

COMPLEXOS DE CRÔMIO(III) COM LIGANTES OXIGENADOS MONODENTADOS

Vânia MARTINS NOGUEIRA*
Antonio Carlos MASSABNI*

RESUMO: No presente artigo são descritas a síntese e a caracterização dos complexos sólidos de fórmulas: $[\text{Cr}(\text{tmao})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{CrCl}_2(\text{pyo})_4]\text{Cl}$, $[\text{CrCl}_2(\text{dfso})_3]$, $[\text{CrBr}_3(\text{pyo})_3]$, $[\text{CrBr}_3(\text{hmpa})_3]$, $[\text{CrBr}_3(\text{dfso})_3]$, $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_2(\text{tftpo})_2](\text{NO}_2)_2$, $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_2(\text{tfa}_2\text{O})_4](\text{NO}_2)_2$, $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tmao})_2$, $[\text{Cr}(\text{pyo})_6](\text{NO}_2)_3$ e $[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2(\text{dmp})_4]\text{ClO}_4$ (tmao = trimetilaminóxido; pyo = piridina óxido, dfso = difenilsulfóxido; hmpa = hexametilfosforamida; tftpo = trifenilfosfínóxido; tfa₂O = trifenilarsinóxido; dmp = N, N-dimetilpicolinamida). Os complexos foram caracterizados através de análises elementares (C, H, N), análises de Cr(III) e dos ânions, medidas de pontos de fusão, condutância, susceptibilidade magnética, espectros I.V. e espectros eletrônicos. A partir dos valores dos parâmetros 10 Dq e B' foram estabelecidas as séries espectroquímica e nefelauxética: série espectroquímica (ligantes): pyo > tmao > hmpa > dfso > tftpo > tfa₂O; série espectroquímica (ânions): NO₂⁻ ~ ClO₄⁻ > Cl⁻ > Br⁻; série nefelauxética: ClO₄⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > NCS⁻ > tftpo > hmpa > tfa₂O > pyo ~ dfso.

UNITERMOS: Crômio (III), complexos, ligantes oxigenados monodentados, espectros eletrônicos.

INTRODUÇÃO

Os complexos de Crômio(III) são interessantes de serem estudados em vista, entre outras, das seguintes características:

1. O Cr(III) possui configuração d³ e pode formar um grande número de complexos hexacoordenados de simetria O_h (octaédricos) de coloração verde ou púrpura:

* Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química-UNESP — 14.800 — Araraquara-S.P.

2. Tais complexos servem de modelo para as teorias de ligação em Química de Coordenação;
3. Os complexos de Cr(III) são, em geral, cineticamente inertes;
4. Os complexos do tipo $[CrL_6]$ apresentam pequenas distorções da simetria O_h ;
5. Os íons Cr(III) são pequenos, de alta carga e possuem dois orbitais d vazios, o que possibilita a formação de ligações σ fortes;
6. O Cr(III) é um íon do tipo duro e coordena-se, formando complexos estáveis, a ligantes também do tipo duro, que contém N ou O como átomos doadores, além dos haletos e pseudohaletos;
7. Os espectros eletrônicos dos complexos octaédricos de Cr(III) são relativamente simples e de fácil interpretação;
8. Os parâmetros de campo cristalino 10 Dq e B' são facilmente determinados;
9. A comparação dos valores de 10 Dq e de B' permite o estabelecimento das séries espectroquímica e nefelauxética, respectivamente.

No presente artigo são descritas a síntese e a caracterização de complexos de Cr(III) com os seguintes ligantes oxigenados monodentados: trifenilfosfinóxido (tfpo), trifenilarsinóxido (ffa₃o), trimetilaminóxido (tmao), piridina óxido (pyo), hexamilsforamida (hmpa), difenilsulfóxido (dfso) e N,N-dimetilpicolinamida (dimp). Os sais de Cr(III) utilizados foram o cloreto, o brometo, o nitrato e o perclorato. Alguns complexos já haviam sido descritos na literatura e foram re-preparados para comparação.

