

COMPLEXOS DE COBRE(II) COM FOSFINÓXIDOS

Maria Pedrina Dalponte MATTIOLI*
Antonio Carlos MASSABNI*

RESUMO: O trabalho relata a síntese e a caracterização de complexos de cloreto, brometo, nitrato e perclorato de Cobre(II) com benzildifenilfosfinóxido(bdfpo), dibenzildifenilfosfinóxido(dbfpo) e trifenilfosfinóxido(tfpo). Os complexos são de dois tipos: $[CuX_2L_2]$, onde $X = Cl, Br$ ou NO_3 e $CuL_4(ClO_4)_2$, onde $L = bdfpo$ ou $tfpo$. Os complexos foram estudados através das medidas de condutância, espectros no infravermelho e eletrônicos. Foram determinadas as frequências de estiramento da ligação P-O nos complexos, as frequências do grupo NO_3 coordenado e do grupo ClO_4 . Os espectros eletrônicos dos complexos de cloreto, em solução de acetonitrila, sugerem que os complexos do tipo $[CuCl_2L_2]$ têm estrutura tetraédrica.

UNITERMOS: Cobre(II); complexos; fosfinóxidos.

INTRODUÇÃO

Complexos de Cobre(II) com fosfinóxidos são conhecidos desde 1862, quando PEBAL(1) preparou o composto verde claro $CuSO_4 \cdot 3tepo$ ($tepo =$ trifenilfosfinóxido). Em 1906, foi descrito outro composto do mesmo fosfinóxido com $CuCl_2$, o $CuCl_2 \cdot tepo(2)$.

Estudos sistemáticos de complexos de fosfinóxidos com íons metálicos da primeira série de transição, incluindo-se o Cu(II) foram desenvolvidos a partir de 1950, visando o esclarecimento de suas estruturas(3).

Os fosfinóxidos mais utilizados nos estudos de complexos de Cu(II) foram: trifenilfosfinóxido(tfpo)(4-7), trimetilfosfinóxido(tmfo)(7,8), hexametilfosforamida(hmpa)(9,10), octametilpirofosforamida(ompa)(11), difenilmetilfosfinóxido(dfmpo)(12), tributilfosfinóxido(tbutpo)(13), trimorfolinofosfinóxido(morpo)(14) e tetrafenileno fosfinóxido(15).

Em vista das distorções apresentadas pelo íon Cobre(II) e das várias estereo-

químicas com que se apresenta(16), poucos complexos desse íon tiveram as estruturas definidas através da análise das propriedades magnéticas e espectroscópicas dos complexos. Os complexos $[CuCl_2(tfpo)_2]$ e $[CuBr_2(tfpo)_2]$ obtidos por Goodgame e Cotton em 1961, tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios-X recentemente(17,18).

Neste trabalho são descritos complexos de cloreto, brometo, nitrato e perclorato de cobre(II) com bdfpo (benzildifenilfosfinóxido), dbfpo (dibenzildifenilfosfinóxido) e tfpo (trifenilfosfinóxido). Esses ligantes já haviam sido por nós utilizados no estudo de complexos de Cobalto(II) (19).

Parte Experimental

1. Síntese

a) Ligantes. Os fosfinóxidos utilizados foram obtidos conforme procedimentos anteriormente descritos(19).

b) Sais. Dos sais utilizados o $CuBr_2$ e o $Cu(ClO_4)_2$ foram obtidos através da reação do carbonato básico de Co-

* Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química de Araraquara — UNESP.

bre(II) com soluções diluídas de HBr e de HClO₄. O CuCl₂·2H₂O e o Cu(NO₃)₂·3H₂O eram os produtos p.a. da Carlo Erba e Merck, respectivamente.

c) Complexos. De um modo geral, os complexos foram obtidos pela mistura a quente nas proporções adequadas do sal, em etanol, e do fosfinóxido, em benzeno. Em todos os casos utilizou-se ligeiro excesso do ligante e a cristalização dos complexos, ocorria ao se resfriar as misturas à temperatura ambiente ou em geladeira. Maiores dificuldades ocorreram na cristalização dos complexos de Cu(NO₃)₂ com bdfpo e dbfpo e de Cu(ClO₄)₂ com os três ligantes. Os compostos resultantes da interação de CuBr₂ e CuCl₂ com tppo serão descritos em outro trabalho. Não foi obtido o complexo de CuBr₂ com bdfpo no estado sólido.

