

COMPLEXOS DE CLORETO DE COBRE (II) COM TRIFENILFOSFINÓXIDO (tfpo)

A. C. MASSABNI *
A. GONÇALVES NETO **

EQ/34

MASSABNI, A. C.; GONÇALVES NETO, A. Complexos de cloreto de cobre (II) com Trifenilfosfinóxido (tfpo). *Ecl. Quím.*, São Paulo, 4: 17-28, 1979.

RESUMO: Neste trabalho são discutidos comparativamente os métodos de preparação de três complexos formados a partir de cloreto de cobre (II) e trifenilfosfinóxido. Dependendo das condições de preparação (proporções metal: ligante, solventes, temperatura e tempo de aquecimento e de cristalização) obtêm-se os três complexos puros ou mistura deles. São propostas possíveis estruturas para o novo complexo preparado de cor verde $2\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{tfpo}$ considerando-se principalmente os espectros eletrônicos.

UNITERMOS: Complexos de cobre (II)
Cloreto de cobre (II)
Trifenilfosfinóxido

INTRODUÇÃO

Em 1960, GOODGAME e COTTON⁽¹⁾ prepararam e estudaram algumas propriedades do complexo amarelo $[\text{Cu}(\text{tfpo})_2\text{Cl}_2]$. A preparação foi feita a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e tfpo na proporção molar de 1:2,2 em etanol absoluto, evaporando-se a mistura em dessecador a vácuo com H_2SO_4 concentrado. Segundo os autores, o complexo amarelo se apresentava em solução etanólica com coloração verde indicando dissociação e/ou rearranjo.

Na tentativa de preparação daquele complexo para fins comparativos, por reação direta em meio etanólico ou etanólico-benzênico a quente, obtínhamos por resfriamento, sólido amarelo ou vermelho. BERTRAND⁽²⁾, em 1967, tentando recrystalizar o complexo amarelo obtido por GOODGAME e COTTON, em metilisobutilcetona, obteve também cristais vermelhos de um complexo de fórmula $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{tfpo})_4]$. A preparação desse complexo foi feita também pelo autor, em nitrometano, usando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuO , tfpo e refluxo por várias horas, cristalizando-se o complexo após

* Professor Assistente Doutor junto ao Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da UNESP.

** Aluno de Iniciação Científica do Instituto de Química da UNESP.

vários dias. No trabalho foi determinada a estrutura do composto por difração de raios-X.

Considerando-se os dois trabalhos descritos na literatura e as experiências prévias por nós efetuadas de preparação do composto amarelo, que resultaram além deste, nos compostos verde e vermelho, tentativas foram feitas para se

PARTE EXPERIMENTAL

1. Complexo amarelo: Este complexo foi preparado por reação direta do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do tipo. Numa primeira preparação usamos 0,28 g de sal em 10 ml de etanol (o sal é insolúvel em benzeno) e 1,0 g do ligante (em ligeiro excesso em relação à proporção 1:2), em 10 ml de benzeno. As soluções foram aquecidas até a ebulição em chapa elétrica, misturadas, agitadas e concentradas até um volume de aproximadamente 5 ml. Esfriando-se a solução, cristalizava imediatamente o complexo amarelo.

Em outras preparações análogas utilizamos somente etanol como solvente do sal e do ligante na proporção de 1:2,2. Nestes casos, quando a cristalização ocorria rapidamente, formava-se sólido amarelo e se a cristalização era lenta (2 a 5 dias) cristalizava, às vezes, o complexo verde. A análise desse composto verde revelou uma proporção metal-ligante de 1:1,5, ou seja, 2:3.

2. Complexo verde: Várias tentativas foram feitas no sentido de se definir o melhor método de preparação desse composto.

Numa primeira preparação usamos etanol e benzeno como solventes; 0,38 g de sal foram dissolvidos a quente em 10 ml de etanol e 1,0 g do ligante em 10 ml de benzeno (proporção: 2:3).

preparar isoladamente, identificar e comparar as propriedades dos três compostos, notadamente do complexo verde, não descrito na literatura. Para isso utilizamos vários solventes e diferentes proporções metal-ligante bem como aquecimento em chapa elétrica ou evaporação a frio em dessecador. A seguir são descritos os métodos utilizados para as preparações dos três complexos.

Misturamos e concentramos a mistura até aproximadamente 5 ml. Ao esfriar cristalizava imediatamente o complexo amarelo. Deixando-se o sólido amarelo em solução à temperatura ambiente depois de alguns dias começavam a se formar cristais verdes em lugar dos amarelos. Depois de aproximadamente uma semana só havia sólido verde. Tal fato não ocorria quando a proporção era de 1:2.