A caracterização dos complexos foi feita através das análises de Cr(III), análise elementar (C,H,N), medidas de pontos de fusão, condutância, espectros vibracionais (I.V.), susceptibilidade magnética e espectros eletrônicos.

A partir das bandas ν_1 e ν_2 dos espectros eletrônicos foram determinados o parâmetro de campo cristalino 10 Dq e o parâmetro B' de Racah. Por comparação dos valores de 10 Dq e de B' foi possível estabelecer-se as séries espectroquímica e nefelauxética para os ligantes e para os ânions coordenados.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Solventes

Os solventes utilizados (etanol, benzeno, acetona, éter de petróleo, éter etílico, nitrometano, 1,2-dicloretoano e acetomitrila) foram purificados por destilação e tratados de acordo com métodos descritos na literatura.

2. Sais

Os sais utilizados foram: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Riedel), $Cr(ClO_4)_3$ e $CrBr_3$. Esses dois últimos sais foram obtidos a partir do cloreto. O tratamento do $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ com carbonato de sódio resulta no carbonato de crômio(III) que tratado com $HClO_4$ ou HBr diluídos produz os sais desejados. Foram utilizadas soluções etanólicas dos dois sais, e concentrações previamente determinadas.

3. Ligantes

Os ligantes utilizados encontravam-se disponíveis em nosso laboratório, uma vez que vários deles, já haviam sido empregados em estudos anteriores. A caracterização dos ligantes foi feita através de medidas de pontos de fusão e de espectros vibracionais (I.V.).

4. Sínteses dos complexos

De um modo geral os complexos foram preparados pela reação entre as soluções etanólicas ferventes do sal e do ligante em proporções adequadas. Foram utilizadas proporções Cr(III): Ligante de 1:3, 1:4 e 1:6. Parte do solvente era evaporada em chapa elétrica e a solução era resfriada para precipitação do complexo. Quando isso não ocorria, efetuava-se a substituição do solvente, parcial ou totalmente. Os compostos sólidos eram separados por filtração e mantidos em dessecador com $CaCl_2$. Não se conseguiu obter os complexos de $Cr(ClO_4)_3$ com hmpa e tmao no estado sólido, já descritos na literatura^{1,2}.

5. Pontos de fusão

Para as medidas do P.F. utilizou-se um aparelho FP-2 da Mettler.

6. Análises

Após secagem dos complexos sólidos triturados, em pistola de Abderhalden, o Cr(III) foi determinado por método espectrofotométrico³ na forma de CrO_4^{2-} . Os complexos eram previamente dissolvidos em etanol e tratados com água, a quente. Na solução aquosa resultante, após filtração quando necessário, era determinado o Cr(III). Em alguns casos, para confirmação da estequiometria, foram efetuadas as análises gravimétricas dos ânions. O Cl^- e o Br^- foram determinados por precipitação com Ag^+ e o NO_3^- com nitron⁴. Para alguns complexos foram efetuadas as análises elementares (C,H,N) no Instituto de Química da USP.

Os resultados analíticos permitiram estabelecer as fórmulas estequiométricas dos complexos.

7. Condutância

As medidas de condutância foram feitas a 25°C num condutômetro Metrohm Herisau E-57, utilizando-se cela de constante $0,875\text{cm}^{-1}$ e soluções 10^{-3}M dos complexos solúveis em nitrometano ou acetônitrila. A partir da condutância específica foi determinada a condutância molar (Λ_M) de cada complexo.

8. Susceptibilidade magnética

As medidas de susceptibilidade magnética foram efetuadas à temperatura ambiente utilizando-se uma balança de Gouy e $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ para calibração. Para as correções foram utilizadas as constantes de Pascal. A partir das susceptibilidades magnéticas foram determinados os momentos magnéticos (μ_{ef}) dos complexos.

