

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ALEXIA COELHO VIEIRA
BÁRBARA DORO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE COM LIGANTES
NITROGENADOS, CLORO E TRIFENILFOSFINA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2016

ALEXIA COELHO VIEIRA

BÁRBARA DORO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE COM
LIGANTES NITROGENADOS, CLORO E TRIFENILFOSFINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Simone Delezuik Inglez

PONTA GROSSA

2016



TERMO DE APROVAÇÃO¹

Síntese e Caracterização de Complexos de Cobre com ligantes nitrogenados, cloro e trifenilfosfina.

por

Alexia Coelho Vieira e Bárbara Doro

Monografia apresentada no dia 10 de novembro de 2016 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. Os(as) candidatos(as) foram arguidos(as) pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Giane Gonçalves Lenzi

Prof. Dra. Priscilla dos Santos Gashi Leite

Profa. Dra. Simone Delezuk Inglez
Orientador(a)

Profa. Dra. Priscilla dos Santos Gashi Leite
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

¹ A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Química

RESUMO

Visto a crescente aplicação de complexos organometálicos em fármacos antitumorais e como catalisadores químicos, em especial na produção de polímeros em escala industrial utilizando os catalisadores de Ziegler-Natta, observou-se uma oportunidade para a síntese de complexos de cobre inéditos a partir da síntese dos compostos precursores mononucleares de cobre na forma $[\text{Cu}(\alpha\text{-diimina})_2(\text{L})]\text{PF}_6$ gerando os complexos na forma $[\text{Cu}(\alpha\text{-diimina})_2(\text{L})_2]\text{PF}_6$, onde *α -diimina* refere-se aos ligantes nitrogenados 2,2'-bipiridina (bpy) ou 1,10'-fenantrolina (phen) e *L* corresponde ao ligante cloro (Cl) nos complexos precursores e, ao ligante trifenilfosfina (PPh_3) nos complexos gerados.

Dentre os possíveis métodos experimentais para a síntese dos complexos utilizou-se a **substituição de grupos ligantes**. Após a escolha do método para preparação os novos compostos diimínicos de Cu (II) foram sintetizados e assim, posteriormente, caracterizados por meio de espectroscopia UV/Vis, a fim de se obter a absorvidade molar de cada complexo.

Palavras-chave: Complexos de Cobre. Ligantes. Análise Espectrofotométrica.

ABSTRACT

In view of the increasing application of organometallic complexes in antitumor drugs and as chemical catalysts, especially in the production of polymers on an industrial scale using the Ziegler-Natta catalysts, an opportunity has been observed for the synthesis of copper complexes unpublished from the synthesis of Copper compounds in the form $[\text{Cu}(\alpha\text{-diimine})_2(\text{L})]\text{PF}_6$ generating the complexes in the form $[\text{Cu}(\alpha\text{-diimine})_2(\text{L})_2]\text{PF}_3$, where α -diimine refers to nitrogenous ligands 2,2'-bipyridine (bpy) or 1,10'-phenanthroline (phen) and L corresponds to the chlorine (Cl) binder in the precursor complexes and to the triphenylphosphine binder (PPh_3) in the complexes generated.

Among the possible experimental methods for the synthesis of the complex used for replacement of linking groups. After choosing the method for preparing the new compounds diiminics Cu (II) were synthesized and subsequently characterized by means of UV / Vis spectroscopy in order to obtain the molar absorptivity of each complex.

Key-words: Copper Complexes. Ligands. Spectrophotometric analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura da 2,2'-bipiridina. | 13 |
| Figura 2 - Estrutura da 1,10-fenantrolina..... | 13 |
| Figura 3 - Estrutura da Trifenilfosfina em 2D (a) e 3D (b). | 14 |
| Figura 4 - Exemplo de reação de substituição de ligantes. | 17 |
| Figura 5- Regiões de espectro eletromagnético..... | 19 |
| Figura 6 - Reação de síntese para formação do complexo $[Cu(bpy)_2Cl]PF_6$ | 24 |
| Figura 7 - Reação de síntese para formação do complexo $[Cu(phen)_2Cl]PF_6$ | 24 |
| Figura 8 - Reação de síntese para formação do complexo $[Cu(bpy)_2(PPh_3)_2]PF_3$ | 25 |
| Figura 9 - Reação de síntese para formação do complexo $[Cu(bpy)_2(PPh_3)_2]PF_3$ | 25 |
| Figura 10 - Aparato onde ocorreram as sínteses. (a) – Condensador; (b) chapa de aquecimento; (c) – balão volumétrico..... | 27 |
| Figura 11 - Coloração do Complexo com o ligante 2,2'-bipiridina (à esquerda) e complexo ligante 1,10 fenantrolina (à direita)..... | 31 |
| Figura 12 - Comparativo dos gráficos de Absorção x $\lambda_{m\acute{a}x}$ dos complexos sintetizados. | 42 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 1 - Relação entre Absortividade e Concentração para os complexos sintetizados. | 37 |
|--|----|

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Regiões do espectro de UV, Visível. | 19 |
| Tabela 2 - Concentrações molares dos complexos após as diluições. | 28 |
| Tabela 3 - Tabela de rendimento das sínteses dos complexos..... | 30 |
| Tabela 4 - Comprimento de onda máximo para os complexos. | 35 |
| Tabela 5- Coeficientes de Absorção Molar obtidos pelos gráficos. | 42 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|---|----|
| Gráfico 1 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | 32 |
| Gráfico 2 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | 33 |
| Gráfico 3 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | 33 |
| Gráfico 4 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | 34 |
| Gráfico 5 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | 35 |
| Gráfico 6 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | 36 |
| Gráfico 7 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | 36 |
| Gráfico 8 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | 37 |
| Gráfico 9 - Absorbância x Concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | 38 |
| Gráfico 10 - Absorbância x Concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | 39 |
| Gráfico 11 - Absorbância x Concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | 40 |
| Gráfico 12 - Absorbância x Concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | 41 |

LISTA DE ABREVIATURAS, LETRAS GREGAS E LATINAS E ACRÔNIMOS

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|------------------|----------------------|
| bpy | 2,2'- Bipyridina |
| Phen | 1,10'- Fenantrolina |
| Cu | Cobre |
| Cl | Cloro |
| PPh ₃ | Trifenilfosfina |
| UV-Vis | Ultravioleta visível |

LISTA DE LETRAS GREGAS E LATINAS

| | |
|-------------------------|---|
| ϵ | Absortividade Molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) |
| $\lambda_{m\acute{a}x}$ | Comprimento de Onda Máximo |
| α -diimina | ligantes nitrogenados 2,2'-bipyridina ou 1,10'-fenantrolina |
| L | ligante cloro (Cl) ou ligante trifenilfosfina (PPh ₃) |
| A | quantidade de luz absorvida |
| b | caminho óptico (cm) |
| c | concentração molar ($mol \cdot L^{-1}$) |

LISTA DE ACRNIMOS

| | |
|-------|--|
| UTFPR | Universidade Tecnológica Federal do Paraná |
|-------|--|

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 5 |
| 1.1 OBJETIVOS | 7 |
| 1.1.1 Objetivo Geral..... | 7 |
| 1.1.2 Objetivos Específicos | 7 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO | 8 |
| 2.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO | 8 |
| 2.1.1 Teoria do Campo Cristalino..... | 9 |
| 2.1.2 Teoria da Ligação pela Valência | 10 |
| 2.1.3 Teoria do Campo Ligante | 10 |
| 2.2 COMPLEXOS DE COBRE | 11 |
| 2.3 LIGANTES | 12 |
| 2.3.1 Ligantes Nitrogenados..... | 12 |
| 2.3.2 Ligante Trifenilfosfina | 14 |
| 2.4 TEORIA SOBRE SÍNTESE | 15 |
| 2.4.1 Reações Organometálicas | 16 |
| 2.4.2 Reações de Substituição de Ligantes | 16 |
| 2.5 INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA | 17 |
| 2.5.1 Espectroscopia no Ultravioleta (UV-Vis)..... | 18 |
| 2.5.2 Determinação da Absortividade Molar (ϵ)..... | 19 |
| 2.5.3 Possíveis Aplicações dos Complexos Propostos | 20 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 22 |
| 3.1 MATERIAIS | 22 |
| 3.1.1 Vidrarias e utensílios laboratoriais..... | 22 |
| 3.1.2 Equipamentos e Instrumentação em geral | 22 |
| 3.1.3 Reagentes e Solventes | 22 |
| 3.2 MÉTODOS | 23 |
| 3.2.1 Síntese dos complexos de Cu(II)..... | 23 |
| 3.2.2 Caracterização espectroscópica dos complexos de cobre (Cu)..... | 28 |
| 3.2.3 Investigação das áreas de aplicação..... | 29 |
| 4. Resultados e discussão | 30 |
| 4.1 RENDIMENTO DAS SÍNTESES | 30 |
| 4.2 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA MÁXIMO ($\lambda_{\text{máx}}$) | 31 |
| 4.3 ESTUDO DA ABSORTIVIDADE MOLAR | 35 |
| 5. CONCLUSÃO | 44 |
| REFERÊNCIAS | 45 |
| ANEXOS | 48 |

1. INTRODUÇÃO

A química inorgânica possui um vasto campo de conhecimento. E dentro de suas mais diversas áreas, os compostos de coordenação ganham destaque como estudo, visto suas propriedades espectroscópicas e a reatividade dos seus complexos. A síntese química de complexos inorgânicos é um tema adequado quando se trata de caracterização de compostos de coordenação.

Um metal que apresenta boa reatividade e rendimento em complexos organometálicos é o cobre, o qual tem suas propriedades equilibradas quando complexado. Complexos de cobre com ligantes diimínicos possibilitam uma variedade de formas de coordenação com diferentes tipos de ligantes, dentre os ligantes diimínicos mais utilizados estão a 1,10-fenantrolina e o 2,2'-bipiridina (LEE et al., 2011, p.1). Estes compostos são ligantes quelantes bidentados clássicos dentro da química de coordenação, amplamente coordenados a metais de transição.

Dentro desses conceitos este trabalho visa sintetizar novos complexos de cobre, substituindo diferentes ligantes nitrogenados e orgânicos por meio de novas vias de síntese, gerando novas estruturas moleculares e, conseqüentemente, novas propriedades espectrais. Essas novas propriedades têm potencial de aplicação em fármacos e medicamentos de caráter antitumoral, além disso possui potencial catalítico em processos de escala industrial e em sínteses orgânicas.

O presente trabalho direcionará seu estudo a partir da síntese dos compostos precursores mononucleares de cobre na forma $[\text{Cu}(\alpha\text{-diimina})_2(\text{L})]\text{PF}_6$ gerando os complexos na forma $[\text{Cu}(\alpha\text{-diimina})_2(\text{L})_2]\text{PF}_3$, onde **α -diimina** refere-se aos ligantes nitrogenados 2,2'-bipiridina (bpy) ou 1,10'-fenantrolina (phen) e **L** corresponde ao ligante cloro (Cl) nos complexos precursores e corresponde ao ligante trifenilfosfina (PPh_3) nos complexos gerados, onde o ligante cloro é substituído pelo ligante trifenilfosfina. Observando que nas novas vias de síntese o ligante (Cl) é substituído pelo ligante (PPh_3); originando dois complexos inéditos.

Segundo Dupont (2005) os possíveis métodos experimentais para a síntese dos complexos compreendem as seguintes reações organometálicas: reações de associação-dissociação; substituição de ligantes (associativo-intertroca-dissociativo); reações de adição oxidativa/eliminação redutiva; reações de *inserção* (migração)-desinserção; reações de ataque nucleofílico a ligante coordenado - abstração eletrofílica; reações de ataque eletrofílico a ligante coordenado - abstração nucleofílica; e, por fim, reações de acoplamento oxidativo (metalacicloadição)/ desacoplamento redutivo (fragmentação redutiva) (DUPONT, p.134-136, 2005).

Visto os possíveis métodos experimentais para a síntese dos complexos realizar-se-á a substituição de grupos ligantes. Em seguida é necessário encontrar um método de isolar os compostos da mistura formada, para posteriormente realizar a caracterização dos novos compostos diimínicos de Cu (II) por meio de espectroscopia UV/Vis, com a finalidade de verificar como as modificações no ligante podem modular suas propriedades espectrais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver novos complexos de cobre.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Sintetizar os complexos: $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$, utilizando os ligantes 2,2'-bipiridina (bpy), 1,10-fenantrolina (phen), cloro (Cl) e trifenilfosfina (PPh_3);
- Caracterizar espectrofotometricamente os novos complexos sintetizados, na região de absorção na região do ultravioleta - visível (UV/Vis), com o intuito de determinar o comprimento de onda máximo (λ) e a absorvidade molar (ϵ) dos complexos;
- Investigar as áreas de aplicação dos complexos sintetizados.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

O estudo da química de coordenação iniciou-se no século XIX, sendo que os fundamentos da ligação metal-ligante foram estabelecidos por Werner sem o conhecimento de importantes conceitos básicos sobre a estrutura atômica e sem o auxílio de algum método instrumental (LEE, 1999, p.99). Entretanto, segundo Atkins (2008, p. 547), o entendimento pleno das estruturas dos complexos só foi possível a partir do desenvolvimento de técnicas como a difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e de ressonância magnética nuclear (RMN).

A química de coordenação é caracterizada pela formação de complexos, que são caracterizados como sendo espécies poliatômicas, cuja estrutura é composta por um íon metálico central rodeado por diversos grupos ligantes (ATKINS, 2003, p. 481).

