

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

ANDREZA OLIVEIRA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL VAPOCRÔMICO DE COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO DE COBRE(II) COM LIGANTES DICARBOXILATOS
E PIRAZOL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

LONDRINA

2021



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Londrina
Departamento Acadêmico de Química
Coordenação do Curso de Licenciatura em Química

TERMO DE APROVAÇÃO

ANDREZA OLIVEIRA DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL VAPOCRÔMICO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE COBRE(II) COM LIGANTES DICARBOXILATOS E PIRAZOL

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado no dia 14 de dezembro de 2021 como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelas professoras abaixo assinadas. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Cristiana da Silva

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – UFGD/Dourados
Membro da Avaliação

Profa. Dra. Délia do Carmo Vieira

Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais – UTFPR/Londrina
Membro da Avaliação

Profa. Dra. Alessandra Stevanato

Departamento Acadêmico de Química – UTFPR/Londrina
Orientadora

AGRADECIMENTOS

Chega ao fim a etapa mais importante da minha vida, a tão sonhada graduação. Agradeço primeiramente a Deus por me conceder a vida, por toda força, ânimo e coragem que me ofereceu para ter alcançado esta conquista. Sou grata a Ele por me sustentar e não me deixar desistir diante das dificuldades encontradas nesta longa jornada.

Agradeço a minha mãe e as irmãs Aline e Vânia, pelas orações, apoio, carinho e por nunca me desemparearem. Sou muito grata a Deus pela vida de vocês e gostaria que soubessem quanto eu amo vocês.

Agradeço imensamente a minha orientadora Profa. Dra. Alessandra Stevanato, pela amizade e os conselhos, sabedoria, extrema paciência, atenção, dedicação, por sempre estar disposta a me ajudar nas minhas muitas dúvidas e dificuldades diante da construção desse trabalho e pelos muitos ensinamentos.

Você é uma das minhas referências profissionais, além de ser uma excelente professora, é um dos seres humanos mais incríveis que eu conheço. Gostaria que soubesse quanto eu me sinto realizada e grata por você ter aceitado ser a minha orientadora.

Espero um dia poder ter 5% do seu conhecimento e ser uma professora excelente como você. Te desejo uma vida linda e maravilhosa.

Ao professor Janksyn agradeço por ter ajudado com os espectros de infravermelho e os conteúdos de RGB.

Aos meus colegas da faculdade Alisson, Renata e Lígia agradeço pelas muitas risadas, amizade, companheirismo, descontração e ajudas que recebi durante o curso.

Agradeço a banca pela disponibilidade e as contribuições acerca do meu trabalho.

Por fim, agradeço a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização deste estudo e finalização desta importante etapa da minha formação.

RESUMO

SANTOS, Andreza Oliveira. **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL VAPOCRÔMICO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE COBRE(II) COM LIGANTES DICARBOXILATOS E PIRAZÓL**, 2021. 63p. Trabalho de Conclusão de Curso 2 (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR. Londrina, Paraná.

Os compostos de coordenação formados a partir do cobre apresentam uma infinidade de aplicações em diversos segmentos. Diante disso, várias razões favorecem os estudos com cobre, tais como sua alta disponibilidade, baixo custo e grande facilidade de coordenação com diferentes tipos de ligantes. Para os complexos formados a partir do cobre(II), em que a subcamada 3d incompleta e uma 4s com apenas um elétron possibilita a hibridização e, por isso, os complexos de cobre podem apresentar geometrias variadas. Os ligantes por sua vez, têm papel fundamental na formação destes compostos de coordenação, pois possuem a capacidade de formar supramoléculas e isto proporciona e caracteriza uma potencialidade para a síntese e aplicação de sensores vapocrômicos. De forma geral, torna-se interessante o estudo da potencialidade de compostos de coordenação contendo íons cobre(II) como sensores vapocrômicos pois, estes dispositivos podem ser viáveis e apresentar baixo custo de fabricação e características reversíveis em seu uso, possibilitando que o mesmo tenha uma vida útil prolongada. A primeira etapa deste trabalho consistiu na síntese e análise de complexos formados a partir do cobre(II) contendo ligantes dicarboxílicos e pirazol: $[Cu(ox)_2(Pz)_2]$ (C1), $[Cu(fum)_2(Pz)_2]$ (C2) e $[Cu(suc)_2(Pz)_2]$ (C3) pela técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, que permitiu inferir sobre o modo de coordenação dos dicarboxilatos utilizados nas sínteses. Os compostos de coordenação obtidos foram submetidos à reações no estado sólido visando verificar o comportamento vapocrômico diante da exposição à vapores de NH_3 . Pelos espectros de infravermelho obtidos, foi possível observar alterações significativas nas bandas de estiramentos assimétrico e simétrico dos dicarboxilatos e no estiramento NH do grupo pirazol. A exposição dos compostos de coordenação à vapores de NH_3 também provocou modificações na coloração dos precursores sendo evidenciados pelos deslocamentos nos valores de RGB.

Palavras-chave: Complexos de cobre(II), ligantes dicarboxilatos, pirazol, sensores vapocrômicos, vapor de amônia.

ABSTRACT

SANTOS, Andreza Oliveira. **EVALUATION OF VAPOCHROMIC POTENTIAL OF COPPER COORDINATION COMPOUNDS(II) WITH DICARBOXILATOS AND PIRAZOL BINDERS**, 2021. 63p. Work of Course Conclusion 2 (Graduation in Chemistry program) - Federal Technology University Paraná - UTFPR. Londrina, Paraná, 2021.

The coordination compounds formed from copper present a multitude of applications in various segments. Therefore, several reasons favor studies with copper, such as its high availability, low cost and great ease of coordination with different types of binders. For the complexes formed from copper(II), in which the incomplete 3d sublayer and a 4s with only one electron allows hybridization and, therefore, copper complexes can have varied geometries. Ligands, in turn, play a fundamental role in the formation of these coordination compounds, as they have the ability to form supramolecules and this offers and provides a potential for the synthesis and applications of vapochromic sensors. In general, it is interesting to study the potential of composite compounds containing copper(II) ions as vapochromic sensors because these devices can be viable and have low manufacturing cost and reversible characteristics in their use, allowing them to even have an extended service life. The first stage of this work consisted of the synthesis and analysis of complexes formed from copper(II) containing dicarboxylic ligands and pyrazole: $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$ (C1), $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$ (C2) e $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$ (C3) by the technique of vibrational spectroscopy in the infrared region, which allowed us to infer on the mode of coordination of the dicarboxylates used in the synthesis. The coordination compounds obtained were submitted to solid state reactions in order to verify the vapochromic behavior in the face of exposure to vapours of NH_3 . By the infrared spectra obtained, it was possible to observe significant changes in the asymmetric and symmetrical stretch bands of dicarboxylates and in the NH stretch of the pyrazole group. The exposure of the coordination compounds to NH_3 vapors also caused changes in the color of the precursors being evidenced by the displacements in RGB values.

Keywords: Copper complexes(II), dicarboxylates ligands, pyrazole, vapochromic sensors, ammonia vapor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Geometrias ao redor do centro metálico cobre (II). (a) quadrado planar; (b) tetraédrica; (c) bipirâmide trigonal; (d) pirâmide de base quadrada; (e) octaédrica.....	13
Figura 2: Representação da Tabela periódica para elucidar o metal de transição cobre, localizado na família 11 do bloco d.....	17
Figura 3. Sistema cristalino elevada cúbico de face centrada (CFC).....	18
Figura 4. Representação espacial dos orbitais t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) e e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}).....	19
Figura 5. Diagrama de nível de energia para configuração d^9 em um campo octaédrico e com distorção tetragonal.....	19
Figura 6. Esquema orbital d^9 e distorções de Jahn-Teller.....	21
Figura 7. Alguns tipos de ligações de hidrogênio: a) linear; b) angular; c) bifurcada pelo doador; d) bifurcada pelo acceptor; e) trifurcada.....	23
Figura 8. Estrutura do $[Cu(-OOC-R-COO)(-C_6H_{12}N_2)_0,5]_n$	23
Figura 9. Modos de coordenação de carboxilatos: (I) – monodentado; (II) – quelante; (III) - 1 . 1 .2- syn, syn, (IV) - 1 . 1 .2- syn, anti, (V) - 1 . 1 .2- anti, anti, (VI) - 1 . 1 .1- syn, anti.....	24
Figura 10. Modos de coordenação dos ânions dicarboxilatos.....	26
Figura 11. Estrutura do ácido succínico.....	26
Figura 12. Diferentes modos de ligação do succinato.....	27
Figura 13. Fórmulas estruturais dos 1,2-azóis.....	28
Figura 14. Modos de coordenação do pirazol; (a) monodentado, (b) monodentado desprotonado, (c) exobidentado, (d) endobidentado, (e) η^5	28
Figura 15. Estrutura proposta para o complexo catiônico $[PtCl(Me_2bzimpy)]^+$ (a) e foto da exposição destes complexos em vapor de metanol e acetonitrila (b).....	29
Figura 16. Círculos representativos das cores primárias e secundárias do sistema aditivo.....	30
Figura 17. Representação do espaço de cores RGB.....	31
Figura 18. Esquema de síntese de compostos de coordenação de cobre.....	32
Figura 19. Aparato utilizado para realização dos testes vapocrômicos.....	37

Figura 20. Efeito do vapocromismo do composto de $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$	38
Figura 21. Efeito do vapocromismo do composto de $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$	38
Figura 22. Efeito do vapocromismo do composto de $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$	40
Figura 23. Estiramentos simétrico e assimétrico.....	41
Figura 24. Espectros de absorção na região do IV do composto $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dos ligantes livres oxalato, pirazol e composto C1.....	44
Figura 25. Espectros de absorção na região do IV do composto $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dos ligantes livres fumarato, pirazol e composto C2.....	45
Figura 26. Espectros de absorção na região do IV do composto $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dos ligantes livres succinato, pirazol e composto C3.....	46
Figura 27. Espectros de absorção na região do IV do composto de partida $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$ e do mesmo composto exposto ao vapor de NH_3	47
Figura 28. Espectros de absorção na região do IV do composto de partida $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$ e do mesmo composto exposto ao vapor de NH_3	49
Figura 29. Espectros de absorção na região do IV do composto de partida $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$ e do mesmo composto exposto ao vapor de NH_3	50
Figura 30. Representação do eixo cartesiano dos pixels e tons.....	51
Figura 31. Histogramas da imagem colorida separado por canal RGB do composto C1 e após sua exposição à vapores de NH_3	52
Figura 32. Histogramas da imagem colorida separado por canal RGB do composto C2 e após sua exposição à vapores de NH_3	53
Figura 33. Histogramas da imagem colorida separado por canal RGB do composto C3 e após sua exposição à vapores de NH_3	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Procedência dos reagentes e solventes utilizados na síntese dos compostos de coordenação.....	34
Tabela 2. Solventes utilizados para teste de sensibilidade vapocrômica.....	34
Tabela 3. Solventes utilizados para teste de sensibilidade vapocrômica.....	40
Tabela 4. Modos de coordenação de carboxilatos e um íon metálico	41
Tabela 5. Exemplos de complexos carboxilatos monodentados com $\Delta\nu$ baixo e bidentado com $\Delta\nu$ alto	42
Tabela 6. Valores de RGB e seus respectivos desvios para os compostos C1, C2 e C3 na ausência e na presença de NH_3	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Fum - Fumarato

IV – Infravermelho

NR – Norma Regulamentadora

Ox - Oxalato

Pz – Pirazol

RGB – (Red, Green, Blue) vermelho, verde, azul

ted - Trietilenodiamina

Suc – Succinato

$\Delta\nu$ - Diferença entre os valores dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato

Δ – Diferença de energia entre estados.

$\nu_{as}COO^-$ - Estiramento assimétrico do grupo carboxilato

ν_sCOO^- - Estiramento simétrico do grupo carboxilato

$\delta O-C-O$ – Deformação do grupo oxalato

$\nu_{as}NH$ - Estiramento assimétrico do grupo

ν_sNH - Estiramento simétrico do grupo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo geral	14
2.2. Objetivos específicos	14
3. JUSTIFICATIVA	15
4. REFERENCIAL TEÓRICO	17
4.1. Cobre.....	17
4.2. Química de Coordenação do Cobre(II).....	14
4.3. Química Supramolecular.....	23
4.4. Ligantes Dicarboxilatos.....	24
4.4.1. Ligantes Oxalato.....	24
4.4.2. Ligantes Fumarato.....	25
4.4.3. Ligantes Succinato.....	26
4.5. Ligantes Pirazólicos.....	27
4.6. Vapocromismo.....	29
4.7. Modelo de Cor RGB.....	30
5. PARTE EXPERIMENTAL	32
5.1. Preparação dos compostos	32
5.2. Procedência dos Reagentes e Solventes Utilizados	34
5.3. Técnicas de Análises dos Compostos	34
5.3.1. Medidas de Temperatura de Fusão ou Decomposição.....	34
5.3.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	35
5.4. Preparação dos Complexos	35
5.4.1. Preparação do $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{Pz})_2]$ ou $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$ (C1); Oxalato = $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ = Ox; Pz = pirazol	35
5.4.2. Preparação do $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{Pz})_2]$ ou $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$ (C2); Fumarato = $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ = fum; Pz = pirazol.....	36
5.4.3. Preparação do $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{Pz})_2]$ ou $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$ (C3); Succinato = $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ = suc; Pz = pirazol.....	36
5.5. Estudo do Comportamento Vapocrômicos	37
5.5.1. Estudo do comportamento vapocrômico de $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$ (C1).....	37
5.5.2. Estudo do comportamento vapocrômico de $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$ (C2).....	38

5.5.3. Estudo do comportamento vapocrômico de $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$ (C3).....	39
5.5.4. Estudo do comportamento vapocrômico dos compostos $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$ C1, $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$ C2, $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$ C3.....	39
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	40
6.1. Análise Estrutural dos Compostos.....	40
6.1.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	40
6.2. Investigação Espectroscópica no IV dos Carboxilatos.....	41
6.3. Investigação Espectroscópica da Coordenação do Grupo Oxalato.....	43
6.4. Investigação Espectroscópica da Coordenação do Grupo Fumarato.....	44
6.5. Investigação Espectroscópica da Coordenação do Grupo Succinato.....	45
6.6. Investigação Espectroscópica do Composto Pirazol.....	46
6.7. Investigação Espectroscópica do Composto $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$.....	47
6.8. Investigação Espectroscópica do Composto $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$.....	48
6.9. Investigação espectroscópica do composto $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$	49
6.10. Histogramas RGB.....	51
6.10.1. Análise das Cores por RGB do composto $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{pz})_2]$ – C1.....	52
6.10.2. Análise das Cores por RGB do composto $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]$ – C2.....	53
6.10.3. Análise das Cores por RGB do composto $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{pz})_2]$ – C3.....	54
7. CONCLUSÃO -----	57
REFERÊNCIAS -----	58

1. INTRODUÇÃO

A química inorgânica é a área da química focada no estudo de compostos não orgânicos. Dentro desta classe destaca-se os compostos de coordenação, os quais têm sido foco de interesse de pesquisa em diferentes segmentos de atuação, tais como fármacos, agroquímicos, catalisadores, semicondutores, etc.

Os compostos de coordenação, conhecidos como complexos são formados por um íon ou átomo central, geralmente um metal de transição, rodeados por ligantes cujo número de oxidação excede o do átomo ou íon central (FARIAS, 2009). Estes ligantes podem ser classificados de acordo com suas cargas (neutra, cationica ou aniônica) e de acordo com sua denticidade (monodentado, bidentado, polidentado e quelante). Essas espécies podem ser moléculas orgânicas ou inorgânicas, de modo que a condição para que tal seja caracterizada como ligante é a capacidade de se ligar ao átomo central (SHRIVER, 2008).

Os compostos de coordenação formados por meio do cobre apresentam uma infinidade de aplicações, como por exemplo no segmento de metalofármacos, marcadores biológicos e biosensores. Diante disso, várias razões favorecem os estudos com cobre tais como sua alta disponibilidade, baixo custo e grande plasticidade de coordenação (ALBINO; SANTOS; STEVANATO, 2020).