A preparação direta do complexo verde ocorreu quando utilizamos n-butanol como solvente do sal e do ligante na proporção de 2:3. Depois de juntarmos o ligante (1,0 g), em ligeiro excesso, ao sal (0,38 g) em n-butanol (~20 ml) a quente, o erlenmeyer contendo a solução verde foi colocado num dessecador contendo ácido sulfúrico concentrado. Reduzindo-se a pressão, depois de algumas horas começavam a se formar cristais verdes na solução concentrada.

3. Complexo vermelho: Para a preparação do complexo vermelho, dissolvemos a quente o sal (0,40 g) e o ligante (1,0 g) em nitrometano recém-destillado (volume total ~20 ml). Juntando-se a solução do ligante à do sal obteve-se uma solução amarelo-escura que foi fervida em chapa elétrica; depois de uma hora de evaporação, quando o

volume total era de uns 10 ml, a solução foi filtrada ainda a quente [este procedimento foi adotado também por BERTRAND⁽²⁾], para eliminar pequena quantidade de um resíduo escuro formado.

O aquecimento foi repetido tratando-se a solução com mais três porções de 20 ml do solvente: no final de aproximadamente quatro horas a solução foi concentrada até o volume total de uns 5 ml e esfriada à temperatura ambiente; após algumas horas começaram a se formar cristais do complexo.

Se o aquecimento fosse por pouco tempo (em torno de duas horas) cristalizava a mistura de complexos amarelo e vermelho; o aquecimento por um tempo ainda menor (menos de uma hora) conduzia somente ao complexo amarelo. Esses cristais amarelos depois de alguns dias passavam a verdes.

O método utilizado é uma pequena modificação do citado por BERTRAND⁽²⁾. A diferença está na adição de CuO , uma vez que na preparação por nós efetuada o óxido não foi adicionado.

Conforme foi dito anteriormente, cristais vermelhos foram obtidos também na solução benzênica saturada do complexo amarelo após vários dias em repouso. Os cristais vermelhos obtidos apresentaram algumas propriedades morfológicas e ópticas idênticas às dos cristais citados na referência 2, o que nos levou à conclusão de que se tratava dos mesmos compostos. Os resultados analíticos (Tabela I) confirmaram essa posição.

A recristalização do complexo amarelo foi feita também em metilisobutilcetona, conforme descrito por BERTRAND. Neste caso notou-se que se a solução for simplesmente aquecida (~60°C) e depois esfriada à temperatura ambiente, cristaliza o complexo vermelho. Se ela, no entanto, for fervida

durante alguns minutos começa a descolorar havendo precipitação de um sólido branco cristalino (provavelmente cloreto de cobre I).

Os diferentes métodos de preparação dos complexos amarelo, verde e vermelho a partir de cloreto de cobre (II) e trifenilfosfinóxido estão representados resumidamente a seguir.

4. Pontos de fusão, Análises, Condutâncias e Espectros Vibracionais e Eletrônicos: As medidas de pontos de fusão foram feitas num aparelho Mettler FP-2.

Para as análises do metal utilizou-se cerca de 0,2 g do complexo seco em pistola de Abderhalden; a seguir foi feita a decomposição do complexo por dissolução em etanol e posterior adição de água desionizada a quente. O etanol foi evaporado e a solução esfriada; o ligante que precipitou foi separado por filtração e o filtrado foi recolhido em balão volumétrico de 100 ml.

A análise foi feita por titulação do Cu^{+2} com EDTA 0,01 M usando-se PAN como indicador e microbureta de pistão Mettler de 5,00 ml com divisões de $\frac{1}{100}$ ml.

Algumas vezes o tipo separou-se como um óleo. Quando houve solidificação determinou-se sua massa por gravimetria. Os resultados são menores que os esperados em vista da solubilidade parcial do tipo em água.

As medidas de condutância foram feitas num condutômetro Metrohm E 365 B a 25°C, usando-se soluções de concentração 10^{-3}M em nitrometano recém-destillado e cela de condutância de constante 0,0925 cm^{-1} . O nitrometano puro apresentou condutividade $2,0 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

(a) A condutância molar da solução $10^{-3}M$ em nitrometano do composto $[Cu(tfp)_2Cl_2]$ a $25,4^{\circ}C$ é igual a $19,82-1cm^2/mol$, segundo a referência 1.
 (b) Foram feitas mais duas medidas de condutância em concentrações diferentes desse composto. Usando concentração $3,5 \times 10^{-4}M$ obteve-se $22,22-1cm^2/mol$ e $9,6 \times 10^{-4}M$, obteve-se $29,12-1cm^2/mol$.