2. Análises

Os complexos, triturados e secos até massa constante, eram dissolvidos em pequena quantidade de etanol, a quente, e decompostos por água desionizada. Após evaporação do etanol, a mistura era esfriada em geladeira, os ligantes insolúveis eram analisados gravimetricamente e no filtrado determinava-se quantitativamente o Cobre(II) e os ânions.

A determinação do Cu(II) era feita por titulação com EDTA, seguindo-se o procedimento de FLASCKA(20).

Foram também efetuadas as microanálises de C, H e N de todos os complexos. O cloreto e o brometo foram analisados por gravimetria com AgNO₃(21), o nitrato com nitron(21) e o perclorato com cloreto de tetrafenilarsônio(22).

3. Temperaturas de fusão

Utilizou-se um aparelho Mettler FP-2 para as medidas das temperaturas de fusão dos complexos.

4. Medidas de condutância

Foram efetuadas num aparelho "Metrohm Heriseau", mod. E-572, empregando-se cela Metrohm de constante 0,085cm⁻¹, temperatura de 25°C e soluções 10⁻³M em nitrometano.

5. Espectros no infravermelho

Os espectros foram traçados na região 4.000-200cm⁻¹, utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer mod. 567 e suspensão dos complexos em nujol. Para os complexos de nitrato utilizou-se também fluorolube.

6. Espectros eletrônicos

Foram traçados os espectros das soluções dos complexos em acetnitrila (espectrofotômetro Beckman DK-2) na região 1.400-400nm utilizando-se celas de quartzo de 1cm de caminho óptico. Neste trabalho, serão descritos somente os espectros dos complexos dos cloretos.

7. Medidas de susceptibilidade magnética

Foram efetuadas numa balança de Gouy (eletroímã de 8.000 gauss e balança Mettler com precisão de 0,1mg) utilizando-se Hg[Co(NCS)₄] como padrão.

8. Diagramas de pó de raios-X

Foram obtidos num aparelho Rigaku Denki Co. Ltda., equipado com câmara tipo Debye-Scherrer. Foi utilizada a radiação CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). O tempo de exposição das amostras era de cerca de 18 horas.

DISCUSSÃO E RESULTADOS

Na tabela I estão as fórmulas dos complexos e os resultados analíticos, e na tabela II, as cores, os intervalos de fusão e as condutâncias molares dos complexos.

TABELA I: Fórmulas de coordenação e resultados analíticos.

Complexo	% Metal		Ânion		% Ligante		% C		% N		% H	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
[CuCl ₂ (bdfpo) ₂]	8,84	8,7	9,86	9,1	81,3	81,2	63,47	63,32	—	—	4,78	5,02
[CuCl ₂ (dbfpo) ₂]	8,50	8,5	9,49	9,2	82,0	79,4	64,29	63,66	—	—	5,14	5,21
[CuBr ₂ (dbfpo) ₂]	7,60	7,6	19,1	—	73,3	—	57,56	58,97	—	—	4,59	4,86
[Cu(NO ₃) ₂ (bdfpo) ₂]	8,23	8,3	16,1	12,0	75,7	73,2	59,10	58,05	3,63	3,74	4,45	4,80
[Cu(NO ₃) ₂ (dbfpo) ₂]	7,94	7,8	15,5	13,6	76,6	73,3	60,03	60,83	3,50	2,44	4,80	5,09
[Cu(NO ₃) ₂ (tppo) ₂]	7,67	8,0	15,0	16,9	77,4	80,0	60,90	61,67	3,38	2,98	5,12	5,33
[Cu(bdfpo) ₄](ClO ₄) ₂	4,44	4,4	13,9	13,4	81,7	78,4	63,75	63,57	—	—	4,80	4,91
[Cu(dbfpo) ₄](ClO ₄) ₂	4,27	4,3	13,4	12,3	82,4	76,7	64,57	63,63	—	—	5,16	5,51
[Cu(tppo) ₄](ClO ₄) ₂	4,12	4,5	12,9	12,2	83,0	78,6	65,34	65,18	—	—	5,49	6,01