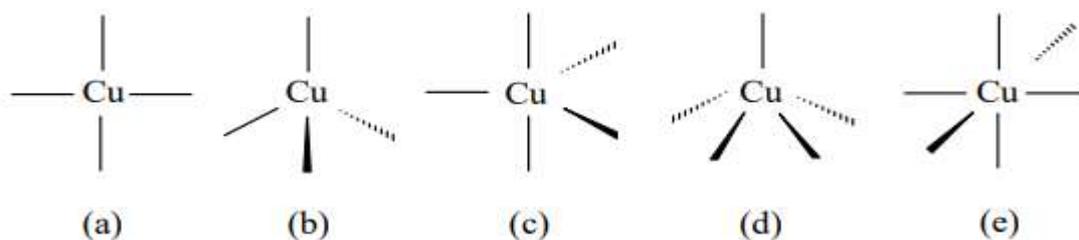
O cobre no estado de oxidação $2+$, apresenta a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$, que permite transições internas geralmente na região do verde e azul do espectro eletromagnético. A subcamada $3d$ incompleta e uma $4s$ com apenas um elétron possibilita a hibridização e, por isso, os complexos de cobre(II) apresentam geometrias variadas (HATHAWAY, 1981).

Os complexos de cobre(II) comumente apresentam número de coordenação 4 (tetraédrica ou quadrado planar), 5 (bipirâmide trigonal ou pirâmide de base quadrada) e 6 (octaédrica), como mostra a Figura 1 (COTTON, 1988).

Diante das propriedades e versatilidade de uso de complexos de Cu^{2+} existe crescente interesse na elaboração de dispositivos moleculares, tais como sensores e biosensores (CORREA, 2007).

Neste cenário, podemos considerar a elaboração de estruturas supramoleculares a partir de complexos de Cu^{2+} contendo pseudohaletos e dicarboxilatos, pois, estes ligantes favorecem as possibilidades de interagirem a partir de ligações de hidrogênio com outros átomos da molécula (TAKAHASHI, 2007).

Figura 1: Geometrias ao redor do centro metálico cobre (II). (a) quadrado planar; (b) tetraédrica; (c) bipirâmide trigonal; (d) pirâmide de base quadrada; (e) octaédrica.



Fonte: HATHAWAY, 1981.

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

A importância das supramoléculas pode ser observada na criação de materiais vapocrômicos. Estes compostos podem apresentar uma mudança de cor acentuada (reversível ou não, na região do visível), após sua interação com substâncias voláteis, como por exemplo, os compostos orgânicos voláteis (COVs), muito estudados na área segurança e meio ambiente, esses compostos com características vapocrômicas podem ser utilizados como sensores em ambientes saturados, como por exemplo indústrias moveleiras, agroquímicas (ALBINO; SANTOS; STEVANATO, 2020).

Frente a necessidade, de padronizar e orientar as empresas sobre os procedimentos obrigatórios relacionados à segurança e controle de ambientes que possuem condições insalubres, as normas regulamentadoras (NRs) foram criadas para proteger os funcionários durante o expediente de trabalho. Neste contexto, os sensores vapocrômicos podem ser utilizados nas indústrias que fazem o uso de solventes orgânicos como ferramenta de medição e monitoramento de ambientes saturados, visto que estes compostos são prejudiciais à saúde do trabalhador ao longo do tempo. Portanto, estes sensores podem trazer diversos benefícios para a empresa e saúde dos colaboradores.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- Sintetizar compostos de coordenação de Cu^{2+} contendo ligantes dicarboxilatos tais como: oxalato, fumarato, succinato e o ligante nitrogenado pirazol.

2.2. Objetivos específicos

- Analisar os compostos de Cu^{2+} utilizando as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV);
- Ponto de fusão ou decomposição;
- Análise por meio de histogramas RGB;
- Realizar testes de vapocromismo com os materiais obtidos para verificar as suas potencialidades como sensores químicos vapocrômicos na presença de NH_3 .

3. JUSTIFICATIVA

Estudos envolvendo compostos de coordenação com o cobre são muito interessantes para os pesquisadores, devido as diversas possibilidades e viabilidades de utilização deste composto. Em específico, as aplicações envolvendo o íon de cobre(II) são facilmente empregadas devido ao baixo custo, alta disponibilidade e a boa funcionalidade em diversas áreas de pesquisa (TUCZEK; BENSCH, 1995)

Dentre as mais diversas aplicações de compostos de coordenação contendo íons de cobre(II) estão os sensores químicos vapocrômicos são dispositivos responsáveis por detectar vapores em ambientes expostos a solventes orgânicos de maneira rápida e visual. Sua funcionalidade se aplica em diversos segmentos tais como: indústrias e laboratórios que utilizam em seus processos grande quantidade desses compostos.

A exposição de longa duração a estes químicos pode trazer ao trabalhador se manuseado de maneira incorreta problemas de saúde, principalmente nas vias respiratórias, devido aos gases, neblinas, nevas ou vapores. Outra forma de contaminação ocorre pela exposição por contato ou ser absorvido pelo organismo através da pele ou por ingestão (Ministério do Trabalho e Emprego, 2014).

No entanto, mesmo existindo normas que regulamentam os limites de exposição desses componentes tóxicos, como por exemplo o Anexo XI da Norma Regulamentadora 15 (NR 15) que estabelece os limites de exposição aos agentes químicos, ainda existem algumas empresas que operam suas atividades produtivas em ambientes que possuem alta concentração desses compostos sem a devida mensuração dos vapores gerados durante a fabricação de seus produtos. Estas práticas podem comprometer a longo prazo, a saúde dos colaboradores e os negócios das empresas (Ministério do Trabalho e Emprego, 2014).

De forma geral, torna-se interessante o estudo da potencialidade de compostos de coordenação contendo íons cobre(II) como sensores vapocrômicos pois, estes dispositivos podem ser extremamente viáveis economicamente e reversíveis em seu uso, possibilitando que o mesmo tenha uma vida útil prolongada. Também podem auxiliar na identificação e quantificação dos vapores gerados naquele ambiente, de modo a garantir que estes estejam de acordo com o estabelecido pela Norma Regulamentadora NR 15, além de promover a ambientes de trabalho insalubres maior

controle e segurança a empresa e/ou laboratórios e respectivamente a seus colaboradores.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo estudar e utilizar metodologias de síntese e análise para identificar ambientes saturados com diferentes solventes por meio da utilização de íons cobre(II) como componente fundamental na fabricação de sensores vapocrômicos a fim de comprovar sua efetividade em diferentes níveis de exposição a solventes.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

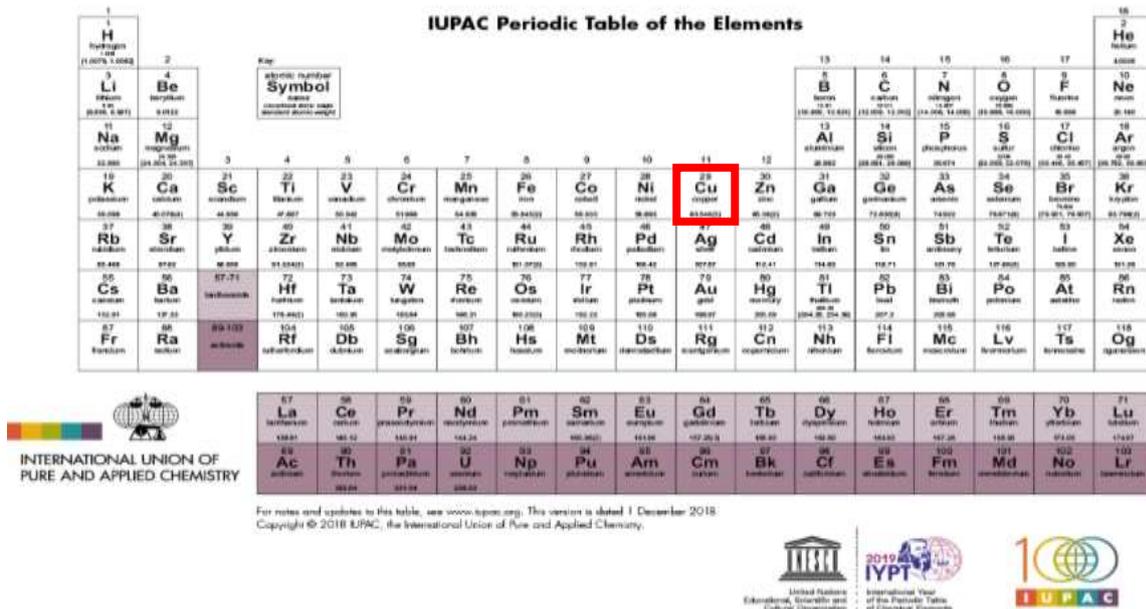
4.1. Cobre

O cobre é o terceiro elemento de transição mais abundante do corpo humano (80 – 120 mg) depois do ferro (4,0 – 5,0 g) e do zinco (1,4 - 2,3 g) (HATHAWAY, 1987).

O cobre é obtido por meio do minério calcopirita (CuFeS₂) mas também pode ser encontrado na calcocita (CuS₂), malaquita (CuCO₃.Cu(OH)₂), cuprita (CuO₂) e bornita (Cu₅FeS₄). É o vigésimo quinto elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo considerado também como um dos elementos essenciais a vida, por exemplo, uma pessoa adulta pode conter até 100 mg de cobre.

O cobre é um metal de transição localizado na família 11 do bloco d da Tabela periódica como podemos observar na Figura 2. Sua massa atômica é 63,546 g/mol, uma configuração eletrônica com uma subcamada 3d completa e uma 4s com apenas um elétron ([Ar]3d¹⁰ 4s¹). Existem três estados de oxidação possíveis para o cobre, que são: +1, +2 e +3 (respectivamente [Ar]3d¹⁰, [Ar]3d⁹ e [Ar]3d⁸) (LEE, 1999; NELSON, 2002; SHRIVER, 2008).

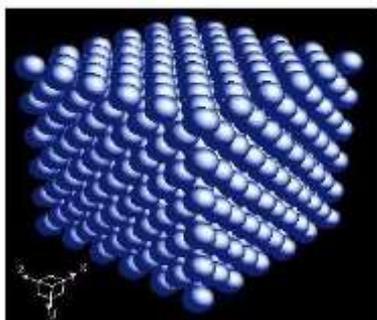
Figura 2: Representação da Tabela periódica para elucidar o metal de transição cobre, localizado na família 11 do bloco d.



Dentre os possíveis estados de oxidação do cobre, o mais estável e comum é o +2. O íon cúprico (Cu^{2+}) por sua vez, tem configuração $3d^9$ e possui um elétron desemparelhado. Além disso, seis dos seus nove elétrons estão organizados nos orbitais de simetria t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) enquanto os três elétrons restantes pertencem aos orbitais de simetria e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}). Devido à camada d não estar devidamente completa, isto possibilita transições do tipo $d-d$ e paramagnéticas e geralmente os seus complexos apresentem cor (LEE, 1999).

O cobre apresenta raio covalente de 1,17 Å, raio iônico de 0,77Å para cátion monovalente (Cu^+) e raio iônico de 0.73Å para cátion bivalente (Cu^{2+}); ponto de fusão de 1.083 °C, ponto de ebulição de 2.570 °C; densidade igual a 8,94 g.cm⁻³ a 20 °C e estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) como pode ser observado na Figura 3 (LEE, 1999; SHRIVER, 2008).

Figura 3. Sistema cristalino elevada cúbico de face centrada (CFC).

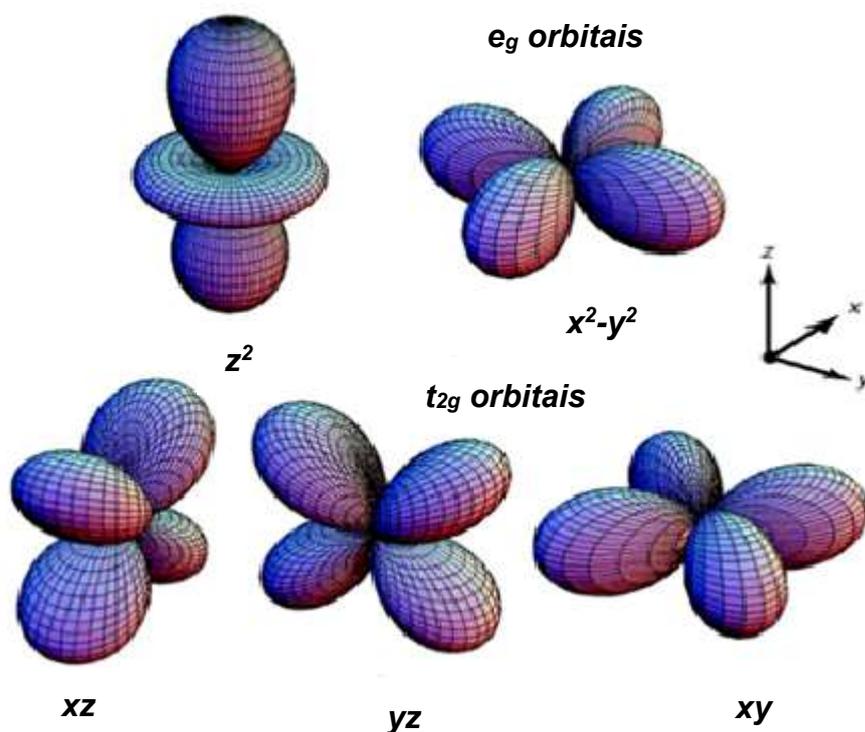


Fonte: (LEE, 1999; SHRIVER, 2008).

4.2. Química de Coordenação do Cobre (II)

Grande parte dos complexos e compostos de Cu(II) apresenta uma estrutura octaédrica distorcida, e são azuis ou verdes. O íon metálico tem a configuração eletrônica $3d^9$, restando apenas um orbital para o qual um elétron pode ser promovido. O ambiente octaédrico em torno do íon provoca o desdobramento dos orbitais d do Cu em níveis de menor energia, t_{2g} , e maior energia, e_g , (Figura 4), devido ao efeito do campo cristalino octaédrico.

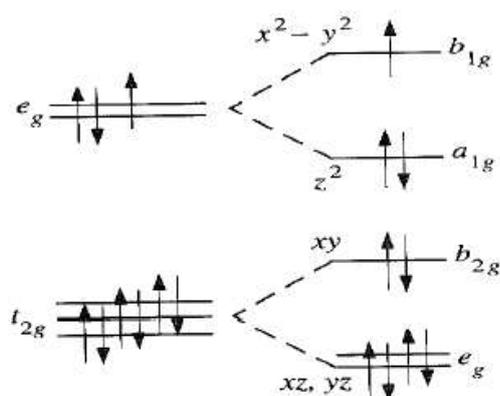
Figura 4. Representação espacial dos orbitais t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) e e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}).



Fonte: SHRIVER, 2008.

Os nove elétrons d se distribuem da seguinte forma: 6 (t_{2g}) e 3 (e_g). Os três elétrons e_g ocupam orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} : dois num orbital e o terceiro no outro, conforme ilustra a Figura 5.

Figura 5: Diagrama de nível de energia para configuração d^9 em um campo octaédrico e com distorção tetragonal.



Fonte: HUHEEY 1993.

