

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

Igor Antunes Vogel Maldonado

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE FENANTROLINA-COBRE(II)

Rio de Janeiro

2017

Igor Antunes Vogel Maldonado

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE FENANTROLINA-COBRE(II)

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: Roberto Marchiori

Rio de Janeiro

2017

Síntese e caracterização de complexos de fenantrolina-cobre(II)

Igor Antunes Vogel Maldonado

Orientador: Roberto Marchiori

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:

Me. Roberto Marchiori (*Orientador*)

Instituto de Química – UFRJ

Dr. Juan Omar Machuca Herrera (*Membro da Banca*)

Instituto de Química – UFRJ

Dr. Rafael Alves Allão Cassaro (*Membro da Banca*)

Instituto de Química - UFRJ

Rio de Janeiro

2017

Escrevo versos num papel que está no meu pensamento,
Sinto um cajado nas mãos
E vejo um recorte de mim
No cimo dum outeiro,
Olhando para o meu rebanho e vendo as minhas idéias,
Ou olhando para as minhas idéias e vendo o meu rebanho,
E sorrindo vagamente como quem não compreende o que se diz
E quer fingir que compreende.”

O Guardador de Rebanhos, Alberto Caeiro (Fernando Pessoa)

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, prof. Roberto Marchiori, por me fazer enxergar a complexidade e a beleza de reações químicas que muitas vezes ignoramos por parecem muito “simples”. As aulas de inorgânica experimental II e o trabalho de conclusão de curso me deram ânimo nos períodos finais de graduação e me fizeram tomar um gosto muito maior por síntese. Se atualmente eu estou animado por estar iniciando o curso de mestrado, com certeza é por sua causa.

Ao prof. Bonapace pelo interesse contínuo no meu trabalho de conclusão de curso e por ter sempre se colocado à disposição para me ajudar com o que eu precisasse.

A minha família, minha mãe, meus irmãos, tios e primos por me ajudarem durante toda a minha vida, inclusive durante o período de graduação. Vocês sempre me ajudaram com tudo que estava ao alcance de vocês. Sempre foi muito reconfortante para mim saber que podia contar com vocês em qualquer ocasião.

Especialmente ao meu primo Robson Teixeira Alves (*in memoriam*) por me incentivar e me apoiar a fazer um curso de graduação em uma universidade pública. Você sempre se mostrou interessado nos meus estudos e me incentivou fazer as provas de vestibular. Obrigado pelas aulas de história sobre era Vargas e sobre ditadura militar. Não sei se teria passado sem o seu incentivo e a sem a sua ajuda.

A todos os amigos que fiz durante esses anos de graduação e aos meus amigos de longa data. Nunca imaginei que conheceria tantas pessoas incríveis nesses 6 anos e meio. Obrigado por todos os momentos que fizeram dessa graduação algo que sempre irei lembrar. Não mencionarei nomes aqui, simplesmente por poder esquecer de alguém. Aos amigos da UFRJ, obrigado por fazerem da graduação algo muito mais leve. Provavelmente eu não suportaria a graduação sem vocês ao meu lado. Aos amigos do intercâmbio, obrigado por serem a minha segunda família. Vocês foram a melhor parte do meu intercâmbio. Aos todos os meus outros amigos, obrigado por estarem sempre me apoiando. Foi difícil manter o contato durante esse tempo de graduação, mas vocês estiveram sempre ao meu lado.

A Glauca Wanzeller Martins e a Leonice Bezerra Coelho pelas inúmeras análises de infravermelho e de TGA. Eu sei que dei muito trabalho a vocês, então muito obrigado por todas as análises realizadas.

A minha mãe por nunca ter me deixado faltar nada, mesmo me criando sozinha desde que eu tinha 11 anos de idade. Por sempre me incentivar a estudar e por sempre tentar me ajudar em qualquer situação. Não há palavras para descrever o quanto eu sou grato a você. Para mim, você sempre será o melhor exemplo de pessoa.

Ao prof. Luiz Fernando Brum Malta por ceder o equipamento para a realização das análises de TGA para que eu pudesse fazer o presente trabalho.

Igor Antunes Vogel Maldonado

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE FENANTROLINA-COBRE(II)

ALUNA: Igor Antunes Vogel Maldonado

ORIENTADOR: Me. Roberto Marchiori (DQI - Instituto de Química - UFRJ)

No século passado, houve inúmeros estudos acerca da química de coordenação do íon cobre(II) devido a sua habilidade de formar complexos com estruturas distorcidas. Dentre os complexos estudados, estão os complexos de fenantrolina que foram alvo de diversos estudos ao longo da segunda metade do século passado. Atualmente esses complexos ainda são utilizados em pesquisas aplicadas, como catalisadores oxidativos e para realizar a clivagem do DNA.

O interesse do presente trabalho em complexos de fenantrolina-cobre(II) provém dos resultados obtidos da síntese dos mesmos em uma aula de química inorgânica experimental II. De acordo com o sal utilizado como reagente de partida, os complexos sintetizados apresentavam cores diferentes. Então o presente trabalho tem por objetivo ganhar um maior conhecimento acerca da esfera de coordenação dos complexos sintetizados.

Para a síntese dos complexos, utilizou-se os sais CuSO_4 anidro, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os complexos foram sintetizados utilizando proporção de cobre(II) e fenantrolina igual a 1:1, 1:2 e 1:3. Os complexos foram caracterizados por espectroscopia nas regiões mid e far do infravermelho, por espectroscopia na região do visível e por análise termogravimétrica (TGA).

Os espectros de infravermelho, nas regiões mid e far, e o espectro de absorção na região do visível demonstraram que os complexos sintetizados utilizando proporção de cobre(II) e fenantrolina igual a 1:3 são os complexos $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$. Um complexo bis-fenantrolina foi sintetizado tanto quando se utilizou perclorato de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:1 e quanto na proporção 1:2. Os dados de infravermelho e TGA indicaram que o complexo formado é o $[\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Não foi possível identificar qual é o complexo sintetizado quando se utiliza cloreto de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:2. O sólido obtido pode ser tanto o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2]\text{Cl}_2$, como o $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ou o $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$. Quando utilizou-se proporção 1:1 de cloreto de cobre(II) e fenantrolina, sintetizou-se um complexo que possui cloreto na esfera de coordenação e que não possui água coordenada.

Um complexo mono-fenantrolina foi sintetizado tanto quando se utilizou sulfato de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:1 e quanto na proporção 1:2. O complexo possui sulfato na esfera de coordenação e pode possuir água coordenada.

No total, 8 complexos diferentes foram sintetizados.

Palavras-chave: *complexos de fenantrolina cobre(II), química de coordenação, 1,10-fenantrolina. síntese,*

Índice

1	Introdução.....	13
1.1	A química de coordenação do íon cobre(II)	13
1.2	A molécula 1,10-Fenantrolina como ligante.....	14
1.3	Complexos de Cobre(II) com moléculas de 1,10- Fenantrolina.....	15
2	Objetivo.....	20
3	Procedimento Experimental	21
3.1	Estudo preliminar.....	21
3.2	Síntese do complexos.....	21
3.3	Métodos	24
4	Resultado e Discussão.....	25
4.1	Espectroscopia na região do visível.....	25
4.2	Espectroscopia na região far do infravermelho	32
4.3	Espectroscopia na região mid do infravermelho.....	48
4.4	Análise termogravimétrica – TGA.....	58
5	Conclusão.....	63
6	Referências Bibliograficas	65
7	Anexos.....	72

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura das moléculas 1,10-Fenantrolina e 2'2'-bipiridina (SAMMES; YAHIOGLU, 1994).....	14
Figura 2: a) Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ sintetizado por Kumar et al (KUMAR et al., 2014). b) Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (KAABI et al., 2010).....	16
Figura 3: Fórmula estrutural do complexo $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ sintetizado por Radadi et al (RADADI; ASHQAR; MOSTAFA, 2011).	16
Figura 4: Estrutura do complexo $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_4]$ sintetizado por Zhang et al (ZHANG et al., 2006).....	17
Figura 5: Estrutura do complexo $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sintetizado por (LU; ZHU; YANG, 2003).....	18
Figura 6: a) Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (MURPHY et al., 1997). b) Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (ANDERSON, 1973).	19
Figura 7: Espectros de absorção na região do visível da mistura de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ e fenantrolina em diversas proporções. (1) Cu:fenantrolina igual a 1:1 (2) Cu:fenantrolina igual a 1:2 (3) Cu:fenantrolina igual a 1:3 (4) Cu:fenantrolina igual a 1:4 (5) Cu:fenantrolina igual a 1:5 (6) Cu:fenantrolina igual a 1:6.	25
Figura 8: Espectros de absorção na região do visível da mistura de CuCl_2 e fenantrolina em diversas proporções. (1) Cu:fenantrolina igual a 1:1 (2) Cu:fenantrolina igual a 1:2 (3) Cu:fenantrolina igual a 1:3 (4) Cu:fenantrolina igual a 1:4 (5) Cu:fenantrolina igual a 1:5 (6) Cu:fenantrolina igual a 1:6.	26
Figura 9: Espectro de absorção na região do visível da mistura de CuSO_4 e fenantrolina em diversas proporções. (1) Cu:fenantrolina igual a 1:1 (2) Cu:fenantrolina igual a 1:2 (3) Cu:fenantrolina igual a 1:3 (4) Cu:fenantrolina igual a 1:4 (5) Cu:fenantrolina igual a 1:5 (6) Cu:fenantrolina igual a 1:6.	26
Figura 10: Espectros de absorção na região do visível dos complexos $1^{\text{Cl}}, 2^{\text{Cl}}$ e 3^{Cl}	28
Figura 11: Espectros de absorção na região do visível dos complexos $1^{\text{ClO}_4}, 2^{\text{ClO}_4}$ e 3^{ClO_4}	29
Figura 12: Espectros de absorção na região do visível dos complexos $1^{\text{SO}_4}, 2^{\text{SO}_4}$ e 3^{SO_4}	29
Figura 13: Espectro na região far do infravermelho do complexo 3^{ClO_4} . *(1), (2) e (3) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.....	32

Figura 14: Espectro na região far do infravermelho do complexo 3^{SO_4} . *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.	33
Figura 15: Espectro na região far do infravermelho do complexo 3^{Cl} . *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.	33
Figura 16: Espectro na região far do infravermelho dos complexos 3^{SO_4} , 3^{Cl} e 3^{ClO_4}	34
Figura 17: Espectro na região far do infravermelho de três sínteses diferentes do complexo 2^{ClO_4} . *(1), (2) e (3) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.....	36
Figura 18: Comparação entre o espectro da síntese (2) e (3). *(2) e (3) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.....	36
Figura 19: Espectro na região far do infravermelho dos complexos 2^{ClO_4} e 3^{ClO_4}	37
Figura 20: Espectro na região far do infravermelho das duas sínteses do complexo 2^{Cl} . *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.....	39
Figura 21: Comparação entre o espectro da síntese dos complexos 2^{Cl} e 3^{Cl}	40
Figura 22: a) Espectro na região far do infravermelho das sínteses do complexo 1^{Cl} . b) Espectro na região far do infravermelho do complexo $Cu(phen)Cl_2$ sintetizado por Wilde. *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.....	41
Figura 23: Espectro na região far do infravermelho das sínteses do complexo 1^{SO_4} . *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.	42
Figura 24: Espectro na região far do infravermelho das sínteses do complexo 2^{SO_4} . *(1), (2) e (3) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.....	43
Figura 25: Espectros na região far do infravermelho dos complexos 1^{Cl} e 1^{SO_4}	44
Figura 26: Espectro na região far do infravermelho das sínteses do complexo bis-fenantrolina sintetizado à partir do procedimento de Melnic. *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.	45
Figura 27: Espectros dos complexos na região far do infravermelho 2^{Cl} , 2^{ClO_4} e 2^{SO_4} . * 2^{SO_4} nesse caso significa o complexo sintetizado através do procedimento de Melnic.....	46
Figura 28: Espectro na região far do infravermelho de três sínteses do complexo 1^{ClO_4} . *(1), (2) e (3) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.....	47
Figura 29: Comparação entre as sínteses dos complexos 1^{ClO_4} e 2^{ClO_4}	48
Figura 30: Espectro na região mid do infravermelho da fenantrolina e do complexo 1^{Cl}	49
Figura 31: Espectro na região mid do infravermelho dos complexos 1^{Cl} , 2^{Cl} e 3^{Cl}	50
Figura 32: Espectro na região mid do infravermelho do $CuSO_4$ anidro e do complexo 3^{SO_4} . ..	52
Figura 33: Espectro na região mid do infravermelho do complexo 1^{SO_4}	53
Figura 34: Espectro na região de 1500 a 400 cm^{-1} do complexo 1^{SO_4}	54

Figura 35: Espectro na região mid do infravermelho do complexo 3^{ClO_4} e do $Cu(ClO_4)_2$	56
Figura 36: Espectro na região mid do infravermelho dos complexos 2^{ClO_4}	57
Figura 37: Curva de TGA do complexo 2^{ClO_4}	59
Figura 38: Curva de TGA do complexo 2^{Cl}	60
Figura 39: Curva de TGA do complexo 1^{SO_4}	61
Figura 40: Curva de TGA do complexo 1^{Cl}	62
Figura 41: Espectro de absorção na região do visível do complexo 2^{ClO_4} sintetizado a partir de CuO	72
Figura 42: Espectro na região mid do infravermelho do complexo 2^{ClO_4} sintetizado a partir de CuO	72
Figura 43: Espectro de absorção na região do visível do complexo sintetizado a partir do procedimento do Melnic.	73
Figura 44: Espectro na região mid do infravermelho do complexo sintetizado a partir do procedimento do Melnic.	73
Figura 45: Espectro de absorção na região do visível do complexo 1^{ClO_4} sintetizado a partir de CuO	74
Figura 46: Espectro na região mid do infravermelho do complexo 1^{ClO_4} sintetizado a partir de CuO	74

Lista de Tabelas

Tabela 1: $\lambda_{\text{máx}}$ das bandas do experimento preliminar.	27
Tabela 2: $\lambda_{\text{máx}}$ das bandas dos complexos sintetizados	28
Tabela 3: Bandas na região mid-far do infravermelho dos complexos 3^{SO_4} , 3^{Cl} e 3^{ClO_4}	34
Tabela 4: Bandas na região mid-far do infravermelho dos complexos 2^{Cl} , 2^{ClO_4} e 2^{SO_4}	38
Tabela 5: Bandas na região mid-far do infravermelho dos complexos 1^{Cl} e 1^{SO_4}	43
Tabela 6: Bandas na região mid-far do infravermelho dos complexos sintetizados.	50
Tabela 7: Modos vibracionais dos íons sulfato e perclorato (NAKAMOTO et al., 1957).....	52

Lista de Siglas

1^{Cl} – Complexo sintetizado utilizando cloreto de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:1.

2^{Cl} – Complexo sintetizado utilizando cloreto de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:2.

3^{Cl} – Complexo sintetizado utilizando cloreto de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:3.

1^{ClO₄} – Complexo sintetizado utilizando perclorato de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:1.

2^{ClO₄} – Complexo sintetizado utilizando perclorato de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:2.

3^{ClO₄} – Complexo sintetizado utilizando perclorato de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:3.

1^{SO₄} – Complexo sintetizado utilizando sulfato de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:1.

2^{SO₄} – Complexo sintetizado utilizando sulfato de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:2.

3^{SO₄} – Complexo sintetizado utilizando sulfato de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:3.

Phen – 1,10-Fenantrolina

Bpy – 2,2'-Bipiridina

Dmf - Dimetilformamida

1 INTRODUÇÃO

1.1 A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO ÍON COBRE(II)

O cobre é um metal mole, dúctil, avermelhado e é encontrado na natureza sob a forma de sulfeto, cloreto, arseneto e carbonato (COTTON et al., 1999). Os estados de oxidação mais comuns são +1 e +2, sendo +2 o estado mais estável em água. Mas também há na literatura estudos sobre complexos de cobre(III) e (IV) (CONRY, 2006). A química de coordenação do cobre(II) já foi amplamente estudada e relatada na literatura (MURPHY, 1993; O'BRIEN, 1984; SMITH, 1998). Sua estereoquímica é notável dentre os elementos de transição, devido à grande variedade de estruturas sob as quais os complexos de cobre(II) se apresentam. Apesar dos números de coordenação mais comuns serem 4, 5 e 6, assim como em outros metais de transição, há uma enorme variação de estruturas devido aos diferentes comprimentos e ângulos de ligação (HATHAWAY; BILLING, 1970). Essa habilidade do cobre(II) de apresentar diferentes tipos de geometrias, e variações dessas geometrias através de distorções, das mesmas é denominada de efeito de plasticidade (HATHAWAY, 1981). Esses complexos que possuem a mesma fórmula molecular, mas que possuem geometrias distorcidas em relação a geometria regular, são chamados isômeros de distorção. Um exemplo de isomeria de distorção é o ânion complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, que é encontrado sob a geometria quadrado plano no complexo $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$ e sob a geometria tetraédrica comprimida no complexo $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$ (HATHAWAY, 1984). Outro exemplo é o cátion complexo $[\text{Cu}(\text{dien})_2]^{2+}$, que se encontra sob a forma de um octaedro rômboico comprimido no complexo $[\text{Cu}(\text{dien})_2](\text{NO}_3)_2$ e sob a forma de um octaedro rômboico alongado no complexo $[\text{Cu}(\text{dien})_2]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (HATHAWAY, 1984).

Essa plasticidade do cobre(II) é uma consequência do efeito Jahn-Teller e do pseudo efeito Jahn-Teller (GAZO et al., 1976; HALCROW, 2013; MURPHY; HATHAWAY, 2003). Enquanto o efeito Jahn-Teller prevê a distorção de sistemas degenerados, o pseudo efeito Jahn-Teller prevê a distorção de sistema não degenerados, como é o caso de sistemas em que os ligantes não são equivalentes, onde ocorre uma combinação do estado fundamental e do estado excitado da molécula (MURPHY; HATHAWAY, 2003). Segundo Hathaway, 95% das estruturas dos complexos de cobre(II) podem ser explicadas em termos do pseudo efeito Jahn-Teller ou de outro modelo de acoplamento vibrônico, enquanto apenas 5% das estruturas podem ser explicadas em termos de efeito Jahn-Teller (MURPHY; HATHAWAY, 2003). Os isômeros

Em relação ao efeito quelato, é interessante a comparação da molécula 1,10-fenantrolina com a 2,2'-bipiridina por terem estruturas bem similares. A fenantrolina possui uma estrutura rígida, enquanto na bipiridina os anéis aromáticos são livres para rotacionar livremente. Essa rigidez da fenantrolina faz com que os átomos de nitrogênios estejam sempre em posição de ligação, enquanto na bipiridina apenas a forma 2a pode se ligar de forma bidentada. Isso dá uma vantagem entrópica a fenantrolina em relação a bipiridina (ACCORSI et al., 2009).

1.3 COMPLEXOS DE COBRE(II) COM MOLÉCULAS DE 1,10-FENANTROLINA

Complexos de cobre(II) com 1,10-fenantrolina foram amplamente estudados durante o desenvolvimento da química de coordenação, e atualmente ainda há pesquisas aplicando eles como catalisadores oxidativos (DETONI et al., 2009; KORPI et al., 2007; LOUIS et al., 2009), como agentes antitumorais (PIVETTA et al., 2011) e na inibição do crescimento de microorganismos (MARTINS et al., 2016). O íon cobre(II) forma complexos mono, bis e tris-fenantrolina. As constantes parciais dos complexos de cobre(II) com fenantrolina diminuem conforme aumenta-se o número de moléculas de fenantrolina ligadas ao íon cobre(II), entretanto, as constantes de formação globais aumentam com o número de fenantrolinas (IRVING; MELLOR, 1962). Os valores do log das constantes parciais, K_1 , K_2 e K_3 , recomendadas por Irving e Mellor são 9,0, 6,7 e 5,0 respectivamente. Esses complexos de cobre(II) com fenantrolina são mais estáveis que os complexos análogos com a 2,2'-bipiridina, os quais os valores recomendados do log das constantes parciais por Irving e Mellor são 8,1, 5,5 e 3,4 para K_1 , K_2 e K_3 respectivamente.

Para maior conhecimento, os próximos parágrafos apresentarão um pouco do que há na literatura sobre os complexos de cobre(II) com 1,10-fenantrolina sintetizados a partir de cloreto de cobre(II), sulfato de cobre(II) e perclorato de cobre(II), pois esses foram os sais de partida utilizados no presente trabalho.

Os complexos de cobre(II) com fenantrolina apresentam uma gama variada de estruturas. A estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi determinada por diferentes pesquisadores e é descrita na literatura como sendo um octaedro distorcido (KUMAR et al., 2014; TRIPURAMALLU; MUKHERJEE; DAS, 2012; XU et al., 2003; ZHOU et al., 2013), onde o íon cobre(II) está ligado a uma molécula de fenantrolina e a duas moléculas de água nos sítios equatoriais, e a dois íons sulfato nos sítios axiais (Figura 2a). Os íons sulfato se ligam fazendo pontes entre os átomos de cobre, formando uma cadeia. O complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

possui estrutura similar (KAABI et al., 2010), no entanto, o íon perclorato não fica em ponte como o íon sulfato (Figura 2b).

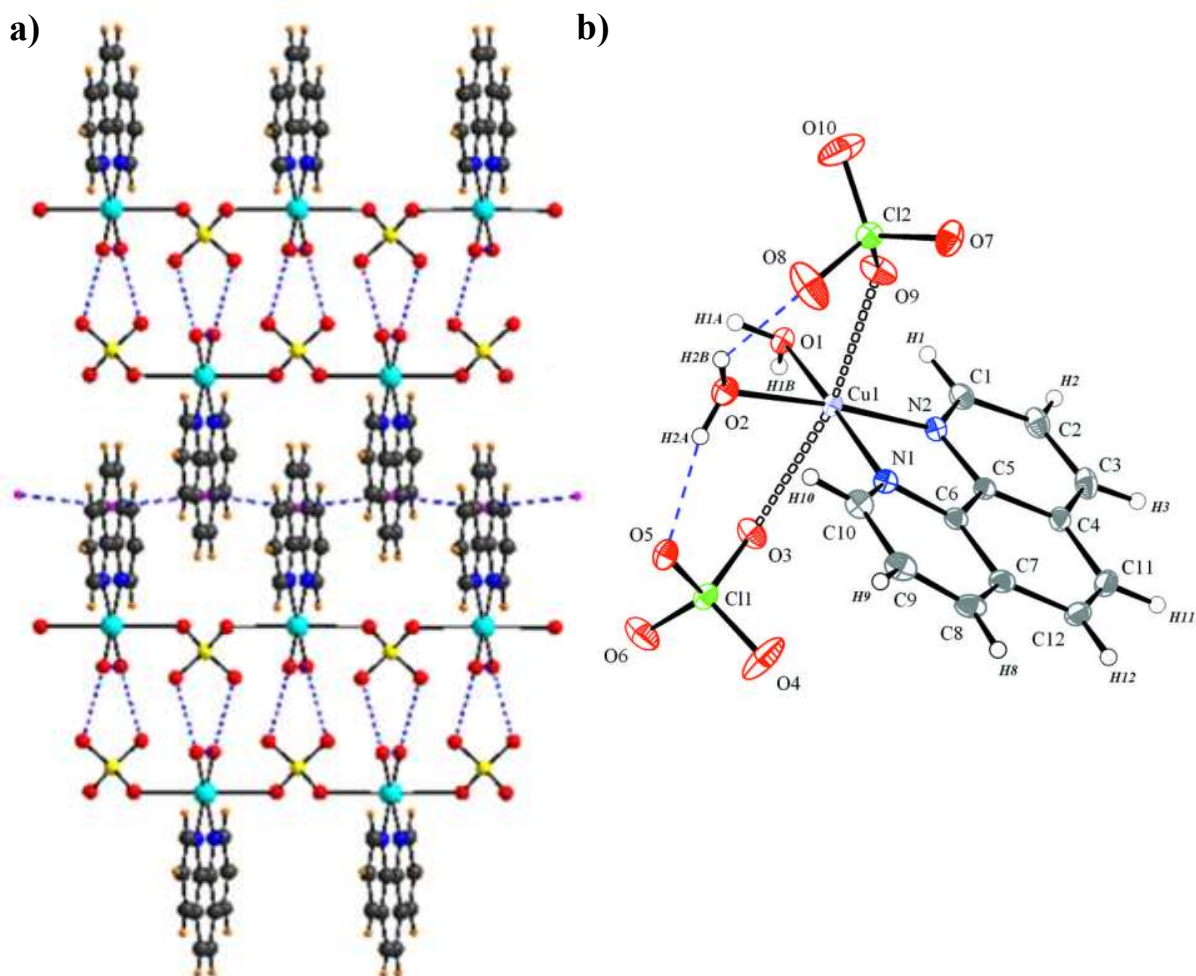


Figura 2: a) Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ sintetizado por Kumar et al (KUMAR et al., 2014). b) Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (KAABI et al., 2010).

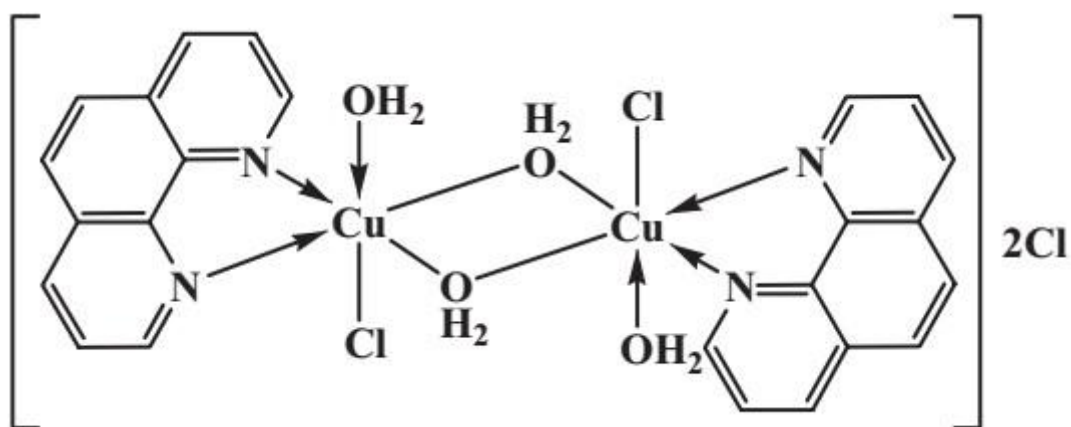


Figura 3: Fórmula estrutural do complexo $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ sintetizado por Radadi et al (RADADI; ASHQAR; MOSTAFA, 2011).

