

Ana Rosa Aires Neto da Silva

**Caracterização de Complexos de Carboxilatos de Cobre (II) com  
Ligandos Derivados de Pirazola**



Departamento de Química  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto  
Abril / 1999

Ana Rosa Aires Neto da Silva

**Caracterização de Complexos de Carboxilatos de Cobre(II) com  
Ligandos Derivados de Pirazola**



*Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto para a  
obtenção do grau de Mestre em Química*

Departamento de Química  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto  
Abril / 1999

## **Agradecimentos**

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter aceite como aluna de Mestrado.

À Doutora Maria Clara Basto, minha orientadora, a proposta do tema de dissertação, e o apoio e incentivo prestados ao longo da sua elaboração.

## Resumo

Neste trabalho sintetizaram-se complexos de carboxilatos de cobre(II) com os derivados de pirazola 1-(2-carbamoiletil)pirazola (CPz), 1-(2-carbamoiletil)-3-metilpirazola (CMPz) e 1-(2-carbamoiletil)-3,5-dimetilpirazola (CDMPz). Por caracterização magnética e espectroscópica dos compostos, estudou-se o efeito provocado pela introdução de substituintes no anel pirazólico do ligando orgânico e o efeito da natureza do carboxilato no tipo e estrutura dos complexos e na grandeza das interações magnéticas entre centros metálicos.

Obtiveram-se os complexos  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  ( $\text{R} = \text{CHCl}_2$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CHCl}$  e  $\text{L} = \text{CPz}$ ;  $\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ) e  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CHCl}$  e  $\text{L} = \text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$  e  $\text{L} = \text{CMPz}$ ). Os complexos  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$  têm propriedades diferentes de todos os outros, apresentando interações de muito fraca intensidade entre centros metálicos e espectros de RPE característicos de estado tripleto com  $D < h\nu$ , enquanto que os outros complexos exibem interações antiferromagnéticas significativas entre centros metálicos e espectros de RPE com  $D > h\nu$ . Para estes últimos complexos, os valores de  $D$  e os valores de  $-2J$  são da mesma ordem de grandeza dos de complexos de carboxilatos de cobre(II) diméricos com estruturas do tipo da do acetato de cobre(II) monoidratado.

Para os complexos  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$  apenas se pode formular a hipótese de serem constituídos por unidades diméricas com pontes monoatômicas de dicloroacetato. Os complexos  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  têm estruturas semelhantes à do acetato de cobre(II) monoidratado e os complexos  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$  poderão ser constituídos por unidades diméricas do tipo das existentes no acetato de cobre(II) monoidratado mas ligadas entre si por pontes de ligando orgânico.

Verificou-se que a introdução de substituintes alquila no anel pirazólico do ligando orgânico não altera o tipo de compostos formados, mas o tipo de compostos depende da natureza do carboxilato, com a exceção dos complexos cujo carboxilato é cloropropanoato.

## Abstract

Copper(II) carboxylate complexes with the pyrazole-based ligands 1-(2-carbamylethyl)pyrazole (CPz), 1-(2-carbamylethyl)-3-methylpyrazole (CMPz) and 1-(2-carbamylethyl)-3,5-dimethylpyrazole (CDMPz) have been prepared. In order to study the effects arising from the introduction of alkyl substituents on the pyrazole ring of the organic ligand and from the nature of the carboxylate on the structure of the complexes and on the magnitude of the magnetic interactions between the metallic centres, the magnetic and spectroscopic characterization of the complexes have been made.

The  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  complexes ( $\text{R} = \text{CHCl}_2$  and  $\text{L} = \text{CPz}$  or  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CHCl}$  and  $\text{L} = \text{CPz}$ ;  $\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$  and  $\text{L} = \text{CPz}$  or  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$  and  $\text{L} = \text{CPz}$  or  $\text{CDMPz}$ ) and  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0.5}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$  and  $\text{L} = \text{CPz}$  or  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  and  $\text{L} = \text{CPz}$  or  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CHCl}$  and  $\text{L} = \text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$  and  $\text{L} = \text{CMPz}$ ) have been successfully synthesized. The  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$  complexes show very weak interactions between metallic centres and EPR spectra typical of triplet states with  $D < h\nu$ , while significant antiferromagnetic interactions between metallic centres and EPR spectra with  $D > h\nu$  are observed for the other compounds. The  $D$  and  $-2J$  values for the later compounds are of the same magnitude of those of dimeric copper(II) carboxylate complexes with the copper(II) acetate monohydrate cage structure.

The structures of the  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$  complexes may be dimeric with dichloroacetate monoatomic bridges. The  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  complexes have structures similar to the copper(II) acetate monohydrate cage structure and the  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0.5}$  complexes may have polymeric structures where the organic ligand bridges dimeric caged structure units.

The introduction of alkyl substituents at the pyrazole ring does not change the compounds type, but the type of compounds depends on the nature of the carboxylate, except for chloropropionates.

## Résumé

Dans ce travail les complexes de carboxylate de cuivre(II) ont été préparés avec les dérivés de pirazole 1-(2-carbamoyléthyl)pirazole (CPz), 1-(2-carbamoyléthyl)-3-méthylpirazole (CMPz) et 1-(2-carbamoyléthyl)-3,5-diméthylpirazole (CDMPz). Par caractérisation magnétique et spectroscopique des composés, ont été étudiés l'effet provoqué par l'introduction des substituants dans le cycle pirazole du ligand organique et l'effet de la nature du carboxylate dans le type et structure des complexes et dans la grandeur des interactions magnétiques entre les centres métalliques.

Les complexes  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  ( $\text{R} = \text{CHCl}_2$  et  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CHCl}$  et  $\text{L} = \text{CPz}$ ;  $\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$  et  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ) et  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$  et  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CHCl}$  et  $\text{L} = \text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{L} = \text{CMPz}$ ) ont été obtenus. Les complexes  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  ont des propriétés différentes de tous les autres, présentant des interactions de très faible intensité entre les centres métalliques et présentant aussi des spectres de RPE caractéristiques de l'état triplet avec  $D < h\nu$ , pendant que les autres complexes possèdent des interactions antiferromagnétiques significatives entre centres métalliques et des spectres de RPE avec  $D > h\nu$ . Pour ces derniers complexes, les valeurs de  $D$  et de  $-2J$  sont de la même ordre de grandeur que les complexes de carboxylates de cuivre(II) dimères avec des structures du type de l'acétate de cuivre(II) monohydraté.

Pour les complexes  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$  on peut seulement formuler la hypothèse d'être constitués par des unités dimériques avec des ponts monoatomiques de dichloracétate. Les complexes  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  ont des structures similaires à l'acétate de cuivre(II) monohydraté et les complexes  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$  peuvent être constitués par des unités dimériques du même type que celles de l'acétate de cuivre(II) monohydraté mais avec des pontages de ligand organique entre les unités dimériques.

L'introduction des substituants alkyle, dans le cycle pirazole du ligand organique, ne change pas le type de composés formés, mais le type de composés dépend de la nature du carboxylate, exception fait aux complexes chloropropanoate.

# ÍNDICE

<b>1. Introdução</b>	8
1.1. Algumas considerações sobre pirazola e derivados	9
1.2. Complexos de carboxilatos de cobre(II)	12
1.3. Propriedades magnéticas de complexos de carboxilatos de cobre(II)	21
1.4. Propriedades espectroscópicas de complexos diméricos de cobre(II)	32
1.4.1. Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica	32
1.4.2. Espectroscopia electrónica	39
1.4.3. Espectroscopia vibracional	42
<b>2. Parte Experimental</b>	46
2.1. Reagentes e solventes utilizados	47
2.2. Sínteses e análises	48
2.2.1. Síntese de ligandos orgânicos	48
2.2.2. Síntese de alguns sais de cobre(II)	50
2.2.3. Síntese dos complexos	53
2.3. Determinações físico-químicas	57
2.3.1. Espectroscopia	57
2.3.2. Determinação das susceptibilidades magnéticas	57
2.3.3. Condutimetria	58
<b>3. Resultados</b>	59
3.1. Síntese dos complexos	60
3.2. Susceptibilidades magnéticas molares em função da temperatura	61
3.3. Ressonância paramagnética electrónica	70
3.4. Espectroscopia electrónica	74
3.5. Espectroscopia vibracional	77
3.6. Condutimetria	86
<b>4. Discussão dos Resultados</b>	88
<b>5. Conclusões</b>	94
<b>6. Bibliografia</b>	97
<b>Apêndice</b>	101

## Abreviaturas usadas

Pz	pirazola
3,5Me <sub>2</sub> Pz	3,5-dimetilpirazola
3(5)MPz	3(5)-metilpirazola
NMPz	N-metilpirazola
1-(CONH <sub>2</sub> )3,5Me <sub>2</sub> Pz	1-carbamoil-3,5-dimetilpirazola
1-(CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> )3,5Me <sub>2</sub> Pz	1-carbamoilmetil-3,5-dimetilpirazola
CPz	1-(2-carbamoiletil)pirazola
CMPz	1-(2-carbamoiletil)-3(5)-metilpirazola
CDMPz	1-(2-carbamoiletil)-3,5-dimetilpirazola
Im	imidazola
NMIm	N-metilimidazola
2MIm	2-metilimidazola
1,2DMIm	1,2-dimetilimidazola
CIm	1-(2-carbamoiletil)imidazola
C4MIm	1-(2-carbamoiletil)-4-metilimidazola
CMIm	1-(2-carbamoiletil)-2-metilimidazola
CEIm	1-(2-carbamoiletil)-2-etilimidazola
for	formato
ac	acetato
Clac	cloroacetato
Cl <sub>2</sub> ac	dicloroacetato
Cl <sub>3</sub> ac	tricloroacetato
pr	propanoato
2-Clpr	2-cloropropanoato
3-Clpr	3-cloropropanoato
2,2-Cl <sub>2</sub> pr	2,2-dicloropropanoato
but	butanoato
benz	benzoato
py	piridina
2-Clpy	2-Clpiridina

pyz

an

3-tol = *m*-tol

4-tol = *p*-tol

quin

diox

pirazina

anilina

3-toluidina = *m*-toluidina

4-toluidina = *p*-toluidina

quinolina

dioxano

# **1. Introdução**

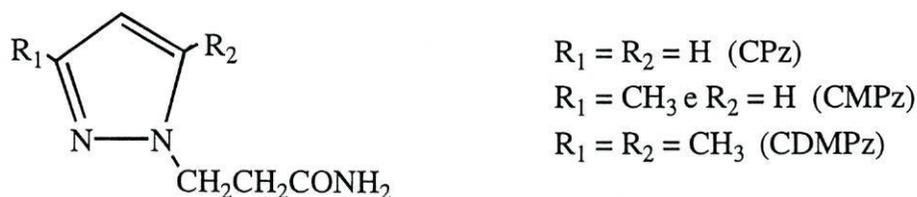
Neste capítulo, além de se fazer uma breve referência a derivados de pirazola, descrevem-se alguns resultados de estudos efectuados sobre complexos de cobre(II) com carboxilatos, que são relevantes para o trabalho realizado. Dá-se ênfase à caracterização espectroscópica e magnética de complexos polinucleares com carboxilatos.

## 1.1. Algumas considerações sobre pirazolas e derivados

A pirazola faz parte do grupo das azolas, compostos heterocíclicos que contêm átomos de azoto dados no anel e que se podem encontrar em algumas moléculas biológicas importantes.<sup>1</sup> Quando a pirazola coordena a centros metálicos de moléculas biologicamente activas, pode alterar a sua reactividade como, por exemplo, no caso da enzima ADH (desidrogenase do álcool).<sup>2</sup> O interesse pelo estudo da química de coordenação de pirazolas foi estimulado pelas suas aplicações na agricultura e em medicina.<sup>3,4</sup>

Amidas de ácidos heterocíclicos e seus derivados são também conhecidos como tendo actividade biológica, como por exemplo a N,N-dietilnicotinamida (coramina), que tem uma poderosa acção sobre o sistema nervoso central. A química de coordenação destes compostos a centros metálicos tem muita relevância para a química das proteínas, uma vez que estas contêm muitos grupos amida na sua estrutura.<sup>5</sup>

O anel da pirazola, devido à presença de um dos átomos de azoto, N(2), tem carácter básico podendo, assim, coordenar a catiões metálicos. No caso dos ligandos usados neste trabalho, 1-(2-carbamoiletil)pirazola (CPz), 1-(2-carbamoiletil)-3-metilpirazola (CMPz) e 1-(2-carbamoiletil)-3,5-dimetilpirazola (CDMPz) (Fig. 1.1), a coordenação pode efectuar-se através do átomo de azoto (2) do anel, comportando-se como ligandos monodentados, assim como pelo átomo de oxigénio do grupo amida, do substituinte no anel, podendo



**Fig. 1.1.** Fórmula de estrutura dos ligandos 1-(2-carbamoiletil)pirazola (CPz), 1-(2-carbamoiletil)-3-metilpirazola (CMPz) e 1-(2-carbamoiletil)-3,5-dimetilpirazola (CDMPz)

eventualmente funcionar como ligandos bidentados. São conhecidos ligandos orgânicos com pirazolas, e seus derivados, com um substituinte amida no anel pirazólico do tipo dos utilizados neste trabalho, como por exemplo: 1-carbamoil-3,5-dimetil-pirazola (1-(CONH<sub>2</sub>)<sub>3,5</sub>Me<sub>2</sub>Pz), 1-carbamoilmetil-3,5-dimetilpirazola (1-(CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)<sub>3,5</sub>Me<sub>2</sub>Pz) e 3(5)carboxamida-5(3)-metilpirazola.<sup>5,6,7</sup> A introdução de um substituinte contendo o grupo amida proporciona posições adicionais de coordenação que devem ser tidas em conta. Por exemplo, os ligandos mais simples 1-(CONH<sub>2</sub>)<sub>3,5</sub>Me<sub>2</sub>Pz e 1-(CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)<sub>3,5</sub>Me<sub>2</sub>Pz actuam como ligandos polidentados, relativamente a cobre(II), mais concretamente como quelatos, em complexos do tipo CuX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, em que L é o ligando orgânico e X = Cl<sup>-</sup>.<sup>5,6</sup>

Como a pirazola é um isómero da imidazola e a química de coordenação desta se encontra mais desenvolvida, por ser parte constituinte de muitas proteínas importantes, a comparação entre a química das duas e seus derivados pode ser relevante.<sup>8</sup>

Apesar do pK<sub>a</sub> (base) para o ligando não ser necessariamente proporcional ao seu poder de coordenação ao ião metálico,<sup>9</sup> indicam-se, na tabela abaixo,<sup>10,11</sup> os valores para ligandos relacionados com pirazola relevantes para este trabalho. Comparando os valores do pK<sub>a</sub> da N-metilpirazola (NMPz) e N-metilimidazola (NMIIm) relativamente ao da pirazola (Pz) e ao da imidazola (Im), respectivamente, verifica-se um aumento de basicidade por introdução do substituinte metilo na posição 1 do anel da imidazola, mas no caso da pirazola verifica-se o efeito contrário. Por semelhança com o que acontece com o ligando 1-(carbamoiletil)imidazola (CIIm) relativamente à imidazola, prevê-se que o substituinte no anel da pirazola, no composto 1-(carbamoiletil)pirazola (CPz), reduza ligeiramente a basicidade do átomo de azoto(2) relativamente à do da pirazola. O mesmo deve acontecer para o caso dos compostos CMPz e CDMPz relativamente à 3(5)-metilpirazola (3(5)MPz) e 3,5-dimetilpirazola (3,5Me<sub>2</sub>Pz), respectivamente. Para os compostos CDMPz, CMPz e CPz, prevê-se que o primeiro seja mais básico do que o segundo e este mais básico do que o terceiro, uma vez que o pK<sub>a</sub> da 3,5Me<sub>2</sub>Pz é maior do que o pK<sub>a</sub> da 3(5)metilpirazola e este maior do que o pK<sub>a</sub> da pirazola.

Ligando	Pz	NMPz	3(5)MPz	3,5Me <sub>2</sub> Pz	Im	NMIIm	CIIm
pK <sub>a</sub>	2,5	2,0	3,6	4,4	7,0	7,3	6,6

É relevante referir que os efeitos estéricos provocados pela presença de substituintes no anel, a formação de pontes de hidrogénio e/ou interações entre anéis são muito

importantes em química de coordenação uma vez que podem ser responsáveis por diferenças na geometria e número de coordenação quando se comparam compostos semelhantes.<sup>9</sup>

## 1.2. Complexos de carboxilatos de cobre(II)

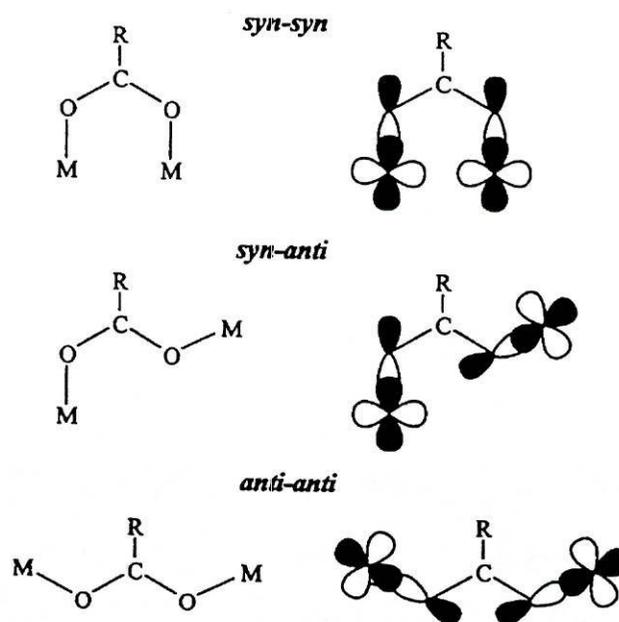
Desde a descoberta da estrutura dimérica do acetato de cobre(II) monoidratado, na década de 50, os complexos de carboxilatos de cobre(II) têm ocupado um lugar especial no estudo dos factores fundamentais que determinam as interacções magnéticas entre centros metálicos. Desde então, este tipo de complexos tem sido objecto de vários estudos por um grande número de razões, sendo uma delas o facto de darem origem a muitos compostos cristalinos estáveis com interacções magnéticas. Outra das razões deve-se ao facto de terem um sistema  $d^9$ , que simplifica substancialmente as teorias sobre interacções magnéticas pois reduz os potenciais problemas de contribuições orbitais, estados fundamentais degenerados e proliferação de níveis energéticos acessíveis, permitindo uma concentração nos aspectos fundamentais do processo de interacção magnética. A partir da década de 70, têm vindo a ser realizados vários estudos em que se tenta relacionar dados magnéticos com dados estruturais de modo a se tentar obter correlações magneto-estruturais, assim como uma base estrutural para as propriedades magnéticas invulgares destes compostos. Este tipo de estudos pode, igualmente, ser importante para a investigação de materiais com propriedades magnéticas.<sup>12</sup>

O desenvolvimento da química dos carboxilatos tem constituído um tema central na química dos metais de transição.

Além da sua relevância em química de coordenação, os complexos de carboxilato de cobre(II) são importantes em reacções catalíticas. Alguns complexos de cobre(II) demonstraram propriedades químicas invulgares de importância na transferência de oxigénio, adição oxidativa e hidrogenação homogénea.<sup>13</sup> Para se obter uma correlação entre a estrutura e a natureza das proteínas de cobre, compostos de coordenação de baixa massa molecular podem ser usados como modelo para estas proteínas.<sup>13</sup> Assim, complexos de cobre(II) com carboxilatos e ligandos imidazólicos foram estudados como modelos destas proteínas. Alguns destes complexos têm, uma variedade de efeitos farmacológicos, como actividade antitumor e actividade superóxido dismutase.<sup>14</sup> Por exemplo, o complexo  $\text{Cu}(\text{acetato})_2(\text{imidazola})_2$  tem actividade antitumor<sup>14,15</sup> e o aspirinato de cobre(II) com imidazolas tem actividade superóxido dismutase.<sup>14,16</sup>

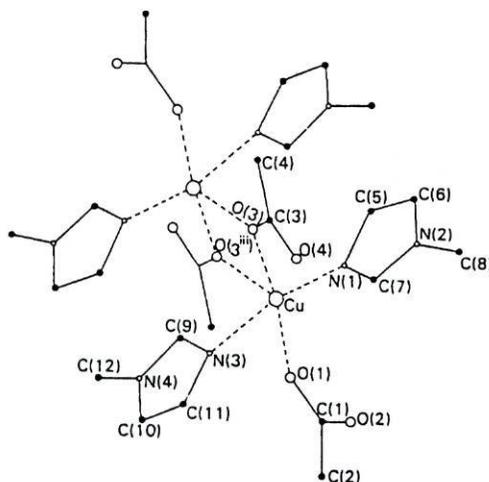
Os carboxilatos constituem uma classe importante de ligandos em química inorgânica e bioinorgânica, atribuindo-se a versatilidade destes ligandos,  $\text{RCOO}^-$ , aos vários modos de coordenação que podem adoptar. Diferentes possibilidades de coordenação do grupo

carboxilato levam à existência de compostos mononucleares, binucleares ou poliméricos.<sup>17</sup> Através de métodos cristalográficos foram identificados quatro tipos de pontes de carboxilato, monoatômicas e triatômicas. As triatômicas são de três tipos e envolvem ambos os átomos de oxigênio do grupo carboxílico (Fig. 1.2). Apenas a configuração “syn-syn” e a ponte monoatômica conduzem a estruturas diméricas. As configurações “anti-anti” e “anti-syn” favorecem a formação de estruturas poliméricas. Geralmente, estas configurações favorecem a formação de cadeias ou compostos em camadas.<sup>19,20</sup> A ponte monoatômica é, geralmente, acompanhada por outras pontes, sendo raramente a única ligação entre íons metálicos. Em algumas estruturas, outros ligandos que não os carboxilatos ajudam na formação de pontes entre cátions metálicos.<sup>20</sup>



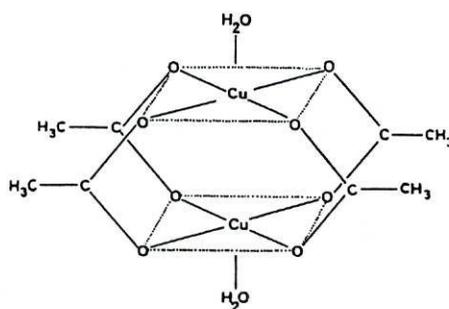
**Fig. 1.2.** Conformações possíveis para as pontes de carboxilato triatômicas<sup>18</sup>

O composto apresentado na figura 1.3 tem apenas dois grupos acetato a funcionar como pontes monoatômicas entre dois cátions cobre(II), o que era inédito até à data, para um composto binuclear.<sup>21</sup> Neste composto, o número de coordenação de cada átomo de cobre é cinco, correspondendo à ligação a três átomos de oxigênio provenientes de três grupos acetato e dois átomos de azoto de duas imidazolas. A geometria em torno de cada cobre é piramidal distorcida de base quadrada, sendo esta última definida pelos átomos N(1), O(1), N(3) e O(3), situando-se apicalmente o átomo O(3iii). Nenhuma das moléculas de água se encontra coordenada ao cátion cobre(II).<sup>21</sup>



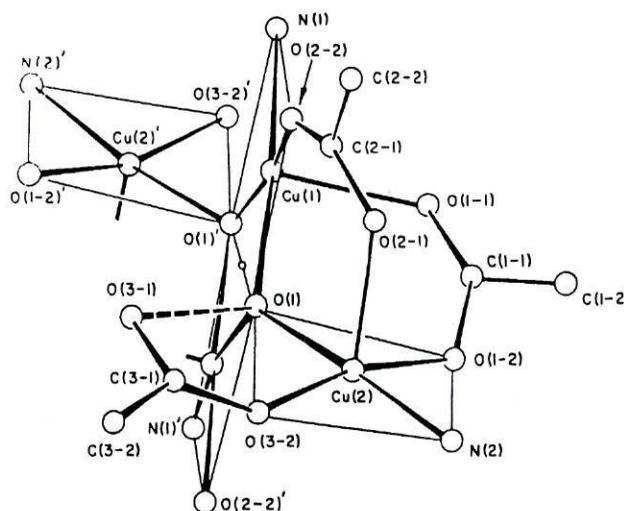
**Fig. 1.3.** Estrutura do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(1\text{-metilimidazola})_4].6\text{H}_2\text{O}^{21}$

O exemplo mais conhecido de carboxilato de cobre(II) dimérico, por ser o mais simples e estudado, é o acetato de cobre(II) monoidratado (Fig. 1.4) que apresenta quatro pontes de carboxilato bidentado “syn-syn”, entre dois cátions cobre(II), e duas moléculas de água coordenadas axialmente ao longo do eixo Cu-Cu, formando uma molécula dimérica centrossimétrica. Os dois cátions cobre(II) encontram-se separados de cerca de 2,615 Å, que é uma separação ligeiramente superior à existente no cobre metálico, 2,56 Å.<sup>20,22</sup> Cada ião cobre(II) está deslocado de 0,22 Å, na direcção das moléculas de água, do plano formado pelos quatro átomos de oxigénio dos grupos carboxílicos. Os quatro acetatos são planares, com comprimentos e ângulos de ligações normais. Existem, ainda, oito pontes de hidrogénio que se formam por interacção de uma unidade dimérica com outras quatro unidades vizinhas.<sup>20</sup> Muitos carboxilatos de cobre(II) do tipo  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$ , tal como os compostos  $\text{Cu}(\text{formato})_2\text{ureia}$ ,  $\text{Cu}(\text{acetato})_2\text{ureia}$ ,  $\text{Cu}(\text{acetato})_2\text{piridina}$ ,  $\text{Cu}(\text{acetato})_2\text{quinolina}$  e  $\text{Cu}(\text{trifluoroacetato})_2\text{quinolina}$ , possuem estruturas diméricas semelhantes à apresentada na figura 1.4.<sup>12,20</sup>



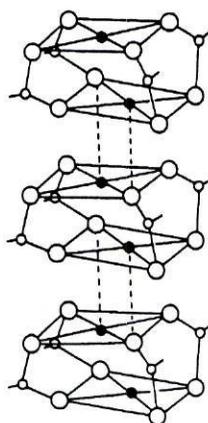
**Fig. 1.4.** Estrutura do acetato de cobre(II) monoidratado<sup>22</sup>

A estrutura apresentada na figura 1.5 refere-se ao composto  $[\text{Cu}_2\text{OH}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{quinolina})_2]_2$  e consiste numa estrutura tetranuclear centrossimétrica. Nesta os carboxilatos coordenam em ponte e também monodentadamente. Existem dois tipos de pares de iões cobre cristalograficamente independentes, tendo ambos uma geometria piramidal quadrada. Num par, os iões cobre estão coordenados a dois iões hidróxido, dois carboxilatos em ponte e a uma molécula de quinolina. A esfera de coordenação dos outros dois iões cobre consiste nos outros dois átomos de oxigénio do carboxilato em ponte, num ião hidróxido, num carboxilato monodentado e numa molécula de quinolina. Nesta estrutura, os iões hidróxido funcionam como ligandos tridentados em ponte e a distância mínima entre os iões cobre(II) é de 2,996 Å.<sup>12,20</sup>



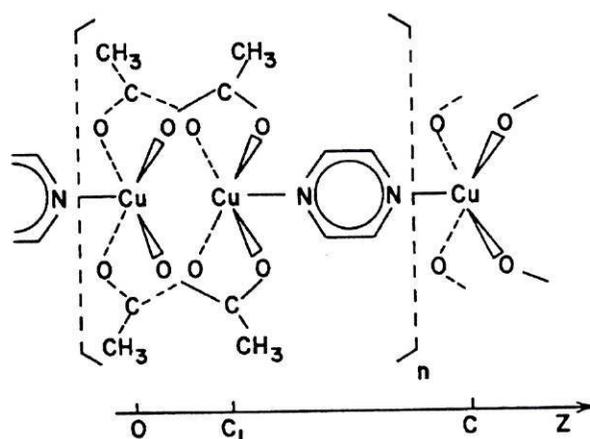
**Fig. 1.5.** Estrutura do complexo  $[\text{Cu}_2\text{OH}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{quinolina})_2]_2$ <sup>12</sup>

A estrutura do propanoato de cobre(II) anidro e do butanoato de cobre(II) anidro é constituída por unidades diméricas  $\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4$  ligadas por interações cobre-oxigénio a uma distância de 2,28 Å, formando uma cadeia polimérica em zig-zag de catiões cobre(II) (Fig. 1.6). É de notar que, neste tipo de estrutura polimérica, as distâncias cobre-cobre nas unidades diméricas são mais curtas, em geral, do que no caso dos dímeros.<sup>12,20,23</sup>



