

INVESTIGAÇÃO EM SOLUÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE AZIDOS-COMPLEXOS DE COBRE (II)

Vagner SARGENTELLI*

Antonio Eduardo MAURO**

Vicente Alexandre DE LUCCA NETO**

■ RESUMO: As estruturas de dois azidos-complexos, $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{N},\text{N}\text{-diEten})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{tmeen})_2]$, N,N-diEten = N,N-dietil-etilenodiamina; tmeen = N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina em soluções de acetone nitrila, acetona, tetraidrofurano, cloroformio e diclorometano foram investigadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os resultados mostram que o complexo $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{N},\text{N}\text{-diEten})_2]$ mantém sua estrutura em solução, enquanto a estrutura do $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{tmeen})_2]$ é modificada.

■ PALAVRAS-CHAVE: Azida; infravermelho; complexos de cobre.

Introdução

A química dos compostos de coordenação contendo azida tem recebido especial atenção nos últimos anos. Isto se deve, sobretudo, ao fato de o ion azida se coordenar de modo terminal a um centro metálico ou atuar em ponte entre centros metálicos, originando dímeros e/ou polímeros.^{1,2} Quando em ponte, a coordenação pode ocorrer através de um nitrogênio ($\mu\text{-}1,1$) ou através dos dois nitrogênios terminais ($\mu\text{-}1,3$).³ Contudo, a química dos azidos-complexos não se limita à variedade de ligações e à grande diversidade estrutural de seus compostos, pois o grupo azida coordenado pode sofrer reações redox e de cicladição, que conduzem, conseqüentemente, à formação de novas espécies coordenadas ao centro metálico.⁴ Particularmente, a investigação de complexos de cobre (II) com azida e ligantes nitrogenados continua sendo estimulada pelo interesse em desenvolver modelos para metaloenzimas de cobre envolvidas na ligação e ativação do oxigênio, como por exemplo para as hemocianinas.^{5,6}

* Faculdade de Farmácia - Universidade de Marília - 17525-902 - Marília - SP.

** Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

Embora muitos azidos-complexos de cobre (II) tenham suas estruturas determinadas por difração de raios X, o comportamento desses compostos em solução é um campo aberto à investigação.

O objetivo do presente trabalho foi verificar se a estrutura dimérica de dois azidos-complexos com aminas bidentadas sofriram ou não alteração quando os compostos eram solubilizados em solventes de polaridades diferentes. Utilizaram-se os compostos $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{N},\text{N}\text{-diEten})]_2$ e $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{tmeen})]_2$, $\text{N},\text{N}\text{-diEten} = \text{N},\text{N}\text{-di-etileno-diamina}$; $\text{tmeen} = \text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'\text{-tetrametileno-diamina}$, cujas estruturas no estado sólido são conhecidas. No primeiro, dois grupos azida estão coordenados em ponte através de um nitrogênio⁷ e, no segundo, há dois grupos azida coordenados em ponte através dos dois nitrogênios terminais.⁸

Experimental

Preparação e análise

Os procedimentos para a obtenção de $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{N},\text{N}\text{-diEten})]_2$ e $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{tmeen})]_2$ foram conduzidos, sem nenhuma alteração, conforme descritos na literatura.^{7,8}

Os compostos foram analisados quantitativamente, quanto ao teor de cobre, utilizando-se o método de titulação com EDTA e o indicador PAN.⁹

$[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{N},\text{N}\text{-diEten})]_2$: % Cu Enc. 24,30; Calcd. 24,06.

$[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{tmeen})]_2$: % Cu; Enc. 24,18; Calcd. 24,09.

Infravermelho

Os complexos foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, em pastilha de iodeto de cézio e em emulsão de nujol, utilizando-se o espectrofotômetro infravermelho Nicolet 730 SX-FT, entre 4000 e 200 cm^{-1} . Este mesmo equipamento foi empregado para investigar o comportamento desses dois azidos-complexos em solução (aproximadamente 10^{-3} M e à temperatura ambiente), nos seguintes solventes: acetona (A), acetonitrila (B), tetra-hidrofurano (C), dicloro-metano (D) e clorofórmio (E). Para as medidas dos espectros em solução utilizou-se uma cela de cloreto de sódio, com caminho óptico de 1 mm de diâmetro.

Resultados e discussão

A espectroscopia de absorção no infravermelho, além de fornecer elementos para distinguir um composto de outro e de possibilitar o reconhecimento de similaridades estruturais dentro de uma série, permite obter informações a respeito da natureza da ligação química e da simetria molecular. A maioria dos trabalhos que utiliza a espectroscopia vibracional para o estudo de azidos-complexos, com fins estruturais,

centraliza a observação das bandas presentes na região do estiramento assimétrico, $\nu_{as} \text{N}_3$, que abrange a faixa espectral entre 2020 a 2160 cm^{-1} .