Em relação a complexos mono-fenantrolina cobre(II) sintetizados a partir de cloreto de cobre(II) e fenantrolina com relação 1:1, há diferentes complexos e estruturas encontradas na literatura. As três estruturas encontradas são diméricas, no entanto, os complexos sintetizados são diferentes. O complexo sintetizado por Radadi et al (RADADI; ASHQAR; MOSTAFA, 2011), $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, possui dois íons cobre(II) hexacoordenados com um centro de inversão entre eles (Figura 3). Cada centro está ligado a uma molécula de fenantrolina, a um íon cloreto e a três moléculas de água, onde duas delas estão em ponte. O complexo sintetizado por Zhang et al (ZHANG et al., 2006), $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_4]$, possui um dos centros tetracoordenado, com dois íons cloretos e uma molécula de fenantrolina, onde um íon cloreto está em ponte com o outro centro que está pentacoordenado, com três íons cloretos e uma molécula de fenantrolina (Figura 4). O complexo sintetizado por Lu et al (LU; ZHU; YANG, 2003), $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, possui dois dímeros distintos na célula unitária; o íon $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ em que duas moléculas do íon hidróxido fazem ponte entre os centros e uma molécula de água ocupa a posição axial em cada centro, e o íon $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ que possui estrutura semelhante, mas o íon cloreto ocupa a posição axial em cada um dos centros (Figura 5). Cada um desses dímeros também possuem centro de inversão.

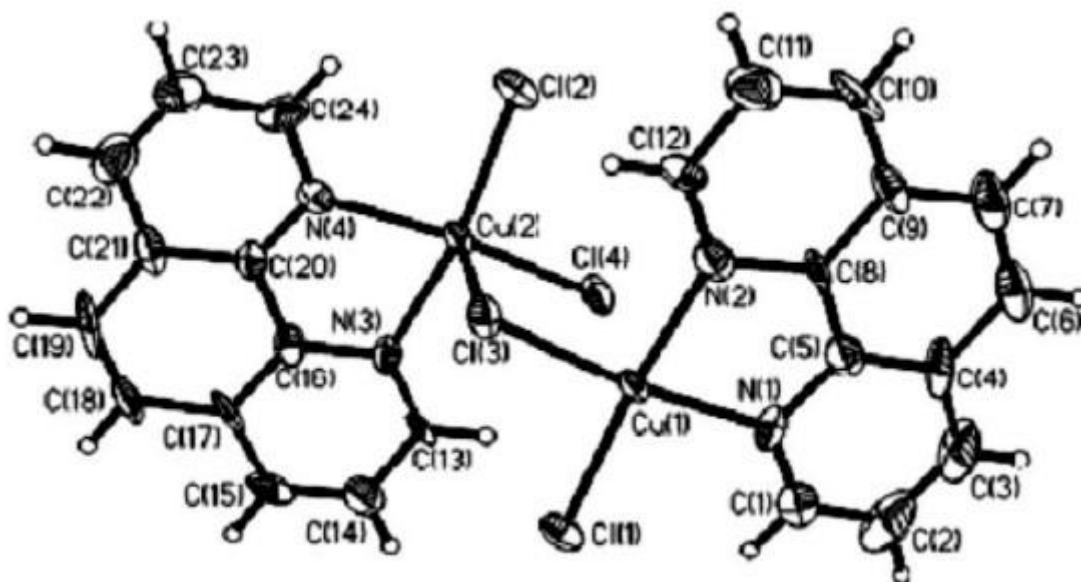


Figura 4: Estrutura do complexo $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_4]$ sintetizado por Zhang et al (ZHANG et al., 2006).

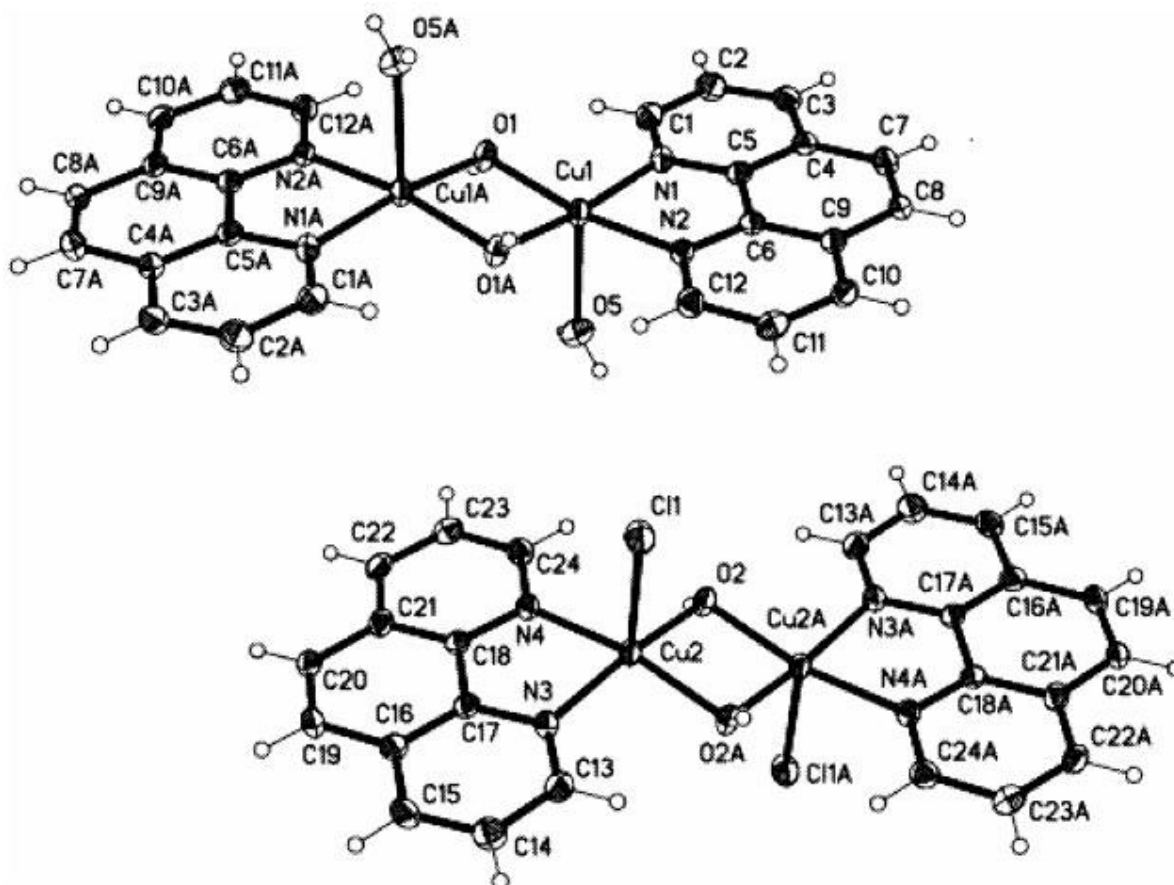


Figura 5: Estrutura do complexo $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sintetizado por (LU; ZHU; YANG, 2003).

A maioria complexos bis-fenantrolina cobre(II) relatados na literatura são pentacoordenados (MA et al., 2000; MURPHY et al., 1997, 1998; O'SULLIVAN et al., 1999; ONAWUMI et al., 2010), entretanto, poucas estruturas foram relatadas como sendo bipirâmide trigonal regular ou pirâmide de base quadrada regular (Figura 6a). A maioria das estruturas relatadas são distorções dessas duas estruturas que segundo Murphy e Hathaway, estão conectadas umas às outras por modos de vibração (MURPHY; HATHAWAY, 2003). Ainda segundo Murphy e Hathaway, todas essas estruturas são consequências do pseudo efeito Jahn Teller. As estruturas dos complexos $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ foram determinadas por Onawumi e por Murphy respectivamente (MURPHY et al., 1997; ONAWUMI et al., 2010). A estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ é bipirâmide trigonal distorcida na qual duas moléculas de fenantrolina e um átomo de cloro estão ligados ao átomo de cobre, enquanto a estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ é melhor descrita como sendo uma pirâmide de base quadrada distorcida. Melnic et al sintetizaram e caracterizaram diferentes complexos bis-fenantrolina, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{SO}_4)] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$, a partir de sulfato de cobre(II)

(MELNIC et al., 2014). Melnic et al descrevem suas estruturas como sendo intermediárias entre bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada.

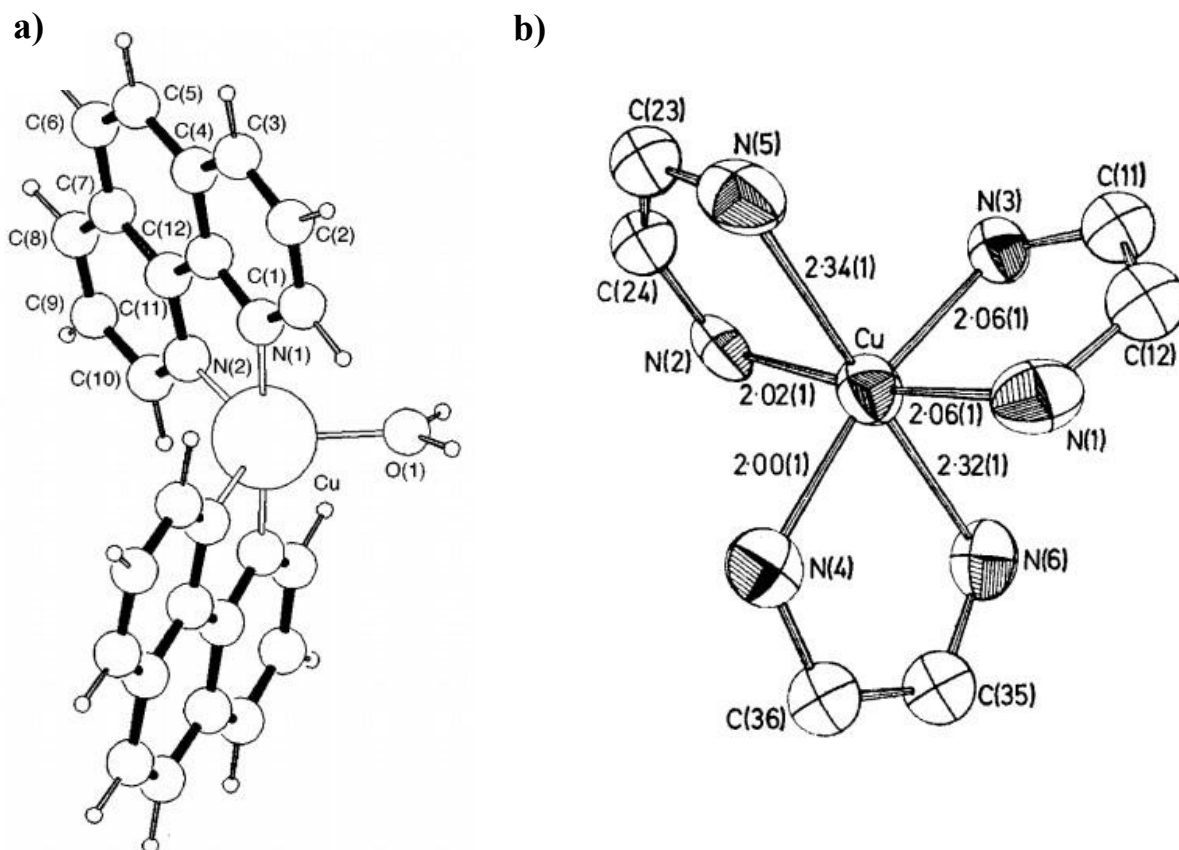


Figura 6: a) Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (MURPHY et al., 1997). b) Estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (ANDERSON, 1973).

A estrutura dos complexos cloreto, perclorato e sulfato de tris-fenantrolina cobre(II) foram determinadas por diferentes grupos de pesquisa (ANDERSON, 1973; HE; ZHU, 2003; HU et al., 2009; JIAN; LIN; ZHANG, 2001) e a geometria de coordenação ao redor do íon cobre(II) é octaédrica distorcida em todos os casos, com três moléculas de fenantrolina ligadas ao íon cobre(II), em que as 4 ligações equatoriais são mais curtas e as duas ligações axiais mais longas (Figura 6b).

2 OBJETIVO

O interesse do presente trabalho em complexos de cobre(II) com fenantrolina advém da síntese dos mesmos em uma aula de inorgânica experimental II, onde os complexos obtidos apresentaram características físicas diferentes dependendo do sal de cobre(II) de partida. Como os dados obtidos não foram estudados com maior profundidade, não foi possível identificar o motivo dos complexos serem diferentes. Portanto, o objetivo do presente trabalho é sintetizar e caracterizar complexos de cobre(II) com fenantrolina utilizando como sal de partida diferentes sais de cobre(II). Os sais de partida utilizados foram $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 anidro e $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Objetivos específicos:

- a) Sintetizar complexos de cobre(II) utilizando cloreto de cobre(II) e 1,10-fenantrolina na proporção 1:1, 1:2 e 1:3.
- b) Sintetizar complexos de cobre(II) utilizando sulfato de cobre(II) e 1,10-fenantrolina na proporção 1:1, 1:2 e 1:3.
- c) Sintetizar complexos de cobre(II) utilizando perclorato de cobre(II) e 1,10-fenantrolina na proporção 1:1, 1:2 e 1:3.
- d) Caracterizar os complexos por espectroscopia na região do visível.
- e) Caracterizar os complexos por espectroscopia na região far do infravermelho.
- f) Caracterizar os complexos por espectroscopia na região mid do infravermelho.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 ESTUDO PRELIMINAR

Adicionou-se lentamente 10 mL de uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ sobre 10 mL de uma solução etanólica de fenantrolina $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Deixou-se a solução sob aquecimento por 40 minutos e obteve-se o espectro de absorção na região do visível da solução. Repetiu-se o mesmo procedimento utilizando soluções de fenantrolina com concentrações variando de $0,020$ a $0,060 \text{ mol L}^{-1}$. O mesmo procedimento foi realizado utilizando soluções $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de perclorato de cobre(II) e de sulfato de cobre(II).

3.2 SÍNTESE DO COMPLEXOS

Complexo de CuCl_2 com 1,10-fenantrolina na proporção 1:1 (1^{Cl})

Adicionou-se lentamente 20 mL de uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sobre 20 mL de uma solução etanólica de fenantrolina $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Durante a adição ocorreu a precipitação de um sólido verde. Após adição completa, aqueceu-se a suspensão a aproximadamente $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e solubilizou-se o sólido. Então reduziu-se o volume até começar a precipitação de um sólido verde. Após 40 minutos do início da precipitação, o sólido foi filtrado, lavado com água e seco a vácuo.

Complexo de CuCl_2 com 1,10-fenantrolina na proporção 1:2 (2^{Cl})

O complexo foi sintetizado a partir de um procedimento adaptado da literatura (SCHILT; TAYLOR, 1959). Dissolveu-se $0,08\text{g}$ de CuO em excesso de ácido clorídrico e evaporou-se a solução até próximo a *secura*. Adicionou-se 100 mL de água e aqueceu-se a solução até próximo ao ponto de ebulição. Então adicionou-se $0,50\text{g}$ de fenantrolina monohidratada. Reduziu-se o volume até 50 mL e deixou-se a solução em repouso para ocorrer a cristalização. Após a cristalização, o sólido foi filtrado, lavado com água e seco a vácuo.

Complexo de CuCl_2 com 1,10-fenantrolina na proporção 1:3 (3^{Cl})

Adicionou-se lentamente 20 mL de uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sobre 20 mL de uma solução etanólica de fenantrolina $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Após adição completa, evaporou-se a solução por completo e obteve-se um sólido verde escuro. O sólido obtido foi seco a vácuo.

Complexo de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 1,10-fenantrolina na proporção 1:1 (1^{ClO_4})

Adicionou-se lentamente 20 mL de uma solução de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sobre 20 mL de uma solução etanólica de fenantrolina $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Durante a adição ocorre a precipitação de um sólido azul. O sólido se transforma em verde conforme se adiciona a solução de perclorato de cobre(II). Após adição completa, aqueceu-se a suspensão a aproximadamente $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e solubilizou-se o sólido. Após a solubilização, reduziu-se o volume até 25 mL e retirou-se o aquecimento. Após um período curto de tempo, um sólido verde começou a precipitar. Após 40 minutos do início da precipitação, o sólido verde foi filtrado e lavado com água. O sólido obtido foi seco a vácuo.

O complexo também foi sintetizado a partir de um procedimento adaptado da literatura (SCHILT; TAYLOR, 1959). Dissolveu-se 0,08g de CuO em excesso de ácido perclórico e evaporou-se a solução até próximo a secura. Adicionou-se 100 mL de água e aqueceu-se a solução até próximo ao ponto de ebulição. Então adicionou-se 0,20g de fenantrolina monohidratada. Reduziu-se o volume até começar a precipitação. O sólido verde foi digerido por horas em banho maria e depois foi filtrado e seco a vácuo.

Complexo de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 1,10-fenantrolina na proporção 1:2 (2^{ClO_4})

Adicionou-se lentamente 20 mL de uma solução de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sobre 20 mL de uma solução etanólica de fenantrolina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$. Durante a adição ocorre a precipitação de um sólido azul e o sólido se transforma em verde conforme se adiciona a solução de perclorato de cobre(II). Após adição completa, aqueceu-se a suspensão a aproximadamente $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e manteve-se o aquecimento por 40 minutos. Deixou-se a suspensão esfriar e então filtrou-se e lavou-se o sólido verde com água. O sólido obtido foi seco a vácuo.

O complexo também foi sintetizado segundo o procedimento da literatura (SCHILT; TAYLOR, 1959), sem alterações. Diferentemente da síntese do complexo 1^{ClO_4} , ocorreu a precipitação ao adicionar-se 0,50g a fenantrolina, então não se reduziu o volume. Depois de deixar a suspensão em banho maria por aproximadamente 24 horas, filtrou-se e recristalizou-se o sólido em metanol. Após a recristalização, o sólido foi filtrado e seco a vácuo.

Complexo de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 1,10-fenantrolina na proporção 1:3 (3^{ClO_4})

Adicionou-se lentamente 20 mL de uma solução de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sobre uma solução $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ etanólica de fenantrolina. Durante a adição, precipitou-se um sólido azul. Após completar a adição, o sólido obtido foi filtrado, lavado com água e seco a vácuo.

Complexo de CuSO_4 com 1,10-fenantrolina na proporção 1:1 (1^{SO_4})

Adicionou-se lentamente 20 mL de uma solução de CuSO_4 anidro $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sobre 20 mL de uma solução etanólica de fenantrolina $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Durante a adição, ocorreu a precipitação de um sólido azul claro. Após completar a adição, filtrou-se e lavou-se o sólido com água. O sólido obtido foi seco a vácuo.

Complexo de CuSO_4 com 1,10-fenantrolina na proporção 1:2 (2^{SO_4})

Adicionou-se lentamente 20 mL de uma solução de CuSO_4 anidro $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sobre 20 mL de uma solução etanólica de fenantrolina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$. Após adição completa, reduziu-se o volume até começar a precipitação de um sólido azul claro. Deixou-se a suspensão sob aquecimento por 40 minutos. Depois filtrou-se lavou-se o sólido com água. O sólido obtido foi seco a vácuo.

O complexo também foi sintetizado a partir de um procedimento adaptado da literatura (SCHILT; TAYLOR, 1959). Dissolveu-se 0,08g de CuO em excesso de ácido sulfúrico e evaporou-se a solução até próximo a secura. Adicionou-se 100 mL de água e aqueceu-se a solução até próximo ao ponto de ebulição. Então adicionou-se 0,50g de fenantrolina monohidratada. Reduziu-se o volume até 25 mL e deixou-se a solução em repouso para ocorrer a cristalização. Deixou-se cristalizando por 4 dias. O produto foi filtrado e seco a vácuo.

Complexo de CuSO_4 com 1,10-fenantrolina na proporção 1:3 (3^{SO_4})

Adicionou-se lentamente 20 mL de uma solução de CuSO_4 anidro $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sobre 20 mL de uma solução etanólica de fenantrolina $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Após completar a adição, evaporou-se a solução por completo e obteve-se um sólido verde-azulado escuro. Durante o processo de secagem, o sólido se tornou mais azulado.

3.3 MÉTODOS

As análises de infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas no laboratório 628 do Instituto de Química da UFRJ em um espectrofotômetro NICOLET 6700. As análises foram feitas na região mid e far do infravermelho, de 4000 a 150 cm^{-1} , utilizando pastilhas de iodeto de césio.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um SHIMADZU DTG-60, com fluxo de ar sintético de 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As amostras utilizadas pesavam entre 7,5 e 13 mg.

Os espectros de absorção na região do visível foram obtidos num espectrofotômetro SHIMADZU UV-2600, na região entre 900 e 500 cm^{-1} , utilizando soluções aquosas dos complexos obtidos.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO VISÍVEL

O objetivo de fazer a análise por espectroscopia na região do visível é verificar se o íon cobre(II) forma complexos mono, bis e tris-fenantrolina e quantos mols de fenantrolina são necessários para formar cada um desses complexo. As Figuras 7, 8 e 9 apresentam os espectros de absorção na região do visível desses experimentos e a Tabela 1 apresenta os valores de $\lambda_{\text{máx}}$. Ao adicionar-se 10 mL de uma solução etanólica 0,01 mol L⁻¹ de fenantrolina sobre 10 mL de uma solução aquosa 0,01 mol L⁻¹ de perclorato de cobre(II), a banda em 808 nm desaparece e há o aparecimento de uma banda assimétrica em 716 nm (Figura 7). Ao repetir o mesmo procedimento, mas utilizando uma solução de fenantrolina 0,02 mol L⁻¹, aparece uma banda em 731 nm, bem similar a banda em 716 nm do experimento anterior, mas também há o aparecimento de um ombro em aproximadamente 838 nm. Quando se utiliza uma solução 0,03 mol L⁻¹, ou soluções mais concentradas, há o aparecimento de uma banda centrada aproximadamente em 676 nm.

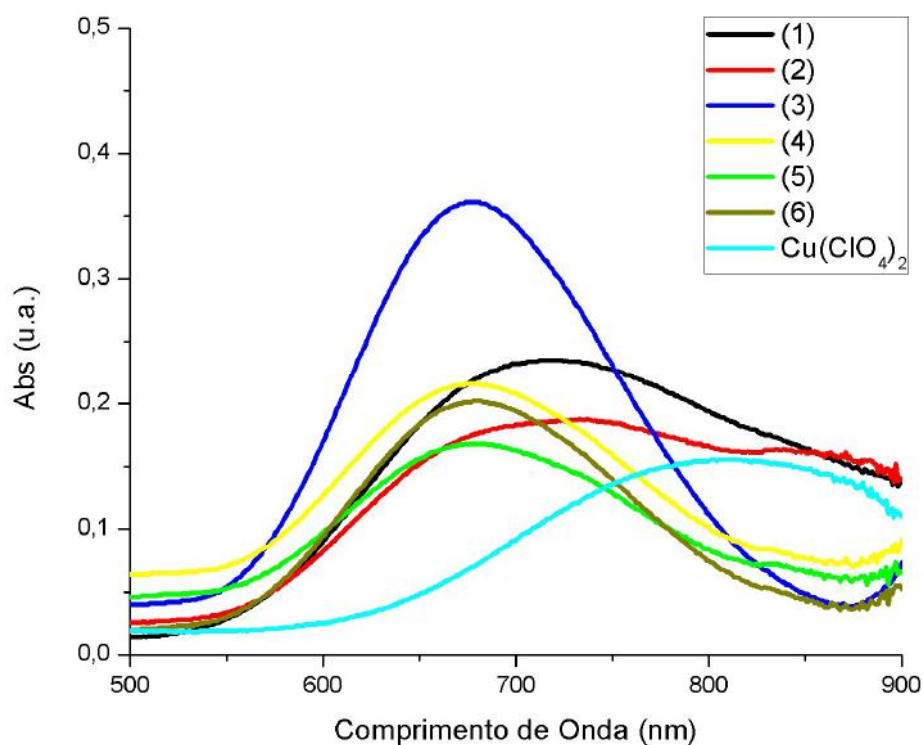


Figura 7: Espectros de absorção na região do visível da mistura de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ e fenantrolina em diversas proporções. (1) Cu:fenantrolina igual a 1:1 (2) Cu:fenantrolina igual a 1:2 (3) Cu:fenantrolina igual a 1:3 (4) Cu:fenantrolina igual a 1:4 (5) Cu:fenantrolina igual a 1:5 (6) Cu:fenantrolina igual a 1:6.

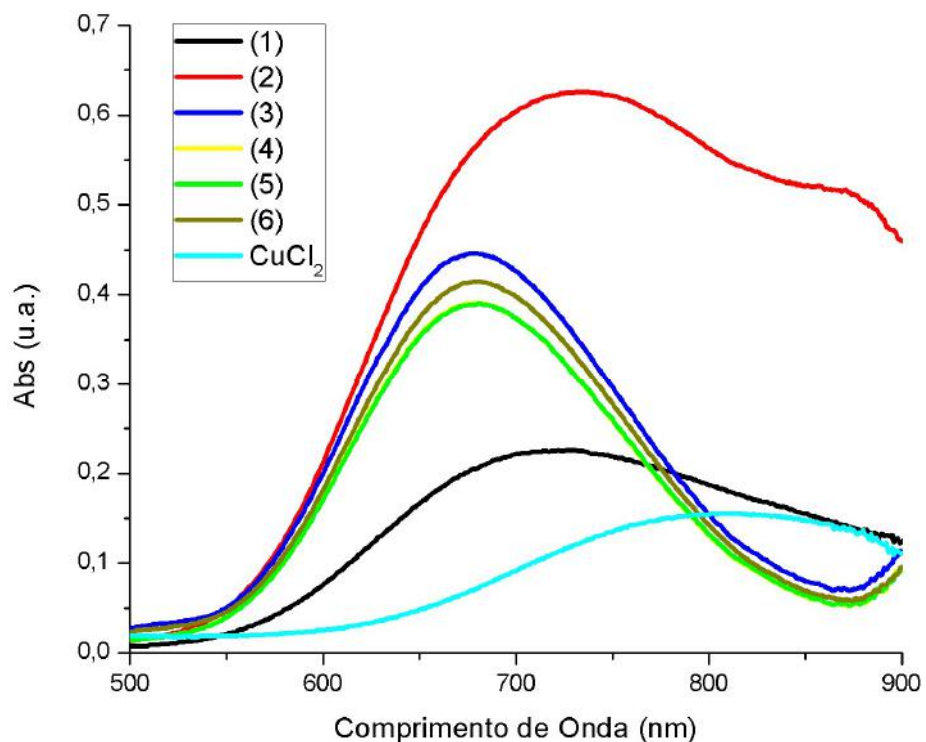


Figura 8: Espectros de absorção na região do visível da mistura de CuCl_2 e fenantrolina em diversas proporções. (1) Cu:fenantrolina igual a 1:1 (2) Cu:fenantrolina igual a 1:2 (3) Cu:fenantrolina igual a 1:3 (4) Cu:fenantrolina igual a 1:4 (5) Cu:fenantrolina igual a 1:5 (6) Cu:fenantrolina igual a 1:6.