TABELA II: Cores, intervalo de fusão e condutâncias molares (Λ_M) dos complexos em nitrometano.

Complexo	Cor	Intervalo de Fusão (°C)		Λ_M ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
		calc.	exp.	
[CuCl ₂ (bdfpo) ₂]	Verde-amarelado	135-150	—	15,4
[CuCl ₂ (dbfpo) ₂]	Verde-amarelado	123-134	—	11,7
[CuBr ₂ (dbfpo) ₂]	Marron-avermelhado	116-120	—	9,5*
[Cu(NO ₃) ₂ (bdfpo) ₂]	Azul	136-145	—	7,8
[Cu(NO ₃) ₂ (dbfpo) ₂]	Azul-esverdeado	121-6	—	6,8
[Cu(NO ₃) ₂ (tppo) ₂]	Azul	146-8	—	6,6
[Cu(bdfpo) ₄](ClO ₄) ₂	Verde claro	180-195	—	160
[Cu(dbfpo) ₄](ClO ₄) ₂	Verde claro	148-165	—	168
[Cu(tppo) ₄](ClO ₄) ₂	Verde claro	172-207	—	145

* Alteração de cor: de marron-avermelhado a verde.

As análises mostram que os complexos de cloreto, brometo e nitrato são do tipo 1.2 (proporção metal:ligante) e os de perclorato do tipo 1.4.

As fórmulas de coordenação representadas na tabela I foram propostas levando-se em conta os resultados das medidas de condutância e os espectros no infravermelho dos complexos. Os compostos de cloreto, brometo e nitrato são não-eletrólitos e os de perclorato são eletrólitos do tipo 1.2 em nitrometano(23).

Na tabela III estão as frequências $\nu(\text{P-O})$ para os ligantes livres(19) e para os complexos. Em alguns casos, duas ou três frequências na região 1.100-1.200cm⁻¹ poderiam ser atribuídas a $\nu(\text{P-O})$ dos complexos. Os deslocamentos $\Delta\nu(\text{P-O})$ estão dentro do intervalo 10-60cm⁻¹. Na tabela IV estão as frequências do infravermelho correspondentes do grupo NO₂, indicativas de que esse grupo está coordenado ao íon Cobre(II)(24). Para os

[Cu(NO₃)₂(bdfpo)₂] tanto as posições, quanto as intensidades das bandas sugerem a presença do grupo NO₃ monodentado. Já o espectro do [Cu(NO₃)₂(tppo)₂] sugere a presença de NO₃ bidentado. Para o [Cu(NO₃)₂(dbfpo)₂] existem evidências tanto de NO₃ mono, como bidentado.

Os espectros no infravermelho dos complexos de ClO₄ são mais complicados. Apesar de que as medidas de condutância evidenciam a presença de ClO₄ iônico nos três complexos, os espectros no infravermelho do [Cu(bdfpo)₄](ClO₄)₂ e do [Cu(tppo)₄](ClO₄)₂ apresentaram bandas desdobradas em cerca de 1.100 e 625cm⁻¹ e algumas pequenas alterações em 930 e 500cm⁻¹. Esses dados sugerem a presença de grupos ClO₄ coordenados ou semi-coordenados(24). Como os resultados não são conclusivos as fórmulas de coordenação foram propostas com o ClO₄ fora da esfera de coordenação.

