerem em seu trabalho que o “splitting” da

banda na região de 1150-1120 cm^{-1} referente à vibração N-H para o cis também poderia ser uma forma de caracterizá-lo em relação ao trans. Porém, em adicional a estas regiões do infravermelho médio, as vibrações de estiramento Co-X, sendo X=halogênio, que surgem na região do infravermelho distante, podem ajudar na caracterização dos isômeros (HUGHES; MCWHINNIE, 1966).

Para os espectros dos nossos isômeros, das regiões citadas por NAKAMOTO (2009) e CHAMBERLAIN e BAILAR (1959), a que apresenta um melhor perfil para identificação é a de 1700-1500 cm^{-1} , com o composto cis apresentado duas bandas médias e o trans uma banda intensa, como o descrito por (BALDWIN, 1960). Já as outras regiões não apresentam um padrão de identificação de qualidade: a região do rocking do $-\text{CH}_2$, apesar de citada por HUGHES e MCWHINNIE (1966) como a melhor opção para identificação de isômeros deste tipo, não apresentou um perfil bem definido como descrito em outros trabalhos, visto que nossos dados experimentais indicam que o isômero trans tem apenas uma banda na região, enquanto o cis nenhuma intensa o suficiente (porém duas bandas muito fracas), em comparação com o esperado (BALDWIN, 1960); a região de 650-500 cm^{-1} e de 1150-1120 cm^{-1} apresentam um padrão de bandas confuso, não sendo possível tirar uma conclusão satisfatória sobre variações de bandas. Em relação ao estiramento Co-Cl, esperado para o trans entre 366-355 cm^{-1} e para o cis em 306-282 cm^{-1} (HUGHES; MCWHINNIE, 1966), este padrão de bandas pode ser dito presente se considerarmos que a banda para o cis foi engolida pela banda de 260,83 cm^{-1} ; porém, seria uma aproximação não muito adequada para identificarmos os isômeros.

Ao compararmos os dados espectrais encontrados em trabalhos anteriores com os obtidos experimentalmente, há lacunas de informação a serem preenchidas, com bandas aparecendo no espectro experimental e não nos trabalhos anteriores e vice-versa, ou mudanças de posicionamento muito bruscas. Isso se dá pelo fato de os dados espectrais obtidos nos trabalhos anteriores serem antigos (os mais recentes da década de 1990), logo, utilizando aparelhos e técnicas de obtenção de dados menos atualizadas em comparação à técnica utilizada por nós, o ATR, que envolve mudanças desde a forma de amostra utilizada (no nosso caso, a amostra não precisa ser suportada em pastilhas de KBr nem em Nujol) até a forma da informação recebida e seu processamento. Assim, nossos dados são uma importante atualização dos dados obtidos anteriormente, sendo mais completos e definidos que os anteriores.

Como dito anteriormente, os espectros de infravermelho distante obtidos apresentam por si só um padrão distinto de bandas, o que poderia levar à consideração de que, logo, retirar alguma

informação seria difícil; porém, se observarmos do ponto de vista de que os espectros são tão diferentes entre si (posicionamento das bandas e formato), podemos, de alguma forma, utilizar estes perfis como uma pré-identificação qualitativa dos isômeros, indicando caminhos mais para apurar a informação.

Uma informação interessante é que, mesmo sendo ambas técnicas de espectroscopia vibracional, quase todas as bandas que aparecem no Raman não aparecem no IV, exceto aparentemente a banda em 458 cm^{-1} no Raman e $460,30\text{ cm}^{-1}$ no IV para o isômero cis, em função de o desenvolvimento dos métodos ser baseado em princípios físicos diferentes.

4 CONCLUSÃO

À partir do exposto, podemos concluir que todas as técnicas espectroscópicas utilizadas podem ser ferramentas para a identificação e a caracterização dos isômeros geométricos do $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, visto que para cada uma delas (absorção no UV-Vis, no infravermelho e espalhamento Raman), os compostos de coordenação apresentam perfis diferentes e passíveis de padronização.