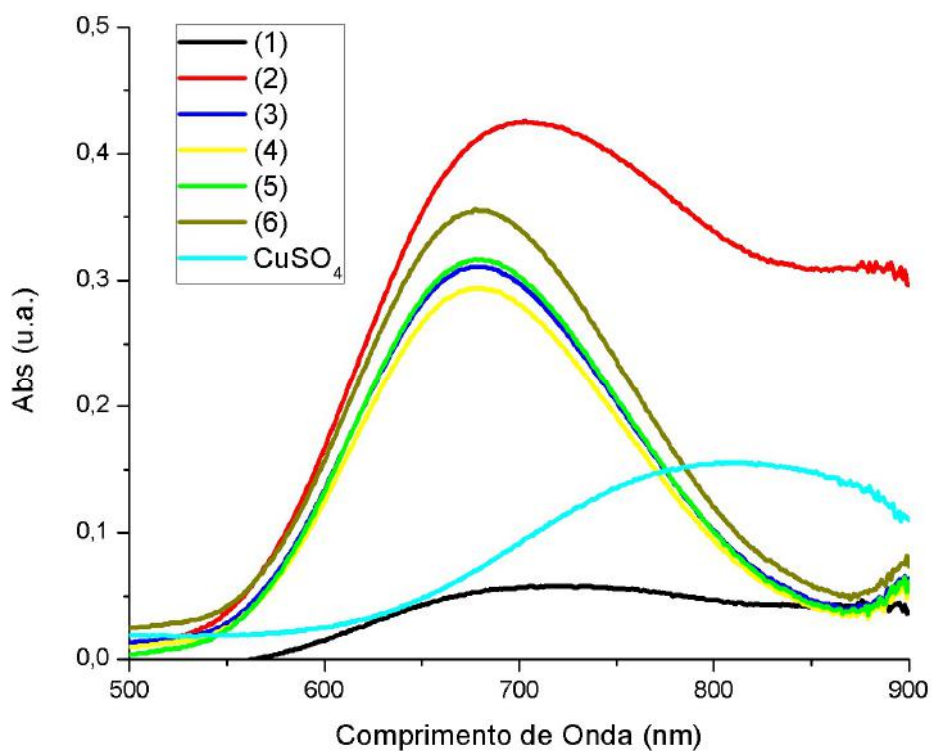


Figura 9: Espectro de absorção na região do visível da mistura de CuSO_4 e fenantrolina em diversas proporções. (1) Cu:fenantrolina igual a 1:1 (2) Cu:fenantrolina igual a 1:2 (3) Cu:fenantrolina igual a 1:3 (4) Cu:fenantrolina igual a 1:4 (5) Cu:fenantrolina igual a 1:5 (6) Cu:fenantrolina igual a 1:6.

Tabela 1: $\lambda_{\text{máx}}$ das bandas do experimento preliminar.

Proporção de Cu:Fenantrolina	$\lambda_{\text{máx}} \text{ ClO}_4$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}} \text{ SO}_4$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}} \text{ Cl}$ (nm)
1:1	716	720	726
1:2	731 *838	702 *880	734 *854
1:3	677	679	678
1:4	677	679	680
1:5	679	679	681
1:6	679	677	680

*Essas bandas são ombros nas bandas de maior energia.

O mesmo padrão é observado quando utiliza-se uma solução de CuCl_2 (Figura 8) ao invés de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, entretanto, o ombro no espectro do complexo formado com a proporção de cobre(II) e fenantrolina 1:2 está mais deslocado para regiões de menores energia, em 854 nm. Quando se repete o mesmo procedimento utilizando CuSO_4 (Figura 9), há algumas diferenças. Primeiramente, quando a proporção de cobre é fenantrolina é 1:1, a absorção é bem mais baixa devido a precipitação de um sólido azul. Além disso, o espectro referente a mistura de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:2, apresenta uma banda em 702 nm, ao invés de ser em torno 730 nm como aconteceu nos experimentos com o perclorato e com o cloreto de cobre(II). Além disso, o ombro no espectro aparece aproximadamente em 880 nm.

Apesar dos diferentes valores de comprimento de onda máximo das bandas quando se compara os espectros dos experimentos utilizando sais diferentes, observa-se que há três padrões de bandas referentes as diferentes proporções de cobre(II) e fenantrolina. Esses três tipos de bandas devem estar associados à formação dos complexos mono, bis e tris fenantrolina. Korpi et al fizeram o mesmo experimento utilizando CuSO_4 e os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ para os complexos mono, bis e tris-fenantrolina foram 710, 720 (com ombro em 920) e 680 nm respectivamente (KORPI et al., 2007). Pivetta et al determinou os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ dos complexos mono, bis e tris fenantrolina por titulação espectrofotométrica da fenantrolina por uma solução de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ em acetonitrila e encontrou os valores de 675, 737 (com ombro em 875 nm) e 673 nm para os complexos mono, bis e tris-fenantrolina respectivamente (PIVETTA et al., 2011). Os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ dos espectros de reflectância difusa dos complexos mono, bis e tris-fenantrolina preparados à partir de cloreto de cobre(II) são 714, 730 (com ombro em 750 nm) e 680 nm respectivamente (RAY; TYAGI; HATHAWAY, 1982; ROSSIELLO et al., 1975). Além disso, o mesmo padrão de espectros foi observado por Ozutsumi e Kawashima onde eles

utilizaram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como sal de partida (OZUTSUMI; KAWASHIMA, 1991). Apesar de algumas diferenças, há uma concordância entre os valores obtidos e os valores da literatura, e portanto, o perfil de bandas obtidos é referente a formação de complexos mono, bis e tris-fenantrolina.

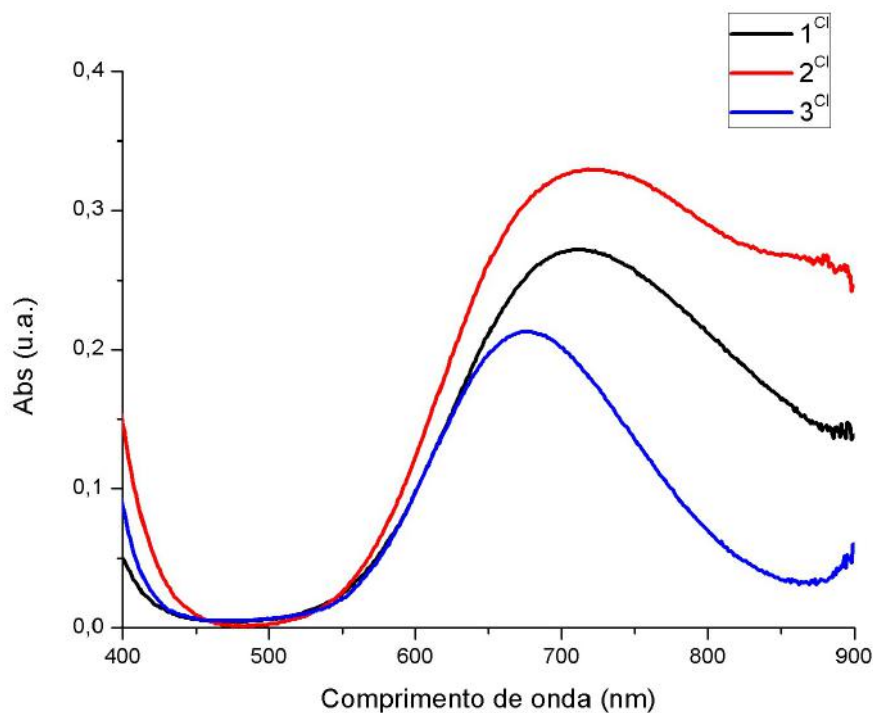


Figura 10: Espectros de absorção na região do visível dos complexos 1^{Cl} , 2^{Cl} e 3^{Cl} .

Tabela 2: $\lambda_{\text{máx}}$ das bandas dos complexos sintetizados.

	$\lambda_{\text{máx}} \text{ClO}_4$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}} \text{SO}_4$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}} \text{Cl}$ (nm)
1	731 *834 (675) ^a	709 (710) ^b	711 (714) ^c
2	729 *834 (737 - 875) ^a	717 *830 (720 - 920) ^b	721 *853 (730 - 750) ^d
3	673 (673) ^a	679 (680) ^b	676 (680) ^d

*Essas bandas são ombros nas bandas de maior energia. ^a(PIVETTA et al., 2011); ^b(KORPI et al., 2007); ^c(RAY; TYAGI; HATHAWAY, 1982); ^d(ROSSIELLO et al., 1975).

As Figuras 10, 11, 12 e a Tabela 2 apresentam os resultados da espectroscopia na região do visível dos complexos sintetizados. Comparando os espectros dos complexos 1^{Cl} , 2^{Cl} e 3^{Cl} (Figura 10) com os espectros dos experimentos preliminares (Figura 8), observa-se que os espectros na Figura 10 possuem o mesmo padrão dos espectros da Figura 8, então, conclui-se que os complexos 1^{Cl} , 2^{Cl} e 3^{Cl} são os complexos mono, bis e tris-fenantrolina respectivamente. Os espectros dos complexos 1^{ClO_4} e 2^{ClO_4} (Figura 11) são idênticos entre si, e idênticos ao

complexo formado quando se mistura perclorato de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:2 (Figura 7). Isso significa que ambos complexos são bis-fenantrolina, e por consequência, nenhum complexo mono-fenantrolina foi sintetizado utilizando perclorato de cobre(II) como sal de partida.

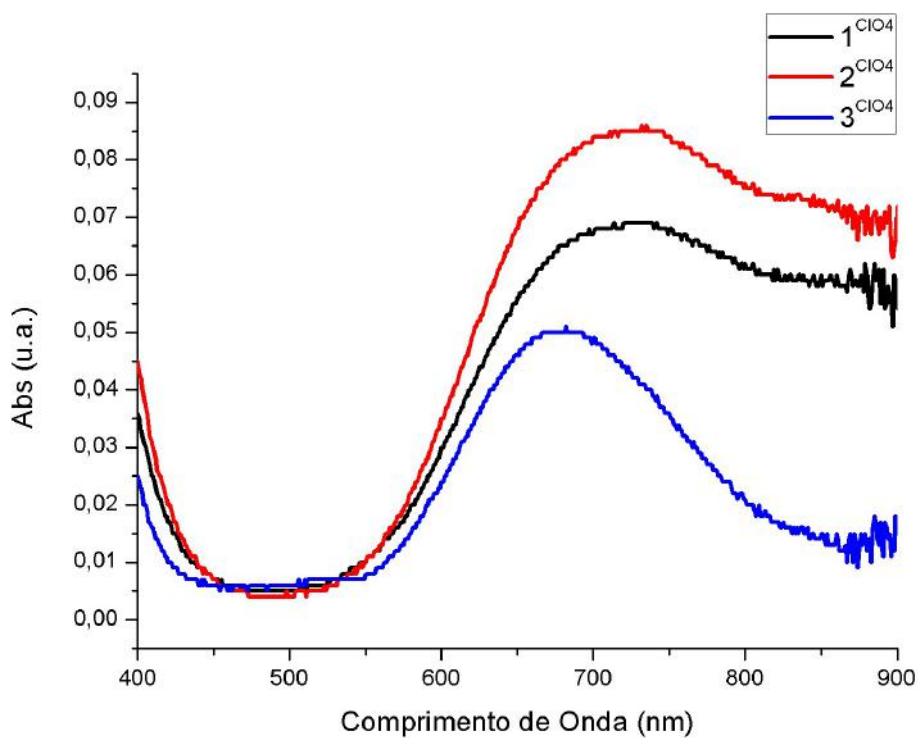


Figura 11: Espectros de absorção na região do visível dos complexos 1^{ClO_4} , 2^{ClO_4} e 3^{ClO_4} .

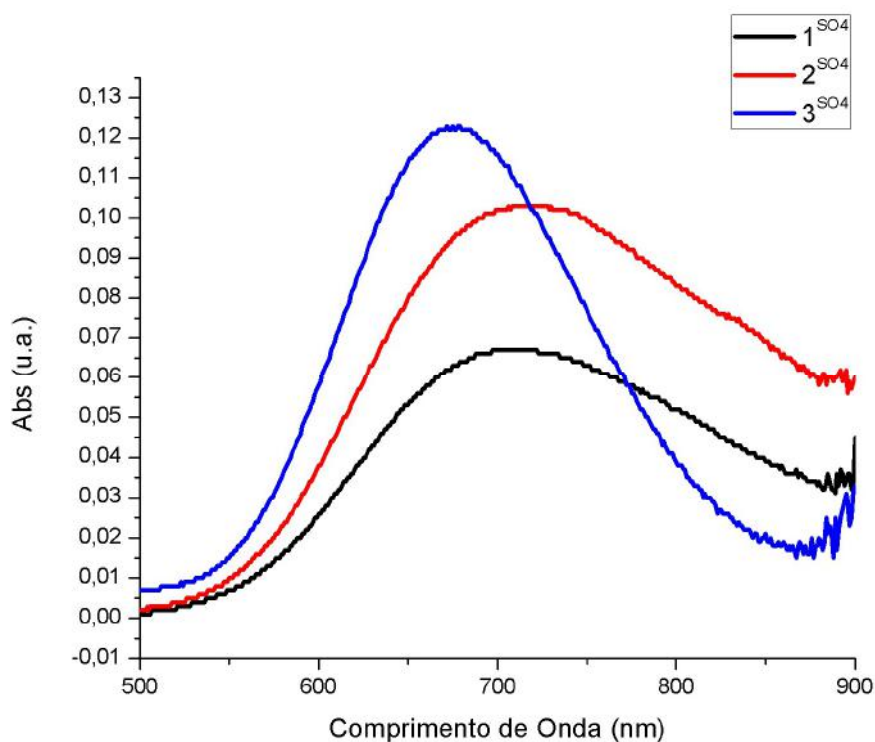


Figura 12: Espectros de absorção na região do visível dos complexos 1^{SO_4} , 2^{SO_4} e 3^{SO_4} .

O espectro do complexo 3^{SO_4} (Figura 12) é igual ao espectro (3) da Figura 9. Sendo assim, o complexo 3^{SO_4} é um complexo tris-fenantrolina. Os espectros dos complexos 1^{SO_4} e 2^{SO_4} são muito parecidos, entretanto, o valor de $\lambda_{m\acute{a}x}$ do complexo 2^{SO_4} é um pouco maior que o valor de $\lambda_{m\acute{a}x}$ do complexo 1^{SO_4} . Além disso, o espectro do complexo 2^{SO_4} possui um pequeno ombro em 830 nm. O perfil dos dois espectros é semelhante ao obtido para o complexo 1^{Cl} , portanto, parece que ambos os complexos são um complexo mono-fenantrolina. É possível que ao tentar sintetizar um complexo bis-fenantrolina a partir de sulfato de cobre(II), sintetizou-se um complexo mono-fenantrolina com algumas impurezas de um complexo bis-fenantrolina.

Na Tabela 2, observa-se que os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ dos complexos 3^{ClO_4} , 3^{SO_4} e 3^{Cl} são bem próximos, assim como os valores $\lambda_{m\acute{a}x}$ dos complexos 2^{ClO_4} e 2^{Cl} . Comparando os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ dos experimentos preliminares (Tabela 1) com os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ dos complexos sintetizados (Tabela 2), observa-se que há algumas diferenças. O $\lambda_{m\acute{a}x}$ do complexo 2^{SO_4} é maior do que o valor $\lambda_{m\acute{a}x}$ da proporção de cobre e fenantrolina 1:2 da Tabela 1, e o $\lambda_{m\acute{a}x}$ do complexo 1^{Cl} é menor do que o $\lambda_{m\acute{a}x}$ da proporção 1:1 da Tabela 1. Além disso, o ombro no espectro do complexo 2^{SO_4} está numa região de maior energia do que no espectro da mistura de sulfato de cobre(II) e fenantrolina na proporção 1:2 na Tabela 1. Os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ dos complexos 2^{ClO_4} e 3^{ClO_4} estão bem próximos dos valores da Tabela 1.

Fazendo-se uma análise do perfil dos espectros obtidos, pode-se inferir sobre a geometria de coordenação ao redor do íon cobre(II). Ozutsumi sugere, através dos espectros de absorção na região do visível dos complexos mono, bis e tris-fenantrolina em solução, que a geometria de coordenação ao redor do íon cobre nos complexos mono e tris-fenantrolina deve ser octaédrica alongada, uma vez que os espectros são similares ao do íon-complexo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (OZUTSUMI; KAWASHIMA, 1991). Ray et al também sugere o mesmo a partir da reflectância difusa do complexo mono preparado a partir de cloreto de cobre(II) (RAY; TYAGI; HATHAWAY, 1982). Entretanto, como foi exposto anteriormente na introdução, as estruturas encontradas na literatura dos complexos mono preparados a partir de cloreto de cobre(II) são dímeros (LU; ZHU; YANG, 2003; RADADI; ASHQAR; MOSTAFA, 2011; ZHANG et al., 2006). E em algumas delas o íon cobre(II) está com número de coordenação igual a 4 e 5, diferindo assim das conclusões de Ray e Ozutsumi. Essas diferenças quanto a estrutura desse complexo mono-fenantrolina primeiramente se deve ao fato dos pesquisadores terem utilizado procedimentos de síntese diferentes. Isso explica o fato de Ray et al ter inferido uma estrutura diferente utilizando reflectância difusa. E deve-se lembrar que a esfera de

coordenação em solução pode ser diferente da esfera de coordenação em estado sólido, portanto, essa inferência feita a partir do espectro de absorção na região do visível em solução só diz a respeito da coordenação em solução. Obviamente, ligantes fortes e quelantes como a 1,10-fenantrolina continuarão ligados mesmo em solução, mas eventualmente alguma molécula do solvente pode substituir algum ligante mais fraco ou se ligar a complexos tetra ou pentacoordenados, aumentando o número de coordenação.

Observa-se nas Figuras 6 e 7 que a banda referente ao complexo bis-fenantrolina está deslocada para regiões de mais baixa energia do que a banda do complexo mono-fenantrolina. Este dado é contra intuitivo uma vez que a fenantrolina é o ligante mais forte no sistema, logo a banda de um complexo bis-fenantrolina deveria estar em uma região de mais alta energia quando comparada a um complexo mono-fenantrolina. Este dado sugere que a geometria de coordenação ao redor do íon cobre(II) deve ser diferente nos dois complexos (FAYE, 1966), e sendo assim, o tamanho do Δ é diferente para os dois complexos. Faye sugere que a geometria ao redor do íon cobre(II) seja bipirâmide trigonal no caso do complexo bis-fenantrolina. Os complexos com geometria bipirâmide trigonal possuem duas transições, $d^{x^2-y^2} > d^{z^2}$ e d^{xz} , $d^{yz} > d^{z^2}$ as quais possuem um desdobramento 7,89 Dq e 9,70 Dq respectivamente. Sendo assim, ambas as transições devem estar em regiões de menor energia do que a transição de um complexo octaédrico com ligantes similares (FAYE, 1966). E como foi exposto na introdução, a maioria dos complexos bis-fenantrolina relatados na literatura, possuem estruturas intermediárias a bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada (MA et al., 2000; MURPHY et al., 1997, 1998; O'SULLIVAN et al., 1999; ONAWUMI et al., 2010).

Através dos dados da espectroscopia na região do visível conclui-se que 7 substâncias foram sintetizadas. A partir de cloreto de cobre(II) foi possível sintetizar complexos mono, bis e tris-fenantrolina. A partir de perclorato de cobre(II) sintetizou-se complexos bis e tris-fenantrolina. A partir de sulfato de cobre(II) sintetizou-se complexos tris e possivelmente mono-fenantrolina. É possível adiantar que os complexos tris-fenantrolina sintetizados são $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, uma vez que os espectros sugerem que o íon cobre(II) possuem uma geometria de coordenação octaédrica alongada. Sendo assim, não há outro ligante ligado ao íon cobre(II) além da fenantrolina, uma vez que a fenantrolina ocupa os seis sítios de ligação do íon cobre(II). Entretanto, apenas utilizando os dados da espectroscopia na região do visível, não é possível saber quem são os complexos mono e bis-fenantrolina sintetizados. No caso dos complexos bis-fenantrolina, supondo que a geometria ao redor seja bipirâmide trigonal como foi relatado por Faye, um dos sítios de ligação pode estar

sendo ocupado tanto por uma molécula de solvente, quanto pelos ânions. Não é possível saber qual espécie está ocupando esse sítio de ligação apenas analisando o espectro de absorção na região do visível. O mesmo caso se aplica no caso dos complexos mono-fenantrolina, os quais ainda possuem mais possibilidades quanto ao complexo formado, pois a fenantrolina ocupa apenas dois sítios de coordenação. Para descobrir quem são os complexos mono e bis-fenantrolina, é necessário analisar esses complexos utilizando outra técnica.

4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO FAR DO INFRAVERMELHO

O objetivo ao analisar os espectros dos complexos na região far do infravermelho é obter mais informações acerca da esfera de coordenação do íon cobre(II) nos complexos sintetizados. Isso será realizado através da identificação de bandas referentes as ligações Cu-O, Cu-Cl e Cu-N nos espectros dos complexos. É muito fácil fazer assinatura de bandas equivocadas na região far do infravermelho (NAKAMOTO, 2009a), devido ao fato de além da existência das vibrações internas da molécula também haver as vibrações do cristal, e também devido ao fato de certas vibrações do ligante poderem ser ativadas ao complexar com o metal. Sendo assim, a assinatura das bandas será feita por comparação com o que há na literatura.

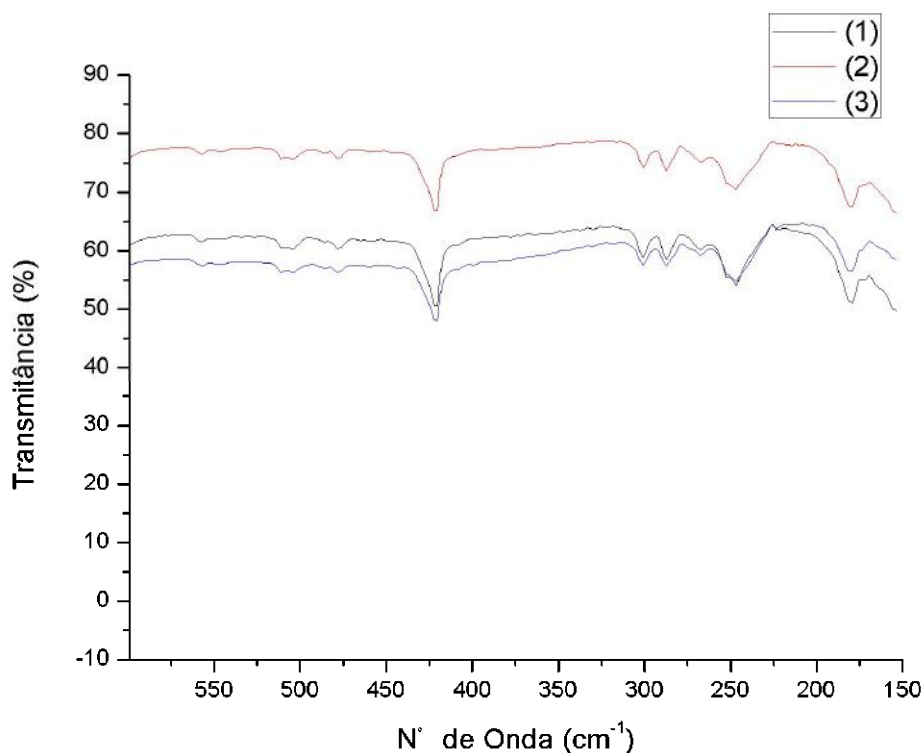


Figura 13: Espectro na região far do infravermelho do complexo 3^{ClO_4} . *(1), (2) e (3) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.

As Figuras 13, 14, 15, 16 e a Tabela 3 apresentam os dados dos espectros de infravermelho das diversas sínteses dos complexos 3^{ClO_4} , 3^{SO_4} e 3^{Cl} . Observa-se que os espectros das replicatas são iguais, e sendo assim, as sínteses são reprodutíveis.

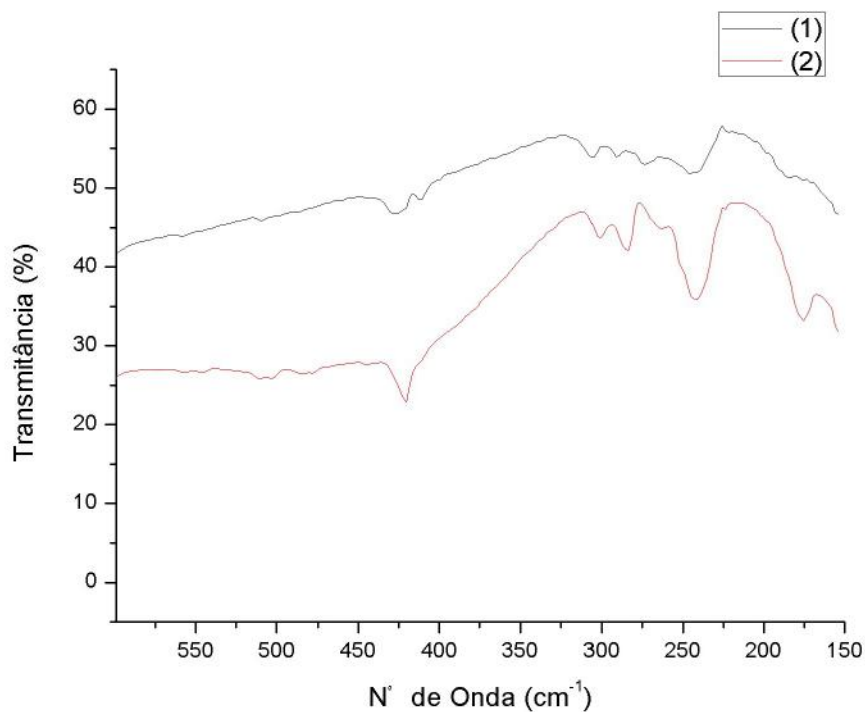


Figura 14: Espectro na região far do infravermelho do complexo 3^{SO_4} . *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.

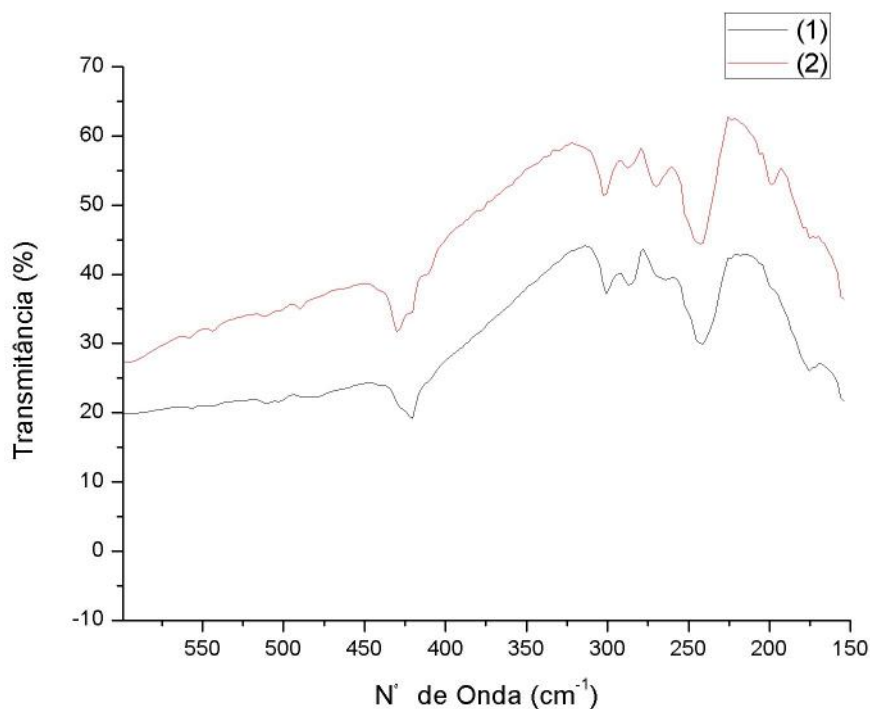


Figura 15: Espectro na região far do infravermelho do complexo 3^{Cl} . *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.

