

DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20250016>

Informações Suplementares

Avaliação e Otimização da Verdura Química da Síntese de Complexos de Cobre

Evaluation and Optimization of the Chemical Greenness of Copper Complex Synthesis

**Lucéli Roloff, ^a (<https://orcid.org/0000-0003-0306-255X>) Maria Gabriela Teles Cepeda
Ribeiro, ^b Fauze Jacó Anaissi^{a,*} (<https://orcid.org/0000-0002-5454-472X>)**

^a *Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Alameda Élio Antônio
Dalla Vecchia 838, Guarapuava-PR, CEP 85040-167, Brasil*

^b *Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Departamento de Química e Bioquímica,
LAQV/REQUINTE, Rua do Campo Alegre 687, CEP 4169-007, Portugal*

*anaissi@unicentro.br

1. Espectro Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica importante para caracterizar compostos de coordenação, envolvendo metal-ligantes, pois possibilitam atribuir as mudanças ocorridas nos modos vibracionais como consequência da coordenação mono-, bi- ou polidentada; e identificar o grau de pureza em função da presença de impurezas ou excesso de ligante.

Os espectros vibracionais foram obtidos em um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Frontier, na região de 4000-650 cm^{-1} , com média de 8 varreduras, resolução de 2 cm^{-1} . Foi utilizado o modo de refletância atenuada (ATR – attenuated total reflectance), equipado com cristal de ZnSe.

1.1. Complexo *cis-bis(glicinato)cobre (II) – Cu(Gli)*

Os espectros vibracionais da glicina (Gli) e do complexo *cis-bis(glicinato)cobre (Cu(Gli))* são mostrados na **Figura 1S**. O espectro da Gli apresenta modos vibracionais devido ao grupo carboxilato (COO^-) em 694 cm^{-1} , 1406 cm^{-1} , 1582 cm^{-1} ; e uma banda em 1609 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico do CO_2 . As bandas em 1582 e 1609 cm^{-1} surgem de forma combinada, indicando a mistura de diferentes formas de glicina, formas α e γ respectivamente). Em 891 cm^{-1} (γ -glicina) ocorre a presença do estiramento simétrico do grupo CCN; e uma banda em 910 cm^{-1} (α -glicina), característico da vibração CH_2 . Em 1033 cm^{-1} ocorre a presença do estiramento assimétrico do grupo CCN correspondendo à forma α da glicina. Em 1110 cm^{-1} tem-se um modo vibracional atribuído à forma NH_3^+ . Uma pequena banda, aparece em 1133 cm^{-1} atribuído à NH_3^+ , da α -glicina. As variações deslocamentos ocorrem em diferentes fases da glicina, sendo a forma γ a mais estável, enquanto as demais são metaestáveis.¹

Em 1331 cm^{-1} ocorre um processo atribuído à torção da ligação CH_2 . Esse processo vem acompanhado de um pico acoplado em 1313 cm^{-1} , também atribuído ao CH_2 . Em 1406 cm^{-1} tem-se um processo característico do estiramento simétrico do grupo COO^- e em 1449 cm^{-1} atribuído à deformação angular do grupo CH_2 . A pequena banda em 2607 cm^{-1} e a banda em 3155 cm^{-1} são características do grupo NH_3^+ . As bandas que ocorrem em 2707 cm^{-1} , 2820 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 2970 cm^{-1} (simétrico) e 3013 cm^{-1} (antissimétrico) são atribuídos ao estiramentos C-H, os grupos N-H também absorvem nessa região.²⁻⁴

O espectro vibracional do complexo *ci-bis-(glicinato)cobre(II)* apresenta-se diferente da glicina, especialmente na região entre 2000 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} . As bandas características do complexo *ci-bis-(glicinato)cobre(II)* ocorrem em 660 cm^{-1} (COO), 746 cm^{-1} , 922 cm^{-1} (CH_2), 962 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} (torção- CH_2), 1062 cm^{-1} (CCN), 1119 cm^{-1} (NH_3^+), 1183 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} , 1389 cm^{-1} (estiramento simétrico COO), 1424 cm^{-1} , 1573 cm^{-1} (estiramento assimétrico COO), 1590 cm^{-1} (estiramento assimétrico COO), 1678 cm^{-1} (característico de H_2O , no caso, complexo monohidratado), 2929 cm^{-1} , 2957 cm^{-1} , 3161 cm^{-1}

(estiramento NH_2 da glicina), 3260 cm^{-1} (estiramento simétrico NH_2), 3337 cm^{-1} (estiramento assimétrico NH_2). Regiões de maiores números de onda para complexos com aminoácidos tanto para as vibrações no COO quanto do NH_2 comprovam a existência do *cis*-complexo.^{5,6}