Composto	P.F. °C da literatura	P.F. °C exp.	Cor	% tfpo calc.	% tfpo exp.	% Metal calc.	$\Lambda_{2-1}^{-1}cm^2/mol$ v(P-O)	Referências
tfpo	156-7	—	branco	—	—	—	—	1190 3, 4
$[Cu(tfp)_2Cl_2]$	176	175-7	amarelo	80,52	68,4	9,20	13,0(a)	1145 1
$2CuCl_2 \cdot 3tfpo$	—	174-9	verde	75,61	65,7	11,51	24,0(b)	1122 —
$[Cu_4OCl_6(tfp)_4]$	—	263-6	vermelho	—	—	15,92	20,0	1195 2
								1205

Pontos de fusão, cores, resultados de análises, condutâncias molares e frequências ν (P-O) dos três complexos de $CuCl_2$ com tfpo.

TABELA I

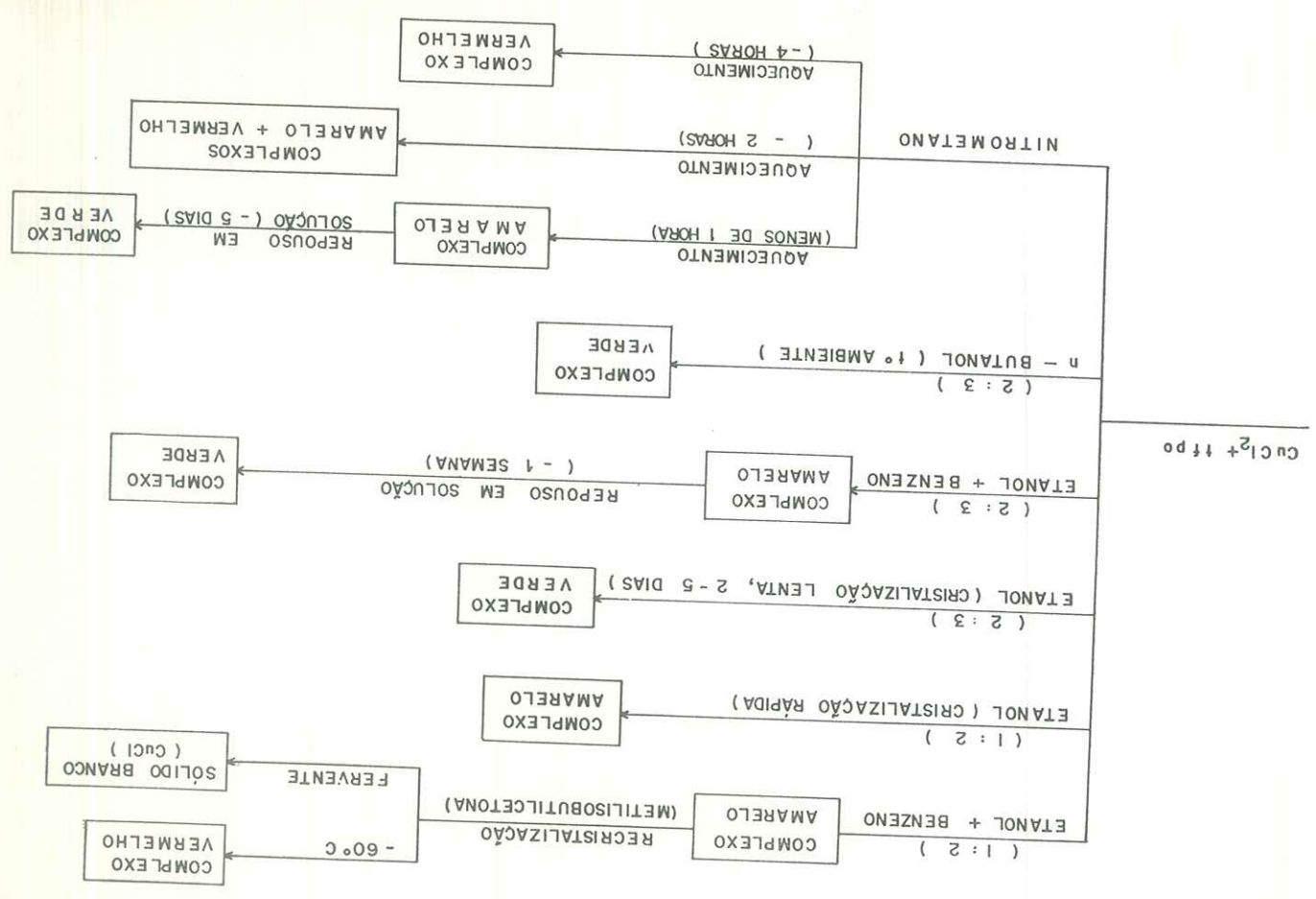


TABELA II

Absortividades molares dos três complexos de CuCl_2 com tfpo

Complexos	Comprimento de onda (nm)	Absorbância (A)	Absortividade molar (ϵ) $\text{l.cm}^{-1}.\text{Mol}^{-1}$
$[\text{Cu}(\text{tfpo})_2\text{Cl}_2]$	900	0,58	116
	460	1,76	352
$2\text{CuCl}_2.3\text{tfpo}$	930	0,62	62
	460	0,34	340
$[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{tfpo})_4]$	855	0,66	1320
	460	0,40	800

Os espectros vibracionais foram feitos na região 4.000 a 250 cm^{-1} num espectrofotômetro Perkin Elmer mod. 457 utilizando-se nujol e janelas de KBr. Dos espectros foram extraídas as prováveis frequências da vibração de estiramento da ligação P-O.

Na tabela I estão os pontos de fusão, as cores, os resultados de análises, as condutâncias molares e as frequências $\nu(\text{P-O})$ para o tfpo e para os três complexos com CuCl_2 .

Os espectros eletrônicos dos complexos, no visível e infravermelho próximo, foram determinados usando-se solução de acetonitrila 10^{-2}M . Foram calculadas as absortividades molares dos complexos nos comprimentos de onda indicados na tabela II. Os comprimentos de onda no infravermelho próximo correspondem aos centros de gravidade das bandas e foram determinados por integração gráfica.

Os espectros dos complexos estão nas figuras 1, 2, 3 e 4.

- 1) $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{tfpo})_4]$
 2) $[\text{Cu}(\text{tfpo})_2\text{Cl}_2]$
 3) $2\text{CuCl}_2.3\text{tfpo}$