Sabe-se que a ligação formada entre o íon metálico e os ligantes é efetivada pela doação de pares de elétrons dos ligantes para o átomo central. Deste modo, o metal é um ácido de Lewis polivalente capaz de receber pares de elétrons de diversos ligantes, que por sua vez atuam como bases de Lewis (CRABTREE, 2005, p.2).

Neste sentido, algumas evidências sugerem que os metais de transição do *bloco d* são excelentes eletrófilos. Segundo Lee (1999, p. 329), os elementos de transição originam complexos com facilidade, pois estes metais formam íons pequenos e de carga elevada, com orbitais vazios e de baixa energia, fatores que favorecem a ligação com uma base de Lewis e, conseqüentemente, a formação de complexos estáveis.

Dentro da química de coordenação destacam-se os complexos organometálicos como um subgrupo que ocupa posição de destaque pela sua versatilidade em aplicações. Essa vertente de estudo desenvolveu-se na interface entre química inorgânica e orgânica, pois as estruturas desses

compostos são formadas por um metal de transição inorgânico e moléculas orgânicas (CRABTREE, 2005, p.1).

Desde o século XX, esse tipo de composto é extensamente utilizado em diversos segmentos industriais, desempenhando função catalítica em importantes reações químicas (ATKINS; SHRIVER, 2003, p.537). Crabtree (2005, p.1) afirma que, o campo de atuação dos complexos organometálicos está em expansão e conquistando espaço em diversos áreas da bioquímica, química dos materiais, nanotecnologia e medicina.

Tendo em vista que a química orgânica está em constante desenvolvimento, disponibilizando uma grande gama de ligantes orgânicos que podem ser ligados a um centro metálico, pode-se inferir a possibilidade ilimitada de sínteses que produzem uma infinidade de compostos organometálicos contendo ligações de caráter covalente σ , π e δ (DUPONT, 2005, p.17).

Logo, percebe-se a partir da constatação desses fatos, que há verdadeiros estímulos por detrás do avanço das pesquisas realizadas na área da química organometálica. Algumas teorias foram desenvolvidas a fim de esclarecer os aspectos estruturais, magnéticos, eletrônicos e espectrais, sendo que cada uma delas possui um modelo conceitual distinto, fazendo diferentes abordagens e considerações, mas sendo complementares umas às outras.

2.1.1 Teoria do Campo Cristalino

A Teoria do Campo Cristalino surgiu como uma tentativa de explicar as estruturas, o espectro e as propriedades magnéticas dos complexos, por meio da interação dos ligantes com os *orbitais d* do metal (CRABTREE, 2014, p.11).

Atkins e Shriver (2003) transcrevem o modelo conceitual desta teoria, de que os ligantes são modelados como cargas pontuais negativas que, ao interagir com o íon metálico central, acabam repelindo os elétrons dos *orbitais d* do metal. Essa interação promove o fenômeno de desdobramento dos orbitais, onde os orbitais, antes degenerados, são desestabilizados pela carga negativa dos ligantes e alcançam maiores níveis de energia (CRABTREE, 2005, p.11).

Esse conceito sustenta a formação da ligação metal-ligante apenas pela existência de uma interação eletrostática entre as partes envolvidas, desconsiderando o fato de que há troca de elétrons entre os átomos do metal e do ligante, ou seja, que existe a formação de uma ligação covalente (DUPONT, 2005, p.37).

2.1.2 Teoria da Ligação pela Valência

A teoria da ligação pela valência parte do princípio de que o íon metálico central utiliza orbitais híbridos para a formação de uma ligação covalente coordenada com os ligantes, que são os centros doadores dos elétrons (DUPONT, 2005, p.44)

Essa teoria esclarece a existência das diferentes geometrias dos complexos, entretanto, ela é falha ao não oferecer argumentos que sustentem as propriedades eletrônicas, magnéticas e espectrais desses compostos (DUPONT, 2005, p.44).

2.1.3 Teoria do Campo Ligante

A teoria do campo ligante surgiu em virtude da necessidade de suprir a insuficiência das considerações feitas anteriormente no desenvolvimento do modelo conceitual da teoria do campo cristalino, além de explicar alguns pontos que não são esclarecidos pela teoria de ligação pela valência.

A teoria do campo cristalino fornece um modelo conceitual simples e pode ser usada para interpretar espectros e dados termoquímicos apelando para os valores empíricos de Δ_0 . Entretanto, em uma inspeção mais profunda, a teoria é deficiente, porque trata os ligantes como cargas pontuais ou dipolos e não leva em consideração a sobreposição dos orbitais do ligante e do metal. (ATKINS; SHRIVER, 2003, p. 265).

A teoria do campo ligante pode ser compreendida como uma aplicação da teoria do orbital molecular, pois fornece uma percepção mais clara do grau de separação dos orbitais, indicado pelo Parâmetro de Desdobramento do Campo ligante (Δ_0). Isso só é possível, pois este modelo descreve os orbitais moleculares do íon metálico e, as energias relativas dos orbitais são estimadas a partir da combinação linear das simetrias formadas pelos orbitais de valência do metal e dos ligantes (ATKINS; SHRIVER, 2003, p. 625).

2.2 COMPLEXOS DE COBRE

O cobre é considerado um elemento de transição, pois apresenta a sua *camada d* parcialmente preenchida ($3d^9$). Nessa condição, pode-se afirmar que o cobre pode ser um centro metálico para a síntese de complexos, pois é um potencial “receptor” de elétrons ou ácido de Lewis, que irá interagir com ligantes que possuem um orbital preenchido, que atuarão como “doadores” de elétrons ou base de Lewis (DUPONT, 2005, p. 29-30).

Mukherjee (2004, apud MARZANO et al., 2009, p.188) reafirma a existência de três estados de oxidação estáveis do cobre, são eles: Cu(III), Cu(II) e Cu(I). Todavia, são escassos os exemplos de compostos de Cu(III), sendo que é mais comum a formação de compostos de cobre com estado de oxidação +2, havendo alguns poucos exemplos de importantes compostos de Cu(I).

Os complexos de cobre (II) são conhecidos pela sua variedade de estruturas, decorrente dos diferentes números de coordenação, que variam de quatro, cinco e seis, adotando, respectivamente, as seguintes geometrias: quadrado planar, bipiramidal trigonal e octaédrica. Além disso, esses compostos são lembrados pelas suas cores intensas, consequência das transições d-d, promovidas pela sua configuração eletrônica d^9 (MARZANO et al., 2009, p.188).

Há um grande interesse em torno dos complexos de cobre, pelo fato deste íon metálico ser atóxico para o organismo humano, estimulando a utilização desses compostos para fins farmacológicos. Entretanto, as propriedades desses compostos são extensamente determinadas pela

natureza dos ligantes complexados ao centro metálico (MUKHERJEE, 2004, p.747).

2.3 LIGANTES

A Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) normatiza o conceito de ligante como sendo qualquer fragmento ou molécula coordenado ao íon metálico central. Considerando que qualquer molécula orgânica pode formar ligação com os metais de transição do *bloco d*, pode-se afirmar que há uma infinidade de possíveis ligantes pertencentes as mais diversas classes funcionais orgânicas (DUPONT, 2005, p.31).

Um ligante é classificado de acordo com o número de pontos de ligação ao centro metálico, sendo assim, ligantes monodentados são aqueles que possuem um único ponto de ligação ao metal e ligantes polidentados aqueles que possuem mais de um ponto. O conceito de ambidentado é atribuído a moléculas que possuem potenciais átomos doadores diferentes, característica que viabiliza a isomeria de ligação (ATKINS; SHRIVER, 2003, p. 249-250).

Os ligantes quelantes constituem um subgrupo dos ligantes polidentados e, o que os caracteriza é a possibilidade de formação de um quelato, que consiste na formação de um anel entre o ligante e o íon metálico. Este tipo de conformação favorece os efeitos estéricos (ATKINS; SHRIVER, 2003, p. 250).

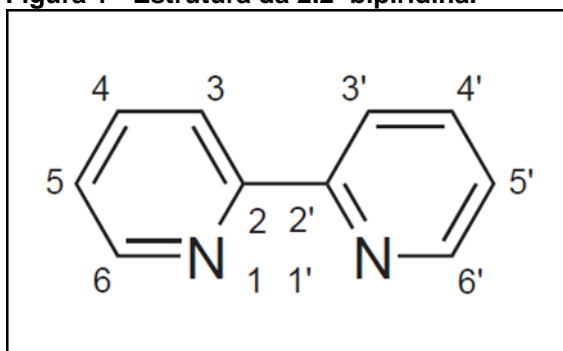
Neste sentido, dentre os ligantes quelantes, destacam-se a 1,10-fenantrolina e 2,2-bipiridina no desenvolvimento de complexos organometálicos com alto potencial biológico.

2.3.1 Ligantes Nitrogenados

As biperidinas são anéis aromáticos nitrogenados com seis isômeros possíveis, sendo a sua forma mais comum o ligante bidentado, 2,2'-bipiridina. Há uma série de estudos em torno das biperidinas, abordando aspectos como a

transferência de elétrons e energia, química dos materiais e catálise (SMITH; FRASER, 2003, p.1).

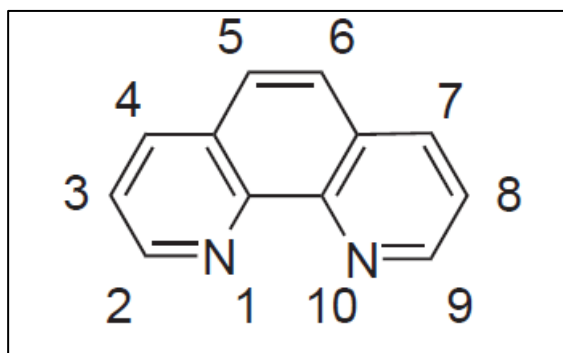
Figura 1 - Estrutura da 2,2'-bipiridina.



Fonte: Smith (2003)

A 1,10-fenantrolina é um ligante quelante bidentado muito utilizado como ligante auxiliar na química de coordenação, pois formam complexos estáveis e com propriedades antibióticas e antioxidantes (DHOLARIYA et al., 2012).

Figura 2 - Estrutura da 1,10-fenantrolina.



Fonte: Luman (2003)

Percebe-se que a 1,10-fenantrolina (*phen*) e a 2,2'-bipiridina (*bpy*) apresentam estruturas muito semelhantes, sendo ambas ligantes diimínicos, quelantes e bidentados. Todavia, a diferença entre elas reside no fato de que, a *phen* é um ligante mais rígido que a *bpy*, conferindo reatividade distintas aos seus complexos (MURPH et al., 1997).

Diversas áreas de pesquisa desenvolvem estudos em torno dos complexos de cobre com ligantes diimínicos, tais como fotoquímica, química supramolecular, eletroquímica e catálise (LEE et al., 2010).

2.3.2 Ligante Trifenilfosfina

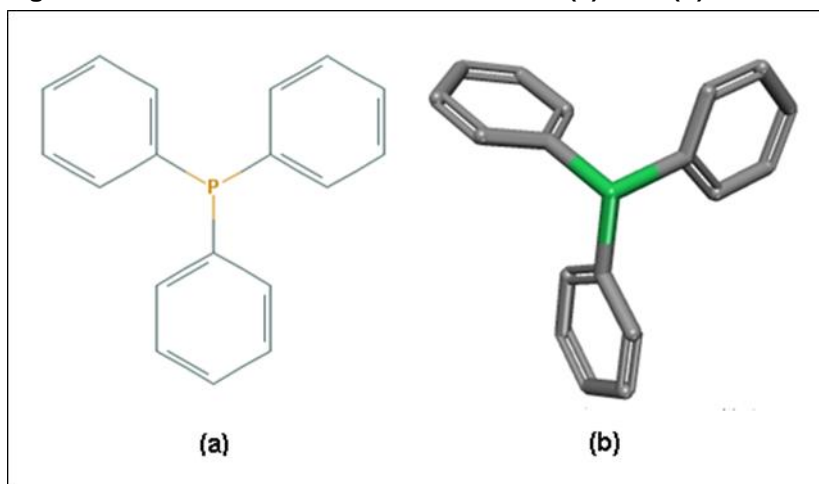
Trifenilfosfina [$P(C_6H_5)_3$], abreviada como PPh_3 ou Ph_3P , é um ligante organofosforoso monodentado com comportamento estérico e eletrônico, que quando em interação com outros compostos gera complexos que exibem relevantes propriedades fotofísicas e fotoquímicas (ESPINOZA et al., 2015, p.405-411).

Ligantes fosfínicos terciários possuem moléculas com "caráter π -aceitador e σ -doador". Tal característica se deve à propriedade de retrodoação de densidade eletrônica dos orbitais d completados pelo metal em relação aos orbitais d vazios do átomo de fósforo, o que intensifica a união entre metal e fósforo, gerando assim um campo de ligação forte (NETO; FREM; MAURO, 2008).

Tais particulares se devem ao fato do ligante trifenilfosfina tratar-se de uma base de Lewis, uma espécie doadora de pares de elétrons, remetendo ao "caráter π -aceitador e σ -doador". E como um ligante de campo forte, a degeneração do campo cristalino no complexo é elevada o suficiente para forçar os elétrons a emparelharem-se nos orbitais de menor energia, característica conferida pela retrodoação de densidade eletrônica dos orbitais d (Russel, p.529, 1994).

A estrutura deste ligante pode ser observada na *figura 3*.

Figura 3 - Estrutura da Trifenilfosfina em 2D (a) e 3D (b).



Fonte: National Center for Biotechnology Information (1992)

Esse ligante tem sido citado na literatura em pesquisas que estudam complexos com atividades antitumorais. Por exemplo, em tese de doutorado (ROCHA, 2013) evidenciou-se que certos complexos de coordenação utilizando o ligante trifenilfosfina envolvendo Pt(II) e Pd(II), apresentam proeminente atividade antitumoral em interação investigada com um DNA em alvo.