**Fig. 1.6.** Estrutura do propanoato e do butanoato de cobre(II) anidro<sup>23</sup>

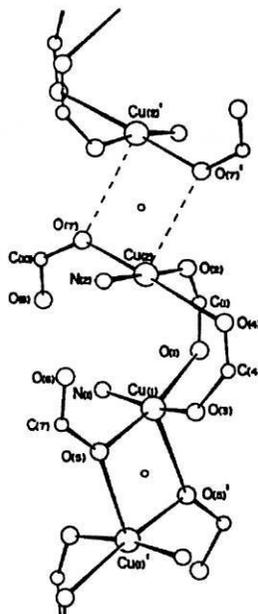
São, também, conhecidas estruturas em que existem unidades diméricas ligadas entre si por outros átomos dadores que possam existir no ligando axial. A estrutura do composto com pirazina,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{pirazina})_{0,5}$ , é formada por unidades estruturais diméricas do tipo da do acetato de cobre(II) monohidratado, ligadas entre si por uma molécula de pirazina, constituindo uma cadeia linear (Fig. 1.7).<sup>24</sup> Também a estrutura de  $\text{Cu}(\text{formato})_2(\text{dioxano})_{0,5}$  é semelhante a esta.<sup>12,20</sup>



**Fig. 1.7.** Esquema da estrutura do composto  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{pirazina})_{0,5}$ <sup>24</sup>

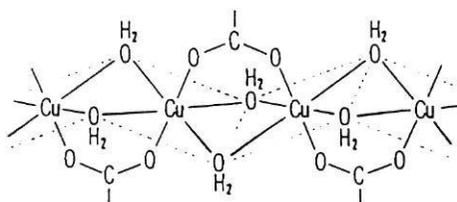
Outro tipo de estrutura polimérica diferente é a apresentada na figura 1.8. Trata-se de uma cadeia linear que foi originalmente encontrada no complexo  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ . Cada catião cobre(II) possui uma simetria piramidal quadrada, coordenando a quatro grupos propanoato e a uma molécula de 4-toluidina. Dois grupos propanoato têm configuração “syn-syn” em ponte e os outros dois formam pontes monoatômicas com outro catião cobre(II). A distância entre metais nos três tipos de pares de catiões cobre(II) é maior do

que para o caso de estruturas diméricas de carboxilatos de cobre(II) ( $\text{Cu}(1)\text{-Cu}(2) = 3,197 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}(1)\text{-Cu}(1)' = 3,272 \text{ \AA}$  e  $\text{Cu}(2)\text{-Cu}(2)' = 3,341 \text{ \AA}$ ). Os complexos de acetato, propanoato, butanoato, monocloroacetato e benzoato de cobre(II) com derivados da anilina apresentam propriedades magnéticas semelhantes às do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\cdot 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  e, provavelmente, terão o mesmo tipo de estrutura polimérica.<sup>12,20,23</sup>



**Fig. 1.8.** Estrutura do composto  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\cdot 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ <sup>23</sup>

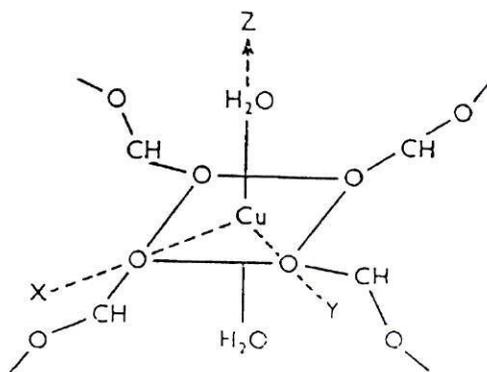
O benzoato de cobre(II) triidratado apresenta, também, uma estrutura polimérica linear mas em que apenas metade dos benzoatos estão coordenados sendo a distância entre os íons de cobre igual a  $3,15 \text{ \AA}$ . Os cátions de cobre estão ligados entre si por pontes formadas por dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água e por um benzoato bidentado em ponte (Fig. 1.9).<sup>20,25</sup>



**Fig. 1.9.** Esquema da estrutura do benzoato de cobre(II) triidratado<sup>26</sup>

Os carboxilatos poliméricos em ponte com as configurações “anti-syn” ou “anti-anti” conduzem a longas distâncias entre centros metálicos.<sup>20</sup> É o caso do formato de cobre(II) tetraidratado em que os cátions de cobre(II) estão coordenados por quatro átomos de oxigênio de

diferentes grupos formato, com uma configuração “anti-anti”, dando origem a uma estrutura polimérica em camadas (Fig. 1.10). As moléculas de água encontram-se entre as camadas poliméricas e apenas duas delas estão coordenadas, completando um octaedro distorcido em torno de cada catião metálico, estando as outras duas ligadas através de pontes de hidrogénio ( $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>20,27</sup>



**Fig. 1.10.** Estrutura do formato de cobre(II) tetraidratado<sup>27</sup>

Têm sido realizados estudos de propriedades e determinações de estruturas de numerosos carboxilatos de cobre(II) e respectivos complexos, em particular, com ligandos com átomos de azoto dadores. Sobre a química de coordenação deste tipo de ligandos derivados de pirazola ou imidazola relativamente a carboxilatos de cobre(II), na literatura foram encontrados apenas dois complexos de carboxilato de cobre(II) com um derivado simples da pirazola,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3,5\text{Me}_2\text{Pz})$  e  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3,5\text{Me}_2\text{Pz})_2$ .<sup>26</sup> Existem, porém, vários carboxilatos de cobre(II) com imidazola, isómero da pirazola, e alguns derivados. Para efeitos comparativos referem-se aqui alguns, embora a maior parte deles sejam monoméricos. Encontram-se relatados bisadutos do tipo  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_2$ :  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{Im}^{28}$ ,  $2\text{MIm}^{14}$ ,  $1,2\text{DMIIm}^{14}$ ,  $\text{CIm}^{29}$ ,  $\text{CMIIm}^{29}$  e  $\text{CEIm}^{29}$ ),  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CIm})_2$ <sup>30</sup>,  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{CIm}^{29}$  e  $\text{C4MIIm}^{29}$ ). O composto  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{MIIm})_2$  é dimérico.<sup>21</sup> Como exemplo de monoaduto dimérico refere-se o complexo  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CMIIm}$ .<sup>30</sup>

Em vários estudos efectuados com o objectivo de investigar os factores que influenciam a formação de monómeros relativamente a dímeros, em complexos de carboxilatos de cobre(II), concluiu-se que, geralmente, o aumento da acidez dos carboxilatos e/ou basicidade dos outros ligandos favorece a formação de compostos monoméricos.<sup>14</sup> Efeitos estéricos dos ligandos orgânicos podem favorecer a formação de estruturas diméricas relativamente às monoméricas e mesmo às poliméricas.<sup>31</sup> A geometria da esfera de

coordenação em volta do cobre em complexos monoméricos e diméricos de carboxilatos de cobre(II) pode variar consideravelmente dependendo do tamanho e forma dos ligandos. Forças de empacotamento cristalino e forças de repulsão intramoleculares são responsáveis por estas mudanças estruturais. Tem-se observado uma grande flexibilidade na esfera de coordenação do catião cobre(II).<sup>32</sup>

Verificou-se em alguns complexos de carboxilatos de cobre(II) diméricos a existência de uma estrutura que é uma variação da estrutura clássica em “gaiola” do acetato de cobre(II) monoidratado, e na qual a geometria dos átomos na esfera de coordenação de cada cobre(II), no dímero, pode ser descrita como bipiramidal trigonal distorcida. Estes carboxilatos de cobre(II) podem ser divididos em dois grupos: complexos com pontes de carboxilatos substituídos com  $\alpha$ -fenil e complexos cujas pontes são constituídas por tricloroacetato. As distorções da geometria de cada catião cobre(II) de piramidal quadrada para bipirâmide trigonal são devidas, para os primeiros, aos efeitos estéricos intramoleculares entre os substituintes volumosos do carboxilato e a efeitos de empacotamento cristalino.<sup>33</sup>

A natureza dos produtos que resultam da reacção entre o acetato de cobre(II) e ligandos básicos deve-se, pelo menos em parte, a propriedades electrónicas destes ligandos mas as correlações entre estas propriedades e as estruturas resultantes não estão completamente esclarecidas.<sup>14</sup>

Os halogenoacetatos de cobre(II) têm menor tendência para formarem compostos diméricos do tipo  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  do que os alquilcarboxilatos. Compostos do tipo  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  formam-se com alguns ligandos básicos como piridinas ortosubstituídas, quinolinas e outras moléculas deste tipo. No entanto, compostos de coordenação do tipo  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_2$  são mais vulgarmente obtidos com os halogenocarboxilatos. Estes têm, normalmente, comportamento magnético normal. A tendência para a formação deste tipo de complexos aumenta com a halogenação do carboxilato.<sup>12,17</sup>

As diferenças nas estruturas dos alquilcarboxilatos podem ser relacionadas com o  $\text{pK}_a$  dos ácidos carboxílicos correspondentes. Para efeitos ilustrativos apresentam-se na tabela 1.1 valores de  $\text{pK}_a$  para alguns ácidos carboxílicos. Os aniões de ácidos fracos formam dímeros mais facilmente. Foi sugerido que devido à proximidade entre os iões cobre(II) no dímero, a estrutura era menos estável se uma carga residual positiva grande se centrasse nos iões metálicos, após coordenação com os grupos carboxílicos. Se a densidade electrónica  $\sigma$  dos átomos de oxigénio do anião é baixa, a grande carga residual nos iões cobre(II) favorece as configurações anti-anti ou anti-syn. Por exemplo, o  $\text{pK}_a$  do ácido fórmico é 3,75 mas o do

ácido acético é de 4,76. Em complemento à repulsão electrónica, a alta carga efectiva nos cationes cobre(II) contrai as orbitais d reduzindo, assim, a sobreposição orbital na molécula dimérica. Este é o argumento usado, por exemplo, para explicar o facto de não se obter o monodrato binuclear estável do formato de cobre(II).<sup>20</sup>

**Tabela 1.1.** Valores de  $pK_a$  de alguns ácidos carboxílicos

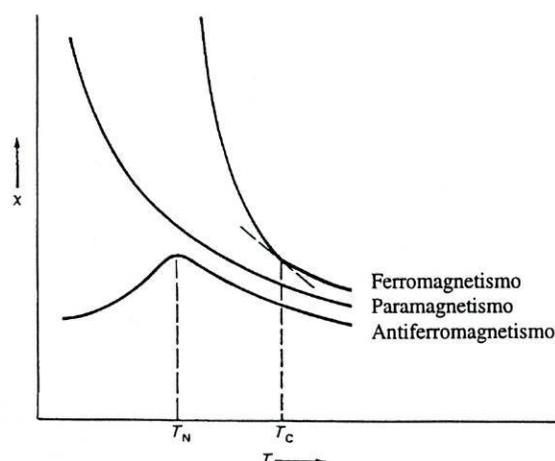
ácido carboxílico	$pK_a$	Ref.
HCOOH	3,75	34
CH <sub>3</sub> COOH	4,75	34
CH <sub>2</sub> ClCOOH	2,85	34
CHCl <sub>2</sub> COOH	1,48	34
CCl <sub>3</sub> COOH	0,7	34
CF <sub>3</sub> COOH	0,2	35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	4,89	36
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,096	36
CH <sub>3</sub> CHClCOOH	2,879	36
CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> COOH	≈1,5	36
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	4,81	34
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4,19	34

As distâncias Cu-Cu em estruturas diméricas de carboxilatos de cobre(II) aumentam quando o valor do  $pK_a$  do ácido correspondente ao carboxilato diminui mas, ao mesmo tempo, as distâncias Cu-L tendem a contrair, sendo L o ligando coordenado axialmente. O alongamento, da distância intermetálica, é acompanhado por deslocamento do catione metálico para fora do plano constituído pelos quatro átomos de oxigénio dos carboxilatos, na direcção do ligando axial. Apesar deste facto, as distâncias Cu-O, assim como a soma de todas as distâncias interatómicas em volta o catione cobre(II) são quase constantes e iguais a 1,97 e 11,37 Å, respectivamente. Têm sido encontradas maiores distâncias intermetálicas para ligandos axiais que são mais volumosos e que têm substituintes na proximidade do átomo dador. Apesar destas interacções estéricas dos ligandos axiais serem importantes na estabilização da estrutura dimérica, o factor principal na determinação das distâncias Cu-Cu é o comportamento electrónico dos grupos carboxilato.<sup>17,37</sup>

### 1.3. Propriedades magnéticas de complexos de carboxilatos de cobre(II)

Estudos das propriedades estruturais e magnéticas de complexos de metais de transição polinucleares, que têm como objectivo o esclarecimento dos factores químicos e estruturais responsáveis pelas permutas electrónicas que ocorrem através de pontes multiatómicas, continuam a ser realizados quer por químicos bioinorgânicos, investigando a estrutura e o papel dos centros activos polimetálicos em processos biológicos, quer por químicos inorgânicos que procuram novos materiais moleculares que exibam propriedades magnéticas, ópticas e eléctricas invulgares, relacionadas com a sua natureza molecular.<sup>19</sup>

Os complexos de cobre(II), magneticamente diluídos, deveriam ter momentos magnéticos ( $\mu$ ) próximos do valor só de spin, 1,73 M.B.. Porém, devido à contribuição resultante do acoplamento spin-orbital, os momentos magnéticos observados à temperatura ambiente situam-se, normalmente, no intervalo 1,8-2,2 M.B.<sup>38</sup> Em sistemas magneticamente diluídos de cobre(II) verifica-se, normalmente, uma dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura que segue a lei de Curie. Um estudo da variação da susceptibilidade magnética em função da temperatura é muito importante na discussão de resultados, uma vez que fornece informações sobre a grandeza das interacções existentes entre centros metálicos. Na figura 1.11 estão representadas curvas típicas de variação de susceptibilidade magnética com a temperatura para casos de comportamento magnético mais vulgares, paramagnetismo, antiferromagnetismo e ferromagnetismo.



**Fig. 1.11.** Susceptibilidade magnética molar em função da temperatura para os casos de paramagnetismo, antiferromagnetismo e ferromagnetismo<sup>39</sup>

Em 1915, Lifschitz e Rosenbohm mediram o momento magnético do acetato de cobre(II) monohidratado, à temperatura ambiente, e obtiveram o valor 1,4 M.B., mais baixo do que o valor só de spin e diferente dos valores habituais para complexos de cobre(II). O primeiro estudo da dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura, para um cristal deste composto, mostrou que havia um máximo de susceptibilidade perto de 270 K, contrariando a lei de Curie. Bleaney e Bowers, que investigaram o espectro “anómalo” de RPE do acetato de cobre(II) monohidratado, sugeriram que a diferente variação da susceptibilidade com a temperatura se devia ao acoplamento de pares isolados de iões cobre(II) por forças de permuta.<sup>20,40</sup> Assim, os spins electrónicos interactuam e originam dois níveis energéticos. O estado singleto, para spins electrónicos antiparalelos e o estado tripleto, para spins paralelos, situado a maior energia. A forma característica da curva da susceptibilidade em função da temperatura (Fig. 1.11, caso de antiferromagnetismo), reflecte a distribuição térmica das moléculas nestes dois estados. A baixas temperaturas o estado mais povoado é o singleto. À medida que a temperatura aumenta, aumenta a população do estado tripleto, aumentando, conseqüentemente, a susceptibilidade magnética, até atingir um máximo a partir do qual a curva segue a lei de Curie, baixando a susceptibilidade magnética a temperaturas mais altas. O Hamiltoniano que descreve a interacção de permuta é:

$$H = -2JS_1.S_2 \quad (1)$$

em que  $-2J$  é o integral de permuta e  $S_1$  e  $S_2$  representam os spins electrónicos dos dois cations. Os valores próprios são:

$$E(S') = -2J[S'(S'+1) - 2S(S+1)] \quad (2)$$

onde

$$S' = (S_1 + S_2), (S_1 + S_2 - 1), \dots, (S_1 - S_2) \text{ e } S = |S_1| = |S_2| = \frac{1}{2}$$

Para dímeros de cobre(II),  $S'$  toma os valores 1 e 0, sendo a separação entre o estado singleto e tripleto, igual a  $-2J$ , assumindo que  $J$  é negativo quando o estado singleto é o de menor energia.

Os momentos magnéticos,  $\mu$ , de compostos diméricos de cobre(II) à temperatura  $T$  são função de  $J$ , segundo:

$$\mu^2 = g^2 \left[ \frac{3 \exp(2J/kT)}{1 + 3 \exp(2J/kT)} \right] \mu_B^2 \quad (3)$$

em que  $k$  é a constante de Boltzman,  $\mu_B$  é o magnetão de Bohr. O tratamento matemático da variação da susceptibilidade magnética molar por átomo de cobre de compostos diméricos de cobre(II), com a temperatura, conduz à equação de Bleaney-Bowers que, normalmente, é a que melhor descreve a dependência da susceptibilidade com a temperatura.

$$\chi_M = \frac{g^2 N \beta^2}{3kT} \left[ \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \exp(-2J/kT)} \right] + N\alpha \quad (4)$$

$N\alpha$  representa o paramagnetismo independente da temperatura que, normalmente, tem o valor de  $0,75 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Diferenciando a equação 3, em ordem à temperatura, Figgis e Martin<sup>41</sup> estabeleceram a seguinte relação:

$$2J = -1,6kT_N \quad (5)$$

em que  $T_N$  representa a temperatura de Néel, ou seja, a temperatura correspondente ao máximo de susceptibilidade.<sup>20,40</sup>

O melhor procedimento para a obtenção do valor de  $-2J$  consiste no uso da equação 4, equação de Bleaney-Bowers, com valor de  $g$  retirado do espectro de RPE e  $N\alpha$  calculado através de dados provenientes do espectro electrónico. Algumas inconsistências entre os valores calculados e experimentais poderão ser atribuídas a impurezas de compostos magneticamente diluídos que, normalmente, são difíceis de ser eliminadas.<sup>20</sup> Tendo em vista a minimização deste último factor, pode-se usar a equação modificada de Bleaney-Bowers (eq. 6) em que a susceptibilidade, além de ser corrigida para o paramagnetismo independente da temperatura,  $N\alpha$ , está corrigida para a existência de eventuais impurezas monoméricas.

$$\chi_M = \frac{g^2 N \beta^2}{3kT} \left[ \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \exp(-2J/kT)} \right] (1-P) + \frac{Ng_i^2 \beta^2}{4kT} P + N\alpha \quad (6)$$

$P$  é a fracção molar de impureza monomérica de cobre(II),  $g_i$ , o valor de  $g$  médio para essa impureza e  $-2J$ , o valor de separação entre os estados singleto e tripleto.<sup>42</sup>

O facto do modelo magnético do acetato de cobre(II) monoidratado se aplicar a uma grande quantidade de complexos semelhantes levou a que também fosse aplicado a compostos de cobre(II) que tivessem o momento magnético, à temperatura ambiente, inferior ao valor só de spin. Mas, embora este modelo se aplique a muitos compostos com carboxilatos, não significa que eles tenham uma estrutura dimérica como o acetato de cobre(II) monoidratado e deduções de estruturas através das propriedades magnéticas são falíveis. Por exemplo, a estrutura do aduto de propanoato de cobre(II) com *p*-toluidina é constituída por cadeias poliméricas unidimensionais (Fig. 1.8) e, embora não seja uma estrutura binuclear, os dados experimentais deste composto ajustam-se bastante bem à equação de Bleaney-Bowers.<sup>23,40</sup>

O mecanismo de acoplamento de spins nos compostos do tipo do acetato de cobre(II) tem sido uma questão que ainda suscita vários estudos, de índole teórica, uma vez que embora o acetato de cobre(II) tenha sido extensivamente estudado, ainda não são bem conhecidos os factores que determinam as suas propriedades magnéticas.<sup>17</sup>

O emparelhamento parcial dos spins por acoplamento antiferromagnético é comum em monoadutos de carboxilatos de cobre(II) diméricos,  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$ , mas os factores que determinam as propriedades magnéticas destes compostos não são ainda claros.

Foram propostos dois tipos de mecanismos pelos quais se pode dar o acoplamento de spins: o mecanismo de interacção directa e o de superpermuta. O primeiro consiste na formação de uma ligação  $\delta$ , resultante da sobreposição das orbitais  $d_{x^2-y^2}$  dos dois iões cobre(II), devido à sua grande proximidade (ou na formação de uma ligação  $\sigma$  à custa da sobreposição das orbitais  $d_{z^2}$ ).<sup>43</sup> O segundo consiste na sobreposição de uma orbital  $\pi$  do grupo carboxílico em ponte com ambos os iões cobre(II), podendo os spins por emparelhar migrar para os ligandos e emparelharem. O patamar  $\pi$  resultaria da mistura do estado  ${}^2\text{B}_1$  (vazio na orbital  $d_{x^2-y^2}$  do cobre) com o estado  ${}^2\text{B}_2$  (vazio na orbital  $d_{xy}$ ) o que daria uma pequena contribuição por superpermuta.<sup>17,20</sup> Segundo um estudo efectuado, os factores que afectam a interacção directa são a distância intermetálica e a natureza dos ligandos. Quanto menor for a distância entre os centros metálicos maior se torna a grandeza da interacção e a interacção magnética aumenta à medida que o ligando fornece maior densidade electrónica ao ião metálico central, favorecendo a sobreposição das orbitais dos dois iões metálicos.<sup>43</sup>

Inicialmente, o mecanismo de interacção directa era o aceite para a maior parte dos compostos do tipo do acetato de cobre(II) monoidratado e era suportado por uma grande variedade de dados espectrais.<sup>40,43</sup> Posteriormente, o mecanismo de interacção por superpermuta foi progressivamente ganhando maior importância devido à muita informação

indirecta que o favorecia. Por exemplo, o propanoato de cobre(II) com *p*-toluidina não tem uma estrutura dimérica normal, mas tem um comportamento magnético semelhante ao dos compostos binucleares, apesar de as distâncias entre catiões cobre contíguos serem bastante maiores do que naqueles. Este facto e o arranjo dos átomos nas cadeias poliméricas deste composto tornam a sobreposição de orbitais dos dois catiões (mecanismo de interacção directa) muito pouco provável.<sup>40</sup> Além disso, o composto de trifluoroacetato de cobre(II) com quinolina é dimérico, com uma estrutura semelhante à do acetato de cobre(II) monoidratado, sendo a distância cobre-cobre, também, muito superior à deste. A curva da susceptibilidade magnética molar em função da temperatura obedece à equação de Bleaney-Bowers no intervalo 80 a 300 K, com os parâmetros  $g = 2,27$  e  $2J = -310 \text{ cm}^{-1}$  ( $-2J/k = 446 \text{ K}$ ), o que demonstra que diferenças nas distâncias cobre-cobre não são os factores mais importantes na determinação da intensidade da interacção magnética cobre-cobre. Estes factos, constituem um factor a favor da maior importância do mecanismo por superpermuta relativamente ao da interacção directa.<sup>40</sup> Foi, mesmo, demonstrado que o mecanismo pelo qual se dá o acoplamento de permuta antiferromagnética num acetato de cobre(II) binuclear é dominado pelo mecanismo de permuta *via* ligações  $\pi$  dos carboxilatos.<sup>17</sup>

Quando a interacção de permuta é transmitida predominantemente por superpermuta, o tipo de ponte e respectiva geometria são importantes na determinação da grandeza da interacção de permuta.

Estudos cuidadosos da susceptibilidade magnética do acetato de cobre(II) monoidratado foram realizados e, por ajuste dos resultados à equação 4, obtiveram-se os valores de  $T_{\text{Néel}} = 255 \text{ K}$  e  $-2J/k = 480 \text{ K}$  ( $-2J = 334 \text{ cm}^{-1}$ ). O acetato de cobre(II) anidro tem um comportamento semelhante ao do hidratado, com  $T_{\text{Néel}} = 270 \text{ K}$  e  $-2J/k = 432 \text{ K}$  ( $-2J = 300 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>40</sup> A substituição das moléculas de água axiais por moléculas de piridina ( $-2J/k = 481 \text{ K}$ ) ou substituição do acetato por outros alcenoatos, tais como o propanoato e o butanoato, resulta em estruturas e interacções magnéticas semelhantes. O mesmo não acontece com os formatos, anidros e hidratados, que possuem uma grande variedade de estruturas e propriedades magnéticas.<sup>40</sup> Na tabela 1.2 encontram-se compiladas as separações entre os estados singlete e tripleto,  $-2J$ , de alguns carboxilatos de cobre(II) e respectivos adutos com ligandos com átomos dadores de azoto ou oxigénio. Os formatos de cobre(II) hidratados apresentam uma variedade de comportamentos magnéticos entre 80 e 360 K. O diidratado e o azul real anidro são magneticamente diluídos, mas o tetraidratado, o azul e o turquesa anidro têm momentos magnéticos, à temperatura ambiente, ligeiramente abaixo do valor só de spin (respectivamente 1,64, 1,61 e 1,76 M.B.). Esta diferença de comportamento

entre os formatos e os outros carboxilatos deve-se às diferenças na estrutura adoptada pelos formatos, com as suas camadas de iões cobre(II) em polímeros ligados por pontes.<sup>20</sup>

**Tabela 1.2.** Valores de  $-2J$  e momento magnético para alguns carboxilatos de cobre(II)

Composto	T (K)	$\mu_{\text{eff}}$ (M.B.)	$-2J$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref.
Cu(ac) <sub>2</sub>	295	1,39	302	17
			300	40
Cu(ac) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	290	1,43	—	43
			294	17
			300	40
			334	40
			286	40
Cu(ac) <sub>2</sub> py	290	1,35	325	44
			—	42
			333	42
			325	24
Cu(ac) <sub>2</sub> pyz	—	—	325	24
Cu(ac) <sub>2</sub> quin	—	—	320	37
Cu(ac) <sub>2</sub> ureia	290	1,37	—	12
Cu(ac) <sub>2</sub> ureia.H <sub>2</sub> O	290	1,39	—	43
			270	37
Cu(ac) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	292	1,38	—	45
Cu(ac) <sub>2</sub> diox	293	1,30	—	45
			358	46
			—	46
Cu(Clac) <sub>2</sub>	289	1,42	—	47
			1,47 (verde)	48
			(azul)	48
			( $\theta = -68$ K)	48
			291	17
Cu(Clac) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	295	1,43	292	17
			—	22
Cu(Clac) <sub>2</sub> .2,5H <sub>2</sub> O	300	1,44	—	22
Cu(Clac) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	295	1,43	—	17
Cu(Clac) <sub>2</sub> .2,5H <sub>2</sub> O	300	1,45	313	17
Cu(Clac) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	287	1,45	—	47
Cu(Clac) <sub>2</sub> py	—	—	333	42
Cu(Clac) <sub>2</sub> -Clpy	—	—	379	34
			294	17
	294	1,28	331	17

**Tabela 1.2** (continuação)

Cu(Clac) <sub>2</sub> ureia	—	—	331	37
Cu(Clac) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,75</sub>	296	1,40	352	17
Cu(Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub>	288	1,82 (azul)	—	48
	289	1,66	—	43
		1,75 (verde)	—	48
	295	1,77	(θ = -68 K)	17
	298	1,79	—	22
Cu(Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	288	1,74	—	22
	298	1,82	—	22
Cu(Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub> py	—	—	288	42
Cu(Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub> 2-Clpy	—	—	396	34
	295	1,25	316	17
Cu(Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub> diox	297	1,49	—	17
Cu(Cl <sub>3</sub> ac) <sub>2</sub>	288	1,77	—	47
		1,82 (verde)	—	48
	295,5	1,84	—	17
	298	1,65	—	17
Cu(Cl <sub>3</sub> ac) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	289	1,89	—	47
		1,92 (azul)	—	48
	298	1,90	—	17
	300	1,96	—	17
Cu(Cl <sub>3</sub> ac) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	293	1,70	—	17
Cu(Cl <sub>3</sub> ac) <sub>2</sub> 2-Clpy	295	1,61	217	35
	294	1,53	179	17
	—	—	184	34
Cu(pr) <sub>2</sub>	289	1,36	300	49
Cu(pr) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	290	1,40	300	49
Cu(pr) <sub>2</sub> py	294	1,42	350	46
Cu(pr) <sub>2</sub> <i>p</i> -tol	302,5	1,76	105	23
Cu(pr) <sub>2</sub> ureia	291	1,39	—	43

Tabela 1.2 (continuação)

