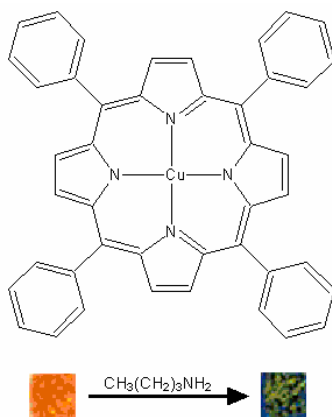


## PSEUDO-HALETOS COMPLEXOS DE COBRE(II) CONTENDO 4-AMINOPIRIDINA COMO LIGANTE. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.

Adriano dos Santos, Antônio Eduardo Mauro, Alexandre de Oliveira Legendre. – Química – Licenciatura em Química – Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara.

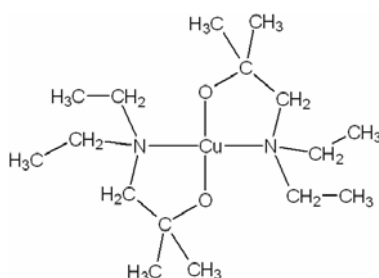
Sínteses e investigações de complexos de cobre(II) com pseudo-heletos e aminas bidentadas são importantes, pois dados novos, comparados com resultados já disponíveis, podem proporcionar bases teóricas para um melhor entendimento dos modos e particularidades de coordenação desses ligantes. Além disso, a investigação desses compostos pode proporcionar modelos para a interpretação de metalocentro de enzimas contendo cobre. Estes estão diretamente relacionados com o amplo campo da biocatálise e com a respiração das células, como por exemplo as ceruloplasminas.

Um fenômeno interessante associado a complexos metálicos, citando complexos de cobre(II) como exemplo, é o do vapocromismo, que consiste na variação da cor do complexo em função de sua exposição a determinados vapores. Neste caso, cite-se o complexo 5,10,15,20 - tetrafenilporfirinacobre(II), figura 1, cuja exposição ao vapor da n-butilamina muda sua coloração de alaranjado para verde. Essa característica interessante suscitou seu uso como um “visualizador” de odor [1].



**Figura 1.** Fenômeno vapocrômico exibido pelo composto 5,10,15,20-tetrafenilporfirinacobre(II).

Filmes finos metálicos podem ser gerados a partir de compostos de coordenação por decomposição fotoquímica ou térmica. Assim sendo, cite-se o composto  $[\text{Cu}(\text{DEATBO})_2]$  (DEATBO=1-dietilamino-terc-butóxido), figura 2, líquido à temperatura ambiente, cuja decomposição térmica resulta em cobre metálico[2].



**Figura 2.** Estrutura quadrado planar exibida pelo composto  $[\text{Cu}(\text{DEATBO})_2]$ .

Este trabalho reporta a síntese dos compostos  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(4\text{-Ap})_2]$  (**1**) e  $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\text{SCN})_2(4\text{-Ap})_2]_n$  (**2**) (4-Ap= 4-aminopiridina). Ambos foram preparados utilizando-se reagentes MERCK sem prévia purificação, na razão estequiométrica de 1:2:2, entre Cu(II), 4-Ap e o pseudohaleta, respectivamente. Ambas reações se processaram em erlenmeyer de 25 mL, em atmosfera aberta, sob agitação constante e adição lenta de cada reagente.

O composto  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(4\text{-Ap})_2]$  foi preparado da seguinte forma: a 86,1 mg de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.50 mmol) dissolvidos em 4 mL de metanol foram adicionados 96,1 mg de 4-aminopiridina

(1mmol) solubilizado em 5 mL de metanol, havendo a formação de uma solução verde escura. Em seguida, adicionou-se 65,7 mg de  $\text{NaN}_3$  (1,0 mmol) dissolvidos em 1 mL de água destilada. Após 1 h de agitação, o precipitado verde formado foi filtrado sob vácuo, lavado com metanol e seco em dessecador. A solução sobrenadante, de cor amarela, foi armazenada em geladeira, entretanto não houve formação de cristais. Rendimento: 93 % Análise Elementar: %obt (%calc): C 35,94 (35,77); H 4,01 (3,60); N 39,73 (41,71). Ponto de Fusão: 183°C.