Para o a absorção no UV-Vis, a presença de duas bandas para o composto cis enquanto apenas uma para o composto trans é um argumento simples e eficiente para caracterização por conta de seu espectros serem bastante simples; para o espalhamento Raman, os espectros devem ser obtidos para cristais utilizando um laser próximo a 785 nm , e os padrões de identificação são a intensidade do espectro, com intensidade na banda principal ($\sim 280\text{ cm}^{-1}$) de aproximadamente 16000 para o trans e 5000 para o cis (mais de três vezes), e a presença da banda em $186,5\text{ cm}^{-1}$ para o cis e $276,5\text{ cm}^{-1}$ com um ombro no sentido do vermelho para o trans; para o espectro de absorção no infravermelho, os perfis dos espectros (tanto de infravermelho próximo quanto do distante) auxiliam na sua caracterização, sendo o trans com bandas mais intensas e separadas, e o cis com bandas menos intensas e próximas, em função do “splitting” e, em termos de bandas características, a região de torção do grupo $-\text{NH}_2$ ($1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) é a melhor para diferenciação dos isômeros, com o trans apresentando uma banda intensa e o cis, duas bandas curtas.

Em termos de perspectivas futuras, é interessante a construção de uma metodologia para identificação e caracterização dos complexos de aquação obtidos quando ambos os isômeros ficam em solução, bem como o processo de isomerização que esses compostos possam vir a realizar, como descrito pelo trabalho de (BASOLO; PEARSON, 1967); outra verificação

interessante se dá em expandir o número de métodos espectroscópicos utilizados para identificação dos isômeros em sua forma cristalina.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.. **Chemistry of the Elements**. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

MOURA, Aline O.; MARTINS, Paolla C.; CUNHA, Lucas B. F. R.; BOLZON, Lucas B.; PERTUSATTI, Jonas; PRADO, Alexandre G. S.. Estudos Cinéticos da aquação do trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 385-387, abr. 2006.

MESSLER, Gary L.; FISCHER, Paul J.; TARR, Donald A.. **Química Inorgânica**. 5. ed. São Paulo: Pearson, 2014.

HARROWFIELD, Jack M.; OGDEN, Mark I.; SKELTON, Brian W.; WHITE, Allan H.. Alfred Werner revisited: some subtleties of complex ion synthesis and isomerism. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, n. 2, p. 121-128, fev. 2005.

BASOLO, Fred; PEARSON, Ralph G.. **Mechanisms of Inorganic Reactions**. John Wiley & Sons, New York, 1967.

JÖRGENSEN, S. M.. Ueber Metalldiaminverbindungen. **Journal Für Praktische Chemie**, v. 39, n. 1, p. 1-26, 7 jan. 1889.

HAWORTH, Daniel T.; NEUZIL, Edward F.; KITTSLEY, Scott L.. On the Rate of the cis-trans Interconversion of Dichlorobis-(ethylenediamine)-cobalt(III) Chloride. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 77, n. 23, p. 6198-6198, dez. 1955.

TRIMBLE, R. F.. The cis-trans Isomerization of $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ in 2-Methoxyethanol. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 76, n. 24, p. 6321-6322, dez. 1954.

BANERJEA, D.; BAILAR, J. C.. On the mechanism of racemisation of dichlorobis(ethylenediamine)-metal chlorides [metal = cobalt(III) or chromium(III)] in the solid state. **Transition Metal Chemistry**, v. 10, n. 9, p. 331-333, set. 1985.

LANORIO, Jocelyn P.; LANORIO, Jerry G.. Geometric Isomerism in Octahedral Complexes: Synthesis, Characterization, and Reaction of Trans-Dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) Chloride. **Journal Of Laboratory Chemical Education**, v. 6, n. 5, p. 159-163, 2018.

BRASTED, Robert C.; HIRAYAMA, Chikara. The cis-trans Isomerization of Dichlorobis(ethylenediamine)-cobalt(III) Chloride and Dichlorobis(propylenediamine)-cobalt(III) Chloride in Alcohols. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 80, n. 4, p. 788-794, fev. 1958.

JACEWICZ, Dagmara; PRANCZK, Joanna; WYRZYKOWSKI, Dariusz; ŻAMOJĆ, Krzysztof; CHMURZYŃSKI, Lech. Thermal properties of $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ in solid state. Cis-trans isomerization of the $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ complex ion in methanol. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, v. 113, n. 2, p. 321-331, 17 jul. 2014.