A trifenilfosfina é ainda, empregada com eficiência na síntese de compostos ativos de fármacos, envolvendo proteção e revestimento de certas vitaminas. Sendo eficaz também na oxidação e estabilização de raios ultravioletas, além de agir como precursor de certas reações de polimerização (BASF, 2016).

Por ser um ligante de campo forte, a trifenilfosfina permite uma estrutura mais estável dos novos complexos, isso se deve ao fato que ligantes de campo forte possuem coloração mais acentuada, refletindo em uma maior absorção de energia (em forma de luz) nas caracterizações espectrofotométricas mais estáveis na região do *ultravioleta* (UV). Sendo uma boa escolha na substituição do ligante.

2.4 TEORIA SOBRE SÍNTESE

Os elementos da série de metais de transição (bloco *d* da tabela periódica), tal como o Cobre (Cu), podem gerar uma grande variedade de complexos organometálicos, logo a química envolvida nesses complexos também é diversificada. Em torno disso, verificou-se a necessidade de compreender e sistematizar as reações que ocorrem entre esses metais de transição e os demais fragmentos orgânicos (DUPONT, p.133, 2005).

Tais reações foram denominadas pelos químicos como reações organometálicas, as quais podem ser ramificadas em diferentes tipos de vias reacionais.

2.4.1 Reações Organometálicas

De acordo com Dupont (2005) tais reações compreendem os princípios clássicos de mecanismo das reações químicas: conceitos de inerte-lábil, ácido-base, nucleofilia-eletrofilia, e estável-instável; aplicáveis tanto a reações orgânicas como a reações inorgânicas (as quais envolvem os complexos de metais de transição).

Contudo nos complexos inorgânicos o átomo do metal de transição é muito mais reativo do que o átomo de carbono dos compostos orgânicos, sendo assim, as reações nos compostos inorgânicos são muito mais difíceis de controlar. Além disso, os compostos de metais de transição têm grande variedade de rearranjos intramoleculares (propriedade da não-rigidez) e podem assumir muitas geometrias diferentes, o que aumenta a complexidade dos mesmos. Logo, as reações em compostos de metais de devem receber mais atenção (DUPONT, p.133, 2005).

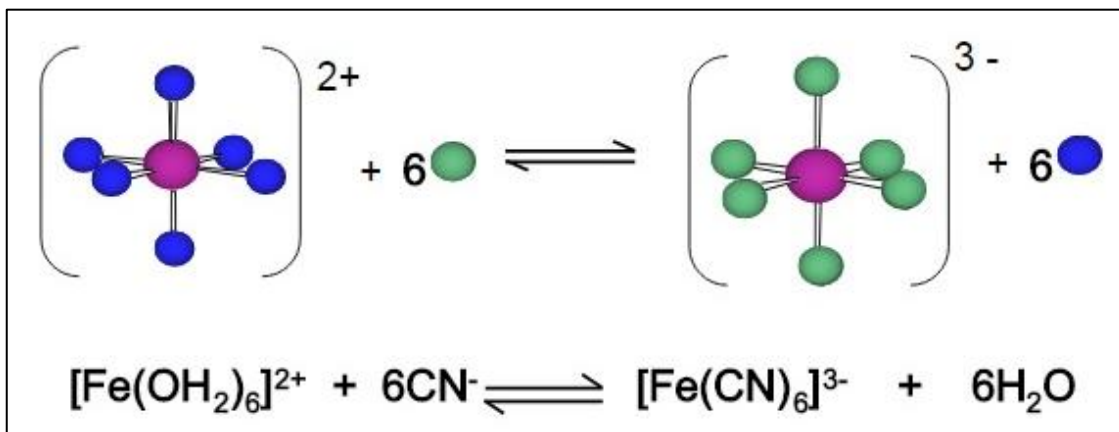
Segundo o conceito do presente trabalho a via reacional que melhor incorpora a complexidade dos compostos de metais de transição é a reação de substituição.

2.4.2 Reações de Substituição de Ligantes

As reações elementares que unem os ligantes ao centro do metal de transição do bloco *d* são as seguintes: reações de associação-dissociação; substituição de ligantes (associativo-intertroca-dissociativo); reações de adição oxidativa/eliminação redutiva; reações de *inserção* (migração)-desinserção; reações de ataque nucleofílico a ligante coordenado - abstração eletrofílica; reações de ataque eletrofílico a ligante coordenado - abstração nucleofílica; e, por fim, reações de acoplamento oxidativo (metalacicloadição)/desacoplamento redutivo (fragmentação redutiva) (DUPONT, p.134-136, 2005).

A reação de substituição de ligantes nada mais é do que a troca de uma base de Lewis por outra, conforme a figura 4.

Figura 4 - Exemplo de reação de substituição de ligantes.



Fonte: Pinheiro (2014)

Em artigo (MURPHY et al., 1997) sobre a síntese de um complexo de coordenação envolvendo o metal de transição cobre e o ligante fenantrolina, sob a forma: $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Y}]$, analisou-se as possíveis estruturas cristalinas, propriedades eletrônicas e vias estruturais desse complexo quando se substitua seu ligante principal ("Y" podendo tomar as formas de BF_4 , $0.5\text{H}_2\text{O}$, PF_6 , CF_3SO_3 , H_2O , ou ainda, BPh_4), tal estudo embasou a metodologia de reações deste projeto.

2.5 INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA

Neste projeto a ênfase da análise é a caracterização das medidas de absorvância e não a caracterização das energias de transição em si, portanto a análise espectroscópica aqui chama-se, particularmente, de espectrofotometria.

Para L.Pavia et.al (2010, p.365),

Quando uma radiação contínua atravessa um material transparente, uma parte da radiação pode ser absorvida. Se isso ocorrer, a radiação residual, ao atravessar um prisma, produzirá um espectro com intervalos transparentes, denominado *espectro de absorção*. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de energia mais baixa (inicial ou *estado fundamental*) para um estado de energia maior (*estado excitado*).

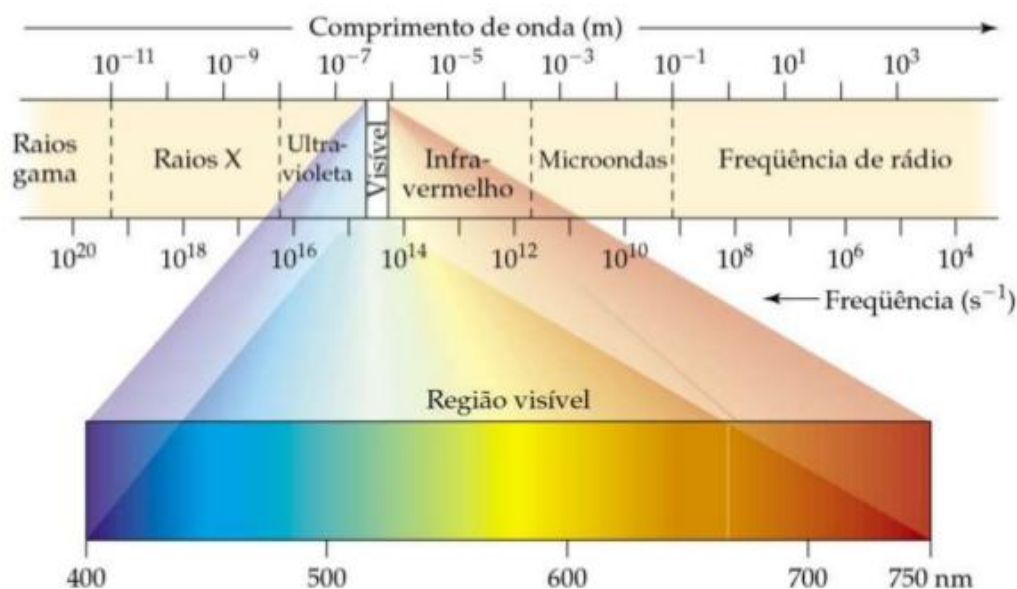
2.5.1 Espectroscopia no Ultravioleta (UV-Vis)

No que diz respeito à espectroscopia ultravioleta e visível, a radiação eletromagnética absorvida ocorre entre os "níveis de energia *eletrônicos*", ao passo que o elétron se desloca de um orbital ocupado para um orbital vazio devido à absorção molecular de energia pelo complexo. Sendo, geralmente, a passagem do elétron do orbital de maior energia (HOMO) para o de menor energia (LUMO) (L.PAVIA et al., 2010, p.365).

A absorção no *ultravioleta* (UV) para as moléculas dos compostos de coordenação possui diversos estados de excitação vibracional e rotacional. Diferente do que os níveis de energia *eletrônicos* citados anteriormente, os níveis de energia *ultravioleta* encontram-se pouco espaçados entre si, formando linhas de transição eletrônica extremamente rentes. Logo, para a leitura do espectro de absorção da banda UV o espectrofotômetro precisa delinear um invólucro que abrange todas as linhas de cada transição eletrônica, caracterizando um padrão energético (SKOOG, 2006, p.704 - 737).

Os comprimentos de onda, nas regiões de espectro eletromagnético *ultravioleta* (UV) e *visível* (VIS) - UV-VIS deste projeto estarão na faixa de 190 nm a 800 nm e serão obtidos num espectrofotômetro acoplado ao computador para gravação dos espectros. A faixa espectral para o ultravioleta e para a região do visível deverá estar entre a citada na tabela 1. É possível observar ainda essa faixa espectral apresentada na figura 5.

Figura 5- Regiões de espectro eletromagnético



Fonte: Szczerepa (2015)

Tabela 1 - Regiões do espectro de UV, Visível.

| Região de Onda | Faixa de Comprimento |
|----------------|----------------------|
| UV | 180–380 nm |
| Visível | 380–780 nm |

Fonte: SKOOG, p.673, 2006.

A absorção será tão maior quanto mais moléculas do complexo tiverem capacidade de absorver luz na faixa de comprimento de onda analisada pelo instrumento espectrofotômetro. A partir deste preceito é possível estabelecer-se a *Lei de Beer-Lambert* (L.PAVIA et al., 2010, p.367).

2.5.2 Determinação da Absortividade Molar (ϵ)

Segundo Skoog (2006) a Lei de Absorção ou *Lei de Lambert-Beer*, conhecida também abreviadamente como *Lei de Beer*, estabelece quantitativamente que conforme "a luz de um meio atravessa um meio

contendo um analito que absorve, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado".

Sendo que quão maior for o comprimento do caminho óptico (por onde a luz atravessa), haverá mais centros absorventes, decrescendo ainda mais a energia por área do feixe de radiação eletromagnética. Analisando ainda, que quanto maior a concentração molar das moléculas absorventes do composto de coordenação, dependendo do caminho ótico utilizado pelo instrumento de leitura (espectrofotômetro), maior é a atenuação da intensidade de energia absorvida (SKOOG, 2006, p.678).

Concluindo assim, na prática pode-se observar pela equação empírica da *Lei de Beer* que a absorbância é diretamente relacionada com o caminho óptico do feixe incidente, com a concentração molar, e com a absortividade molar (ou coeficiente de absorção molar).

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Onde:

A = quantidade de luz absorvida;

ε = absortividade molar característica de cada espécie e tem unidade em $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$;

b = caminho óptico (cm);

c = concentração molar ($mol \cdot L^{-1}$).

Observando-se que a absorbância está relacionada linearmente com o caminho óptico a uma concentração fixa. Entretanto, quando b é constante são encontrados desvios de proporcionalidade com a concentração.

2.5.3 Possíveis Aplicações dos Complexos Propostos

Compostos de metais de transição d possuem grande potencial de uso para determinadas reações catalíticas. Os ligantes de complexos organometálicos em contato com uma superfície catalítica reúnem algumas das principais vantagens atribuídas aos catalisadores homogêneos e heterogêneos,

tal como a propriedade de alta seletividade e maior facilidade na separação do catalisador (WOLKE I.; BUFFON, 2002).

O que é muito vantajoso visto que se evita o uso de catalisadores homogêneos por serem de difícil separação. Além da aplicação catalítica, não é de hoje que os complexos de cobre com ligantes nitrogenados são citados por suas propriedades antitumorais, antibióticas e antioxidantes. Tendo assim, aplicação na indústria farmacêutica (DHOLARIYA et al., 2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Vidrarias e utensílios laboratoriais

Os itens mais recorrentes durante as práticas experimentais foram:

- Béqueres e balões volumétricos;
- Condensador;
- Cubeta de quartzo (10 mm);
- Barra magnética;
- Eppendorfs.

3.1.2 Equipamentos e Instrumentação em geral

- Balança analítica;
- Agitador magnético com aquecimento;
- Espectrofotômetro FEMTO 800 X da Empresa *Femto Ind. e Com. de Instrumentos*.

3.1.3 Reagentes e Solventes

- Ligantes fenantrolina (phen) e bipyridina (bpy);
- Ligante Trifenilfosfina $P(Ph_3)_3$;
- Reagente cloreto de cobre di-hidratado ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$);
- Hexafluorofosfato de potássio (KPF_6);
- Etanol;
- Metanol;
- Dimetilsulfóxido;
- Água Destilada.

3.2 MÉTODOS

A metodologia utilizada neste projeto será dividida nas duas etapas a seguir:

3.2.1) Síntese dos complexos de cobre Cu(II);

3.2.2) Caracterização dos complexos de cobre por meio da técnica espectroscópica na região do *ultravioleta* visível (UV-Vis);

3.2.3) Investigação das áreas de aplicação.