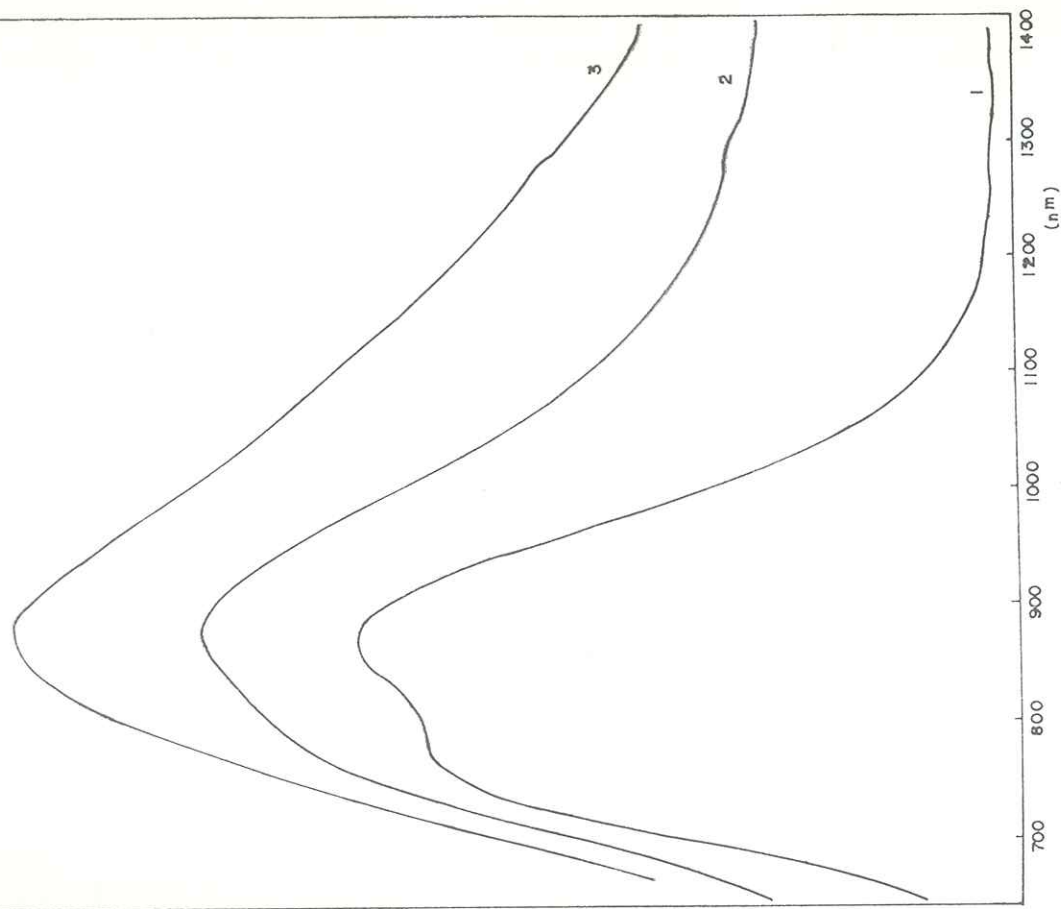


FIGURA 1

Espectros no visível dos três complexos de Cu (II) em solução 10^{-2}M de acetonitrila.