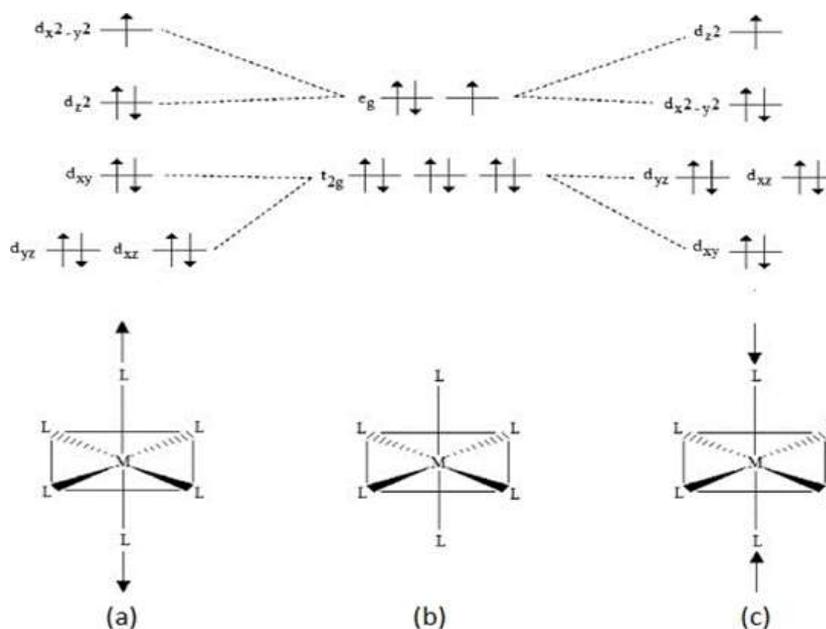
No estado de oxidação (II), o íon apresenta a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$, que permite transições internas geralmente na região do verde e azul do espectro eletromagnético. A camada *d* incompleta possibilita a formação de complexos com geometrias bastante variadas, para as que apresentam número de coordenação quatro (tetraédrica ou quadrado planar), cinco (bipirâmide trigonal ou pirâmide de base quadrada) e seis (octaédrica). Desta forma, dizemos que o número de coordenação corresponde ao número de espaços disponíveis ao redor do átomo ou íon central, cada um dos quais pode ser ocupado por um ligante monodentado, bidentado, tridentados e polidentados (CORRÊA, 2007).

Quando o íon está em um ambiente com simetria cúbica, ou seja, quando ele apresenta geometrias do tipo octaédrica ou tetraédrica podem ocorrer distorções e por isso ele é, invariavelmente, encontrado em geometrias distorcidas em relação as simetrias regulares. Octaedros regulares são raros já que o estado fundamental d^9 se encontra submetido a um forte efeito Jahn-Teller, de modo a favorecer que os seus complexos tenham estruturas octaédrica distorcida, com duas ligações mais longas e quatro mais curtas.

A distorção ocorre porque o orbital d_{z^2} está ocupado por dois elétrons, ao passo que o orbital $d_{x^2 - y^2}$ está ocupado por um elétron, o que impossibilita que ao longo do eixo $+z$ e $-z$ os ligantes se aproximem tanto do cobre, quanto nos eixos $+x$ e $-x$ e $+y$ e $-y$, conforme ilustrado na Figura 5 (a) (SOUZA, 2002; LEGENDRE, 2009). São capazes de ocorrer estruturas octaédrica distorcida, com duas ligações mais curtas e quatro mais longas, essa distorção ocorre porque o orbital $d_{x^2 - y^2}$ está ocupado por dois elétrons, enquanto que o orbital d_{z^2} está ocupado por um elétron, de acordo com a Figura 6 (c).

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

Figura 6: Esquema orbital d^9 e distorções de Jahn-Teller.



Fonte: HUHEEY, 1993.

Neste contexto, podemos citar a obtenção de estruturas supramoleculares, a partir de complexos de Cu^{2+} contendo pseudohaletos. Isto acontece devido aos vários modos de coordenação destes ligantes, por poderem se coordenar em ponte ou de forma terminal, como pelas possibilidades de eles interagirem a partir de ligações de hidrogênio com outros átomos da molécula (TAKAHASHI, 2007).

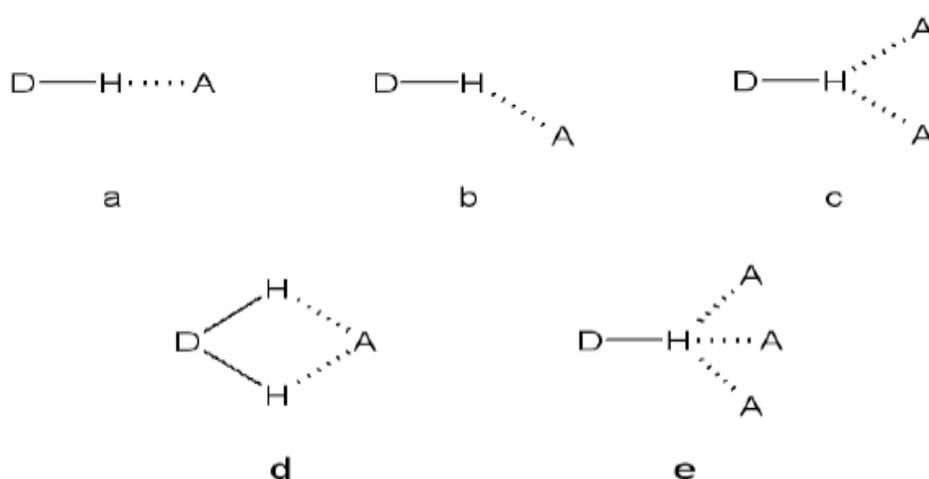
Outra aplicação interessante destes complexos cúpricos é na química hópede-hospedeiro, uma vez que apresentam cavidades capazes de alojar outras moléculas. A química hópede-hospedeiro se ocupa da investigação e síntese de compostos orgânicos e inorgânicos altamente estruturados. O hospedeiro é uma molécula ou íon orgânico/inorgânico, capaz de acomodar outras moléculas, denominadas hóspedes. Para que a associação entre ambos ocorra, a cavidade do hospedeiro deve apresentar características estereoeletrônicas complementares ao hóspede. As forças intermoleculares responsáveis pela associação dos componentes são as ligações de hidrogênio, as interações π - π , forças de Van der Waals, entre outras. Esta capacidade de acomodar moléculas em suas cavidades podem em alguns casos, acarretar outro fenômeno interessante denominado vapocromismo, que consiste na variação da cor do complexo em função de sua exposição a determinados vapores (CORRÊA, 2007).

4.3. Química Supramolecular

Segundo Araki (2007), a química supramolecular está fundamentada no estudo desses sistemas de organização atômica/molecular e em suas interações sinérgicas, visando à obtenção de novas funcionalidades e propriedades. As ligações de duas ou mais espécies ligadas por interações intermoleculares caracterizadas como forças de Van der Waals, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e/ou ligações de ligantes metálicos no coordenador do composto são altamente organizadas e complexas. Por possuírem este comportamento, estes compostos são chamados supramoleculares (GODOY NETTO, 2008).

A mais importante interação não covalente no design das estruturas supramoleculares é uma ligação de hidrogênio, que consiste em uma ligação dipolo-dipolo entre um doador de próton (D) e um acceptor de próton (A). A importância desta ligação é dada por sua força e alto grau de diretividade, e o alcance de energia dessas ligações são diferentes no intervalo de 4 KJ.mol⁻¹ a 120 KJ.mol⁻¹ (LEHN, 1995). Esses valores estão em função da acidez do doador de próton, da eletronegatividade do átomo acceptor e do tipo da estrutura adotada pela ligação de hidrogênio, conforme representados na Figura 7.

Figura 7: Alguns tipos de ligações de hidrogênio: a) linear; b) angular; c) bifurcada pelo doador; d) bifurcada pelo acceptor; e) trifurcada

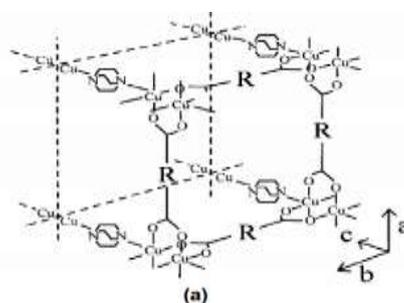


Fonte: LEGENDRE, 2009.

4.4. Ligantes Dicarboxilatos

De acordo com KEENE, HURSTHOUSE e PRICE (2004) os carboxilatos e dicarboxilatos constituem uma importante classe de ligantes para a formação de sistemas supramoleculares tendo em vista que, quando coordenados ao metal juntamente com ligantes nitrogenados, a distância entre os centros metálicos pode ser modulada nas três direções do espaço (KEENE; HURSTHOUSE; PRICE, 2006), como podemos ver na Figura 8, na qual o polímero de coordenação tridimensional pode ser sintetizado a partir do dicarboxilato de cobre(II) e ted (ted = trietilenodiamina).

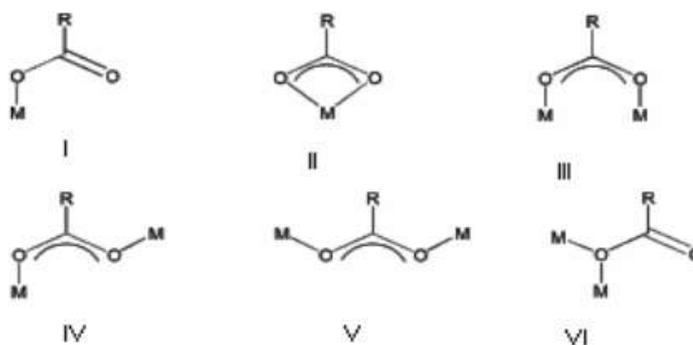
Figura 8: (a) Estrutura do $[\text{Cu}(-\text{OOC}-\text{R}-\text{COO})(-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_0,5]_n$



Fonte: CORRÊA, 2007.

Os ânions carboxilatos e dicarboxilatos possuem uma grande funcionalidade com relação à sua coordenação a centros metálicos, permitindo a coordenação de maneira monodentada, quelante e fazendo ponte do tipo $\eta^1 : \eta^1 : \mu^2$ entre dois centros metálicos com diferentes conformações, tais como, syn,syn; syn,anti e anti,anti. A Figura 9 apresenta os diferentes modos de coordenação do ligante citado.

Figura 9: Modos de coordenação de carboxilatos: (I) – monodentado; (II) – quelante; (III) - 1 . 1 . 2- syn, syn, (IV) - 1 . 1 . 2- syn, anti, (V) - 1 . 1 . 2- anti, anti, (VI) - 1 . 1 . 1- syn, anti.



Fonte: CORRÊA, 2007.

Como os carboxilatos podem se coordenar a centros metálicos de várias formas, é constatado em muitos casos que a diferença entre as frequências do estiramento assimétrico (ν_{asCOO}) e simétrico (ν_{sCOO}), $\Delta = \nu_{asCOO} - \nu_{sCOO}$, auxilia na proposição do modo de coordenação destes ligantes ao metal.

Para valores de Δ no intervalo de 130 - 160 cm^{-1} , o ligante está na forma iônica, para Δ entre 200 – 300 cm^{-1} , o carboxilato está coordenado de forma monodentada, para Δ entre 40 - 70 cm^{-1} permanece a coordenação bidentada, e para Δ entre 170 - 200 cm^{-1} , o íon carboxilato se encontra coordenado em ponte ao metal (CORRÊA, 2007).

4.4.1. Ligante Oxalato

O íon oxalato possui grande facilidade de coordenação bidentada que possibilita fazer uma troca entre dois íons metálicos (JULVE et al, 1984; PEI et al, 1989 apud SINGH B; SINGH, 2000), apresenta ligação em ponte (LÓPEZBANET et al, 2015) e constitui compostos quelantes (COTTON, 1988).

O ligante oxalato é o dicarboxilato mais simples (MARINESCU et al, 2000, p. 527, apud YE; TONG; CHEN, 2005, p. 548) e possui vantagem frente a outros complexos de coordenação de metais que precisam passar por degradação induzida através de calor em óxidos metálicos simples ou em misturas a baixas temperaturas, apresentando a liberação de óxidos de carbono ou hidrocarbonetos, espécies gasosas e água (BÎRZESCU et al, 2014).

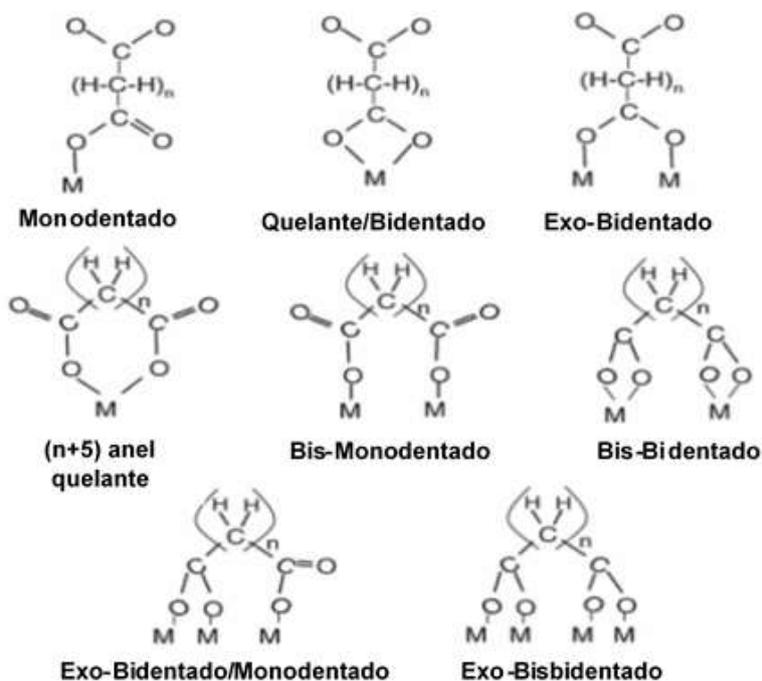
4.4.2. Ligante Fumarato

Composto que tem apresentado um interesse na pesquisa de composto de coordenação é o ácido fumárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) (forma *trans*) ou ácido butenodióico e seu isômero ácido maleico (forma *cis*) utilizados na produção de resinas sintéticas, cola para papel, aditivos para elastômeros e na produção de polímeros. Estudos mostram que existe um interesse na pesquisa de compostos de coordenação do ácido fumárico e maleico na produção de polímeros sintéticos e na produção de estruturas moleculares (SILVA, 2010).

Uma classe de ligantes escolhida para a realização deste trabalho foi a dos dicarboxilatos, devido a sua flexibilidade conformacional, versatilidade de

coordenação e habilidade em formar ligações de hidrogênio. A Figura 10 apresenta alguns dos diversos modos de coordenação que esses ligantes podem apresentar. Neste trabalho, os dicarboxilatos utilizados foram os ânions oxalato, fumarato e succinato.

Figura 10. Modos de coordenação dos ânions dicarboxilatos.

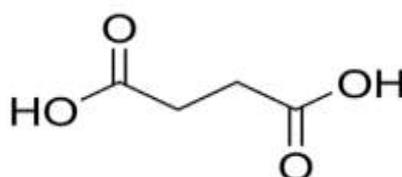


Fonte: FERNANDES, 2008.

4.4.3. Ligante Succinato

O ácido butanodióico ou ácido succínico representado na Figura 11, é um ácido dicarboxílico de cadeia alifática e que apresenta fórmula molecular $C_4H_6O_4$.

Figura 11. Estrutura do ácido succínico

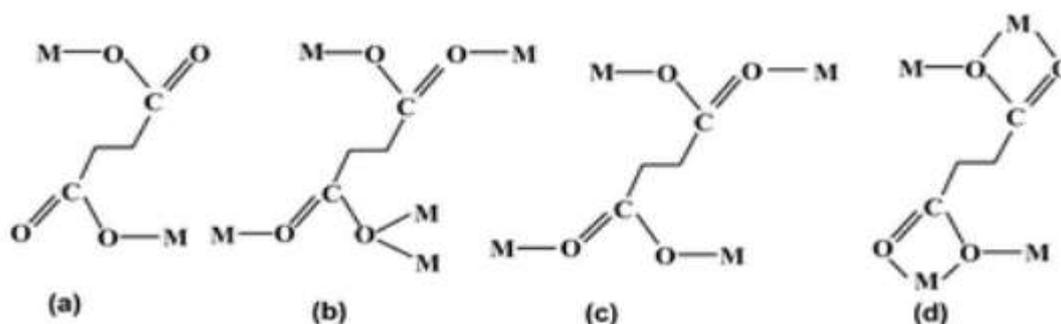


Fonte: ChemDraw.

Os dicarboxilatos alifáticos apresentam boa liberdade conformacional, que se apresenta pelos diversos modos de ligação, produzindo uma vasta diversidade de novas estruturas. De maneira geral, os dicarboxilatos alifáticos exibem as seguintes características (RAO; NATARAJAN; VAIDHYANATHAN, 2004): modos diferentes de ligação, como por exemplo, mododentado e/ou bidentado; diferentes orientações cis-trans, átomos de oxigênio tricoordenado, etc.