SCHULZ, Hans. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n. 1-2, p. 3-12, out. 1999.

SUMMA, Nadine; SCHIESSL, Wolfgang; PUCHTA, Ralph; HOMMES, Nico van Eikema; VAN ELDIK, Rudi. Thermodynamic and Kinetic Studies on Reactions of Pt(II) Complexes with Biologically Relevant Nucleophiles. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 7, p. 2948-2959, 1 mar. 2006.

BAILAR, John C.; ROLLINSON, Carl L.. Cis- and trans-Dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) Chloride and the Resolution of the cis Form. **Inorganic Syntheses**, p. 222-225, 1 jan. 1946.

ADDAMS, D. M.; RAYNOR, J. B.. **Advanced Practical Inorganic Chemistry**. London: John Wiley & Sons, 1967.

WILSON, Lauren R.. A Research Approach in the Introductory Laboratory. **Journal Of Chemical Education**, Delaware, v. 46, n. 7, p. 447-450, jul. 1969.

FOUST, Richard D.; FORD, Peter C.. Isomerism in Transition Metal Complexes: an experiment for freshman chemistry laboratory. **Journal Of Chemical Education**, Santa Barbara, v. 47, n. 2, p. 165-166, fev. 1970.

SALLES, M. R. **Apostila de Espectroscopia Eletrônica dos Compostos de Coordenação - Instituto de Química**, UFRJ, Rio de Janeiro. 2020.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

HOLLAS, J. Michael. **Modern Spectroscopy**. 4. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

DRAGO, Russell S.. **Physical Methods for Chemists**. 2. ed. Florida: Surfside, 1992.

NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry**. 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

RAMAN, C. V. A new radiation. **Indian Journal of physics**, v. 2, p. 387-398, 1928.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S.. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501-502, mar. 1928.

BJERRUM, Jannik; ADAMSON, A. W.; BOSTRUP, Ole; THEORELL, Hugo; THORELL, B.. On the Solvent Dependence of the Spectra of Complex Ions. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 10, p. 329-331, 1956.

RIGG, J.M.; SHERWIN, E.. The ultra-violet and infra-red absorption spectra of cis- and trans-isomers of some diammine(ethylenediamine)cobalt(III) compounds. **Journal Of Inorganic And Nuclear Chemistry**, v. 27, n. 3, p. 653-661, mar. 1965.

BASOLO, Fred; BALLHAUSEN, C. J.; BJERRUM, Jannik; CLAUSON-KAAS, Niels. Absorption Spectra of Geometrical Isomers of Hexacoordinated Complexes. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 9, p. 810-814, 1955.

CSÁSZÁR, J.. Study of the spectral properties of the *cis/trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl isomer pair with special regard to the behaviour of their DMF solutions. **Acta Chimica Hungarica: Models in Chemistry**, v. 130, n. 1, p. 639-646, jan. 1993.

LEVER, A. B. P.. **Inorganic Electronic Spectroscopy**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1986.

POWELL, B. D.; SHEPPARD, N.. Infrared spectra and the stabilities of chelate metal–ethylenediamine complexes. **J. Chem. Soc.**, p. 1112-1114, 1961.

BALDWIN, M. E.. The infrared spectra of cobalt(III) ethylenediamine complexes. Part I. Vibrations of the ethylenediamine chelate ring. **Journal Of The Chemical Society (Resumed)**, p. 4369, 1960.

POWELL, D. B.; SHEPPARD, N.. Infrared and nuclear magnetic resonance spectra of metal–ethylenediamine complexes. **J. Chem. Soc.**, p. 791-795, 1959.

CHAMBERLAIN, Mark M.; BAILAR, John C.. The Infrared Spectra of Some Thiocyanatocobalt Ammines. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 81, n. 24, p. 6412-6415, dez. 1959.

MORRIS, Melvin L.; BUSCH, Daryle H.. Infrared Spectra Studies on the cis and trans Isomers of Diacidobis-(ethylenediamine)-cobalt(III) Complexes. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 82, n. 7, p. 1521-1524, abr. 1960.