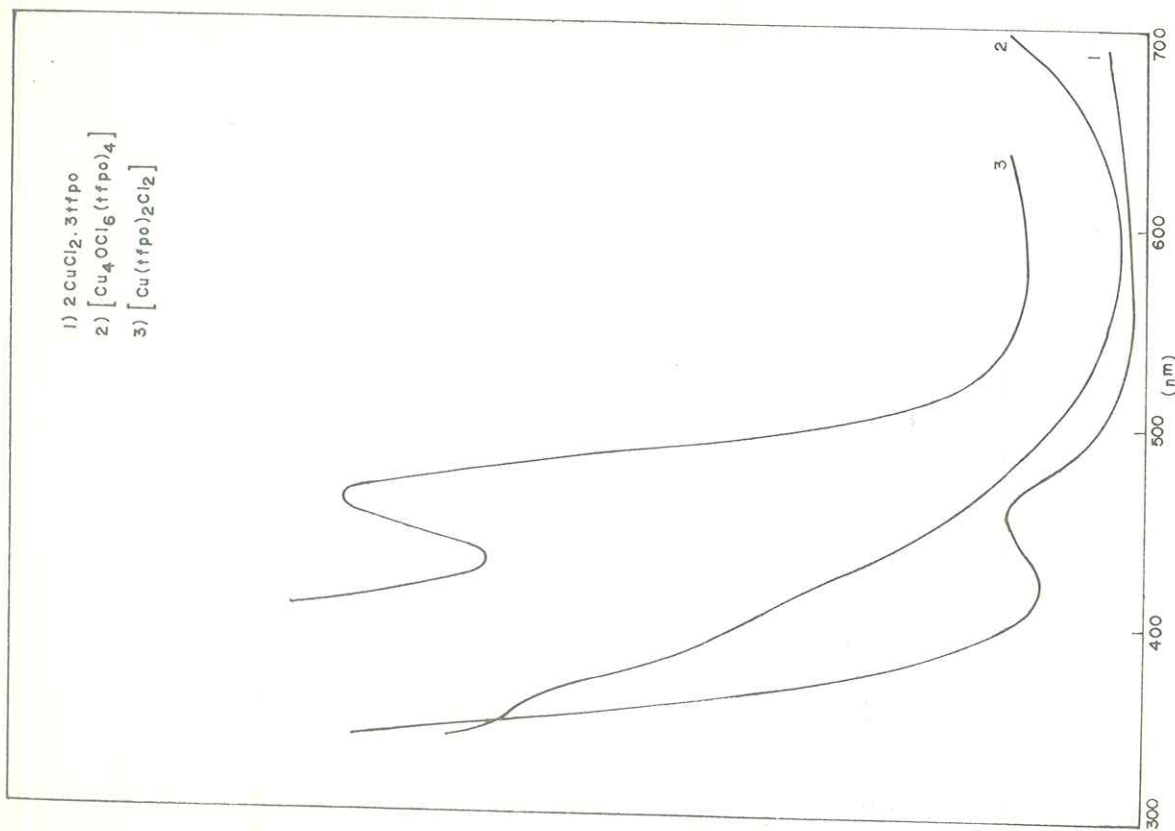


FIGURA 2

FIG. 2 — Espectros no infravermelho próximo dos três complexos de Cu (II) em solução 10^{-2}M de acetonitrila