3.2.1 Síntese dos complexos de Cu(II)

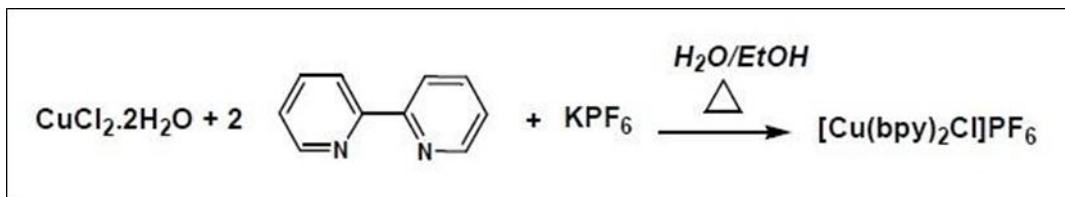
A síntese dos complexos de cobre ocorreu por meio de reações de substituição de ligantes, conforme apresentado no item 2.4.2 deste trabalho, sendo assim semelhante aos métodos descritos na literatura (MURPHY et al., 1997).

Primeiramente sintetizou-se os complexos precursores $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$. Por seguinte, a partir desses precursores sintetizou-se os complexos $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.

3.2.1.1 Síntese do complexo 1: $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$

Para a síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ adicionou-se 0,586 mmol (100 mg) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 1,17 mmol (183,16 mg) 2,2'-bipiridina (proporção de 1:2) em 10 mL de EtOH/ H_2O (solvente etanol e água) em aquecimento. A solução foi mantida em refluxo durante 30 minutos; em seguida, acrescentou-se 0,586 mmol (107,82 mg) do contra-íon KPF_6 (proporção de 1:1), como ilustrado na *figura 6*, refluxando por aproximadamente 1 hora. A solução foi então resfriada até a temperatura ambiente e por fim o precipitado foi filtrado e lavado com etanol. O filtrado foi reservado à temperatura ambiente durante uma semana para que o excesso de umidade fosse retirado para posteriormente calcular-se o rendimento total da síntese.

Figura 6 - Reação de síntese para formação do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.

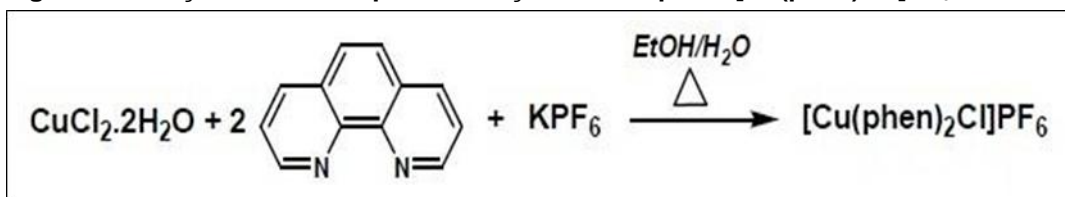


Fonte: as autoras (2016)

3.2.1.2 Síntese do complexo 2: $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$

Para a síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ adicionou-se 0,586 mmol (100 mg) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 1,17 mmol (183,16 mg) de 1,10-fenantrolina (proporção de 1:2) em cerca de 10 mL de EtOH/ H_2O em aquecimento. A solução foi mantida em refluxo durante 30 minutos. Em seguida, foi acrescentado 0,586 mmol (107,82 mg) do contra-íon KPF_6 (proporção de 1:1) como ilustrado na *figura 7* e manteve-se o refluxo durante 1 hora. A solução foi então resfriada até a temperatura ambiente e por fim o precipitado foi filtrado e lavado com etanol. O filtrado foi reservado à temperatura ambiente durante uma semana para que o excesso de umidade fosse retirado para posteriormente calcular-se o rendimento total da síntese.

Figura 7 - Reação de síntese para formação do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.



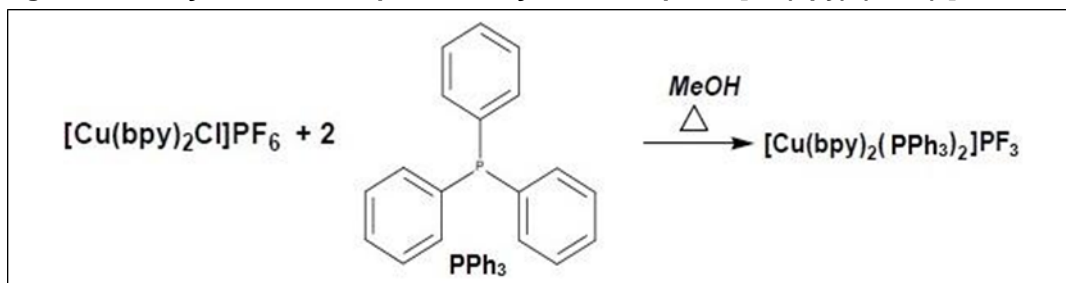
Fonte: as autoras (2016)

3.2.1.3 Síntese do complexo 3: $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$

Para a síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ adicionou-se 0,179 mmol (100 mg) de $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ à 0,358 mmol (94 mg) de trifetilfosfina (proporção de 1:2) em aproximadamente 10 mL de MeOH (solvente metanol) em aquecimento, como mostra a *figura 8*. A solução foi mantida em refluxo durante 1 hora, para posteriormente ser resfriada até a temperatura ambiente e

por fim o precipitado foi filtrado e lavado com metanol. O filtrado foi reservado à temperatura ambiente durante uma semana para que o excesso de umidade fosse retirado para posteriormente calcular-se o rendimento total da síntese.

Figura 8 - Reação de síntese para formação do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.

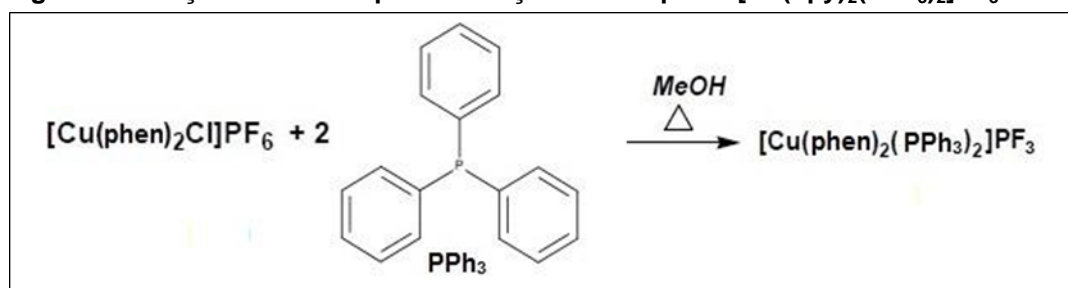


Fonte: as autoras (2016)

3.2.1.4 Síntese do complexo 4: $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$

Para a síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ adicionou-se 0,165 mmol (100 mg) de $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ à 0,331 mmol (86,76 mg) de trifenilfosfina (proporção de 1:2) em aproximadamente 10 mL de MeOH (solvente metanol) em aquecimento, como mostra a *figura 9*. A solução foi mantida em refluxo durante 1 hora. Resfriou-se a solução até a temperatura ambiente e por fim o precipitado foi filtrado e lavado com metanol. O filtrado foi reservado à temperatura ambiente durante uma semana para que o excesso de umidade fosse retirado para posteriormente calcular-se o rendimento total da síntese.

Figura 9 - Reação de síntese para formação do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.

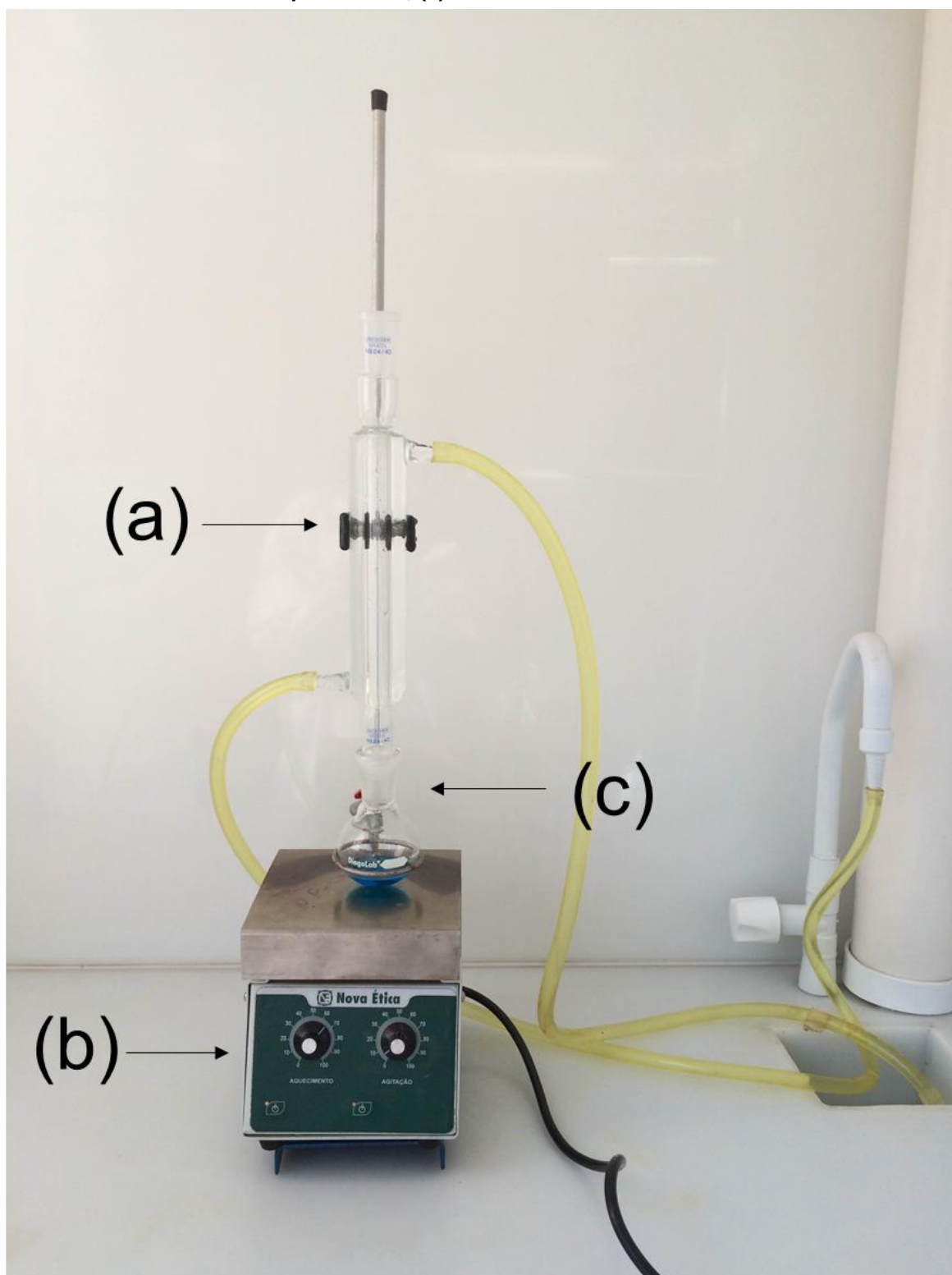


Fonte: as autoras (2016)

As reações foram realizadas sob refluxo constante, assim como agitação e aquecimento, fazendo uso do agitador e aquecedor magnético, os

quais deram suporte ao balão volumétrico aonde acontecia a reação, interligado a um condensador conectado a um fluxo de água contínuo responsável pelo refluxo da reação. O sistema onde ocorreu as sínteses está representado na *figura 10*.

Figura 10 - Aparato onde ocorreram as sínteses. (a) – Condensador; (b) chapa de aquecimento; (c) – balão volumétrico.



Fonte: as autoras (2016)

A temperatura do aquecedor permaneceu entre 50°C e 60°C para atingir a complexação e para garantir que não houvesse risco de ocorrer evaporação do solvente a reação aconteceu em refluxo constante.

3.2.2 Caracterização espectroscópica dos complexos de cobre (Cu)

O método de análise baseou-se na medida da quantidade de radiação absorvida pelas moléculas dos complexos e os espectros de absorção eletrônica foram obtidos na região do UV-Vis utilizando o espectrofotômetro FEMTO 800 X da Empresa *Femto Ind. e Com. de Instrumentos*.

Para a análise espectrofotométrica e determinação do comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$), primeiramente realizou-se os testes de solubilidade dos compostos e determinou-se qual solvente seria o mais adequado para cada complexo. Foi descoberto que o dimetilsulfóxido era o mais indicado.

Todas as análises foram realizadas com o comprimento de onda inicial de 200 nm e comprimento de onda final de 800 nm, o incremento da varredura foi sempre em 5 nm e o tratamento matemático foi do tipo direto.

Para a determinação do comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) dos complexos utilizou-se as seguintes concentrações: $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ - 0,0228 mol/L; $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ - 0,0187 mol/L; $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ - 0,0195 mol/L; e $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ - 0,0215 mol/L. A partir das diluições com o solvente dimetilsulfóxido obteve-se as concentrações para a construção da curva e obtenção dos valores do comprimento de onda máximo e das absorvidades molares dos complexos.