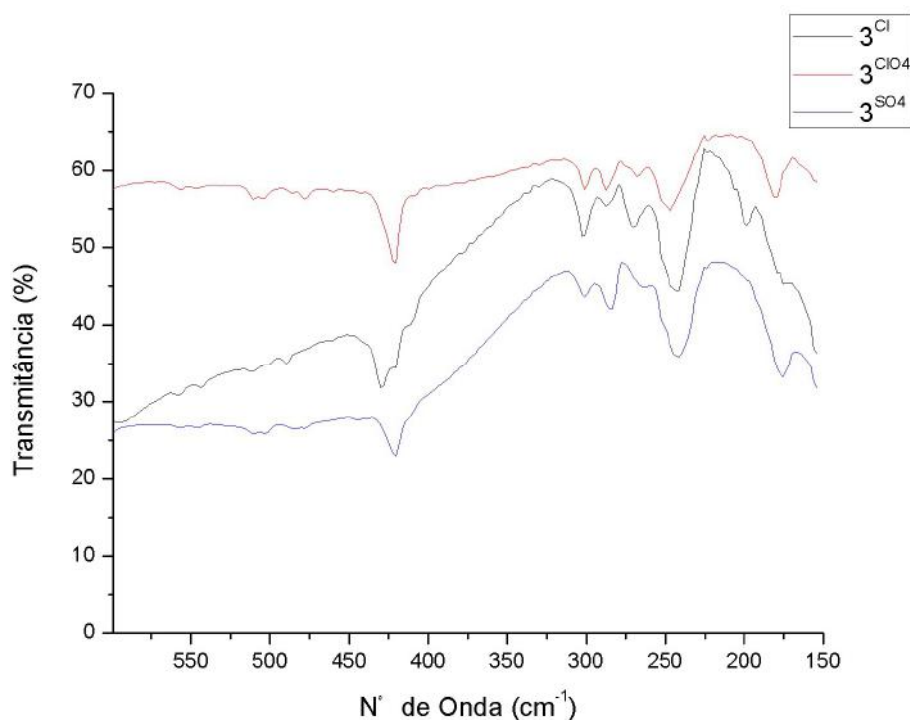


Figura 16: Espectro na região far do infravermelho dos complexos 3^{SO_4} , 3^{Cl} e 3^{ClO_4} .

Tabela 3: Bandas na região mid-far do infravermelho dos complexos 3^{SO_4} , 3^{Cl} e 3^{ClO_4} .

ν^{3SO_4} (cm^{-1})	ν^{3ClO_4} (cm^{-1})	ν^{3Cl} (cm^{-1})	ν $Cu(phen)_3(ClO_4)_2^{ab}$ (cm^{-1})	Assinatura das bandas ^a	Assinatura das bandas ^b
-	557	-	557 ^a	vibração do anel	-
-	545	-	547 ^a	combinação	-
-	511	-	511 ^a	vibração do anel	-
-	503	-	507 ^a	vibração do anel	-
-	486	-	489 ^a	vibração do anel	-
-	478	-	478 ^a	vibração do anel	-
420	420	430	422 ^a	vibração do anel	-
301	301	303	300,5 ^b	-	vibrações da fenantrolina
283	287	287	286,5 ^b	-	-
262	268	270	255 ^a /267,5 ^b	estiramento Cu-N	estiramento Cu-N
241	247	243	236 ^a /248 ^b	estiramento Cu-N	estiramento Cu-N
-	-	199	-	-	-
175	179	175	182,3 ^b	-	vibrações da fenantrolina

^a Dados do artigo (THORNTON; WATKINS, 1992). ^b Dados do artigo (SAITO et al., 1972).

Saito et al (SAITO et al., 1972) e Thornton e Watkins (THORNTON; WATKINS, 1992), em trabalhos distintos, assinalaram as bandas do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ na região far do infravermelho utilizando efeito isotópico. As bandas descritas tanto por Saito quanto por Thornton e Watkins conferem com as bandas do complexo 3^{ClO_4} . Portanto, os dados de infravermelho, assim como o resultado do UV, apontam que o complexo sintetizado 3^{ClO_4} é o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$. Não encontrou-se na literatura trabalhos semelhantes que assinalassem as bandas dos complexos $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$, entretanto, analisando a Tabela 3 e a Figura 16, observa-se que o espectro na região far dos complexos 3^{Cl} , 3^{ClO_4} e 3^{SO_4} são muito semelhantes, e portanto, a assinatura das bandas feita por Saito e Thornton, em seus respectivos trabalhos, pode ser aplicada aos três complexos sintetizados. Saito et al assinalam a banda em 267,5 como sendo referente ao estiramento Cu-N. Nos complexos 3^{Cl} , 3^{ClO_4} e 3^{SO_4} essa banda aparece em 270, 268 e 262. Saito também assinala uma banda em 248 como sendo referente ao estiramento Cu-N, e os três complexos tris-fenantrolina sintetizados também possuem bandas próximas a esse valor. Como os espectros dos complexos 3^{Cl} , 3^{ClO_4} e 3^{SO_4} são muito parecidos, os complexos 3^{Cl} e 3^{SO_4} devem ser respectivamente $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$.

As Figuras 17 e 18 apresentam os espectros das sínteses do complexo 2^{ClO_4} . Observa-se que o espectro da síntese (1) é diferente dos espectros das sínteses (2) e (3). Isso possivelmente é devido ao fato que no procedimento da síntese (1), o complexo foi deixado em banho maria e depois recristalizado em metanol, o que não foi feito nas outras duas sínteses. Como foi dito anteriormente, esses complexos bis-fenantrolina de cobre(II) possuem estruturas entre bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada, e a estereoquímica do complexo é determinada pelas forças intermoleculares presentes no cristal. Sendo assim, o mesmo complexo preparado através de sínteses diferentes pode apresentar espectros ligeiramente diferentes (MURPHY; HATHAWAY, 2003). Os espectros na região do visível na região mid do infravermelho se encontram nas informações em anexo (Figuras 41 e 42). O espectro de absorção na região do visível demonstra que o complexo sintetizado na síntese (1) é um complexo bis-fenantrolina. Comparando apenas os espectros do complexo 2^{ClO_4} (Figura 18) que foram obtidos utilizando o mesmo procedimento experimental, observa-se que não há diferença entre eles. Portanto, a síntese é reproduzível.

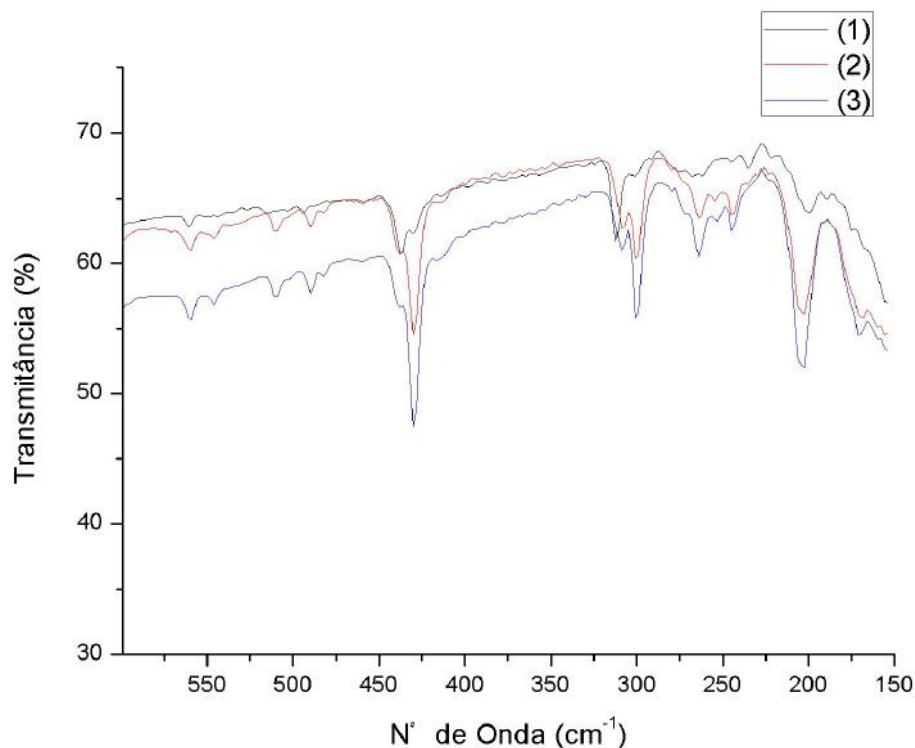


Figura 17: Espectro na região far do infravermelho de três sínteses diferentes do complexo 2^{ClO_4} . *(1), (2) e (3) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.

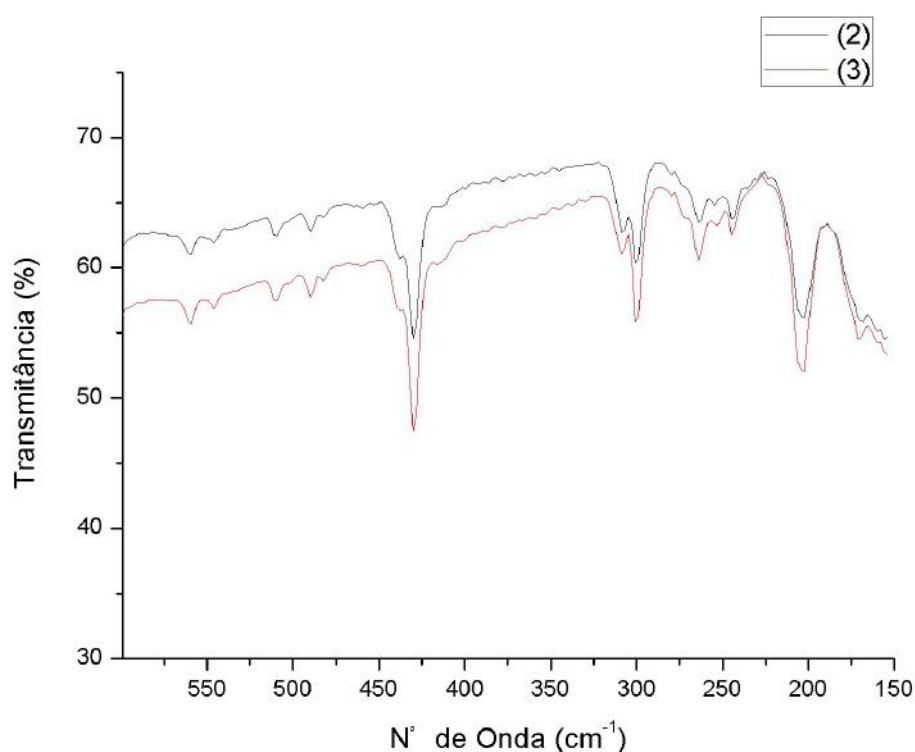


Figura 18: Comparação entre o espectro da síntese (2) e (3). *(2) e (3) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.

Os dados dos espectros de absorção na região do visível do complexo 2^{ClO_4} estão de acordo com a estrutura da literatura que descreve o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ como sendo pentacoordenado (MURPHY et al., 1997). Sendo assim, deveria ser observado bandas

referentes as ligações Cu-N e Cu-O. Segundo Nakagawa, o estiramento Cu-O ocorre em 440 cm^{-1} no espectro do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (NAKAGAWA; SHIMANOUCI, 1964). O complexo 2^{ClO_4} possui uma banda em 430 cm^{-1} com um ombro em 440 cm^{-1} . A banda em 430 cm^{-1} é referente a vibração do anel da fenantrolina. Essa mesma vibração é observada no complexo 3^{ClO_4} , entretanto, o ombro nessa banda só é observado no complexo 2^{ClO_4} . Portanto, é possível que esse ombro seja referente ao estiramento Cu-O. Entretanto, não há como afirmar com certeza, pois essa vibração pode ser dependente da vibração da molécula como um todo, e nesse caso a frequência de vibração observada seria diferente da frequência observada no complexo aquo. Além disso, ainda que essa banda seja referente a um estiramento Cu-O, é preciso considerar que ela possa ser referente a uma ligação entre o íon perclorato e o íon cobre(II). A identificação da coordenação do perclorato geralmente é feita pela região mid do infravermelho. Porém, o mais provável é que a água esteja coordenada ao íon cobre, pois o perclorato é um ligante muito fraco e geralmente só se coordena quando a síntese é feita utilizando solventes poucos coordenantes (NAKAMOTO, 2009b).

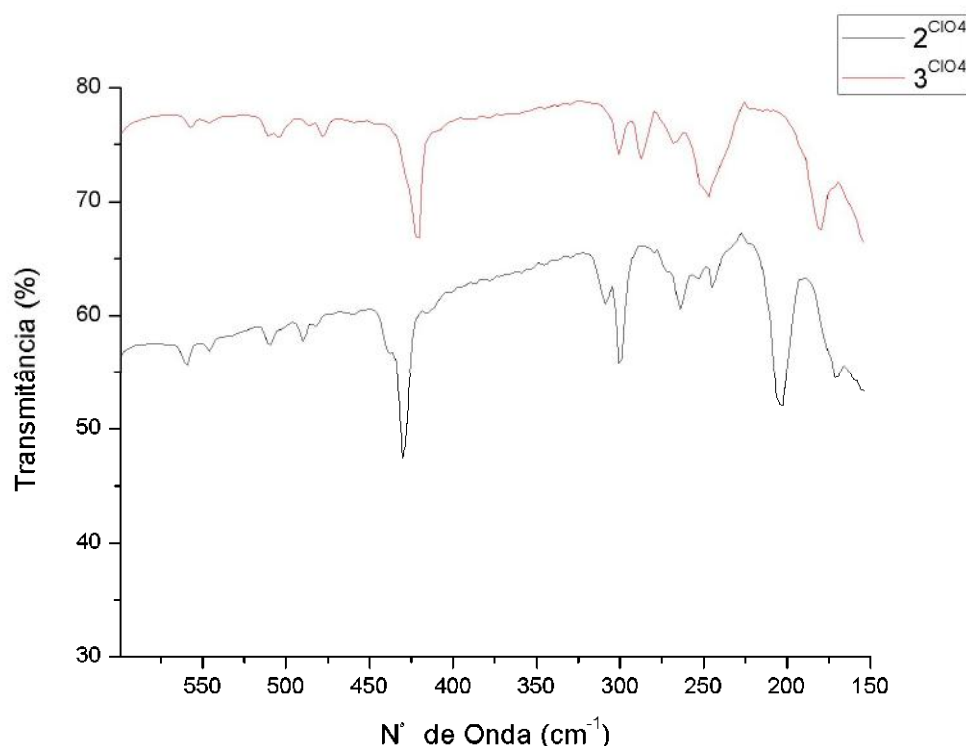


Figura 19: Espectro na região far do infravermelho dos complexos 2^{ClO_4} e 3^{ClO_4} .

Campos-Vallete et al assinalaram as bandas do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ na região far do infravermelho comparando o espectro da fenantrolina com espectros de complexos de fenantrolina e de derivados de fenantrolina (CAMPOS-VALLETTE et al., 1996). Campos-Vallete assinalou a banda forte em 311 cm^{-1} como sendo referente ao estiramento Cu-N. O

espectro do complexo 2^{ClO_4} possui uma banda de intensidade média em 309 cm^{-1} . Entretanto, o espectro do complexo 2^{ClO_4} não é idêntico ao espectro do complexo $[Cu(phen)_2](ClO_4)_2$ sintetizado por Campos-Vallete. Por exemplo, o espectro do complexo 2^{ClO_4} possui uma banda média em 301 cm^{-1} que não está presente no espectro do complexo $[Cu(phen)_2](ClO_4)_2$ de Campos-Vallete. Pode ser que essa diferença seja devido a isomeria de distorção. É necessário fazer a observação, que as assinaturas das bandas de Campos-Vallete, para o complexo $[Cu(phen)_2](ClO_4)_2$, e de Saito, para o complexo $[Cu(phen)_3](ClO_4)_2$, não são iguais. E como pode ser observado, o espectro do complexo 2^{ClO_4} possui algumas semelhanças com o espectro do complexo 3^{ClO_4} (Figura 19 e Tabela 4). Devido ao Saito ter assinalado as bandas utilizando efeito isotópico, preferiu-se assinalar as bandas dos complexos 2^{ClO_4} e 2^{Cl} conforme o trabalho de Saito.

Tabela 4: Bandas na região mid-far do infravermelho dos complexos 2^{Cl} , 2^{ClO_4} e 2^{SO_4} .

ν^{2Cl} (cm^{-1})	ν^{2ClO_4} (cm^{-1})	ν^{2SO_4} (cm^{-1})	ν^{3ClO_4} (cm^{-1})	$[Cu(phen)_3](ClO_4)_2^{ab}$ (cm^{-1})	Assinatura das bandas
557	559	-	557	557 ^a	vibração do anel ^a
542	546	-	546	547 ^a	comb ^a
505	509	-	511	511 ^a	vibração do anel ^a
-	-	-	503	507 ^a	vibração do anel
490	490	490	486	489 ^a	vibração do anel ^a
430	430	434	-	-	-
-	417	420	420	422 ^a	vibração do anel ^a
-	-	411	-	-	-
-	309	-	-	-	-
303	301	-	301	300,5 ^b	vibração da fenantrolina ^b
287	-	287	287	286,5 ^b	-
vg270	264	255	268	267,5 ^b	estiramento Cu-N ^b
243	245	-	247	248 ^b	estiramento Cu-N ^b
-	-	229	-	-	-
199	202	191	-	-	-
175	172	-	179	-	-

^aDados do artigo (THORNTON; WATKINS, 1992). ^bDados do artigo (SAITO et al., 1972).

Comparando os espectros dos complexos 2^{ClO_4} e 3^{ClO_4} , observa-se que o mesmo conjunto de bandas do espectro do complexo 3^{ClO_4} , na região de 560 a 470 cm^{-1} , referente a

vibrações do anel, são observadas no espectro do complexo 3^{ClO_4} . Além disso, parece que as bandas em 309 e 301 cm^{-1} do espectro do complexo 2^{ClO_4} , são as bandas em 301 e 287 cm^{-1} do complexo 3^{ClO_4} . Assim como a banda em 202 cm^{-1} do complexo 2^{ClO_4} parece com a banda em 179 cm^{-1} do complexo 3^{ClO_4} .

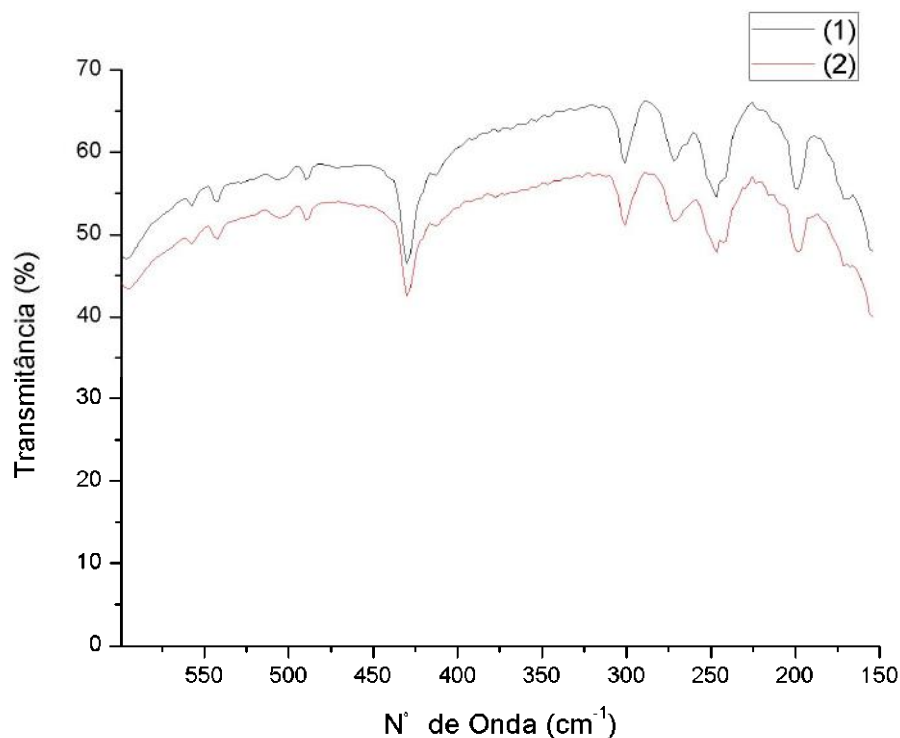


Figura 20: Espectro na região far do infravermelho das duas sínteses do complexo 2^{Cl} . *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.

A Figura 20 apresenta os espectros de infravermelho do complexo 2^{Cl} . Supondo que esse complexo seja pentacoordenado, as possíveis fórmulas moleculares para o complexo são $[Cu(phen)_2Cl]Cl$ e $[Cu(phen)_2(H_2O)]Cl_2$. O complexo $[Cu(phen)_2Cl]Cl$ foi sintetizado por Onawumi em condições de síntese parecidas com as quais foram utilizadas no presente trabalho (ONAWUMI et al., 2010). Quanto ao espectro de infravermelho do complexo 2^{Cl} , como foi dito anteriormente, o estiramento Cu-O é observado em 440 cm^{-1} no complexo $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Não há bandas no espectro do complexo 2^{Cl} na região desse valor, além da banda em 430 cm^{-1} que é referente a vibração do anel da fenantrolina. Quanto as vibrações da ligação Cu-Cl, na literatura está descrito que o estiramento ocorre na região entre 500 e 200 cm^{-1} e que a deformação angular ocorre na região entre 200 e 100 cm^{-1} (SOCRATES, 2004). Allan et al relataram uma banda referente ao estiramento Cu-Cl em 280 cm^{-1} e uma banda referente ao estiramento Cu-N em 230 cm^{-1} no complexo $Cu(phen)_2Cl_2$ (ALLAN; MCCLOY; PATON, 1993). Entretanto, os artigos citados (ALLAN; BAIRD; KASSYK, 1979; ALLAN; BROWN; LAPPIN, 1970) não apresentam o procedimento experimental pelo qual assinalaram as bandas.

Além disso, as assinaturas das bandas nos artigos citados são referentes a outros complexos. Sendo assim, não há como confiar nessa informação uma vez que os estiramentos Cu-N e as vibrações do anel da fenantrolina também ocorrem nessa região. Não foi encontrado nenhum outro artigo que assinalasse as bandas de um complexo bis-fenantrolina preparado a partir de cloreto de cobre(II). Entretanto, há alguns artigos que assinalam as bandas de complexos do tipo CuL_2Cl_2 , onde L é a piridina ou um derivado de piridina (BURGESS, 1968; CLARK; WILLIAMS, 1965; FRANK; ROGERS, 1966; GOLDSTEIN et al., 1965; WONG; BREWER, 1968). As vibrações referentes as ligações Cu-Cl ocorrem entre 400 e 200 cm^{-1} nesses complexos. Observa-se no espectro do complexo 2^{Cl} (Figura 20) que não há bandas entre 400 e 300 cm^{-1} . Há diversas bandas no espectro do complexo 2^{Cl} entre 300 e 200 cm^{-1} , entretanto, como o estiramento Cu-N e as vibrações da fenantrolina também ocorrem nessa região, não há como assinalar que uma determinada banda seja referente a ligação Cu-Cl. Isso fica claro quando se compara o espectro dos complexos 2^{Cl} e 3^{Cl} (Figura 21). Todas as bandas são semelhantes. Portanto, não há como distinguir se o complexo 2^{Cl} é o complexo $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ou o $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$.

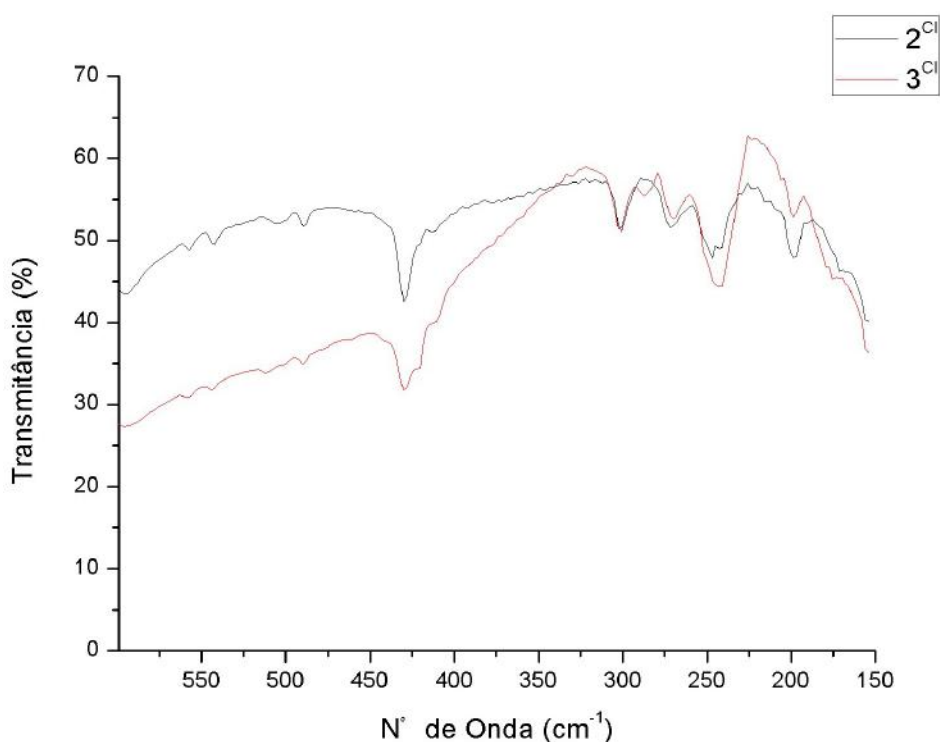


Figura 21: Comparação entre o espectro da síntese dos complexos 2^{Cl} e 3^{Cl} .