Tais características favorecem os dicarboxilatos, como por exemplo o ânion succinato e espécies relacionadas um meio propício de se obter e desenvolver novas estruturas híbridas e diversos modos conformacionais como pode ser observado na Figura 12.

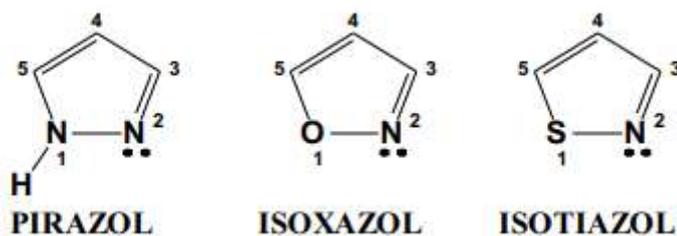
Figura 12. Diferentes modos de ligação do succinato



Fonte: LIMA, 2013.

4.5 Ligantes Pirazólicos

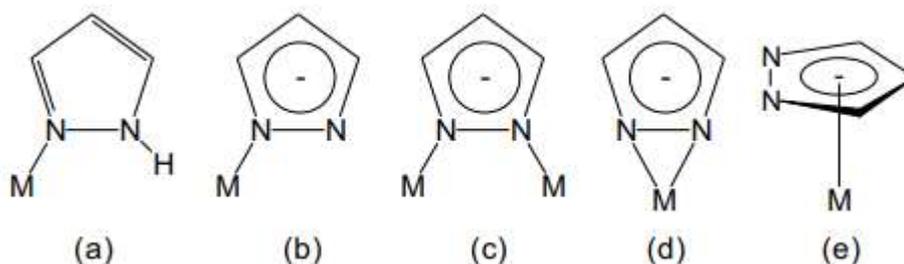
Os azóis são heterociclos aromáticos compostos por um nitrogênio e outro heteroátomo organizados nas posições 1-2 de um anel aromático de 5 membros (JOULE; MILLS; SMITH, 1995). Os compostos pirazóis despertam cada vez mais o interesse da comunidade científica devido ao seu grande potencial biológico como fármaco. Dentre suas principais atividades podemos citar antitumoral, anti-inflamatória e antibacteriana (REUNIÃO SBQ, 2012). Os pirazóis pertencem à família dos 1,2-azóis, juntamente com os isotizóis e isoxazóis (ACHESON, 1976) representados na Figura 13.

Figura 13. Fórmulas estruturais dos 1,2-azóis.

Fonte: JOULE; MILLS; SMITH, 1995.

Semelhante a piridina, o pirazol apresenta um átomo de nitrogênio N⁻² que possui um par de elétrons livre disponíveis para coordenação e/ou protonação. Além disso, os pirazóis possuem a facilidade de interagir com íons metálicos por meio de diferentes modos de coordenação (TROFIMENKO; SADIMEENKO, 1996).

Os pirazóis apresentam uma versatilidade de modos de coordenação, podem assim atuar como ligantes neutros monodentados (a), aniônicos monodentados (b), aniônicos exobidentados (c), aniônicos endobidentados (d) ou como ligante pentahapto, η^5 (e), como pode ser observado na Figura 14. Com relação ao modo bidentado dos pirazolatos, podem ocorrer duas possibilidades de coordenação. Quando os dois átomos de nitrogênio do grupo pirazolato se ligam simultaneamente ao mesmo centro metálico, o modo de coordenação é denominado endobidentado. A segunda possibilidade de coordenação envolve o modo exobidentado, no qual o ânion pirazolato atua como ligante ponte entre dois centros metálicos (TAKAHASHI, 2007; NETO, 2008 e FERREIRA, 2008).

Figura 14. Modos de coordenação do pirazol; (a) monodentado, (b) monodentado desprotonado, (c) exobidentado, (d) endobidentado, (e) η^5 .

Fonte: TROFIMENKO, 1986 e SADIMEENKO, 1996.

Os pirazóis são compostos promissores na formação de diversas estruturas inorgânicas, facilitando assim a formação de supramoléculas até redes poliméricas, por meio formação de ligações de hidrogênio e/ou ligações coordenadas (BOLDOG; RUSANOV; CHERNEGA; SIELER; DOMASEVITCH, 2001).

Mediante ligações de hidrogênio, os próprios ligantes pirazólicos livre podem se auto-organizar no estado sólido, formando espécies supramoleculares do tipo dímeros, trímeros, tetrâmeros e cadeias infinitas conhecidas como catâmeros (NETTO, 2008).

Pelo fato dos pirazóis apresentarem dois átomos de nitrogênio diferentes, *N*-pirrólico e *N*-piridínico, tornam-os blocos de montagens promissores na construção de diversas estruturas inorgânicas. Assim, podem ser construídas desde arquiteturas discretas (como triângulos, quadrados moleculares, entre outros) e poliméricas mediante formações de ligações coordenadas até espécies supramoleculares auto-organizadas por ligações de hidrogênio e outras interações. Possibilitando a construção de polímeros de coordenação não covalentes, devido à capacidade de grupos pirazolatos de atuarem como ligantes exobidentados entre dois centros metálicos adjacentes. Um fator que dificulta a caracterização dos polímeros de coordenação pelas técnicas convencionais. A capacidade de ligantes carboxilatos como o pirazol de atuarem com pontes entre centros metálicos também tem sido explorada na obtenção de complexos (NETTO, 2008; FERREIRA, 2008).

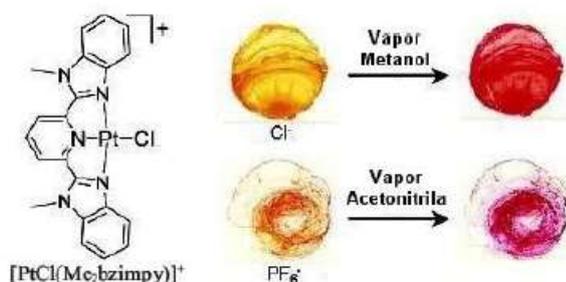
4.6 Vapocromismo

A capacidade que alguns compostos de coordenação possuem de acomodar moléculas em suas cavidades, podem em alguns casos, acarretar um outro fenômeno conhecido como vapocromismo, que consiste na variação da cor do complexo em função de sua interação com determinados compostos orgânicos voláteis (VOCs).

Diante da variedade de compostos que possuem comportamentos vapocrômicos observados na literatura, pode-se citar os complexos $[PtCl(Me_2bzimpy)]X$ ($X = Cl^-$, PF_6^-) que são utilizados como sensores para compostos orgânicos voláteis. Estes compostos são os primeiros exemplos de complexos de Pt(II) que exibem propriedades vapocrômicas. A Figura 15 apresenta a estrutura proposta para o complexo catiônico, bem como suas interações com vapores de

metanol ($X = \text{Cl}^-$) e acetonitrila ($X = \text{PF}_6^-$), acompanhadas pela mudança em sua cor, de amarelo para vermelho.

Figura 15. Estrutura proposta para o complexo catiônico $[\text{PtCl}(\text{Me}_2\text{bzimpy})]^+$ (a) e foto da exposição destes complexos em vapor de metanol e acetonitrila (b).



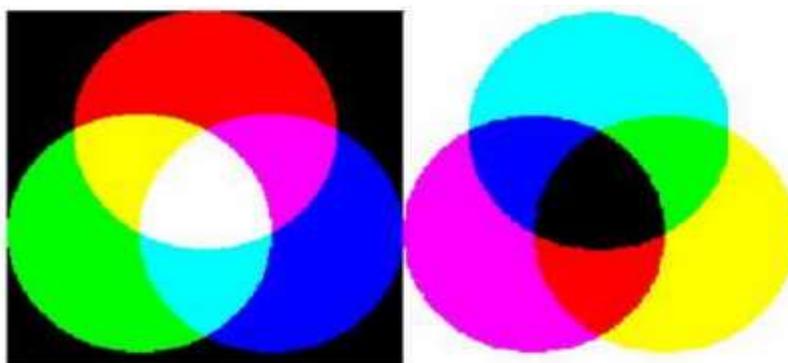
Fonte: GROVE, 2004.

Acredita-se que a intercalação reversível destes compostos orgânicos voláteis (VOC's) nas cavidades dos complexos perturbe as interações π -stacking e dielétricas destes sistemas no estado sólido, sendo, portanto, responsável pela alteração de cor (GROVE, 2004). O fenômeno do vapocromismo em complexos também pode ocorrer por efeito de alteração na esfera de coordenação.

4.7 Modelo do Cor RGB

O modelo de cores RGB é o mais utilizados entre o modelo de cores. A teoria do espaço de RGB proposto por Thomas Young (PEDRINI, 2008) é baseada no princípio dos diversos efeitos cromáticos obtidos pela projeção da luz branca através dos filtros vermelho, verde e azul e pela superposição de círculos nas cores projetadas conforme mostra a Figura 16.

Figura 16. Círculos representativos das cores primárias e secundárias do sistema aditivo.

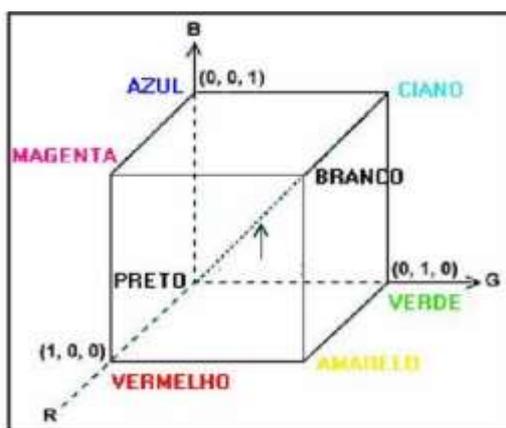


Fonte: Adaptado de (PEDRINI e SCHWARTZ, 2008).

Segundo Souto (2000), a luz branca é produzida se os três círculos coincidirem, sendo uma composição entre as cores primárias aditivas. As cores primárias não podem ser produzidas pela mistura de duas delas, por isso são definidas como cores primárias aditivas. Outras cores são produzidas quando duas cores se misturam: vermelho + azul = magenta; vermelho + verde = amarelo; verde + azul = ciano.

Com a variação da quantidade relativa das cores primárias, uma enorme variedade de cores e tons. Por meio de filtros, as cores podem ser retiradas da luz branca, como por exemplo: subtração de vermelho = ciano; subtração de verde = magenta; subtração de azul = amarelo. Essas cores são definidas como cores primárias subtrativas. A Figura 17 mostra o espaço de cores RGB que está representado através de uma Figura geométrica denominada de “cubo das cores” (BI e MAX, 1981).

Figura 17. Representação do espaço de cores RGB.



Fonte: Adaptado de (BI e MAX, 1981).

Segundo Souto (2000), as cores primárias vermelho (R, red), verde (G, green) e azul (B, blue) estão em três vértices do cubo, as cores primárias complementares ciano, magenta e amarelo estão em outros três vértices, o vértice junto à origem é o preto e o mais afastado da origem corresponde à cor branca.

Neste trabalho, o método do sistema de cores RGB foi utilizado para evidenciar por meio de cálculos se após a síntese dos sensores vapocrômicos houve alterações significativas de cores do ponto de vista de processamento e análise das imagens fotografadas neste trabalho, uma vez que as câmeras digitais, monitores e scanners também utilizam este tipo de sistema de cores.

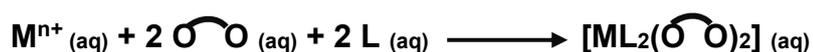
5 PARTE EXPERIMENTAL

Os complexos de Cu(II) são estáveis ao ar e portanto não requerem o uso de técnicas especiais e de atmosfera inerte para síntese, manuseio e estocagem.

5.1. Preparação dos compostos

As reações foram conduzidas em capela de exaustão sob atmosfera ambiente e os compostos obtidos foram armazenados em dessecador ao abrigo da luz.

As sínteses foram realizadas partindo de um centro metálico de cobre(II), utilizando ligantes dicarboxilatos e pirazol na razão molar de 1:2:2. Desta forma, pretende-se formar complexos octaédricos conforme reação genérica $[ML_6]$. Onde:



L = pirazol (pz)

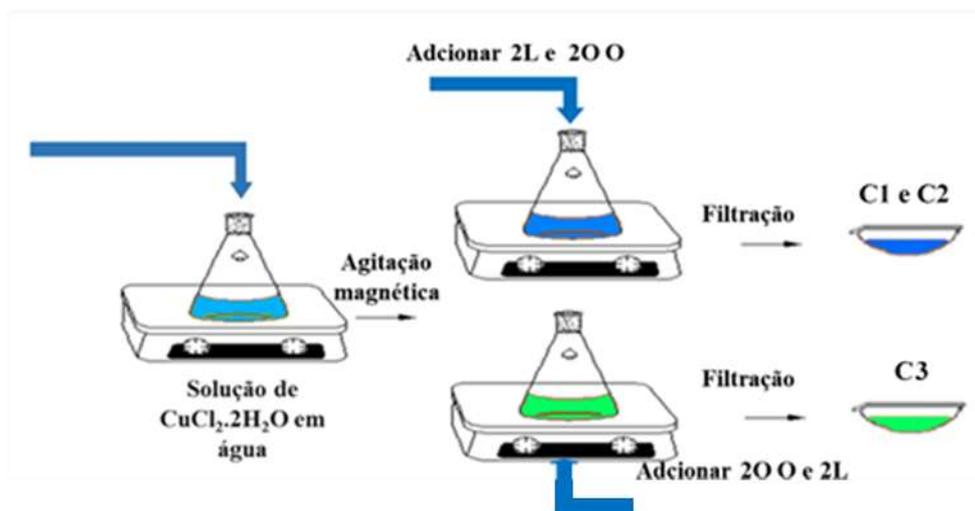
$\text{O} \text{---} \text{O}$ = ligantes dicarboxilatos (oxalato, fumarato e succinato).

Inicialmente, solubilizou-se o sal de cobre em água sob agitação magnética constante e em seguida foi adicionado os ligantes mantendo a seguinte ordem de adição dos ligantes dicarboxilato e pirazol de modo a avaliar o impacto na coordenação dos ligantes ao centro metálico. A Figura 18 representa o esquema a ser seguido durante a síntese. Vale ressaltar que a maioria das reações dos compostos de coordenação ocorre através de algum tipo de cristalização. Algumas técnicas de cristalização são mais comumente utilizadas, dentre elas pode-se citar:

1. Evaporar o solvente e resfriar a mistura em um banho de gelo e sal. Frequentemente pode ajudar a induzir a cristalização, adicionando um cristal do composto desejado, operação que é denominada semear, e raspando o interior do vaso debaixo da superfície do líquido;
2. Adicionar lentamente um solvente que seja incapaz de dissolver o composto que foi preparado;
3. Para complexos catiônicos, adiciona-se um ânion apropriado para formar

um sal insolúvel. Para precipitar um complexo aniônico pode ser adicionado um cátion apropriado.

Figura 18: Esquema de síntese de compostos de coordenação de cobre.



Fonte: Autoria própria (2021).

No entanto, o método mais frequente empregado para sínteses de complexos metálicos é o das reações de substituição em solução aquosa. Este método consiste na reação entre um sal de um metal em solução aquosa e um agente de coordenação, para isso adiciona-se um excesso do agente coordenante para deslocar o equilíbrio de um complexo completamente substituído. Teoricamente deve ser possível obter complexos mistos intermediários, porque se sabe que as reações de substituição procedem de forma escalonada.

Caso haja necessidade de uma reação em meio não-aquoso, devido à grande afinidade do centro metálico com a água e/ou o grupo substituinte seja insolúvel em água, pode-se adicionar grupos ligantes alcalino e verifica-se a formação de produto gelatinoso (um hidróxido). Neste sentido, é suficiente para dissolver o grupo ligante em um solvente que seja miscível com água e adicione esta solução a uma solução concentrada do íon metálico. Pode-se preparar complexos metálicos também por reação direta entre um sal anidro e um grupo ligante líquido, pois a presença de excesso de grupo ligante líquido pode ser usada como solvente para a mistura de reação.