A *tabela 2* indica as concentrações molares obtidas após a realização das diluições

Tabela 2 - Concentrações molares dos complexos após as diluições.

| Complexos | Concentrações (mol/L) | | | | | |
|--|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | 4 ^a | 5 ^a | 6 ^a |
| | Varredura | Varredura | Varredura | Varredura | Varredura | Varredura |
| $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | 0,0228 | 0,0206 | 0,0164 | 0,0115 | 0,0069 | 0,0034 |
| $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | 0,0187 | 0,0168 | 0,0134 | 0,0094 | 0,0056 | 0,0028 |
| $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | 0,0195 | 0,0175 | 0,0140 | 0,0098 | 0,0059 | 0,0029 |

| | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | 0,0215 | 0,0193 | 0,0154 | 0,0108 | 0,0065 | 0,0032 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|

Fonte: as autoras (2016)

3.2.3 Investigação das áreas de aplicação

Por fim, como especificado nos objetivos específicos, realizou-se a investigação das possíveis áreas de aplicação dos complexos sintetizados.

Essa pesquisa deu-se por meio de análises de trabalhos já publicados que comprovaram a influência dos ligantes nas características em superfícies de catalisadores e sobre o comportamento de complexos organometálicos na produção de substâncias antitumorais, antibióticas e antioxidantes.

Posteriormente, possíveis testes podem ser realizados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RENDIMENTO DAS SÍNTESES

Posteriormente à realização das sínteses dos quatro complexos de cobre, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ e $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$, foi realizado o cálculo de rendimento para cada composto.

Para o cálculo do rendimento, primeiramente determinou-se o rendimento teórico da reação a partir das reações químicas balanceadas. Posteriormente, pesou-se a massa produzida do complexo e determinou-se o rendimento percentual, dividindo a massa produzida pela massa teórica e multiplicando por cem, como está demonstrado na fórmula a seguir:

$$\text{rendimento} = \frac{\text{massa real}}{\text{massa teórica}} \times 100\%$$

Pode-se observar o rendimento de cada complexo apresentados na *tabela 3*.

Tabela 3 - Tabela de rendimento das sínteses dos complexos.

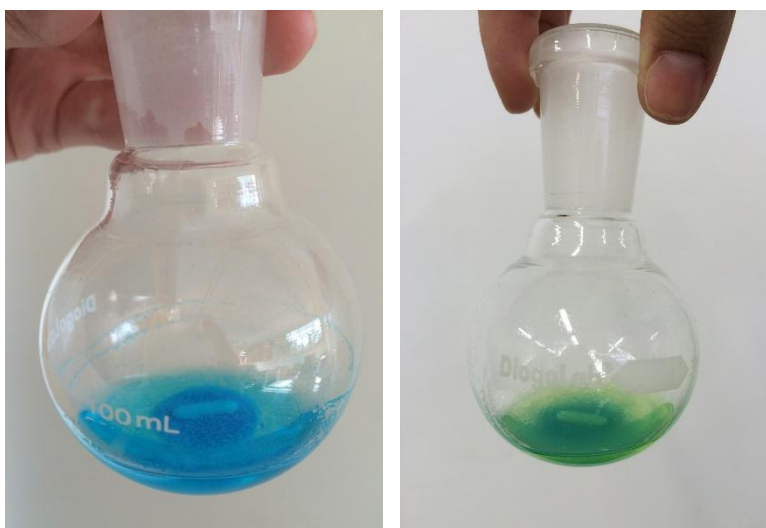
| Complexo | Rendimento |
|---|-------------------|
| $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | 69,75% |
| $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | 86,47% |
| $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | 65,30% |
| $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | 48,13% |

Fonte: as autoras (2016)

Foi possível notar que os complexos formados apresentaram diferentes colorações em relação a presença dos ligantes bipyridina e fenantrolina. Aspecto explicado pelo fato que complexos distintos apresentam diferentes bandas de absorção, o que lhes confere respectivas colorações.

Observou-se que a diferença de coloração dos complexos deve-se a presença de diferentes ligantes nitrogenados, sendo que os complexos com o ligante 2,2'-bipiridina (*bpy*) apresentam uma coloração mais azulada, enquanto complexos com o ligante 1,10-fenantrolina (*phen*) possuem coloração mais esverdeada, como pode ser observado na *figura 11*.

Figura 11 - Coloração do Complexo com o ligante 2,2'-bipiridina (à esquerda) e complexo ligante 1,10 fenantrolina (à direita).



Fonte: as autoras (2016)

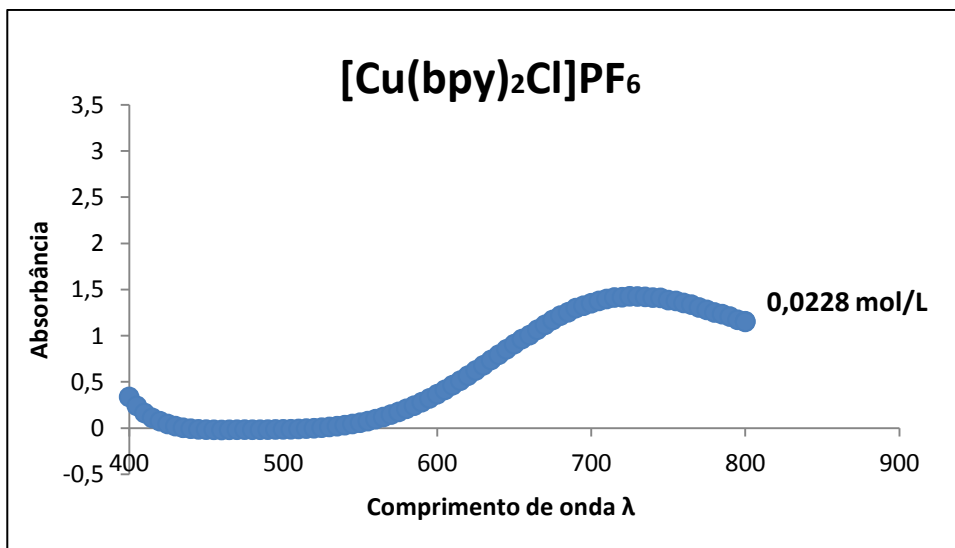
4.2 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA MÁXIMO ($\lambda_{MÁX}$)

A fim de registrar o progresso das reações de síntese operou-se varreduras de análise espectroscópica. O espectrofotômetro varre os comprimentos de onda do feixe incidente variando o ângulo da rede de difração, obtendo assim as decorrentes variações no comportamento espectral de cada complexo.

Os dados das absorvâncias para os complexos sintetizados, nos comprimentos de onda de 200 nm à 800 nm, estão anexados no final deste trabalho. A partir destes dados foi possível construir os *gráficos 1, 2, 3 e 4* que apresentam a relação “absorvância *versus* comprimento de onda” para cada um dos complexos sintetizados.

A partir da análise do *gráfico 1* percebe-se que para o complexo precursor $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$, com concentração molar de $0,0228 \text{ mol/L}$, na região aonde a absorbância é máxima, o comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) equivale à 725 nm .

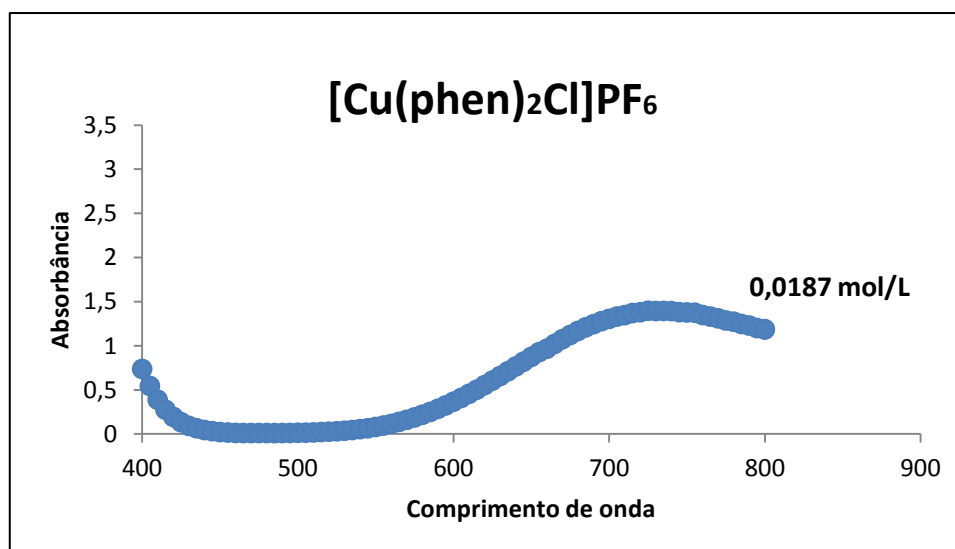
Gráfico 1- Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.



Fonte: as autoras (2016)

Enquanto que para o complexo precursor $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$, com concentração molar de $0,0187 \text{ mol/L}$, o *gráfico 2* mostra que na região aonde a absorbância é máxima, o comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) equivale à 730 nm .

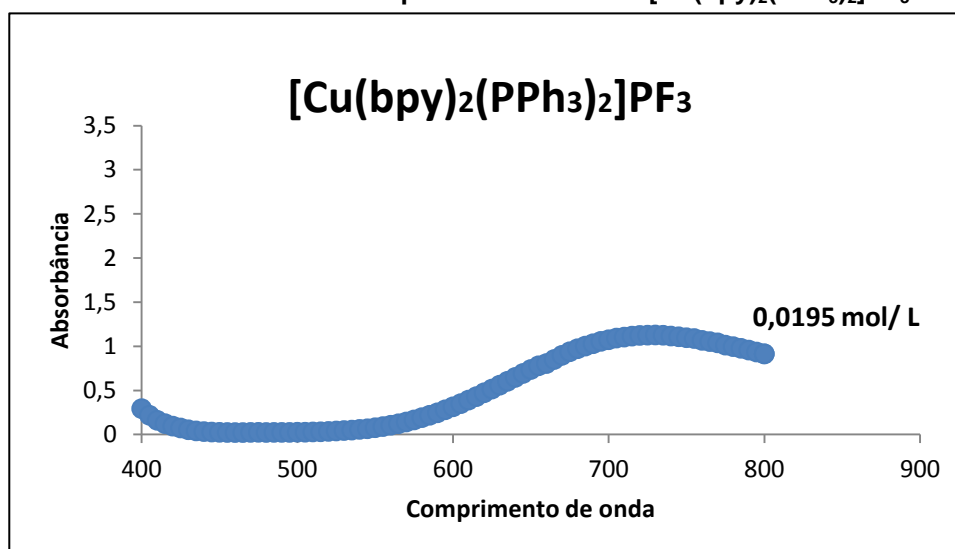
Gráfico 2- Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.



Fonte: as autoras (2016)

A partir da análise do gráfico 3 percebe-se que para o complexo inédito $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$, com concentração molar de 0,0195 mol/L, na região aonde a absorbância é máxima, o comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) equivale à 720 nm.

Gráfico 3 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.

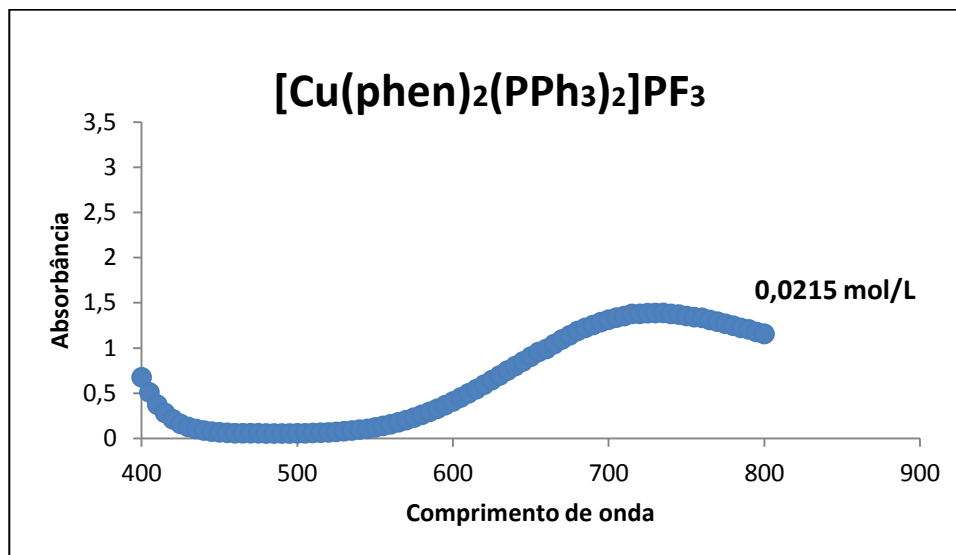


Fonte: as autoras (2016)

Enquanto que para o complexo inédito $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$, com concentração molar de 0,0215 mol/L, o gráfico 4 mostra que na região aonde a

absorbância é máxima, o comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) equivale à 725 nm.

Gráfico 4 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.



Fonte: as autoras (2016)

Os métodos de espectroscopia de absorção baseiam-se na absorção de radiação eletromagnética em uma determinada frequência, o que é correlacionado com a energia vibracional ou eletrônica de transição entre os níveis de energia de uma molécula. Visto isso, a intensidade de absorção está diretamente relacionada com a possibilidade de ocorrer a transição, e tal possibilidade depende da simetria da molécula.

Ao realizar-se as sínteses dos quatro complexos com substituição do grupo ligante as simetrias moleculares são alteradas, influenciando na transição entre os níveis de energia e conseqüentemente na intensidade de absorção. Em função disso sabe-se que a energia e intensidade de uma transição dão informações sobre a estrutura eletrônica de um complexo.

Após analisar-se cada varredura foi possível observar a partir de qual ponto a absorbância teve poucas variações e após essa estabilização determinou-se o comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) de cada complexo. A *tabela 4* apresenta o valor do comprimento de onda máximo para cada complexo sintetizado.

Tabela 4 - Comprimento de onda máximo para os complexos.

