

## Síntese de compostos de coordenação contendo cobre(II) com ligantes dicarboxilatos: estudo de suas propriedades vapocrômicas

## Synthesis of copper(II) complexes with ligands dicarboxilates: a study of their vapocromic properties

**Bruno Ribeiro Santos**  
[brunosantos.brs@hotmail.com](mailto:brunosantos.brs@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

**Alessandra Stevanato**  
[stevanato@utfpr.edu.br](mailto:stevanato@utfpr.edu.br) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

### RESUMO

Neste trabalho descreve-se a síntese e a caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho de compostos de coordenação de cobre(II), utilizando ligantes pirazólico e dicarboxilatos, bem como o teste de propriedades vapocrômicas desses compostos. A síntese foi realizada pelo método da saturação, utilizando como precursor cloreto de cobre(II), pirazol, ácido succínico e fumarato de sódio. O teste de sensibilidade vapocrômica foi realizado com os solventes: acetato de etila, ácido acético, ácido clorídrico, benzeno, etanol, hidróxido de amônio, etanol, pentano, tolueno e xileno por 30 minutos, a fim de confirmar a propriedade vapocrômica, seletividade e a eficiência dos mesmos frente aos vapores dos solventes testados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Complexo de cobre(II). Sensores vapocrômicos. Amônia.

### ABSTRACT

This paper describe the research and study by infrared spectroscopy of complexes of copper(II) using ligands pirazole and dicarboxilates, as well as a test of their vapocromic activity. The sintesys was made by the saturation methodology with the precursors of pirazole, succinate acid and sodium fumarate. The sensibility test was performed with the solvents ethyl acetate, acetic acid, hydrochloric acid, benzene, ethanol, ammonium hydroxide, ethanol, pentane, toluene and xylene by 30 min, aiming to confirm the vapocromic activity and efficiency for the vapors tested.

**KEYWORDS:** Copper(II) complexes. Vapocromic sensors. Ammonia.

**Recebido:** 31 ago. 2018.

**Aprovado:** 04 out. 2018.

#### Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

Atualmente, os compostos de coordenação, também conhecidos como complexos, são considerados um dos mais proeminentes ramos de estudo da química medicinal, catalisadores, supramoléculas, entre outros. Um composto de coordenação é constituído por um átomo ou íon central ligados a moléculas neutras ou íons, cujo número de oxidação excede o do átomo ou íon central (FARIAS, 2009).

Há um grande interesse atualmente na obtenção de polímeros de coordenação capazes de formarem sistemas supramoleculares, sendo estes constituídos de entidades organizadas resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas. Este interesse vem sendo pesquisado intensamente nos últimos anos, com especial interesse na elaboração de dispositivos moleculares tais como sensores e biossensores (CORREA, 2007; LEGENDRE, 2007).

Neste contexto, podemos citar a obtenção de estruturas supramoleculares, a partir de complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  contendo pseudohaletos que funcionam como *building blocks*. Isto decorre não somente dos vários modos de coordenação destes ligantes, que podem se coordenar em ponte ou de forma terminal, como pelas possibilidades de eles interagirem a partir de ligações de hidrogênio com outros átomos da molécula (TAKAHASHI, 2007).

A associação de duas ou mais espécies químicas, unidas por interações intermoleculares não covalentes (forças de Van der Waals, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio) e/ou por ligações metal-ligante em compostos de coordenação resultam em sistemas altamente organizados e de elevada complexidade, esses compostos são denominados de supramoleculares (NETTO, 2008).

A importância das supramoléculas pode ser observada na criação de materiais vapocrômico. Estes são compostos que apresentam uma mudança de cor acentuada e reversível, na região do visível, após sua interação com substâncias voláteis, como por exemplo, compostos orgânicos voláteis (COVs). Estes materiais estão chamando a atenção de grande parte da comunidade científica pela possibilidade de empregá-los como sensores químicos (GROVE, 2004).

Assim sendo, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar espécies supramoleculares de cobre(II) contendo o ligante nitrogenado como o pirazol e ligantes dicarboxilatos como fumarato e succinato através do método de saturação, bem como caracterizar as espécies utilizando a espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Também foi realizada a investigação de testes vapocrômicos com os materiais obtidos para verificar seus potenciais como sensores químicos na detecção de compostos orgânicos voláteis.

## PARTE EXPERIMENTAL

### PREPARAÇÃO DO $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{HPz})_2]$ (C1)

Em um erlenmeyer de 25 mL, uma massa de 0,5035 g (2,95 mmol) de cloreto de cobre(II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), foi suspensa em 2 mL de água destilada e a esta

solução foram adicionadas gotas de uma solução contendo 0,9445 g (5,90 mmol) de fumarato de sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ) em 20 mL de água destilada e gotas de uma solução contendo 0,3982 g (5,85 mmol) de pirazol ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ) em 2 mL de acetato de etila ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ). A reação de complexação foi submetida à agitação magnética por duas horas originando uma solução azul claro e o composto foi isolado a partir de uma filtração em placa sinterizada e sucessivas lavagens com água destilada. Decorrido 24 horas o complexo foi acondicionado em vidro relógio e guardado em um dessecador, após sua total secagem o complexo foi armazenado em ampolas de vidro.