As técnicas utilizadas para a obtenção dos espectros são importantes e os espectros dos complexos em solução evidenciam, em alguns casos, alterações nas estruturas dos complexos comparativamente àquelas determinadas no estado sólido. São clássicos os exemplos do $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]_2$ e $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, cujas estruturas em solução diferem daquelas observadas nos cristais.¹⁰

O espectro vibracional, na região do infravermelho, de $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{N},\text{N}\text{-diEten})]_2$, em pastilha de iodeto de cézio (Figura 1), apresenta bandas em: 2060 e 2031, cm^{-1} , $\nu_{as} \text{N}_3$; 1338, 1296, cm^{-1} , $\nu_s \text{N}_3$; 642, 674, 604, δN_3 , que estão em plena concordância com os dados da literatura.⁷ Trata-se do di- μ -azido-bis[azido(N,N -dietileno-diamina)]cobre (II), um dímero com os grupos azida em ponte coordenados através de um nitrogênio. O número de coordenação do metal é cinco e a geometria ao redor do metal é de uma bipirâmide trigonal distorcida. A Figura 2 mostra a estrutura desse complexo.⁷

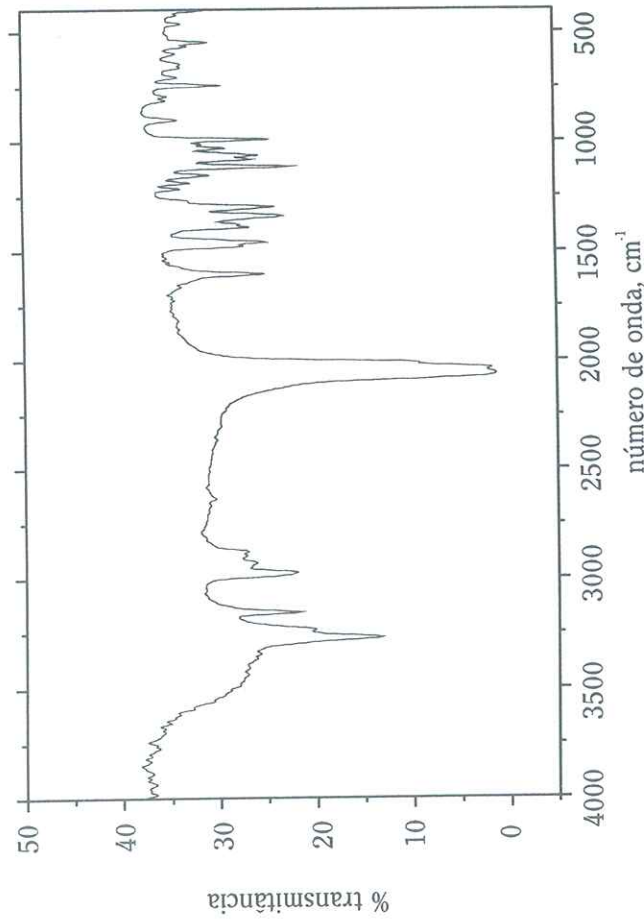


FIGURA 1 - Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{N},\text{N}\text{-diEten})]_2$.

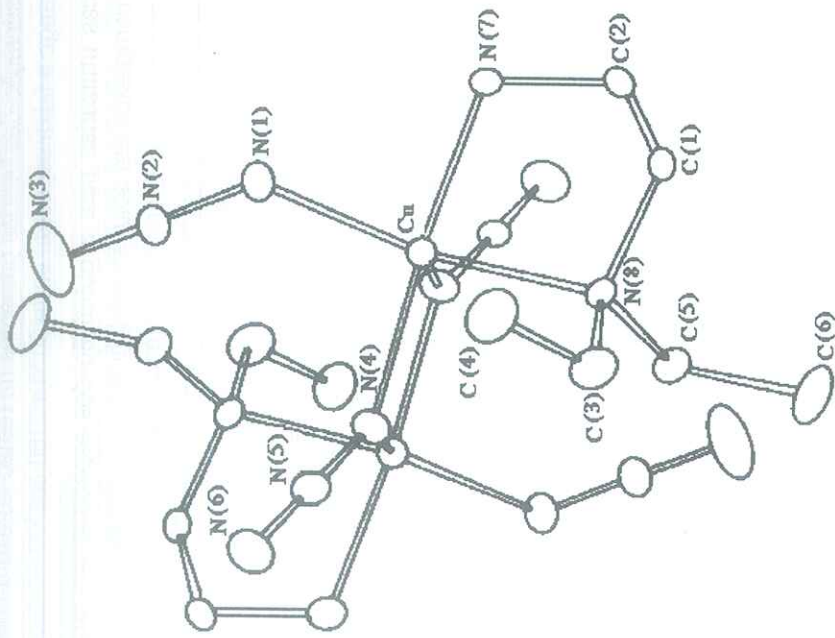


FIGURA 2 - Estrutura molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{N},\text{N}-\text{diEten})]_2$.