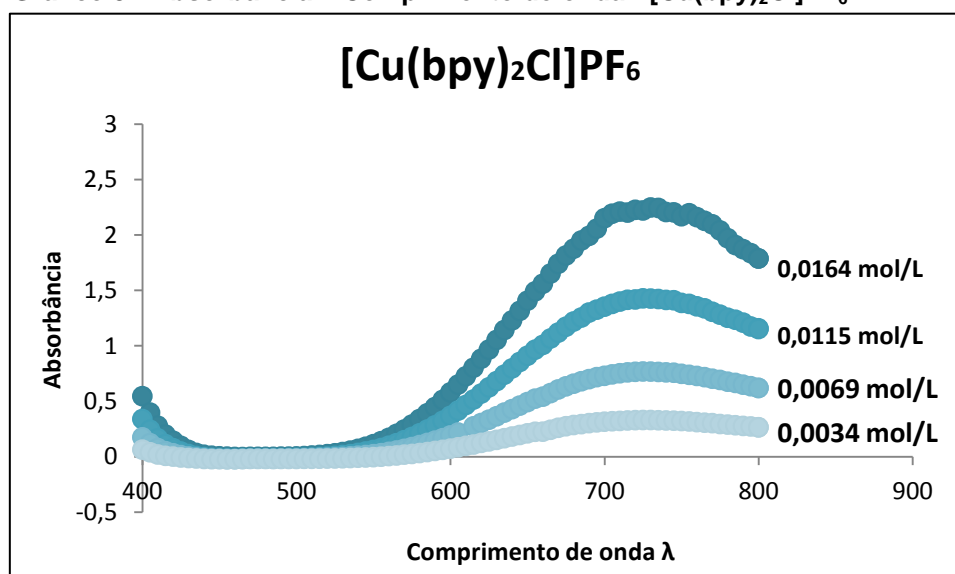
| Complexos | λ máximo |
|--|------------------|
| [Cu(bpy) ₂ Cl]PF ₆ | 725 nm |
| [Cu(phen) ₂ Cl]PF ₆ | 730 nm |
| [Cu(bpy) ₂ (PPh ₃) ₂]PF ₃ | 720 nm |
| [Cu(phen) ₂ (PPh ₃) ₂]PF ₃ | 725 nm |

Fonte: as autoras (2016)

4.3 ESTUDO DA ABSORTIVIDADE MOLAR

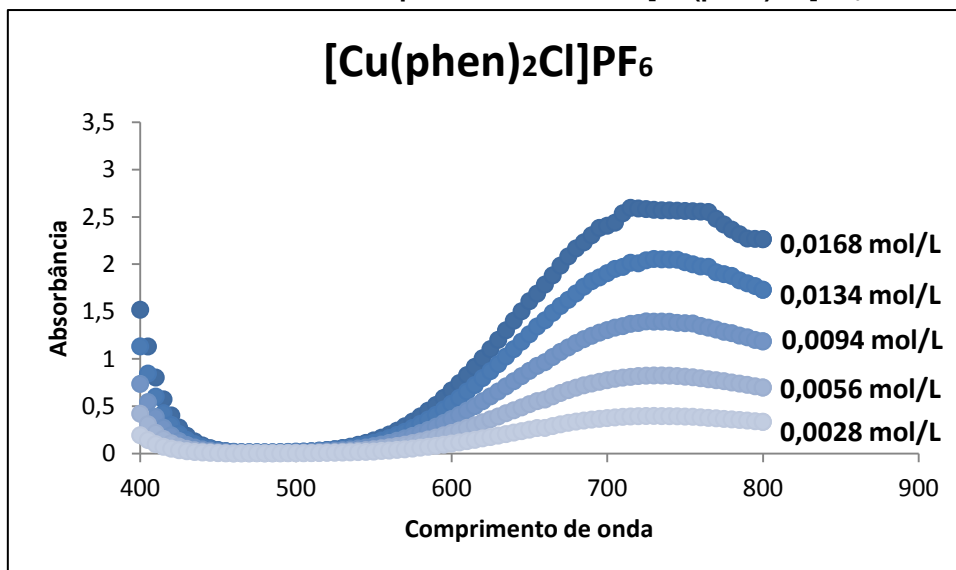
A absorptividade molar (ϵ) é uma constante que independe da concentração e é uma característica da substância absorvente, logo diferentes complexos irão absorver diferentes quantidades de luz por mol em um determinado comprimento de onda. Neste sentido, a absorptividade molar torna-se um parâmetro adequado para comprovarmos que houve a formação de novos complexos cúpricos a partir da via de síntese proposta.

Escolhido o parâmetro de análise (ϵ) e a partir dos dados obtidos das varreduras realizadas, anexados ao final deste trabalho, foi possível construir os *gráficos 5, 6, 7 e 8*, os quais mostram a quantidade de luz que é absorvida por cada complexo em diferentes concentrações dos mesmos.

Gráfico 5 - Absorbância x Comprimento de onda - [Cu(bpy)₂Cl]PF₆.

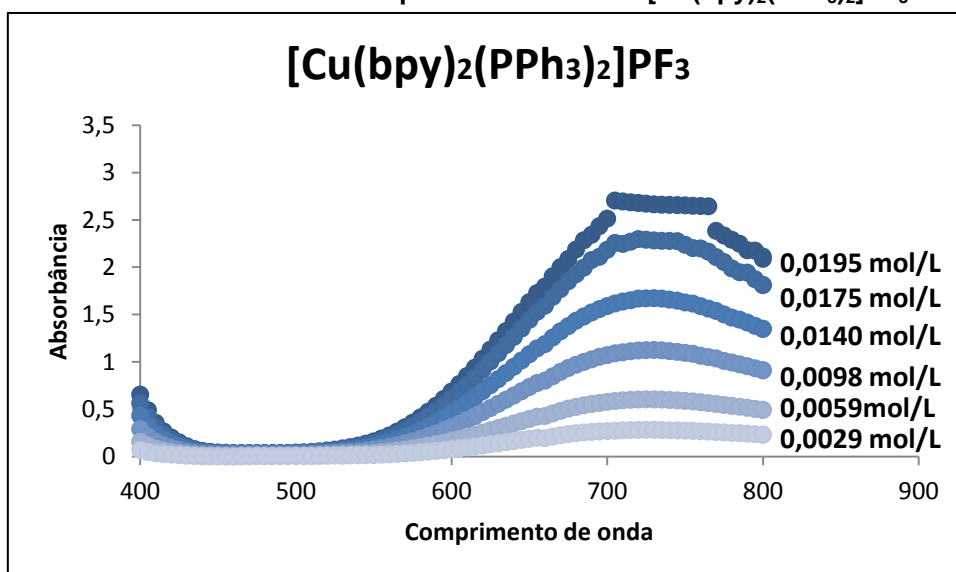
Fonte: as autoras (2016)

Gráfico 6 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.

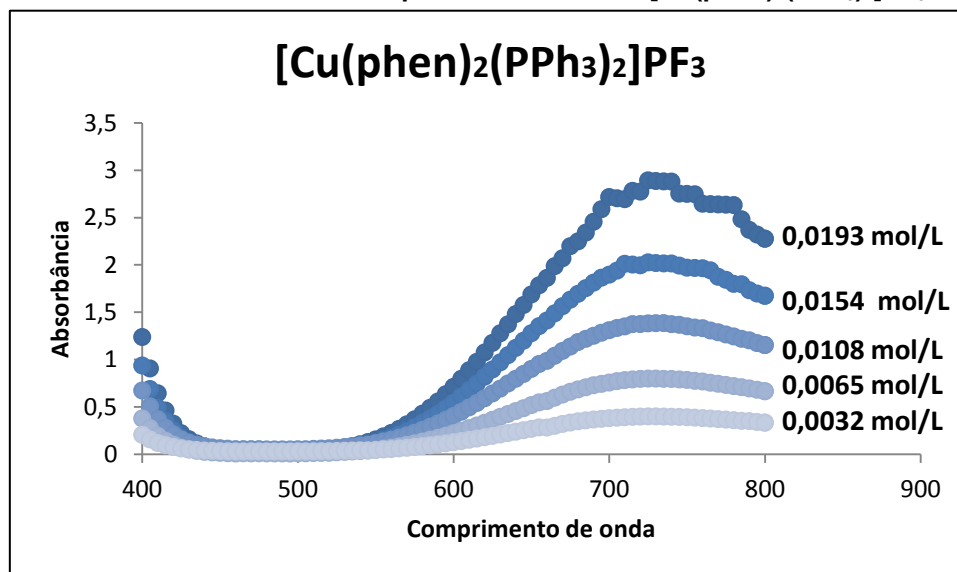


Fonte: as autoras (2016)

Gráfico 7 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.



Fonte: as autoras (2016)

Gráfico 8 - Absorbância x Comprimento de onda - $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.

Fonte: as autoras (2016)

A partir da análise dos gráficos foi possível extrair informações suficientes para a determinação da absorvidade molar (ϵ) para os complexos. Com os valores da absorbância na região do comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) para diferentes concentrações dos complexos, construiu-se a curva analítica.

O *quadro 1* relaciona a absorbância máxima encontrada para cada complexo em diferentes concentrações molares destes. Em alguns casos, para que houvesse uma melhor convergência dos resultados, foi necessário a realização de um tratamento dos dados experimentais retirando-se o primeiro ponto da série (gráficos 6 e 8) ou os dois primeiros (gráfico 5), os quais estão destacados em *itálico* no *quadro 1*.

Quadro 1 - Relação entre Absortividade e Concentração para os complexos sintetizados.

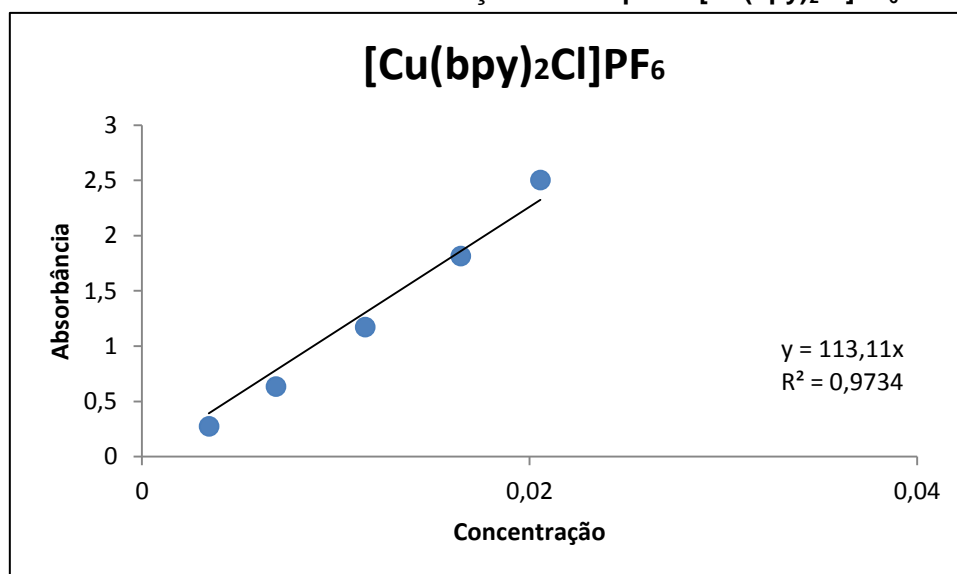
| Varredura | $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | | $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ | | $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | | $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$ | |
|-----------|---|-------------|--|-------------|--|-------------|--|-------------|
| | Conc. (mol/L) | Absorbância | Conc. (mol/L) | Absorbância | Conc. (mol/L) | Absorbância | Conc. (mol/L) | Absorbância |
| 1 | <i>0,02284</i> | 3,489 | <i>0,01867</i> | 3,373 | 0,018422 | 2,705 | <i>0,0214786</i> | 3,33 |
| 2 | <i>0,020556</i> | 2,503 | 0,016803 | 2,597 | 0,01658 | 2,257 | 0,0193308 | 2,483 |
| 3 | 0,0164448 | 1,815 | 0,01344 | 2,017 | 0,013264 | 1,618 | 0,01545 | 1,449 |
| 4 | 0,01151136 | 1,172 | 0,009409 | 1,372 | 0,0092848 | 1,092 | 0,01081 | 1,221 |
| 5 | 0,006906816 | 0,634 | 0,005645 | 0,812 | 0,00557088 | 0,588 | 0,006487 | 0,71 |
| 6 | 0,003453408 | 0,274 | 0,002823 | 0,394 | 0,002785 | 0,275 | 0,003244 | 0,355 |

Fonte: as autoras (2016)

A partir dos dados contidos no *quadro 1* construiu-se os gráficos de “Absorbância vs. Concentração molar” obtendo-se a curva analítica para cada complexo sintetizado, como pode ser observado nos *gráficos 9, 10, 11 e 12*.

De acordo com a lei de Lambert-Beer, o valor da absorvidade molar corresponde ao valor do coeficiente angular da reta formada nos gráficos “Absorbância vs. Concentração”, para cada complexo metálico sintetizado.

Gráfico 9 - Absorbância x Concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.