HUGHES, M.N.; MCWHINNIE, W.R.. The infra-red spectra ($667\text{-}222\text{ cm}^{-1}$) of some cobalt (III) bis(ethylenediamine) complexes. **Journal Of Inorganic And Nuclear Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 1659-1665, ago. 1966.

CURTIS, N.F.. An infra-red spectroscopic investigation of the nature of the hydrogen halide in trans-dichloro bis ethylenediamine cobalt (III) chloride, hydrochloride dihydrate; and the bromide analogue. **Journal Of Inorganic And Nuclear Chemistry**, v. 19, n. 3-4, p. 208-211, out. 1961.

NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

NEESE, F, **ORCA: An ab Initio DFT and Semiempirical Electronic Structure Package**, version 5.0.3 (Max Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim, Germany, 2021).

GRIMME, S, HANSEN, A, EHLERT, E, MEWES, J, **J.Chem.Phys.** 154, 064103 (2021).

6 APÊNDICE A1: CÁLCULOS ABINITIO USANDO O PROGRAMA ORCA 5

Todos os cálculos necessários para as simulações dos espectros de absorção nas regiões ultravioleta e visível, assim como espectros vibracionais infravermelho e Raman foram realizados usando o programa abinitio ORCA versão 5.0.3 para Linux (NEESE, 2021). Os detalhes dos cálculos são descritos a seguir, seguindo o seguinte esquema, de acordo com a natureza da simulação. A primeira etapa é comum a todas as simulações e implica na obtenção das geometrias moleculares de menor energia de ambos os isômeros cis e trans. A seguir são descritas as condições específicas para as simulações das vibrações moleculares e transições eletrônicas.

1. Otimização de geometrias.

As geometrias moleculares dos isômeros cis e trans foram estimadas a partir de modelos moleculares simples e otimizadas no programa ORCA 5, considerando o seguinte modelo de cálculo composto “r²SCAN-3c” desenvolvido por Grimme *et al* (2021). É considerado uma das melhores aproximações para compostos com muitos átomos, utilizando o funcional de densidade “r²SCAN”, adicionando-se 3 correções que incluem efeitos de correlação eletrônica, interação intermoleculares não covalentes e efeitos de dispersão eletrônica. As funções de base são do tipo tripla zeta, cuidadosamente balanceadas para obter geometria moleculares, frequências vibracionais e propriedades termodinâmicas de qualidade superior aos funcionais tradicionais como “B3LYP” e muito superior aos cálculos Hartree-Fock. Esses modelos de métodos eletrônicos compostos encontram-se disponíveis no programa ORCA 5. Partindo de modelos idealizados de ambos os isômeros são conseguidas as geometrias otimizadas de menor energia com simetrias “C₂” e “D₂” para as espécies cis e trans respectivamente.

2. Frequências Vibracionais.

Frequências vibracionais e suas intensidades absolutas na região do infravermelho foram obtidas analiticamente, usando o mesmo modelo de cálculo eletrônico composto “r²SCAN-3c”, o mesmo usado para obter as geometrias moleculares. As intensidades das linhas do espectro Raman foram calculadas numericamente ao nível DFT, usando o funcional “BP86” e funções de base “def2-TZVP” do tipo tripla zeta em todos os átomos.

3. Transições Eletrônicas.

Cálculos de estados excitados, necessários para estimar as transições eletrônicas, foram realizadas usando o modelo “TD-DFT” utilizando a aproximação “TDA” como implementada no ORCA 5. Para esses cálculos foi usado o funcional “BP86” com funções de base tripla zeta “def2-TZVP”. Transições eletrônicas mono excitadas, em comprimentos de onda (nm), e força de oscilador foram considerados.

4. Detalhes Computacionais.

Todos os cálculos foram realizados utilizando notebook com processador AMD Ryzen 5 serie 5500U hexa core e 12 GB de memória RAM. A implementação de processamento paralelo, usando OPEN-MPI versão 4, permitiu que todos os cálculos foram realizados usando pelo menos 4 núcleos, tornando o programa muito eficiente em previsões de propriedades moleculares de compostos de transição. Finalmente, as simulações dos espectros vibracionais (IV e Raman), assim como, os espectros do UV-Vis foram obtidos usando programas auxiliares disponíveis no próprio ORCA 5.