### PREPARAÇÃO DO $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{HPz})_2]$ (C2)

Em um erlenmeyer de 25 mL, foram adicionados 0,5298 g (3,10 mmol) de cloreto de cobre(II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e 4 mL de álcool etílico ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), mantendo essa solução sob agitação magnética, adicionou-se uma solução contendo 0,6955 g (5,89 mmol) de ácido succínico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ) em 8 mL de álcool etílico e após a adição desta, foram adicionados 0,4034 g (5,93 mmol) de pirazol ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ) em 5 mL de álcool etílico. A reação de complexação foi submetida à agitação magnética por duas horas originando uma solução verde. O composto foi isolado por filtração em placa sinterizada e em seguida foram feitas sucessivas lavagens com álcool etílico gelado. Decorrido 24 horas o complexo foi acondicionado em vidro relógio e guardado em um dessecador, após sua total secagem o complexo foi armazenado em ampolas de vidro.

### ESTUDO DO COMPORTAMENTO VAPOCRÔMICO

Para se estudar o comportamento vapocrômico dos complexos sintetizados foi montado um sistema, como ilustrado na Figura 1, em que foi utilizado um pesa-filtro, foram adicionados separadamente 20 mL dos seguintes solventes: acetato de etila, ácido acético, ácido clorídrico, benzeno, etanol, hidróxido de amônio, etanol, pentano, tolueno e xileno, mantendo o mesmo fechado durante 30 minutos, a fim de saturar o ambiente com vapores do solvente testado. Após este período, foram introduzidas ao sistema as amostras dos complexos (C1) e (C2), que foram depositados sobre um vidro de relógio (suporte para amostra) e dispostos sobre o suporte. O sistema foi novamente tampado e as amostras foram expostas por 30 minutos.

Figura 1 – Aparato utilizado para realização dos testes vapocrômicos



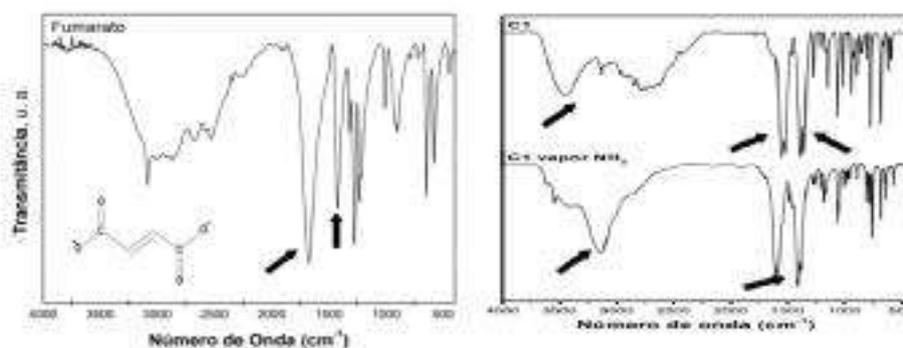
Fonte: Própria

## RESULTADOS

### ESTUDO DO COMPLEXO DE FUMARATO (C1)

Os espectros referentes ao fumarato e seu complexo estão representados na Figura 2.

Figura 2 – Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante fumarato e do complexo Cu-HPz-Fum em KBr.



Fonte: Próprio autor.

Os modos vibracionais  $\nu_{\text{NH}}$ , respiração do anel e  $\nu_{\text{CH}}$  fornecem informações relevantes a respeito do modo de coordenação dos pirazóis. Nos espectros no IV do ligante livre, o modo  $\nu_{\text{NH}}$  caracteriza-se por uma absorção larga e intensa na região de  $3500\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  devido à existência de ligações de hidrogênio intermoleculares. Esta associação supramolecular é destruída quando os pirazóis coordenam-se de modo monodentado pelo envolvimento do par de elétrons do nitrogênio piridínico na formação da ligação coordenada. Dessa forma, no espectro no IV do composto  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{HPz})_2]$ , nota-se que as bandas  $\nu_{\text{NH}}$  tornam-se muito mais finas ( $3320\text{-}3270\text{ cm}^{-1}$ ) comparativamente ao observado para o ligante livre. Simultaneamente, observa-se um deslocamento da banda  $\phi$  (respiração do anel) de  $1596\text{-}1533\text{ cm}^{-1}$  (pirazol livre) para  $1574\text{-}1516\text{ cm}^{-1}$ . Quando os pirazóis se desprotonam e assumem o modo de coordenação exobidentado, esta banda desloca-se para  $1520\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ , juntamente com o desaparecimento da banda  $\nu_{\text{NH}}$ . A presença do pirazol monodentado no composto C1 é sugerida pelo aparecimento de três bandas  $\nu_{\text{CH}}$  em  $810, 777$  e  $688\text{ cm}^{-1}$ .