9. Espectros vibracionais (I.V.)

Os espectros foram traçados, num espectrofotômetro Perkin-Elmer mod. 567, na região $4.000-250\text{cm}^{-1}$. Utilizou-se amostras trituradas dos ligantes e dos complexos em suspensão de nujol, entre janelas de KBr ou de CsI, e pastilhas de CsI. Para os ligantes líquidos utilizou-se um filme entre janelas de CsI. Foram atribuídas as bandas relativas às frequências $\nu(\text{E} \rightarrow \text{O})$, onde $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{N}$ ou S , nos ligantes livres e coordenados e as bandas correspondentes aos grupos NO_3^- e ClO_4^- .

10. Espectros eletrônicos

Foram traçados em espectrofotômetro Varian Techtron mod. 635, na região 800-400 nm. Foram utilizadas celas de quartzo de 1cm de caminho óptico e soluções 10^{-3}M em nitrometano, acetônitrila ou 1,2-dicloroetano, dependendo da solubilidade ou da estabilidade dos complexos em solução.

Em alguns casos utilizou-se amostras sólidas em suspensão de nujol dispersas em papel Whatman n.º 1.

Através dos espectros das soluções dos complexos foram calculadas as absorvidades molares (ϵ) nos comprimentos de onda de máxima absorção e determinados os parâmetros 10 Dq e B'. A partir dos valores de B' foi determinado o parâmetro β ($\beta = \text{B}'/\text{B}$) considerando-se o valor de 918cm^{-1} para o íon livre⁶.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela I estão as fórmulas dos complexos, os solventes utilizados para a cristalização, as cores e os pontos de fusão (ou intervalos de fusão). Só constam da Tabela I os complexos obtidos como sólidos. As fórmulas de coordenação foram estabelecidas a partir dos resultados analíticos, da interpretação dos espectros I.V. e dos valores de Λ_M . Os complexos $[\text{CrCl}_3(\text{tfpo})_3]$, $[\text{CrCl}_2(\text{tfas.o})_4]\text{Cl}$, $[\text{CrCl}_3(\text{hmpa})_3]$, $[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3(\text{tfpo})_3]$ e $[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3(\text{pyo})_3]$, já descritos na literatura⁶⁻¹¹, foram re-preparados e estudados comparativamente com os novos complexos descritos no presente trabalho. Utilizando-se as mesmas condições experimentais foram obtidos dois complexos sólidos de CrCl_3 com hmpa: um verde escuro e outro purpúreo. O sólido purpúreo passava a verde quando em repouso em contacto com a solução. O sólido purpúreo isolado era delicatissimo, o que dificultou o seu manuseio. A análise de Cr(III) para os dois complexos mostrou que ambos apresentam a mesma estequiometria, ou seja, devem tratar-se de complexos isômeros do tipo MA_3B_3 . Nossos estudos se limitaram ao complexo verde.

TABELA I — Fórmulas, Solventes, Cores e PF dos complexos.

Complexo	Solvente	Cor	PF(°C)	Ref.
$[\text{CrCl}_3(\text{tfpo})_3]$	acetona-benzeno	purpúreo	260-5	(6)
$[\text{CrCl}_2(\text{tfas.o})_4]\text{Cl}$	etanol-benzeno	purpúreo	> 270	(7)
$[\text{Cr}(\text{tmao})_6]\text{Cl}_3$	etanol	verde	> 270	—
$[\text{CrCl}_2(\text{pyo})_4]\text{Cl}$	benzeno	purpúreo	143-6	—
$[\text{CrCl}_3(\text{hmpa})_3]$	benzeno	verde	> 270	(8)
$[\text{CrCl}_3(\text{dfso})_3]$	etanol	purpúreo	192-200	—
$[\text{CrBr}_3(\text{pyo})_3]$	etanol-benzeno	verde	127-130	—
$[\text{CrBr}_3(\text{hmpa})_3]$	etanol-benzeno	verde	> 270	—
$[\text{CrBr}_3(\text{dfso})_3]$	etanol-benzeno	purpúreo	251-4	—
$[\text{Cr}(\text{NO}_3)_2(\text{tfpo})_2]\text{NO}_3$	benzeno	verde	160-7	—
$[\text{Cr}(\text{NO}_3)(\text{tfas.o})_4](\text{NO}_3)_2$	acetona-benzeno	purpúreo	212-6	—
$[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{tmao})_2]$	etanol	verde	> 270	—
$[\text{Cr}(\text{pyo})_6](\text{NO}_3)_3$	etanol	verde	202-7	—
$[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3(\text{tfpo})_3]$	etanol-benzeno	verde	120-2	(9)
$[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3(\text{pyo})_3]$	etanol-benzeno	verde	139-144	(10, 11)
$[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2(\text{dmp})_4]\text{ClO}_4$	etanol	purpúreo	145-150	—