Cu(pr) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	—	—	364	37
Cu(2-Clpr) <sub>2</sub>	294	1,48	302	17
Cu(2-Clpr) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	295	1,43	326	17
Cu(3-Clpr) <sub>2</sub>	295	1,42	—	17
Cu(3-Clpr) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	296	1,43	322	17
Cu(3-Clpr) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	296	1,36	346	17
Cu(2,2-Cl <sub>2</sub> pr) <sub>2</sub>	303	1,50	252	17
Cu(2,2-Cl <sub>2</sub> pr) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	303	1,44	267	17
Cu(but) <sub>2</sub>	290	1,37	322	49
Cu(but) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	297	1,35	339	49
			300	43
Cu(but) <sub>2</sub> py	293	1,37	300	43
	290	1,34	325	44
	296	1,39	350	46
Cu(but) <sub>2</sub> an	—	1,8	100	43
	296	1,73	119	44
Cu(but) <sub>2</sub> <i>p</i> -tol	293	1,76	101	44
Cu(but) <sub>2</sub> <i>m</i> -tol	290	1,73	101	44
Cu(but) <sub>2</sub> ureia	291	1,42	—	43
Cu(but) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	—	—	386	46
Cu(benz) <sub>2</sub>				
α (azul esverdeado claro)	291	1,72	—	43
β (verde azulado)	291	1,49	—	43
γ (verde azulado)	291	1,40	—	43
Cu(benz) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	291	1,87	—	43
	293	1,97	(θ = 40 K)	25
Cu(benz) <sub>2</sub> py	—	—	327	50
	300	1,42	300-320	51
Cu(benz) <sub>2</sub> an	—	—	320	50
Cu(benz) <sub>2</sub> ureia	291	1,41	—	43
Cu(for) <sub>2</sub> (azul real)	291	1,89	—	27
Cu(for) <sub>2</sub> (turquesa)	291	1,74	(θ ~ -175 K)	27

**Tabela 1.2** (continuação)

Cu(for) <sub>2</sub> (azul)	292	1,60	( $\theta \sim -175$ K)	27
Cu(for) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	292	1,90	—	27
Cu(for) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	289	1,64	( $\theta \sim -175$ K)	27
Cu(for) <sub>2</sub> py	304	1,07	—	43
	—	—	550	34
	—	—	575	37
Cu(for) <sub>2</sub> ureia	290	1,08	—	43
	—	—	$\sim 500$	35
Cu(for) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	290	0,96	552	34
	—	—	555	37

A maior parte dos artigos publicados sobre complexos de carboxilatos de cobre(II), baseados na medição de susceptibilidades magnéticas até cerca de 77 K, têm referenciado compostos com valores elevados de  $-2J$ , cerca de  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Mas, há muitos complexos em que o valor da separação entre o estado singleto e tripleto é inferior ou igual a  $30 \text{ cm}^{-1}$  e, também, casos em que o seu valor é nulo. Este tipo de compostos exige um estudo de susceptibilidades magnéticas até à temperatura do hélio líquido, de modo a ser possível, por ajuste dos valores obtidos à equação de Bleaney-Bowers, calcular o valor da separação entre os estados singleto e tripleto.<sup>52</sup>

Complexos de carboxilatos de cobre(II) com pontes de carboxilato monoatómicas ou com a configuração “syn-anti” apresentam interacções de permuta muito fracas enquanto que as configurações “syn-syn” e “anti-anti” apresentam, respectivamente, interacções antiferromagnéticas medianamente grandes e fracas a médias.<sup>18</sup>

As interacções de permuta encontram-se compreendidas entre 0 e cerca de  $300 \text{ cm}^{-1}$ , para alquilcarboxilatos e halogenoalquilcarboxilatos de cobre(II) mas, recentemente, foram relatados carboxilatocomplexos que excedem largamente estes valores. É o caso dos complexos de cobre(II) com silanocarboxilatos ( $-2J = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) e benzoilformato ( $-2J = 650 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>53</sup> Para carboxilatos de cobre(II) com estruturas diméricas do tipo da do acetato de cobre(II) monoidratado ( $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$ ), o dado estrutural que parece ter um papel de maior importância no mecanismo de superpermuta é a ligação  $\sigma$  existente entre o carbono do carboxilato e o átomo (X) do grupo R, a ele ligado directamente. A grandeza da permuta antiferromagnética aumenta na ordem  $X = \text{C} < X = \text{H} < X = \text{Si}$ .<sup>42</sup>

Nos complexos de carboxilatos de cobre(II) em que o ligando axial é bidentado, como no caso do complexo de acetato com pirazina, em que uma molécula de ligando forma ponte entre duas unidades diméricas originando uma estrutura polimérica, cuja fórmula geral é  $\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4\text{L}$ , há a possibilidade de existência de interações magnéticas através desse ligando, mas no caso da pirazina, o espectro de RPE indica um  $J$  adicional de grandeza  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ , muito inferior ao originado pelas unidades diméricas.<sup>20,24</sup>

Os estudos de carboxilatos de cobre(II) mostraram que as suas propriedades magnéticas dependem da natureza do carboxilato mas também das outras moléculas presentes nos adutos. Uma das correlações importantes para carboxilatos de cobre(II) é a variação do valor de  $-2J$  com o  $\text{p}K_a$  do ácido correspondente ao ligando em ponte. Dado que o valor do  $\text{p}K_a$  pode ser relacionado com o poder dador do ligando, também o valor de  $-2J$  poderá variar com diferentes ligandos terminais. Em alguns carboxilatos de cobre(II), o valor de  $-2J$  aumenta à medida que o ligando terminal se torna melhor dador de densidade electrónica. Porém, verificou-se que a variação de  $-2J$  com as propriedades do ligando terminal não é uma função simples da sua basicidade ou de outros parâmetros mais evidentes.<sup>17</sup>

O dímero  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ quinolina e o acetato de cobre(II) monoidratado têm propriedades magnéticas muito semelhantes, porém, como as basicidades de ambos os carboxilatos são muito diferentes, pode-se concluir que a basicidade dos aniões carboxilato em ponte não são o factor mais importante na interacção cobre-cobre verificada nos dois compostos.<sup>12</sup>

Verificou-se, ainda, que carboxilatos de cobre(II) binucleares com um grupo cromóforo  $\text{CuO}_4\text{N}$ , com distância e ângulo da ponte  $\text{Cu-O-C-O-Cu}$  médios de  $6,42 \text{ \AA}$  e  $175^\circ$ , têm um valor médio de  $-2J$  de  $348 \text{ cm}^{-1}$ . Para um grupo cromóforo  $\text{CuO}_5$  estes valores são, respectivamente,  $6,44 \text{ \AA}$ ,  $170^\circ$  e  $316 \text{ cm}^{-1}$ . Isto indica sensibilidade do valor de  $-2J$  relativamente ao comprimento e ângulo da ponte, através da qual ocorre o processo de permuta magnética. Um aumento do comprimento da ponte e contracção do ângulo reflecte-se na diminuição do valor da separação entre os estados singleto e tripleto. Os ligandos axiais influenciam, igualmente, o valor de  $-2J$  ocorrendo um aumento deste valor de acordo com a seguinte série de ligandos: água  $\leq$  ureia  $\leq$  anidro  $<$  piridina  $\sim$  pirazina  $<$  quinolina  $\leq$  picolina  $\sim$  NCS  $<$  dioxano.<sup>37</sup>

Quando os carboxilatos em ponte são idênticos e os ligandos axiais são derivados de piridina, as variações dos valores de  $-2J$  encontram-se numa gama muito pequena ( $40 \text{ cm}^{-1}$ ). Por exemplo, para os formatos de cobre(II)  $-2J = 482\text{-}501 \text{ cm}^{-1}$ , para acetatos de cobre(II)  $-2J = 300\text{-}340 \text{ cm}^{-1}$ , para propanoatos de cobre(II)  $-2J = 330\text{-}360 \text{ cm}^{-1}$  e para trimetilacetatos de

cobre(II)  $-2J = 366-403 \text{ cm}^{-1}$ . Em contraste, os dímeros de tricloroacetato de cobre(II) apresentam uma gama muito grande de valores de separação entre os estados tripleto e singleto ( $80-240 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>55</sup>

As tentativas efectuadas para correlacionar as separações singleto-tripletto em carboxilatos de cobre(II) diméricos com características dos constituintes dos complexos como propriedades dadoras ou aceitadoras relativas do carboxilato e ligando terminal não obtiveram grande sucesso.

Vários estudos experimentais e teóricos sobre sistemas bimetálicos indicam que a densidade electrónica no átomo que forma a ponte e a esfera de coordenação do metal, além da geometria da unidade em ponte, são factores que podem ser determinantes na extensão da interacção de permuta.<sup>54</sup> Mais recentemente, estudos revelaram que as diferenças do valor de  $-2J$  existentes entre vários carboxilatos de cobre(II) não são resultado da geometria adoptada mas sim de diferenças de densidades electrónicas dos carboxilatos em ponte, sendo o factor chave que determina a grandeza da interacção de permuta a população da orbital  $2p_x$  do átomo de carbono do carboxilato.<sup>55</sup>

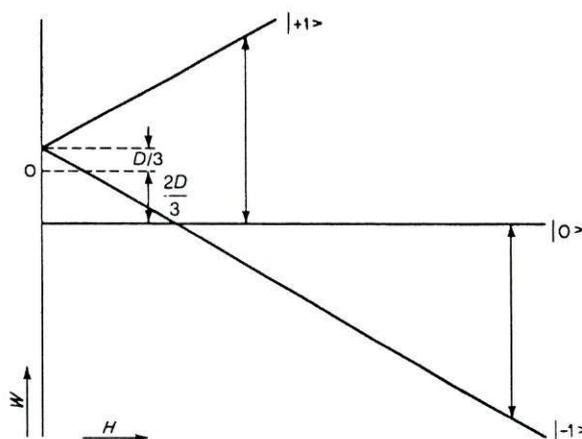
Nas últimas décadas, realizaram-se muitos estudos magneto-estruturais sobre carboxilatocomplexos de cobre(II) diméricos. Estudos recentes de silanocarboxilatos e benzoilformatos de cobre(II) que possuem geometrias de coordenação piramidais quadradas típicas, mostram a existência de interacções antiferromagnéticas muito fortes que foram atribuídas fundamentalmente à estrutura electrónica do grupo  $\text{COO}^-$  em ponte. Quanto maior a população da orbital  $2p_x$  do átomo de carbono do carboxilato, maior é o valor de  $-2J$  do complexo de carboxilato de cobre(II) dimérico.<sup>53</sup>

Em tricloroacetatos e  $\alpha$ -fenilacetatos de cobre(II) diméricos foram observadas deformações na estrutura relativamente à do acetato de cobre(II) monoidratado, com claras correlações magneto-estruturais. Quanto maior a distância cobre(II)-cobre(II), maior é a distorção da geometria em torno dos iões metálicos de pirâmide quadrangular para bipirâmide trigonal e, menor é o valor de  $-2J$ .<sup>33,53</sup>

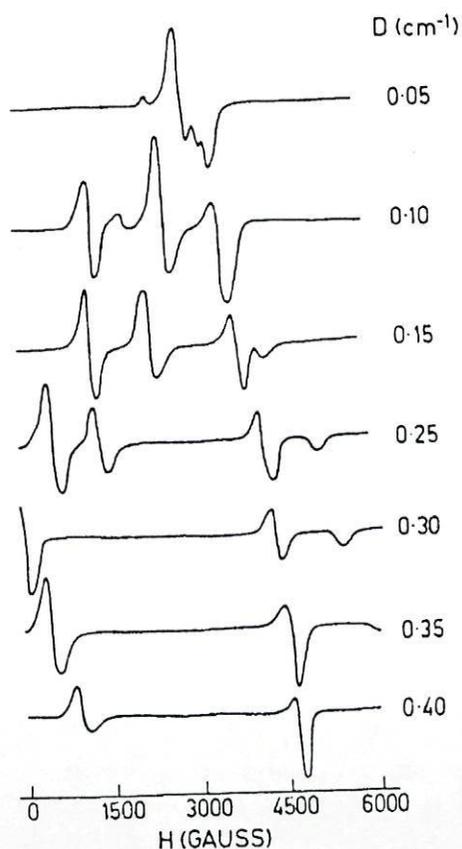
## 1.4. Propriedades espectroscópicas de complexos diméricos de cobre(II)

### 1.4.1 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica

Os espectros de ressonância paramagnética electrónica, RPE, de compostos diméricos de cobre(II) podem ser bastante diferentes dos observados para monómeros deste ião metálico, devido às interacções existentes entre centros metálicos. Os espectros característicos de estados com  $S = 1$  reflectem efeitos de desdobramentos de campo nulo. Com efeito, da interacção dos spins electrónicos, num sistema constituído por dois catiões cobre(II), resultam dois novos níveis energéticos, o estado singleto ( $S = 0$ ) e o estado tripleto ( $S = 1$ ). O estado singleto tem menor energia quando  $-2J$  é positivo. Na maior parte dos casos, os dímeros de cobre(II) são antiferromagnéticos e, à temperatura ambiente, os espectros de RPE são característicos de estados tripleto ( $S = 1$ ). Este estado excitado tripleto sofre desdobramento de campo nulo,  $D$ . O diagrama de níveis energéticos apresentado na figura 1.12 mostra a variação dos níveis  $m_s$  com o campo magnético, para um sistema  $S = 1$  com simetria axial.<sup>56</sup> A diferença na grandeza do valor de  $D$  dá origem a uma variedade de espectros de RPE (Fig. 1.13), tendo-se verificado para muitos complexos de carboxilatos de cobre(II) com geometria piramidal quadrada a relação  $D > H_0$  e, para complexos cuja geometria varia entre a primeira e a bipirâmide trigonal,  $D < H_0$  (em que  $H_0$  é o valor do campo magnético a que ocorre ressonância para o electrão livre). Esta observação pode ser usada como um critério empírico para a distinção entre geometrias.<sup>53</sup>



**Fig. 1.12.** Diagrama de níveis energéticos em função do campo magnético para um sistema com  $S = 1$ <sup>56</sup>



**Fig. 1.13.** Espectros de RPE de complexos diméricos de cobre(II) com diferentes valores de desdobramento de campo nulo<sup>52</sup>

O parâmetro de desdobramento de campo de campo nulo é dado pela soma de dois componentes,

$$D = D^{\text{ex}} + D^{\text{dip}} \quad (7)$$

onde  $D^{\text{ex}}$  é a componente de permuta anisotrópica e  $D^{\text{dip}}$  é a componente de interação, através do espaço, entre os dois momentos magnéticos centrados nos dois iões metálicos,

$$D^{\text{ex}} = -1/16(g_{\parallel}-2)^2 J_{J_{xy, x^2-y^2}} + 1/4(g_{\perp}-2)^2 J_{J_{xz, yz, x^2-y^2}} \quad (8)$$

$$D^{\text{dip}} = -(g_{\parallel}^2 + 0,5g_{\perp}^2)\beta^2/r^3 \quad (9)$$

em que  $J_{J_{xy, x^2-y^2}}$  e  $J_{J_{xz, yz, x^2-y^2}}$  representam as interações de permuta entre um electrão desemparelhado no estado fundamental  $d_{x^2-y^2}$  de um ião cobre(II) e um segundo electrão no estado excitado  $d_{xy}$  e  $d_{xz,yz}$ , respectivamente, do outro ião cobre num sistema dimérico de cobre(II) ( $r$  é a distância cobre-cobre).<sup>53</sup>

Para uma distância cobre-cobre de 2,6 Å, que representa o mínimo valor provável, a interacção dipolo-dipolo, que está sempre presente em qualquer sistema dimérico, pode atingir um valor máximo de 0,2 cm<sup>-1</sup>. Como o termo dipolar ( $D^{\text{dip}}$ ) é função da distância cobre-cobre, quando o acoplamento dipolo-dipolo domina na separação de campo nulo dos níveis energéticos, pode-se determinar a separação catião metálico-catão metálico por espectroscopia de RPE.<sup>52</sup>

Quando o acoplamento de permuta é significativo, é necessário ter em conta os termos pseudo-dipolares que surgem com o acoplamento de permuta e com o acoplamento spin-orbital que, então, podem dominar a separação de campo nulo dos estados. Nesta situação, é impossível deduzir a separação intermetálica com precisão.<sup>52</sup> O efeito de combinação entre o acoplamento spin-orbital e permutas isotrópicas no estado fundamental e excitado dos dois iões interactuantes introduzem uma nova contribuição na energia do sistema, que se designa permuta anisotrópica ou acoplamento pseudo-dipolar.<sup>57</sup> Foi considerado desprezável este acoplamento pseudo-dipolar quando  $|-2J| \leq 30 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>52</sup> Mas, em casos como o do acetato de cobre(II) monohidratado, este tipo de acoplamento corresponde a 87% do valor do desdobramento de campo nulo.<sup>57</sup>

No diagrama de níveis energéticos da figura 1.12 estão indicadas duas transições permitidas  $\Delta m_s = \pm 1$ . A simetria axial da molécula causa mais desdobramentos nos níveis de energia. O Hamiltoniano de spin pode ser representado por

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + g_z \beta H_z S_z + g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y - 2/3D \quad (10)$$

Em muitos casos,  $g_x$  e  $g_y$  são equivalentes e, o Hamiltoniano de spin pode escrever-se

$$H = DS_z^2 + g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) - 2/3D \quad (11)$$

D e E são, respectivamente, os parâmetros de desdobramento de campo nulo tetragonal e rômboico e o eixo dos z é tomado como paralelo ao eixo cobre-cobre. Os níveis de energia na direcção paralela são:

$$\omega_1 = D + g_{\parallel} \beta H_{\parallel} \quad (12a)$$

$$\omega_2 = D - g_{\parallel} \beta H_{\parallel} \quad (12b)$$

$$\omega_3 = 0 \quad (12c)$$

e na direcção perpendicular,

$$\omega_4 = -0,5D + (0,25D^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 H_{\perp}^2)^{1/2} \quad (13a)$$

$$\omega_5 = -0,5D - (0,25D^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 H_{\perp}^2)^{1/2} \quad (13b)$$

$$\omega_6 = 0 \quad (13c)$$

A frequências de banda X, o espectro de RPE apresenta três bandas:<sup>20</sup>

$$h\nu = D - g_{\parallel} \beta H_{\parallel 1} \quad (14a)$$

$$h\nu = -D + g_{\parallel} \beta H_{\parallel 2} \quad (14b)$$

$$h\nu = -0,5D + (0,25D^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 H_{\perp}^2)^{1/2} \quad (14c)$$

Para o caso de um sistema com simetria mais baixa (rômbrica), os valores dos campos magnéticos a que pode ocorrer ressonância para seis transições  $\Delta M_s = \pm 1$  são dados pelas seguintes expressões:

$$H_{x_1} = \frac{g_e}{g_x} [(H_0 - D + E)(H_0 + 2E)]^{1/2} \quad (15a)$$

$$H_{y_1} = \frac{g_e}{g_y} [(H_0 - D - E)(H_0 - 2E)]^{1/2} \quad (15b)$$

$$H_{z_1} = \frac{g_e}{g_z} [(H_0 - D)^2 - E^2]^{1/2} \quad (15c)$$

$$H_{x_2} = \frac{g_e}{g_x} [(H_0 + D - E)(H_0 - 2E)]^{1/2} \quad (15d)$$

$$H_{y_2} = \frac{g_e}{g_y} [(H_0 + D + E)(H_0 + 2E)]^{1/2} \quad (15e)$$

$$H_{z_2} = \frac{g_e}{g_z} [(H_0 + D)^2 - E^2]^{1/2} \quad (15f)$$

em que  $H_0$  é o valor do campo magnético a que ocorre ressonância para o electrão livre, apenas dependente da frequência de microondas.<sup>57</sup> Mas, existem também duas transições  $\Delta M_s = \pm 2$  proibidas:

$$H_{min} = \frac{g_e}{g_{min}} (H_0^2 / 4 - 1/3 D^2 - E^2)^{1/2} \quad (16a)$$

$$H_{dq} = \frac{g_e}{g_{\text{médio}}} (H_0^2 - D^2/3 - E^2)^{1/2} \quad (16b)$$

em que

$$g_{\text{min}} = (g_{\perp}^2 \sin^2 \alpha + g_z^2 \cos^2 \alpha)^{1/2}$$

$$g_{\text{médio}} = \left( \frac{2}{3} g_{\perp}^2 + \frac{1}{3} g_z^2 \right)^{1/2}$$

$$g_{\perp} = (g_x g_y)^{1/2}$$

$$\alpha^2 = \cos^{-1} \left[ \frac{9 - 4(D/h\nu)^2}{27 - 36(D/h\nu)^2} \right]$$

$H_{\text{min}}$  corresponde à transição entre os níveis  $M_s = +1$  e  $M_s = -1$  e  $H_{dq}$  corresponde à absorção de dois quanta de energia.<sup>11,58</sup> A presença de termos dipolares e hiperfinos misturam o estado singlete e tripleto de modo que eles deixam de ser estados singlete e tripleto puros, a não ser que o acoplamento de permuta seja apreciável. Então, as transições singlete-triplete passam a ser permitidas.<sup>52</sup> A primeira transição ( $H_{\text{min}}$ ) é, por vezes, observada em espectros de RPE de banda X em que  $D < h\nu$ <sup>11</sup>. A segunda transição ( $H_{dq}$ ) pode ser observada a potências de microonda muito elevadas, quando as separações entre  $M_s = -1$  e  $M_s = 0$  e  $M_s = 0$  e  $M_s = +1$  são aproximadamente iguais<sup>58</sup>, e pode ser observada em espectros de banda X quando  $1/2 h\nu < D < h\nu$ .<sup>32</sup>

O melhor método para a interpretação dos espectros de RPE é a simulação computacional, usando um modelo de simetria apropriada e, só depois, se poderá tirar conclusões sobre detalhes da estrutura dos dímeros.<sup>52</sup>

Muitas vezes, observam-se nos espectros de RPE de carboxilatos de cobre(II) policristalinos sinais devido a impurezas monoméricas, magneticamente diluídas, em compostos que são considerados puros analiticamente. A intensidade do sinal das impurezas aumenta com o abaixamento de temperatura, em contraste com as ressonâncias associadas ao estado tripleto do dímero antiferromagnético, que diminuem de intensidade quando a temperatura baixa e, a temperatura muito baixas, o espectro não apresenta qualquer sinal ( $S = 0$ ). Quando a estrutura hiperfina está resolvida, pode-se distinguir quatro linhas nos sinais da impureza, com uma constante de acoplamento aproximadamente dupla da do estado tripleto.<sup>20</sup>

Na tabela 1.3 encontram-se compilados parâmetros de RPE para vários carboxilatos de cobre(II).

Tabela 1.3. Parâmetros de RPE para carboxilatos de cobre(II)

Composto	$g_x$ ou $g_{\perp}$	$g_y$	$g_z$ ou $g_{\parallel}$	$g_{\text{médio}}$	$D / \text{cm}^{-1}$	Ref.
$\text{Cu}(\text{ac})_2$	2,084		2,385	2,19	0,338	17
$\text{Cu}(\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,08		2,35	2,17	0,34	17
	2,08		2,42	2,20	0,34	17
	2,053	2,093	2,344	2,17	0,34	17
	2,068	2,085	2,397	2,19	0,34	17
$\text{Cu}(\text{ac})_2\text{py}$	2,065	2,070	2,362	2,166	0,340	20
$\text{Cu}(\text{ac})_2(\text{pyz})_{0,5}$	2,09		2,37	2,18	0,33	24
$\text{Cu}(\text{ac})_2\text{quin}$	2,06		2,37	2,16	0,341	20
	2,067	2,070	2,365	2,167	0,348	20
$\text{Cu}(\text{ac})_2\text{ureia} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	0,3278	59
$\text{Cu}(\text{Clac})_2$	2,07		2,38	2,18	0,342	60
	2,088		2,384	2,187	0,345	17
$\text{Cu}(\text{Clac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,13		2,38	2,21	0,350	17
$\text{Cu}(\text{Clac})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2,077	2,078	2,385	2,18	0,346	17
	2,09		2,38	2,19	0,35	60
$\text{Cu}(\text{Clac})_2 4\text{-tol}$	2,062		2,350	2,158	0,126*	17
	2,068		2,230	2,123	0,115*	17
$\text{Cu}(\text{Clac})_2 3\text{-tol}$	2,069		2,330	2,156	0,127*	17
$\text{Cu}(\text{Clac})_2\text{quin}$	2,087		2,375	2,187	0,371	17
$\text{Cu}(\text{Clac})_2\text{an}$	2,065		2,340	2,157	0,124*	17
	2,06		2,34	2,15	0,133	17
$\text{Cu}(\text{Clac})_2(\text{diox})_{0,75}$	2,095		2,337	2,176	0,342	17
$\text{Cu}(\text{Clac})_2\text{ureia}$	2,073		2,352	2,170	0,350	17
$\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{ac})_2 2\text{-Clpy}$	2,066		2,380	2,18	0,379	17
$\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{ac})_2\text{quin}$	2,094		2,394	2,19	0,389	17
$\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{ac})_2\text{diox}$	2,099		2,387	2,199	0,362	17
$\text{Cu}(\text{Cl}_3\text{ac})_2$	2,08		2,36	2,18	0,35	60
$\text{Cu}(\text{Cl}_3\text{ac})_2 2\text{-Clpy}$	2,070		2,394	2,183	0,366	17
$\text{Cu}(\text{pr})_2$	2,04		2,30	2,13	0,340	17
$\text{Cu}(\text{pr})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,060		2,348	2,160	0,327	17
	2,09		2,34	2,17	—	20
	2,10	2,09	2,365	2,18	0,327	17

**Tabela 1.3** (continuação)

	2,095	2,093	2,348	2,18	0,327	17
	—	—	—	—	0,3333	59
Cu(pr) <sub>2</sub> an	2,06		2,36	2,16	0,129	20
Cu(pr) <sub>2</sub> 3-tol	2,05		2,34	2,15	0,136	20
Cu(pr) <sub>2</sub> 4-tol	2,04		2,37	2,15	0,131	20
Cu(pr) <sub>2</sub> ureia	—		—	—	0,3371	59
Cu(2-Clpr) <sub>2</sub>	2,056		2,339	2,150	0,337	20
Cu(2-Clpr) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	2,098		2,383	2,197	0,355	17
Cu(3-Clpr) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	2,116		2,383	2,205	0,350	17
Cu(3-Clpr) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	2,069		2,362	2,172	0,337	17
Cu(2,2-Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub>	2,09		2,38	2,19	0,354	17
Cu(2,2-Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	2,09		2,38	2,19	0,357	17
Cu(but) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	2,06		2,34	2,15	0,333	20
Cu(but) <sub>2</sub> an	2,06		2,34	2,15	0,124	20

\* a 77 K

Nos espectros de complexos diméricos axiais com  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ , o estado fundamental é  $d_{x^2-y^2}$ , sendo este critério usado para distinguir entre o estado fundamental referido e o  $d_{z^2}$ .<sup>53</sup>

Com base num grande número de determinações de RPE verificou-se, para halogenoalquilcarboxilatos de cobre(II), que o valor de  $g$  médio e seus componentes anisotrópicos aumentam na seguinte ordem:  $g$  (anilina e seus derivados) <  $g$  (piridina e seus derivados) <  $g$  (dioxano) ~  $g$  (H<sub>2</sub>O) <  $g$  (átomo dador O de compostos orgânicos) ~  $g$  (anidro).<sup>17</sup>

Correlações lineares com declive positivo entre  $D$  e  $-2J$ , obtidas em alguns estudos, não são gerais para complexos diméricos de carboxilatos de cobre(II).

É de referir que a técnica de RPE é muito mais sensível na detecção de interacções magnéticas entre centros metálicos do que a determinação de susceptibilidades magnéticas. Com efeito, por RPE pode-se detectar facilmente interacções da ordem de  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  cm<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente, enquanto que, por determinações de susceptibilidades magnéticas, o limite é sempre da ordem de  $kT$ , e a não ser que sejam atingidas temperaturas extremamente baixas, não é possível detectar interacções inferiores a cerca de 1 cm<sup>-1</sup>.<sup>58</sup>

### 1.4.2 Espectroscopia electrónica

Para complexos diméricos de carboxilatos cobre(II) os espectros além de apresentarem uma banda no visível (banda I) apresentam uma banda ou uma inflexão a cerca de  $27000\text{ cm}^{-1}$  (banda II). Esta última é, por vezes, difícil de localizar porque pode ocorrer como uma inflexão numa banda de transferência de carga mais forte. A banda I ( $13000\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde à transição  $d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ou, de acordo com a teoria de grupos e respeitando a simetria  $C_{4v}$ , transição  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2E$ . A frequência desta banda depende da natureza do carboxilato assim como do ligando axial. A banda II deriva da transição de transferência de carga  $np\pi \rightarrow \sigma^*(x^2-y^2)$  entre os átomos de oxigénio carboxílicos e o catião metálico e é característica de sistemas em ponte com interações antiferromagnéticas.<sup>61</sup>

Na tabela 1.4 apresentam-se os valores dos máximos de bandas e inflexões observados para alguns carboxilatos de cobre(II).