Os dados do espectro IV para o composto  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(4\text{-Ap})_2]$  seguem na tabela 1.

**Tabela 1.** Atribuições das bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) no espectro IV do composto  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(4\text{-Ap})_2]$

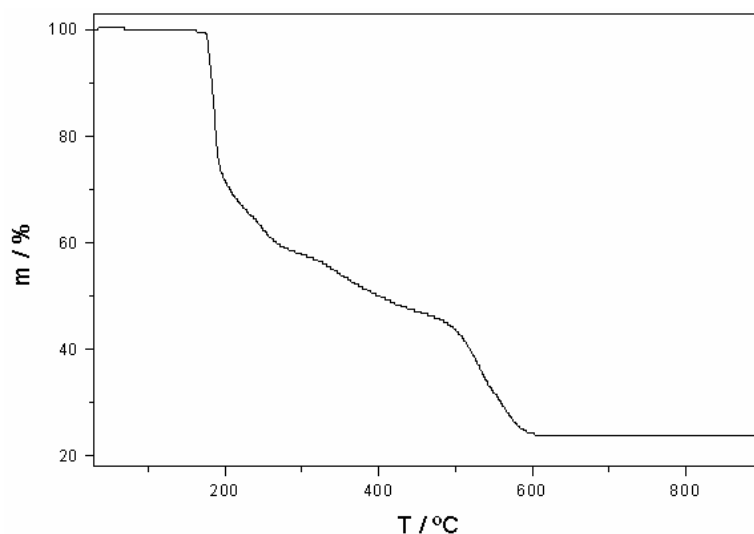
Frequência( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3446, 3348 (m)	$\nu_{\text{as}}\text{NH}$	1363 (f)	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$
3236 (f)	$\nu_{\text{s}}\text{NH}$	1290, 1211 (f)	$\nu\text{CN}_{\text{anel}}$
2067 (F)	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	1058, 1028 (f)	$\nu\text{CN}_{\text{amina}}$
1635 (F)	$\delta\text{NH}_2$	813 (f)	$\omega\text{CH}$
1525 (m)	$\nu\text{CC}$	518 (f)	$\delta\text{N}_3$

Intensidades: F = forte, m = média, f = fraca.

A banda referente ao estiramento assimétrico  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$  em 2067  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à coordenação terminal do grupo azido. O espectro do complexo também apresenta bandas em 3446  $\text{cm}^{-1}$  e 3348  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao modo  $\nu_{\text{as}}\text{NH}$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{NH}$  em 3236  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta\text{NH}_2$  em 1635,  $\nu\text{CC}$  em 1525  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{CN}_{\text{anel}}$  (aromático) em 1290 e 1211  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{CN}_{\text{amina}}$  (alifático) em 1058 e 1028 que evidenciam a presença da 4-aminopiridina coordenada.

A frequência em 1635  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao modo  $\delta\text{NH}_2$ , é característica do grupo  $\text{NH}_2$  não coordenado [3].

Os dados da análise termogravimétrica seguem abaixo, figura 3 e tabela 2.



**Figura 3.** Curva termogravimétrica (TG) para o composto  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(4\text{-Ap})_2]$