5.2. Procedência dos Reagentes e Solventes Utilizados

As Tabelas 1 e 2 demonstram os reagentes e solventes utilizados bem como suas respectivas marcas comerciais.

Tabela 1. Procedência dos reagentes e solventes utilizados na síntese dos compostos de coordenação.

Reagentes	Procedência	Solvente	Procedência
Cloreto de Cobre(II) Dihidratado	Neon	Acetato de Etila	Alphatec
Fumarato de Sódio	Across		
Ácido Succínico	Dinâmica		
Oxalato de Potássio	Dinâmica		
Pirazol (HPz)	Aldrich		

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 2. Solventes utilizados para o teste de sensibilidade vapocrômica.

Solventes	Fórmula Molecular	Procedência
Acetona	CH ₃ COCH ₃	Alphatec
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Biotec
Metanol	CH ₃ OH	Alphatec
Hidróxido de amônia	NH ₃ OH	

Fonte: Autoria própria (2021).

5.3. Técnicas de Análises dos Compostos

As técnicas de caracterização, bem como as principais informações a respeito dos equipamentos utilizados neste trabalho estão descritos abaixo.

5.3.1. Medidas de Temperatura de Fusão ou Decomposição

As medidas de ponto de fusão foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, no aparelho digital de Ponto de Fusão de marca MQ APF-302, com temperatura limite máxima de 350 °C. O equipamento pertence ao Departamento Acadêmico de Química (DAQUI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

5.3.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV). As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro FT-IR Spectrometer Spectrum Two, Perkin Elmer, acoplado ao acessório de reflectância total atenuada (ATR/FTIR) sendo as medidas feitas no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . O equipamento pertence ao Departamento Acadêmico de Química (DAQUI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

5.4. Preparação dos Complexos

5.4.1. Preparação do $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{Pz})_2]$ ou $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$ (C1); Oxalato = $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ = Ox; Pz = pirazol

Em um erlenmeyer de 50 mL, uma massa de 0,9982 g ($5,855 \times 10^{-3}$ mmol) de cloreto de cobre(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), foi suspensa em 1,0 mL de água destilada e a esta solução foram adicionadas gotas de uma solução contendo 2,1972 g ($5,948 \times 10^{-3}$ mmol) de oxalato de potássio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em 5,0 mL de água destilada e gotas de solução contendo 0,8130 g ($11,703 \times 10^{-3}$ mmol) de pirazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) em 3,0 mL de acetato de etila ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$). A reação de complexação foi submetida à agitação magnética por aproximadamente duas horas, após este tempo uma solução azul e o composto foi isolado a partir de uma filtração e sucessivas lavagens com água destilada. Após a lavagem, o composto foi acondicionado em vidro relógio e posteriormente colocado no dessecador, após a sua secagem o complexo foi armazenado em tubo eppendorf. A temperatura de fusão do composto C1 foi de 334,6 °C.

5.4.2. Preparação do $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{Pz})_2]$ ou $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$ (C2); Fumarato = $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ = fum; Pz = pirazol

Em um erlenmeyer de 50 mL, uma massa de 1,0402 g ($6,102 \times 10^{-3}$ mmol) de cloreto de cobre(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), foi suspensa em 1,5 mL de água destilada e a esta solução foram adicionadas gotas de uma solução contendo 1,9482 g ($6,086 \times 10^{-3}$ mmol) de fumarato de sódio ($\text{C}_4\text{H}_2\text{Na}_2\text{O}_4$) em 12,0 mL de água destilada e gotas de

solução contendo 0,8675 g ($12,487 \times 10^{-3}$ mmol) de pirazol ($C_3H_4N_2$) em 4,0 mL de acetato de etila ($C_4H_8O_2$). A reação de complexação foi submetida à agitação magnética por aproximadamente duas horas originando uma solução azul claro e o composto foi isolado a partir de uma filtração e sucessivas lavagens com água destilada. Após a lavagem, o completo foi acondicionado em vidro relógio e posteriormente colocado na estufa, após a sua secagem o complexo foi armazenado em tubo eppendorf. Posteriormente, realizou-se o teste do ponto de fusão e o composto apresentou temperatura de decomposição acima de 350 °C.

5.4.3. Preparação do $[Cu(C_4H_4O_4)_2(Pz)_2]$ ou $[Cu(suc)_2(Pz)_2]$ (C3); Succinato = $C_4H_4O_4 = suc$; Pz = pirazol

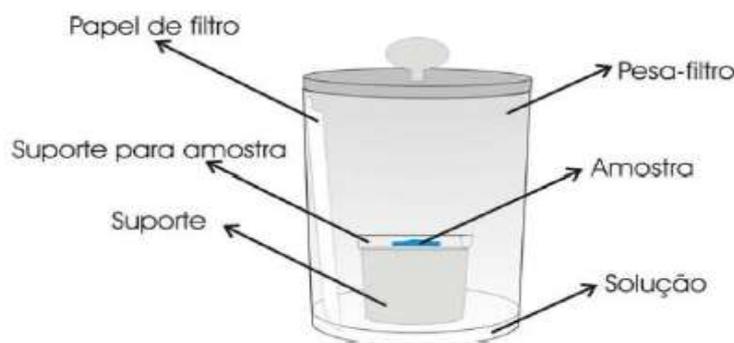
Em um erlenmeyer de 50 mL, uma massa de 1,0113 g ($5,932 \times 10^{-3}$ mmol) de cloreto de cobre(II) ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), foi suspensa em 1,0 mL de água destilada e a esta solução foram adicionadas gotas de uma solução contendo 1,5151 g ($6,351 \times 10^{-3}$ mmol) de ácido succínio ($C_4H_6O_4$) em 12,0 mL de metanol e gotas de solução contendo 0,8232 g ($11,849 \times 10^{-3}$ mmol) de pirazol ($C_3H_4N_2$) em aproximadamente 3,0 mL de acetato de etila ($C_4H_8O_2$). A reação de complexação foi submetida a agitação magnética por aproximadamente duas horas originando uma solução verde e o composto foi isolado a partir de uma filtração e sucessivas lavagens com água destilada. Após a lavagem, o completo foi acondicionado em vidro relógio e posteriormente colocado no dessecador, após a sua secagem o complexo foi armazenado em tubo eppendorf. A temperatura de fusão do composto C2 foi de 314.1 °C.

5.5. Estudo do Comportamento Vapocrômico

Afim de se estudar o comportamento vapocrômico dos complexos sintetizados será montado o sistema ilustrado na Figura 19. Utilizando béqueres de 250 mL, foram adicionados separadamente 25 mL dos seguintes solventes: acetona, diclorometano, hidróxido de amônia e metanol, mantendo tampado com auxílio de uma placa de petri durante 20 minutos, afim de saturar o ambiente com vapores do solvente a ser testado. Após este período, foi introduzido ao sistema as amostras em béqueres de 10 mL dos complexos de cobre (II) C1, C2 e C3 sobre um vidro de relógio (suporte para amostra)

e dispostos sobre o suporte. O sistema foi novamente tampado e as amostras foram expostas por 30 minutos.

Figura 19. Aparato utilizado para realização dos testes vapocrômicos



Fonte: LEGENDRE, 2009

5.5.1. Estudo do comportamento vapocrômico de $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$ (C1)

A fim de estudar o comportamento vapocrômico do complexo (C1) foi montado um sistema ilustrado na Figura 19. Em um béquer de 250 mL, adicionou-se 25 mL de NH_4OH e então colocou-se no seu interior um béquer de 10 mL contendo a massa de 1,5152 g de $[\text{Cu}(\text{Ox})_2(\text{Pz})_2]$. O sistema foi tampado por 30 minutos a fim de saturar o ambiente com os vapores do solvente empregado. Sob a exposição do solvente empregado, observou-se que o complexo (C1) teve sua cor alterada para azul marinho como pode ser observado na Figura 20. Após a retirada do composto C1 da exposição do solvente, observou-se que o mesmo voltou a coloração de origem, indicado que este composto é reversível.

Figura 20. Efeito do vapocromismo do composto de Cu-ox-Pz. O composto inicial apresentou coloração azul e em contato com amônia sua coloração foi modificada para o azul marinho.

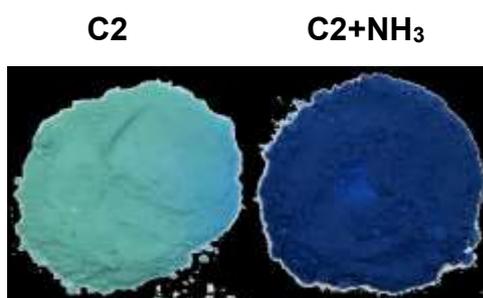


Fonte: Autoria própria (2021).

5.5.2. Estudo do comportamento vapocrômico de $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$ (C2)

Em um béquer de 250 mL, adicionou-se 25 mL de NH_4OH e então colocou-se no seu interior um béquer de 10 mL contendo a massa de 1,0613 g de $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$. O sistema foi tampado por 30 minutos a fim de saturar o ambiente com os vapores do solvente empregado. Sob a exposição do solvente empregado, observou-se que o complexo (C2) teve sua cor alterada instantaneamente de azul claro para azul celeste conforme demonstrado na Figura 21. Após a retirada do composto C2 da exposição do solvente, observou-se que o mesmo não voltou a sua coloração de origem, indicado que este composto é irreversível.

Figura 21. Efeito do vapocromismo do composto de Cu-fum-Pz. O composto inicial apresentou coloração azul clara e em contato com amônia sua coloração foi modificada para azul celeste.

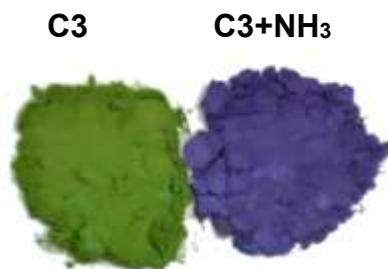


Fonte: Autoria própria (2021).

5.5.3. Estudo do comportamento vapocrômico de $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$ (C3)

A fim de estudar o comportamento vapocrômico do complexo (C3) foi montado um sistema ilustrado na Figura 19. Em um béquer de 250 mL, adicionou-se 25 mL de NH_4OH e então colocou-se no seu interior um béquer de 10 mL contendo a massa de 0,0495 g de $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$. O sistema foi tampado por 30 minutos a fim de saturar o ambiente com os vapores do solvente empregado. Sob a exposição do solvente empregado, observou-se que o complexo (C3) teve sua cor alterada de verde para violeta conforme demonstrado na Figura 22. Após a retirada do composto C3 da exposição do solvente, observou-se que o mesmo não voltou a sua coloração de origem, indicado que este composto é irreversível.

Figura 22. Efeito do vapocromismo do composto de Cu-suc-Pz. O composto inicial apresentou coloração verde e em contato com amônia sua coloração foi modificada para o violeta.



Fonte: Autoria própria (2021).

5.5.4. Estudo do comportamento vapocrômico dos compostos $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$ C1, $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$ C2, $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$ C3

A fim de estudar o comportamento vapocrômico dos complexos C1, C2 e C3 em outros solventes foi montado um sistema ilustrado na Figura 19. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para os demais solventes utilizados, tais como: acetona, diclorometano e metanol e os compostos $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$ C1, $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$ C2, $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$ C3, Vale ressaltar que os compostos foram expostos por aproximadamente 1 hora aos demais solventes não tiveram alteração de cor.

Tabela 3. Solventes utilizados para teste de sensibilidade vapocrômica.

Compostos	Solventes	Cor inicial	Cor final
C1	Acetona	Azul	Sem alteração de cor
	Diclorometano	Azul	Sem alteração de cor
	Metanol	Azul	Sem alteração de cor
	Hidróxido de amônia	Azul	Azul marinho
C2	Acetona	Azul claro	Sem alteração de cor
	Diclorometano	Azul claro	Sem alteração de cor
	Metanol	Azul claro	Sem alteração de cor
	Hidróxido de amônia	Azul claro	Azul escuro
C3	Acetona	Verde	Sem alteração de cor
	Diclorometano	Verde	Sem alteração de cor
	Metanol	Verde	Sem alteração de cor
	Hidróxido de amônia	Verde	Violeta

Fonte: Autoria própria (2021).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Sintetizar compostos de coordenação de Cu^{2+} com ligantes dicarboxilatos (oxalato, fumarato, succinato) e pirazol e verificar suas potencialidades como sensores vapocrômicos.

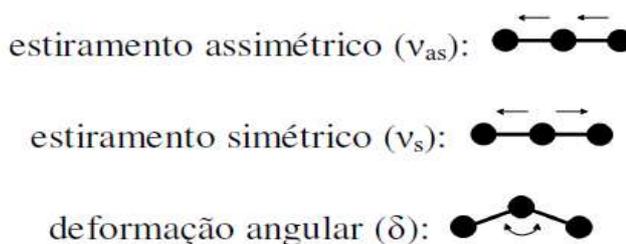
Para tal, os compostos de coordenação sintetizados foram analisados por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e ponto de fusão ou decomposição.

6.1. Análise Estrutural dos Compostos

6.1.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é de grande importância na elucidação de estruturas de diversas classes de compostos de coordenação por permitir identificar determinados grupos funcionais na molécula e o modo de coordenação dos ligantes, além de também poder detectar ligações hidrogênio. Com estas finalidades empregou-se a espectroscopia de absorção no infravermelho para amostras no estado sólido (STEVANATO, 2009).

Figura 23. Estiramentos simétrico e assimétrico.



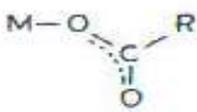
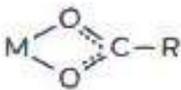
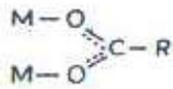
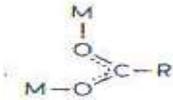
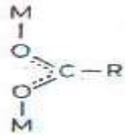
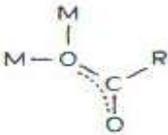
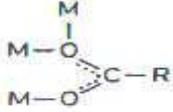
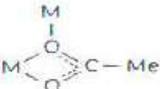
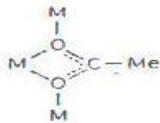
Fonte: STEVANATO, 2009.

6.2. Investigação Espectroscópica no IV dos Carboxilatos

A compreensão dos aspectos básicos da química de carboxilatos metálicos envolve o conhecimento da natureza da ligação M-O ou RCOOM . Devido a simetria dos íons RCOO^- , os diferentes modos de coordenação do mesmo não podem ser distinguidos com base apenas no número de vibrações ativas no infravermelho ou Raman dos complexos correspondentes, pois ânions carboxilatos (RCOO^-) são

ligantes versáteis, capazes de se ligar ao metal de forma monodentada, bidentada, quelato ou em ponte (MEHROTRA E BOHRA, 1983). Esses diversos modos de coordenação ao metal estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Modos de coordenação de carboxilatos e um íon metálico

		
I. monodentado	II. quelato	III a. bidentado <i>syn-syn</i>
		
III b. bidentado <i>syn-anti</i>	III c. bidentado <i>anti-anti</i>	IV a. ligante monoatômico
		
IV b. com ligante adicional	IV c. ligantes envolvendo quelação e ponte	IV d. IV c. ligantes envolvendo quelação e ponte

Fonte: MEHROTRA E BOHRA, 1983.

O íon carboxilato (COO^-) origina duas bandas, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico ($\nu_{\text{assim.}}$), observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra mais fraca referente ao estiramento simétrico ($\nu_{\text{sim.}}$), que é observada em torno de 1400 cm^{-1} . Para a interação iônica, a absorção (ν_{COO}) do grupo RCOOM ocorre praticamente na mesma região do ânion RCOO^- , pois a possibilidade de ressonância é máxima, resultando em um caráter parcial da ligação dupla C-O (NAKAMOTO, 1997; DEACON; PHILLIPS, 1980).