A Figura 22a apresenta os espectros de infravermelho do complexo 1^{Cl} . Como há apenas uma molécula de fenantrolina ligada ao íon cobre(II) nesse complexo, há a possibilidade da molécula de água e do íon cloreto estarem coordenados simultaneamente. Wilde e Srinivasan assinalaram as bandas do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$ em dois de seus artigos (WILDE;

SRINIVASAN, 1974; WILDE; SRINIVASAN; GHOSH, 1973). No primeiro, eles assinalaram as bandas comparando com o espectro do complexo análogo de brometo, no segundo, eles utilizaram substituição isotópica para assinalar as bandas. Entretanto, as assinaturas das bandas dos artigos são contraditórias. Enquanto no artigo de 1973, eles relatam que a banda em 289 cm^{-1} é referente ao estiramento Cu-Cl e que as bandas em 167 cm^{-1} e 192 cm^{-1} são referentes à deformação angular Cu-Cl, no artigo de 1974 a banda em 291 cm^{-1} é relatada como sendo referente ao estiramento Cu-N e as outras duas bandas são assinadas como bandas da fenantrolina, e nenhuma banda é assinalada como sendo referente ao estiramento Cu-Cl. Como no artigo de 1974 eles utilizam efeito isotópico para assinalar as bandas, a comparação do espectro do complexo 1^{Cl} será feita com base nesse artigo. No artigo de 1974, duas bandas apresentaram deslocamento isotópico. A banda em 291 cm^{-1} foi assinalada como sendo referente ao estiramento Cu-N e a banda em 314 cm^{-1} foi assinalada como sendo referente a fenantrolina. Entretanto, a banda em 314 cm^{-1} não só se encontra na região em que ocorre o estiramento Cu-Cl, como também apresenta também a intensidade característica do estiramento Cu-Cl. O deslocamento da banda medido por Wilde foi de 1 cm^{-1} . No artigo em que Saito et al assinalaram o estiramento Cu-N, no espectro do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (SAITO et al., 1972), o deslocamento foi de $1,3\text{ cm}^{-1}$. Sendo assim, é possível que a banda em 314 cm^{-1} seja referente ao estiramento Cu-Cl ao invés de ser referente a vibração do anel da fenantrolina. Nenhuma banda abaixo de 200 cm^{-1} apresentou deslocamento, então é possível que a deformação angular Cu-Cl não está dentro da faixa de frequência na qual o espectro foi medido.

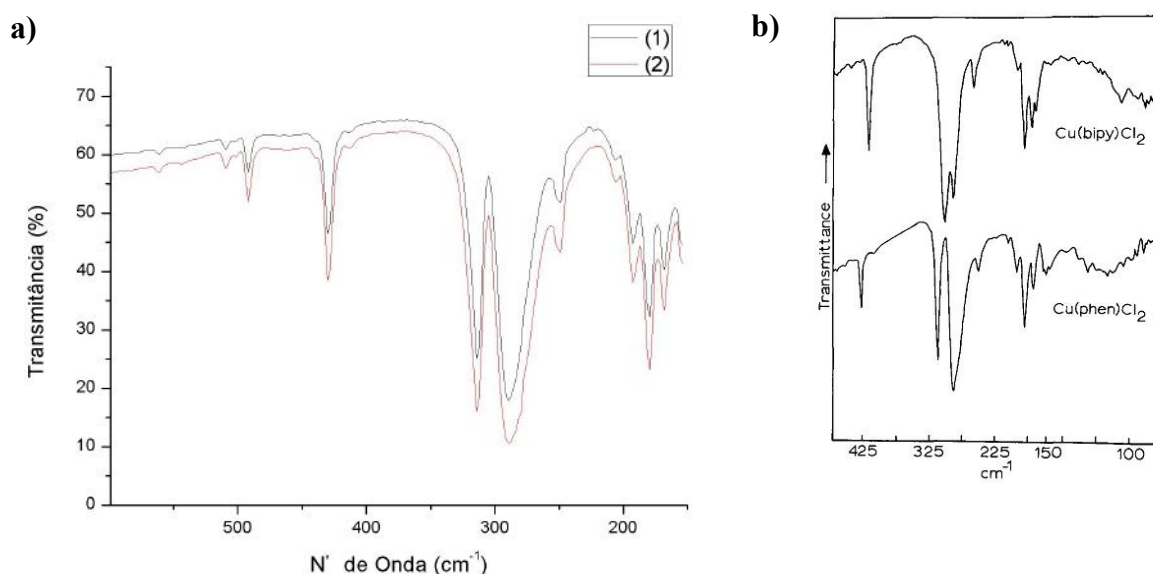


Figura 22: a) Espectro na região far do infravermelho das sínteses do complexo 1^{Cl} . b) Espectro na região far do infravermelho do complexo $\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2$ sintetizado por Wilde. *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.

Quanto a uma possível ligação Cu-H₂O, nenhuma banda na região de 400 cm⁻¹ sofreu deslocamento por efeito isotópico, então pode ser que não haja moléculas de água ligadas ao íon cobre(II). Há propostas na literatura, baseada em espectros na região do visível, que a fórmula molecular desse complexo seja Cu(phen)Cl₂Cl'₂ (FAYE, 1966; RAY; TYAGI; HATHAWAY, 1982), onde o íon cobre(II) possui uma geometria de coordenação pseudo-octaédrica em que os íons cloreto das posições axiais possuem um tamanho de ligação maior que os íons cloreto das posições equatoriais. Faye ainda sugere que os íons cloreto das posições axiais estão fazendo ponte entre íons de cobre. Entretanto, tal estrutura possuiria carga negativa e precisaria de um contra-íon para existir. Ambos, Faye e Ray, não discutem a questão do contra-íon.

As Figuras 23 e 24 apresentam os espectros dos complexos 1^{SO₄} e 2^{SO₄}. Observa-se que os espectros são idênticos, o que significa que o mesmo complexo foi sintetizado ao se utilizar proporção 1:1 e 1:2 de sulfato de cobre(II) e fenantrolina. Já havia sido observado através do espectro de absorção na região do visível desses complexos que provavelmente eles eram o mesmo complexo, entretanto, algumas diferenças no espectro dos dois gerava uma dúvida quanto a essa afirmação. No entanto, o espectro de infravermelho desses complexos demonstra sem sombra de dúvidas que eles são o mesmo complexo. Pelo perfil dos espectros de absorção na região do visível, provavelmente são complexos mono-fenantrolina.

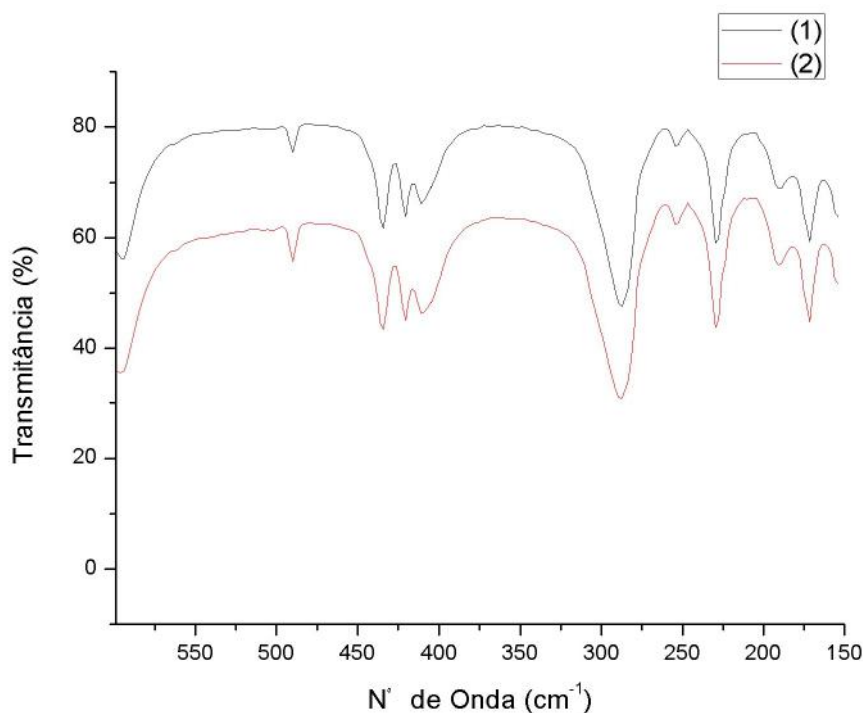


Figura 23: Espectro na região far do infravermelho das sínteses do complexo 1^{SO₄}. *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.

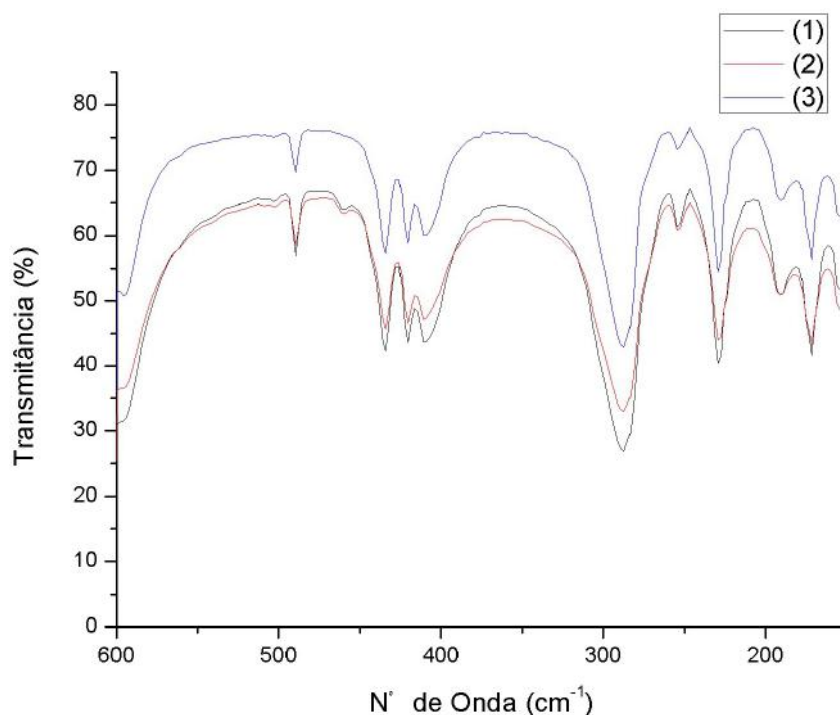


Figura 24: Espectro na região far do infravermelho das sínteses do complexo 2^{SO_4} . *(1), (2) e (3) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.

Tabela 5: Bandas na região mid-far do infravermelho dos complexos 1^{Cl} e 1^{SO_4}

ν^{SO_4} (cm ⁻¹)	ν^{Cl} (cm ⁻¹)	Cu(phen)Cl ₂ ^a	Assinatura das bandas ^a
490	492		-
434	430	428	vibração da fenantrolina
420	-	-	-
411	-	-	-
-	314	314	vibração da fenantrolina
287	289	291	estiramento Cu-N
255	249	251	vibração da fenantrolina
229	-	-	-
191	206	193	vibração da fenantrolina
172	179	181	vibração da fenantrolina
-	168	168	vibração da fenantrolina

^a Dados do artigo (WILDE; SRINIVASAN, 1974).

Não foi encontrado na literatura, artigos que assinalassem as bandas de complexos mono ou bis-fenantrolina cobre(II), tendo sulfato como ânion, para poder comparar com o espectro do complexo 1^{SO_4} . No entanto, nota-se que há uma semelhança entre os espectros dos complexos 1^{SO_4} e 1^{Cl} na região abaixo de 200 cm⁻¹ (Figura 25 e Tabela 5). Além disso, ambos

os complexos também possuem uma banda forte aproximadamente em 290 cm^{-1} . Os espectros não são idênticos, mas supondo que o complexo 1^{SO_4} seja um complexo mono-fenantrolina assim como o complexo 1^{Cl} , algumas diferenças dos espectros podem ser racionalizadas. Uma diferença entre os dois complexos se encontra na região entre 450 e 400 cm^{-1} . O espectro do complexo 1^{SO_4} possui 3 bandas de intensidade média nessa região enquanto o complexo 1^{Cl} possui apenas uma banda de intensidade média. A banda no espectro do complexo 1^{Cl} é referente a vibração do anel da fenantrolina, que possivelmente é a banda em 434 cm^{-1} no complexo 1^{SO_4} . As outras duas bandas no espectro do complexo 1^{SO_4} podem ser referentes a vibração ν_1 do íon sulfato, uma vez que essa vibração ocorre nessa região próxima a 400 cm^{-1} (FERRARO, 1971; NAKAMOTO, 2009b). Essas bandas são um indicativo de que o íon sulfato está coordenado ao íon cobre(II). Uma melhor discussão referente as bandas do íon sulfato será feita quando for discutido a região mid do infravermelho. Outras diferenças entre os espectros dos complexos 1^{Cl} e 1^{SO_4} , é a banda em 314 cm^{-1} no espectro do complexo 1^{Cl} e a banda em 229 cm^{-1} no espectro do complexo 1^{SO_4} . A banda em 314 cm^{-1} , como foi dito anteriormente, é provavelmente referente ao estiramento Cu-Cl, e sendo assim, faz sentido ela não estar presente no espectro do complexo 1^{SO_4} . A banda em 229 cm^{-1} pode ser referente ao estiramento Cu-O da ligação Cu-OSO₃.

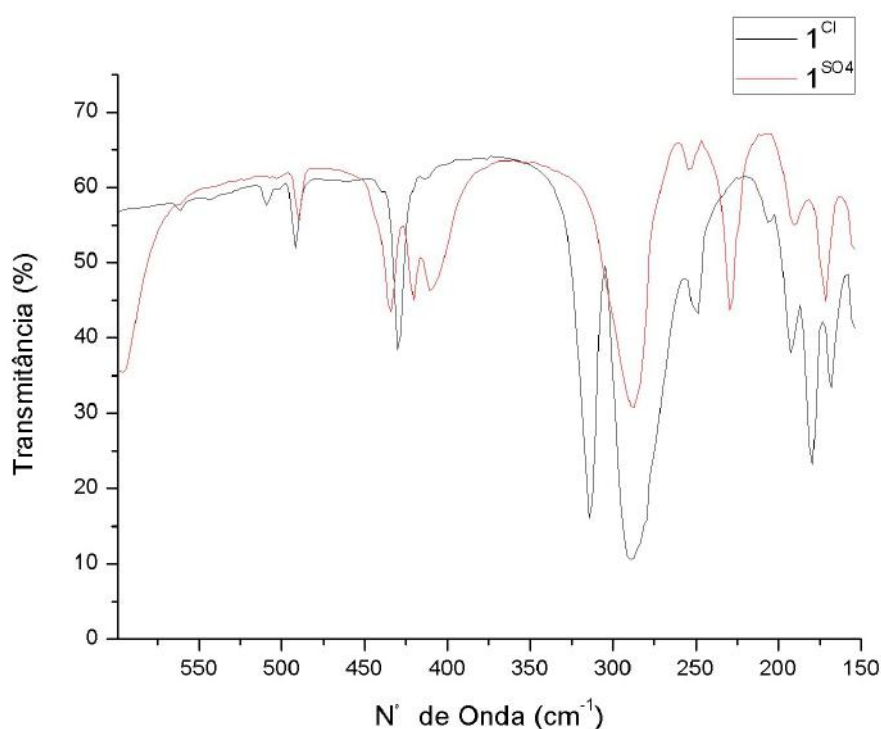


Figura 25: Espectros na região far do infravermelho dos complexos 1^{Cl} e 1^{SO_4} .

As semelhanças entre os espectros dos complexos 1^{SO_4} e 1^{Cl} é um indício que os complexos possuem estruturas semelhantes. De fato há na literatura determinações estruturais

de complexos mono-fenantrolina partindo tanto cloreto de cobre(II) quanto sulfato de cobre(II) em que a estrutura dos complexos formados é octaédrica distorcida (KUMAR et al., 2014; RADADI; ASHQAR; MOSTAFA, 2011; TRIPURAMALLU; MUKHERJEE; DAS, 2012; XU et al., 2003; ZHOU et al., 2013). Como foi dito na introdução, na literatura a estrutura do complexo mono sintetizado à partir de sulfato de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, é descrita na literatura como sendo um octaedro distorcido, onde o átomo de cobre está ligado a uma molécula de fenantrolina e a duas moléculas de água nos sítios equatoriais, e dois íons sulfato se ligam de forma monodentada nos sítios axiais, fazendo pontes entre os átomos de cobre e formando uma cadeia. A estrutura do complexo mono partindo de cloreto de cobre(II) sintetizado por Radadi et al, $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, possui dois íons cobre(II) hexacoordenados com um centro de inversão entre eles. Cada centro está ligado a uma molécula de fenantrolina, a um íon cloreto e a três moléculas de água, onde duas delas estão em ponte. Como também foi dito anteriormente, há propostas de um complexo $\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2\text{Cl}_2'$ onde o complexo possui a estrutura de um octaedro distorcido (FAYE, 1966; RAY; TYAGI; HATHAWAY, 1982).

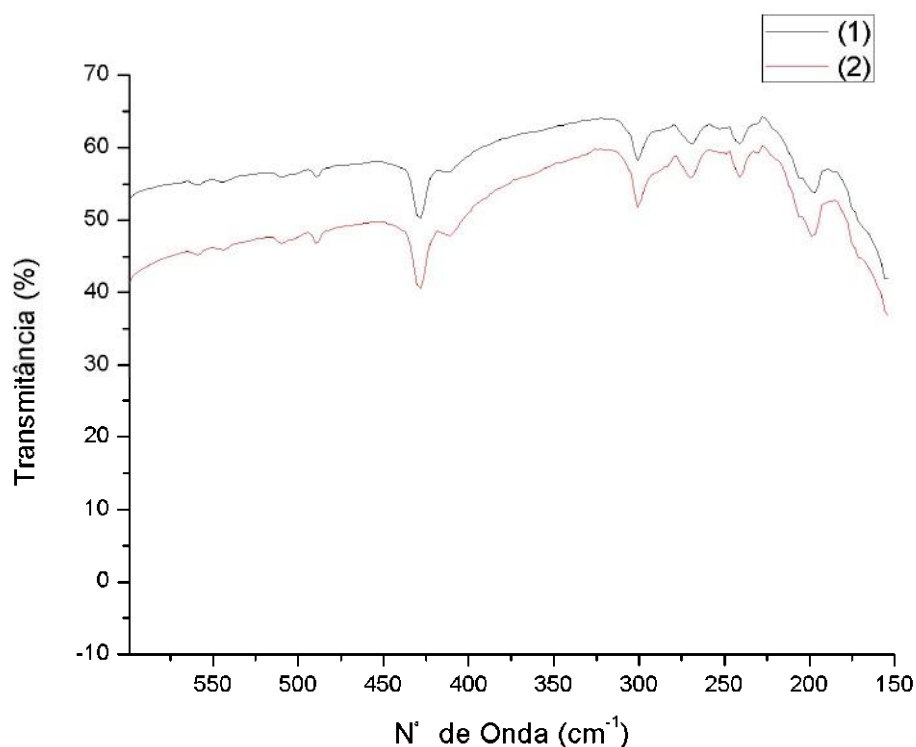


Figura 26: Espectro na região far do infravermelho das sínteses do complexo bis-fenantrolina sintetizado à partir do procedimento de Melnic. *(1) e (2) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.

Para descobrir se de fato o complexo 1^{SO_4} é um complexo mono ou bis-fenantrolina, tentou-se sintetizar um complexo bis-fenantrolina segundo o procedimento de Melnic (MELNIC et al., 2014). Melnic et al sintetizaram os complexos $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{SO}_4]\text{CH}_3\text{OH}$ e

$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$. Para termos de comparação, tentou-se sintetizar o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{SO}_4)]\text{CH}_3\text{OH}$ conforme o procedimento de Melnic e o espectro da região far do infravermelho é apresentado na Figura 26. Observa-se que o espectro do complexo sintetizado utilizando o procedimento de Melnic é completamente diferente do espectro do complexo 1^{SO_4} , por outro lado, o espectro é bem similar ao espectro do complexo 2^{ClO_4} e 2^{Cl} . Isso indica que o complexo sintetizado utilizando o procedimento do Melnic é um complexo bis-fenantrolina. O mesmo pode ser observado pelo espectro de absorção na região do visível nas informações em anexo (Figura 43). Como o espectro do complexo 1^{SO_4} é bem diferente dos espectros dos complexos 2^{ClO_4} , 2^{Cl} e do espectro complexo bis sintetizado utilizando o procedimento de Melnic, e similar ao espectro do complexo 1^{Cl} , o complexo 1^{SO_4} é um complexo mono-fenantrolina. Por consequência, o complexo 2^{SO_4} também é um complexo mono-fenantrolina.

Concluindo, os dados do infravermelho do complexo 1^{SO_4} sugerem que o íon sulfato está coordenado ao íon cobre(II) e que o complexo sintetizado possui estrutura similar o complexo 1^{Cl} . Supondo que a geometria de coordenação ao redor do íon cobre(II) seja octaédrica, além do íon sulfato deve haver moléculas de água ligadas ao íon cobre(II).

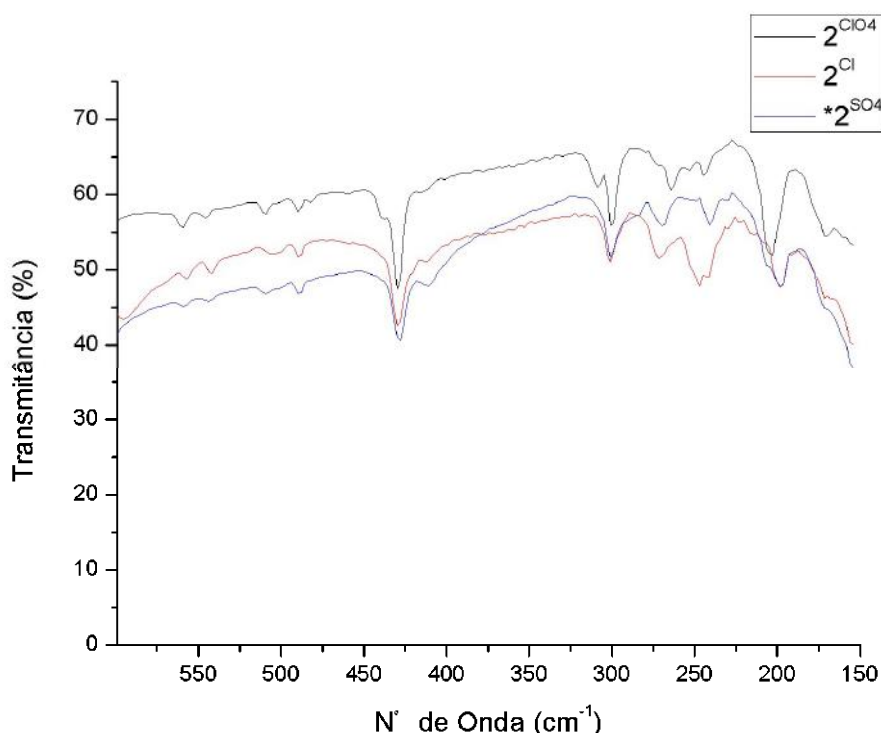


Figura 27: Espectros dos complexos na região far do infravermelho 2^{Cl} , 2^{ClO_4} e 2^{SO_4} . $*2^{\text{SO}_4}$ nesse caso significa o complexo sintetizado através do procedimento de Melnic.

A Figura 28 apresenta os espectros das sínteses do complexo 1^{ClO_4} . Observa-se que o espectro de uma da síntese (1) é diferente dos espectros das sínteses (2) e (3). Isso deve ser devido ao fato do procedimento da síntese (1) ser diferente. Nesse procedimento, o complexo

foi sintetizado a partir de CuO, e o sólido obtido foi digerido por horas. E como foi dito anteriormente, o procedimento de síntese possui uma influência nos espectros desses complexos de cobre(II). Os espectros na região do visível na região mid do infravermelho se encontram nas informações me anexo (Figuras 45 e 46). O espectro de absorção na região do visível demonstra que o complexo sintetizado na síntese (1) é um complexo bis-fenantrolina. Observa-se que os espectros das sínteses (2) e (3) são idênticos, e portanto, a síntese é reprodutível. A Figura 29 apresenta uma comparação entre os espectros dos complexos 1^{ClO_4} e 2^{ClO_4} , e como pode ser visto claramente, os espectros dos complexos são idênticos. Então, da mesma maneira que ocorreu com os complexos 1^{SO_4} e 2^{SO_4} , o mesmo complexo foi sintetizado ao se utilizar proporção 1:1 e 1:2 de perclorato de cobre(II) e fenantrolina. Entretanto, enquanto os complexos 1^{SO_4} e 2^{SO_4} são um complexo mono-fenantrolina, os complexos 1^{ClO_4} e 2^{ClO_4} são um complexo bis-fenantrolina, como pode ser visto comparando os seus espectros com os espectros dos complexos 2^{Cl} e do complexo bis-fenantrolina sintetizado a partir do procedimento de Melnic (Figura 27).

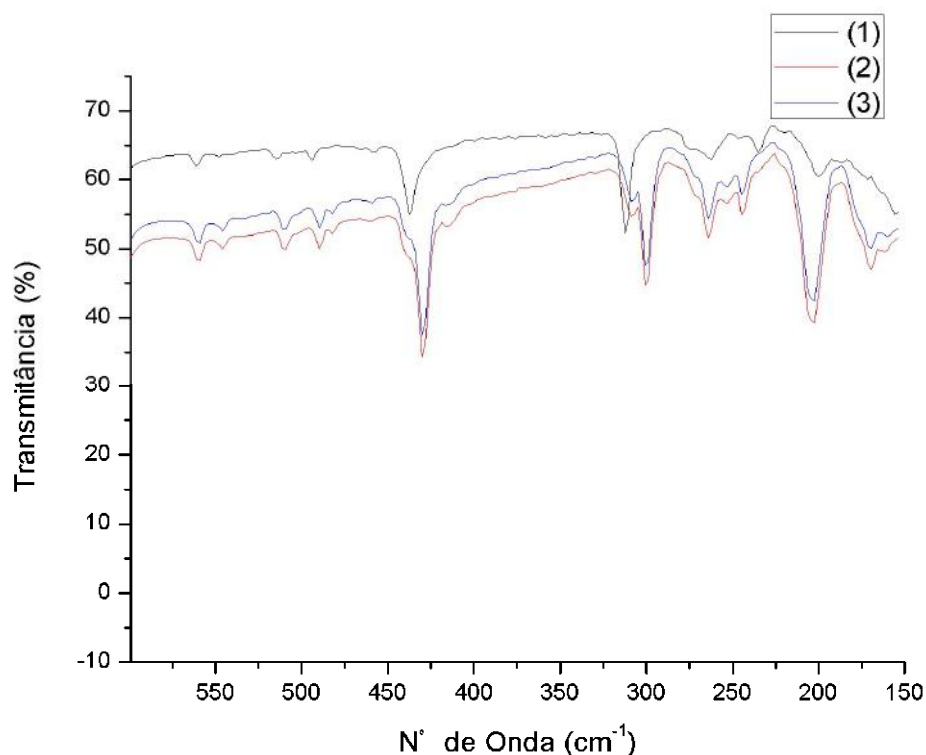


Figura 28: Espectro na região far do infravermelho de três sínteses do complexo 1^{ClO_4} . *(1), (2) e (3) são diferentes sínteses de um mesmo complexo.