TABELA III: Frequências no infravermelho da ligação P-O e deslocamentos $\Delta\nu$ (P-O) em cm^{-1} .

Ligantes e Complexos	$\nu_{\text{P-O}}$ (cm^{-1}) observada	$\Delta\nu_{\text{P-O}}$ (cm^{-1})
<i>tfpo</i>	1190	—
$[\text{CuCl}_2(\text{tfpo})_2]$	1145	45
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{tfpo})_2]$	1155	35
<i>bdipo</i>	1185	—
$[\text{CuCl}_2(\text{bdipo})_2]$	1160, 1165	25, 20
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{bdipo})_2]$	1150, 1175	35, 10
<i>dbipo</i>	1185	—
$[\text{CuCl}_2(\text{dbipo})_2]$	1152, 1175	33, 10
$[\text{CuBr}_2(\text{dbipo})_2]$	1150, 1155	35, 30
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{dbipo})_2]$	1125, 1150, 1175	60, 35, 10
<i>tbpo</i>	1190	—
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{tbpo})_2]$	1152, 1170	38, 20

Obs.: Nos complexos de ClO_4^- a $\nu(\text{P-O})$ é encoberta pela banda larga em cerca de 1.100 cm^{-1} , por isso os compostos com esse ânion não foram incluídos na tabela.

TABELA IV: Frequências observadas no infravermelho para o grupo NO_3^- .

Composto	Frequências (cm^{-1})					
	ν_1	ν_2	ν_3	$\nu_4(\text{a})$	ν_5	ν_6
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{tfpo})_2]$	1287	1015	(b)	1485—1495	(b)	810
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{bdipo})_2]$	1290—1300	1025	(b)	1465—1475	708	810
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{dbipo})_2]$	1280—1285	1007	739	1462	(b)	810
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{tbpo})_2]$	1282	1020	735—740	1475—1478	(b)	810—815

(a) Frequências no espectro dos compostos em fluorolúbe; as demais foram observadas nos espectros obtidos em nujol.

(b) Frequências não observadas.

Na figura estão representados os espectros de absorção na região 1.400-400nm dos complexos $[\text{CuCl}_2(\text{bdipo})_2]$, $[\text{CuCl}_2(\text{dbipo})_2]$ e $[\text{CuCl}_2(\text{tfpo})_2]$, em solução de acetoneitrila.

Na tabela V estão as frequências no máximo de absorção correspondentes a transições d-d, juntamente com as absorvidades molares (ϵ) dos três complexos. As bandas incidem na região 850-900nm (11,4-11,1 kK) e são muito semelhantes entre si, tanto na forma quanto nos comprimentos de onda de máxima absorção. Nos espectros dos três complexos observou-se também uma banda fina e intensa ($\epsilon = 350-430 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) em 450nm (22 kK) correspondente à transferência de carga(16).

O complexo $[\text{CuCl}_2(\text{tfpo})_2]$ isolado por GOODGAME e COTTON(7) apresenta estrutura próxima da tetraédrica (simetria C_2) (17).

Assim, tendo em vista a semelhança dos espectros eletrônicos pode-se concluir que os três complexos de cloreto devem ter a mesma estrutura (tetraédrica). As bandas em 11,4-11,1 kK seriam devidas à transição $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}(E) \rightarrow d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}(T_2)$ (25).

Os espectros eletrônicos dos cloretos e dos demais complexos, no estado sólido e em solução, deverão ser discutidos no próximo trabalho, em comparação com outros compostos similares de estrutura conhecida.

Finalmente deve-se acrescentar que as medidas de susceptibilidade magnética efetuadas, não trouxeram maiores esclarecimentos sobre a estrutura dos complexos obtidos porque as variações de massa na balança de Gouy eram muito pequenas, o que conduziu a muitos erros e a um valor praticamente constante do momento magnético.