Nos dímeros com a estrutura do tipo da do acetato de cobre(II) monoidratado verifica-se que quanto menor for o poder coordenador do ligando axial, isto é, quanto mais ácido for este ligando, maior é a energia a que se situa o máximo da banda I. Para carboxilatos de cobre(II) diméricos do tipo  $[\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}]_2$ , quando a doação de densidade electrónica do ligando para o metal se torna mais fraca, as ligações covalentes Cu-O em  $\text{CuO}_4$  tornam-se mais fortes para manterem a electroneutralidade através da molécula. Esta maior força das quatro ligações do oxigénio do carboxilato em volta do catião metálico levam a um campo de ligando mais forte.<sup>42</sup>

Embora tivesse sido considerada, durante muito tempo, como identificativa de compostos binucleares, a banda situada na zona de transferência de carga não prova a existência de estruturas diméricas, uma vez que estruturas consideradas monoméricas e, por exemplo, um aduto polimérico apresentam essa banda nos seus espectros.<sup>20,22</sup> A sua origem foi também bastante discutida, durante algum tempo. Esta banda, a cerca de  $27000\text{ cm}^{-1}$ , poderia ser atribuída a uma possível transição  $d-d$  ( $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ) e a uma transição para um estado duplamente excitado do tipo ( $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ )<sup>2</sup>. Posteriormente, verificou-se que quando o ligando axial variava, a banda I deslocava-se para maiores energias à medida que o ligando se tornava mais ácido, mas a banda a  $27000\text{ cm}^{-1}$  deslocava-se em sentido contrário. Isto levou a concluir que esta banda era devida a uma transferência de carga e não a uma transição  $d-d$ .<sup>20,22</sup>

**Tabela 1.4.** Valores dos máximos de bandas observados nos espectros electrónicos no UV-vis de alguns complexos de carboxilatos de cobre(II)

Composto	Banda I / $10^3 \text{ cm}^{-1}$	banda II / $10^3 \text{ cm}^{-1}$	Ref.
Cu(ac) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	14,3	27,0	17
Cu(ac) <sub>2</sub> py*	14,1; 9,1(i)	26,4	42
Cu(Clac) <sub>2</sub>	13,8; 10,9	27,0	17
	14,3; 11,1**	27,8**	22
Cu(Clac) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	14,5	26,9	17
Cu(Clac) <sub>2</sub> .2,5H <sub>2</sub> O	14,0; 11,0	26,0	17
Cu(Clac) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,75</sub>	14,4	26,3	17
Cu(Clac) <sub>2</sub> py*	13,6; 7,5(i)	26,5	42
Cu(Clac) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub>	15,9	—	62
Cu(Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub>	13,3	26,7	17
Cu(Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	13,5; 11,0	27,8	17
	14,0; 11,1**	28,6**	22
Cu(Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub> diox	14,5	26,3	17
Cu(Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub> py*	12,8; 7,4	larga	42
Cu(Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub>	15,6	—	17
	16,0	—	62
Cu(Cl <sub>3</sub> ac) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	13,3	26,7	17
Cu(Cl <sub>3</sub> ac) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	12,9; 10,6	—	22
	13,3; 10,6*	30,0*	22
Cu(Cl <sub>3</sub> ac) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub>	15,4	—	62
Cu(pr) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	14,3	27,0	17
Cu(2-Clpr) <sub>2</sub>	15,0	26,3	17
Cu(2-Clpr) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	15,0	26,6	17
Cu(3-Clpr) <sub>2</sub>	14,9	26,6	17
Cu(3-Clpr) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	14,8	27,0	17
Cu(2,2-Cl <sub>2</sub> ac) <sub>2</sub>	14,6	26,6	17
Cu(2,2-Cl <sub>2</sub> pr) <sub>2</sub> (diox) <sub>0,5</sub>	14,7	26,3	17
Cu(but) <sub>2</sub>	14,8	27,0	34
Cu(but) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	14,4	27,1	34
Cu(but) <sub>2</sub> py	14,0	26,7	34
Cu(but) <sub>2</sub> an	14,7	26,7	34

**Tabela 1.4** (continuação)

Cu(but) <sub>2</sub> <i>m</i> -tol	14,7	26,2	34
Cu(but) <sub>2</sub> <i>p</i> -tol	14,7	26,7	34

\* Espectros de reflectância; \*\* A 77 K; (i) -inflexão

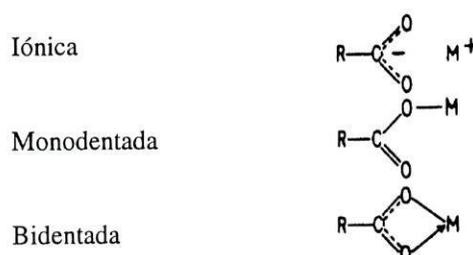
Quando no grupo metilo do acetato em ponte se introduzem átomos de cloro a banda I desloca-se para menores energias, à medida que o campo de ligando diminui, mas a banda II desloca-se para maiores energias. Este facto favoreceu a atribuição da banda a uma transição de transferência de carga, actualmente reconhecida.<sup>20,42</sup>

Os acetatocomplexos possuem simetrias em torno de cada catião cobre(II) próximas da piramidal quadrada e, geralmente, nos respectivos espectros de reflectância observa-se, na região do visível, uma banda com uma inflexão a menor energia. Contudo, noutros adutos de carboxilatos de cobre(II) observam-se estruturas entre a piramidal quadrada planar e a bipiramidal trigonal.<sup>42</sup> Verificou-se que complexos com cromóforos CuN<sub>4</sub>Cl e com geometria próxima da bipiramidal trigonal regular apresentam nos seus espectros uma banda larga a 12500 cm<sup>-1</sup>, enquanto que complexos com cromóforos CuN<sub>4</sub>Cl com uma geometria entre as duas atrás referidas apresentam uma banda dupla na região 10000-14500 cm<sup>-1</sup>, com um dobramento máximo de 4060 cm<sup>-1</sup>, para o complexo cuja geometria é mais próxima da piramidal quadrada regular. Esta distância entre máximos da banda desdobrada pode ser uma medida da distorção da geometria piramidal quadrada para a bipiramidal trigonal, em complexos de cobre(II) pentacoordenados.<sup>42</sup> Independentemente de os complexos de cobre(II) serem monoméricos ou poliméricos, quando a distorção da geometria aumenta, a intensidade da inflexão na banda da região do visível aumenta e a separação entre os dois picos decresce.<sup>53</sup>

### 1.4.3. Espectroscopia vibracional

Quando um ligando poliatômico coordena a um metal, o abaixamento da respectiva simetria pode provocar desdobramento de bandas correspondentes a vibrações degeneradas do ligando livre ou activação de modos de vibração. O estudo do espectro vibracional pode fornecer, assim, informações acerca da simetria e estrutura do complexo.

Um grupo carboxilato além de poder coordenar a dois iões metálicos, isto é, funcionar como ponte, também pode funcionar como um ião sem estar coordenado, como um ligando monodentado, ou como um quelato bidentado (Fig. 1.14). Na realidade, por espectroscopia de IV é difícil distinguir se o ligando está ou não coordenado e, em alguns compostos, os dois átomos de oxigénio de um grupo carboxilato bidentado podem estar a diferentes distâncias do catião metálico, dando origem a assimetrias que, no seu limite, correspondem a coordenação monodentada.<sup>20</sup>



**Fig. 1.14.** Três tipos de coordenação do grupo carboxílico sem formar ponte<sup>20</sup>

Embora, teoricamente, por espectroscopia de infravermelho e Raman se pudesse distinguir entre as várias configurações, a simetria do carboxilato livre é tão baixa ( $C_{2v}$ ) que o desdobramento de estados degenerados não ocorre e a atribuição das estruturas a partir dos espectros de infravermelho torna-se mais difícil. A simetria de um grupo carboxilato bidentado ou em ponte é a mesma que a do ião livre, ou seja,  $C_{2v}$ . Neste grupo de simetria, todas as vibrações são permitidas em infravermelho, com a excepção do modo de vibração  $A_2$  e, no Raman, todas são permitidas com a excepção de  $A_1$ . Quando o carboxilato está coordenado monodentadamente, tem a simetria  $C_s$ , e todos os modos de vibração são permitidos em IV e em Raman.<sup>20</sup>

No espectro de IV do acetato de cobre(II) monohidratado e no de outros alcenoatos de cobre(II), sem substituintes, foi observada uma banda muito estreita e bem definida correspondente à banda de vibração *stretching* assimétrico  $COO^-$  que se situa entre 1605 e

1590  $\text{cm}^{-1}$ , e que, na altura, foi considerada uma forma de identificar estruturas binucleares.<sup>20,43</sup> O critério de que a frequência de vibração assimétrica COO de um carboxilato de cobre(II) dimérico é maior do que no sal de sódio correspondente foi também utilizado na identificação deste tipo de estruturas.<sup>20</sup> Na tabela 1.5 encontram-se compilados valores da frequência de vibração *stretching* assimétrica e simétrica para alguns complexos de carboxilatos de cobre(II).

**Tabela 1.5.** Frequências de vibração *stretching* simétrico e assimétrico do grupo carboxílico para alguns carboxilatos de cobre(II).

Composto	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) / \text{cm}^{-1}$	Ref.
$\text{Cu}(\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1606	1448	22
$\text{Cu}(\text{Clac})_2$	1650	1420	22
$\text{Cu}(\text{Clac})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	1660	1431	48
$\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{ac})_2$	1669, 1582	1415, 1435 (i)	48
	1665	1415	50
$\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1660, 1642, 1632	1410, 1400	17
$\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{ac})_2(\text{py})_2$	1660	1400, 1357	17
	1663, 1623	1404, 1365	34
$\text{Cu}(\text{Cl}_3\text{ac})_2$	1610	1385	48
	1660, 1590	1340	22
$\text{Cu}(\text{Cl}_3\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1629	1379	17
$\text{Cu}(\text{Cl}_3\text{ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1629	1379	48
$\text{Cu}(\text{Cl}_3\text{ac})_2(\text{py})_2$	1688, 1634	1375, 1345	17
$\text{Cu}(\text{Cl}_3\text{ac})_2(\text{diox})_2$	1670	1375, 1342	17
$\text{Cu}(\text{pr})_2$	1589		43
$\text{Cu}(\text{but})_2$	1589		43

O estudo do espectro de infravermelho de vários sais de sódio de acetatos substituídos ( $\text{NaRCOO}$ ) demonstrou que a separação entre as duas bandas de vibração *stretching* dos carboxilatos era dependente da natureza do substituinte do acetato.<sup>20,63</sup> A frequência da banda muito intensa a cerca de 1600  $\text{cm}^{-1}$  que é, normalmente, atribuída à vibração *stretching* OCO antissimétrica, aumenta com a electronegatividade de R, no alcanoato, e não se verifica efeitos de massa. A banda forte a cerca de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , geralmente atribuída à vibração *stretching* simétrica, é afectada por efeitos de massa do grupo R, a sua frequência diminui

quando a massa de R aumenta, e não é afectada por efeitos polares de R.<sup>63</sup> Este estudo também revelou que a banda a cerca de  $1400\text{ cm}^{-1}$  é, na realidade, devida à mistura das bandas *stretching* simétrica C-O e C-C. As bandas de vibração *bending* C-H dos grupos alquilo também se encontram nesta zona do espectro mas são, em geral, fracas e podem ser facilmente distinguidas. Quando um complexo contém outros ligandos além do carboxilato, cujas bandas se sobrepõem às bandas referidas, a atribuição das frequências aos modos de vibração *stretching* COO tornam-se difíceis.<sup>20</sup>

O espectro de infravermelho do acetato de sódio contém, entre outras, duas bandas muito intensas correspondentes às vibrações simétrica e assimétrica do grupo COO,  $1414$  e  $1578\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e que estão separadas de  $164\text{ cm}^{-1}$ . A partir da posição destas bandas, dos seus deslocamentos e da separação entre elas obtém-se informações muito úteis para a atribuição de estruturas em acetatocomplexos.<sup>20</sup>

Num estudo em que se analisaram espectros de infravermelho de vários acetatos e trifluoroacetatos, com estruturas de raio X conhecidas, chegou-se às seguintes conclusões: complexos com o grupo carboxílico monodentado têm afastamentos entre as frequências de vibrações *stretching* assimétrica e simétrica maiores do que em complexos iónicos; compostos com o grupo carboxílico bidentado quelante têm os referidos afastamentos significativamente menores do que compostos iónicos e para o caso do grupo carboxílico em ponte, esse valor é maior do que o anterior e próximo do valor para compostos iónicos.<sup>64</sup>

No modo de coordenação monodentado do carboxilato, as ligações C-O não são equivalentes. O valor da frequência *stretching* assimétrica aumenta relativamente ao seu valor no ião livre e, por outro lado, a frequência *stretching* simétrica diminui, o que resulta numa separação entre bandas muito grande que é, portanto, indicativa de coordenação monodentada. Porém, embora uma distância entre bandas grande seja característica de coordenação monodentada, uma distância menor não exclui este modo de coordenação.<sup>20</sup> Por exemplo, o efeito de ligações de hidrogénio fortes envolvendo o átomo de oxigénio não coordenado do carboxilato pode traduzir-se numa menor separação entre bandas.

Como já foi referido, o grupo carboxilato mantém a mesma simetria que o ião livre,  $C_{2v}$ , quando se encontra coordenado bidentadamente, quer na forma de ponte quer na forma de quelato. Sob um ponto de vista de simetria, as vibrações *stretching* simétrica e assimétrica do grupo COO não devem ser muito diferentes das do ião livre, embora seja de esperar deslocamento devido à coordenação dos oxigénios a um átomo pesado. Na prática, estes deslocamentos são pequenos e não permitem distinguir entre coordenação aos metais e entre as configurações bidentadas em ponte ou quelato.<sup>20</sup>

Grupos acetato monodentado apresentam três bandas, de deformação COO, entre 920 e 700  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda forte,  $\pi$  (COO), a 540  $\text{cm}^{-1}$  que estão ausentes nos espectros de acetatos em ponte e em menor número nos acetatos bidentados.<sup>64</sup>

Nos carboxilatos de cobre(II) diméricos as bandas de vibração *stretching* Cu-O encontram-se entre 300-400  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>20,65</sup>

Em carboxilatocomplexos com a mesma estrutura, a diferença entre as frequências de vibração *stretching* assimétrica e simétrica pode ser usada como uma medida das forças relativas das ligações metal-oxigênio.<sup>66</sup> Um aumento na acidez do ácido carboxílico, correspondente ao carboxilato, conduz a uma estrutura mais assimétrica do grupo carboxílico e a um aumento da separação entre as referidas frequências. O afastamento da simetria do carboxilato relativamente a  $C_{2v}$  produz um aumento da separação entre as frequências e um aumento da frequência de vibração *stretching* assimétrica.<sup>53</sup> Num estudo realizado sobre complexos diméricos de cobre(II) com tricloroacetato foi observado um aumento da separação entre as frequências de vibração *stretching* do carboxilato com o aumento da distorção da geometria de coordenação de piramidal quadrada para bipiramide trigonal.<sup>53</sup>

O grupo carboxilato é versátil e pode assumir vários tipos de conformações de pontes. Embora, o modo de coordenação em ponte mais comum nos carboxilatos seja  $\mu$ -O,O' há muitos exemplos na química do cobre(II) em que ocorrem pontes monoatômicas,  $\mu$ -O.

Nos ligandos orgânicos usados neste trabalho existe um grupo amida que apresenta bandas características devidas a vibrações *stretching* do grupo carbonilo, na região 1600 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região, pode situar-se a frequência de vibração *stretching* assimétrica do grupo carboxílico, o que poderá dificultar a atribuição de bandas nos espectros de infravermelho dos complexos de carboxilato com estes ligandos, devido á possível sobreposição destas duas bandas. Estes ligandos orgânicos têm a potencialidade de coordenar pelo grupo amida (grupo carbonilo) além de coordenarem pelo átomo de azoto do anel pirazólico. Se ocorrer coordenação por aquele grupo é de prever um deslocamento da banda, para menor energia, relativamente ao seu valor no ligando livre.

A presença de água de cristalização nos compostos pode ser detectada no espectro pelas suas bandas características nas regiões: 3200-3550  $\text{cm}^{-1}$ , modos de vibração *stretching* simétrico e assimétrico O-H; 1600-1630  $\text{cm}^{-1}$ , modo de vibração *bending* H-O-H. Se a água estiver coordenada ao metal, o espectro pode apresentar mais duas bandas nas regiões 650-880  $\text{cm}^{-1}$  e 540-640  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes, respectivamente, aos modos de vibração *rocking* e *wagging*.<sup>64</sup>

## **2. Parte Experimental**

## 2.1. Reagentes e solventes utilizados

Nas sínteses dos ligandos orgânicos 1-(2-carbamoiletil)pirazola, CPz, 1-(2-carbamoiletil)-3-metilpirazola, CMPz, e 1-(2-carbamoiletil)-3,5-dimetilpirazola, CDMPz, foram utilizados os seguintes compostos: pirazola (Sigma ou Aldrich), 3-metilpirazola (Aldrich, 97%), 3,5-dimetilpirazola (Aldrich, 99%) e acrilamida (Merck, *para síntese*).

Nas sínteses dos complexos de cobre(II) usaram-se os reagentes: acetato de cobre(II) monoidratado (M&B), sulfato de cobre(II) pentaidratado (Merck, *p.a.*), perclorato de cobre(II) hexaidratado (Aldrich, 99%), carbonato e hidróxido de cobre(II) monoidratado (Merck, *puríssimo*), carbonato e hidróxido de cobre(II) (Merck, *puríssimo*), propanoato de sódio (BDH), butanoato de sódio (BDH), benzoato de sódio (BDH), ácido fórmico (Fluka, *puríssimo*), ácido dicloroacético (Merck, *para síntese*), ácido 2-cloropropiónico (Merck, *para síntese*), ácido 3-cloropropiónico (Aldrich, 98%) e 2,2-dicloropropanoato de sódio (Aldrich, 94%).

Os solventes utilizados nas sínteses e na preparação de soluções dos complexos para os estudos físico-químicos foram: álcool etílico (AGA), metanol (PRONALAB, *puro* ou *p.a.*; Riedel, *p.a.* ou Merck, *p.a.*), acetona (PRONALAB, *pura*) e éter etílico (Vaz Pereira).

Como desidratante utilizou-se 2,2-dimetoxipropano (Merck, *para síntese*).

## 2.2. Sínteses e análises

### 2.2.1. Síntese de ligandos orgânicos

O método geral de síntese dos ligandos utilizados é semelhante ao descrito na literatura para a síntese de 1-(2-carbamoiletil)imidazola.<sup>67</sup>

#### Síntese do ligando 1-(2-carbamoiletil)pirazola (CPz)

Dissolveu-se 60,0 g (0,881 mol) de pirazola e 62,6 g de acrilamida (0,881 mol) em 300 cm<sup>3</sup> de metanol e adicionou-se cerca de 8 gotas de ácido clorídrico concentrado. Deixou-se refluxar a solução durante 6 horas, tendo-se observado a formação de uma massa floculenta branca que se filtrou, sob vácuo, e se desprezou. Por passagem de uma corrente de ar através da solução obtiveram-se cristais brancos. As análises elementares de C, N e H revelaram que se tratava do composto esperado (tabela 2.1). Obtiveram-se 56,3 g de composto de ponto de fusão 96-98°C (rendimento: 46%).

**Tabela 2.1.** Análises elementares dos ligandos CPz, CDMPz e CMPz

Composto	%N	%C	%H
	exp. (teor.)	exp. (teor.)	exp. (teor.)
CPz	30,30 (30,20)	51,50 (51,79)	6,60 (6,52)
CDMPz	25,29 (25,13)	57,69 (57,46)	7,80 (7,84)
CMPz	27,34 (27,43)	55,08 (54,89)	7,41 (7,24)

#### Síntese do ligando 1-(2-carbamoiletil)-3,5-dimetilpirazola (CDMPz)

Dissolveu-se, em 300 cm<sup>3</sup> de metanol, 84,7 g de 3,5-dimetilpirazola (0,881 mol) e 62,6 g de acrilamida, adicionando-se 8 gotas de ácido clorídrico concentrado. Deixou-se a solução em refluxo, em banho de vapor, durante 3 horas, ao fim das quais se observou apenas a presença de uma massa branca semelhante à descrita na preparação anterior. Tentou-se a sua dissolução em metanol, com ligeiro aquecimento, e filtrou-se sob vácuo desprezando a massa

não solubilizada. Evaporou-se a solução resultante, por passagem de uma corrente de ar através dela, obtendo-se cristais brancos cujo ponto de fusão era muito próximo do da 3,5-dimetilpirazola. Após isolamento destes cristais, por filtração, deixou-se evaporar a solução, lentamente, ao ar, tendo-se obtido um composto branco cujas análises elementares de C, N e H revelaram tratar-se do ligando pretendido (tabela 2.1). Obtiveram-se 26,6 g de composto de ponto de fusão 123-128°C (rendimento: 16%).

#### Síntese do ligando 1-(2-carbamóiletíl)-3-metilpirazola (CMPz)

Dissolveu-se 12,2 cm<sup>3</sup> (0,148 mol) de 3-metilpirazola e 10,52 g (0,148 mol) de acrilamida em 50 cm<sup>3</sup> de metanol e adicionou-se 2 gotas de ácido clorídrico concentrado. Deixou-se a mistura em refluxo durante cerca de 6 horas, notando-se a formação de uma massa floculenta branca, em muito pequena quantidade, que se filtrou sob vácuo e se desprezou. Após evaporação da solução, por passagem de uma corrente de ar, durante várias semanas, não se observou a formação de composto. Deixou-se evaporar a solução lentamente, ao ar, e passados cerca de três meses, verificou-se o aparecimento de cristais brancos. As análises elementares de C, N e H revelaram que se tratava do composto pretendido (tabela 2.1). Obtiveram-se 4,29 g de composto de ponto de fusão 132-134°C (rendimento: 19%).

### 2.2.2. Síntese de alguns sais de cobre(II)

A inexistência de alguns carboxilatos de cobre(II) comercialmente disponíveis conduziu à necessidade da realização das sínteses que, em seguida, se descrevem. Algumas foram realizadas de acordo com métodos já descritos, que são convenientemente assinalados, com a respectiva referência. O grau de pureza e/ou de hidratação dos sais obtidos foi determinado por doseamento de Cu(II) com E.D.T.A..

#### Síntese de formato de cobre(II) (Cu(for)<sub>2</sub>)<sup>27</sup>

Adicionou-se cerca de 100 cm<sup>3</sup> de ácido fórmico a 1,20 g (5 mmol) de carbonato e hidróxido de cobre(II) monoidratado. Após aquecimento da solução, com agitação, durante umas horas, verificou-se a precipitação de um composto azul claro, em grande quantidade, que se verificou tratar-se do composto pretendido (rendimento: 97%).

#### Síntese de dicloroacetato de cobre(II) (Cu(Cl<sub>2</sub>ac)<sub>2</sub>)<sup>48</sup>

Adicionou-se uma solução aquosa diluída de 16 cm<sup>3</sup> (0,19 mol) de ácido dicloroacético a 11,00 g (~0,05 mol) de carbonato e hidróxido de cobre(II). Após a efervescência da solução ter terminado, filtrou-se a solução azul escura por vácuo e deixou-se concentrar por evaporação, à temperatura ambiente. Passada uma semana, obteve-se o composto azul pretendido com duas moléculas de água de hidratação (rendimento: 75%).

#### Síntese de propanoato de cobre (II) (Cu(pr)<sub>2</sub>)

A uma solução de 5 mmol de perclorato de cobre(II) hexaidratado (1,85 g em 5 cm<sup>3</sup> de etanol; sol. azul clara) adicionou-se uma solução de 10 mmol (0,96 g) de propanoato de sódio em 30 cm<sup>3</sup> de etanol e 15 cm<sup>3</sup> de metanol (sol. verde escura). Evaporou-se o solvente sob uma

lâmpada de infravermelho até cerca de metade do volume inicial. Por arrefecimento da solução observou-se o aparecimento de um composto verde escuro (rendimento: 67%).

Síntese de 2-cloropropanoato de cobre(II) ( $\text{Cu}(\text{2-Clpr})_2$ ) e de 3-cloropropanoato de cobre(II) ( $\text{Cu}(\text{3-Clpr})_2$ )

Adicionou-se uma solução aquosa de 0,28 mol de ácido 2-cloropropiônico (25 cm<sup>3</sup> em 30 cm<sup>3</sup> de água desionizada) ou de 80 mmol de ácido 3-cloropropiônico (9,00 g em 40 cm<sup>3</sup> de água desionizada) a carbonato e hidróxido de cobre(II) monoidratado, na proporção de 4:1. Após ter cessado a efervescência da solução, filtrou-se, por vácuo, o carbonato e hidróxido de cobre(II) monoidratado que não reagiu, que foi lavado com água desionizada na segunda síntese. Adicionou-se etanol à primeira solução (sol. verde) e deixou-se que o composto cristalizasse (rendimento: 44%). Na segunda preparação, colocou-se o filtrado, de cor azul, sob uma lâmpada de infravermelho de modo a evaporar parte do solvente. Depois adicionou-se etanol tendo-se verificado a precipitação de um sólido azul, sendo este o composto pretendido com uma molécula de água (rendimento: 36%).

Síntese de 2,2-dicloropropanoato de cobre(II) ( $\text{Cu}(\text{2,2-Clpr})_2$ ) e de butanoato de cobre(II) ( $\text{Cu}(\text{but})_2$ )

A uma solução aquosa de sulfato de cobre(II) pentaidratado (sol. azul clara) adicionou-se, na proporção de 1:2, ou uma solução aquosa de 80 mmol de 2,2-dicloropropanoato de sódio (14,04 g em 40 cm<sup>3</sup> de água desionizada; sol. amarelada) ou uma solução aquosa de 10 mmol de butanoato de sódio (1,10 g em 10 cm<sup>3</sup> água desionizada), tendo-se observado a imediata formação de um precipitado verde escuro, na segunda solução (rendimento: 75%). No primeiro caso, obteve-se uma solução azul clara da qual se evaporou parte do solvente, sob uma lâmpada de infravermelho. Verificou-se a formação de cristais verdes claros, que foram lavados com etanol e que, com a perda de moléculas de hidratação, se tornam azuis claros (rendimento: 24%).

Síntese de benzoato de cobre(II) triidratado e anidro<sup>25,51</sup>

Adicionou-se uma solução aquosa de 100 mmol de benzoato de sódio (14,41 g) a uma solução aquosa de 50 mmol de sulfato de cobre(II) pentaidratado (12,48 g em 70 cm<sup>3</sup> de água desionizada). Verificou-se a imediata precipitação de um composto azul claro. Filtrou-se o composto por vácuo, lavou-se com água desionizada, e deixou-se secar ao ar. Obteve-se o composto pretendido com três moléculas de água de hidratação (rendimento: 86%).

Para a obtenção de benzoato de cobre(II) anidro, refluxou-se o benzoato de cobre(II) triidratado em acetona durante vários dias. Por evaporação de parte do solvente da solução azul escura resultante, obtiveram-se cristais azuis

### 2.2.3. Síntese dos complexos

Todos os complexos foram sintetizados adicionando, em proporções convenientes, soluções etanólicas de ligandos orgânicos a soluções etanólicas de sais de cobre(II), desidratadas com 2,2-dimetoxipropano. Estas últimas soluções foram obtidas a partir de sais disponíveis comercialmente ou preparados conforme descrito na secção 2.2.2.. Após filtração por vácuo dos compostos obtidos, estes foram lavados, na maior parte dos casos, com éter dietílico. Os compostos foram secos num exsiccador com pentóxido de fósforo e o catião cobre(II) doseado por volumetria com E.D.T.A., usando como indicador murexida. Na tabela 2.2 encontram-se compilados os resultados do doseamento de ião metálico, análises de C, N e H, a cor e o ponto de fusão dos compostos, assim como o rendimento obtido. As análises elementares de carbono, azoto e hidrogénio foram realizadas no Micro Analytical Laboratory do Departamento de Química da Universidade de Manchester.

#### Síntese dos complexos $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CPz})_{0,5}$ e $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CDMPz})_{0,5}$

Adicionou-se uma solução de 5 mmol (0,70 g em 20 cm<sup>3</sup> etanol) de CPz ou uma solução de 5 mmol (0,84 g em 15 cm<sup>3</sup> etanol) de CDMPz a uma solução de 5 mmol (1,25 g em 80 cm<sup>3</sup> etanol) de cloroacetato de cobre(II), observando-se a formação imediata de um precipitado verde nas duas soluções. Obtiveram-se 1,61 g do primeiro complexo e 1,35 g do segundo.