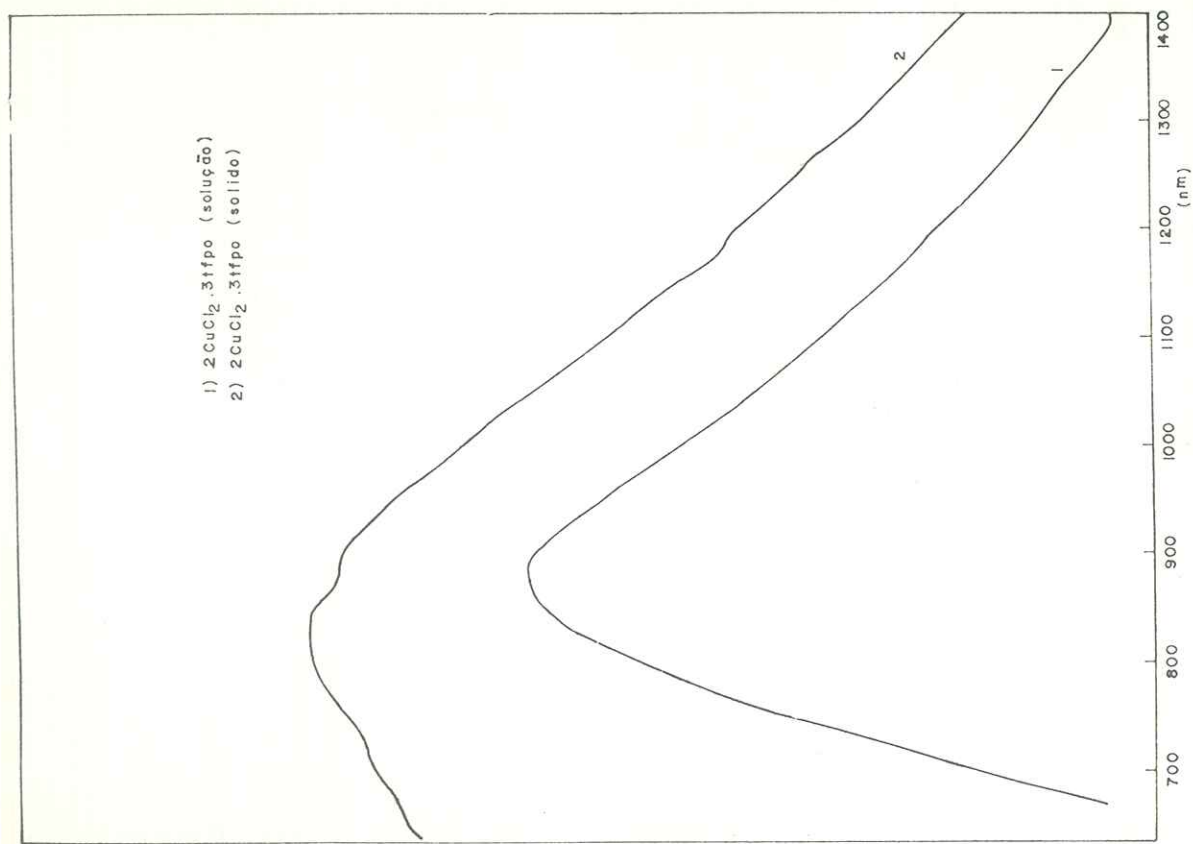


FIG. 3 — Espectros no visível do complexo $2\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{tfpo}$ no estado sólido (nujol) e em solução 10^{-2}M de acetonitrila.