Na Tabela 2 estão os resultados das análises dos complexos. Em alguns casos não foram obtidos resultados reprodutíveis para o Cr(III) e por isso, tais resultados não foram incluídos na Tabela 2 (vide, por exemplo, os complexos de CrCl_3 com tmao e com pyo e de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ com os mesmos ligantes). As dificuldades ocorreram em vista principalmente da insolubilidade de tais complexos nos solventes orgânicos usuais. Com base nos resultados de análise elementar e dos espectros I.V. foi possível propor a inclusão de uma molécula de água no complexo de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ com tmao. Essa molécula de H_2O já devia estar associada ao tmao antes da coordenação.

TABELA 2 — Resultados de análises — do metal, do ânion e de análise elementar (C, H, N).

Complexo	% Cr		% Ânion		% N		% C		% H	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
$[\text{CrCl}_3(\text{tfpo})_3]$	5,25	5,43	—	—	—	—	65,3	64,3	4,56	5,04
$[\text{CrCl}_2(\text{tfa}_3\text{O})_4]\text{Cl}$	4,05	4,00	—	—	—	—	59,7	58,6	4,52	4,47
$[\text{Cr}(\text{tmao})_6]\text{Cl}_3$	—	—	17,5	14,2	12,8	—	35,5	28,9	8,70	7,46
$[\text{CrCl}_2(\text{pyo})_4]\text{Cl}$	—	—	19,8	18,8	11,5	9,2	40,6	39,9	4,20	4,76
$[\text{CrCl}_3(\text{hmpa})_3]$	9,40	9,20	—	—	16,3	15,0	41,8	39,0	6,97	5,82
$[\text{CrCl}_3(\text{dfso})_3]$	9,20	8,80	—	—	—	—	56,4	54,1	3,92	4,12
$[\text{CrBr}_3(\text{pyo})_3]$	9,00	8,52	13,9	14,2	7,28	6,81	31,2	30,0	2,60	3,78
$[\text{CrBr}_3(\text{hmpa})_3]$	6,20	6,80	28,9	26,6	15,2	13,1	26,1	23,8	6,51	7,20
$[\text{CrBr}_3(\text{dfso})_3]$	5,79	5,65	—	—	—	—	48,1	46,5	3,34	3,33
$[\text{Cr}(\text{NO}_3)_2(\text{tfpo})_2]\text{NO}_3$	6,54	6,54	—	—	5,20	4,89	54,4	53,2	4,30	3,84
$[\text{Cr}(\text{NO}_3)(\text{tfa}_3\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$	3,40	3,10	—	—	3,00	3,21	56,6	56,2	4,00	4,02
$[\text{Cr}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{tmao})_2]$	—	—	26,9	24,6	8,61	8,56	22,0	18,6	6,12	5,82
$[\text{Cr}(\text{pyo})_6](\text{NO}_3)_3$	—	—	23,0	23,4	15,6	13,9	38,8	36,7	3,74	3,97
$[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3(\text{tfpo})_3]$	4,39	4,30	—	—	—	—	52,6	43,2	3,70	3,84
$[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3(\text{pyo})_2]$	9,60	9,35	—	—	5,20	6,51	22,2	25,4	1,85	3,60
$[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2(\text{dmp})_4]\text{ClO}_4$	5,40	5,22	—	—	10,5	9,84	35,9	36,0	3,78	3,88