#### Sínteses dos complexos $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$ e $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$

Juntou-se uma solução de 10 mmol de ligando orgânico CPz (1,39 g em 25 cm<sup>3</sup> etanol) ou 1,67 g de CDMPz (10 mmol) em 30 cm<sup>3</sup> etanol a uma solução de 10 mmol (3,19 g em 30 cm<sup>3</sup> etanol; sol. verde) de dicloroacetato de cobre(II), obtendo-se uma solução azul turva ou azul escura, respectivamente. Passados uns minutos, verificou-se o aparecimento de um precipitado azul claro, no caso do primeiro composto (obteve-se 1,51 g de composto). No

**Tabela 2.2.** Resultados das análises e algumas propriedades dos complexos de cobre(II)

COMPLEXO	%Cu		%N		%C		%H		cor	p.f./°C	$\eta$ (%)
	exp	(teor.)	exp	(teor.)	exp	(teor.)	exp	(teor.)			
Cu(CH <sub>2</sub> ClCOO) <sub>2</sub> (CPz) <sub>0,5</sub>	19,88	(19,85)	6,65	(6,56)	27,07	(26,27)	2,71	(2,68)	verde	183-184	100
Cu(CH <sub>2</sub> ClCOO) <sub>2</sub> (CDMPz) <sub>0,5</sub>	18,94	(19,02)	6,35	(6,29)	28,50	(28,76)	3,55	(3,17)	verde	171-172	81
Cu(CHCl <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> CPz	13,83	(13,86)	9,00	(9,16)	25,84	(26,19)	2,20	(2,42)	azul claro	162-165	33
Cu(CHCl <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> CDMPz	13,35	(13,06)	8,67	(8,63)	29,54	(29,62)	3,14	(3,11)	azul	167-168	50
Cu(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2</sub> (CPz) <sub>0,5</sub>	22,95	(22,76)	7,42	(7,52)	38,25	(38,71)	5,18	(5,23)	verde	189-190	47
Cu(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2</sub> (CDMPz) <sub>0,5</sub> ·2H <sub>2</sub> O	20,4	(19,3)	6,44	(6,38)	37,03	(36,47)	6,10	(6,27)	verde	dec. 157	67
Cu(CH <sub>3</sub> CHClCOO) <sub>2</sub> CPz	15,49	(15,21)	10,13	(10,06)	34,79	(34,50)	4,05	(4,10)	verde	151-152	49
Cu(CH <sub>3</sub> CHClCOO) <sub>2</sub> (CDMPz) <sub>0,5</sub>	17,80	(17,54)	5,62	(5,80)	33,01	(33,16)	3,95	(4,04)	verde	171-172	84
Cu(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> CPz	15,48	(15,21)	10,15	(10,06)	34,58	(34,50)	4,05	(4,10)	verde	155-157	43
Cu(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> CDMPz	14,26	(14,26)	9,25	(9,43)	37,83	(37,72)	4,77	(4,75)	verde	156-158	32
Cu(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (CMPz) <sub>0,5</sub>	17,82	(17,89)	5,97	(5,92)	32,30	(32,13)	3,94	(3,83)	verde	169-170	26
Cu(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO) <sub>2</sub> CPz	17,25	(16,86)	11,12	(11,15)	44,76	(44,62)	6,34	(6,15)	verde	157-160	60
Cu(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO) <sub>2</sub> CDMPz	15,93	(15,69)	10,10	(10,38)	47,36	(47,46)	6,79	(6,72)	verde	139-148	62

caso do segundo composto formaram-se, passados alguns dias, cristais azuis escuros, tendo-se obtido 2,43 g de composto.

Síntese dos complexos  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CPz})_{0,5}$  e  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CDMPz})_{0,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A uma solução de 10 mmol de propanoato de cobre(II) (2,10 g em 75 cm<sup>3</sup> de etanol) ou propanoato de cobre(II) hexaidratado (3,18 g em 100 cm<sup>3</sup> de etanol; sol. verde escura) adicionou-se, respectivamente, uma solução etanólica de 5 mmol de CPz (0,70 g em 25 cm<sup>3</sup> de etanol) e uma solução de 5 mmol de CDMPz (0,84 g em 25 cm<sup>3</sup> etanol), tendo-se obtido uma solução verde nos dois casos. Passados uns minutos, verificou-se que existia um precipitado verde claro na primeira solução, tendo-se obtido 1,17 g de composto. Na segunda solução formaram-se, passados uns dias, cristais verdes escuros, muito higroscópicos. Obteve-se 2,21 g de composto.

Síntese dos complexos  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHClCOO})_2\text{CPz}$  e  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHClCOO})_2(\text{CDMPz})_{0,5}$

A uma solução de 10 mmol de 2-cloropropanoato de cobre(II) monoidratado (2,97 g em 50 cm<sup>3</sup> de etanol) ou de 2-cloropropanoato de cobre(II) (2,79 g em 45 cm<sup>3</sup> de etanol) adicionou-se, respectivamente, uma solução de 10 mmol de CPz (1,39 g em 50 cm<sup>3</sup> de etanol) e uma solução de 5 mmol de CDMPz (0,84 g em 55 cm<sup>3</sup> de etanol), obtendo-se uma solução de cor verde escura nos dois casos. Passados uns minutos, observou-se a presença de cristais verdes em solução, no primeiro caso, e cristais verdes claros agarrados às paredes do recipiente, no segundo. Obteve-se 2,04 g do primeiro composto e 3,06 g do segundo.

Síntese dos complexos  $\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{CPz}$  e  $\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$

Adicionou-se uma solução de 7 mmol de CPz (0,99 g em 35 cm<sup>3</sup> de etanol) ou uma solução de 7 mmol de CDMPz (1,18 g em 50 cm<sup>3</sup> de etanol) a uma solução de 7 mmol de 3-cloropropanoato de cobre(II) monoidratado (2,11 g em 55 cm<sup>3</sup> de etanol; solução verde

escura), tendo-se obtido uma solução de cor verde escura. Passados uns minutos, podia-se observar cristais verde claro do primeiro complexo nas paredes do recipiente, tendo-se obtido 1,26 g de composto. O segundo composto formou-se, passados dois dias, e obteve-se 1,01 g de complexo verde.

#### Síntese do complexo $\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CMPz})_{0,5}$

A uma solução de 10 mmol de 3-cloropropanoato de cobre(II) monoidratado (2,97 g em 80 cm<sup>3</sup> de etanol) adicionou-se uma solução de 10 mmol de CMPz (1,53 g em 60 cm<sup>3</sup> de etanol), tendo-se obtido uma solução verde escura. Passados dois dias, observaram-se cristais verdes em solução. Obteve-se 0,93 g de composto.

#### Síntese do complexo $\text{Cu}(\text{but})_2\text{CPz}$

A uma solução de 10 mmol de butanoato de cobre(II) (2,56 g em 30 cm<sup>3</sup> de etanol), adicionou-se uma solução de 10 mmol de CPz (0,70 g em 25 cm<sup>3</sup> etanol), tendo-se obtido uma solução verde escura. Passados uns dias, observaram-se cristais verdes escuros agarrados às paredes do recipiente. Obteve-se 2,49 g de composto.

#### Síntese do complexo $\text{Cu}(\text{but})_2\text{CDMPz}$

Adicionou-se a uma solução de 8,7 mmol de butanoato de cobre(II) (2,23 g em 50 cm<sup>3</sup> de etanol), uma solução de 5 mmol de CDMPz (1,46 g em 30 cm<sup>3</sup> etanol). Deixou-se evaporar a solução, ao ar, quase à secura, obtendo-se uma mistura de dois compostos de cores diferentes, azul e verde. Como, o composto azul não era solúvel em etanol, realizou-se uma recristalização neste solvente, filtrando-se e desprezando-se o composto insolúvel. Por evaporação de parte do solvente da solução, formaram-se cristais verdes em forma de agulhas. Obteve-se 2,20 g de composto.

## 2.3. Determinações físico-químicas

### 2.3.1. Espectroscopia

Os espectros electrónicos dos complexos foram traçados na região de UV-vis-IV próximo, no intervalo de 330 a 1000 nm, utilizando um espectrofotómetro Shimadzu UV-3101 PC. Traçaram-se os espectros dos compostos pulverizados em suspensão de nujol e em solução, utilizando-se células de quartzo.

Os espectros de infravermelho dos complexos em discos de KBr foram traçados no intervalo 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Utilizou-se, para esse fim, um espectrofotómetro FTIR Mattson 5000.

O traçado dos espectros de ressonância paramagnética electrónica foi realizado num espectrómetro de RPE de banda X de marca Bruker ESP 300E. Utilizaram-se as amostras pulverizadas introduzidas em tubos de quartzo. Para o traçado dos espectros a baixa temperatura usou-se um sistema de controlo da temperatura Eurotherm B-VT 2000. Como calibrante da frequência usou-se difenilpicrilidrazilo, dpph.

### 2.3.2. Determinação das susceptibilidades magnéticas

A determinação das susceptibilidades magnéticas dos complexos foi realizada no intervalo de temperaturas 96 a 360 K com uma balança de Gouy, Newport Instruments. A calibração foi efectuada usando  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NSC})_4]$ . Na determinação utilizaram-se campos magnéticos com três intensidades diferentes,  $H_{6A} = 3,216 \times 10^5$ ,  $H_{8A} = 3,912 \times 10^5$  e  $H_{10A} = 4,400 \times 10^5$  A  $\text{m}^{-1}$ . As susceptibilidades magnéticas molares foram corrigidas para o diamagnetismo, usando as constantes de Pascal<sup>68</sup>, e para o paramagnetismo independente da temperatura usando o valor  $0,75 \times 10^{-9}$   $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ . Os momentos magnéticos foram calculados usando a expressão  $\mu = 797,8 \sqrt{\chi' T}$  (M.B.) em que  $\chi'$  representa a susceptibilidade magnética molar corrigida e T a temperatura.

### **2.3.3. Condutimetria**

As determinações condutimétricas foram realizadas usando condutímetros Metrohm Herisau E 518 ou Crison Micro CM 2201. Utilizaram-se soluções dos complexos em metanol com concentrações aproximadamente iguais a  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , termostatadas a  $25^{\circ}\text{C}$ . A constante da célula (Philips PW 9550/60 ou Crison C=1, vidro-platina) foi determinada usando uma solução de cloreto de potássio  $0,01279$  mol  $\text{dm}^{-3}$ .

### **3. Resultados**

### 3.1. Síntese dos complexos

Das sínteses efectuadas resultaram obtiveram-se complexos puros (secção 2.2) com fórmulas gerais  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  ( $\text{R} = \text{CHCl}_2$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CHCl}$  e  $\text{L} = \text{CPz}$ ;  $\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ) e  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CHCl}$  e  $\text{L} = \text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$  e  $\text{L} = \text{CMPz}$ ). Com o ligando orgânico,  $\text{CMPz}$ , apenas se obteve um composto puro com 3-cloropropanoato. Na tabela 2.2 encontram-se compilados os valores de ponto de fusão dos complexos assim como os resultados das respectivas análises elementares de C, N e H que evidenciam o grau de pureza dos compostos.

Com a excepção dos dois complexos com dicloroacetato, que são azuis, todos os outros complexos têm cor verdes.

### 3.2. Susceptibilidades magnéticas molares em função da temperatura

Determinaram-se as susceptibilidades magnéticas molares em função da temperatura para todos os complexos sintetizados, tendo-se compilado os valores obtidos nas tabelas que se seguem. Nelas constam as susceptibilidades magnéticas molares corrigidas para o diamagnetismo e paramagnetismo independente da temperatura assim como os valores dos momentos magnéticos correspondentes. Indica-se, também, para cada complexo, o valor da respectiva correcção diamagnética (CD). Os complexos apresentam dois tipos distintos de variação da susceptibilidade magnética molar com a temperatura. Nas figuras 3.1 e 3.2 apresentam-se, como exemplos desses tipos, gráficos de variação da susceptibilidade magnética molar em função da temperatura para os complexos  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CPz}$  e  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$ , respectivamente. Na figura 3.1 os pontos seguem uma curva típica de complexos antiferromagnéticos com interações significativas entre centros metálicos. Estes valores foram ajustados à equação de Bleaney-Bowers (equação 4), estando o resultado deste ajuste representado pela linha na figura 3.1. Na figura 3.2 os pontos representados seguem uma curva típica de complexos paramagnéticos, não evidenciando, portanto, interações significativas entre centros metálicos. O ajuste à equação de Curie-Weiss, através da representação gráfica do inverso da susceptibilidade magnética molar em função da temperatura, conduz à recta apresentada na figura 3.2. Todos os complexos, com a excepção dos dois com dicloroacetato,  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$  e  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$ , apresentam comportamentos magnéticos em função da temperatura semelhantes ao representado na figura 3.1. Estes dicloroacetatocomplexos têm o comportamento apresentado na figura 3.2. No caso dos compostos  $\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CMPz})_{0,5}$  e  $\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$  verificou-se uma dependência dos valores de susceptibilidade magnética molar com o campo magnético aplicado. O composto  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CDMPz})_{0,5}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sofreu alterações durante as medições de susceptibilidades magnéticas às várias temperaturas, tendo-se observado, no final das determinações, uma alteração da sua cor para azul. Por determinação da variação de massa sofrida pela amostra concluiu-se não ter havido perda de moléculas de água de hidratação do composto (a variação não era significativa). Por análise dos pontos obtidos, verificou-se que os valores de susceptibilidade magnética molar, às três temperaturas mais elevadas, se afastavam da curva, pelo que foram desprezados no ajuste efectuado à equação de Bleaney-Bowers.

**Cu(CH<sub>2</sub>ClCOO)<sub>2</sub>(CPz)<sub>0,5</sub>**

CD = 1,63×10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

T / K	χ / 10 <sup>-9</sup> m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	μ / M.B.
96,4	2,14	0,36
126,2	4,43	0,60
155,5	6,57	0,81
175,2	7,77	0,93
205,5	9,08	1,09
249,8	10,33	1,28
299	10,32	1,40
312,5	10,29	1,43
321,7	10,19	1,44
340,2	10,05	1,48
358,5	9,88	1,50

**Cu(CH<sub>2</sub>ClCOO)<sub>2</sub>(CDMPz)<sub>0,5</sub>**

CD = 1,78×10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

T / K	χ / 10 <sup>-9</sup> m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	μ / M.B.
96,4	3,04	0,43
126,2	5,40	0,66
155,5	7,68	0,87
175,2	8,76	0,99
205,5	9,76	1,13
249,8	10,84	1,31
272,8	10,64	1,35
299	10,57	1,42
312,5	10,64	1,46
321,7	10,63	1,48
340,2	10,44	1,50
358,5	10,08	1,52

**Cu(CHCl<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>CPz**

CD = 2,50×10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

T / K	χ / 10 <sup>-9</sup> m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	μ / M.B.
96,4	60,92	1,93
126,2	46,24	1,93
155,5	37,62	1,93
175,2	33,54	1,93
205,5	28,57	1,93
249,8	23,62	1,94
272,8	21,44	1,93
299,0	19,70	1,94
312,5	18,90	1,94
340,2	17,54	1,94

**Cu(CHCl<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>CDMPz**

CD = 2,80×10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

T / K	χ / 10 <sup>-9</sup> m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	μ / M.B.
96,4	59,93	1,92
126,2	45,41	1,91
155,5	36,39	1,90
175,2	32,30	1,90
205,5	27,35	1,89
249,8	22,62	1,90
272,8	20,41	1,88
299,0	18,28	1,86
340,2	16,21	1,87

**Cu(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>(CPz)<sub>0,5</sub>**

CD = 1,49×10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

T / K	$\chi / 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\mu / \text{M.B.}$
96,4	1,82	0,33
126,2	3,43	0,52
155,5	5,27	0,72
175,2	6,41	0,84
205,5	7,66	1,00
249,8	8,95	1,19
272,8	9,28	1,27
299,0	9,26	1,33
312,5	9,31	1,36
321,7	9,35	1,38
340,2	9,36	1,42
358,5	9,22	1,45

**Cu(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>(CDMPz)<sub>0,5</sub>,2H<sub>2</sub>O**

CD = 1,96×10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

T / K	$\chi / 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\mu / \text{M.B.}$
96,4	6,28	0,62
126,2	7,32	0,77
155,5	8,80	0,93
175,2	9,54	1,03
205,5	10,45	1,17
249,8	11,54	1,35
272,8	11,41	1,41
299,0	11,06	1,45
312,5	11,14	1,49
321,7	11,40	1,53
340,2	11,33	1,57
358,5	12,09	1,66

**Cu(CH<sub>3</sub>CHClCOO)<sub>2</sub>CPz**

CD = 2,36×10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

T / K	$\chi / 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\mu / \text{M.B.}$
96,4	3,73	0,48
126,2	6,37	0,72
155,5	8,44	0,91
175,2	9,65	1,04
205,5	10,91	1,19
249,8	11,66	1,36
299,0	11,45	1,48
312,5	11,61	1,52
321,7	11,49	1,53
340,2	11,39	1,57
358,5	11,21	1,60

**Cu(CH<sub>3</sub>CHClCOO)<sub>2</sub>(CDMPz)<sub>0,5</sub>**

CD = 2,07×10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

T / K	$\chi / 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\mu / \text{M.B.}$
96,4	7,07	0,66
126,2	8,65	0,83
155,5	10,27	1,01
175,2	11,29	1,12
205,5	12,16	1,26
249,8	12,81	1,43
272,8	12,66	1,48
299,0	12,16	1,52
312,5	12,34	1,57
321,7	12,42	1,60
340,2	12,35	1,64
358,5	12,02	1,66

**Cu(CICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>CPz**

CD =  $2,36 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

T / K	$\chi / 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\mu / \text{M.B.}$
96,4	2,29	0,38
126,2	4,62	0,61
155,5	6,51	0,80
175,2	7,71	0,93
205,5	8,85	1,08
249,8	9,92	1,26
299,0	9,72	1,36
312,5	9,86	1,40
321,7	10,10	1,44
340,2	9,94	1,47
358,5	9,56	1,48

**Cu(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>2</sub>CDMPz**

CD =  $2,52 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

T / K	$\chi / 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\mu / \text{M.B.}$
96,4	5,00	0,55
126,2	6,58	0,73
155,5	8,01	0,89
175,2	9,17	1,01
205,5	10,11	1,15
249,8	10,92	1,32
272,8	11,09	1,39
299,0	10,98	1,45
312,5	11,00	1,48
321,7	11,46	1,53
340,2	11,04	1,55
358,5	11,08	1,59

**Cu(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>2</sub>CPz**

CD =  $2,23 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

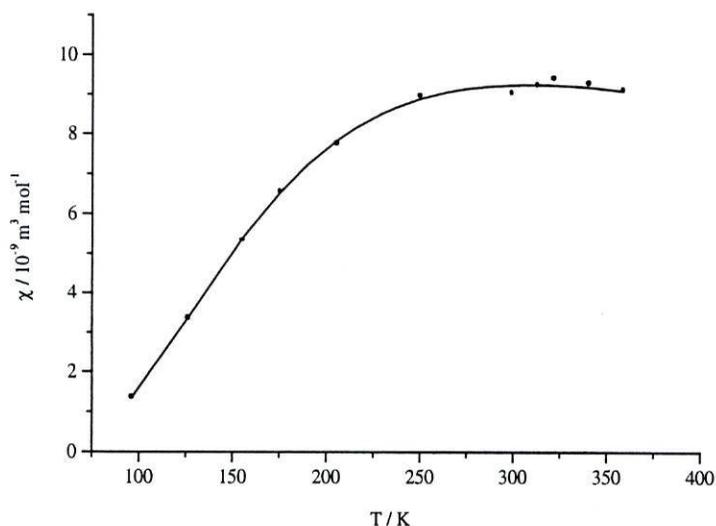
T / K	$\chi / 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\mu / \text{M.B.}$
96,4	1,35	0,29
126,2	3,35	0,52
155,5	5,33	0,73
175,2	6,55	0,86
205,5	7,77	1,01
249,8	8,98	1,20
299	9,05	1,31
312,5	9,26	1,36
321,7	9,44	1,39
340,2	9,31	1,42
358,5	9,14	1,44



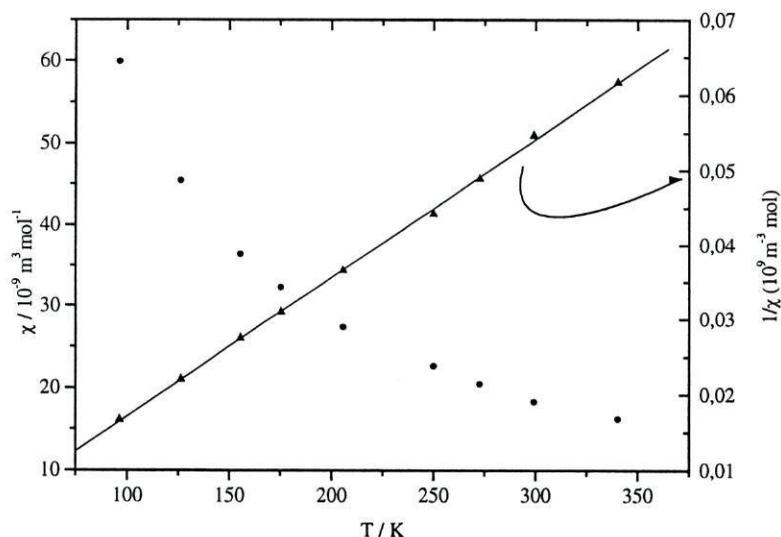
T / K	$\chi / 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$			$\mu / \text{M.B.}$		
	H <sub>6A</sub>	H <sub>8A</sub>	H <sub>10A</sub>	H <sub>6A</sub>	H <sub>8A</sub>	H <sub>10A</sub>
96,4	7,44	6,81	6,38	0,68	0,65	0,63
126,2	9,84	8,99	8,55	0,89	0,85	0,83
155,5	11,51	10,99	10,48	1,07	1,04	1,02
175,2	12,62	11,93	11,47	1,19	1,15	1,13
205,5	13,91	13,18	12,80	1,35	1,31	1,29
249,8	15,11	14,49	13,98	1,55	1,52	1,49
272,8	15,30	14,55	14,08	1,63	1,59	1,56
299,0	14,74	14,30	13,84	1,68	1,65	1,62
312,5	15,20	14,43	14,03	1,74	1,69	1,67
321,7	15,30	14,62	14,18	1,77	1,73	1,70
340,2	15,11	14,30	13,84	1,81	1,76	1,73
358,5	15,20	14,30	13,93	1,86	1,81	1,78



T / K	$\chi / 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$			$\mu / \text{M.B.}$		
	H <sub>6A</sub>	H <sub>8A</sub>	H <sub>10A</sub>	H <sub>6A</sub>	H <sub>8A</sub>	H <sub>10A</sub>
96,4	6,84	6,23	5,80	0,65	0,62	0,60
126,2	9,42	8,73	8,44	0,87	0,84	0,82
155,5	11,22	11,08	10,54	1,05	1,05	1,02
175,2	12,45	11,92	11,62	1,18	1,15	1,14
205,5	14,25	13,51	13,17	1,36	1,33	1,31
249,8	15,03	14,42	13,77	1,55	1,51	1,48
272,8	14,58	14,19	13,83	1,59	1,57	1,55
299,0	14,36	13,81	13,35	1,65	1,62	1,59
312,5	14,36	13,74	13,41	1,69	1,65	1,63
321,7	14,58	13,89	13,59	1,73	1,69	1,67
340,2	14,36	13,66	13,23	1,76	1,72	1,69
358,5	14,25	13,58	13,17	1,80	1,76	1,73



**Fig. 3.1.** Valores experimentais da susceptibilidade magnética molar em função da temperatura (pontos) e curva teórica (linha a cheio) obtida por ajuste à equação de Bleaney-Bowers, para o complexo  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CPz}$



**Fig. 3.2.** Valores experimentais da susceptibilidade magnética molar em função da temperatura (pontos) e ajuste (linha a cheio) à equação de Curie-Weiss, para o complexo  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$

Os resultados do ajuste dos valores experimentais da susceptibilidade magnética molar em função da temperatura à equação de Curie-Weiss ( $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ ), para os dois dicloroacetatos, estão compilados na tabela 3.1, assim como os respectivos momentos magnéticos, à temperatura ambiente. O valor de  $g$  foi calculado a partir do declive da recta,

uma vez que  $C$  (constante de Curie) é dado por  $Ng^2\beta^2/4k$ , onde os símbolos usados têm o significado habitual e  $r$  representa o coeficiente de correlação da recta.

**Tabela 3.1.** Valores de  $\theta$ ,  $g$ ,  $r$  e momento magnético a 299,0 K para os dicloroacetatos

Composto	$\theta$	$g$	$r$	$\mu_{299,0\text{ K}} / \text{M.B.}$
$\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$	-2,7	2,25	0,99985	1,94
$\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$	6,5	2,15	0,99971	1,86

Na tabela 3.2 apresentam-se os resultados do ajuste dos valores experimentais de susceptibilidade magnética molar em função da temperatura à equação de Bleaney-Bowers para todos os complexos, com a excepção dos dois cuja susceptibilidade varia apreciavelmente com o campo magnético. Este ajuste foi realizado, computacionalmente, por regressão não linear usando o método Simplex, fixando o valor de  $g$  médio, obtido por RPE, na referida equação e deixando variar o valor de  $-2J$ , ou deixando variar livremente estes dois parâmetros. O critério usado na determinação do melhor ajuste foi a minimização de  $A$ , soma dos quadrados dos desvios, sendo  $A = \sum_i (\chi_i^{\text{calc}} - \chi_i^{\text{exp}})^2$ . Para os complexos em cujos espectros de RPE se observa a presença de um sinal fraco correspondente a uma impureza monomérica, realizou-se, ainda, um ajuste à equação de Bleaney-Bowers modificada (equação 6), fixando os valores de  $g$  obtidos dos espectros de RPE e deixando como parâmetros ajustáveis  $-2J$  e a percentagem de impureza (% I) no complexo (tabela 3.3). Verificou-se que para o complexo  $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CPz})_{0,5}$  não havia alteração significativa na qualidade do ajuste e que a percentagem de impureza era da ordem de grandeza de 0%.

**Tabela 3.3.** Resultados dos ajustes à equação de Bleaney-Bowers modificada para os complexos com impurezas monoméricas

Composto	$g_{\text{imp(RPE)}}$	$-2J (\text{cm}^{-1})$	$A$	% I
$\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CDMPz})_{0,5}$	2,15	304	$2,26 \times 10^{-19}$	0,85
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CDMPz})_{0,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,11	303	$1,40 \times 10^{-18}$	6,76
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHClCOO})_2(\text{CDMPz})_{0,5}$	2,07	265	$5,28 \times 10^{-18}$	4,48

**Tabela 3.2.** Resultados dos ajustes à equação de Bleaney-Bowers e momento magnético a 299,0 K para os complexos

Complexo	gRPE	$-2J$ (cm <sup>-1</sup> )	A	g	$-2J$ (cm <sup>-1</sup> )	A	$\mu_{299,0\text{ K}} / \text{M.B.}$
Cu(CH <sub>2</sub> ClCOO) <sub>2</sub> (CPz) <sub>0,5</sub> *	2,21	317	3,48×10 <sup>-19</sup>	2,25	323	1,49×10 <sup>-19</sup>	1,40
Cu(CH <sub>2</sub> ClCOO) <sub>2</sub> (CDMPz) <sub>0,5</sub> *	2,21	300	3,61×10 <sup>-19</sup>	2,21	300	3,06×10 <sup>-19</sup>	1,42
Cu(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2</sub> (CPz) <sub>0,5</sub>	2,21	346	3,28×10 <sup>-19</sup>	2,21	346	3,26×10 <sup>-19</sup>	1,34
Cu(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2</sub> (CDMPz) <sub>0,5</sub> .2H <sub>2</sub> O*	2,18	271	7,77×10 <sup>-18</sup>	2,09	257	6,56×10 <sup>-18</sup>	1,45
Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ClCOO) <sub>2</sub> CPz	2,21	281	2,09×10 <sup>-18</sup>	2,29	294	7,79×10 <sup>-19</sup>	1,48
Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ClCOO) <sub>2</sub> (CDMPz) <sub>0,5</sub> *	2,21	250	7,24×10 <sup>-18</sup>	2,24	256	6,94×10 <sup>-18</sup>	1,52
Cu(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> CPz	2,21	320	4,12×10 <sup>-19</sup>	2,19	318	3,76×10 <sup>-19</sup>	1,36
Cu(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO) <sub>2</sub> CPz	2,20	344	1,09×10 <sup>-19</sup>	2,21	346	9,80×10 <sup>-20</sup>	1,31
Cu(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO) <sub>2</sub> CDMPz	2,15	281	1,80×10 <sup>-18</sup>	2,23	294	9,93×10 <sup>-19</sup>	1,45
Cu(CHCl <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> CPz	—	—	—	2,24	1,5	1,90×10 <sup>-19</sup>	1,94
Cu(CHCl <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> CDMPz	—	—	—	2,15	-17,6	2,31×10 <sup>-19</sup>	1,86

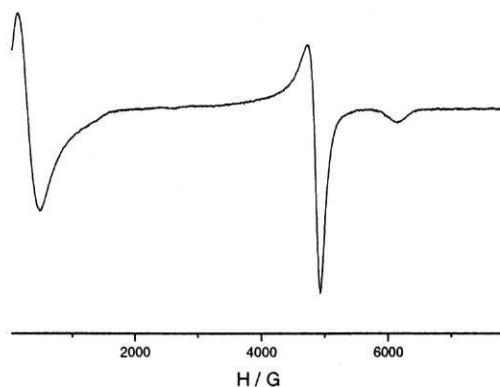
\* Nos espectros de RPE destes complexos observa-se um sinal fraco devido à presença de uma impureza monomérica..