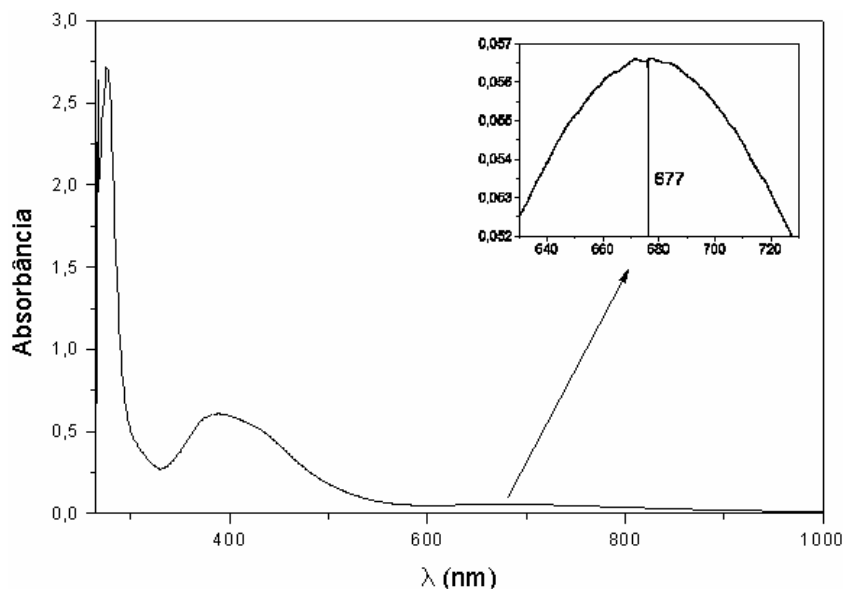
**Tabela 2.** Dados termoanalíticos para o composto  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(4\text{-Ap})_2]$

Etapa	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$\Delta m / \%$		Atribuição
		Enc.	Calc.	
1	174-198	-27.90	-28.02	- 4-Ap
2	198-483	-26.85	-26.53	- $\text{N}_3$ , - $\frac{1}{2}$ (4-Ap)
3	483-800	-21.35	-21.76	- $\text{N}_3$ , - $\frac{1}{2}$ (4-Ap), + $\frac{1}{2}$ $\text{O}_2$

O difratograma de raio-x para o composto revelou a presença de óxido de cobre(II) como resíduo final. Este fato foi comprovado pela comparação com a ficha padrão do óxido de cobre(II) [4]

Observando os dados da curva TG, pode-se atribuir a primeira perda de massa, na faixa de 174-198 °C , à eliminação de uma molécula de 4-Ap. Entre 198- 483°C, ocorre a perda de um grupo azido e de meia molécula de 4-Ap. A faixa entre 483°C e 800°C, refere-se á perda do outro grupo azido e de meia molécula de 4-Ap e incorporação de O<sub>2</sub> levando à formação de CuO.

O espectro eletrônico no ultravioleta-visível segue na figura 4 e a tabela 5 apresenta os valores de  $\epsilon$  calculados.



**Figura 4.** Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o composto  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(4\text{-Ap})_2]$ . A região entre 630 e 720 nm foi ampliada para melhor visualização.

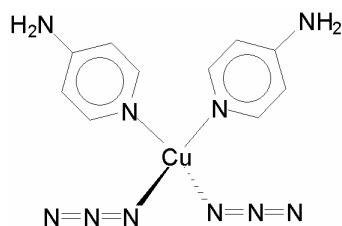
**Tabela 3.** Transições eletrônicas para o composto  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(4\text{-Ap})_2]$

$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ )
275	13.550
390	3.040
677	283

O espectro eletrônico do composto  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(4\text{-Ap})_2]$ , figura 4, foi obtido a partir de uma solução  $\sim 10^{-4}$  M em N,N- dimetilformamida. O espectro apresenta bandas de absorção características de transições internas da azida ( $L_\pi - L_{\pi^*}$ ), em 275 nm. As bandas referentes às transições d-d do metal aparecem próximas a 680 nm.

Considerando a banda na região do visível, figura 4, centrada em 677 nm, pode-se sugerir que a estrutura do composto seja tetraédrica[5].

Assim, com base no conjunto de dados obtidos para o composto  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(4\text{-Ap})_2]$ , pode-se propor a seguinte estrutura, ilustrada na figura 5.



**Figura 5.** Estrutura proposta para o composto  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(4\text{-Ap})_2]$

O composto  $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\text{SCN})_2(4\text{-Ap})_2]_n$  foi preparado da seguinte forma: a 86,1 mg de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol) dissolvidos em 6 mL de metanol foram adicionados 96,1 mg de 4-aminopiridina (1mmol) dissolvidos em 6 mL de metanol, havendo formação de uma solução verde-escura. Em seguida, adicionou-se 98,2 mg de KSCN (1,0 mmol) dissolvidos em 3 mL de água destilada. Após 1 h de agitação, o precipitado verde foi filtrado a vácuo, lavado com metanol e seco em dessecador. A solução sobrenadante esverdeada foi guardada em geladeira, mas não houve formação de cristais. Rendimento: 50 %. Análise Elementar: %obt. (%calc.): C 29,64 (28,69); H 2,61 (2,41); N 16,67 (16,73). Ponto de fusão: 157° C.