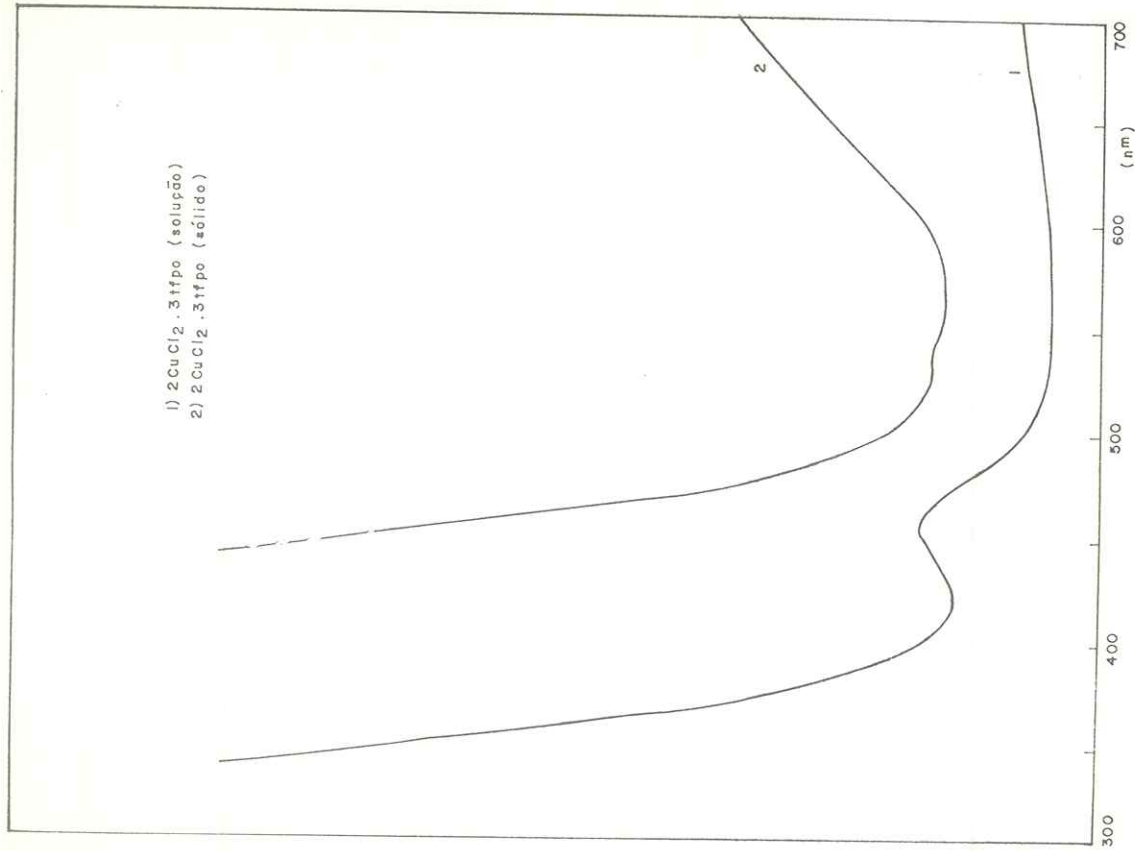


FIG. 4 -- Espectros no infravermelho próximo do complexo $2\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{tppo}$ no estado sólido (nujol) e em solução 10⁻²M de acetoneitrila.

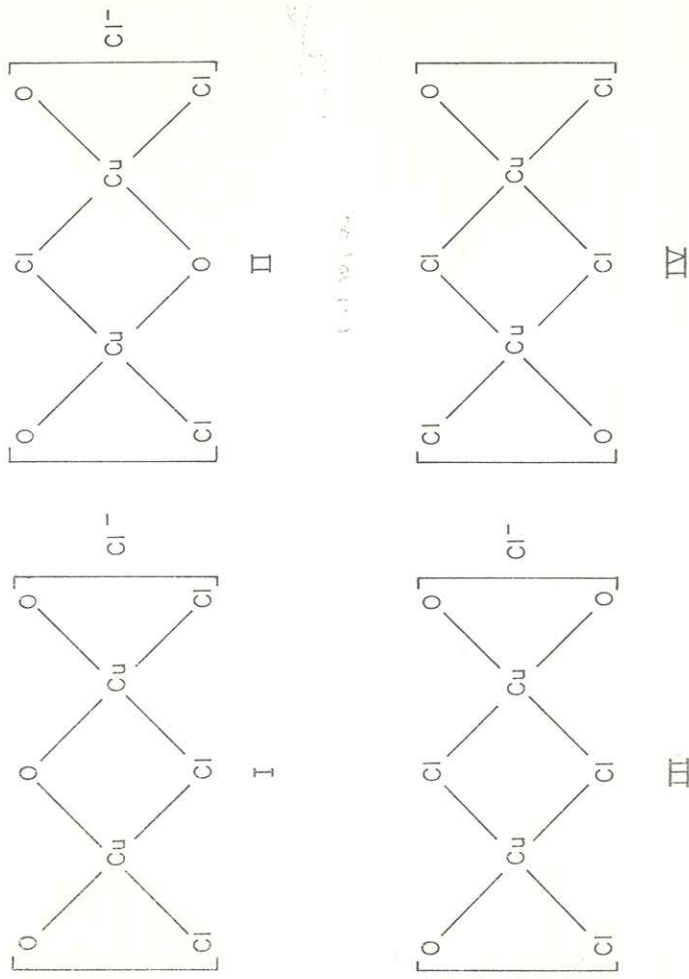
DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Os complexos $[\text{Cu}(\text{tppo})_2\text{Cl}_2]$ amarelo e $[\text{Cu}(\text{tppo})_2\text{Br}_2]$ (vermelho escuro) foram considerados por GODDGAME e COTTON⁽¹⁾ como sendo tetraédricos. Já os complexos análogos de trifenilarsinóxido (tfa_3O), o $[\text{Cu}(\text{tfa}_3\text{O})_2\text{Cl}_2]$ (marrom) e o $[\text{Cu}(\text{tfa}_3\text{O})_2\text{Br}_2]$ (verde oliva), tinham características bem diferentes dos de tppo e segundo aqueles autores, não deviam ser tetraédricos, mas as estruturas não foram por eles definidas.