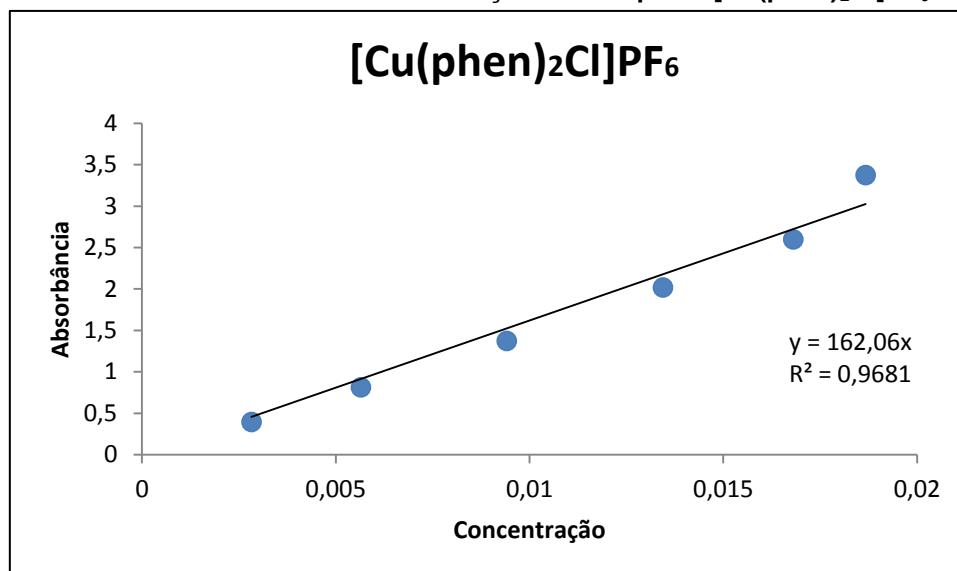
Fonte: as autoras (2016)

- Equação da reta encontrada: $y = 113,11x$, com $R^2 = 0,9734$

Para o complexo precursor $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$, a partir do *gráfico 9* temos que o coeficiente angular da reta e, conseqüentemente, a sua absorvidade molar (ϵ) corresponde à 113,11 L/mol·cm.

Observando ainda a equação da reta encontrada y representa as absorbâncias para cada concentração molar do complexo em questão e x representa essas concentrações molares, como mostrado no *quadro 1*. Comprovando que para um mesmo complexo sua absorvidade molar permanece a mesma, independente de sua concentração e absorbância, o que **caracteriza** o complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.

Por fim, R^2 indica como os dados se ajustaram no gráfico, neste caso houve um ajuste de 97,34%.

Gráfico 10 - Absorbância x Concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.

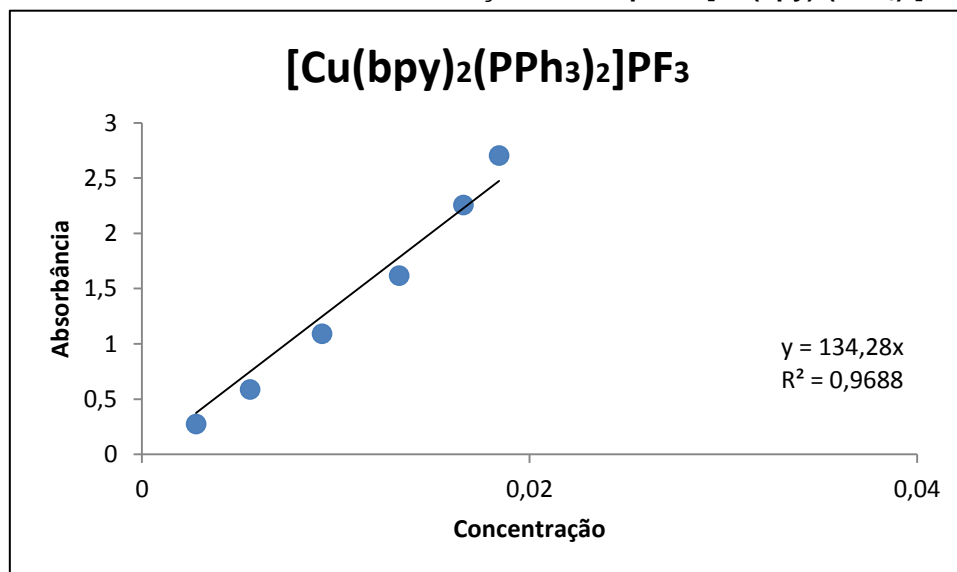
Fonte: as autoras (2016)

- Equação da reta encontrada: $y = 162,06x$, com $R^2 = 0,9681$

Para o complexo precursor $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$, a partir do *gráfico 10* temos que o coeficiente angular da reta e, conseqüentemente, a sua absorvidade molar corresponde à 162,06 L/mol·cm.

Observando ainda a equação da reta encontrada y representa as absorvâncias para cada concentração molar do complexo em questão e x representa essas concentrações molares, como mostrado no *quadro 1*. Comprovando que para um mesmo complexo sua absorvidade molar permanece a mesma, independente de sua concentração e absorvância, o que **caracteriza** o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.

Por fim, R^2 indica como os dados se ajustaram no gráfico, neste caso houve um ajuste de 96,81%.

Gráfico 11 - Absorbância x Concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.

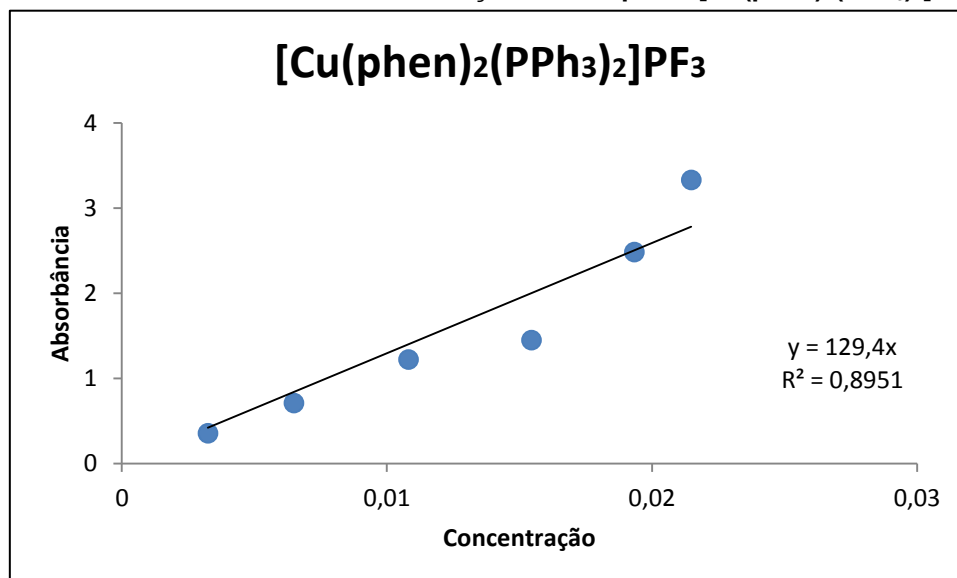
Fonte: as autoras (2016)

- Equação da reta encontrada: $y = 134,28x$, com $R^2 = 0,9688$

Para o complexo inédito $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$, a partir do *gráfico 11* temos que o coeficiente angular da reta e, conseqüentemente, a sua absorvidade molar corresponde à 134,28 L/mol·cm.

Observando ainda a equação da reta encontrada y representa as absorbâncias para cada concentração molar do complexo em questão e x representa essas concentrações molares, como mostrado no *quadro 1*. Comprovando que para um mesmo complexo sua absorvidade molar permanece a mesma, independente de sua concentração e absorbância, o que **caracteriza** o complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.

Por fim, R^2 indica como os dados se ajustaram no gráfico, neste caso houve um ajuste de 96,88%.

Gráfico 12 - Absorbância x Concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.

Fonte: as autoras (2016)

- Equação da reta encontrada: $y = 129,4x$, com $R^2 = 0,8951$

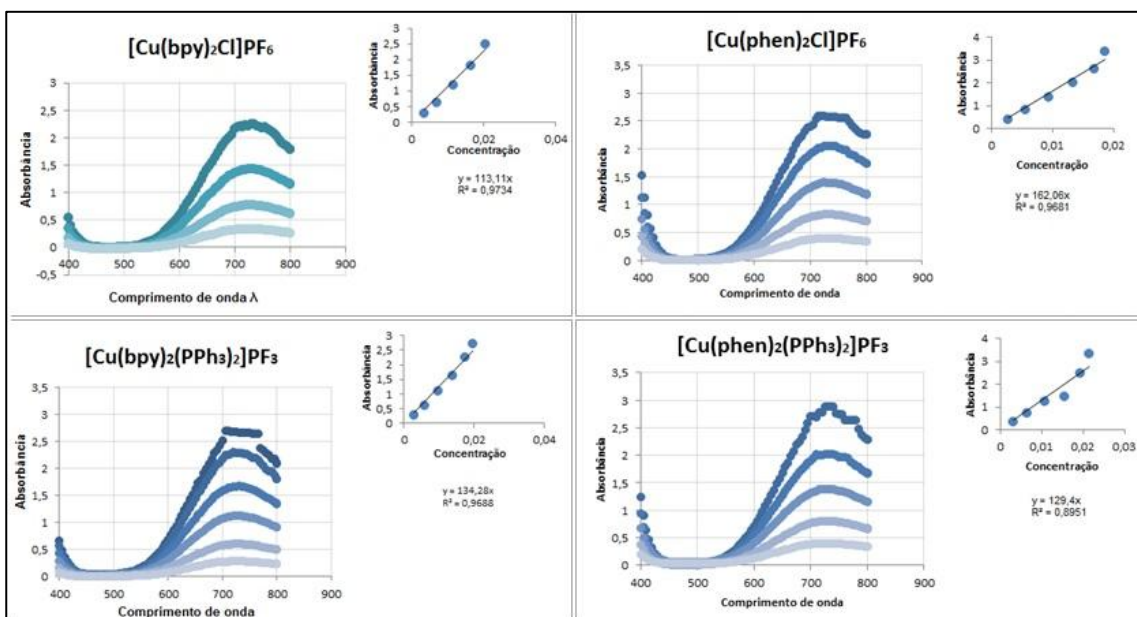
Para o complexo inédito $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$, a partir do *gráfico 12* temos que o coeficiente angular da reta e, conseqüentemente, a sua absorvidade molar corresponde à 129,4 L/mol·cm.

Observando ainda a equação da reta encontrada y representa as absorvâncias para cada concentração molar do complexo em questão e x representa essas concentrações molares, como mostrado no *quadro 1*. Comprovando que para um mesmo complexo sua absorvidade molar permanece a mesma, independente de sua concentração e absorvância, o que **caracteriza** o complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.

Por fim, R^2 indica como os dados se ajustaram no gráfico, neste caso houve um ajuste de 89,51%.

A figura 12 apresenta um comparativo entre os gráficos obtidos para cada complexo sintetizado.

Figura 12 - Comparativo dos gráficos de Absorção x $\lambda_{\text{máx}}$ dos complexos sintetizados.



Fonte: as autoras (2016)

Como foi apresentado anteriormente, a partir da análise dos gráficos obteve-se o valor da absorvidade molar que corresponde ao valor do coeficiente angular da reta formada no gráfico “Absorbância vs. Concentração”, para cada complexo metálico sintetizado, os resultados de absorvidade para cada complexo estão apresentados na *tabela 14*.

Tabela 5- Coeficientes de Absorção Molar obtidos pelos gráficos.

| Complexos | Absorvidade molar (ϵ) (L/mol.cm) |
|--|---|
| [Cu(bpy) ₂ Cl]PF ₆ | 113,11 |
| [Cu(phen) ₂ Cl]PF ₆ | 162,06 |
| [Cu(bpy) ₂ (PPh ₃) ₂]PF ₃ | 134,28 |
| [Cu(phen) ₂ (PPh ₃) ₂]PF ₃ | 129,40 |

Fonte: as autoras, 2016.

Pelas diferenças entre os valores de ϵ pode-se concluir que tratam-se de diferentes complexos de cobre, logo, através desse resultado comprovamos que a via de síntese escolhida é eficaz, pois produziu novos complexos organometálicos.

Pela teoria da absorvidade molar sabe-se que quando ocorre a substituição de um ligante por outro, a estrutura molecular do complexo é alterada e conseqüentemente sua região de absorção, o que alterará suas propriedades espectrais.

5. CONCLUSÃO

Íons de complexos de Cu (II) têm configuração eletrônica d^9 que fornece um orbital vazio. Para a maioria dos íons metálicos quando o elétron ocupa esse orbital vazio caracteriza-se uma banda de absorção específica. Entretanto, complexos de Cu (II) apresentam estrutura octaédrica distorcida o que provoca o aparecimento de novas bandas de absorção não específicas.

Tais bandas se sobrepõem gerando uma banda assimétrica capaz de variar em função de seus ligantes. Visto isso, comprova-se pelas análises desse projeto que ao substituir-se o campo ligante de um íon complexo de cobre altera-se sua banda de absorção e conseqüentemente sua absorvidade molar, o que atua diretamente em suas propriedades químicas.

Devido às suas propriedades químicas os novos complexos desenvolvidos apresentam diferentes modos de coordenação e a existência de espécies diferentes em equilíbrio pode ser uma vantagem para a possível utilização destes complexos em catalisadores, aplicados usualmente na área de Engenharia Química.

REFERÊNCIAS

BASF (Alemanha). **Triphenylphosphine (TPP)**: Products&Industries;. 2016. "We Create Chemistry". Disponível em: <<http://www.intermediates.basf.com/chemicals/triphenylphosphine/index>>. Acesso em: 27 maio 2016.

CRABTREE, R.H. **The organometallic chemistry of the transition metals**. 4^aed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

CRABTREE, R.H. **The organometallic chemistry of the transition metals**. 6^aed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.

DHOLARIYA et al, **Dicoumarol complexes of Cu(II) based on 1,10-phenanthroline: Synthesis, X-ray diffraction studies, thermal behavior and biological evaluation**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 108, 2013, p. 319–328.

DUPONT, Jairton. **Química organometálica: elementos do bloco d**. Porto Alegre: Bookman, 2005.