A coordenação do grupo fumarato também caracteriza-se pela presença dos modos vibracionais estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{asCOO}^-}$ ) em  $1549\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico ( $\nu_{\text{sCOO}^-}$ ) em  $1387\text{ cm}^{-1}$  nos espectros no IV. Já para o composto C1 exposto ao vapor de  $\text{NH}_3$  apresenta os modos vibracionais estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{asCOO}^-}$ ) em  $1596\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico ( $\nu_{\text{sCOO}^-}$ ) em  $1382\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 3 ilustra o vapocromismo do complexo de cobre quando exposto a vapores de amônia.

Figura 3 – Efeito do vapocromismo presente no composto de Cu-HPz-Fum quando exposto a vapores de amônia.



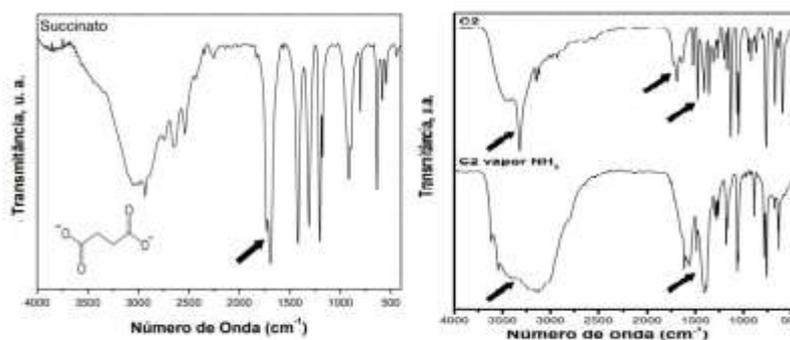
Fonte: Próprio autor.

### ESTUDO DO COMPLEXO DE SUCCINATO (C2)

Na região de  $1675-1290\text{ cm}^{-1}$  (ligante livre) atribuídas aos modos vibracionais do anel aromático observa-se um deslocamento dessas para regiões de frequências menores ( $1628-1207\text{ cm}^{-1}$ ) após a complexação o que indica que houve a coordenação do ligante nitrogenado ao centro metálico pelo átomo de nitrogênio do anel.

Observando os espectros do composto C2 e do composto exposto a vapores de  $\text{NH}_3$ , notou-se um alargamento da banda na região de  $3590$  a  $2960\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a coordenação da amônia ao centro metálico. Os espectros do fumarato e seu complexo são representados na Figura 4.

Figura 4 – Espectros de absorção no IV do ligante Succinato e do complexo Cu-HPz-Suc em KBr.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 5 ilustra o comportamento do complexo quando exposto a vapores de amônia.

Figura 5 – Efeito do vapocromismo do composto de Cu-HPz-Fum exposto a vapores de amônia.



Fonte: Próprio autor.

## CONCLUSÃO

Todos os compostos foram expostos a diversos solventes orgânicos para verificar possíveis propriedades vapocrômicas dos complexos de cobre(II). Uma vez verificadas as mudanças de cores dos complexos precursores, utilizou-se uma massa da amostra para que o produto pudesse ser caracterizado adequadamente. O surgimento de uma banda aguda e intensa em torno de  $3350\text{ cm}^{-1}$  confirmou a coordenação da amônia ao centro. Mostrando que os complexos sintetizados podem ser utilizados como sensores químicos vapocrômicos quando expostos a vapores de amônia. O tempo de resposta dos sensores quando expostos à atmosfera de teste é imediato, confirmando a sua eficiência.

Constatou-se também a irreversibilidade do processo: quando o sólido é removido da atmosfera de teste, não há liberação das moléculas de amônia. A comparação entre os espectros dos precursores C1 e C2 e do composto contendo amônia evidenciam a coordenação da molécula de  $\text{NH}_3$  ao centro metálico

## REFERÊNCIAS

BENITE, A. M. C., MACHADO, S. P., BARREIRO, E. J. Considerações sobre a química inorgânica medicinal. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 4, n. 2, p. 131-142, 2007.

BERALDO, H. Semicarbazonas e tiosemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 461-471, 2004.

CORRÊA, J. R. A. **Polímeros de coordenação de cobre (II) contendo ligantes nitrogenados lineares. Caracterização estrutural e propriedades vapocrômicas.** 2007. 119 f. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

GROVE, L. J.; RENNEKAMP, J. M.; JUDE, H.; CONNICK, W. B. A new class of platinum(II) vapochromic salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 1594-1595, 2004. FARIAS, R. F. de. Química de Coordenação: fundamentos e atualidades. Campinas: Editora Átomo, 2. ed., 2009.

NETTO, A. V. de G., FREM, R. C. G. e MAURO, A. E. A química supramolecular de complexos pirazólicos. **Química Nova**. Araraquara, v. 31, n. 5, p. 1208-1217, 2008.

TAKAHASHI, P. M. **Síntese e caracterização de espécies supramoleculares de níquel (II) contendo pirazóis e pseudo-haletos com possíveis aplicações magnéticas.** 2007. 100 f. Dissertação de Doutorado – Faculdade de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007. SILVA, P. P., GUERRA, W. Paládio. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 1, p. 65-66, 2011.



### AGRADECIMENTOS

Deixo meus sinceros agradecimentos a minha orientadora Alessandra Stevanato e a instituição UTFPR-Londrina por garantir a viabilidade do desenvolvimento deste projeto.