O espectro vibracional, na região do infravermelho, de $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{tmeen})]_2$, em pastilha de iodeto de céσιο, Figura 3, apresenta frequências vibracionais em: 2088, 2037, cm^{-1} , $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$; 1355, 1284, cm^{-1} , $\nu_s \text{N}_3$; 646, 604, cm^{-1} , δN_3 , evidenciando os grupos azida coordenados em ponte e terminal,^{11,12} sendo que a banda em maior frequência vibracional para o $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ (2088 cm^{-1}) é atribuída aos grupos azida coordenados em ponte através dos dois nitrogênios terminais. Trata-se do di- μ -azido-bis[azido (N,N,N',N'-tetrametiletenodiamina) cobre (II)], um dímero, estando as azidas em ponte coordenadas no modo $\mu-1,3$. O número de coordenação do centro metálico é cinco e o seu poliedro de coordenação é de uma pirâmide de base quadrada distorcida⁸ (Figura 4).

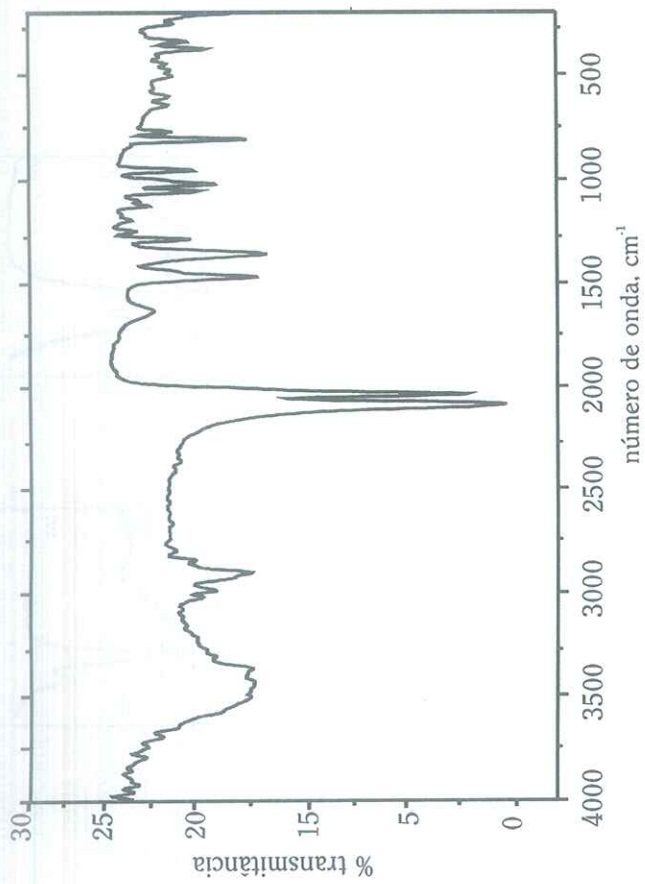


FIGURA 3 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{tmeen})]_2$.

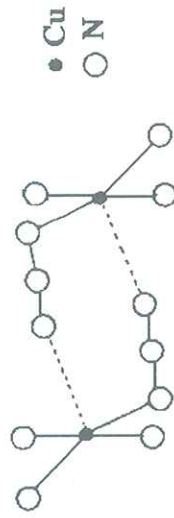


FIGURA 4 - Estrutura molecular do $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{tmeen})]_2$.

Tanto para o complexo $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{N},\text{N}-\text{diEten})]_2$ quanto para $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{tmeen})]_2$, não foram observadas alterações nos valores das frequências vibracionais, atribuídas aos estiramentos assimétricos do ion azida, medidos com as técnicas de pastilha em iodeto de céσιο e emulsão em nujol.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho registrados em soluções de acetônitrila, tetra-hidrofurano, clorofórmio, diclorometano e acetona, mostram que as frequências vibracionais atribuídas ao $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ para o complexo $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{N},\text{N}-\text{diEten})]_2$ não sofrem mudanças significativas com a variação do solvente (Figura 5a).