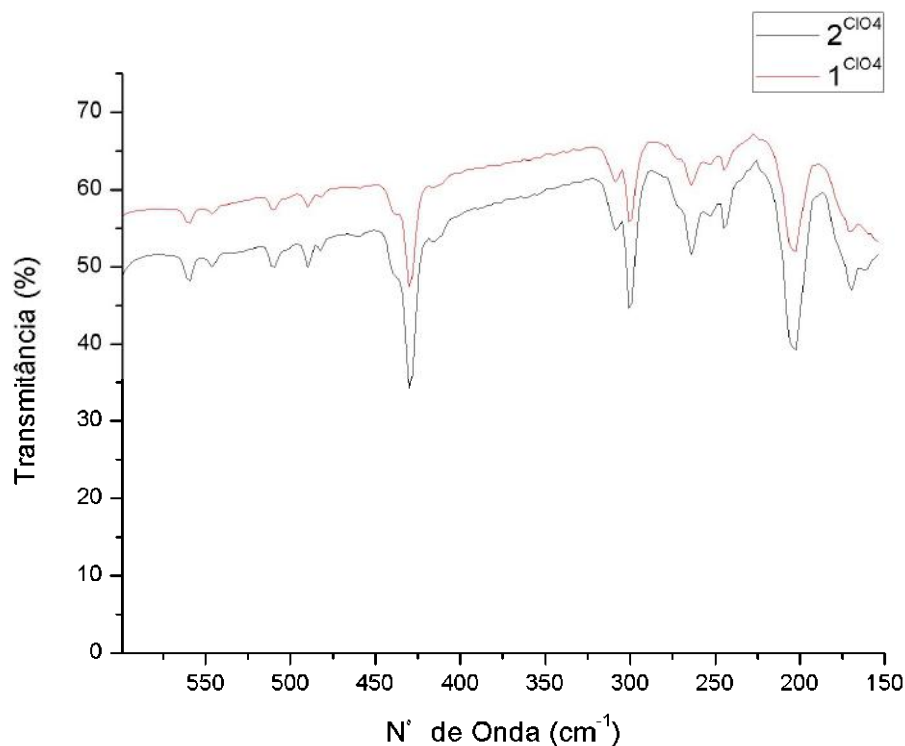


Figura 29: Comparação entre as sínteses dos complexos 1^{ClO_4} e 2^{ClO_4} .

Pelos dados da região far do infravermelho conclui-se que 7 substâncias foram sintetizadas e que as suas sínteses foram reprodutíveis. Devido à complexidade dos espectros, não foi possível adquirir muito conhecimento acerca da esfera de coordenação do íon cobre(II) nos complexos. Entretanto, algumas conclusões podem ser tecidas a partir dos dados. Os complexos 3^{Cl} , 3^{ClO_4} e 3^{SO_4} são os complexos $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ respectivamente. Os complexos bis-fenantrolina possuem estruturas similares, entretanto, a partir do espectro na região far do infravermelho não foi possível concluir qual é o ligante que está coordenado ao íon cobre(II) além das duas moléculas de fenantrolina. No complexo 2^{ClO_4} , provavelmente uma molécula de água é o outro ligante, uma vez que o perclorato é um ligante muito fraco. Os espectros dos complexos 1^{Cl} e 1^{SO_4} possuem algumas semelhanças, no entanto, há diferenças consideráveis nos dois espectros. As semelhanças podem ser um indício que esses complexos possuem a mesma estrutura e que as diferenças são devido ao fato dos ligantes nos complexos serem diferentes.

4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO MID DO INFRAVERMELHO

Assim como a análise da região far do infravermelho, a análise da região mid tem por objetivo conseguir mais informações sobre a esfera de coordenação do íon cobre(II). Os espectros dos complexos 1^{ClO_4} e 2^{SO_4} não serão apresentados aqui, pois já ficou demonstrado

na discussão da região far do infravermelho, que esses complexos possuem espectros idênticos aos dos complexos 2^{ClO_4} e 1^{SO_4} .

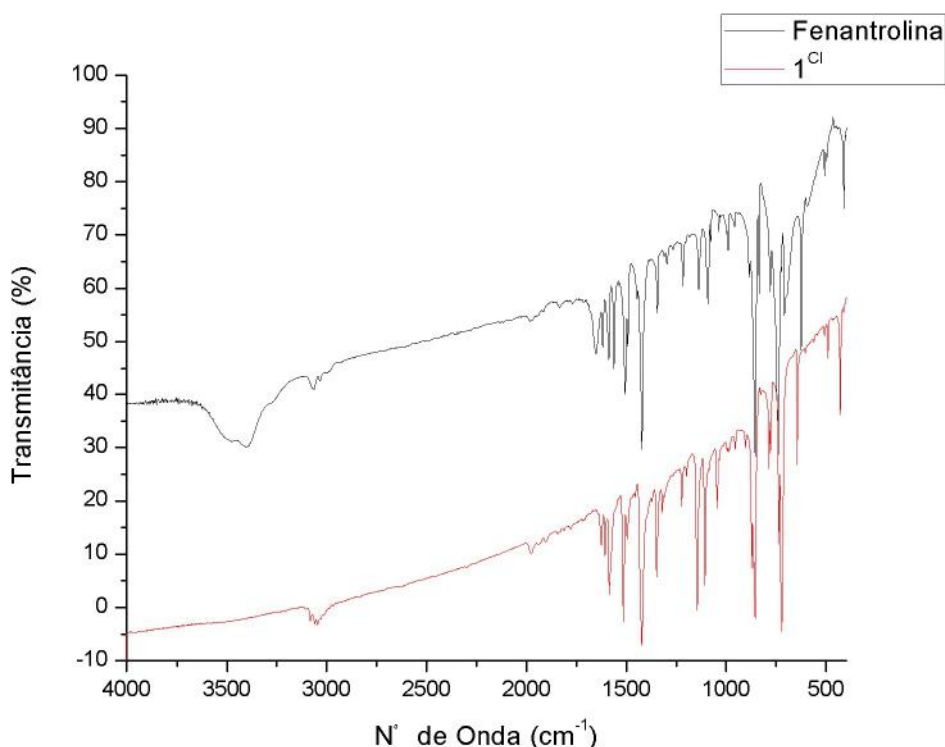


Figura 30: Espectro na região mid do infravermelho da fenantrolina e do complexo 1^{Cl} .

A Figura 30 apresenta os espectros da fenantrolina e do complexo 1^{Cl} . Observa-se que quase não há diferença entre os espectros além de algum mínimo deslocamento de algumas bandas, e também de uma pequena mudança na intensidade de algumas bandas. A maior diferença entre os dois espectros são as bandas referente a molécula de água que podem ser observadas no espectro da fenantrolina devido a fenantrolina comercial ser mono hidratada. Essas bandas são o estiramento H-O-H que é observada acima de 3000 cm^{-1} e a deformação angular em 1650 cm^{-1} (NAKAMOTO, 2009b; SOCRATES, 2004). Além dessas bandas, é possível observar entre 800 e 500 cm^{-1} que há uma banda bem larga no espectro da fenantrolina, essa banda é provavelmente devido aos modos libracionais da água; wagging e rocking. Essas vibrações são devido ao fato dos movimentos rotacionais da molécula de água serem restringidos por átomos vizinhos (NAKAMOTO, 2009b; SOCRATES, 2004). Segundo Socrates, essas vibrações ocorrem geralmente entre 600 e 300 cm^{-1} , contudo, essas vibrações são bem sensíveis devido ao acoplamento com vibrações de outras moléculas e íons presentes e devido a ligações de hidrogênio. Além dessas diferenças devido a presença de água na fenantrolina, os espectros são bem parecidos. Esse resultado era esperado, visto que as vibrações referentes a ligação Cu-Cl e Cu-O ocorrem na região far do infravermelho.

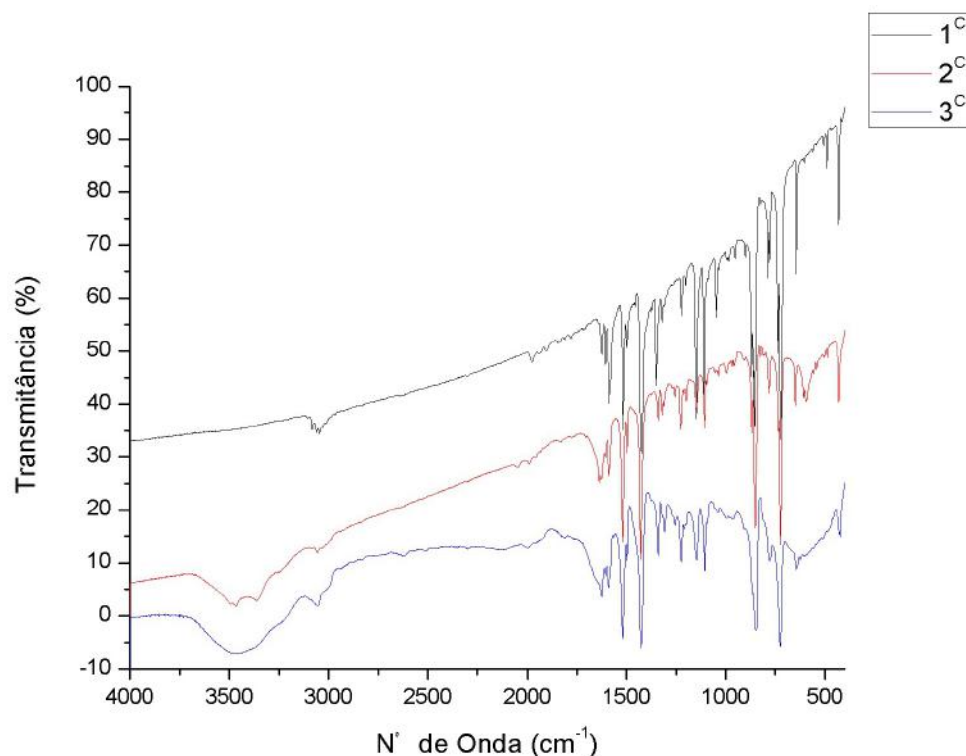


Figura 31: Espectro na região mid do infravermelho dos complexos 1^{Cl} , 2^{Cl} e 3^{Cl} .

A Figura 31 apresenta os espectros dos 1^{Cl} , 2^{Cl} e 3^{Cl} e também não há grande diferença entre eles além das bandas referentes a molécula de água. O fato de não ser verificado bandas referentes a moléculas de água no complexo 1^{Cl} , suporta um fórmula molecular do tipo $CuX_2X'_2$ propostas por Faye e Ray em trabalhos distintos (FAYE, 1966; RAY; TYAGI; HATHAWAY, 1982). No complexo 2^{Cl} há a possibilidade da molécula de água estar coordenada ao íon cobre. Em complexos em que a molécula de água coordenada faz ligação de hidrogênio com o contra-íon, observa-se os modos libracionais da água acima de 600 cm^{-1} , e sendo assim é possível identificar moléculas de água coordenadas (FUJITA; NAKAMOTO; KOBAYASHI, 1956). Entretanto, no caso do complexo 2^{Cl} , como não é comum o íon cloreto formar ligações de hidrogênio, não há como distinguir entre água de coordenação e de hidratação na região mid do infravermelho. A Tabela 6 apresenta os dados da região far do infravermelho dos complexos sintetizados.

Tabela 6: Bandas na região mid-far do infravermelho dos complexos sintetizados.

1^{SO_4}	1^{Cl}	2^{ClO_4}	2^{Cl}	3^{SO_4}	3^{ClO_4}	3^{Cl}	Assinatura das bandas ^a
3081	-	3473	3464	3444	3454	3466	$\nu(O-H)$
-	-	-	3359	-	-	-	-
-	-	-	1637	1626	-	-	-
1628	1626	1626	1628	-	1626	1626	vibração do anel
1610	1608	1606	-	-	1606	-	vibração do anel

1587	1587	1585	1587	1587	1587	1589	vibração do anel
1522	1516	1520	1518	1518	1520	1518	vibração do anel
1498	1497	1495	1495	1485	1495	1497	-
1427	1423	1429	1427	1425	1427	1425	vibração do anel
1342	1350	1342	1340	1340	1340	1340	vibração do anel
1323	1321	-	1321	-	-	-	-
1309	1311	1311	1311	1308	1306	1308	vibração do anel
1225	1225	1225	1228	1225	1225	1225	vibração do anel
1169	-	-	-	-	-	-	-
-	1147	1149	1149	-	1147	1146	8 (α C-H) e 31(α C-H)
-	1109	-	1105	-	-	1105	-
1095	-	1091	-	1093	1097	-	ν (ClO ₄)
-	-	-	-	-	-	-	-
1047	-	-	-	-	-	-	-
1032	-	-	-	-	-	-	-
1003	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	970	-	-	-
958	-	-	-	-	-	-	-
876	872	870	870	866	864	-	vibração do anel
858	854	850	852	847	850	850	vibração do anel e (χ C-H)
787	785	-	781	-	781	779	vibração do anel
-	777	777	-	777	-	-	-
741	737	-	-	-	-	-	-
725	721	721	723	725	725	723	(χ C-H)
-	-	-	-	-	721	-	vibração do anel
675	-	-	-	-	-	-	-
652	644	648	650	644	-	644	vibração do anel
621	-	625	-	613	623	-	δ (ClO ₄)
607	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	607	-	-	-	-
-	-	-	596	-	-	-	-
490	492	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
434	430	430	430	-	-	-	-
420	-	-	-	420	420	420	vibração do anel
411	-	-	-	-	-	-	-

a(THORNTON; WATKINS, 1992)

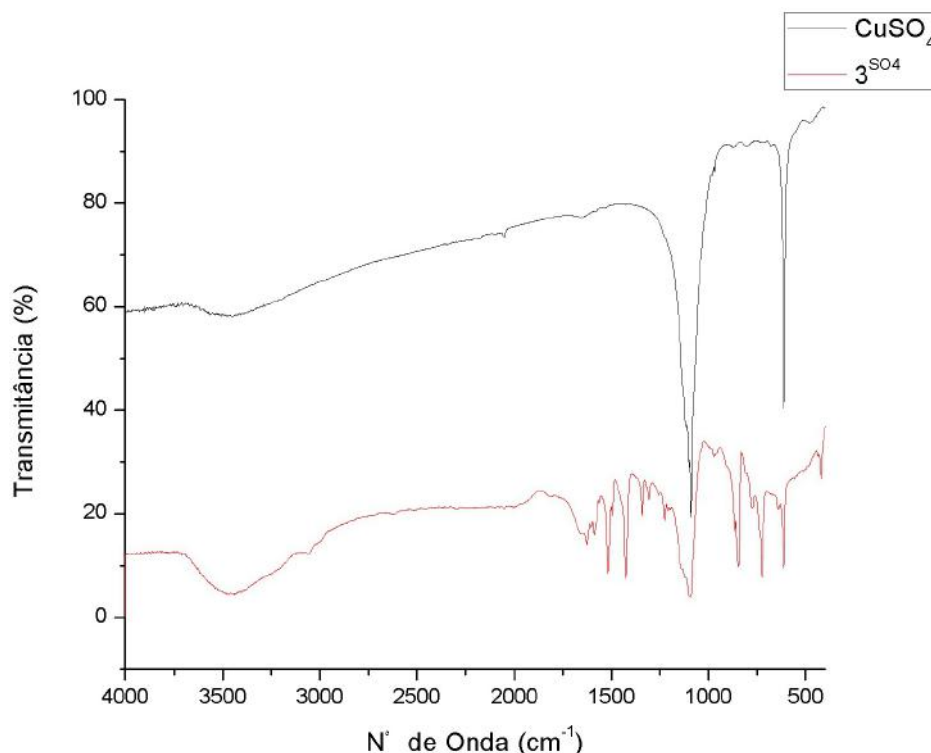


Figura 32: Espectro na região mid do infravermelho do CuSO_4 anidro e do complexo 3^{SO_4} .

A Figura 32 apresenta o espectro do CuSO_4 e do complexo 3^{SO_4} . O espectro do CuSO_4 apresenta uma banda larga entre 1200 e 1000 cm^{-1} e uma banda fina em 615 cm^{-1} . Essas bandas são referentes aos modos vibracionais ν_3 e ν_4 , respectivamente, do íon sulfato (NAKAMOTO et al., 1957; SOCRATES, 2004). Quando não está coordenado, o íon sulfato possui simetria tetraédrica e dois modos vibracionais ativos, ν_3 e ν_4 . Ao se coordenar, a simetria do íon sulfato diminui fazendo com que vibrações degeneradas se desdobrem e com que modos vibracionais ativos apenas no Raman se tornam ativos também no infravermelho (NAKAMOTO, 2009b). A Tabela 7 apresenta as vibrações do íon sulfato de acordo com a simetria. O íon sulfato apresenta simetria C_{3v} quando se liga de forma monodentada e simetria C_{2v} quando se liga de forma bidentada. Sendo que a forma bidentada pode ser em forma de quelato ou fazendo ponte entre dois centros metálicos.

Tabela 7: Modos vibracionais dos íons sulfato e perclorato (NAKAMOTO et al., 1957).

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	$A_1(\text{R})$	$E(\text{R})$	$F_2(\text{I,R})$	$F_2(\text{I,R})$
C_{3v}	$A_1(\text{I,R})$	$E(\text{I,R})$	$A_1(\text{I,R}) + E(\text{I,R})$	$A_1(\text{I,R}) + E(\text{I,R})$
C_{2v}	$A_1(\text{I,R})$	$A_1(\text{I,R}) + A_2(\text{R})$	$A_1(\text{I,R}) + B_1(\text{I,R}) + B_2(\text{I,R})$	$A_1(\text{I,R}) + B_1(\text{I,R}) + B_2(\text{I,R})$

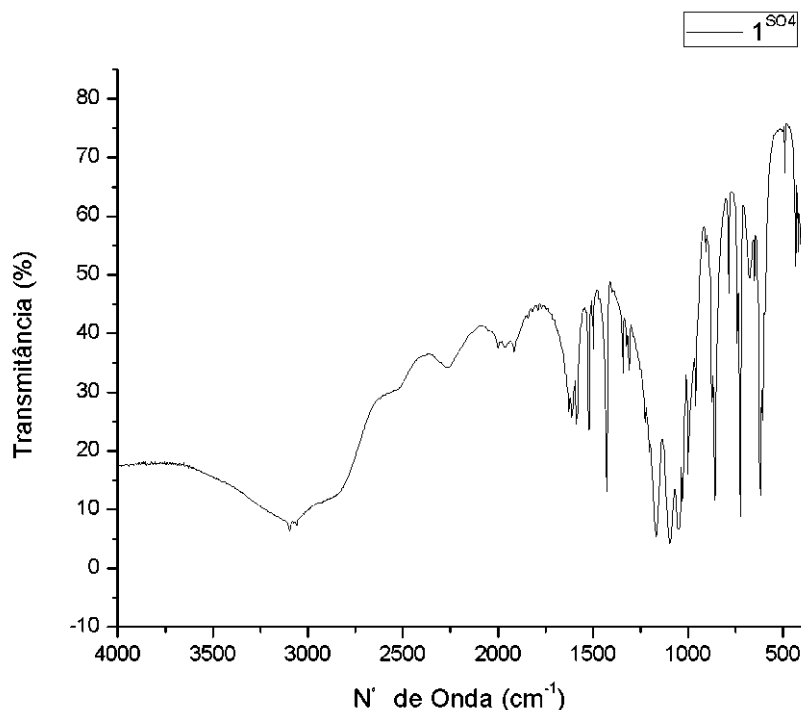


Figura 33: Espectro na região mid do infravermelho do complexo 1^{SO_4} .

Como pode ser observado na Figura 33, o espectro do complexo 3^{SO_4} possui as mesmas bandas referentes ao íon sulfato do que o espectro do sulfato de cobre(II). Como não há o aparecimento de novas bandas, o íon sulfato possui simetria tetraédrica no complexo 3^{SO_4} , demonstrando assim que ele não está coordenado ao íon cobre(II). Por outro lado, no espectro do complexo 1^{SO_4} (Figura 33 e Figura 34), observa-se que a banda na região de 1100 cm^{-1} (ν_3) se desdobrou em três bandas (1069 , 1095 e 1047 cm^{-1}) e que a banda em 615 cm^{-1} (ν_4) se desdobrou em duas bandas (621 e 607 cm^{-1}). Esses desdobramentos indicam que o íon sulfato está coordenado no complexo 1^{SO_4} . Nesse caso, além dos modos vibracionais ν_3 e ν_4 , os modos vibracionais ν_2 e ν_1 , que são ativos apenas no Raman quando o íon sulfato possui geometria tetraédrica, também devem ser ativos no infravermelho. Além das bandas citadas acima, comparando os espectros dos complexos 1^{SO_4} e 3^{SO_4} , observa-se que há o surgimento de três outras bandas em 1032 , 1003 e 958 cm^{-1} . É provável que uma dessas bandas seja referente ao modo vibracional ν_1 , pois na literatura esse modo vibracional ocorre em torno de 1000 e 900 cm^{-1} (MCWHINNIE, 1964; PROCTER; HATHAWAY; NICHOLIS, 1968). McWhinnie sintetizou e caracterizou o complexo $Cu(bpy)SO_4 \cdot 2H_2O$, e assinalou as bandas em 1166 , 1096 , 1053 - 1035 , 971 , 643 , 604 e 595 cm^{-1} como sendo referente ao sulfato. Apesar de McWhinnie não ter atribuído as bandas a determinado modo vibracional, os modos vibracionais ν_3 e ν_1 são os que possuem maior energia, e geralmente a frequência de ν_3 é maior que a de ν_1 . Sendo assim, a banda em 971 cm^{-1} é referente ao modo vibracional ν_1 . No espectro do complexo 1^{SO_4} ,

a banda mais próxima é a banda em 958 cm^{-1} , porém não há como afirmar que essa banda é referente a ν_1 , pois a frequência depende de como o íon sulfato está coordenado, e não há como saber se o sulfato está coordenado da mesma forma nos dois complexos.

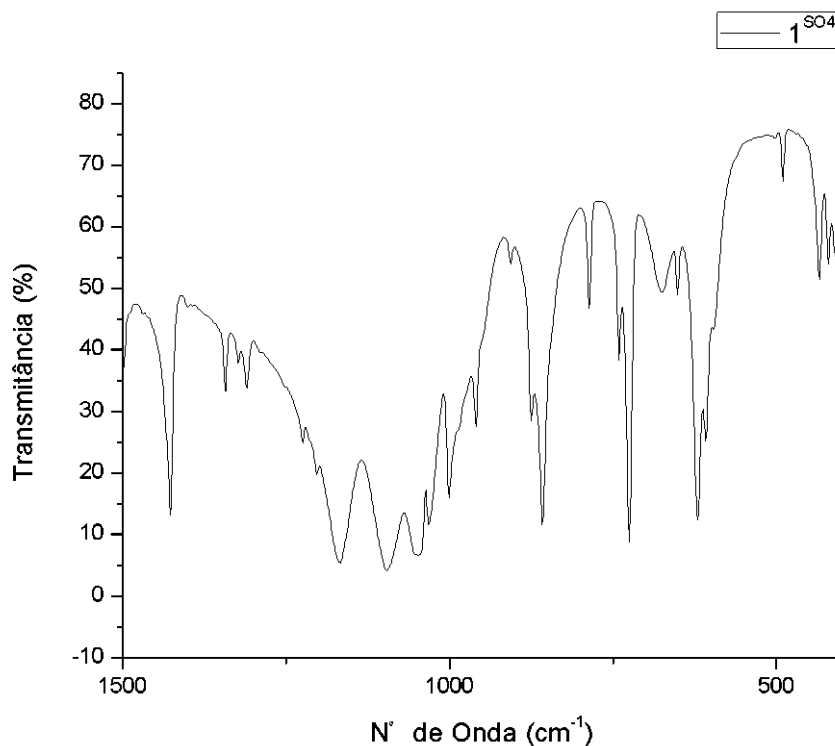


Figura 34: Espectro na região de 1500 a 400 cm^{-1} do complexo 1^{SO_4} .

Quanto ao modo vibracional ν_2 , observa-se que há o aparecimento de duas bandas, uma em 420 cm^{-1} e outra em 411 cm^{-1} (Figura 34 e Figura 23), quando se compara os espectros dos complexos 1^{SO_4} e 3^{SO_4} . Segundo Socrates, o modo vibracional ν_2 ocorre entre 460 e 410 cm^{-1} (SOCRATES, 2004). Sendo assim, essas bandas podem ser referentes ao modo vibracional ν_2 . Além disso, as bandas em 420 e em 411 cm^{-1} são observadas apenas no espectro do complexo 1^{SO_4} . Nenhum dos espectros dos outros complexos sintetizados apresentou essas bandas. Portanto, é provável que as bandas em 420 e em 411 cm^{-1} sejam referentes ao modo vibracional ν_2 . Entretanto, observando a Tabela 7, verifica-se que o modo vibracional ν_2 deveria possuir apenas uma vibração ativa no infravermelho, tanto quando o sulfato possui simetria C_{3v} ou quando possui simetria C_{2v} . Na simetria C_{3v} , ν_2 possui um modo degenerado $E(\text{I,R})$, e na simetria C_{2v} dois modos $A_1(\text{I,R})$ e $A_2(\text{R})$. Apesar disso, é possível que devido a uma baixa simetria do sítio do cristal onde o sulfato se encontra, o modo $A_2(\text{R})$ se torne ativo, no caso da simetria C_{2v} , ou que o modo $E(\text{I,R})$ tenha sua degenerescência removida, no caso da simetria C_{3v} . Sendo assim, duas bandas seriam ativas no infravermelho em ambas simetrias. Uma outra

possibilidade, é que uma das bandas seja referente a um estiramento Cu-O referente a uma ligação Cu-H₂O.

Quanto à forma a qual o íon sulfato se encontra coordenado, no caso dele estar coordenado por apenas um átomo de oxigênio, 6 bandas deveriam ser observadas no infravermelho. No caso de estar coordenado em forma de quelato ou em ponte, simetria C_{2v}, 8 bandas deveriam ser observadas no infravermelho (Tabela 7). No espectro do complexo 1^{SO₄}, identificou-se 8 bandas referentes ao sulfato, entretanto, duas delas podem ser referentes ao modo vibracional ν_2 , o qual deveria apresentar apenas uma banda. Não foi possível identificar uma terceira banda referente ao modo vibracional ν_4 . Há de fato uma banda em 675 cm⁻¹ que não é observada em nenhum outro espectro. Entretanto, há a possibilidade de que essa banda seja referente a um modo libracional da água. Segundo Fujita et al, em complexos em que a água está coordenada fortemente e fazendo ligações de hidrogênio simultaneamente, os modos libracionais ocorrem acima de 600 cm⁻¹ (FUJITA; NAKAMOTO; KOBAYASHI, 1956). E como essa banda em 675 cm⁻¹ possui o formato característico das vibrações da água, não há como dizer se essa banda é referente a uma molécula de água ou ao íon sulfato. Inclusive, essa banda é um indicativo de que pode haver moléculas de água coordenadas. Sendo assim, não há como saber ao certo qual a forma pelo qual o íon sulfato está coordenado. Caso o íon cobre(II) esteja hexacoordenado, há a possibilidade do complexo 1^{SO₄} ser tanto o complexo [Cu(phen)(SO₄)(H₂O)₂], em que o sulfato está coordenado em forma de quelato, assim como o complexo [Cu(phen)(SO₄)(H₂O)₃], em que o sulfato está se ligando por apenas um oxigênio, ou o complexo [Cu(phen)(SO₄)(H₂O)₂]_n, em que o íon sulfato ocupa as posições axiais fazendo ponte entre dois íons de cobre.