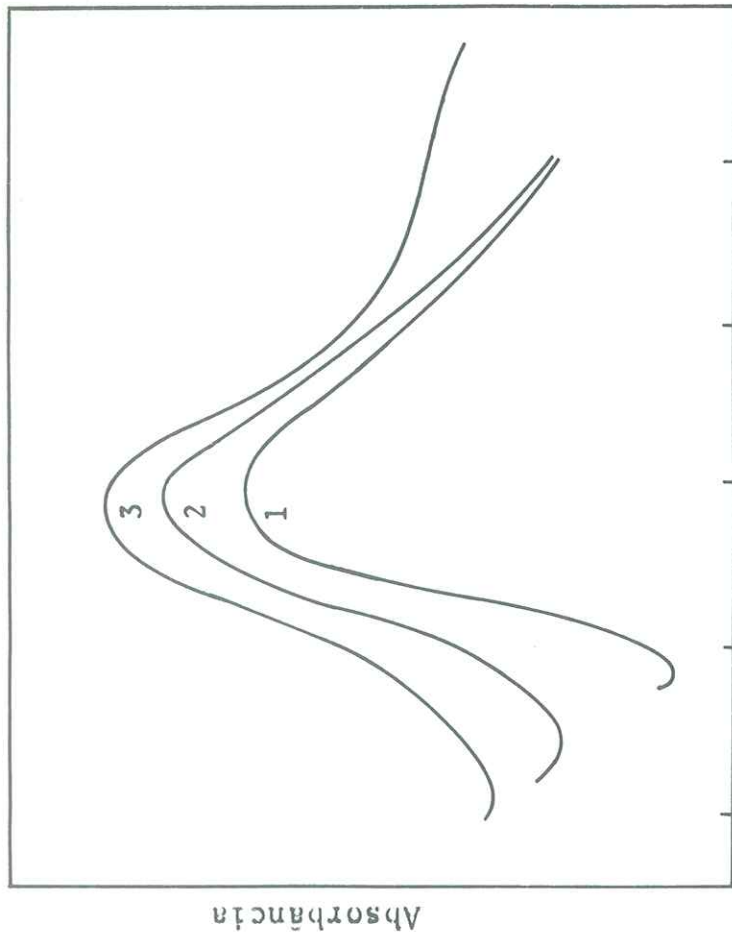


FIGURA 1. Espectro de absorção, em solução de acetoneitrila:

1. $[\text{CuCl}_2(\text{dbfpo})_2]$; 2. $[\text{CuCl}_2(\text{bdfpo})_2]$; 3. $[\text{CuCl}_2(\text{tfpo})_2]$

Também a comparação dos diagramas de pó de raios-X indicou que não ocorre isomorfismo em nenhum caso, mesmo para os complexos de mesmo ânion. Isto se deve, com certeza, às distorções apresentadas pelo ion Cobre(II) nos complexos em estudo.

TABELA V: Máximos e de absorção e absorvidades molares (ϵ) entre parênteses, para os complexos de cloreto em solução de acetoneitrila.

Complexo	Comprimentos de onda no máximo de absorção e valores de ϵ ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
	nm	kK
$[\text{CuCl}_2(\text{bdfpo})_2]$	880(86); 455(520)	11,4; 22,0
$[\text{CuCl}_2(\text{dbfpo})_2]$	880(70); 459(43)	11,3; 21,8
$[\text{CuCl}_2(\text{tfpo})_2]$	900(116); 460(352)	11,1; 21,7

MATTIOLI, M.P.D. & MASSABNI, A.C. — Copper(II) complexes with phosphine oxides. Ecl. Quim., São Paulo, 6:29-34, 1981.