Na interação monodentada, a ordem de ligação C-O é apreciavelmente afetada e uma configuração pseudoéster é obtida, RCOOM . Ocorre um acréscimo no valor da banda de estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$), um decréscimo no valor da banda de estiramento simétrico ($\nu_{\text{s}} \text{COO}$) e conseqüentemente um acréscimo no $\Delta\nu$ (COO^-)_{as} - (COO^-)_s. Valores relativamente altos de $\Delta\nu$ (acima de 200 cm^{-1}), normalmente são indicativos de coordenação monodentada, apesar de que alguns

autores rejeitam esta generalização, já que baixos valores $\Delta\nu$ não descartam a possibilidade de coordenação monodentada, assim como aparecem às vezes valores altos de $\Delta\nu$ em compostos onde a coordenação não é monodentada (MEHROTRA E BOHRA, 1983). Alguns exemplos estão ilustrados na Tabela 5.

Tabela 5. Exemplos de complexos carboxilatos monodentados com $\Delta\nu$ baixo e bidentado com $\Delta\nu$ alto.

Carboxilatos Monodentados	ν_{as} COO (cm ⁻¹)	ν_s COO (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Ni(O ₂ CMe) ₂ (H ₂ O) ₂ Py ₂	1550	1412	138
Zn(O ₂ CMe) ₂ (SC(NH ₂) ₂) ₂	1557	1425	152
Carboxilatos Bidentados	ν_{as} COO (cm ⁻¹)	ν_s COO (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Sn(O ₂ CMe) ₄	1635, 1575	1400, 1315	175, 320
	1704, 1560	1440, 1262	120, 440

Fonte: MEHROTRA E BOHRA, 1983.

Este tipo de coordenação monodentada, geralmente aparece em compostos cujos metais pertencem ao grupo 4 da Tabela periódica.

Nas formas de coordenação quelato ou em ponte, os carboxilatos metálicos não mostram muita alteração na ordem de ligação RCOO⁻, sugerindo valores de $\Delta\nu$ próximos ao $\Delta\nu$ encontrado para íons carboxilatos, isto é, valores de $\Delta\nu$ relativamente baixos (MEHROTRA E BOHRA, 1983).

Sendo assim, espectros vibracionais na região do infravermelho são bastante úteis para o estudo destes compostos, porém, sempre aparecerão divergências entre os autores.

Por meio de estudos de espectroscopia no infravermelho de muitos acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por raios-x Deacon e Phillips concluíram que: considerando-se o valor Δ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{assim.}(\text{COO}^-) - \nu_{sim.}(\text{COO}^-)$], para a estrutura I, os valores de Δ são muito maiores do que o observado em compostos iônicos. Para compostos envolvendo a estrutura II, o valor de Δ é bastante inferior àqueles referentes aos compostos de natureza iônica e para a estrutura III esses

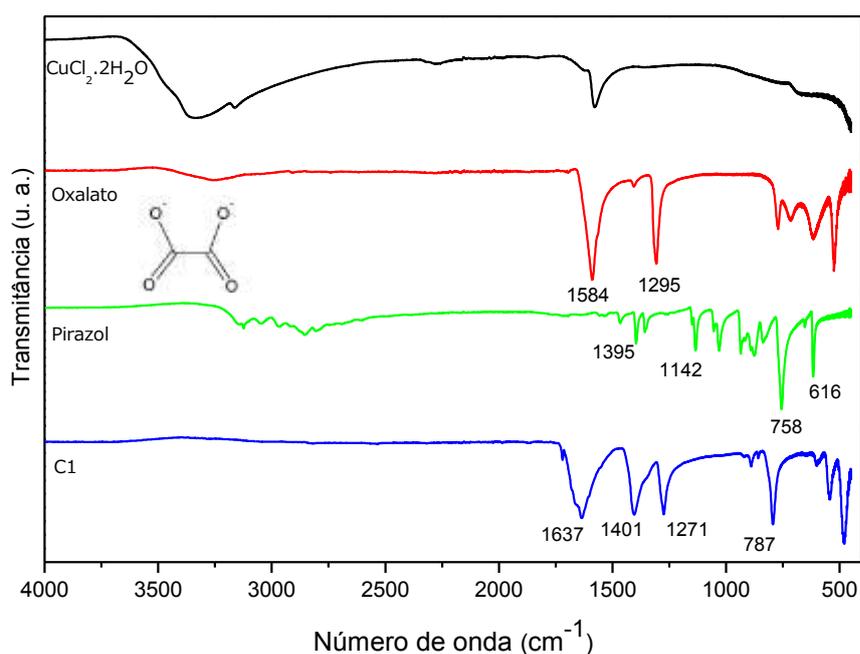
valores são muito maiores em relação aos compostos bidentados e próximos aos valores iônicos. De acordo com alguns compostos estudados foram obtidos valores de Δ iguais a 164 (iônico), 228 (monodentado), 42 (bidentado), 169 cm^{-1} (ligação em ponte).

6.3. Investigação Espectroscópica da Coordenação do Grupo Oxalato

Os três principais modos vibracionais do grupo oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ativos no infravermelho são estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$), estiramento simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) e deformação ($\delta\text{O-C-O}$). Em espectros no IV de complexos contendo este dicarboxilato, dependendo da região onde são observadas as bandas associadas a esses modos vibracionais, pode-se inferir sobre o seu provável modo de coordenação (FERNANDES, 2008).

De maneira geral, o ligante oxalato possui uma forte influência de se coordenar de modo quelante-bidentado, apresentando bandas no IV em aproximadamente $1609\text{-}1716\text{ cm}^{-1}$ no estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) e $1303\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$ estiramento simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$).

Figura 24. Espectros de absorção na região do IV do composto $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dos ligantes livres oxalato, pirazol e composto C1.



Fonte: Autoria própria (2021).

6.4. Investigação Espectroscópica da Coordenação do Grupo Fumarato

A coordenação do grupo fumarato ($C_4H_2O_4$)²⁻ também se caracteriza pela presença dos modos vibracionais estiramento assimétrico ($\nu_{as}COO^-$) e estiramento simétrico (ν_sCOO^-) nos espectros no IV (Figura 25).

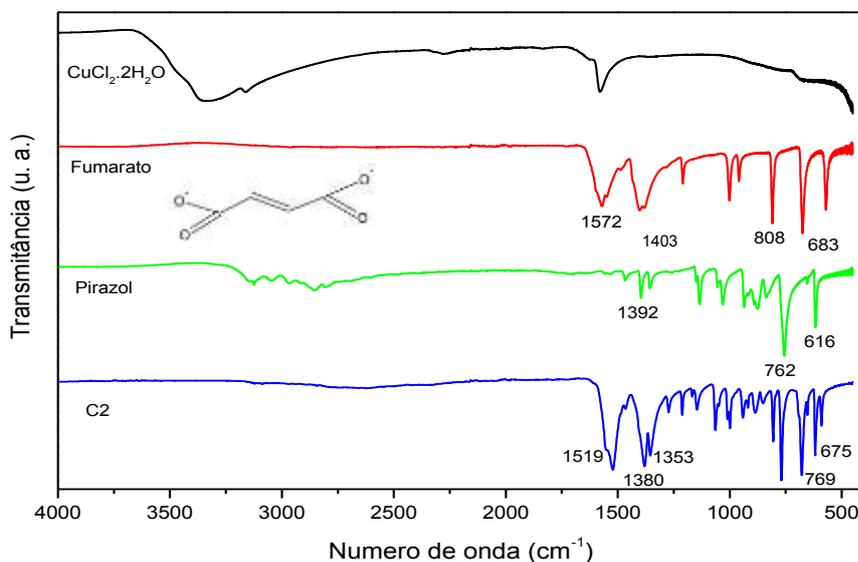
O grupo fumarato é muito versátil do ponto de vista de coordenação, já que ele apresenta uma dupla ligação C=C, ainda que ela confira uma certa rigidez estrutural ao composto. No entanto, verifica-se uma tendência do ligante fumarato atuar como ponte entre centros metálicos.

O estiramento assimétrico que ocorre em uma faixa espectral de 1680 cm^{-1} a 1590 cm^{-1} e o estiramento simétrico entre 1400 a 1350 cm^{-1} conferem uma coordenação em ponte do íon carboxilato e o centro metálico.

Em uma faixa espectral entre 1600 e 1585 cm^{-1} para o estiramento assimétrico e 1440 a 1380 cm^{-1} para o estiramento simétrico, conferem uma coordenação exo-bidentado e quelante.

O fumarato trata-se de um carboxilato de cadeia maior e uma ligação dupla carbono-carbono, mesmo apresentando uma rigidez maior ao composto possui maior versatilidade se comparado ao oxalato (FERNANDES, 2008). Desta forma, é possível perceber que os valores referentes ao estiramento assimétrico ($\nu_{as}COO^-$) e estiramento simétrico (ν_sCOO^-) apresentaram números de ondas menores se comparados ao oxalato. Isto ocorre devido a dupla ligação do fumarato, tornando mais difícil a movimentação dos átomos com composto, proporcionando maior estabilidade à molécula.

Figura 25. Espectros de absorção na região do IV do composto $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dos ligantes livres fumarato, pirazol e composto C2.

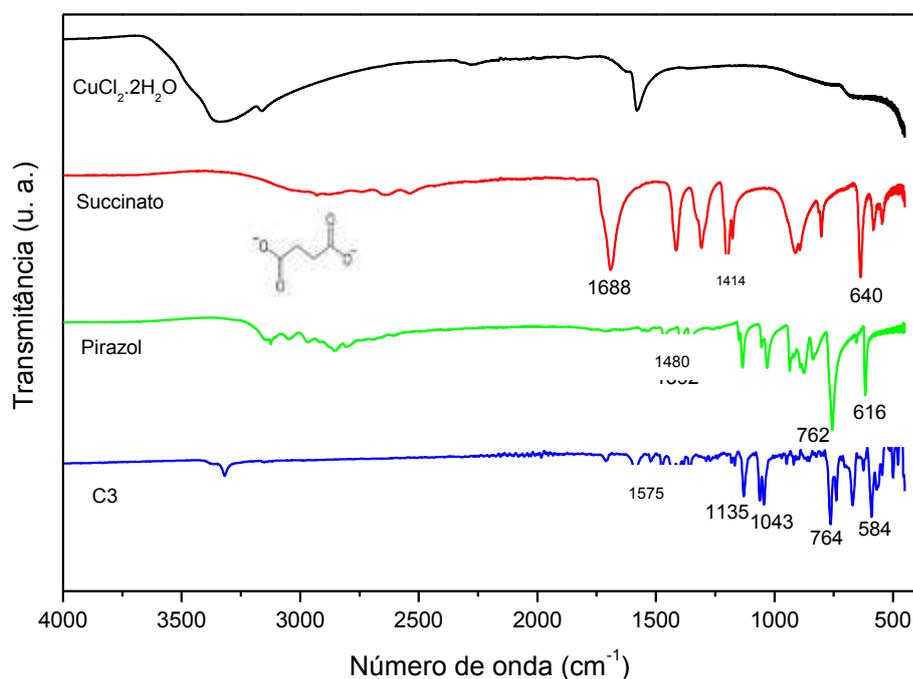


Fonte: Autoria própria (2021).

6.5. Investigação Espectroscópica da Coordenação do Grupo Succinato

A coordenação do grupo succinato é representada nos espectros no IV dos compostos C3 como mostra a Figura 26. A partir dela é possível observar as duas bandas próximas dos intervalos espectrais característicos dos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ ($1610\text{--}1639\text{ cm}^{-1}$) e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ ($1363\text{--}1413\text{ cm}^{-1}$) indicando que houve a coordenação do ligante succinato. De acordo com alguns compostos estudados foram obtidos valores de Δ estando este grupo coordenado preferencialmente pelo modo quelante/bidentado (197 cm^{-1}) e ponte (276 cm^{-1} a 239 cm^{-1}). (MEHROTRA E BOHRA, 1983).

Figura 26. Espectros de absorção na região do IV do composto $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dos ligantes livres succinato, pirazol e composto C3.



Fonte: Autoria própria (2021).

6.6. Investigação Espectroscópica do Composto Pirazol

Os modos vibracionais νNH , respiração do anel (ϕ) e γCH fornecem informações relevantes a respeito do modo de coordenação dos pirazóis. Nos espectros no IV do ligante livre (Figura 26), o modo νNH caracteriza-se por uma absorção na região de 1392 cm^{-1} na região do estiramento assimétrico.

Na análise do pirazol é importante identificarmos aonde está localizado o par de elétrons do átomo de nitrogênio e seu envolvimento na formação da ligação coordenada.

6.7. Investigação espectroscópica do composto $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$

Os espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre oxalato e para o complexo C1 (Figuras 24 e 27 respectivamente) foram obtidos, e comparados entre

si, com o intuito de se analisar os complexos de cobre(II) de acordo com a técnica de análise escolhida.

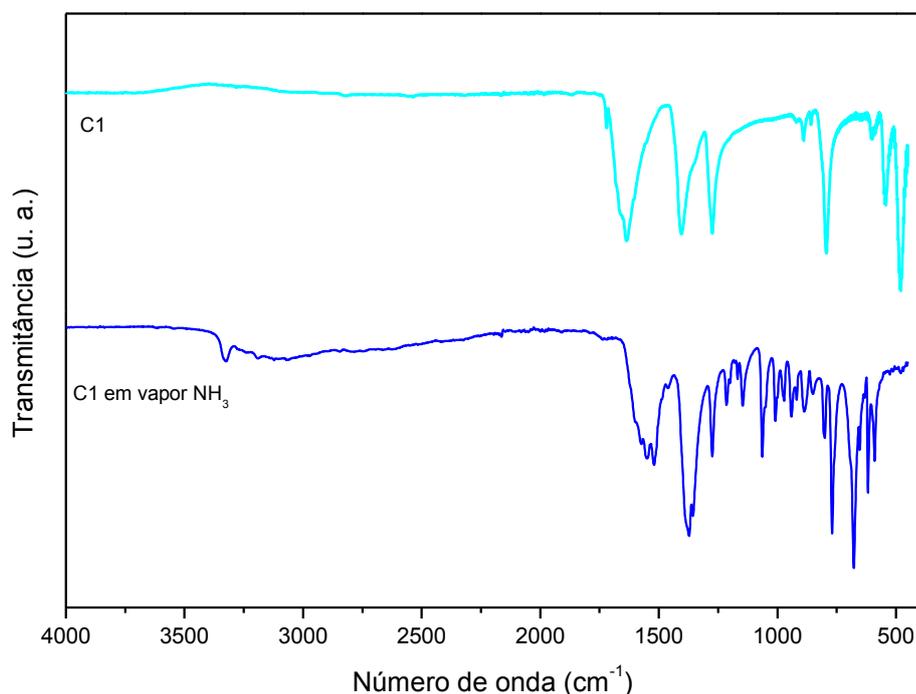
O oxalato possui uma forte influência de se coordenar de modo quelante-bidentado, apresentando bandas no IV em aproximadamente $1609-1716\text{ cm}^{-1}$ no estiramento assimétrico ($\nu_{as}\text{COO}^-$) e $1303-1395\text{ cm}^{-1}$ estiramento simétrico ($\nu_s\text{COO}^-$).

O composto C1 apresentou bandas no IV próximas a esses valores, 1637 cm^{-1} no estiramento assimétrico ($\nu_{as}\text{COO}^-$) e 1271 cm^{-1} estiramento simétrico ($\nu_s\text{COO}^-$) o que sugere que houve a coordenação de mais próximas dos valores de coordenação monodentada.

A análise dos espectros no IV do ligante piridínico livre, do oxalato e do composto C1 permitiu obter informações relevantes a respeito da coordenação dos ligantes ao centro metálico. Na região próxima de 3400 cm^{-1} encontram-se bandas menores e finas atribuídas aos modos vibracionais $\nu_{as}\text{NH}_2$, $\nu_s\text{NH}_2$ e νCH_2 respectivamente.

Após a exposição do composto C1 no vapor de NH_3 , é possível verificar que a banda de NH (base de Lewis) , mas ao mesmo tempo promove uma alteração no comportamento das bandas do composto, sugerindo que a coordenação dos grupos oxalato tenham sido de maneira monodentada, ao se analisar o espectro de IV após a exposição de vapores de amônia, observou-se uma alteração significativa nas características dessas bandas, desta forma, atribui-se a coordenação do ligante amin ao centro metálico de cobre(II).

Figura 27. Espectros de absorção na região do IV do composto de partida $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{Pz})_2]$ e do mesmo composto exposto ao vapor de NH_3 .