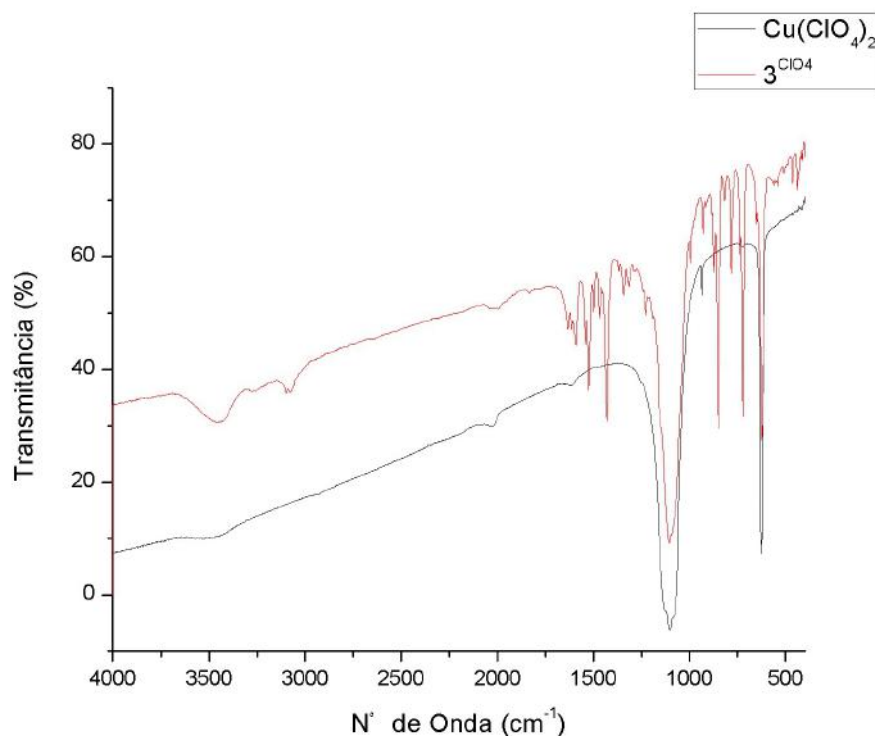


Figura 35: Espectro na região mid do infravermelho do complexo 3^{ClO_4} e do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.

As Figuras 35 e 36 apresentam os espectros do perclorato de cobre(II) e dos complexos 3^{ClO_4} e 2^{ClO_4} respectivamente. O ânion perclorato, assim como o ânion sulfato, possui simetria T_d quando não está coordenado. Além disso, ele também se coordena de forma monodentada, em forma de quelato e em ponte. Sendo assim, a mesma análise feita anteriormente para o íon sulfato se aplica ao perclorato. Comparando os espectros do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ e do complexo 3^{ClO_4} , conclui-se que as bandas em 1097 e em 623 cm^{-1} no espectro do complexo 3^{ClO_4} , são referentes a vibrações do íon perclorato, ν_3 e ν_4 respectivamente. O fato desses dois modos vibracionais apresentarem apenas uma banda significa que o íon perclorato não está coordenado nesse complexo. Portanto, os resultados da região mid do infravermelho também indicam que o complexo 3^{ClO_4} é o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$. Da mesma forma, esses modos vibracionais apresentam apenas uma banda no espectro do complexo 2^{ClO_4} , e portanto, o íon perclorato também não está coordenado neste complexo. Caso o complexo seja pentacoordenado, assim como está descrito na literatura, então uma molécula de água está completando a esfera de coordenação. Entretanto, não é possível observar os modos libracionais da água acima de 600 cm^{-1} como é descrito por Fujita (FUJITA; NAKAMOTO; KOBAYASHI, 1956). Isso pode significar que a água está fracamente coordenada, ou que não está coordenada. Nesse último caso, o íon cobre(II) estaria coordenado apenas a duas moléculas de fenantrolina. Portanto, o complexo 2^{ClO_4} pode ser tanto o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ quanto o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$.

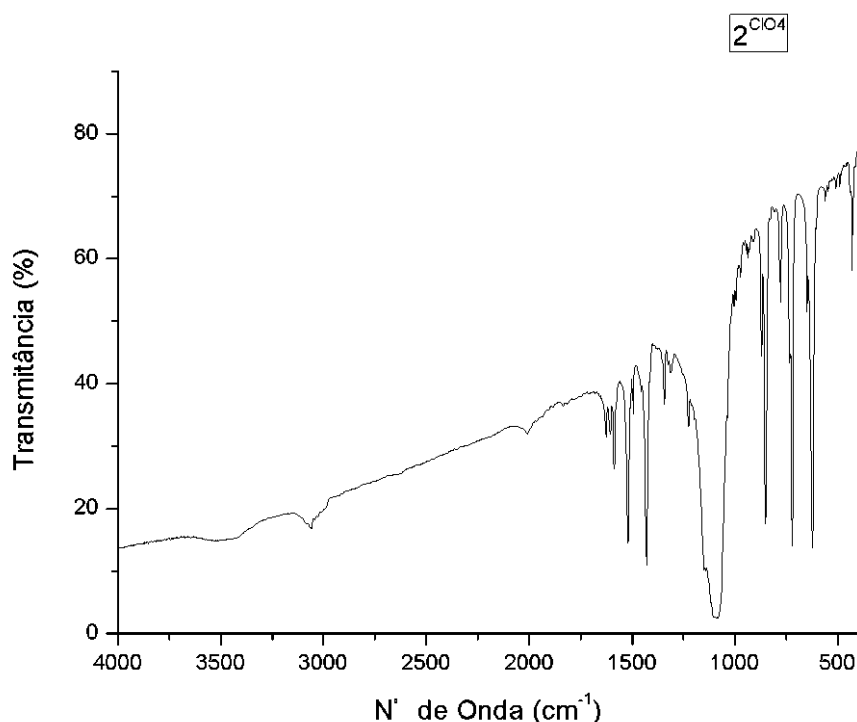


Figura 36: Espectro na região mid do infravermelho dos complexos 2^{ClO_4} .

Abordando de forma geral os resultados da região mid do infravermelho; os espectros dos complexos 3^{ClO_4} e 3^{SO_4} demonstraram que os íons sulfato e perclorato não estão coordenados, suportando assim a hipótese que esses complexos são os complexos $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ respectivamente. O espectro do complexo 2^{ClO_4} demonstrou que o íon perclorato não está coordenado, no entanto, não foi possível identificar as bandas referentes aos modos libracionais da água, e portanto, o complexo 2^{ClO_4} pode ser tanto o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ quanto o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$. O espectro do complexo 1^{SO_4} demonstrou que o íon sulfato está coordenado e também que há a possibilidade de haver moléculas de água coordenadas. No entanto, não foi possível identificar a forma pela qual o íon sulfato está coordenado ao íon cobre(II), e em função disso, o complexo 1^{SO_4} pode ser tanto o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, como o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ou o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]$. A região mid do infravermelho não adicionou muitas informações a respeito dos complexos 1^{Cl} e 2^{Cl} , pois as vibrações referentes a ligação Cu-Cl ocorre na região far do infravermelho e no caso do complexo 2^{Cl} , não há a possibilidade de verificar se há moléculas de água coordenadas através da observação dos modos libracionais, pois não é comum a água fazer ligação de hidrogênio com o íon cloreto. No espectro do complexo 1^{Cl} , não foi observado bandas referentes a molécula de água.

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

Como os dados da região mid e far do infravermelho não foram suficientes para caracterizar os complexos 1^{Cl} , 2^{Cl} , 1^{SO_4} e 2^{ClO_4} , realizou-se também análise termogravimétrica a fim de adquirir maiores informações sobre a natureza das moléculas de água contidas nestes complexos, verificando se as moléculas de água estão coordenadas ao íon cobre(II). No entanto, não se encontrou na literatura uma linha divisória definitiva, em termos de temperatura de desidratação, que separe a água de cristalização de moléculas de água coordenadas. Moléculas de águas adsorvidas no sólido evaporam abaixo de 100 °C, entretanto, no caso de moléculas de água que fazem parte do retículo cristalino, como a força sentida pelas moléculas de água depende do empacotamento do cristal, resultados variados de temperatura de desidratação são observados (GUGGENHEIM; GROOS, 2001). A temperatura na qual ocorre a perda de moléculas de águas coordenadas também varia muito com o composto que está sendo analisado. Além disso, a perda de moléculas de água coordenadas pode ocorrer em vários estágios, como ocorre no caso do $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. O $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ possui quatro moléculas de água coordenadas nas posições equatoriais, íons sulfato ocupando as posições axiais e uma molécula de água não ligada ao cobre fazendo ligações de hidrogênio com íons sulfato (MANOMENOVA et al., 2013). A análise termogravimétrica do $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ revela a perda de uma molécula de água em 110 °C, uma em 130 °C, duas em 190 °C e uma 275 °C (NANDI; DESHPANDE; KHER, 1979). Tendo em vista a complexidade da análise de desidratação, o objetivo ao analisar as curvas de TGA dos complexos é adquirir uma ideia do quão forte é a interação das moléculas de água nos complexos. Será observado a curva de TGA de alguns complexos foi realizada até temperaturas mais altas, no entanto, a discussão será focada na faixa de temperatura em que ocorre a desidratação dos complexos.

As Figuras 37, 38, 39 e 40 apresentam as curvas da análise termogravimétrica dos complexos 2^{ClO_4} , 2^{Cl} , 1^{SO_4} e 1^{Cl} respectivamente. Observa-se na Figura 37 que o complexo 2^{ClO_4} apresenta perda de 2,68% da sua massa abaixo de 85 °C. Essa quantidade de massa é equivalente a 0,95 moléculas de água. Como essa perda de massa ocorre abaixo de 100 °C, essa molécula de água está fracamente ligada no sólido e isso significa que não pode ser classificada como água de coordenação. Sendo assim, o complexo 2^{ClO_4} está tetracoordenado, pois o espectro da região mid do infravermelho demonstrou que o íon perclorato também não está coordenado ao íon cobre. Esse resultado vai contra o que está descrito na literatura, onde compostos bis-fenantrolina cobre(II) tem tendência ser complexos pentacoordenados e compostos bis-fenantrolina cobre (I) tem tendência a ser complexos tetraédricos (LAVIE-CAMBOT et al.,

2008; SCALTRITO et al., 2000). Há na literatura exemplos de complexos bis-fenantrolina cobre(II), mas a estratégia de síntese desses complexos geralmente envolve a utilização simultânea de solventes pouco coordenantes com ânions poucos coordenantes, ou a utilização de fenantrolinas substituídas, onde os substituintes fazem impedimento estérico (SCALTRITO et al., 2000). No entanto, os dados do presente trabalho indicam que o complexo 2^{ClO_4} é o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$.

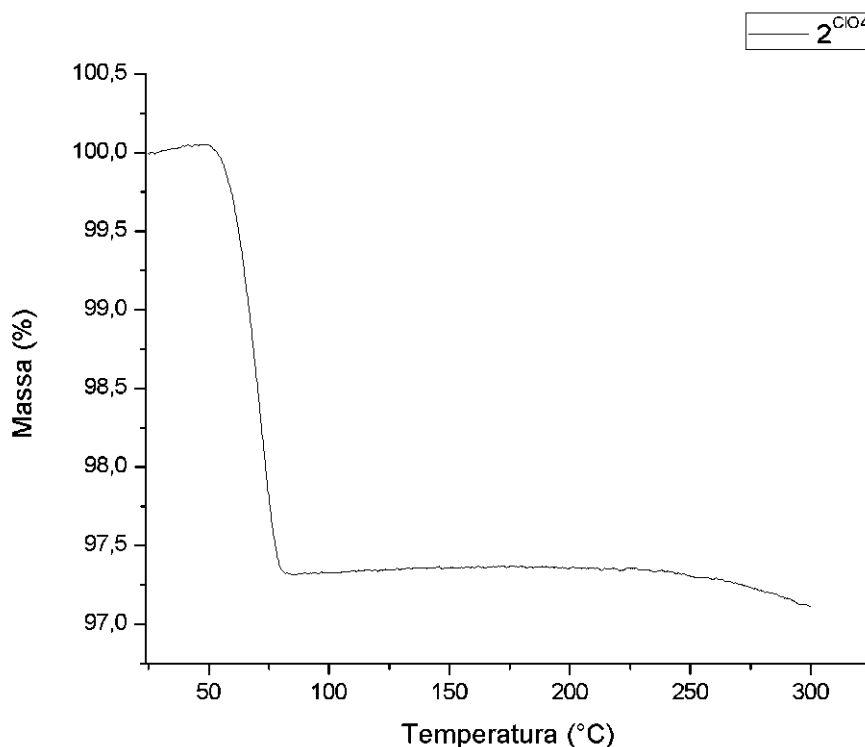


Figura 37: Curva de TGA do complexo 2^{ClO_4} .

O complexo 2^{Cl} (Figura 38), por sua vez, sofre desidratação entre 26 °C e 147 °C. O complexo perdeu 15,58% de sua massa que é equivalente a 5,07 moléculas de água. Grande parte da perda de massa ocorre abaixo de 125 °C, e portanto, grande parte da massa de água perdida é referente a moléculas de água adsorvidas na superfície do sólido e/ou água de cristalização. No entanto, é possível que alguma molécula de água perdida esteja coordenada ao íon cobre(II). Em vista disso, não é possível afirmar qual é a fórmula molecular do complexo 2^{Cl} . É possível que ele seja tanto o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2]\text{Cl}_2$, como o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ou $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$.

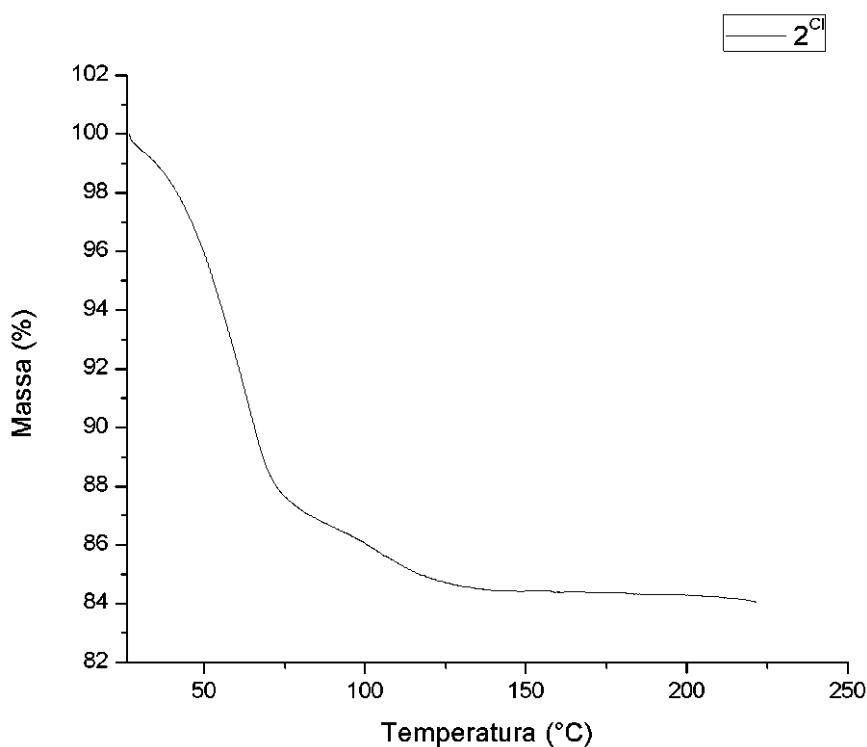


Figura 38: Curva de TGA do complexo 2Cl.

O complexo 1^{SO₄} (Figura 39) apresentou perda de massa referente a desidratação em temperaturas mais elevadas do que os outros complexos. O complexo perdeu 10,47% de sua massa entre 125 e 155 °C. Essa perda de massa equivale a 2,21 moléculas de água. É possível que essa perda de água seja referente a moléculas de água coordenada, devido a faixa de temperatura de desidratação. Além disso, há uma banda no infravermelho que pode ser interpretada como o modo libracional de água de coordenação. Caso as moléculas de água estejam coordenadas, o complexo 1^{SO₄} estará de acordo com a literatura onde uma molécula de fenantrolina e duas moléculas de água ocupam as posições equatoriais, e íons sulfato ocupam as posições axiais fazendo ponte entre íons de cobre. (KUMAR et al., 2014; RADADI; ASHQAR; MOSTAFA, 2011; TRIPURAMALLU; MUKHERJEE; DAS, 2012; XU et al., 2003; ZHOU et al., 2013).

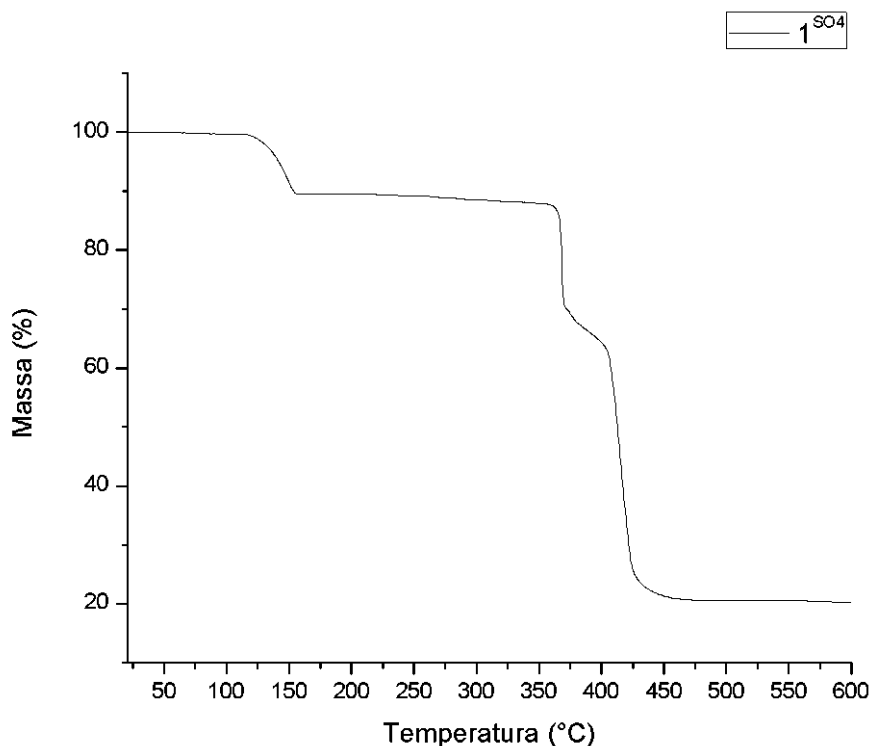


Figura 39: Curva de TGA do complexo 1^{SO4}.

A curva do TGA do complexo 1^{Cl} (Figura 40) não demonstrou nenhuma perda de massa até aproximadamente 315 °C, e portanto, não há moléculas de água no complexo. Esse resultado está de acordo com o espectro da região mid do infravermelho, no qual não foram identificadas bandas referentes a molécula de água. Esses dados suportam os resultados de Faye e Ray, em que eles sugerem que o complexo mono-fenantrolina sintetizados por eles possuem uma estrutura do tipo $CuX_2X'_2$ (FAYE, 1966; RAY; TYAGI; HATHAWAY, 1982). Faye sugere que os íons cloreto das posições axiais estão fazendo ponte e Ray não menciona se os cloretos estão fazendo ponte. No entanto, em ambos os casos o complexo possuiria carga. Uma possibilidade é que tanto os cloretos das posições equatoriais, quanto os das posições axiais estejam em ponte. Outra possibilidade é que o composto seja tetracoordenado, $[Cu(phen)Cl_2]$. É preciso levar em consideração também que há uma similaridade entre os espectros na região far dos complexos 1^{Cl} e 1^{SO4}. Sendo assim, caso o complexo 1^{Cl} seja tetracoordenado, é provável que o complexo 1^{SO4} também seja. Porém, comparando com os dados da literatura, é mais provável que ambos os complexos sejam hexacoordenados.

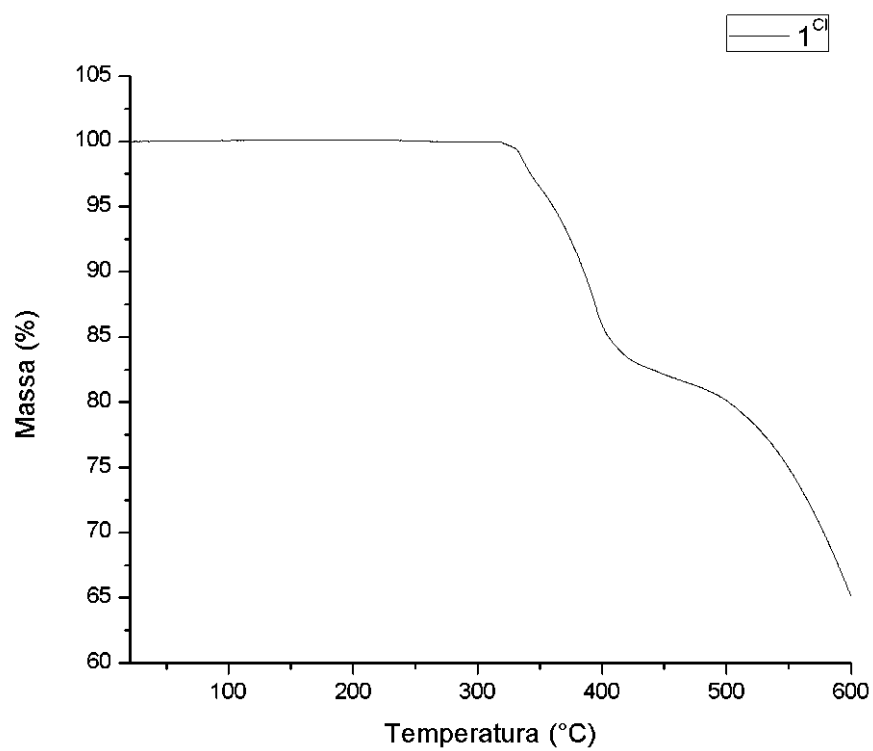


Figura 40: Curva de TGA do complexo 1^{Cl}.

5 CONCLUSÃO

No total, 8 complexos foram sintetizados. A partir de cloreto de cobre(II) sintetizou-se complexos mono, bis e tris-fenantrolina. A partir de sulfato de cobre(II) sintetizou-se complexos mono e tris-fenantrolina e a partir de perclorato de cobre(II) foi possível sintetizar complexos bis e tris fenantrolina. Posteriormente, sintetizou-se um complexo bis-fenantrolina a partir de sulfato de cobre(II) utilizando o procedimento de Melnic. A espectroscopia na região do visível foi utilizada para identificar quantas moléculas de fenantrolina estavam ligadas ao íon cobre(II) e a espectroscopia na região mid e far do infravermelho e a análise termogravimétrica foram utilizadas para adquirir mais conhecimento sobre a esfera de coordenação do íon cobre(II).

Os complexos 3^{Cl} , 3^{ClO_4} e 3^{SO_4} foram caracterizados como sendo os complexos $[Cu(phen)_3]Cl_2$, $[Cu(phen)_3](ClO_4)_2$ e $[Cu(phen)_3]SO_4$ respectivamente. Tanto os espectros na região do visível, quanto nas regiões mid e far do infravermelho indicaram que os complexos 3^{Cl} , 3^{ClO_4} e 3^{SO_4} são complexos tris-fenantrolina. Os espectros na região do visível e na região far do infravermelho demonstraram que os complexos 1^{ClO_4} e 2^{ClO_4} são o mesmo complexo, no caso, um complexo bis-fenantrolina. O espectro na região mid do infravermelho demonstrou que íon perclorato não está coordenado neste complexo, e na curva de TGA foi observado que a água presente no complexo não está coordenada. Chegando-se a conclusão que o complexo 2^{ClO_4} é o complexo $[Cu(phen)_2](ClO_4)_2$. No entanto, esse resultado não está de acordo com a literatura a qual relata que os complexos bis-fenantrolina cobre(II) tendem a ser pentacoordenados. Sobre o complexo 2^{Cl} , a única informação que foi adquirida é que há duas moléculas de fenantrolina ligadas ao íon cobre(II). Não foi possível identificar vibrações referentes a ligação Cu-Cl na região far do infravermelho, e não há como concluir a partir do TGA se a água presente no sólido está coordenada ao íon cobre(II). É possível que o complexo 2^{Cl} seja tanto o complexo $[Cu(phen)_2]Cl_2$, como o complexo $[Cu(phen)_2Cl]Cl$ ou $[Cu(phen)_2(H_2O)]Cl_2$. Na literatura ele é descrito como sendo $[Cu(phen)_2Cl]Cl$.

Assim como no caso dos complexos 1^{ClO_4} e 2^{ClO_4} , espectros na região do visível e na região far do infravermelho demonstraram que os complexos 1^{SO_4} e 2^{SO_4} são o mesmo complexo. No entanto, o complexo sintetizado é um complexo mono-fenantrolina, como foi observado a partir do espectro de absorção na região do visível e também da região far do infravermelho, onde comparou-se o espectro do complexo 2^{SO_4} com a de um complexo bis-fenantrolina sintetizado a partir do procedimento de Melnic. O espectro na região mid do infravermelho

revelou que o íon sulfato está coordenado ao íon cobre(II) no complexo 1^{SO_4} . Além disso, há uma banda nesse espectro que pode ser referente a um modo libracional de moléculas de água coordenadas. A curva do TGA do complexo 1^{SO_4} também abre a possibilidade de haver moléculas de água coordenada. Não há como afirmar ao certo que complexo é esse, no entanto, é possível que seja o complexo $[Cu(phen)(SO_4)(H_2O)_2]_n$.

Os espectros na região do visível e da região far do infravermelho demonstraram que o complexo 1^{Cl} é um complexo mono-fenantrolina. No espectro da região far do infravermelho, há uma banda que possivelmente é referente a ligação Cu-Cl. A curva do TGA do complexo não demonstrou a perda de água, como foi observado nas curvas dos outros complexos. Sendo assim, caso esse complexo seja octaédrico, como é descrito na literatura, todos os cloretos ligados ao cobre estão em ponte. A outra possibilidade é que o complexo seja tetraédrico, $[Cu(phen)Cl_2]$. No entanto, há similaridades entre o espectro na região far do infravermelho do complexo 1^{Cl} e do complexo 1^{SO_4} . Sendo assim, caso o complexo 1^{SO_4} seja octaédrico, como é descrito na literatura, também é provável que o complexo 1^{Cl} seja octaédrico.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCORSI, G. et al. 1,10-Phenanthrolines: Versatile Building Blocks for Luminescent Molecules, Materials and Metal Complexes. **Chemical Society reviews**, v. 38, n. 6, p. 1690–700, 2009.
- ALLAN, J. R.; BAIRD, N. D.; KASSYK, A. L. Some First Row Transition Metal Complexes of Nicotinamide and Nicotinic Acid. **Journal of Thermal Analysis**, v. 16, p. 79–90, 1979.
- ALLAN, J. R.; BROWN, D. H.; LAPPIN, M. Transition Metal Halide Complexes of Hexamethylenetetramine. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 32, p. 2287–2292, 1970.
- ALLAN, J. R.; MCCLOY, B.; PATON, A. D. Thermal, structural and electrical studies of the chloro complexes of cobalt, nickel and copper with 1,10-phenanthroline. **Thermochimica Acta**, v. 214, n. 2, p. 219–225, 1993.
- ANDERSON, O. P. Crystal and Molecular Structure of Tris-(1,10)-phenanthroline)copper(II) Perchlorate. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 4, n. 12, p. 1237–1241, 1973.
- BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 17–18, p. 2096–2180, 2010.
- BURGESS, J. Far infra-red spectra of 3- and 4-alkylpyridine complexes of some transition metal cations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 24, n. 3, p. 277–283, 1968.
- CAMPOS-VALLETTE, M. M. et al. Infrared spectrum of the bis-(1,10 phenanthroline) Cu(I) and Cu(II) perchlorate complexes. **Vibrational Spectroscopy**, v. 12, n. 1, p. 37–44, 1996.
- CLARK, J. H.; WILLIAMS, S. The Far-Infrared Spectra of Metal-Halide Complexes of Pyridine and Related Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 350–357, 1965.
- CONRY, R. R. Copper: Inorganic & Coordination Chemistry. In: **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. [s.l: s.n.]. p. 1–19.
- COTTON, F. A. et al. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6th. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

DETONI, C. et al. Cyclohexane and toluene oxidation catalyzed by 1,10-phenanthroline Cu(II) complexes. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, n. 2, p. 281–286, 2009.