ABSTRACT: The work reports the synthesis and characterization of Copper(II) chloride, bromide, nitrate and perchlorate complexes with benzylidiphenylphosphine oxide (bdppo), dibenzylphosphine oxide (dbppo) and tribenzylphosphine oxide (tbppo). The complexes are of two types: CuX_2L_2 , where $X = Cl^-$, Br^- or NO_3^- and $[CuL_2(C10)_2]$, where $L = bdppo$, $dbppo$ and $tbppo$. The complexes were studied by conductivity, infrared and electronic spectra measurements. Stretching frequencies of the P-O bond, the frequencies of the coordinated NO_3^- group and the frequencies of the $C10_2$ group are reported. The electronic spectra of the chloride complexes, in acetonitrile solution, suggest that the complexes of the type $[CuCl_2L_2]$, are tetrahedral.

KEY-WORDS: Cooper(II); complexes; phosphine oxides.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PEBAL, L. — *Annalen*, 1862, 120, 202.
2. PICKARD, R.H.; KENYON, J. — *J. Chem. Soc.*, 1906, 89, 270.
3. KARAYANNIS, N.M.; MIKULSKI, C.M.; PYTLEWSKI, L.L. — *Inorg. Chim. Acta*, 1971, 5, 69.
4. BANNISTER, E.; COTTON, F.A. — *J. Chem. Soc.*, 1960, 1878.
5. BANNISTER, E.; COTTON, F.A. — *J. Chem. Soc.*, 1960, 2276.
6. COTTON, F.A.; BARNES, R.D.; BANNISTER, E. — *J. Chem. Soc.*, 1960, 2199.
7. GOODGAME, D.M.L.; COTTON, F.A. — *J. Chem. Soc.*, 1961, 2298.
8. BRODIE, A.M.; HUNTER, S.H.; RODLEY, G.A.; WILKINS, C.J. — *Inorg. Chim. Acta*, 1968, 2, 195.
9. DONOGHUE, J.T.; DRAGO, R.S. — *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 572.
10. DONOGHUE, J.T.; DRAGO, R.S. — *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 1158.
11. JOSTEN, M.D.; NYKERK, K.M. — *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 548.
12. HUNTER, S.H.; NYHOLM, R.S.; RODLEY, G.A. — *Inorg. Chim. Acta*, 1969, 3, 631.
13. KARAYANNIS, N.M.; MIKULSKI, C.M.; PYTLEWSKI, L.L.; LABES, M.M. — *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 582.
14. BOLSTER, M.W.G. de; KORTRAM, I.E.; GROENEVELD, W.L. — *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1970, 8, 751.
15. KABACHNIK, M.I.; SHEKA, Z.A.; MEDVED, T.Ya.; SINYAVSKAYA, E.S.; KULMBETOVA, K. Zh.; KONSTANTINOVSAYA, M.A. — *Z. Neorg. Khim.*, 1973, 18, 2042.
16. HATHAWAY, B.J.; BILLING, D.E. — *Coord. Chem. Rev.*, 1970, 5, 143.
17. BERTRAND, J.A.; KALYANARAMAN, A.R. — *Inorg. Chim. Acta*, 1971, 5, 341.
18. BERTRAND, J.A.; GRAHAN, S.L.; DEUSTCH, H.M.; VANDERVEER, D.G. — *Inorg. Chim. Acta*, 1976, 19, 189.
19. MASSABNI, A.C.; SERRA, O.A. — *J. Coord. Chem.*, 1977, 7, 67.
20. FLASCKA, H.A.; "EDTA Titrations", 2nd ed. Pergamon Press, N.Y., 1964.
21. VOGEL, A.I. — "Química analítica quantitativa", Editorial Kapeluz, Buenos Aires, 1960.
22. GLOBER, D.J.; ROSEN, J.M. — *Anal. Chem.*, 1965, 37, 306.
23. GEARY, W.J. — *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7, 81.
24. GALINDO MASSABNI, A.M. — "Síntese e propriedades espectrais de complexos de fosfinóxidos com lantanídeos". Tese de Doutorado, Instituto de Química — USP, São Paulo, 1976.
25. BERTINI, I.; GATTESCHI, D.; MARTINI, G. — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 16, 1644.