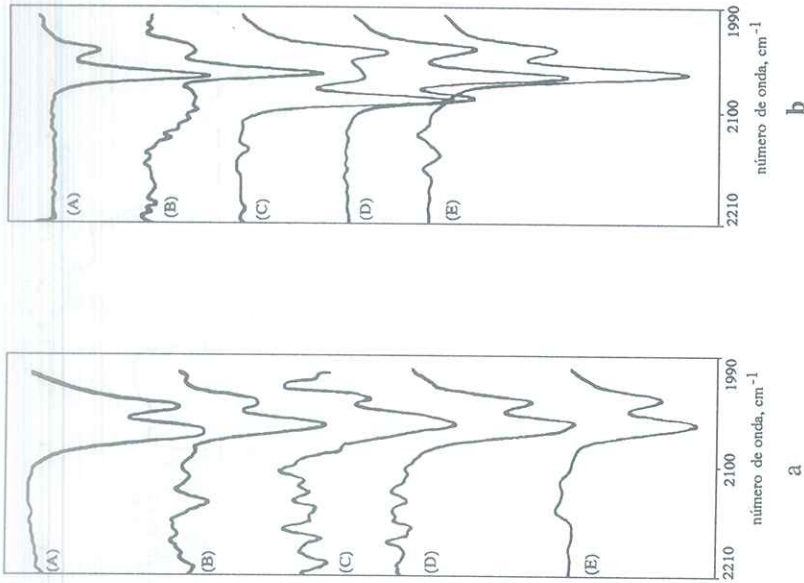


FIGURA 5 - Espectros de absorção em solução na região do infravermelho. a) $[Cu(N_3)_2(tmeen)]_2$ b) $[Cu(N_3)_2(NN-diEten)]_2$; (A) acetone, (B) acetonitrile, (C) tetrahydrofuran, (D) dichloromethane and (E) acetone.

Os valores situam-se entre 2057-2061 cm^{-1} e 2030-2037 cm^{-1} e estão muito próximos daqueles obtidos em pastilha de iodeto de cézio, 2060 e 2035 cm^{-1} . Pode-se sugerir, portanto, que nestes solventes o complexo $[Cu(N_3)_2(N,N-diEten)]_2$ mantém intacta sua estrutura dimérica em solução (Figura 2).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do complexo $[Cu(N_3)_2(tmeen)]_2$ apresentam frequências vibracionais atribuídas ao $\nu_{as} N_3$ em: 2063, 2037, cm^{-1} (acetonitrila); 2061, 2037, cm^{-1} (tetra-hidrofurano); 2089, 2064, 2036, cm^{-1} (clorofórmio); 2087, 2065, 2036, cm^{-1} (diclorometano); 2062, 2037, cm^{-1} (acetona), conforme Figura 5b. Observa-se que as frequências vibracionais atribuídas ao $\nu_{as} N_3$ sofrem mudanças com a variação do solvente e, também, em comparação com os valores obtidos no espectro de infravermelho medido em pastilha de iodeto de cézio, 2088 e 2038 cm^{-1} . Propõe-se, com base nestes resultados, que em acetonitrila, tetraidrofurano e acetona ocorre um rearranjo da estrutura dimérica em solução, passando os grupos azida a atuar em ponte através de um nitrogênio. Essa explicação

é fundamentada na frequência do $\nu_{as} N_3$ ao redor de 2060 cm^{-1} que é característica, em azidos-complexos de cobre (II) com amins bidentadas, de coordenação em ponte do ion azida através de um nitrogênio.

Em soluções de clorofórmio e diclorometano ocorre um equilíbrio entre duas formas diméricas: uma com a azida atuando em ponte através de dois nitrogênios terminais e outra com a azida atuando em ponte através de um nitrogênio, conforme mostra a Figura 6. Neste caso, a explicação é fundamentada nas frequências vibracionais ao redor de 2080 e 2060 cm^{-1} , características, respectivamente, de coordenação em ponte do ion azida através de dois nitrogênios ($\mu-1,3$) e de um nitrogênio ($\mu-1,1$).

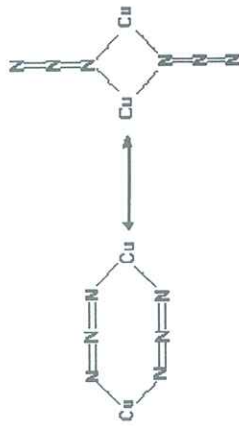


FIGURA 6 - Esquema simplificado do equilíbrio entre as espécies diméricas, em solução de clorofórmio e diclorometano, do complexo $[Cu(N_3)_2(tmeen)]_2$.