DIETZ, C.; SEIDEL, R. W.; OPPEL, I. M. Crystal structure of catena-(μ_2 -sulfato)-diaqua-(1,10-phenanthroline)-cobalt(II), $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_2\text{N}_2)\text{SO}_4$ at 106 K and refinement of crystal structure of catena-(μ_2 -sulfato)-diaqua-(1,10-phenanthroline)copper(II), $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_2\text{N}_2)\text{SO}_4$ at 106 K. **Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures**, v. 224, n. 3, p. 509–511, 2009.

FAYE, G. H. THE CORRELATION OF ABSORPTION SPECTRA AND STRUCTURE OF PSEUDO-OCTAHEDRAL AND TRIGONAL BIPYRAMIDAL COPPER(II)-1,10-PHENANTHROLINE COMPLEXES IN ACETONE SOLUTIONS. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 2165–2171, 1966.

FERRARO, J. R. **Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds**. 1st. ed. New York: Plenum Press, 1971.

FRANK, C. W.; ROGERS, L. B. Infrared Spectral Study of Metal-Pyridine, -Substituted Pyridine, and -Quinoline Complexes in the 667-150 cm^{-1} Region. **Inorganic Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 615–622, 1966.

FUJITA, J.; NAKAMOTO, K.; KOBAYASHI, M. Infrared spectra of metallic complexes. II. The absorption bands of coordinated water in Aquo complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 16, p. 3963–3965, 1956.

GARCÍA-RAMOS, J. C. et al. The π -back-bonding modulation and its impact in the electronic properties of Cu(II) antineoplastic compounds: an experimental and theoretical study. **Chemistry (A European Journal)**, v. 20, n. 42, p. 13730–13741, 2014.

GAZO, J. et al. Plasticity of the coordination sphere of copper(II) complexes, its manifestation and causes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 19, n. 3, p. 253–297, 1976.

GOLDSTEIN, M. et al. The infrared spectra and structure of complexes of copper(II) halides and heterocyclic bases. **Spectrochimica Acta**, v. 21, n. 1, p. 105–117, 1965.

GUGGENHEIM, S.; GROOS, A. F. K. VAN. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Thermal Analysis. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 5, p. 433–443, 2001.

HALCROW, M. A. Jahn-Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 4, p. 1784–1795, 2013.

HATHAWAY, B. J. Copper. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 35, n. C, p. 211–252, 1981.

HATHAWAY, B. J. A new look at the stereochemistry and electronic properties of complexes of the copper (II) ion. In: **Complex Chemistry**. [s.l: s.n.]. p. 55–118.

HATHAWAY, B. J.; BILLING, D. E. THE ELECTRONIC PROPERTIES AND STEREOCHEMISTRY MONO-NUCLEAR COMPLEXES OF THE COPPER(II) ION. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 5, n. 2, p. 143–207, 1970.

HE, H.-Y.; ZHU, L.-G. 3D supramolecular hydrogen bonding network: Crystal structure of $\{[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{SO}_4)(\text{H}_3\text{PCA})_2(8\text{H}_2\text{O})\}$. **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 317–320, 2003.

HU, F. et al. Synthesis, structure, and properties of two novel copper(II) complexes, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{phen})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 12, n. 12, p. 1189–1192, 2009.

IRVING, H.; MELLOR, D. H. The Stability of Metal Complexes of 1,10-Phenanthroline and its Analogues. Part I. 1,10-Phenanthroline and 2,2'-Bipyridyl. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 5222–5237, 1962.

JIAN, F.-F.; LIN, J.-H.; ZHANG, S.-S. Structure of Bischloro tris (1,10-phenanthroline) copper (II) Dichloromethane Solvate Nonahydrate: $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 19, p. 772–777, 2001.

KAABI, K. et al. Diaquabis(perchlorato)(1,10-phenanthroline)copper(II). **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 66, n. 9, p. m1145–m1146, 2010.

KORPI, H. et al. On in situ prepared Cu-phenanthroline complexes in aqueous alkaline solutions and their use in the catalytic oxidation of veratryl alcohol. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2007, n. 17, p. 2465–2471, 2007.

KUMAR, V. et al. Design of non-molecular coordination solids from aqueous solution : $[\text{CuIILnX}(\text{H}_2\text{O})]$, where $X=\text{SO}_4$, Cl or H_2O and $L=\text{pyrazole}$, imidazole or glutamic acid and $n=1$ or 4 . **Journal of Chemical Sciences**, v. 126, n. 5, p. 1433–1442, 2014.

LAVIE-CAMBOT, A. et al. Improving the photophysical properties of copper(I) bis(phenanthroline) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 23–24, p. 2572–2584, 2008.

- LOUIS, B. et al. Cu(II) bipyridine and phenantroline complexes: Tailor-made catalysts for the selective oxidation of tetralin. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 2, p. 218–225, 2009.
- LU, L.; ZHU, M.; YANG, P. Crystal structure and nuclease activity of mono (1,10-phenanthroline) copper complex. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 95, n. 1, p. 31–36, 2003.
- MA, B. et al. A dimer structure $\{[Cu(phen)_2Cl][OH]P_6H_2O\}_2$ constructed through C – H...Cl hydrogen bondings and π - π interactions. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 3, p. 93–95, 2000.
- MANOMENOVA, V. L. et al. Growth of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ single crystals and study of some of their properties. **Crystallography Reports**, v. 58, n. 3, p. 513–516, 2013.
- MARTINS, D. A. et al. Copper (II) Complexes : Synthesis , Albumin Interaction, and Anti-Trypanosoma cruzi Activity. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2016, p. 1–11, 2016.
- MCWHINNIE, W. R. Infra-Red Spectra of Some Sulphato (and Perchlorato) Complexes of Copper (II) --II. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 21–24, 1964.
- MELNIC, E. et al. Robust packing patterns and luminescence quenching in mononuclear $[Cu(II)(phen)_2]$ sulfates. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 51, p. 30087–30100, 2014.
- MURPHY, B.; HATHAWAY, B. The stereochemistry of the copper(II) ion in the solid-state - Some recent perspectives linking the Jahn-Teller effect, vibronic coupling, structure correlation analysis, structural pathways and comparative X-ray crystallography. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 243, n. 1–2, p. 237–262, 2003.
- MURPHY, B. P. Copper. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 124, n. 1–2, p. 63–105, 1993.
- MURPHY, G. et al. Crystal structures, electronic properties and structural pathways of two $[Cu(phen)_2(OH_2)][Y]_2$ complexes (phen = 1,10-phenanthroline, Y = $CF_3SO_3^-$ or ClO_4^-). **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 15, p. 2653–2660, 1997.
- MURPHY, G. et al. Comparative Crystallography. 5. Crystal Structures, Electronic Properties, and Structural Pathways of Five $[Cu(phen)_2Br][Y]$ Complexes, Y = $[Br] \cdot H_2O$, $[ClO_4]^-$, $[NO_3]^- \cdot H_2O$, $[PF_6]^-$, and $[BPh_4]^-$. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 240–248, 1998.

NAKAGAWA, I.; SHIMANOUCI, T. Infrared absorption spectra of aquo complexes and the nature of co-ordination bonds. **Spectrochimica Acta**, v. 20, n. 3, p. 429–439, 1964.

NAKAMOTO, K. et al. Infrared Spectra of Metallic Complexes. IV. Comparison of the Infrared Spectra of Unidentate and Bidentate Metallic Complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 79, n. 18, p. 4904–4908, 1957.

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

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

NANDI, P. N.; DESHPANDE, D. A.; KHER, V. G. Dehydration steps in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ crystals. **Proc. Indian Acad. Sci.**, v. 88, n. 2, p. 113–124, 1979.

O'BRIEN, P. Copper. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 58, p. 169–244, 1984.

O'SULLIVAN, C. et al. Crystal structures, electronic properties and structural pathways of thirty $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{X}][\text{Y}]$ complexes, where X = Cl-, Br- or I-. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 11, n. 11, p. 1835–1844, 1999.

ONAWUMI, O. O. et al. Synthesis, Characterization, and Crystal Structures of $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]\text{Br}$. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 78–83, 2010.

OZUTSUMI, K.; KAWASHIMA, T. Structure of copper(II)-bpy and -phen complexes: EXAFS and spectrophotometric studies on the structure of copper(II) complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline in aqueous solution. **Inorganica Chimica Acta**, v. 180, n. 2, p. 231–238, 1991.

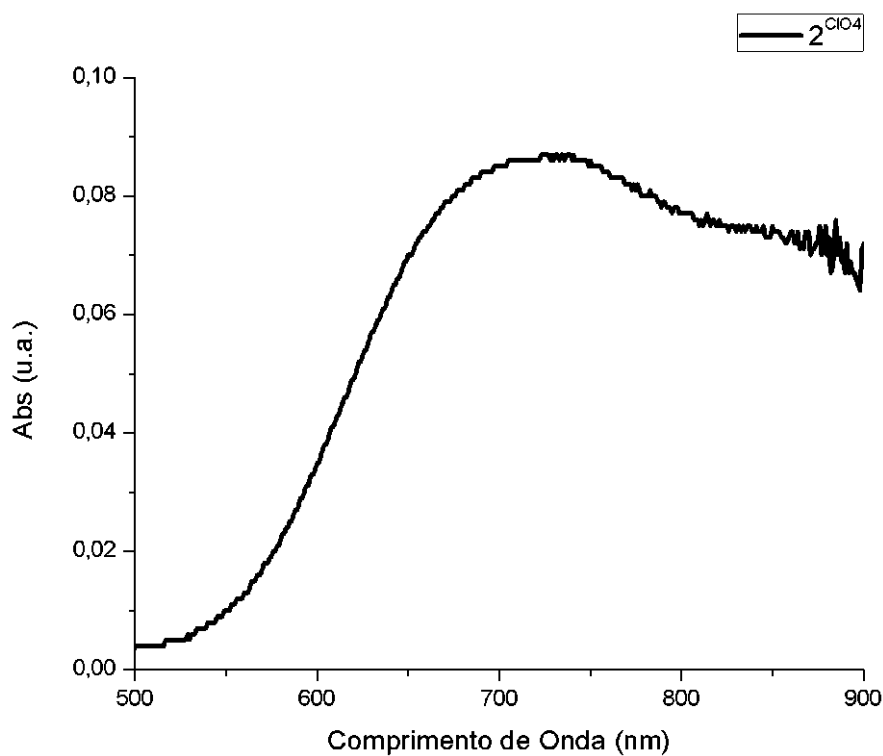
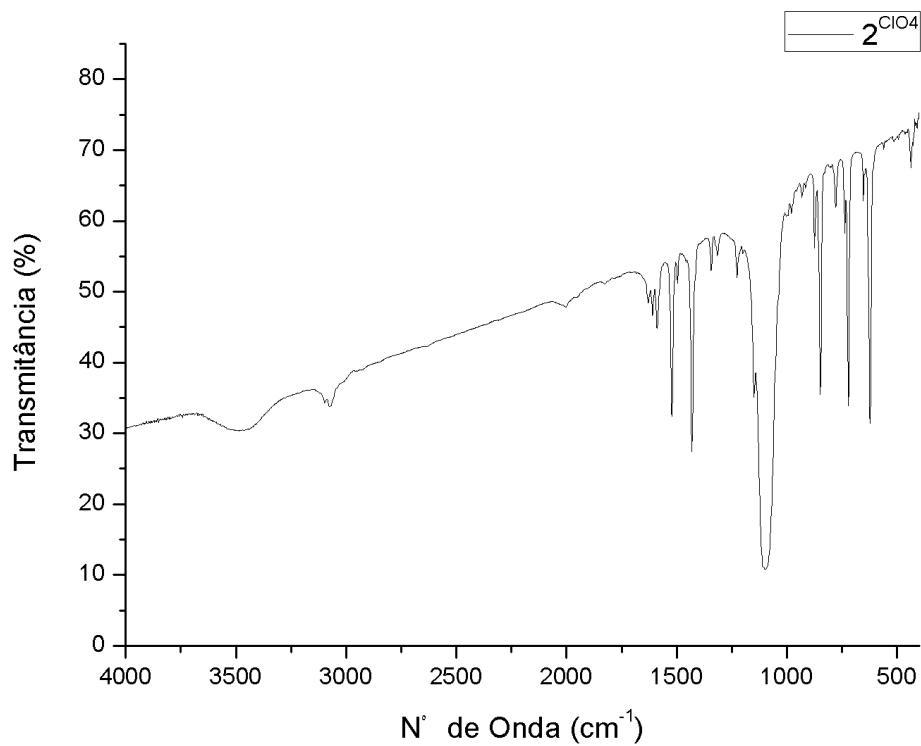
PALLENBERG, A. J.; KOENIG, K. S.; BARNHART, D. M. Synthesis and Characterization of Some Copper(I) Phenanthroline Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 2833–2840, 1995.

PIVETTA, T. et al. Synthesis, structural characterization, formation constants and in vitro cytotoxicity of phenanthroline and imidazolidine-2-thione copper(II) complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 105, n. 3, p. 329–338, 2011.

- PROCTER, I. M.; HATHAWAY, B. J.; NICHOLIS, P. The Electronic Properties and Stereochemistry of the Copper(II) Ion. Part I. Bis(ethylenediamine)copper(II) Complexes. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, p. 1678–1684, 1968.
- RADADI, N. S. AL; ASHQAR, S. M. A. AL; MOSTAFA, M. M. Synthesis and Characterization of Some New Binary and Ternary Cu II complexes. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic , and Nano-Metal Chemistry**, v. 41, n. 2, p. 203–210, 2011.
- RAY, N.; TYAGI, S.; HATHAWAY, B. The Preparation and Properties of [Cu(chelate)X₂] Complexes. Crystal Structure and Electronic Properties of [Bis(2-pyridyl)amine]dibromocopper(II). **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 10, n. 1, p. 143–146, 1982.
- ROSSIELLO, L. A. et al. Thermal decomposition of the tris-(o-phen) complexes of some first transition group elements. **Journal of Thermal Analysis**, v. 7, n. 1, p. 81–94, 1975.
- SAITO, Y. et al. Infrared studies of coordination compounds containing low-oxidation-state metals. I. Tris(2,2'-bipyridine) and tris(1,10-phenanthroline) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 11, n. 9, p. 2003–2011, 1972.
- SAMMES, P. G.; YAHIOGLU, G. 1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand. **Chemical Society reviews**, v. 23, n. 5, p. 327–334, 1994.
- SCALTRITO, D. V et al. MLCT excited states of cuprous bis-phenanthroline coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 208, n. 1, p. 243–266, 2000.
- SCHILT, A. A.; TAYLOR, R. C. Infra-red spectra of 1:10-phenanthroline metal complexes in the rock salt region below 2000 cm⁻¹. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 9, n. 1957, p. 211–221, 1959.
- SMITH, D. R. Copper 1996. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 172, n. 1, p. 457–573, 1998.
- SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies**. 3rd. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- THORNTON, D. A.; WATKINS, G. M. The Infrared Spectra (4000 - 50 cm⁻¹) of Complexes of 2,2'-Bipyridine, 1,10-Phenanthroline and their Perdeuterated Analogues with Metal (II) Perchlorates of the First Transition Series. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 299–315, 1992.

- TRIPURAMALLU, B. K.; MUKHERJEE, S.; DAS, S. K. Mechanistic aspects for the formation of copper dimer bridged by phosphonic acid and extending its dimensionality by organic and inorganic linkers: Synthesis, structural characterization, magnetic properties, and theoretical studies. **Crystal Growth and Design**, v. 12, n. 11, p. 5579–5597, 2012.
- WILDE, R. E.; SRINIVASAN, T. K. K. Far-infrared and Raman studies of mono complexes of 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 323–328, 1974.
- WILDE, R. E.; SRINIVASAN, T. K. K.; GHOSH, S. N. Mono complexes of 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline with transition metals. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 35, n. 3, p. 1017–1021, 1973.
- WONG, P. T. T.; BREWER, D. G. Nature of the Coordination Bond in Metal Complexes of Substituted Pyridine Derivatives. VI. Electronic Spectra of Some Complexes of Copper(II). **Canadian Journal of Chemistry**, v. 46, p. 139–148, 1968.
- XU, L. et al. A novel coordination polymer with double chains structure: hydrothermal syntheses, structures and magnetic properties of $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4]_n$ (phen = 1,10-phenanthroline). **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6, n. 6, p. 740–743, 2003.
- ZHANG, Q. et al. Synthesis, crystal structure and DNA binding studies of a binuclear copper (II) complex with phenanthroline. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 100, n. 8, p. 1344–1352, 2006.
- ZHOU, J. et al. Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of two supramolecular coordination complexes constructed by sulfonate groups. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 66, n. 5, p. 772–779, 2013.

7 ANEXOS

Figura 41: Espectro de absorção na região do visível do complexo 2^{ClO_4} sintetizado a partir de CuO.Figura 42: Espectro na região mid do infravermelho do complexo 2^{ClO_4} sintetizado a partir de CuO.

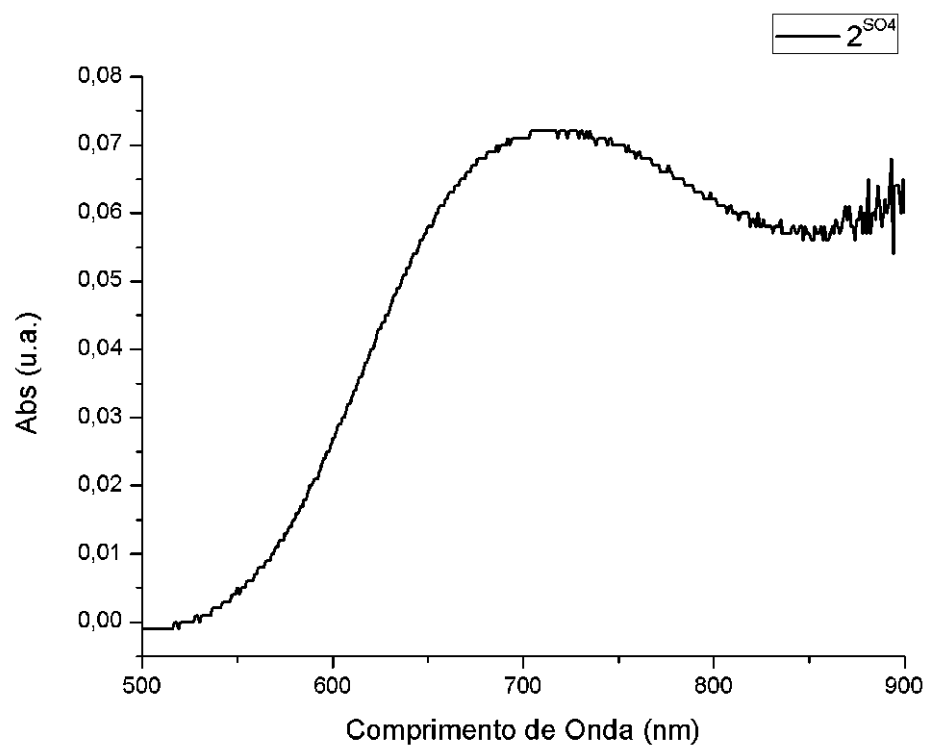


Figura 43: Espectro de absorção na região do visível do complexo sintetizado a partir do procedimento do Melnic.

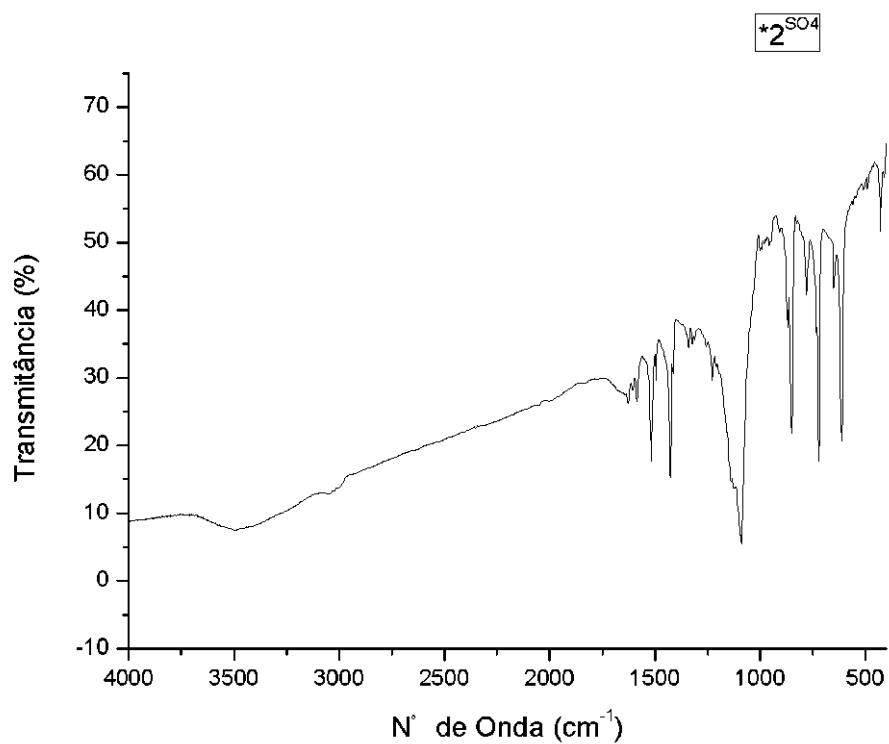


Figura 44: Espectro na região mid do infravermelho do complexo sintetizado a partir do procedimento do Melnic.

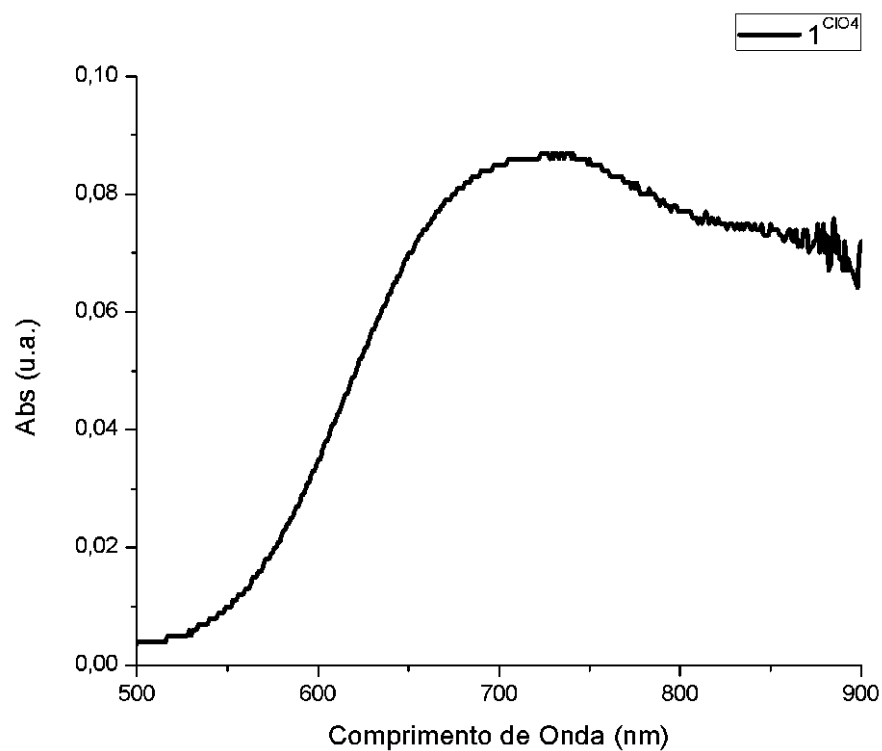


Figura 45: Espectro de absorção na região do visível do complexo 1^{ClO4} sintetizado a partir de CuO.

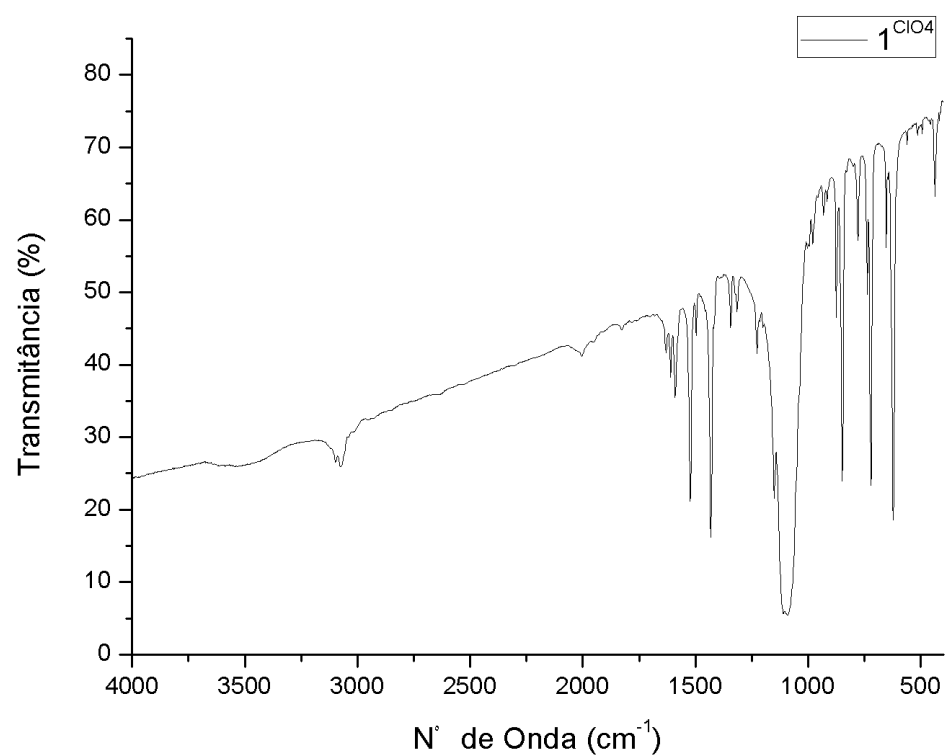


Figura 46: Espectro na região mid do infravermelho do complexo 1^{ClO4} sintetizado a partir de CuO.