Fonte: Autoria própria (2021).

6.8. Investigação espectroscópica do composto $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$

Os modos vibracionais ν_{NH} apresenta informações relevantes a respeito do modo de coordenação dos pirazóis. Nos espectros IV do ligante (Figura 26), o modo ν_{NH} caracteriza-se por uma absorção larga e intensa na região de 3500 a 2200 cm^{-1} o que indica a existência de ligações de hidrogênio.

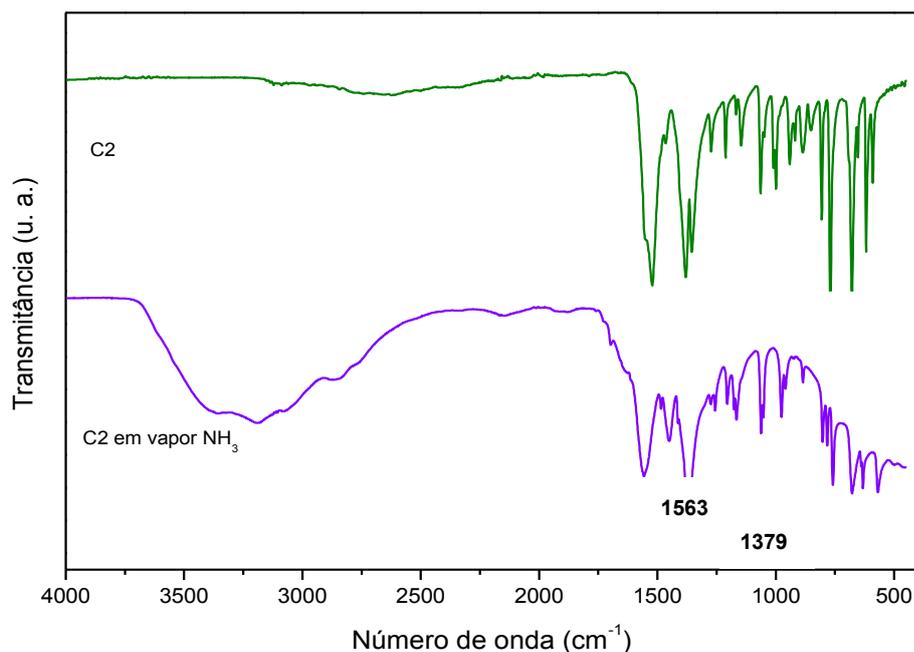
Esta associação supramolecular é destruída quando os pirazóis coordenam-se de modo monodentado pelo envolvimento do par de elétrons do nitrogênio piridínico na formação da ligação coordenada. Dessa forma, no espectro no IV do composto $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$ (Figura 25) nota-se uma diminuição da banda.

A coordenação do grupo fumarato também caracteriza-se pela presença dos modos vibracionais estiramento assimétrico (ν_{asCOO^-}) em 1519 cm^{-1} e estiramento simétrico (ν_{sCOO^-}) em 1353 cm^{-1} nos espectros no IV.

Já para o composto C2 (Figura 28) exposto ao vapor de NH_3 apresenta os modos vibracionais estiramento assimétrico (ν_{asCOO^-}) em 1563 cm^{-1} e estiramento simétrico (ν_{sCOO^-}) em 1379 cm^{-1} .

Desta forma, os valores apresentados no IV para o composto C2 indica a coordenação entre o centro metálico de cobre(II) pelo ligante fumarato conferindo uma ligação em ponte ponte do íon carboxilato e pirazol ao centro metálico.

Figura 28. Espectros de absorção na região do IV do composto de partida $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{Pz})_2]$ e do mesmo composto exposto ao vapor de NH_3 .



Fonte: Autoria própria (2021).

6.9. Investigação espectroscópica do composto $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{Pz})_2]$

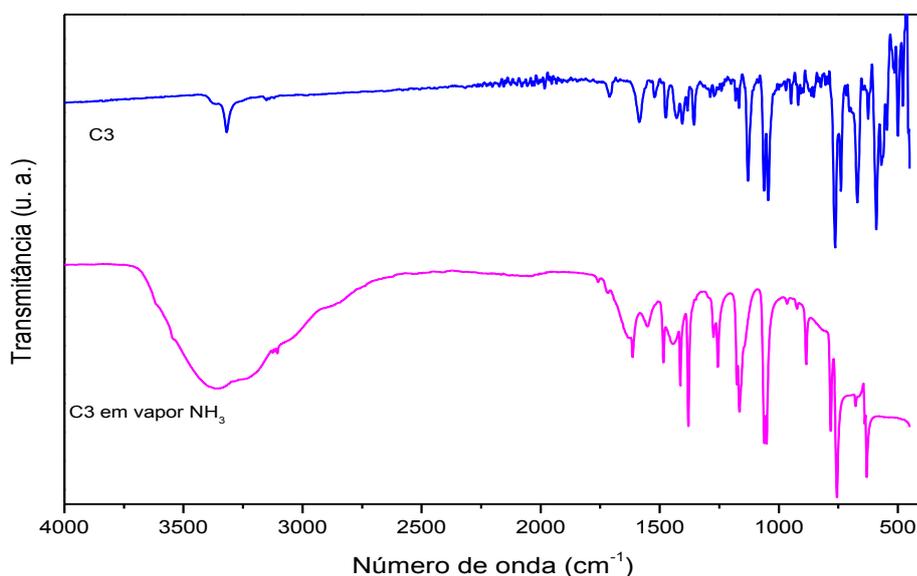
Os espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre succinato e para o complexo C3 (Figura 26), foram obtidos e comparados entre si, sob o intuito de criar um banco de dados espectroscópicos de complexos de cobre(II). Nos espectros no IV do composto C3, observam-se as duas bandas nos intervalos espectrais característicos dos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ (1581 cm^{-1}) e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ (1468 cm^{-1}) confirmando a coordenação do ligante succinato.

Entretanto, o presente espectro (Figura 29) apresenta bandas com absorção fraca e pouco definida. Vale ressaltar que a formação de bandas fracas não indica que não houve a coordenação do ligante succinato ao centro metálico, visto que houve a alteração da coloração do precursor. As baixas intensidades observadas no espectro de infravermelho podem ser decorrentes de uma baixa estabilidade do

composto, conforme apresentado pelo ponto de fusão 314,1 °C quando comparado aos demais compostos de coordenação sintetizados.

Comparando os espectros de infravermelho (Figura 29) do composto C3 antes e após a sua exposição à vapores de amônia, pode-se observar uma alteração significativa nas bandas de $\nu_{as}NH$, além de uma maior definição das bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do dicarboxilato. Por essa análise pode-se inferir que após a exposição a vapores de amônia a estabilidade do composto tenha aumentado, já que não houve reversibilidade do processo.

Figura 29. Espectros de absorção na região do IV do composto de partida $[Cu(fum)_2(Pz)_2]$ e do mesmo composto exposto ao vapor de NH_3 .



Fonte: Autoria própria (2021).

Os compostos C1, C2 e C3 também foram expostos a vapores de solventes como acetona, diclorometano e metanol, no entanto não apresentaram alteração em suas colorações iniciais.

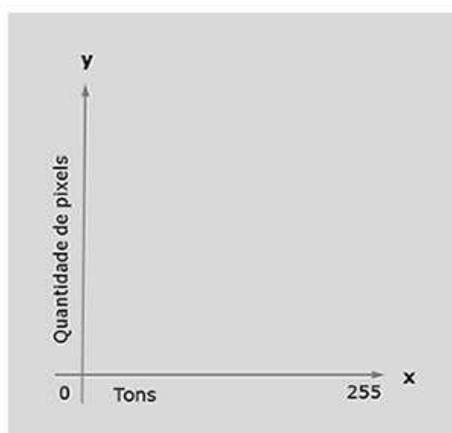
A análise das cores observadas dos compostos C1 a C3 foram analisadas utilizando histogramas conforme apresentado a seguir.

6.10. Histogramas RGB

Um **histograma** é um gráfico de barras e existem 3 tipos de **histogramas** de fotografia – o RGB, o de canais individuais de **cores** (relativo às **cores** vermelha, verde e azul) e o de luminância.

O eixo “x” (horizontal) varia de 0 a 255, e mostra os tons dos pixels da imagem. O “y” (vertical) mostra a quantidade de pixels em cada tom.

Figura 30. Representação do eixo cartesiano dos pixels e tons.



Fonte: CAMERA NEON, 2021.

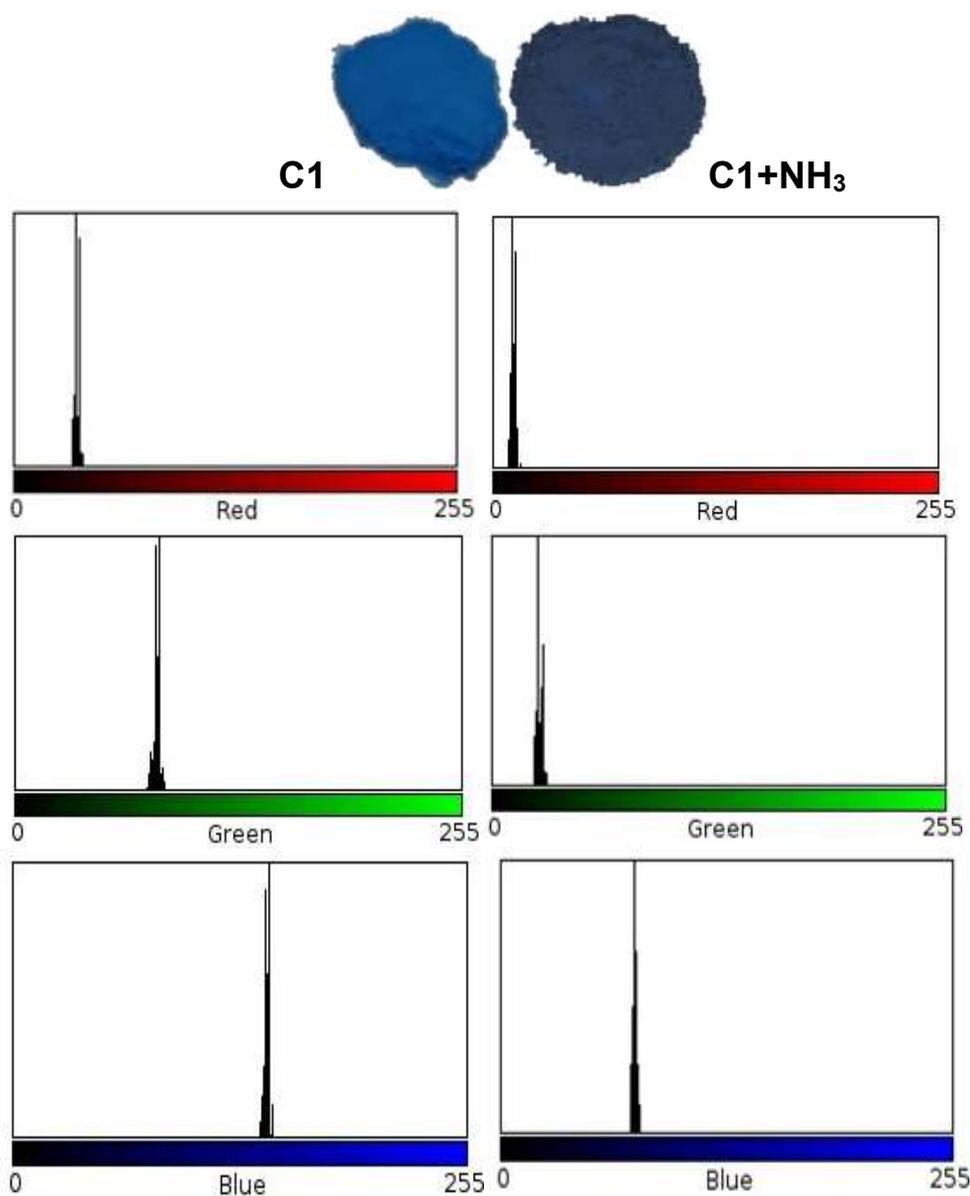
O **Histograma RGB** trabalha com o sistema de cores RGB, ou seja, cores-luz. É importante notar que o histograma RGB não mostra as cores de uma imagem. Ele mostra a iluminação. O tom 0 é a sombra pura, e representa o preto absoluto, enquanto o tom 255 é a luz mais forte, e representa o branco absoluto. O tom 127 é o meio-tom central (a luz média, ou a sombra média). Ao examinar um histograma, percebe-se que quanto mais área ocupada no gráfico para a esquerda do tom central, mais sombras há na imagem, e quanto mais para a direita, mais luzes. Não há texturas nas regiões de preto absoluto e branco absoluto em uma foto, e pode-se dizer que essas cores foram “cortadas” ou “estouradas”.

A seguir apresentam-se as fotos dos compostos (C1 e C1 em vapor NH₃; C2 e C2 em vapor NH₃, C3 e C3 em vapor NH₃) tiradas com um tripé e por isso possuem exatamente o mesmo ângulo.

6.10.1. Análise das Cores por RGB do composto $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{pz})_2]$ – C1

A cor do composto 1 (C1) é caracterizada pela seguinte proporção de RGB: 11,132; 80,725 e 142,998, quando exposto à vapores de amônia destacado na Figura 31, observou-se um deslocamento dessas regiões para os seguintes valores: 35,632; 25,893 e 75,157. Esse deslocamento apresentado pelos histogramas RGB refletem as alterações das colorações do composto C1 antes e após sua exposição à NH_3 .

Figura 31. Histogramas da imagem colorida separado por canal RGB do composto C1 e após sua exposição a vapores de NH_3 .

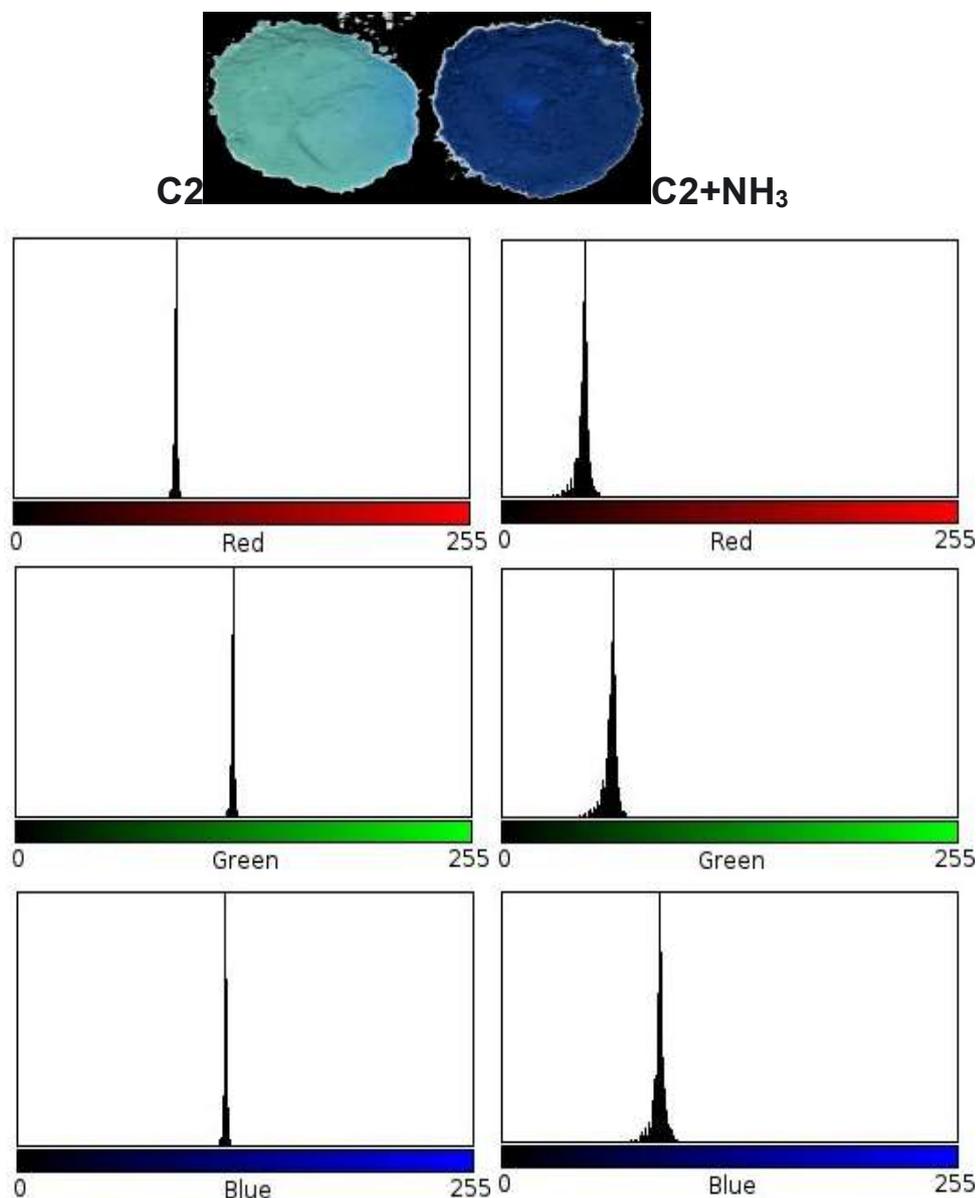


Fonte: Autoria própria (2021).