Os pontos de fusão (ou de decomposição) dos complexos são relativamente altos. Dos 16 complexos sólidos apresentados na Tabela 1, dez têm fusão acima de 190°C . Os cloretos apresentaram os P.F. mais elevados e os percloratos os mais baixos. Esse comportamento se deve provavelmente ao fato dos complexos de ClO_4^- apresentarem esse ânion coordenado ao Cr(III) nos três complexos obtidos. Somente o complexo com dmp apresenta um ClO_4^- fora da esfera de coordenação. No caso dos cloretos, somente o $[\text{CrCl}_3(\text{tfpo})_3]$ é neutro. Em cinco casos a fusão (ou decomposição) deve ocorrer acima de 270°C .

Por razões de solubilidade ou de alteração das características das soluções (nitrometano ou acetônitrila) as medidas de condutância foram efetuadas somente para sete complexos. Para se chegar ao tipo de eletrólito, os resultados obtidos foram comparados com os dados contidos no trabalho de revisão de Geary¹² e são concordantes com as fórmulas de coordenação dos complexos.

Os valores de μ_{eff} foram calculados para sete complexos escolhidos. Tais valores situam-se na faixa 3,64-4,03 B.M., prevista¹³ para complexos octaédricos de Cr(III), com exceção do complexo $[\text{Cr}(\text{tmao})_6]\text{Cl}_3$ para o qual $\mu_{\text{eff}} = 5,50$ B.M.

Na Tabela 3 são apresentadas as frequências de estiramento $\nu(\text{E}-\text{O})$ para os ligantes livres e coordenados. Não foram atribuídas as frequências $\nu(\text{P}-\text{O})$ para os complexos $[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3(\text{tfpo})_3]$ e $[\text{CrBr}_3(\text{hmpa})_3]$.

TABELA 3 — Frequência de estiramento $\nu(\text{E}-\text{O})$ dos complexos (E = P, As, S, N).

Ligantes e Complexos	ν E-O (cm^{-1})
tfpo	1190
$[\text{CrCl}_3(\text{tfpo})_3]$	1178
$[\text{Cr}(\text{NO}_3)_2(\text{tfpo})_2](\text{NO}_3)$	1160
$[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3(\text{tfpo})_3]$	—
hmpa	1208
$[\text{CrCl}_3(\text{hmpa})_3]$	1195
$[\text{CrBr}_3(\text{hmpa})_3]$	—
tfa ₃ O	885
$[\text{CrCl}_2(\text{tfa}_3\text{O})_4]\text{Cl}$	875
$[\text{Cr}(\text{NO}_3)(\text{tfa}_3\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$	855
dfso	1040
$[\text{CrCl}_3(\text{dfso})_3]$	1029
$[\text{CrBr}_3(\text{dfso})_3]$	1028
tmao	950
$[\text{Cr}(\text{tmao})_6]\text{Cl}_3$	910
$[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{tmao})_2]$	910
pyo	1225
$[\text{CrCl}_2(\text{pyo})_4]\text{Cl}$	1200
$[\text{Cr}(\text{pyo})_6](\text{NO}_3)_3$	1200
$[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3(\text{pyo})_2]$	1210
$[\text{CrBr}_3(\text{pyo})_3]$	1195

Não foram atribuídas também as frequências de estiramento $\nu(\text{N-O})$ para os ligantes livres pyo e tmao, uma vez que as moléculas de H_2O associadas não foram eliminadas. As frequências $\nu(\text{N-O})$ da Tabela 3 para esses dois ligantes foram extraídas da literatura^{14, 15}.

O espectro I.V. do complexo $[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2(\text{dmp})_4]\text{ClO}_4$ apresentou evidências de coordenação do dmp pelo N piridínico; as bandas relativas ao estiramento C-O em 1635cm^{-1} e associadas ao N da amida em 1050cm^{-1} praticamente não se alteram no complexo, o que indica que a coordenação não se dá pelo O do C-O ou pelo N da amida¹⁶.