A utilização de um grande número de parâmetros ajustáveis,  $g_{\text{média}}$ ,  $g_{\text{impureza}}$ ,  $-2J$  e  $\%I$ , conduz a valores não realistas dos parâmetros de  $g$ .

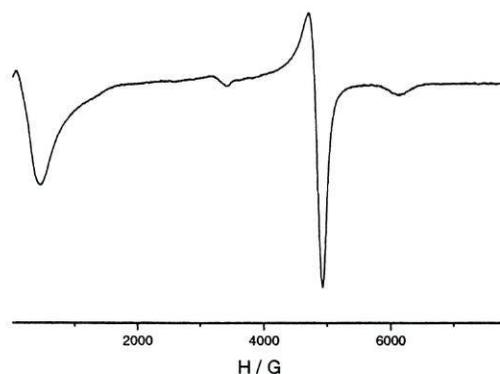
Relativamente aos complexos  $\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CMPz})_{0,5}$  e  $\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$ , para os quais se observa um decréscimo do valor da susceptibilidade magnética molar com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado, o que é indicativo da presença de uma componente ferromagnética, tentou-se determinar o valor desta componente, usando a expressão  $\chi = \chi_{\text{antiferromagnética}} + \chi_{\text{ferromagnética}}$ , em que  $\chi_{\text{ferromagnética}} = \sigma / H$ , onde  $\sigma$  representa uma constante e  $H$  o campo magnético aplicado.<sup>69</sup> Por representação gráfica da susceptibilidade magnética molar observada em função do inverso do campo magnético aplicado, para cada temperatura, determinou-se o valor da ordenada na origem das rectas obtidas, que foi tomado como sendo igual a  $\chi_{\text{antiferromagnética}}$ . O ajuste destes valores à equação de Bleaney-Bowers conduziu a valores de  $-2J$  iguais a  $297 \text{ cm}^{-1}$  ( $A = 2,84 \times 10^{-18}$ ) e  $285 \text{ cm}^{-1}$  ( $A = 2,69 \times 10^{-18}$ ), respectivamente, embora não se possa considerar muito boa a qualidade do ajuste.

### 3.3. Ressonância paramagnética electrónica

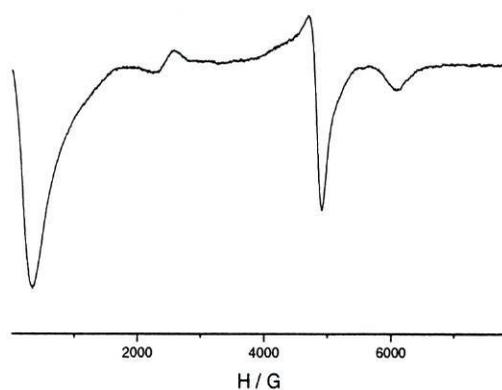
Traçaram-se os espectros de RPE dos compostos à temperatura ambiente e, em alguns casos, à temperatura de 105 K. Nas figuras 3.3 a 3.7 apresentam-se os diferentes tipos de espectros obtidos, à temperatura ambiente. Todos os complexos, com a excepção do composto  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CDMPz}$  e dos dicloroacetatos, apresentam espectros semelhantes ao da figura 3.3, embora alguns deles contenham um sinal indicativo da presença de uma impureza mononuclear de cobre(II) (Fig. 3.4 e Tabela 3.4). No caso do complexo  $\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$  o espectro apresenta mais um sinal a cerca de 2500 G. No espectro do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CDMPz}$  (figura 3.5), observou-se um sinal a cerca de 2600 G. Os espectros dos dois dicloroacetatos,  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$  e  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$  (figuras 3.6 e 3.7, respectivamente) são nitidamente diferentes de todos os outros.



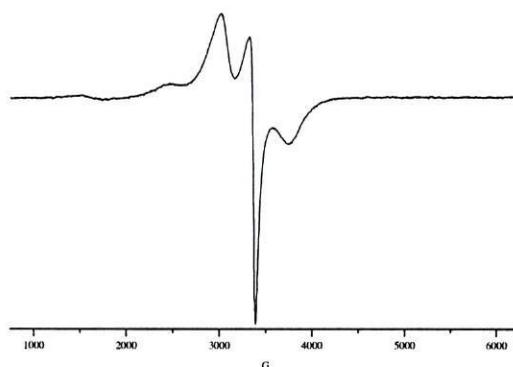
**Fig. 3.3.** Espectro de RPE do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CPz}$  ( $\nu = 9,781$  GHz)



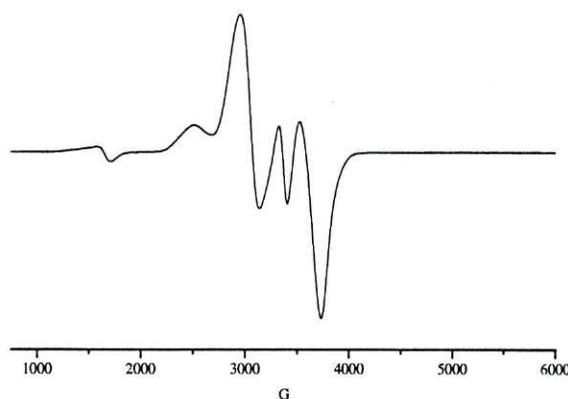
**Fig. 3.4.** Espectro de RPE do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CDMPz})_{0,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\nu = 9,779$  GHz)



**Fig. 3.5.** Espectro de RPE do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CDMPz}$  ( $\nu = 9,785$  GHz)



**Fig. 3.6.** Espectro de RPE do complexo  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$  ( $\nu = 9,784$  GHz)



**Fig. 3.7.** Espectro de RPE do complexo  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$  ( $\nu = 9,780$  GHz)

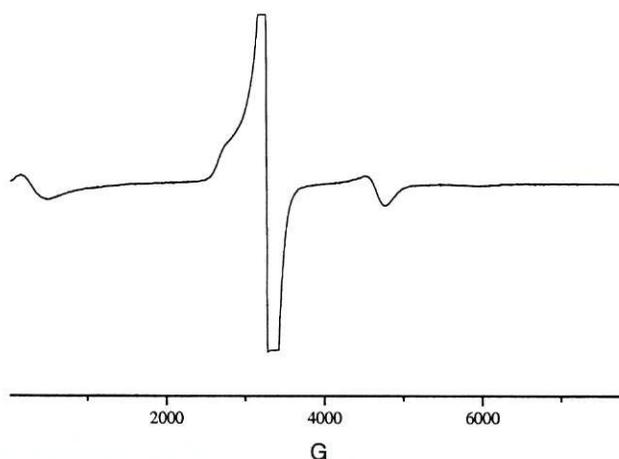
Os espectros de RPE dos tipos apresentados nas figuras 3.3, 3.4 e 3.5 são característicos de estados tripleto com  $D > h\nu$  e, por substituição dos valores de campo magnético a que ocorrem ressonâncias,  $H_1$ ,  $H_2$  e  $H_3$  nas equações 14 (secção 1.4), obtiveram-se os parâmetros de RPE compilados na tabela 3.4. Os valores dos parâmetros de

RPE tabelados para o complexo  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CDMPz}$  são apenas aproximados, uma vez que, como se pode verificar no respectivo espectro (figura 3.4), devido à dificuldade de leitura do valor de campo de ressonância mais baixo ( $\sim 20$  G), este foi extrapolado.

No caso dos complexos  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$  e  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$  os respectivos espectros (figura 3.6 e 3.7) são característicos de estados tripleto com  $D < h\nu$ . Uma vez que não se observam nos espectros todos os sinais correspondentes a  $H_{x_1}$ ,  $H_{y_1}$ ,  $H_{z_1}$ ,  $H_{x_2}$ ,  $H_{y_2}$  e  $H_{z_2}$ , não foi possível o cálculo dos parâmetros de RPE. Apesar de se terem traçado os espectros a baixa temperatura não se conseguiu observar uma melhor resolução.

Realizou-se o traçado do espectro, a baixa temperatura, para o complexo  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CDMPz}$  para investigar a natureza do sinal observado a cerca de 2600 G. Não se observou, no entanto, estrutura fina associada a este sinal nem a qualquer outro.

Traçou-se o espectro do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CDMPz})_{0,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , após ele ter mudado de cor (secção 3.1), nas mesmas condições do espectro do composto antes de ter mudado de cor, tendo-se observado um aumento da intensidade do sinal atribuído a uma impureza monomérica e uma diminuição do sinal correspondente ao estado tripleto (Fig. 3.4 e 3.8).



**Fig. 3.8.** Espectro de RPE do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CDMPz})_{0,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  azul ( $\nu = 9,410$  GHz)

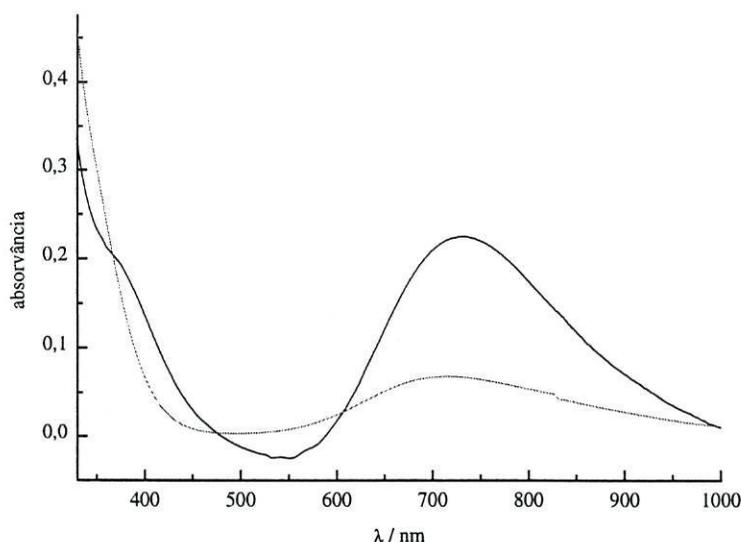
Tabela 3.4. Parâmetros de RPE para os complexos

Composto	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$g_{\text{médio}}$	$g_{\text{impureza}}$	$D / \text{cm}^{-1}$	$\nu / \text{GHz}$
$\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CPz})_{0,5}$	2,11	2,40	2,21	2,07	0,367	9,781
$\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CDMPz})_{0,5}$	2,11	2,41	2,21	2,15	0,379	9,781
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CPz})_{0,5}$	2,11	2,40	2,21	—	0,362	9,410
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CDMPz})_{0,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,09	2,35	2,18	2,11	0,347	9,779
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHClCOO})_2\text{CPz}$	2,11	2,42	2,21	—	0,383	9,782
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHClCOO})_2(\text{CDMPz})_{0,5}$	2,11	2,42	2,21	2,07	0,387	9,782
$\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{CPz}$	2,11	2,40	2,21	—	0,369	9,778
$\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}^*$	2,10	2,37	2,19	—	0,345	9,785
$\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CMPz})_{0,5}$	2,10	2,40	2,21	—	0,365	9,785
$\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CPz}$	2,10	2,40	2,20	—	0,360	9,781
$\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CDMPz}^*$	2,07	2,31	2,15	—	0,329	9,785

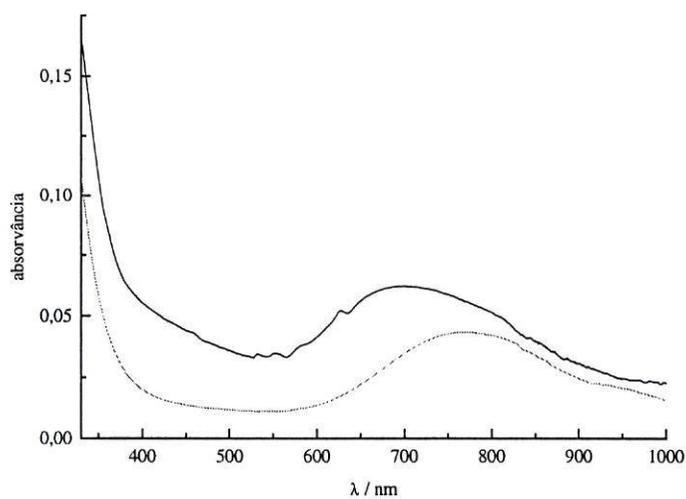
\* O espectro deste composto apresenta mais um sinal na região 2000-3000 G.

### 3.4. Espectroscopia electrónica

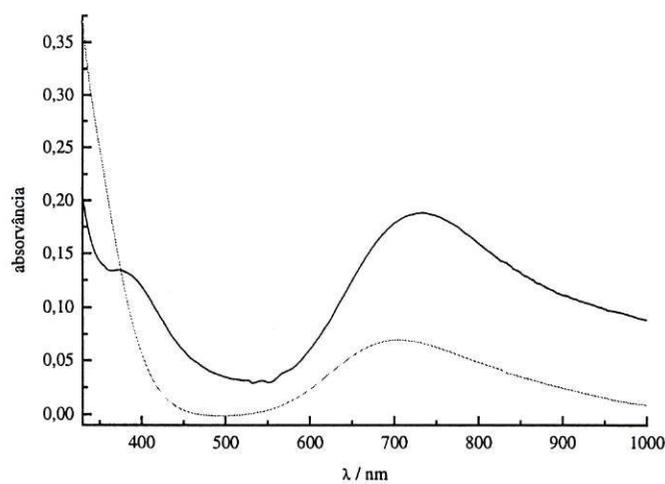
Os espectros electrónicos dos complexos, em suspensão de nujol, apresentam uma banda larga e assimétrica e uma banda ou inflexão, na região de transferência de carga, com excepção dos dicloroacetatos que só apresentam nos seus espectros uma banda larga e assimétrica. Nas figuras 3.9 a 3.11 estão representados espectros electrónicos típicos dos complexos, em nujol e em solução metanólica. A escala de absorvâncias refere-se aos espectros dos complexos em solução; para os complexos em suspensão de nujol a escala é arbitrária. Os espectros electrónicos dos complexos, em solução metanólica, apresentam apenas uma banda larga e assimétrica. Os complexos  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$  e  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CPz})_{0,5}$  apresentam além desta banda uma inflexão a cerca de  $10700\text{ cm}^{-1}$  e  $28400\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Os máximos das bandas e/ou inflexões observados nos espectros dos complexos encontram-se compilados na tabela 3.5.



**Fig. 3.9.** Espectro electrónico do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CDMPz})_{0,5}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em suspensão de nujol (cheio) e em solução metanólica (tracejado)



**Fig. 3.10.** Espectro electrónico do complexo  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$  em suspensão de nujol (cheio) e em solução metanólica (tracejado)



**Fig. 3.11.** Espectro electrónico do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CPz}$  em suspensão de nujol (cheio) e em solução metanólica (tracejado)

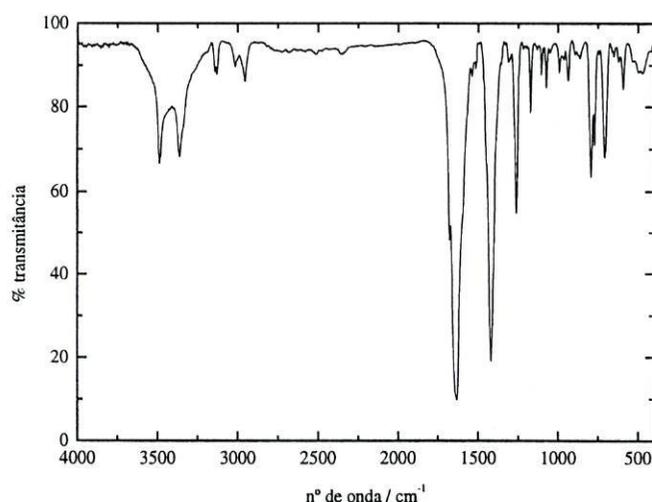
Tabela 3.5. Posição dos máximos observados nos espectros electrónicos dos compostos

Composto		nº de onda / $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ( $\epsilon / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Concentração $\text{mol dm}^{-3}$
Cu(CH <sub>2</sub> ClCOO) <sub>2</sub> (CPz) <sub>0,5</sub>	nujol	13,5; ~27,4(i)	
	metanol	13,1 (41)	$1,052 \times 10^{-3}$
Cu(CH <sub>2</sub> ClCOO) <sub>2</sub> (CDMPz) <sub>0,5</sub>	nujol	13,3; ~27,3(i)	
	metanol	13,1 (41)	$9,793 \times 10^{-4}$
Cu(CHCl <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> CPz	nujol	14,3	
	metanol	10,7(i) (23); 13,0 (44)	$9,769 \times 10^{-4}$
Cu(CHCl <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> CDMPz	nujol	15,9	
	metanol	13,2 (42)	$9,872 \times 10^{-4}$
Cu(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2</sub> (CPz) <sub>0,5</sub>	nujol	13,8; 27,8	
	metanol	14,0 (57); ~28,4(i) (246)	$9,704 \times 10^{-4}$
Cu(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2</sub> (CDMPz) <sub>0,5</sub> .2H <sub>2</sub> O	nujol	13,7; ~26,7(i)	
	metanol	14,0 (63)	$1,076 \times 10^{-3}$
Cu(CH <sub>3</sub> CHClCOO) <sub>2</sub> CPz	nujol	12,9; ~27,1(i)	
	metanol	13,3 (45)	$9,834 \times 10^{-4}$
Cu(CH <sub>3</sub> CHClCOO) <sub>2</sub> (CDMPz) <sub>0,5</sub>	nujol	13,0; ~27,8(i)	
	metanol	13,3 (48)	$9,807 \times 10^{-4}$
Cu(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> CPz	nujol	13,6; 27,0	
	metanol	13,8 (66)	$1,009 \times 10^{-3}$
Cu(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (CMPz) <sub>0,5</sub>	nujol	12,9; 27,4 (i)	
	metanol	13,1 (37)	$1,101 \times 10^{-3}$
Cu(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> CDMPz	nujol	13,0; 28,0 (i)	
	metanol	13,8 (39)	$1,030 \times 10^{-3}$
Cu(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO) <sub>2</sub> CPz	nujol	13,6; 26,7	
	metanol	14,2 (70)	$9,912 \times 10^{-4}$
Cu(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO) <sub>2</sub> CDMPz	nujol	14,0; ~27,5(i)	
	metanol	14,2 (85)	$1,198 \times 10^{-3}$

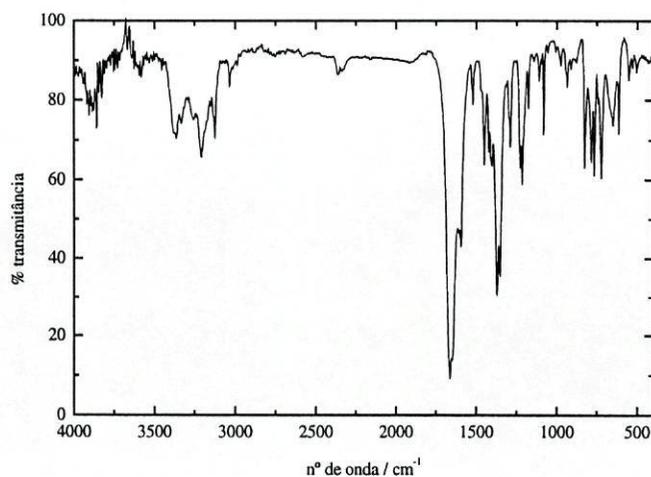
(i)-inflexão

### 3.5. Espectroscopia vibracional

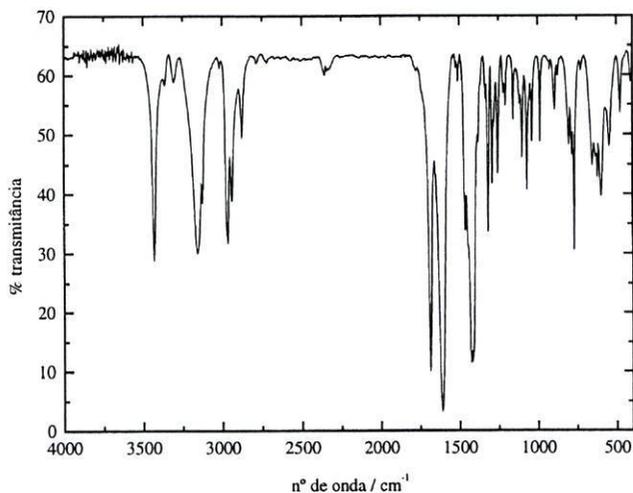
Apresentam-se nas figuras 3.12 a 3.14 os espectros de IV dos complexos  $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CPz})_{0,5}$ ,  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$  e  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CPz}$ , que são representativos das principais características observadas nos espectros dos complexos. Na tabela 3.6 compilam-se as posições das bandas de vibração observadas nos espectros de infravermelho dos complexos e dos ligandos orgânicos, nas regiões  $1700\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ , uma vez que é nestas regiões que se podem encontrar as vibrações *stretching* do grupo amida, do ligando orgânico, e *stretching* assimétrico e simétrico do grupo carboxílico. Tendo como base a posição relativa destas bandas pode-se tirar conclusões sobre a da coordenação do grupo amida e modo de coordenação do grupo carboxílico.



**Fig. 3.12.** Espectro de infravermelho do complexo  $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CPz})_{0,5}$



**Fig. 3.13.** Espectro de infravermelho do complexo  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$



**Fig. 3.14.** Espectro de infravermelho do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CPz}$

Para efeitos comparativos e para facilitar a posterior atribuição de algumas bandas, em particular as devidas à vibração *stretching* do grupo carboxílico, inclui-se na tabela 3.7 o valor das frequências das bandas de vibração, observadas nas regiões referidas, para os sais de carboxilato de cobre(II) usados nas sínteses dos complexos e apresentam-se nas figuras 3.15 a 3.17 os espectros de todos os complexos incluindo os espectros de IV do respectivo carboxilato de cobre(II) e ligando orgânico, na região  $1750$  a  $1350\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabela 3.6.** Posição das bandas observadas em diferentes regiões dos espectros de IV dos ligandos e dos complexos

Composto	$1700\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$	$1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$
CPz	1688 mff, 1669 mff, 1603(i)	1514 f, 1449 m, 1424 (i), 1406 ff, 1377 f
$\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CPz})_{0,5}$	1680 m, 1642 (i), 1633 mff, 1596(i)	1444 m, 1419 ff, 1384 (i)
$\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$	1662 mff, 1649 ff, 1606 m, 1593 m	1468 mf, 1450 f, 1421 f, 1402 f, 1369 ff, 1350 ff
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CPz})_{0,5}$	1651 ff, 1618 (i), 1601 mff	1464 m, 1427 ff, 1409 (i), 1379 m
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHClCOO})_2\text{CPz}$	1691 mff, 1672 (i), 1641 mff	1452 m, 1416 (i), 1412 mff

Tabela 3.6 (continuação)

<b>Cu(ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>CPz</b>	1695 (i), 1680 mff, 1678 (i), 1651 (i), 1620 mff, 1618(i), 1603 (i)	1462 (i), 1442 ff, 1421 ff, 1414 (i), 1402 (i)
<b>Cu(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>2</sub>CPz</b>	1685 mff, 1651 f, 1610 mff	1462 m, 1444 m, 1425 ff, 1416 ff, 1408 (i), 1379 f
<b>CMPz</b>	1689 (i), 1687 mff, 1680 (i), 1664 (i), 1656 (i), 1637 (i), 1620 (i)	1450 m, 1429 m, 1406 ff
<b>Cu(ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>(CMPz)<sub>0,5</sub></b>	1676 m, 1633 (i), 1618 mff	1442 ff, 1427 ff, 1400 (i)
<b>CDMPz</b>	1691 mff, 1678 mff, 1647 ff, 1618 (i)	1485 f, 1456 m, 1434 m, 1419 (i), 140 m, 1386 m, 1367 f
<b>Cu(CH<sub>2</sub>ClCOO)<sub>2</sub>(CDMPz)<sub>0,5</sub></b>	1674 f, 1649 mff, 1639 (i), 1619 (i), 1593 (i)	1470 (i), 1447 (i), 1419 mff, 1401 (i), 1386 (i), 1375 m
<b>Cu(CHCl<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>CDMPz</b>	1687 mff, 1674 mff, 1651 mff, 1645 mff, 1566 m	1498 mf, 1470 f, 1441 f, 1398 m, 1377 ff, 1348 ff, 1336 m
<b>Cu(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>(CDMPz)<sub>0,5</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	1682 (i), 1666 ff, 1651 (i), 1622 mff	1464 m, 1442 (i), 1423 ff, 1388(i), 1381 m
<b>Cu(CH<sub>3</sub>CHClCOO)<sub>2</sub>(CDMPz)<sub>0,5</sub></b>	1680 (i), 1660 (i), 1651 (i), 1639 mff, 1605 f	1470 (i), 1462 (i), 1454 m, 1413 ff
<b>Cu(ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>CDMPz</b>	1676 ff, 1649 (i), 1618 mff, 1579 (i)	1486 (i), 1464 f, 1442 mff, 1419 ff, 1410 ff, 1388 (i)
<b>Cu(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO)<sub>2</sub>CDMPz</b>	1680 ff, 1652 (i), 1606 mff	1488 (i), 1462 m, 1448 ff, 1427 ff, 1418 (i), 1408 (i), 1390 f, 1377 (i)

(i) - inflexão; mff- muito forte; ff-forte; m-média; f-fraca; mf- muito fraca

**Tabela 3.7.** Bandas de vibração observadas nos espectros de IV dos sais de carboxilatos de cobre(II) sintetizados e usados neste trabalho

Composto	1700-1550 $\text{cm}^{-1}$	1500-1350 $\text{cm}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$	1617 mff	1426 mff, 1414 mff, 1394 ff
$\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$	1664 mff, 1583 mff	1409 ff
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$	1588 mff	1426 ff, 1473 m, 1458 m,
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHClCOO})_2$	1612 mff	1454 ff, 1412 mff
$\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$	1612 mff	1439 ff, 1429 ff, 1417 (i)
$\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2$	1589 mff	1462 m, 1429 ff, 1421 (i)