Em 1973, BERTINI, GATTESCHI e MARTINI⁽⁵⁾ estudaram os espectros eletrônicos e de ressonância eletrônica de spin do complexo $[\text{Cu}(\text{tppo})_2\text{Cl}_2]$ e concluíram que o composto é realmente tetraédrico (simetria C_2).

Fato interessante é que também o complexo $2\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{tppo}$ apresenta aspectos, em solução de acetoneitrila, semelhantes aos do $[\text{Cu}(\text{tppo})_2\text{Cl}_2]$. A semelhança ocorre tanto na forma das bandas no visível e infravermelho próximo, quanto no comprimento de onda no infravermelho próximo e na absorvidade molar (figuras 1 e 2). Considerando-se esta comparação, é provável que o Cu^{+2} nesse composto tenha também um ambiente tetraédrico, em solução de acetoneitrila.

As seguintes estruturas diméricas são, então, possíveis para o complexo:



Tais estruturas são propostas levando-se em consideração os resultados analíticos, de condutância e de espectros eletrônicos em solução. Acreditamos que a estrutura III seja a mais provável uma vez que existem muitos exemplos de compostos semelhantes de Cu^{+2} descritos na literatura⁽⁶⁾. As estruturas I e II são duvidosas se for considerado o espectro vibracional no infravermelho do composto; era de se esperar um desdobramento da frequência $\nu(P-O)$ a 1145 cm^{-1} , o que não ocorreu. Além disso, como já foi dito, o espectro é muito semelhante ao do complexo amarelo $[Cu(tfpo)_2Cl_2]$.

Nas estruturas I, II e III consideramos o íon Cl^- fora da esfera de coordenação do complexo enquanto que na estrutura IV ele está coordenado ao Cu^{+2} .

No caso desta última hipótese deve ser considerada uma molécula de tfpo

não ligada fazendo parte da grade cristalina do complexo.

Novas tentativas estão sendo feitas no sentido de se determinar a estrutura deste composto por difração de raios-X.

Outro fato que deve ser observado para este complexo é que o espectro do sólido no visível e no infravermelho próximo é bem diferente do espectro em solução de acetonitrila, donde concluímos que deve ocorrer um rearranjo ou dissociação do composto de tal modo que as configurações não devem ser as mesmas em solução e no estado sólido (figuras 3 e 4).

Os espectros eletrônicos do complexo vermelho $[Cu_4OCl_6(tfpo)_4]$ foram feitos para comparação com outros complexos estudados no presente trabalho. A espectroscopia deste complexo foi estudada por H. TOM DIECK⁽⁷⁾; o autor comparou os dados espectroscópicos de quatro complexos do tipo $[Cu_4OX_6L_4]$. (X = haleto, L = ligante neutro ou aniônico).

EQ/34

MASSABNI, A. C.; GONÇALVES NETO, A. Complexos de cloreto de cobre (II) com Trifenilfosfinóxido (típo). *Ecl. Quím.*, São Paulo, 4: 17-28, 1979.

SUMMARY: In this work the methods of synthesis of three complexes obtained from copper (II) chloride and triphenylphosphine oxide are comparatively discussed. Depending on the conditions of preparation (metal:ligand proportions, solvents, temperature and time of heating and crystallization) three pure complexes or mixture of them were obtained. Possible structures are suggested for the new green complex $2CuCl_2 \cdot 3tfpo$ by considering the electronic spectra mainly.

UNITERMS: Copper (II) complexes
Copper (II) chlorides
Triphenylphosphine oxide

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. M. L., GOODGAME e F. A., COTTON — *J. Chem. Soc.*, 2298 (1961).
2. J. A., BERTRAND — *Inorg. Chem.*, 3, 495 (1967).
3. E., BANNISTER e F. A., COTTON — *J. Chem. Soc.*, 2276 (1960).
4. A. C. MASSABNI — Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Araraquara (1973).
5. I., BERTINI, D., BATTESCHI e G., MARTINI — *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*, 16, 1644 (1973).
6. F. A., COTTON e G., WILKINSON — *Advanced Inorganic Chemistry, Interscience*, 2.ª ed., (1966).
7. H., TOM DIECK — *Inorg. Chim. Acta*, 7, 397 (1973).

Recebido para publicação em 20-01-1979.