As frequências relativas aos grupos NO_3^- e ClO_4^- coordenados ou aniônicos estão na Tabela 4. Para o complexo $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_2(\text{tfpo})_2]\text{NO}_3$ a banda em 1380cm^{-1} é indicativa da presença de NO_3^- iônico e a banda em 1510cm^{-1} confirma a presença de NO_3^- bidentado. No caso do complexo $[\text{Cr}(\text{NO}_3)(\text{tfa}_0)_4](\text{NO}_3)_2$ a banda de NO_3^- iônico ocorre em 1385cm^{-1} , mas as frequências relativas ao NO_3^-

TABELA 4 — Frequência no I.V. dos ânions NO_3^- e ClO_4^- .

$[\text{Cr}(\text{NO}_3)_2(\text{tfpo})_2](\text{NO}_3)$	$\left\{ \begin{array}{l} 1510, 1380 \\ 990, 795, 790 \end{array} \right.$
$[\text{Cr}(\text{NO}_3)(\text{tfa}_0)_4](\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 1500 \\ 1385, 1360 \\ 1280, 1015, 930 \text{ (ombro)} \end{array} \right.$
$[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{tmao})_2]$	$\left\{ \begin{array}{l} 1380 \\ 1090-1070 \\ 838-822 \end{array} \right.$
$[\text{Cr}(\text{pyo})_6(\text{NO}_3)_3]$	$\left\{ \begin{array}{l} 1350-1380 \text{ (larga)} \\ 720 \end{array} \right.$
$[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3(\text{tfpo})_3]$	$\left\{ \begin{array}{l} 1170-1080, 930 \text{ (fraca)} \\ 640 \end{array} \right.$
$[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3(\text{pyo})_2]$	$\left\{ \begin{array}{l} 1185, 1145, 1120 \\ 1030, 640 \end{array} \right.$
$[\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2(\text{dmp})_4](\text{ClO}_4)$	$\left\{ \begin{array}{l} 1115, 1030 \\ 940, 628 \end{array} \right.$

bidentado não foram bem definidas. Para o complexo $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{tmao})_2]$, além das bandas de H_2O coordenada (3500 e 1600cm^{-1}), ocorrem bandas típicas de NO_3^- coordenado, associadas a outras bandas.

Os espectros eletrônicos obtidos na região $400\text{-}800\text{nm}$ são típicos de complexos de $\text{Cr}(\text{III})$ com simetria octaédrica; as bandas ν_1 e ν_2 correspondem às transições ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ e ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (F), respectivamente¹⁷. Os complexos verdes, em geral, absorvem em regiões mais energéticas quando comparados com os complexos purpúreos. Nos complexos purpúreos ν_1 ocorre em $13000\text{-}14000\text{cm}^{-1}$ e ν_2 em $19000\text{-}21000\text{cm}^{-1}$ enquanto nos complexos verdes as bandas correspondentes estão em $15000\text{-}16000\text{cm}^{-1}$ e $22000\text{-}23000\text{cm}^{-1}$. Na Fig. 1 estão os espectros dos complexos do tipo $[\text{CrX}_3\text{L}_3]$ verdes e purpúreos em solução ou em suspensão de nujol.

Os valores dos parâmetros 10 Dq e B' foram determinados a partir das equações⁵: $\nu_1 = 10\text{ Dq}$; $\nu_2 = 7,5\text{ B}' + 15\text{ Dq} - 1/2 (225\text{ B}'^2 + 100\text{ Dq}^2 + 180\text{ B}'\text{ Dq})^{1/2}$. A eq. $\nu_3 = 7,5\text{ B}' + 15\text{ Dq} + 1/2 (225\text{ B}'^2 + 100\text{ Dq}^2 + 180\text{ B}'\text{ Dq})^{1/2}$ não foi utilizada uma vez que ν_3 não foi observada.

O parâmetro 10 Dq foi determinado diretamente nos espectros e corresponde à frequência de absorção máxima ν_1 . O parâmetro B' foi calculado a partir do valor de ν_2 expresso na eq. acima e do valor de 10 Dq determinado.