6.10.2. Análise das Cores por RGB do composto $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]$ – C2

De forma semelhante ao composto anterior, a inserção do fumarato ao centro metálico de cobre(II) resultou em uma coloração com as seguintes proporções de RGB: 90,47; 121,47 e 116,327. Quando exposto à vapores de amônia observou-se um deslocamento dessas regiões para os seguintes valores: 44,689; 60,247 e 87,626. Esse deslocamento apresentado pelos histogramas RGB refletem as alterações das colorações do composto C2 antes e após sua exposição à NH_3 como pode ser observado na Figura 32.

Figura 32. Histogramas da imagem colorida separado por canal RGB do composto C2 e após sua exposição a vapores de NH_3 .

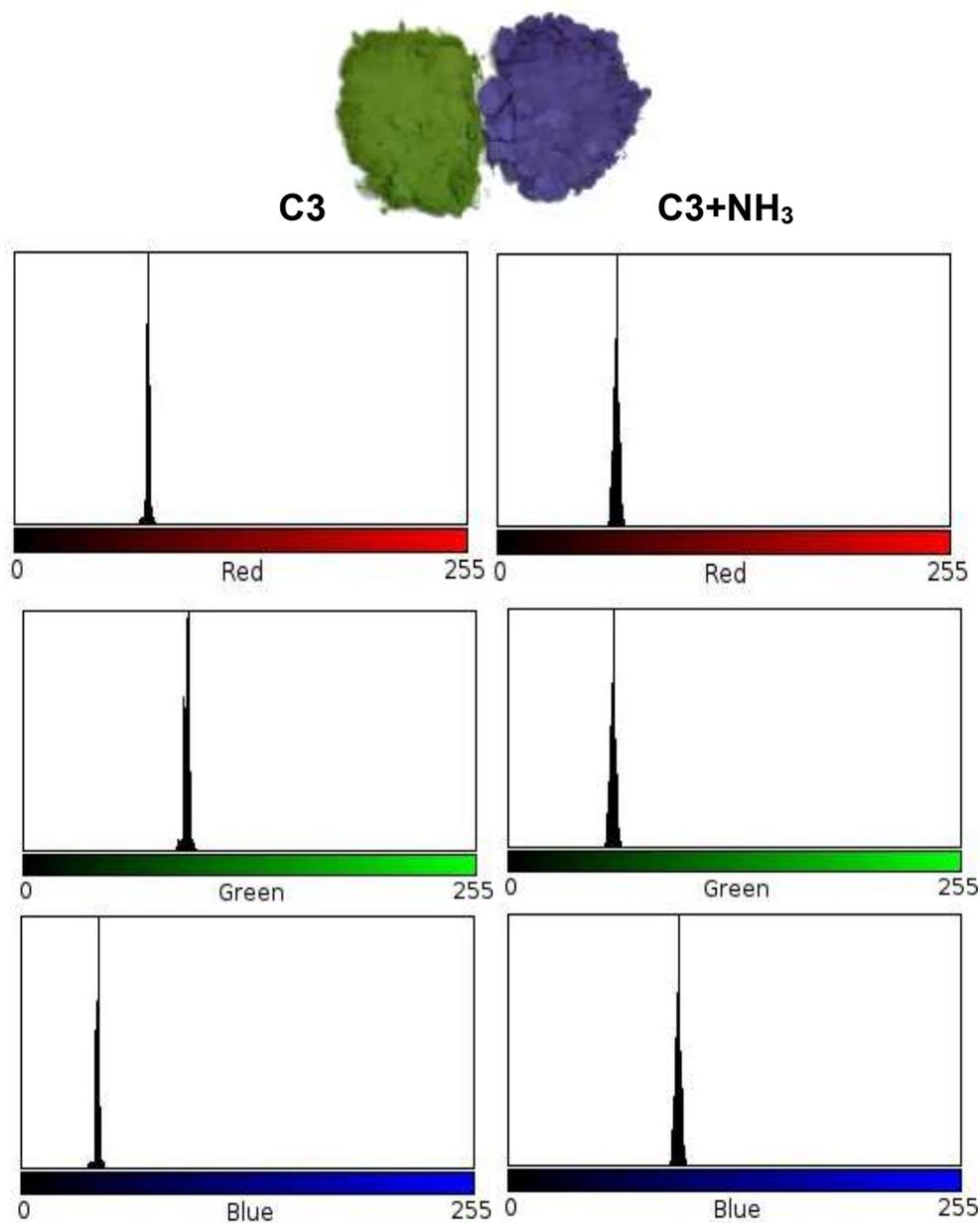


Fonte: Autoria própria (2021).

6.10.3. Análise das Cores por RGB do composto $[\text{Cu}(\text{suc})_2(\text{pz})_2] - \text{C3}$

A inserção do ligante dicarboxilato succinato, provocou mudança na coloração do composto 3 (C3), apresentando a proporção de RGB: 74,823; 91,843 e 42,247. Quando exposto à vapores de amônia observou-se um deslocamento dessas regiões para os seguintes valores: 66,448; 58,448 e 95,448. Esse deslocamento apresentado pelos histogramas RGB refletem as alterações das colorações do composto C3 antes e após sua exposição à NH_3 conforme a Figura 33.

Figura 33. Histogramas da imagem colorida separado por canal RGB do composto C3 e após sua exposição a vapores de NH_3 .



Fonte: Autoria própria (2021).

Os histogramas obtidos permitiram analisar as diferenças entre as amostras após a exposição à vapores de NH_3 . A Tabela 6, apresenta os dados compilados dos histogramas RGB dos compostos de coordenação de cobre(II) antes e após a exposição à vapores de NH_3 .

Tabela 6. Valores de RGB e seus respectivos desvios para os compostos C1, C2 e C3 na ausência e na presença de NH_3 .

C1	Sem NH_3	Desvio	Com vapor NH_3	Desvio
R	11,132	1,259	35,632	1,377
G	80,725	1,284	25,893	1,686
B	142,998	1,227	75,157	1,099
Media	77,326	1,13	45,621	1,37
C2	Sem NH_3	Desvio	Com vapor NH_3	Desvio
R	90,47	0,954	44,689	3,754
G	121,47	0,954	60,247	3,924
B	116,327	0,938	87,626	3,612
Media	109,423	13,611	64,187	18,147
C3	Sem NH_3	Desvio	Com vapor NH_3	Desvio
R	74,823	12,1	66,448	1,734
G	91,843	1,604	58,448	1,734
B	42,247	1,333	95,448	1,734
Media	69,654	20,607	73,448	15,992

Fonte: Autoria propria (2021).

Diante dos resultados de RGB obtidos, pode-se inferir que os três compostos sintetizados apresentaram potencial para aplicações como sensores vapocrômicos, já que as alterações das colorações foram perceptíveis a olho nú e comprovadas pelos histogramas.

7. CONCLUSÃO

Os compostos de coordenação contendo Cu^{2+} e ligantes dicarboxilatos como oxalato, fumarato e succinato, além do ligante pirazol foram sintetizados (C1, C2 e C3). A análise pelo infravermelho inferiu que houve coordenação dos ligantes ao centro metálico.

Ao expor os complexos C1, C2 e C3 à vapores de NH_3 , foram observadas alterações das colorações quando comparados aos seus precursores, revelando o caráter vapocrômico das espécies, constatado pela análise dos histogramas de RGB. Mostrando que os complexos sintetizados podem ser utilizados como sensores químicos vapocrômicos para a NH_3 . Constatou-se também a irreversibilidade do processo para os compostos C2 e C3.

REFERÊNCIAS

ACHESON, R. M. **An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds**. 3. ed. New York: Wiley-Interscience, 1976. 354 p.

ALBINO, E. D.; SANTOS, B. R.; STEVANATO, A. SÍNTESE DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO COBRE(II) COM LIGANTES DICARBOXILATOS: ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES VAPOCRÔMICAS. In: Érica de Melo Azevedo. **O conhecimento científico na química 2**. 1. ed. Ponta Grossa - PR: Atena Editora, 2020, v. 2, p. 265-281.

ARAKI, Koiti. ESTRATÉGIA SUPRAMOLECULAR PARA A NANOTECNOLOGIA. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, p. 1484-1490, 2007. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/YFP8Vx7vHvtPB4SMVdSFv5D/?lang=pt&format=pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2021.

BI, F.W.; MAX, S. **Principles of color technology**, 2. ed., New York: John Wiley, 1981.

BÎRZESCU, M. et al. Synthesis and thermal analysis of the nickel(II) oxalate obtained through the reaction of ethylene glycol with $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. In: ANDRUH, M. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 59, n. 6-7, p. 555-563, 2014. Disponível em: <<http://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2014/6/Art%2024.pdf>>. Acesso em: 21 nov. 2021.

BOLDOG, I.; RUSANOV, E. B.; CHERNEGA, A. N.; SIELER, J.; DOMASEVITCH, K. V. One- and two-dimensional coordination polymers of 3,3', 5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolyl, a new perspective crystal engineering module. **Polyhedron**, v. 20, p.887-897, 2001.

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

COTTON, F. A. et al. **Advanced inorganic chemistry**. New York: Wiley, 1988.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 33, p. 227-250, 1980.

FARIAS, R. F. **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. Campinas: Ed. Átomo, 2. ed., 2009.

FERNANDES, R. F. **Síntese e caracterização de estruturas supramoleculares organizadas a partir de sistemas de paládio(II)/ácidos dicarboxílicos/ligantes lineares nitrogenados**. 2008. 102 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

FERREIRA, J. P. A. **Estudos de halogenação de 5-estiril-3-(2-hidroxifenil)-1H-pirazóis**. 2008. 167 f. Dissertação de Mestrado – Faculdade Química Orgânica e Produtos Naturais, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

GOLUB, A. M.; KÖHLER, H.; SKOPENKO, V. V. **Chemistry of pseudohalides**. New York: Elsevier, 1986.

GROVE, L. J.; RENNEKAMP, J. M.; JUDE, H.; CONNICK, W. B. A new class of platinum(II) vapo-chromic salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 1594-1595, 2004.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry principles of structure and reactivity**. 4. ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993. 964 p.

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

HATHAWAY, B. J. Copper. **Comprehensive coordination chemistry: the synthesis, reaction, properties & applications of coordination compounds**. Oxford: Pergamon Press, 1987. v.5, 634 p.

International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC. **Periodic Table of Elements**. Disponível em: <<https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>>. Acesso em: 02 dez. 2021.

JOULE, J. A.; MILLS, K.; SMITH, G. F. **Heterocyclic chemistry**. 3. ed. London: Chapman & Hall, 1995. cap 22, p. 394-407.

KEENE, T. D.; HURSTHOUSE, M. B.; PRICE, D. J. 1,4-Diazoniabicyclo[2.2.2]octane aquabis(oxalato-2O,O') cuprate(II) dihydrate. **Acta Cryst.**, v. E60, n. 4, p. m378-m380, 2004.

KEENE, T. D.; HURSTHOUSE, M. B.; PRICE, D. J. Poly[methylamine-- oxalato-copper(II)]. **Acta Cryst.**, v. E62, n. 6, p. m1373-m1375, 2006.

LEGENDRE, A. O. **Novas espécies moleculares e supramoleculares de cobre (II) contendo aminas bidentadas**: síntese, caracterização do comportamento vapocrômico. 2009. 139 f. Tese (doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

LIMA, L. S. **Síntese, caracterização e estudo térmico dos succinatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III), no estado sólido**. 2013. 87 f. Tese (doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

LEHN, J-M. **Supramolecular chemistry**: concepts and perspectives. Weinheim: VCH, 1995.

LÓPEZ-BANET, L. et al. Blocking and bridging ligands direct the structure and magnetic properties of dimers of pentacoordinate nickel (II). In: ARNOLD, J. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 15, p. 6839-6847, 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/273329012_Blocking_and_bridging_ligands_direct_the_structure_and_magnetic_properties_of_dimers_of_pentacoordinate_nickel>. Acesso em: 21 nov. 2021.

MEHROTRA, R. C.; BOHRA, R. **Metal carboxylates**. Academic Press, 1983.

Ministério do Trabalho e Emprego. **NR 09** – Programa de Prevenção de Riscos Ambientais. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego, 2014.

Ministério do Trabalho e Emprego. **NR 15** – Atividades e Operações Insalubres. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego, 2014.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5. ed. New York: John Wiley, 1997. 432 p.

NELSON, D. L., Cox, M. M. Lehninger Principles of Biochemistry. 3. ed. New York: W. H. FREEMAN AND COMPANY, 2002.

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

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, Part II. Underlying theories. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 10, p. 643-648, 1968.

PEDRINI H.; SCHWARTZ, W. R. **Análises de imagens digitais**: princípios, algoritmos e aplicações. 1. ed., São Paulo: Thomson Learning, 2008.

RAO, C. N. R.; NATARAJAN, S.; VAIDHYANATHAN, R. Metal carboxylates with open architectures. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 43, n. 12, p. 1466-1496, 2004.

REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 35, 2012. **Águas de Lindóia. Síntese de bispirazóis-4-carbaldeídos a partir da reação de formação de Duff**. Niterói: Sociedade Brasileira de Química, 2012.

SADIMEENKO, A. P.; BASSON, S. S. Organometallic complexes of heterocycles II: complexes of pyrazoles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 147, p. 247-297, 1996.

SHRIVER, D. F.; Atkins, P. **Química Inorgânica**. 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, F. A. da, IONASHIRO, E. Y. e FILHO, L. H. B. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos fumaratos de térbio(III), disprósio (III), hênio (III) e térbio (III)**. Goiânia, 5 f, 2010.

SINGH, B. P.; SINGH, B. Synthesis and magnetic properties of one-dimensional metal oxalate networks as molecular-based magnets. In: KULKARNI, G. U. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 1, p. 11-16, fev. 2000.

SOUTO, R.P. Segmentação de imagem multiespectral utilizando-se o atributo matiz. São José dos Campos: INPE, 2000.

STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J. **Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry**. New York: John Wiley, 2007.

STEVANATO, A. **Investigação estrutural e efeitos imunológicos e tuberculostáticos de complexos de paládio (II)**. 2009. 177f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

TAKAHASHI, P. M. **Síntese e caracterização de espécies supramoleculares de níquel (II) contendo pirazóis e pseudo-haletos com possíveis aplicações magnéticas**. 2007. 100 f. Tese (doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

TROFIMENKO, S. The coordination chemistry of pyrazole-derived ligands. **Progress in Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 115-210, 1986.

TUCZEK, F.; BENSCH, W. Strong antiferromagnetic coupling in cis- μ -1,3-azide-bridge copper (II) dimers-trigonal-bipyramidal vs quadratic planar coordination with a nearly identical binucleating ligand system. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n, 6, p. 1482-1486, 1995.

YE, B. H.; TONG, M. L.; CHEN, X. M. Metal-organic molecular architectures with 2,2'-bipyridyl-like and carboxylate ligands. In: GALE, P. A. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 5, n. 6, p. 545-565, mar. 2005. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4504603>>. Acesso em: 21 nov. 2021.