Os dados do espectro no infravermelho para o composto  $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\text{SCN})_2(4\text{-Ap})_2]_n$  seguem na tabela 4.

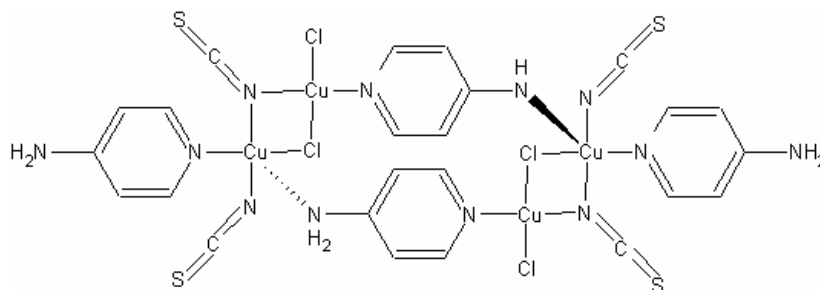
**Tabela 4.** Atribuições das bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) no espectro IV de  $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\text{SCN})_2(4\text{-Ap})_2]_n$

Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3463, 3348 (F)	$\nu_{\text{as}}\text{NH}$	1517 (F)	$\nu\text{CC}$
3215 (m)	$\nu_{\text{s}}\text{NH}$	1346 f, 1211 (F)	$\nu\text{CN}_{\text{anel}}$
2129 f, 2081 (MF)	$\nu_{\text{as}}\text{SCN}$	1024 (m)	$\nu\text{CN}_{\text{amina}}$
1629 MF, 1562 (m)	$\delta\text{NH}_2$	823 (m)	$\omega\text{CH}$

Intensidades: MF = muito forte, F= forte, m = médio.

Analisando a tabela 4, pode-se inferir que a banda em  $2129 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento  $\nu_{\text{as}}\text{SCN}$  coordenado em ponte pelo átomo de nitrogênio, enquanto a banda em  $2081 \text{ cm}^{-1}$  é característica de coordenação terminal. O espectro também apresenta bandas nas regiões de  $3463$  e  $3348 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem ao modo vibracional  $\nu_{\text{as}}\text{NH}$ ;  $3215 \text{ cm}^{-1}$  ao modo  $\nu_{\text{s}}\text{NH}$ ;  $1629$  e  $1562 \text{ cm}^{-1}$  ao  $\delta\text{NH}_2$ ;  $1517 \text{ cm}^{-1}$  ao  $\nu\text{CC}$ ,  $1346$  e  $1211 \text{ cm}^{-1}$  ao  $\nu\text{CN}_{\text{anel}}$ ,  $1024 \text{ cm}^{-1}$  ao  $\nu\text{CN}_{\text{amina}}$  e  $823 \text{ cm}^{-1}$  ao  $\omega\text{CH}$ , que evidenciam a coordenação da 4-aminopiridina ao centro metálico.

O conjunto de dados obtidos para o composto  $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\text{SCN})_2(4\text{-Ap})_2]_n$ , segue a estrutura mostrada na figura 6.



**Figura 6.** Estrutura proposta para o composto  $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\text{SCN})_2(4\text{-Ap})_2]_n$

### Referências Bibliográficas

- 1) N.A. Rakow, K.S. Suslick, *Nature* 406, 710 (2000)
- 2) M-Z Wang, Z-X. Meng, B-L. Liu Cai, C-L. Zhang, X-Y. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* 8, 368 (2005)
- 3) K. Nakamoto; “*Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, John Wiley & Sons, New York (1986).
- 4) Powder Diffraction of Committee on Powder Diffraction Standards International Center of Diffraction Data, Swarthmore, PA 19081 (1982)
- 5) A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier, (1984).

**Bolsa:** CNPq