Na Tabela 5 estão representados: as frequências correspondentes ao máximo de absorção das bandas ν_1 e ν_2 , as absorbâncias (A), as absorptividades molares (ϵ) de soluções 10^{-3}M e os valores de 10 Dq .

Na Tabela 6 estão representados ν_1 e ν_2 e 10 Dq para sete complexos no estado sólido. Na Tabela 7 estão representados os parâmetros B' e a razão nefelauxética β .

A comparação dos valores de 10 Dq e de B' para os complexos de $\text{Cr}(\text{III})$ com diferentes estequiometrias permitiu o estabelecimento das séries espectroquímica e nefelauxética abaixo:

Série espectroquímica para os ligantes orgânicos: $\text{pyo} > \text{tmao} > \text{hmpa} > \text{dfso} > \text{tfpo} > \text{tfa}_0$

Para os ligantes inorgânicos: $\text{NO}_3^- \sim \text{ClO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$

Série nefelauxética: $\text{ClO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NCS}^- > \text{tfpo} > \text{hmpa} > \text{tfa}_0 > \text{pyo} \sim \text{dfso}$.

O tmao não foi incluído nessa série porque ν_2 não foi observada no espectro eletrônico na região do visível. O NCS^- foi incluído por comparação dos valores de β com os de complexos de $\text{Cr}(\text{III})$ com hmpa da literatura¹⁸.

TABELA 6 — Máximos de absorção (ν) e 10 Dq dos complexos de Cr (III) no estado sólido.

Complexo	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	10 Dq(cm ⁻¹)
[CrBr ₃ (hmpa) ₃]	16.390	22.990	16.390
[CrBr ₃ (pyo) ₃]	17.540	23.260	17.540
[CrCl ₃ (tfpo) ₃]	13.420	19.400	13.420
[CrCl ₃ (dfso) ₃]	13.990	20.000	13.990
[Cr(NO ₃) ₃ (H ₂ O)(tmao) ₂]	17.390	(*)	17.390
[Cr(tmao) ₆]Cl ₃	17.540	(*)	17.540
[Cr(py ₂ o) ₆](NO ₃) ₃	17.860	22.990	17.860

(*) O máximo de absorção não foi observado por estar deslocado para a região do U.V.

TABELA 7 — Parâmetro de Racah (B') e razão nefelaxética (β) calculados; B = 918cm⁻¹ para o íon livre.

Complexo	B'(cm ⁻¹)	B' $\beta = \frac{B'}{B}$
[Cr(ClO ₄) ₃ (pyo) ₂]	661 ^a	0,72
[Cr(NO ₃) ₂ (tfpo) ₂](NO ₃)	718 ^d , 701 ⁿ	0,78; 0,76
[CrCl ₃ (tfpo) ₃]	626 ^d , 620 ⁿ , 605 ^s	0,68; 0,675; 0,66
[Cr(ClO ₄) ₃ (tfpo) ₃]	685 ^a , 666 ^d	0,75; 0,725
[CrBr ₃ (dfso) ₃]	541 ^d	0,59
[CrBr ₃ (hmpa) ₃]	661 ^s	0,72
[CrBr ₃ (pyo) ₃]	514 ^s	0,59
[CrCl ₃ (dfso) ₃]	618 ^s	0,67
[CrCl ₂ (tf ₃ o) ₄]Cl	878 ^a , 777 ^d	0,96; 0,85
[CrCl ₂ (pyo) ₄]Cl	705 ⁿ	0,77
[Cr(NO ₃) ₂ (tf ₃ o) ₄](NO ₃)	666 ^d , 615 ⁿ	0,725; 0,67
[Cr(py ₂ o) ₄](NO ₃) ₃	476 ^s	0,52

Solventes: a = acetonitrila
n = nitrometano

d = 1,2-dicloroetano
s = estado sólido

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de trabalho concedida a Vânia Martins Nogueira durante a execução do trabalho.