(i) - inflexão; mff- muito forte; ff-forte; m-média; f-fracca; mf- muito fracca

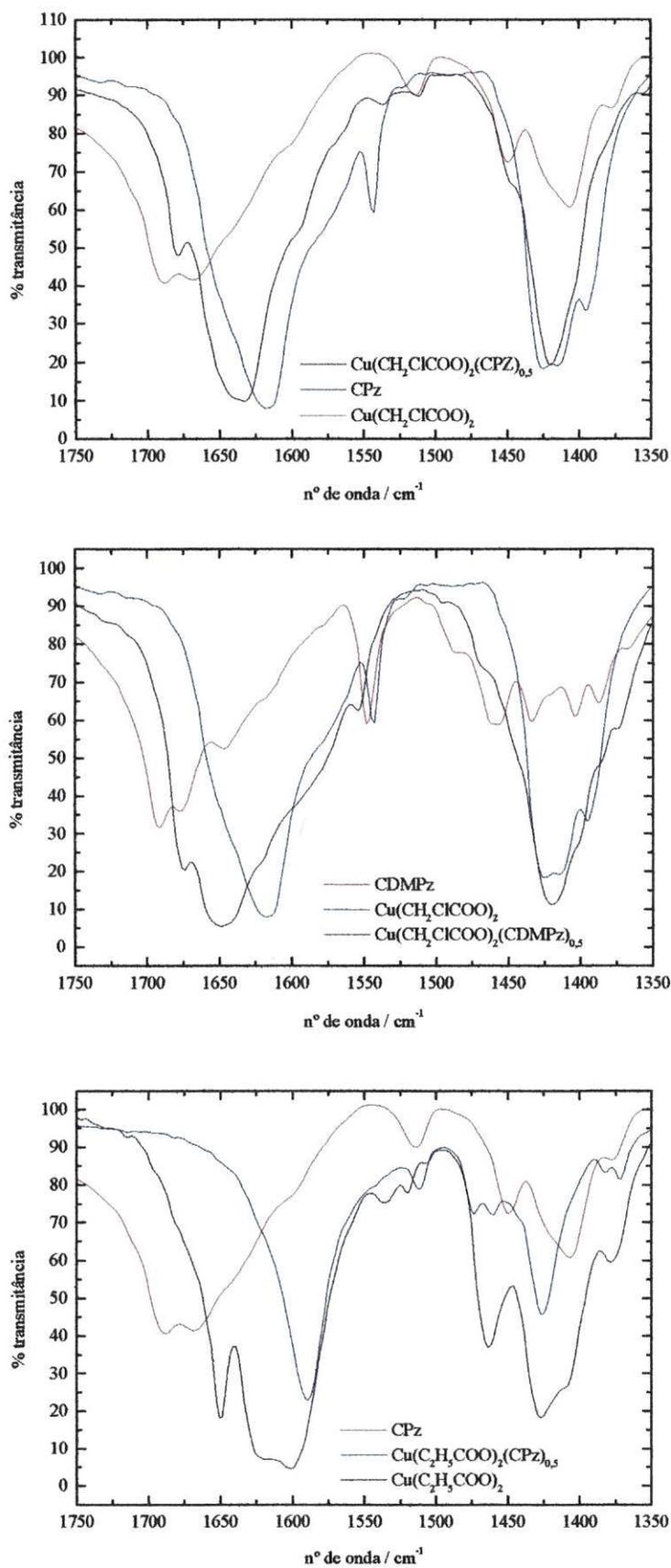


Fig. 3.15. Espectros de IV dos complexos  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0.5}$  e respectivos carboxilatos de cobre(II) e ligandos orgânicos

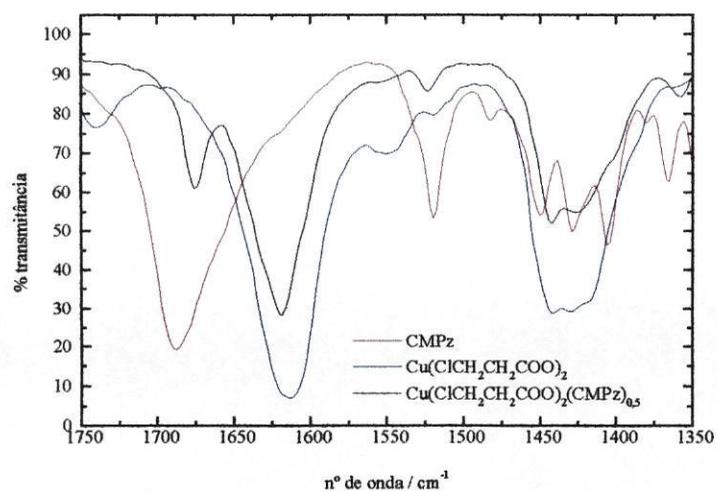
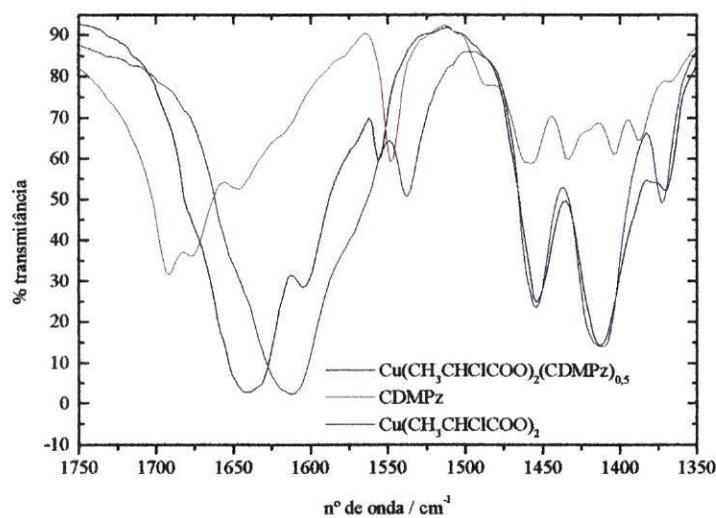
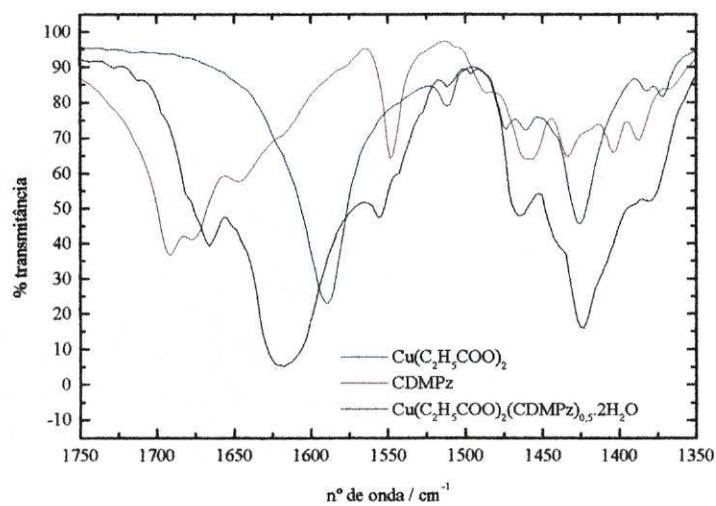
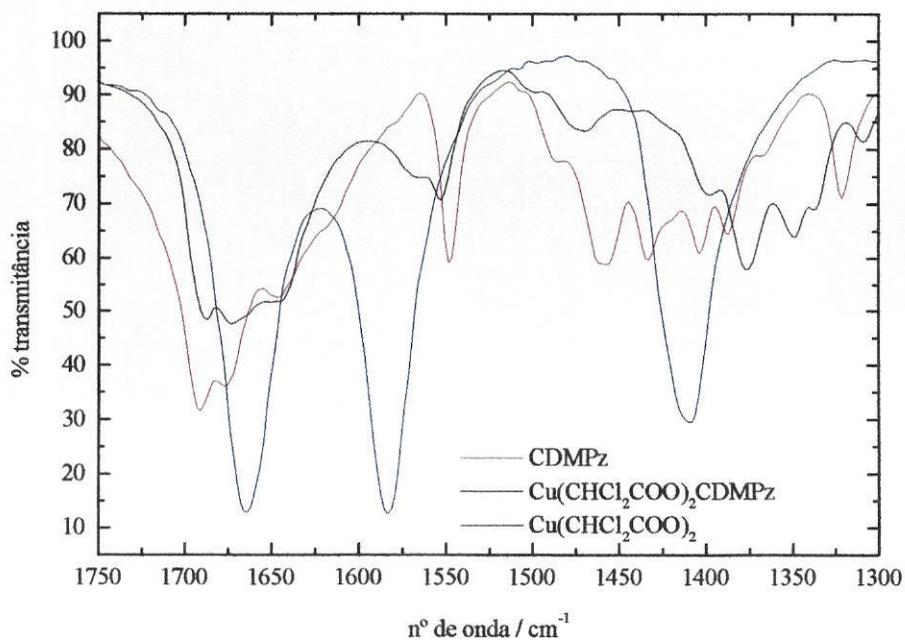
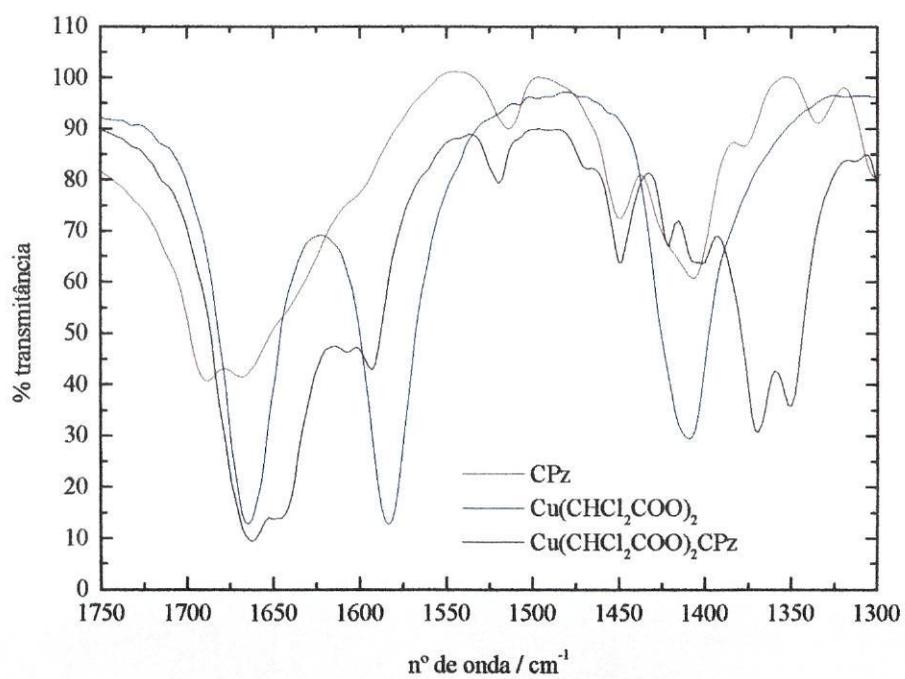
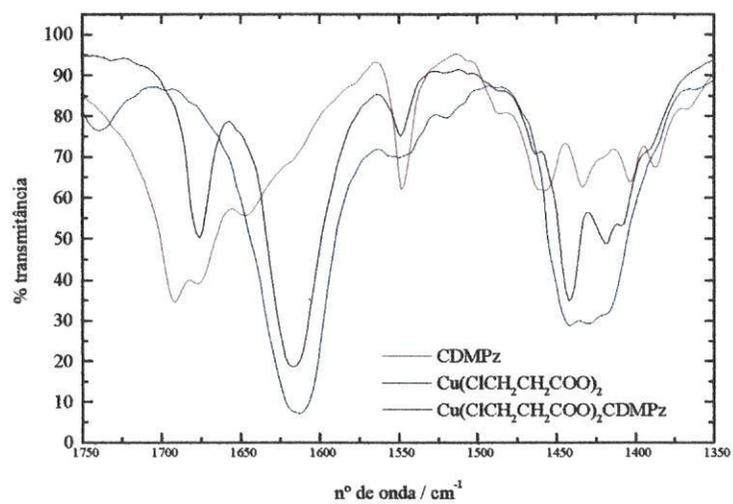
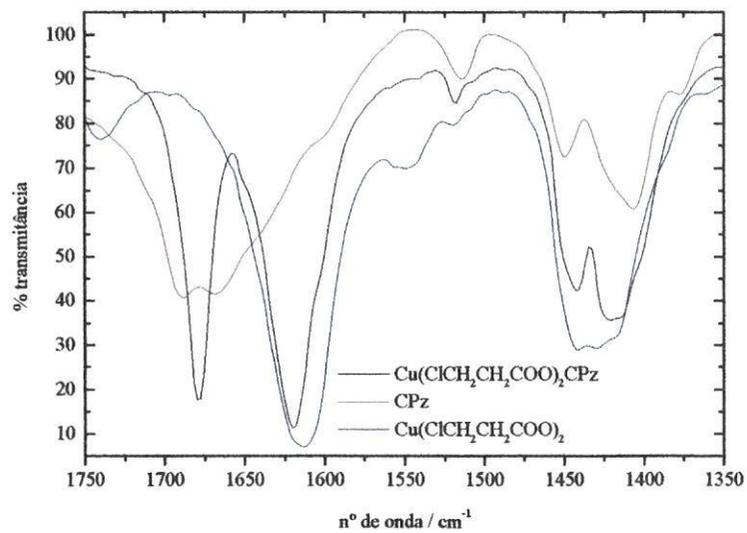
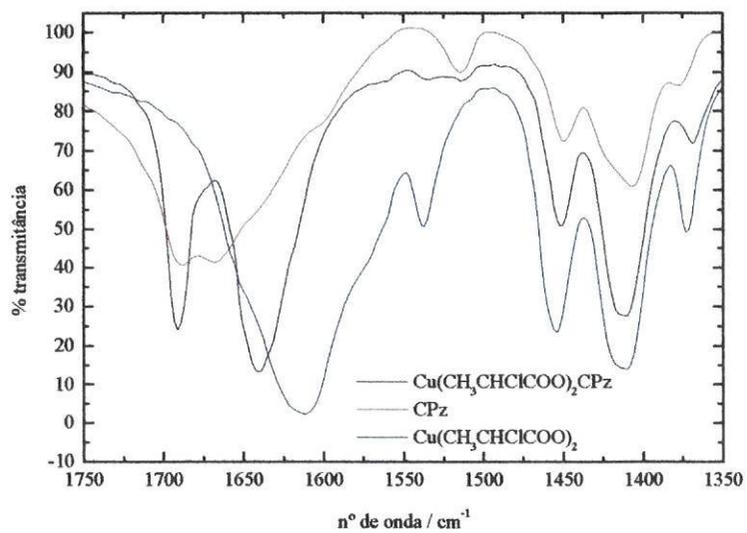


Fig. 3.15. (continuação)



**Fig. 3.16.** Espectros de IV dos complexos  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$  e respectivos carboxilatos de cobre(II) e ligandos orgânicos



**Fig. 3.17.** Espectros de IV dos complexos  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  e respectivos carboxilatos de cobre(II) e ligandos orgânicos

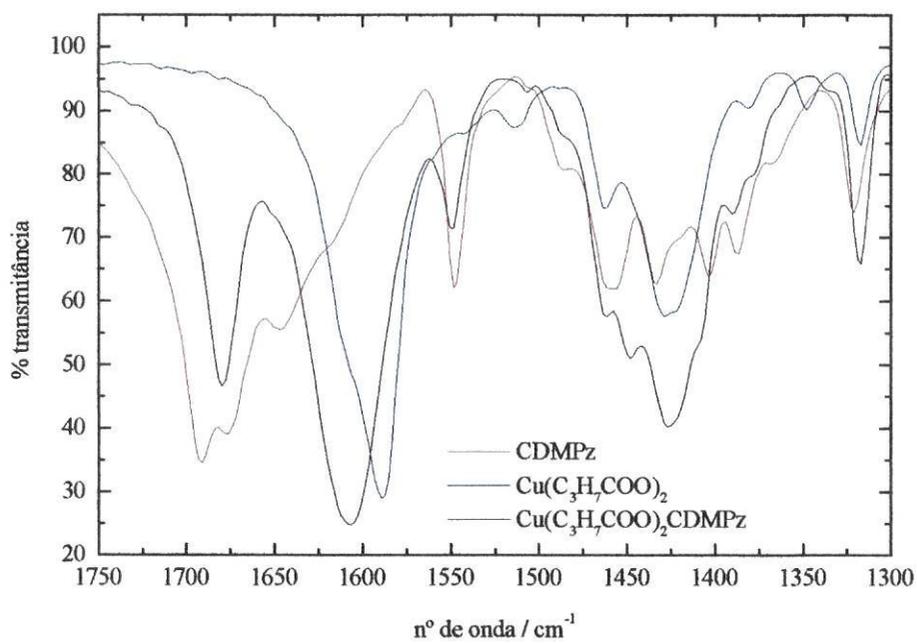
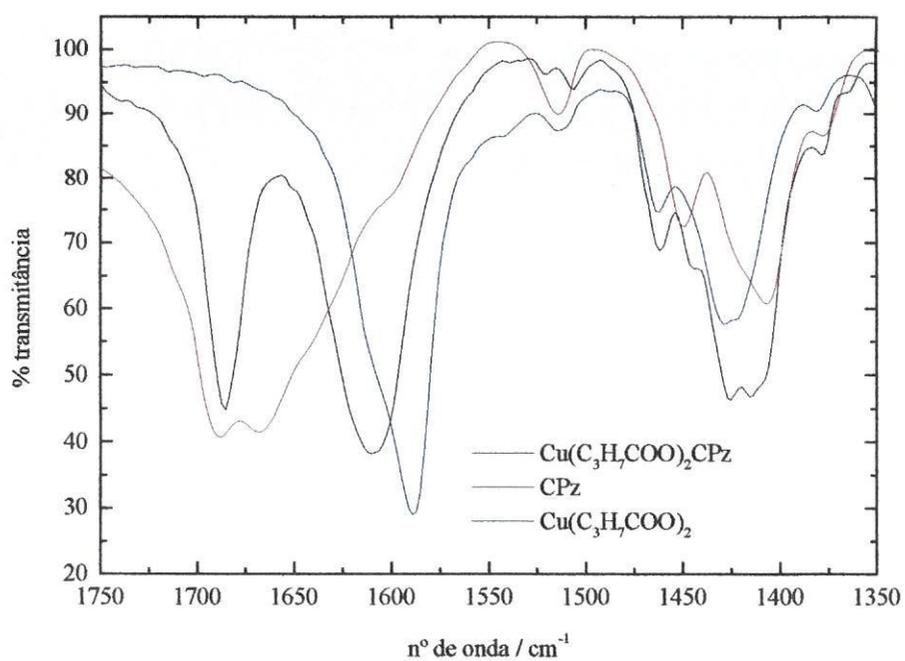


Fig. 3.17. (continuação)

### 3.6. Condutimetria

Os valores de condutividade molar, a 25 °C, obtidos para soluções metanólicas dos complexos, assim como o valor das respectivas concentrações, são apresentados na tabela 3.8.

**Tabela 3.8.** Condutividade molar dos complexos em solução, a 25°C.

Composto	Concentração $c / \text{mol dm}^{-3}$	condutividade molar $\Lambda_m / \text{S mol}^{-1} \text{cm}^2$
$\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CPz})_{0,5}$	$1,052 \times 10^{-3}$	33,0
$\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CDMPz})_{0,5}$	$9,793 \times 10^{-4}$	32,9
$\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$	$9,769 \times 10^{-4}$	54,5
$\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$	$9,872 \times 10^{-4}$	46,7
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CPz})_{0,5}$	$9,704 \times 10^{-4}$	15,4
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CDMPz})_{0,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,076 \times 10^{-3}$	24,1
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHClCOO})_2\text{CPz}$	$9,834 \times 10^{-4}$	29,2
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHClCOO})_2(\text{CDMPz})_{0,5}$	$9,807 \times 10^{-4}$	28,3
$\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{CPz}$	$1,009 \times 10^{-3}$	17,2
$\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CMPz})_{0,5}$	$1,101 \times 10^{-3}$	16,2
$\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{CDMPz}$	$1,030 \times 10^{-3}$	18,5
$\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CPz}$	$9,912 \times 10^{-4}$	8,86
$\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CDMPz}$	$1,198 \times 10^{-3}$	13,0

A determinação das propriedades condutimétricas dos complexos, em solução, num solvente de fraco poder coordenador (de modo a minimizar efeitos de substituição de ligandos no complexo), por medição da condutividade das soluções, à temperatura ambiente, permite, por vezes, obter informações sobre se os aniões se encontram ou não coordenados e/ou se ocorrem alterações estruturais em solução. Por comparação dos valores das condutividades molares, obtidas para soluções de complexos  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , com valores tabelados, pode-se conhecer o tipo de electrólito a que o complexo dá origem. Estudos de solubilidade dos complexos mostraram que estes só eram suficientemente solúveis em metanol e neste solvente, electrólitos 1:1 apresentam valores de condutividades molares no intervalo 80-115 S

$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$  e os valores para electrólitos do tipo 1:2 situam-se no intervalo 160-220  $\text{S mol}^{-1} \text{cm}^2$ .<sup>70</sup>

## **4. Discussão de Resultados**

O trabalho de síntese de complexos foi orientado no sentido de obter adutos de carboxilatos de cobre(II) com interações magnéticas entre centros metálicos. Em particular, procurou-se sintetizar complexos tendo como modelo base a estrutura em “gaiola” do acetato de cobre(II) monoidratado, vulgar em muitos complexos de carboxilatos de cobre(II). Assim, realizou-se a síntese de complexos adicionando soluções etanólicas de sais carboxilatos de cobre(II) a soluções etanólicas de ligandos orgânicos na proporção molar catião metálico para ligando orgânico igual a 1:1. No entanto, obteve-se também, nestas condições, complexos em que essa proporção é igual a 1:0,5 (tabela 2.2). Apesar de se terem realizado diversas tentativas de obtenção de adutos de acetato de cobre(II) nunca se conseguiram obter compostos com um grau de pureza aceitável. Embora se tenham sintetizado compostos com cloro e dicloroacetatos, nunca se conseguiu obter produtos sólidos com tricloroacetato.

Todos os complexos sintetizados, exceptuando os dois com dicloroacetato, apresentam valores de momentos magnéticos inferiores ao valor só de spin (tabela 3.2) e exibem curvas de susceptibilidade magnética molar em função da temperatura típicas de complexos com interações antiferromagnéticas significativas entre centros metálicos (Fig. 3.1). No intervalo de temperaturas usado, o comportamento magnético dos complexos  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$  ( $\text{L} = \text{CPz}$  e  $\text{CDMPz}$ ) não é característico da existência de interações significativas entre centros metálicos. Os respectivos momentos magnéticos à temperatura ambiente (tabela 3.1) são superiores ao valor só de spin, tal como acontece para compostos monoméricos. As susceptibilidades magnéticas molares em função da temperatura seguem a lei de Curie-Weiss com valores de  $\theta$  baixos (tabela 3.1). Porém, os espectros de RPE destes últimos complexos são característicos de estados tripleto com  $D < h\nu$  (Fig. 3.6 e 3.7), apresentando um sinal a “meio campo” ( $H_{\text{min}}$ ), o que significa que existem de facto interações magnéticas entre centros metálicos, embora de muito fraca intensidade. Observou-se um bom ajuste dos dados magnéticos à equação de Bleaney-Bowers, tendo-se obtido valores de  $-2J$  muito baixos (tabela 3.2) o que pode confirmar a existência de interações fracas entre centros metálicos, embora de tipos diferentes para os dois compostos. Em complexos diméricos com pontes de carboxilato monoatômicas<sup>54,71</sup>, as interações magnéticas só são detectadas a temperaturas muito baixas, próximas da temperatura do hélio líquido. Os valores de separação entre o estado tripleto e singleto,  $-2J$ , expressos em  $\text{cm}^{-1}$ , para este tipo de complexos são da ordem das unidades. Dada a ordem de grandeza dos valores de  $-2J$  obtidos neste trabalho para os complexos  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$  pode supôr-se a existência nestes de pontes de carboxilato monoatômicas. Dos espectros de RPE destes dois compostos, sem simulação computacional,

não se podem obter valores dos parâmetros  $g$  e  $D$ . Observam-se sinais na região de 2250-4000 G correspondentes às transições  $\Delta M_S = \pm 1$  e um sinal a cerca de 1500 G ( $H_{\min}$ ) relativo à transição  $\Delta M_S = \pm 2$ , característico de existência de unidades diméricas. Estes espectros são do tipo observado para um composto relatado com pontes monoatómicas de acetato e que apresenta um valor de  $D$  da ordem de  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ .<sup>71</sup> Por outro lado, o complexo dimérico  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(1\text{-metilimidazola})_2].6\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 1.3) exhibe, na sua estrutura, duas pontes de carboxilato monoatómicas<sup>21</sup>, no entanto, não se tem conhecimento de ter sido caracterizado magnética e espectroscopicamente. Para conhecer o tipo de espectro de RPE que apresenta este composto, realizou-se a sua síntese pelo processo descrito na literatura<sup>21</sup>, e efectuou-se o traçado do respectivo espectro nas condições em que foram traçados os espectros dos dois dicloroacetatos. Verificou-se que o espectro era semelhante aos destes. Estes factos sugerem que o valor de desdobramento de campo nulo ( $D$ ), para os dois complexos com dicloroacetato deverá ser da ordem de  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  e que estes poderão ter estruturas contendo pontes monoatómicas de dicloroacetato entre centros metálicos.

Relativamente aos complexos em que se observam interacções magnéticas significativas entre centros metálicos, e que apresentam um sinal fraco nos espectros de RPE devido a impureza monomérica (tabela 3.4), verifica-se que a qualidade do ajuste dos resultados à equação de Bleaney-Bowers modificada (tabela 3.3) é melhor do que a obtida para o ajuste à equação de Bleaney-Bowers (tabela 3.2). Para os outros complexos apesar de se obter um melhor ajuste à equação de Bleaney-Bowers, quando se usam dois parâmetros ajustáveis, do que quando se fixa o valor de  $g_{\text{médio}}$  obtido dos resultados de RPE, verifica-se, para alguns casos, que o valor de  $g$  se afasta do valor obtido por RPE. Assim, consideram-se mais fiáveis os valores de  $-2J$  obtidos no processo de ajuste em que se fixou o valor de  $g$  obtido por RPE. Comparando os valores de  $-2J$  para pares de complexos do mesmo tipo,  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  ou  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$ , contendo o mesmo carboxilato e L diferente (L = CPz ou CDMPz) verifica-se que a interacção magnética é mais fraca nos adutos com CDMPz, apesar do maior poder dador deste ligando (eventualmente poderão fazer-se sentir efeitos estéricos).

Para compostos do mesmo tipo contendo o ligando CPz verifica-se que a interacção magnética aumenta com o aumento do  $pK_a$  do ácido carboxílico (tabela 1.1) correspondente ao carboxilato existente no complexo. No caso dos complexos com o ligando CDMPz, não se verifica qualquer relação deste tipo.

Os espectros de RPE, à temperatura ambiente, de todos estes complexos (Fig. 3.3 a 3.5) são característicos de estados triplete com  $D > hv$ . Verifica-se, ainda, que os espectros

são praticamente axiais com  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ , o que é consistente com uma geometria piramidal quadrada distorcida com estado fundamental  $d_{x^2-y^2}$ . Verifica-se, por comparação dos parâmetros de RPE (tabela 3.4), para os pares de complexos do tipo  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  contendo o mesmo carboxilato (3-cloropropanoato ou butanoato) e L diferente (CPz ou CDMPz), que o valor do desdobramento de campo nulo, D, é inferior para os adutos com CDMPz. Este facto poderá dever-se a uma maior distorção da estrutura piramidal quadrada no sentido da bipirâmide trigonal. A existência de um sinal adicional nos espectros de RPE, na região 2000-3000 G, para os dois adutos deste tipo com CDMPz, pode ser atribuída à ressonância de absorção de dois quanta,  $H_{dq}$ . Para o complexo  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CDMPz}$  o valor obtido para D é inferior ao dos restantes complexos e muito próximo de  $h\nu$ , o que poderá indicar uma maior distorção neste complexo.<sup>42,53</sup>

Os valores de D e  $-2J$  obtidos para estes últimos complexos são da mesma ordem de grandeza dos dos complexos de carboxilatos de cobre(II) diméricos, pelo que deverão ser constituídos por unidades diméricas do tipo das do acetato de cobre(II) monoidratado.

Comparando as ordens de grandeza dos valores de  $-2J$  relativos a estes complexos,  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$  e  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$ , com as dos dois dicloroacetatos,  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$ , verifica-se que nestes as interacções de permuta são muito inferiores o que apoia a inexistência nestes de pontes triatómicas "syn-syn" e a possibilidade de possuírem pontes monoatómicas de carboxilato.

A observação nos espectros electrónicos dos complexos  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$  e  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$ , em nujol (figuras 3.9 e 3.11 e tabela 3.5), exceptuando os complexos  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$ , de uma banda ou uma inflexão a cerca de  $27000\text{ cm}^{-1}$ , constitui um factor a favor da existência de unidades diméricas, com interacções antiferromagnéticas, com pontes de carboxilato nas respectivas estruturas. A banda larga e assimétrica observada em todos os espectros não permite tirar conclusões sobre a geometria em torno de cobre(II), pois pode ser consistente com uma grande variedade de geometrias, dada a plasticidade dos complexos de cobre(II). Não se observa nos espectros desdobramento nítido da banda no visível, embora esta seja larga e assimétrica para menores energias relativamente ao máximo da banda. Este desdobramento poderia permitir tirar informações sobre a existência de distorção da geometria piramidal quadrada para bipirâmide trigonal.<sup>42,53</sup>

Verifica-se que, quando aumenta a acidez do carboxilato há uma diminuição da força do campo de ligando, para o caso dos complexos do mesmo tipo e com o mesmo ligando orgânico.

Os valores dos máximos das bandas no visível dos espectros dos complexos com dicloroacetato são mais altos que todos os outros, o que indica que estes complexos têm geometrias diferentes das dos outros.

