

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADUTOS FORMADOS POR CRÔMIO EM ESTUDOS SOBRE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Aline Felipe*, Elaine Cristina de Araújo Lima*, Ana Paula da Silva Peres*,
Ademir Oliveira da Silva**, Ótom Anselmo de Oliveira**

Introdução

Podemos definir composto de coordenação como sendo compostos formados por ácidos de Lewis com bases de Lewis, onde os ácidos geralmente são metais de transição e as bases (denominadas ligantes) são moléculas ou íons (geralmente negativos).

As espécies coordenadas podem apresentar cargas elétricas positivas, negativas ou não ter carga elétrica, em função do que podem ser divididas em dois grandes grupos:

- **os adutos**, que são espécies coordenadas que apresentam carga elétrica nula, como podemos observar nos compostos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;
- **os complexos**, ou **sais complexos**, que se caracterizam por suas espécies coordenadas apresentarem carga elétrica positiva ou negativa, como ocorre nos compostos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ e $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$.

Para que um composto de coordenação possa se formar é necessário que a espécie química que funciona funcionar como ligante possua pelo menos um de átomo dispor de elétrons para se ligar ao átomo ou íon central.

Os ligantes podem ser dos tipos monodentados (F^- , CO , CN^-) ou polidentados ($\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4$ – en, $\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{10}$ – bipy), dependendo das suas capacidades de formar ligações σ (sigma) com os átomos centrais. Alguns deles, porém, também são classificados como aceptores π (pi), em função da capacidade de receberem elétrons provenientes do átomo central, estabelecendo ligações π (pi).

Objetivo

Preparar e caracterizar o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ - nitrato de hexaamincrômio(III) -, o $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$ - nitrato de trisetilenodiaminacrômio(III) - $[\text{Cr}(\text{P}\Phi_3)_6](\text{NO}_3)_3$ - e o nitrato de hexaquistriphenilfosfinacrômio(III). Com as caracterizações, objetivam-se obter dados que possibilitem utilizar esses compostos como modelos para estudos das ligações σ (sigma) e π (pi) em compostos de coordenação.

Preparação dos adutos

Os compostos foram preparados mediante a reação de 1mmol de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ com 6 mmol de PPh_3 , de $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ou de NH_4OH , respectivamente

Resultados e discussões

O primeiro teste realizado foi o de solubilidade, tendo sido encontrados os seguintes resultados:

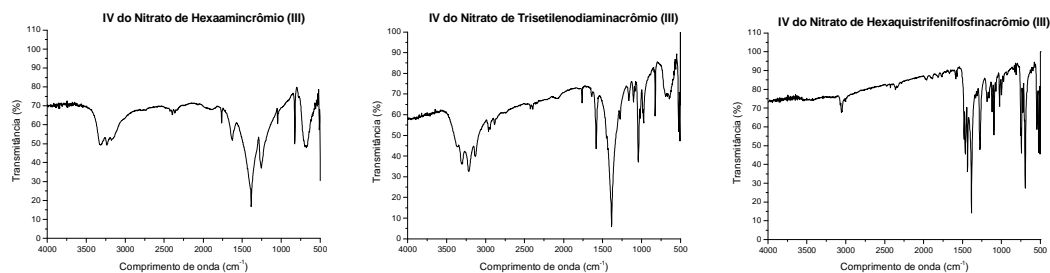
Solvente	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	$[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$	$[\text{Cr}(\text{P}\Phi_3)_6](\text{NO}_3)_3$
Água	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
Álcool etílico	Solúvel	Insolúvel	Solúvel
Éter etílico	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Álcool butílico	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel
Acetona	Solúvel	Insolúvel	Solúvel

Foram obtidos espectros de UV-Visível em meio aquoso, para os compostos solúveis em água, e em meio etanólico, para o composto insolúvel em água.

* Alunas, **Professores Orientadores; Departamento de Química, UFRN. CP:1662, CEP: 59078-970

Os resultados obtidos coincidem com as indicações feitas a partir do diagrama de Tanabe-Sugano para elementos de configuração $3d^3$, com as bandas correspondentes ao valor de $10 Dq$ (o pico ν_1) aparecendo entre 15.797 e 20.833 cm^{-1} .

A espectroscopia de infravermelho mostrou os seguintes resultados:



Os espectros mostram que a 2 banda correspondente a amônia e etilenodiamina puros aparecem em 1.620 cm^{-1} e nos adutos é deslocada para 1.390 cm^{-1} indicando que o metal se coordena a estas espécies fazendo ligações σ , já o espectro da trifenilfosfina pura mostrou que sua 2 banda corresponde a 1.490 cm^{-1} , e, no aduto formado é deslocada para 1.390 cm^{-1} indicando também sua coordenação por meio de ligações σ e π , já que os orbitais d de valência do crômio e do fósforo são de mesma dimensão ($3d$).

As análises termogravimétricas realizadas pelo equipamento Shimadzu DTG 60, com temperatura entre 30 e 1000°C à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em uma cadinho de platina, com aproximadamente 3mg de cada amostra em atmosfera de ar e vazão de gás da amostra de $50\text{mL}/\text{min}$ mostraram que no composto $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ houve um processo endotérmico, com a saída das moléculas do ligante em $211,74^\circ\text{C}$, restando ao final da análise óxido duplo de nitrogênio e crômio. No composto $[\text{Cr}(\text{P}(\Phi)_3)_6](\text{NO}_3)_3$ houve uma processo exotérmica na saída das moléculas do ligante à $262,85^\circ\text{C}$, restando, ao final, óxido duplo de nitrogênio e crômio, o que mostra que a ligação crômio-etilenodiamina neste aduto é mais forte que no anterior por haver necessidade de mais energia para rompê-la. Por fim, no composto $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$ houve uma seqüência de processos exotérmica – endotérmica – exotérmica, onde a saída de moléculas do ligante ocorreu a $309,40^\circ\text{C}$, restando por fim, óxido duplo de fósforo e crômio, o que indica que a ligação crômio-trifenilfosfina é mais forte e mais estável que as demais pelo fato de formar ligações π entre o metal e o ligante.

Conclusões

Esses resultados subsidiam previsões feitas a partir de modelos teóricos discutidos em aulas expositivas, contribuindo para consolidar os conhecimentos sobre as ligações nos compostos de coordenação e suas propriedades.

Referências

1. Huheey, J.E.; Química Inorgânica, pág 451; Ed. Harla – México; 1981;
2. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi>
3. Farias, R.F.(organizador); Química de Coordenação – fundamentos e atualidades; Editora átomo; São Paulo – 2005.