NOGUEIRA, V.M. & MASSABNI, A.C. — Chromium (III) Complexes with oxygenated monodentate ligands. *Ecl. Quím.*, São Paulo, **11/12:59-71**, 1986/87.

ABSTRACT: In the present article we describe the synthesis and characterization of the solid complexes of formulas: [Cr(tmao)₆]Cl₃, [CrCl₃(pyo)₂]Cl, [CrCl₃(dps₃)₃], [CrBr₃(pyo)₃], [CrBr₃(hmpa)₃], [CrBr₃(dps₃)₃], [Cr(NO₃)₂(tfpo)₂](NO₃), [Cr(NO₃)₂(tf₃o)₄](NO₃), [Cr(NO₃)₂(H₂O)(tmao)₂], [Cr(py₂o)₆](NO₃)₃ and [Cr(ClO₄)₃(dmp)₃]. (ClO₄) (tmao) = trimethylamine oxide; pyo = pyridine oxide, dps₃ = diphenylsulphoxide; hmpa = hexamethylphosphoramide; tfpo = triphenylphosphine oxide; tf₃o = triphenylarsine oxide; dmp = N, N-dimethylpicolinamide). The complexes were characterized by elemental analysis (C, H, N), Cr (III) and anion analysis, melting points, conductance, magnetic susceptibility measurements, IR and electronic spectra. Based on the 10 Dq and B' values the following spectrochemical and nephelauxetic series were established: Spectrochemical series (ligands): pyo > tmao > hmpa > dps₃ > tfpo > tpa₃o; Spectrochemical series (anions): NO₃⁻ ~ ClO₄⁻ > Cl⁻ > Br⁻; Nephelauxetic series: ClO₄⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > NCS⁻ > tfpo > hmpa > tpa₃o > pyo ~ dps₃.

KEY-WORDS: chromium (III), complexes, monodentate oxygenated ligands.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DONOGHUE, J.T. & DRAGO, R.S. — *Inorg. Chem.*, **2**, 1158 (1963).
2. DRAGO, R.S.; DONOGHUE, J.T. & HERLOCKER, D.W. — *Inorg. Chem.*, **4**, 836 (1969).
3. HAUPT, G. — *J. Res. Natl., Burt. Std.*, **6**, 414 (1952).
4. VOGEL, A.I. — *Química Analítica Quantitativa*, Ed. Kapeluz, Buenos Aires, 1960.
5. HUHEEY, J.E. — *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper Int. Ed., 2nd ed., 1978.
6. FRAZER, M.J.; GERRARD, W. & TWAITS, T. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 637 (1963).
7. PHILLIPS, D.J. & TYREE JR., S.Y. — *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1806 (1961).
8. WADE, S.R. & WILLEY, G.R. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1133 (1980).
9. KARAYANNIS, N.M.; MIKULSKI, C.M.; STROCKO, M.J.; PYTLEWSKI, L. & LABES, M.M. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2629 (1970).
10. CARLIN, R.L. — *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3773 (1961).
11. MEEK, D.K.; DRAGO, R.S. & PIPER, T.S. — *Inorg. Chem.*, **2**, 285 (1962).
12. GEARY, W.J. — *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
13. FIGGIS, B.N. & LEWIS, J. — *Progr. Inorg. Chem.*, **6**, 37 (1964).
14. WHYMAN, R.; HATFIELD, W.E. & PASCHAL, J.S. — *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 113 (1967).

15. QUAGLIANO, J.V.; FUJITA, J.; FRANZ, G.; PHILLIPS, D.J.; WALMSLEY, J.A. & TYREE, S.Y. — *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3770 (1961).
16. UNGER DE OLIVEIRA, G. — *Tese de Doutorado, Instituto de Química — USP, São Paulo*, 1979.
17. FURLANI, C. — *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 51 (1966).
18. DE BOLSTER, M.W.G. — *Ph. D. Thesis, University of Leiden, Holanda* (1972).

Recebido para publicação em 15.08.87.