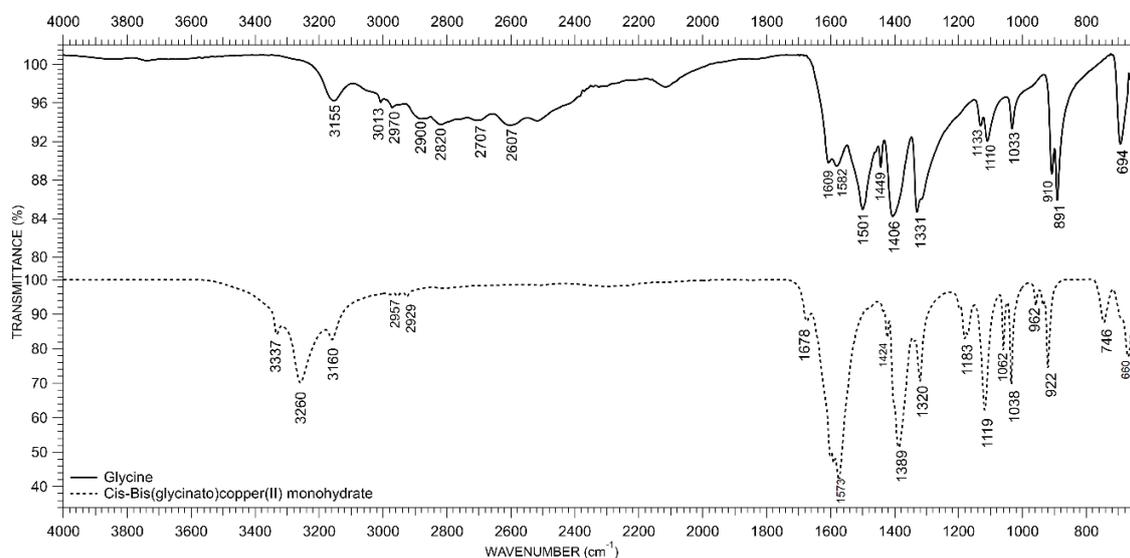


Figura 1S. Espectro vibracional na região do infravermelho (FTIR) do ligante glicina (Gli), e do complexo *cis*-bis(glicinato)cobre(II)

1.2. Complexo bis(sacarinato)cobre (II) – Cu(Sac)

A **Figura 2S** mostra o espectro FTIR para o ligante sacarina e o complexo bis(sacarinato)cobre (II). As diferenças mais importantes nos espectros ocorrem nas regiões de $3400\text{ cm}^{-1} - 3600\text{ cm}^{-1}$, $2800\text{ cm}^{-1} - 3200\text{ cm}^{-1}$ e em $800\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$. Para o complexo, a região que compreende os modos vibracionais do grupo SO_2 é uma das mais importantes ($1060\text{ cm}^{-1} - 1400\text{ cm}^{-1}$). No entanto, eles não indicam o metal envolvido na ligação. Isso se deve ao fato de os estiramentos antissimétricos serem mais sensíveis às mudanças estruturais que os estiramentos simétricos. A sacarina apresenta modos de estiramento vibracionais para o grupo SO_2 em 1050 cm^{-1} , 1119 cm^{-1} (ombro), 1150 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} (ν_s), 1284 cm^{-1} (ombro), e 1336 cm^{-1} (ν_{as}), sendo esse característico do sacarinato de sódio.⁷

Para o complexo formado, esses modos vibracionais estão deslocados e os ombros passam a ser melhor definidos, passando, portanto, para as posições: 1163 cm^{-1} (ν_s) com pico acoplado em 1126 cm^{-1} ; 1265 cm^{-1} correspondente ao estiramento em 1284 cm^{-1} da sacarina, seguido de uma intensificação e deslocamento do estiramento anteriormente presente em 1252 cm^{-1} para 1666 cm^{-1} (ν_s) e um ombro que ocorre em 1285 cm^{-1} surge como um pico bem definido em 1300 cm^{-1} ; o pico em 1336 cm^{-1} passa agora para 1356 cm^{-1} (ν_{as}).⁸ O pico intenso localizado em aproximadamente 956 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico do grupo CNS .⁹ Esse pico teve um dos maiores deslocamentos no espectro vibracional, o que corrobora uma complexação através no nitrogênio, sítio de

complexação mais comum para o sacarinato de sódio. O grupo carbonila apresenta um pico intenso em 1634 cm^{-1} , sendo este antecedido por um pico de menor intensidade em 1588 cm^{-1} , para o complexo esses modos vibracionais passam a ocorrer em 1617 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , respectivamente. Na região de absorção referente aos estiramentos da hidroxila, observa-se uma pequena alteração entre a sacarina sódica e o complexo formado. A sacarina apresenta suas bandas em 3564 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , enquanto o complexo as bandas aparecem em 3562 cm^{-1} e 3501 cm^{-1} , e um pico em 3412 cm^{-1} . Uma pequena alteração ocorre ainda na região referente ao anel fenílico, na sacarina a absorção ocorre em 702 cm^{-1} , enquanto no complexo ocorre em 711 cm^{-1} . Há ainda um pequeno deslocamento dos picos referentes ao estiramento das ligações CH, na sacarina ocorre em 3067 cm^{-1} e no complexo em 3099 cm^{-1} .^{9,10}