O espectros electrónicos dos complexos em solução (tabela 3.5) podem fornecer informações sobre interações dos complexos com o solvente e sobre se as estruturas existentes nos complexos sólidos se mantêm em solução. Comparando os espectros electrónicos em suspensão de nujol com os de solução pode-se concluir que, em geral, para complexos cujos espectros apresentam, em suspensão de nujol, uma banda ou inflexão a cerca de  $27000\text{ cm}^{-1}$ , esta desaparece em solução, com a excepção do complexo  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CPz})_{0,5}$ . Isto, pode indicar que as unidades diméricas existentes nos sólidos são destruídas em solução pela acção do solvente. Relativamente à banda larga e assimétrica no visível, no caso das soluções dos cloroacetatos e dicloroacetatos, a banda desloca-se para menores energias. Para todos os outros complexos há um deslocamento da banda para maiores energias. É de realçar a semelhança dos espectros dos cloroacetatos, 2-cloropropanoatos e butanoatos com ligandos orgânicos diferentes, em solução. Isto sugere semelhança de estrutura e comportamento em solução. Por comparação com valores tabelados (secção 3.5), os dados condutimétricos dos complexos em solução permitem concluir que todos se comportam como não electrólitos no solvente usado.

Os espectros de IV dos compostos são bastante complexos devido ao grande número de bandas existentes. As posições das frequências de vibração *stretching* assimétrico e simétrico do grupo COO do carboxilato podem dar informações sobre o modo de coordenação dos carboxilatos nos complexos e a posição da frequência de vibração do grupo carbonilo, do ligando orgânico, relativamente à sua posição no espectro do ligando orgânico pode fornecer informações sobre a coordenação deste grupo, nos complexos. Porém, na região onde ocorre a frequência de vibração *stretching* assimétrica do grupo COO do carboxilato encontra-se também a vibração do carbonilo do grupo amida do ligando orgânico e, na região onde se situa a frequência de vibração simétrica COO os ligandos orgânicos também absorvem. Para facilitar a interpretação dos espectros compararam-se os espectros dos compostos com os dos respectivos ligandos orgânicos e carboxilatos de cobre(II), na região  $1700\text{ a }1350\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3.15 a 3.17). Os espectros, na região  $1700\text{ a }1550\text{ cm}^{-1}$ , onde se situa a frequência de vibração *stretching* do grupo carbonilo da amida e *stretching* assimétrico do carboxilato, apresentam, entre outras de menor intensidade, apenas uma banda muito forte para os complexos cuja proporção de metal para ligando é de 1:0,5 e para os dois dicloroacetatos. Para os complexos

cuja referida proporção é 1:1 observam-se duas bandas muito fortes. Nos espectros dos complexos do tipo 1:0,5 observam-se deslocamentos significativos da banda *stretching* do grupo carbonilo, do ligando orgânico, relativamente à sua posição no espectro do ligando. Verifica-se, ainda, que a banda muito forte se encontra próxima da banda relativa à vibração *stretching* assimétrica do grupo COO. Destas observações pode-se concluir que neste tipo de complexos haverá coordenação pelo grupo amida do substituinte da pirazola. Relativamente às bandas de vibração do carboxilato, a vibração *stretching* assimétrica parece não sofrer deslocamentos significativos relativamente à mesma banda nos respectivos sais de carboxilato de cobre(II). Na região 1500 a 1350  $\text{cm}^{-1}$ , onde se encontra a vibração *stretching* simétrica do grupo COO, verifica-se que existem bandas fortes ou muito fortes semelhantes às existentes nos espectros dos sais de carboxilato de cobre(II), com pequenas diferenças devido a bandas do ligando orgânico. Por comparação dos espectros de IV dos complexos 1:1, na região 1700 a 1550  $\text{cm}^{-1}$ , com os dos respectivos ligandos e sais de carboxilato de cobre(II), pode-se concluir que as duas bandas muito fortes observadas deverão corresponder à vibração do grupo carbonilo e à vibração *stretching* assimétrica do grupo COO. Não havendo deslocamentos significativos da banda relativa ao grupo amida, não deverá ocorrer coordenação do ligando orgânico por este grupo.

Relativamente ao espectro dos dois complexos com dicloroacetato, estes não dão indicação clara de coordenação do ligando orgânico pelo grupo amida. As diferenças observadas nas regiões onde se situam as bandas de vibração do carboxilato reflectem as diferenças nos tipos de coordenação dos carboxilatos nestes complexos relativamente àquele que se verifica nos restantes complexos.

A conjugação dos resultados obtidos por caracterização espectroscópica e magnética dos complexos permite tirar informações sobre as suas estruturas. Os complexos obtidos do tipo  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  apresentam estruturas diméricas do tipo da do acetato de cobre(II) monohidratado (Fig. 1.4), com a excepção dos dois complexos com dicloroacetato. O ligando orgânico coordena monodentadamente, nas posições apicais numa estrutura dimérica. Os compostos  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$  devem ter uma estrutura polimérica do tipo da do acetato de cobre(II) com pirazina (Fig. 1.7), contendo unidades diméricas do tipo das do acetato de cobre(II) monohidratado ligadas entre si por pontes de ligando orgânico. Este último tipo de ponte pode estabelecer-se porque os ligandos orgânicos usados além de coordenarem pelo átomo de azoto do anel pirazólico podem, também, coordenar pelo átomo de oxigénio do grupo amida.

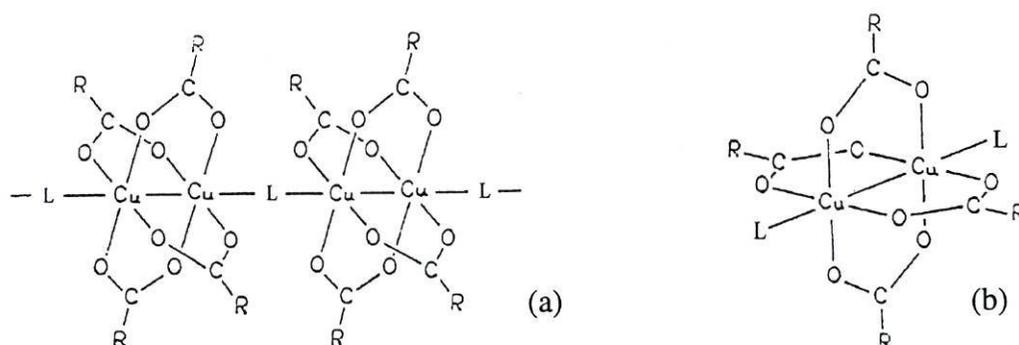
## **5. Conclusão**

Sintetizaram-se novos complexos de carboxilatos de cobre(II) com os ligandos orgânicos derivados de pirazola CPz, CMPz e CDMPz, no sentido de estudar o efeito da introdução de substituintes no anel pirazólico e o efeito da natureza do carboxilato no tipo e estrutura dos complexos e na grandeza das interações magnéticas entre centros metálicos.

Obtiveram-se os complexos  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  ( $\text{R} = \text{CHCl}_2$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CHCl}$  e  $\text{L} = \text{CPz}$ ;  $\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ) e  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CHCl}$  e  $\text{L} = \text{CDMPz}$ ;  $\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2$  e  $\text{L} = \text{CMPz}$ ). Não se conseguiram obter complexos de acetato de cobre(II) puros e nem sintetizar complexos com tricloroacetato de cobre(II).

Dos resultados provenientes da caracterização magnética e espectroscópica dos compostos concluiu-se que os complexos  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$  com  $\text{L} = \text{CPz}$  ou  $\text{CDMPz}$  por apresentarem propriedades espectroscópicas diferentes de todos os outros complexos e interações magnéticas muitíssimo mais fracas, deverão possuir estruturas e modos de coordenação do carboxilato diferentes. Pode formular-se a hipótese de possuírem estruturas com unidades diméricas com pontes de dicloroacetato monoatômicas

Os compostos de fórmula geral  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$  devem ser constituídos por cadeias com unidades diméricas do tipo das do acetato de cobre(II) monoidratado ligadas entre si por pontes de ligando orgânico (Fig. 5.1 a) e os complexos  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$  apresentam estruturas semelhantes à do acetato de cobre(II) monoidratado (Fig. 5.1 b).



**Fig. 5.1.** Estruturas propostas para os complexos (a)  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}_{0,5}$  e (b)  $\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$

A introdução de substituintes alquila no anel pirazólico não altera o tipo de compostos formados, porém, o tipo de compostos depende da natureza do carboxilato, com exceção dos cloropropanoatos.

Parece haver a tendência de quanto menor for o volume de R, em RCOO, se observarem estruturas do tipo  $\text{Cu(RCOO)}_2\text{L}_{0,5}$  e quanto maior for R se observarem estruturas do tipo  $\text{Cu(RCOO)}_2\text{L}$ , com a excepção dos dois compostos já referidos.

Os espectros de RPE, à temperatura ambiente, de todos os complexos, exceptuando os dicloroacetatos, são característicos de estados tripleto com  $D > hv$ . Verifica-se, ainda, que os espectros são praticamente axiais com  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ , o que é consistente com uma geometria piramidal quadrada distorcida com estado fundamental  $d_{x^2-y^2}$ . Para os complexos  $\text{Cu(RCOO)}_2\text{L}$  com L igual a CPz ou CDMPz verifica-se que há uma distorção da geometria em “gaiola” (Fig. 5.1 b) para os adutos com CDMPz, resultante possivelmente de um ligando axial mais volumoso. O complexo  $\text{Cu(C}_3\text{H}_7\text{COO)}_2\text{CDMPz}$  apresenta o menor valor de desdobramento de campo nulo, D, o que pode indicar que este composto tem a maior distorção em torno do catião cobre(II), da geometria piramidal quadrada para bipirâmide trigonal.

Comparando os valores de  $-2J$  para pares de complexos do mesmo tipo,  $\text{Cu(RCOO)}_2\text{L}$  ou  $\text{Cu(RCOO)}_2\text{L}_{0,5}$ , contendo o mesmo carboxilato e L diferente (L = CPz ou CDMPz) verifica-se que a interacção magnética é mais fraca nos adutos com CDMPz. Apesar do maior poder dador deste ligando poderão, eventualmente, fazer-se sentir efeitos estéricos.

As tentativas infrutíferas de estabelecimento de correlações gerais para este tipo de complexos levam a concluir que é difícil relacionar o  $pK_a$  dos ácidos carboxílicos correspondentes aos carboxilatos e/ou os impedimentos estéricos dos ligandos orgânicos com o tipo de estrutura dos complexos. Este tipo de correlação seria bastante facilitada se existissem dados estruturais que, além de confirmarem as estruturas propostas, dariam mais informações acerca de distâncias entre átomos e ângulos de ligações. É relevante referir que, além da possível influência e importância destes dois factores no tipo de estruturas adoptadas pelos complexos, a formação de pontes de hidrogénio e/ou interacções entre estruturas diméricas, existentes na malha cristalina, podem ser responsáveis por diferenças na geometria e número de coordenação de complexos semelhantes.

Comparando os complexos de derivados de pirazola com os complexos de carboxilatos de cobre(II) mas com ligandos derivados de imidazola semelhantes, verifica-se que os derivados de pirazolas formam mais facilmente compostos do tipo  $\text{Cu(RCOO)}_2\text{L}$  do que os derivados de imidazola. Isto é compatível com o facto de ligandos axiais mais ácidos favorecerem estruturas diméricas (do tipo acetato de cobre(II) monoidratado).

## **6. Bibliografia**

1. C.A. Matuszak e A.J. Matuszak, *J. Chem. Educ.* 1976, **53**, 280.
2. S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* 1986, **34**, 115 e referências aí indicadas.
3. M.R. Grimmett, *Comprehensive Organic Chemistry*, Ed. P.G. Sammes, vol. 4, Pergamon Press, Oxónia, 1979, p. 357.
4. A.K. Barik, P. Bandyopadhyay e S.K. Kar, *Polyhedron* 1999, **18**, 1.
5. N. Saha e D. Bhattacharya, *Indian J. Chem.* 1982, **21**, 574.
6. S.N. Poddar, A. Saha e N. Saha, *Indian J. Chem.* 1972, **10**, 867.
7. N. Saha, K.M. Datta e A.K. Adak, *Indian J. Chem.* 1981, **20**, 744.
8. N.A. Daugherty e J.H. Swisher, *Inorg. Chem.* 1968, **7**, 1651.
9. J. Reedjik, *Heterocyclic Nitrogen-donor ligands* em *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 2, G. Wilkinson, R.D. Gillard e J.A. McCleverty, Eds., Pergamon, Oxónia, 1987, p.74.
10. L.C. Behr, R. Fusco e C.H. Jarboe, *Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings* em *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 22, R.H. Wiley, Ed., Interscience Publishers, Nova Iorque, 1967, p.83.
11. M.C.R.M.P. Basto, *Tese de Doutoramento*, Faculdade de Ciências do Porto, Porto, 1984 e referências aí indicadas.
12. R.J. Doedens, *Prog. Inorg. Chem.* 1976, **21**, 209.
13. R.-N. Yang, D.-M. Wang, Y.-M. Hou, B.-Y. Xue, D.-M. Jin, L.-R. Chen e B.-S. Luo, *Acta Chem. Scand.* 1995, **49**, 771.
14. A. L. Abuhijleh, C. Woods e I.Y. Ahmed, *Inorg. Chim. Acta* 1991, **190**, 11.
15. H. Tamura e H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 6870.
16. R.G. Bhirud e T.S. Srivastava, *Inorg. Chim. Acta* 1990, **173**, 121.
17. M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.* 1981, **36**, 1 e referências aí indicadas.
18. E. Colacio, J.M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, M. Klinga e J.M. Moreno, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 441.
19. E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, R. Kivekäs, J.M. Moreno, A. Romerosa e J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta* 1993, **212**, 115.
20. J. Catterick e J. Thorton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1977, **20**, 291.
21. Y. Boukari, A. Busnot, F. Busnot, A. Leclaire e M.A. Benard, *Acta Cryst.* 1982, **B38**, 2458.
22. M. Ludmann-Obier, M. Dartiguenave e Y. Dartiguenave, *J. Mol. Struct.* 1973, **18**, 123.
23. D.B. Yawney, J.A. Moreland e R.J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, **21**, 209.

24. J.S. Valentine, A.J. Silverstein e Z.G. Soos, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, **96**, 97.
25. J. Lewis, Y.C. Lin, L.K. Royston e R.C. Thompson, *J. Chem. Soc.* 1965, 6464.
26. M. Inoue, M. Kishita e M. Kubo, *Inorg. Chem.* 1965, **4**, 626.
27. R.L. Martin e H. Waterman, *J. Chem. Soc.* 1959, **2**, 1359.
28. H.A. Henriksson, *Acta Cryst.* 1977, **B33**, 1947.
29. M.C.R.M.P. Basto, M.J.P. Ferreira, E.F.A.C. Pereira e A.A.S.C. Machado, *Polyhedron* 1990, **9**, 2035.
30. J.M.P.J. Garrido, *Relatório de Seminário*, Faculdade de Ciências do Porto, Porto, 1992.
31. N.L. Kirillova, Y.T. Struchkov, M.A. Porai-Koshits, A.A. Pasynskii, A.S. Antsyshkina, L.K. Minacheva, G.G. Sadikov, T.C. Idrisov e V.T. Kalinnikov, *Inorg. Chim. Acta* 1980, **40**, 115.
32. O.W. Steward, M. Kato, S.-C. Chang, M. Sax, C.-H. Chang, C.F. Jury, Y. Muto, T. Tokii, T. Taura, J.F. Pletcher e C. Soo Yoo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991, **64**, 3046.
33. O.W. Steward, B.S. Johnston, S.-C. Chang, A. Harada, S. Ohba, T. Tokii, e M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996, **69**, 3123.
34. R.W. Jotham, S.F.A. Kettle e J.A. Marks, *J. Chem. Soc. Dalton* 1972, 428.
35. J.A. Moreland e R.J. Doedens, *Inorg. Chem.* 1978, **17**, 674.
36. M. Melnik e J. Mrozinski, *J. Mol. Struct.* 1978, **48**, 79.
37. M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.* 1982, **42**, 259 e referências aí indicadas.
38. F.E. Mabbs e D.J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman, Londres, 1973, p. 318.
39. R.S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2ª ed., Saunders, 1992, p. 412.
40. R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986, p. 77 e referências aí indicadas.
41. B.N. Figgis e R.L. Martin, *J. Chem. Soc.* 1956, 3837.
42. M. Kato e Y. Muto, *Coord. Chem.* 1988, **92**, 45.
43. M. Kato, H.B. Jonassen e J.C. Fanning, *Chem. Rev.* 1964, **64**, 99 e referências aí indicadas.
44. E. Kokot e R.L. Martin, *Inorg. Chem.* 1964, **3**, 1306.
45. R.L. Martin e H. Waterman, *J. Chem. Soc.* 1959, **2**, 2960.
46. M.V. Hanson, C.B. Smith, W.E. Marsh e G.O. Carlisle, *J. Mol. Struct.* 1977, **37**, 329.
47. M. Kondo e M. Kubo, *J. Phys. Chem.* 1958, **62**, 1558.
48. K.S. Patel, J.A. Faniran e A. Earnshaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976, **38**, 352.

49. R.L. Martin e H. Waterman, *J. Chem. Soc.* 1957, 2545.
50. F.G. Herring, B. Landa, R.C. Thompson e C.F. Schwerdtfeger, *J. Chem. Soc. A* 1971, 528.
51. J. Lewis e F. Mabbs, *J. Chem. Soc.* 1965, 3894.
52. T.D. Smith e J.R. Pilbrow, *Coord. Chem. Rev.* 1974, **13**, 173.
53. Y. Muto, H. Horie, T. Tokii, M. Nakashima, M. Koikawa, O.W. Steward, S. Ohba, H. Uekusa, S. Husebye, I. Suzuki e M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997, **70**, 1573.
54. B. Chiari, J.H. Helms, O. Piovesana, T. Tarantelli e P.F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* 1986, **25**, 2408.
55. H. Uekusa, S. Ohba, T. Tokii, Y. Muto, M. Kato, S. Husebye, O.W. Steward, S.-C. Chang, J.P. Rose, J.F. Pletcher e I. Suzuki e, *Acta Cryst.* 1992, **B48**, 650.
56. J.E. Wertz e J.R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, Chapman and Hall, Londres, 1986, p. 229.
57. T.R. Felthouse e D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 1978, **17**, 444.
58. A. Bencini e D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990, p. 174.
59. C.D. Delfs e R. Bramley, *J. Chem. Phys.* 1997, **107**, 8840.
60. B.B. Adeleke e K.S. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1980, **42**, 1522.
61. A. Grodzicki, E. Szlyk, A. Wojtczak, G. Wrzeszcz, L. Pazderski e T. Muziol, *Polyhedron* 1998, **18**, 519.
62. S.F.A. Kettle e J.P. Pioli, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1243.
63. E. Spinner, *J. Chem. Soc.* 1964, 4217.
64. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons, 1986, p. 231.
65. J.A. Faniran e K.S. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974, **36**, 2261.
66. K.N. Nakamoto, Y. Homimoto e A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* 1961, **83**, 4528.
67. R. Dowbenko, C.C Anderson e W.H. Chang, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 1971, **10**, 344.
68. A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quím.* 1971, **13**, 40.
69. S. Sullivan, A.N. Thorpe e P. Hambright, *J. Chem. Educ.* 1971, **48**, 345.
70. W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 1971, **7**, 81.
71. J.-P. Costes, F. Dahan e J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* 1985, **24**, 1018.

## **Apêndice**

Neste apêndice descrevem-se tentativas de síntese de complexos que se revelaram infrutíferas ou porque não deram origem a produtos sólidos ou porque as análises elementares de C, N e H dos produtos obtidos mostraram tratar-se de compostos impuros cuja purificação não foi possível.

### **Tentativas de síntese de complexos com formato**

#### Complexos $\text{Cu}(\text{HCOO})_2\text{CPz}$ e $\text{Cu}(\text{HCOO})_2\text{CDMPz}$

Realizaram-se tentativas de síntese de complexos de formato de cobre(II) com 1-(2-carbamoiletil)pirazola ou 1-(2-carbamoiletil)-3,5-dimetilpirazola, do tipo  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2\text{L}$ , mas ambas se revelaram infrutíferas. A primeira foi realizada a partir de ácido fórmico e carbonato e hidróxido de cobre(II). Na segunda usou-se uma suspensão de formato de cobre(II) em metanol. Os produtos obtidos foram formato de cobre(II), no primeiro caso, ou mistura de compostos, no segundo caso.

### **Tentativas de síntese de complexos com acetato**

#### Complexos $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CPz})_{0,5}$ e $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CDMPz})_{0,5}$

A uma solução de 10 mmol de acetato de cobre(II) monoidratado (2,00 g em 90 cm<sup>3</sup> de etanol; solução verde escura) adicionou-se uma solução de 5 mmol de CPz (0,70 g em 20 cm<sup>3</sup> de etanol) ou uma solução de 10 mmol de CDMPz (1,67 g em 25 cm<sup>3</sup> etanol; solução incolor). Passados uns dias, observou-se um composto verde numa das soluções e uns cristais azuis na outra. Obtiveram-se 1,34 g do primeiro complexo e 0,96 g do segundo. Porém, embora os doseamentos de cobre(II) indicassem tratar-se de compostos com razões molares cobre(II):ligando orgânico iguais a 1:0,5, as análises elementares de C, N e H revelaram que não se encontravam puros.

### **Tentativa de síntese do complexo $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2(\text{CMPz})_{0,5}$**

A uma solução de 5 mmol de cloroacetato de cobre(II) (1,25 g em 110 cm<sup>3</sup> de etanol; solução verde clara) adicionou-se uma solução de 2,5 mmol de CMPz (0,38 g em 30 cm<sup>3</sup> de etanol), tendo-se obtido uma solução verde. Passado um dia, observaram-se cristais verdes claros em solução, mas as análises elementares revelaram tratar-se de um composto impuro.

### **Tentativa de síntese do complexo $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{CMPz}$**

Adicionou-se uma solução de 10 mmol de CMPz (1,53 g em 60 cm<sup>3</sup> de etanol) a uma solução de 10 mmol de dicloroacetato de cobre(II) (3,19 g em 30 cm<sup>3</sup> de etanol; solução verde), tendo-se obtido uma solução de cor azul. Passados alguns dias, da evaporação lenta do solvente resultou uma goma azul escura, que se redissolveu em etanol. Por fricção das paredes do recipiente com uma vareta de vidro, verificou-se a precipitação de um composto azul claro que, quando seco, foi triturado, tendo-se observado que ganhava electricidade estática. Após mais uns dias, fez-se uma segunda recolha de composto azul claro, que era muito higroscópico. As análises elementares desta última recolha revelaram que o composto não se encontrava puro.

### **Tentativas de síntese de complexos com tricloroacetato**

#### Complexos $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{CPz}$ e $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{CDMPz}$

Embora se tenha tentado obter complexos na proporção molar catião metálico para ligando orgânico igual a 1:1, das soluções obtidas (de cor mais intensa do que do sal de cobre(II)) não se conseguiu a precipitação de qualquer dos compostos pretendidos.

### **Tentativa de síntese do complexo $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CMPz})_{0,5}$**

Adicionou-se uma solução de 5 mmol de CMPz (0,77g em 50 cm<sup>3</sup> de etanol) a uma solução de 10 mmol de propanoato de cobre(II) diidratado (2,46 g em 120 cm<sup>3</sup> de etanol), tendo-se obtido uma solução verde escura. Após algumas semanas, obteve-se cristais verdes. As análises elementares revelaram tratar-se de um composto impuro.

### **Tentativa de síntese do complexo $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHClCOO})_2\text{CMPz}$**

Adicionou-se uma solução de 10 mmol de CMPz (1,53 g em 60 cm<sup>3</sup> de etanol) a uma solução de 10 mmol de 2-cloropropanoato de cobre(II) (2,79 g em 50 cm<sup>3</sup> de etanol), tendo-se obtido uma solução verde escura. Ao fim de alguns dias, obtiveram-se cristais verdes. As análises elementares revelaram tratar-se de um composto impuro.

### **Tentativa de síntese do complexo $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{CMPz}$**

Adicionou-se uma solução de cerca de 9 mmol de CMPz (1,34 g em 60 cm<sup>3</sup> de etanol) a uma solução de 9 mmol de butanoato de cobre(II) monoidratado (2,23 g em 50 cm<sup>3</sup> de etanol). Passados uns dias, observaram-se uns cristais verdes escuros, em forma de agulhas, em solução. As análises elementares revelaram tratar-se de um composto impuro.

### **Tentativa de síntese do complexo $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COO})_2\text{CPz}$**

Fez-se uma recolha directa de cristais da solução preparada para obter o 2,2-dicloropropanoato de cobre(II) (ver 2.2.2.) e verificou-se a sua solubilidade em etanol, uma vez que o composto anidro e com uma molécula de água de hidratação são insolúveis neste solvente. Sendo o composto filtrado solúvel, dissolveu-se em 50 cm<sup>3</sup> de etanol, tendo-se obtido uma solução verde escura, que se filtrou por gravidade. Adicionou-se-lhe uma solução de 10 mmol de CPz (1,39 g em 35 cm<sup>3</sup> de etanol) e obtendo-se uma solução de cor verde escura. Após algumas semanas, a solução foi à secura tendo-se obtido uma goma verde, cuja

tentativa de dissolução em etanol foi infrutífera. Não se conseguiu a solidificação do composto.

### **Tentativa de síntese de complexos com benzoato**

#### Complexo $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{CPz}$

A uma solução de 4,8 mmol (1,71 g) de benzoato de cobre(II) triidratado em acetona (solução azul), adicionou-se uma solução de 5 mmol de CPz (0,70 g em 40 cm<sup>3</sup> etanol), obtendo-se uma solução de cor azul esverdeada. Após evaporação de parte do solvente, observou-se o aparecimento de um precipitado azul claro, semelhante ao benzoato de cobre(II) triidratado, que se filtrou e desprezou. Da solução precipitaram cristais verdes, nos quais não foi possível efectuar o doseamento de cobre(II) por volumetria com E.D.T.A. e cujas análises elementares revelaram tratar-se de um composto impuro.

#### Complexo $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{CDMPz}$

Adicionou-se uma solução de 3 mmol de CDMPz (0,50 g em 30 cm<sup>3</sup> etanol) a uma solução de 3 mmol de benzoato de cobre(II) anidro (0,97 g) em 70 cm<sup>3</sup> de acetona. Obteve-se uma solução de cor azul. Após alguns dias em repouso, formaram-se cristais verdes. Não se conseguiu efectuar o doseamento de cobre(II) no composto, por volumetria de E.D.T.A., mas as análises elementares de C, N e H revelaram que não se tratava do composto pretendido.

### **Outras tentativas de síntese**

Na tabela seguinte, apresentam-se as razões molares catião metálico:ligando orgânico diferentes utilizadas noutras tentativas de síntese que foram realizadas em condições semelhantes às descritas anteriormente. Indicam-se, também, as proporções molares Cu:CPz e Cu:CDMPz nos produtos obtidos.

Razões molares Cu(II):ligando orgânico usadas em tentativas de síntese de compostos

Sais de cobre(II)	Razão molar	razão molar	razão.molar	razão molar
	Cu:CPz	nos produtos obtidos	Cu:CDMPz	nos produtos obtidos
Cu(ac) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	1:2	—	1:3	—
			1:0,5	—
Cu(CHCl <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub>			1:2	1:1
Cu(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1:2	—		
Cu(pr) <sub>2</sub>	1:1	1:0,5		
Cu(2Clpr) <sub>2</sub>			1:1	1:0,5
			1:1,5	1:0,5
Cu(benz) <sub>2</sub>			1:5/4	—

## ERRATA

página	linha	onde se lê	deve ler-se
4	13	$\text{Cu}(\text{RCOO})_2\text{L}$	$\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{COO})_2\text{L}$
6	9	1-(2-carbamoiletil)-3(5)-metilpirazola	1-(2-carbamoiletil)-3-metilpirazola
6	31	2-Clpiridina	2-cloropiridina
10	3	1-carbamoil-3,5-dimetil-pirazola	1-carbamoil-3,5-dimetilpirazola
33	2	soma de dois componentes	soma de duas componentes
60	1	resultaram obtiveram-se	resultaram
71	3	$H_1, H_2$ e $H_3$	$H_{  1}, H_{  2}$ e $H_{\perp}$
77	9	sobre a da	sobre a
100	2	J. Chem. Soc. A	<i>J. Chem. Soc. A</i>
100	11	I. Suzuki e	I. Suzuki
100	22	J. Chem. Soc.	<i>J. Chem. Soc.</i>
100	30	1971, 48, 345.	1971, <b>48</b> , 345.