Agradecimento

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES, pelo suporte financeiro.

SARGENTELLI, V., MAURO, A. E., DE LUCCA NETO, V. A. Solution infrared spectroscopy investigation of copper (II) azide-complexes. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.21, p.89-96, 1996.

■ **ABSTRACT:** The structure of the two azide-complexes, $[Cu(N_3)_2(N,N-diEten)]_2$ and $[Cu(N_3)_2(tmeen)]_2$, $N,N-diEten = N,N-diethylethylenediamine$; $tmeen = N,N,N',N'$ -tetramethylethylenediamine in solutions of acetonitrile, acetone, tetrahydrofuran, chloroform and dichloromethane, were investigated by infrared spectroscopy. The data show that the complex $[Cu(N_3)_2(N,N-diEten)]_2$ maintains its structure in solution, while that for $[Cu(N_3)_2(tmeen)]_2$ is modified.

■ **KEYWORDS:** Azide, infrared, copper complexes.

- 1 GOHER, M. A. S., MAUTNER, F. A. Preparation, Spectral and Crystal Structure Study of Polymeric 1:1 and Dimeric 1:2 Complexes of Copper (II) Azide with Pyridine-N-Oxide and 3-Acetylpyridine, [Cu(Pyridine-N-Oxide)(N₃)₂]_n and [Cu(3-Acetylpyridine)₂(N₃)₂]_n. *Polyhedron*, v.14, n.13-4, p.1751-57, 1995.
- 2 CHEN, Z. N., FU, D. G., QIU, J., TANG, W. X., WU, Z. K., YU, K. B. Crystal Structure and Magnetic Properties of a Two-dimensional Sheet-like Copper (II) Complex with Bridging *trans*-Oxamidate and Azide. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p.1923-7, 1994.
- 3 GOHER, M. A. S., MAUTNER, F. A. New Unexpected Coordination Modes of Azide and Picolinato Anions Acting as Bridging Ligands Between Copper (II) and Sodium or Potassium Ions. Synthesis, Crystal Structures and Spectral Characterizations of [MCu(picolinato)(N₃)₂]_n. *Polyhedron*, v.14, n.11, p.1439-46, 1995.
- 4 DORI, Z., ZIOLO, R. F. The Chemistry of Coordinated Azides. *Chem. Rev.*, v.73, p.247-54, 1973.
- 5 ZENG, W. F., CHENG, C. P., CHENG, M., LEE, G., WANG, S. M., WANG, Y. Structure of Dicopper Complexes of N, N', N''-Tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminopropane with Chloride Counterions. *Inorg. Chem.*, v.34, p.728-36, 1995.
- 6 TUCZEK, F., BENSCH, W., Strong Antiferromagnetic Coupling in Cis- μ -1,3-Azide-Bridged Copper (II) Dimers: Trigonal-Bipyramidal vs Quadratic Planar Coordination with a Nearly Identical Binucleating Ligand System. *Inorg. Chem.*, v.34, p.1482-86, 1995.
- 7 CASAGRANDE JR., O. L., KLEIN, S. I., MAURO, A. E., TOMITA, K., Synthesis and Solid-State Structural Characterization of di- μ -azido-bis[azido(N,N-diethylethylenediamine)]copper (II). *Trans. Met. Chem.*, v.14, p.45-7, 1989.
- 8 WAKSMAN-BKOCHE, I., KAHN, O., SIKORAV, S. Crystal and Molecular Structures of di- μ -azido-bis-[N,N,N',N''-tetramethylethylenediamine azido copper (II)]. *J. Cryst. and Spectrosc. Res.*, v.13, n.4, p.303-10, 1983.
- 9 FLASCHKA, A. *EDTA Titrations: an Introduction to Theory and Practice*. Pergamon Press: New York, 1964. 144p.
- 10 ADAMS, D. M. *Metal Ligand and Related Vibrations*. London: Edward Arnold Ltda, 1967. 379p.
- 11 NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 484p.
- 12 GOHER, M. A. S., MAK, T. C. W. Metal Pseudohalide Complexes. Part VIII. Preparation and Structural Determination of a Polymeric 1:1 Complex of Copper (II) Azide with 3-Picoline, Catena-di- μ -azido-[di- μ -azido-bis(3-picoline)-dicopper (II)]. *Inorg. Chim. Acta*, v.89, p.119-23, 1984.

Recebido em 29.1.1996.
Aceito em 8.3.1996.