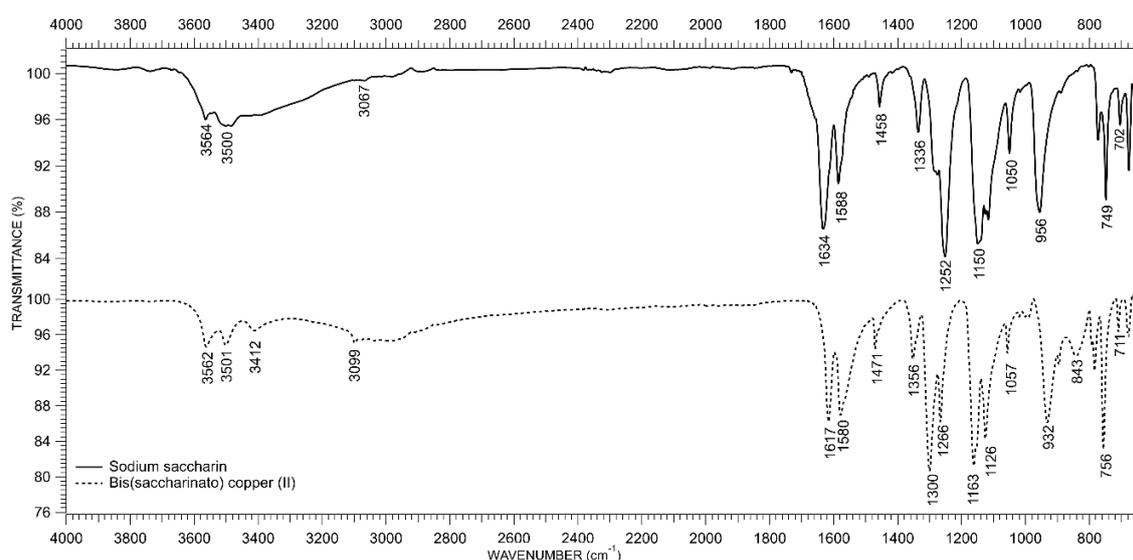


Figura 25. Espectro vibracional na região do infravermelho (FTIR) do ligante sacarina (Sac), e do complexo bis(saccharinato)cobre(II)

Referências Bibliográficas

1. Doki, N.; Seki, H.; Takano, K.; Asatani, H.; Yokota, M.; Kubota, N. P.; Process Control of Seeded Batch Cooling Crystallization of the Metastable α -Form Glycine Using an In-Situ ATR-FTIR Spectrometer and an In-Situ FBRM Particle Counter. *Crystal Growth & Design* **2004**, *4*, 949. [[Crossref](#)]
2. Ahamed, S. Z. A.; Dillip, G. R.; Raghavaiah, P.; Mallikarjuna, K.; Raju, B. D. P.; Spectroscopic and thermal studies of γ glycine crystal grown from potassium bromide for optoelectronic applications. *Arabian Journal of Chemistry* **2013**, *6*, 429. [[Crossref](#)]
3. Azhagan, A. A. C. Ganesan, S.; Structural, mechanical, optical and second harmonic generation (SHG) studies of gamma glycine single crystal. *International Journal of the Physical Sciences* **2013**, *8*, 6. [[Crossref](#)]

4. Bykov SV, Myshakina NS, Asher SA. Dependence of glycine CH₂ stretching frequencies on conformation, ionization state, and hydrogen bonding. *The Journal Physical Chemistry B*. **2008**, *112*, 5803. [[Crossref](#)]
5. Saxena, A. K.; A Method for the Preparation of the cis-Bis(Glycinato)Copper(II) Monohydrate Complex in the Solid State. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1998**, *28*, 1653. [[Crossref](#)]
6. Berestova, T. V.; Kuzina, L. G.; Amineva; N. A., Faizrakhmanov I. S.; Massalimov I. A.; Mustafin, A. G.; ATR-FTIR spectroscopic investigation of the cis- and trans-bis-(α -aminoacids) copper(II) complexes, *Journal of Molecular Structure* **2017**, *1137*, 60. [[Crossref](#)]
7. Jovanovski, J.; Metal saccharinates and their complexes with N-donor ligands. *Croatica Chemica Acta* **2000**, *3*, 843. [[Crossref](#)]
8. Toikka, Y. N.; Spiridonova, D. V.; Novikov, A. S.; Bokach, N. A.; Copper(II) Prevents the Saccharine-Dialkylcyanamide Coupling by Forming Mononuclear (Saccharinate)(Dialkylcyanamide)copper(II)Complexes. *Inorganics* **2021**, *9*, 69. [[Crossref](#)]
9. Parajón-Costa, B.; Baran, E.; Piro, O.; Castellano, E. E.; Crystal Structure and Vibrational Behaviour of Aqua Di (saccharinato) di (nicotinamide) copper (II). *Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences* **2002**, *57*, 43. [[Crossref](#)]
10. Santi, E., Viera, I., Mombrú, A.; Castiglioni, J., Baran, E. J.; Torre, M. H.; Synthesis and Characterization of Heteroleptic Copper and Zinc Complexes with Saccharinate and Aminoacids. Evaluation of SOD-like Activity of the Copper Complexes. *Biological Trace Element Research* **2011**, *143*, 1843. [[Crossref](#)]