ESPINOZA, Sully; ARCE, Pablo; SAN-MARTIN, Enrique; et al. **The crystal structure of mono- and di-nuclear copper(I) complexes with substituted triphenylphosphine ligands**. Polyhedron 85, 2015, p. 405-411.

I.WOLKE, Silvana; BUFFON, Regina. **Química Organometálica de Superfície Aplicada à Preparação de Catalisadores Heterogêneos Bem Definidos**. Química Nova, Campinas - Sp, v. 25, n. 6, p.985-994, 11 mar. 2002. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

L.PAVIA, Donald et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. Washington: Cengage Learning, 2010. 700 p.

LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5ªed. São Paulo: Blecher, 1999.

LEE, Wing-Sze; YEUNG, Chi-Tung; SHAM, Kiu-Chor; WONG, Wing-Tak; KWONG, Hoi-Lun. **Chiral copper–bipyridine complexes: Synthesis, characterization and mechanistic studies on asymmetric cyclopropanation**. *Polyhedron*. 30, 2011, p. 178–186.

MARZANO, C.; PELLEI, M.; TISATO, F.; SANTINI, C. **Copper Complexes as Anticancer Agents**. *Anti-Cancer Agents in Med. Chem*, 2009, p.185-211.

MUKHERJEE, R., In **Comprehensive Coordination Chemistry**, Wilkinson, G.; Gillard, R.D.; McCleverty, J.A., Eds. Pergamon Press: Oxford (UK), 2003; Vol. 6: p.747-899.

MURPHY, Gillian; NAGLE, Pat; MURPHY, Brian; HATHAWAY, Brian. **Crystal structures, electronic properties and structural pathways of four [Cu(phen)₂Cl][Y] complexes (phen = 1,10-phenanthroline; Y = BF₄⁻ . 0.5H₂O , PF₆⁻, CF₃SO₃⁻. H₂O or BPh₄⁻)**. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, p. 2645-2652.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (Estados Unidos). Pubchem. **Compound Summary for CID 11776: TRIPHENYLPHOSPHINE**. 1992. U.S. National Library of Medicine. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/triphenylphosphine#section=Top>>. Acesso em: 27 maio 2016.

NETTO, Adelino Vieira de Godoy; FREM, Regina Célia Galvão; MAURO, Antonio Eduardo. **A química supramolecular de complexos pirazólicos**. *Química Nova*, [s.l.], v. 31, n. 5, p.1208-1217, 2008. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000500050>>. Acesso em: 28 maio 2016.

PINHEIRO, Marina. **Reações de Compostos de Coordenação**. Lisboa: Slideplayer, 2014. 26 slides, color. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/335365/>>. Acesso em: 10 jun. 2016.

ROCHA, Fillipe Vieira. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE ANTITUMORAL DE COMPLEXOS DE PALÁDIO(II) COM LIGANTES SULFURADOS E TRIFENILFOSFINA**. 2013. 146 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista Instituto de Química, Araraquara, 2013. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/108491/000747336.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

Russel, J. B. **Química Geral**, Vol. 2. 2ª edição, São Paulo; Makron Books, 1994.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, p. 704 - 737, 2006.

SMITH, A. P.; FRASER, C. L., In **Comprehensive Coordination Chemistry**, Wilkinson, G.; Gillard, R.D.; McCleverty, J.A., Eds. Pergamon Press: Oxford (UK), 2003; Vol. 1, p. 1-18.

SZCZEREPA, Profa. Márcia Maria dos Anjos. **Espectroscopia de absorção UV-Vis: Requisitos e Instrumentação**. 2015. Tecnologia de Alimentos. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/MrciaAnjos/uv-vis-49287786>>. Acesso em: 24 nov. 2016.

ANEXOS

ANEXO A - Resultados das varreduras do complexo precursor $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 1 ^a varredura | 2 ^a varredura | 3 ^a varredura | 4 ^a varredura | 5 ^a varredura | 6 ^a varredura |
| 200 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 205 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 210 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 215 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 220 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 225 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 230 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 235 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 240 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 245 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 250 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 255 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 260 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 265 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 270 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 275 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 280 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 285 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 290 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 295 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 300 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 305 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 310 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 315 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 320 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 325 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 330 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 335 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 340 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 345 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 350 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1,938 |
| 355 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1,555 |
| 360 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0,97 |
| 365 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0,74 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 370 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1,371 | 0,51 |
| 375 | 3 | 3 | 2,334 | 1,446 | 0,79 | 0,346 |
| 380 | 2,989 | 2,404 | 1,703 | 1,076 | 0,585 | 0,25 |
| 385 | 2,144 | 1,784 | 1,277 | 0,814 | 0,438 | 0,183 |
| 390 | 1,595 | 1,35 | 0,956 | 0,608 | 0,324 | 0,132 |
| 395 | 1,196 | 1,02 | 0,73 | 0,46 | 0,241 | 0,096 |
| 400 | 0,892 | 0,763 | 0,545 | 0,339 | 0,174 | 0,063 |
| 405 | 0,648 | 0,562 | 0,397 | 0,242 | 0,121 | 0,039 |
| 410 | 0,449 | 0,401 | 0,279 | 0,165 | 0,077 | 0,019 |
| 415 | 0,315 | 0,293 | 0,199 | 0,112 | 0,049 | 0,007 |
| 420 | 0,221 | 0,214 | 0,143 | 0,076 | 0,03 | 0 |
| 425 | 0,149 | 0,153 | 0,097 | 0,046 | 0,013 | -0,008 |
| 430 | 0,087 | 0,102 | 0,06 | 0,023 | 0,001 | -0,013 |
| 435 | 0,042 | 0,066 | 0,033 | 0,005 | -0,008 | -0,017 |
| 440 | 0,013 | 0,044 | 0,017 | -0,005 | -0,014 | -0,021 |
| 445 | -0,001 | 0,031 | 0,008 | -0,012 | -0,018 | -0,023 |
| 450 | -0,009 | 0,025 | 0,003 | -0,015 | -0,02 | -0,023 |
| 455 | -0,014 | 0,019 | 0 | -0,017 | -0,021 | -0,025 |
| 460 | -0,017 | 0,015 | -0,003 | -0,019 | -0,022 | -0,024 |
| 465 | -0,019 | 0,013 | -0,004 | -0,017 | -0,02 | -0,023 |
| 470 | -0,018 | 0,011 | -0,002 | -0,016 | -0,019 | -0,021 |
| 475 | -0,018 | 0,004 | -0,002 | -0,015 | -0,018 | -0,021 |
| 480 | -0,017 | 0,001 | -0,002 | -0,016 | -0,018 | -0,021 |
| 485 | -0,016 | -0,001 | -0,002 | -0,016 | -0,019 | -0,022 |
| 490 | -0,014 | 0,002 | 0 | -0,015 | -0,018 | -0,021 |
| 495 | -0,011 | 0,005 | 0 | -0,013 | -0,017 | -0,021 |
| 500 | -0,008 | 0,009 | 0,002 | -0,012 | -0,017 | -0,021 |
| 505 | -0,003 | 0,014 | 0,005 | -0,011 | -0,016 | -0,02 |
| 510 | 0,004 | 0,021 | 0,01 | -0,008 | -0,014 | -0,02 |
| 515 | 0,013 | 0,03 | 0,015 | -0,004 | -0,012 | -0,019 |
| 520 | 0,024 | 0,04 | 0,022 | 0 | -0,01 | -0,018 |
| 525 | 0,035 | 0,052 | 0,03 | 0,006 | -0,007 | -0,017 |
| 530 | 0,054 | 0,07 | 0,041 | 0,014 | -0,003 | -0,015 |
| 535 | 0,075 | 0,088 | 0,054 | 0,022 | 0,002 | -0,013 |
| 540 | 0,102 | 0,112 | 0,07 | 0,033 | 0,008 | -0,01 |
| 545 | 0,135 | 0,144 | 0,089 | 0,046 | 0,014 | -0,008 |
| 550 | 0,172 | 0,176 | 0,112 | 0,06 | 0,022 | -0,005 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 555 | 0,213 | 0,214 | 0,139 | 0,077 | 0,031 | -0,001 |
| 560 | 0,262 | 0,258 | 0,169 | 0,098 | 0,043 | 0,005 |
| 565 | 0,318 | 0,308 | 0,205 | 0,121 | 0,055 | 0,01 |
| 570 | 0,384 | 0,364 | 0,244 | 0,148 | 0,07 | 0,018 |
| 575 | 0,455 | 0,426 | 0,289 | 0,177 | 0,086 | 0,024 |
| 580 | 0,534 | 0,495 | 0,339 | 0,21 | 0,104 | 0,032 |
| 585 | 0,617 | 0,57 | 0,391 | 0,244 | 0,123 | 0,041 |
| 590 | 0,702 | 0,647 | 0,447 | 0,282 | 0,144 | 0,051 |
| 595 | 0,807 | 0,737 | 0,512 | 0,323 | 0,166 | 0,061 |
| 600 | 0,92 | 0,831 | 0,58 | 0,368 | 0,191 | 0,072 |
| 605 | 1,034 | 0,931 | 0,65 | 0,415 | 0,217 | 0,084 |
| 610 | 1,154 | 1,033 | 0,725 | 0,466 | | 0,097 |
| 615 | 1,275 | 1,139 | 0,802 | 0,515 | 0,273 | 0,109 |
| 620 | 1,402 | 1,254 | 0,883 | 0,569 | 0,303 | 0,124 |
| 625 | 1,535 | 1,363 | 0,966 | 0,625 | 0,333 | 0,137 |
| 630 | 1,683 | 1,479 | 1,053 | 0,681 | 0,364 | 0,151 |
| 635 | 1,832 | 1,614 | 1,142 | 0,739 | 0,397 | 0,166 |
| 640 | 1,986 | 1,724 | 1,229 | 0,796 | 0,428 | 0,181 |
| 645 | 2,129 | 1,857 | 1,315 | 0,854 | 0,46 | 0,195 |
| 650 | 2,304 | 1,981 | 1,407 | 0,91 | 0,492 | 0,21 |
| 655 | 2,436 | 2,116 | 1,491 | 0,965 | 0,523 | 0,224 |
| 660 | 2,637 | 2,209 | 1,56 | 1,008 | 0,541 | 0,225 |
| 665 | 2,838 | 2,323 | 1,652 | 1,066 | 0,573 | 0,242 |
| 670 | 2,948 | 2,484 | 1,74 | 1,119 | 0,606 | 0,26 |
| 675 | 3,241 | 2,503 | 1,815 | 1,172 | 0,634 | 0,274 |
| 680 | 3,496 | 2,651 | 1,876 | 1,219 | 0,658 | 0,285 |
| 685 | 3 | 2,675 | 1,95 | 1,255 | 0,68 | 0,293 |
| 690 | 3 | 2,944 | 1,992 | 1,3 | 0,699 | 0,302 |
| 695 | 3 | 3,397 | 2,057 | 1,326 | 0,717 | 0,309 |
| 700 | 3 | 3,378 | 2,151 | 1,353 | 0,729 | 0,315 |
| 705 | 3 | 3,365 | 2,192 | 1,378 | 0,742 | 0,319 |
| 710 | 3 | 3,354 | 2,211 | 1,399 | 0,752 | 0,322 |
| 715 | 3 | 3,346 | 2,202 | 1,415 | 0,76 | 0,326 |
| 720 | 3 | 3,338 | 2,227 | 1,418 | 0,765 | 0,329 |
| 725 | 3 | 3,332 | 2,221 | 1,428 | 0,768 | 0,33 |
| 730 | 3 | 3,324 | 2,248 | 1,426 | 0,767 | 0,33 |
| 735 | 3 | 3,32 | 2,244 | 1,422 | 0,764 | 0,328 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 1 ^a varredura | 2 ^a varredura | 3 ^a varredura | 4 ^a varredura | 5 ^a varredura | 6 ^a varredura |
| 740 | 3 | 3,318 | 2,207 | 1,414 | 0,76 | 0,326 |
| 745 | 3 | 3,316 | 2,204 | 1,411 | 0,757 | 0,324 |
| 750 | 3 | 3,312 | 2,169 | 1,387 | 0,747 | 0,321 |
| 755 | 3 | 3,308 | 2,196 | 1,378 | 0,738 | 0,317 |
| 760 | 3 | 3,305 | 2,161 | 1,356 | 0,728 | 0,311 |
| 765 | 3 | 3,301 | 2,128 | 1,338 | 0,717 | 0,306 |
| 770 | 3 | 3,298 | 2,096 | 1,307 | 0,703 | 0,302 |
| 775 | 3 | 3,293 | 2,041 | 1,281 | 0,692 | 0,294 |
| 780 | 3 | 2,989 | 1,971 | 1,253 | 0,676 | 0,289 |
| 785 | 3 | 2,986 | 1,909 | 1,235 | 0,665 | 0,283 |
| 790 | 3 | 2,682 | 1,872 | 1,209 | 0,649 | 0,277 |
| 795 | 3 | 2,502 | 1,836 | 1,174 | 0,635 | 0,272 |
| 800 | 3,267 | 2,499 | 1,788 | 1,158 | 0,62 | 0,265 |
| 800 | 3,266 | 2,499 | 1,788 | 1,151 | 0,619 | 0,264 |

ANEXO B - Resultados das varreduras do complexo precursor $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$.

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 200 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 205 | -0,475 | -0,474 | -0,473 | -0,472 | -0,471 | -0,471 |
| 210 | -0,477 | -0,478 | -0,477 | -0,476 | -0,476 | -0,476 |
| 215 | -0,478 | -0,479 | -0,479 | -0,478 | -0,478 | -0,477 |
| 220 | -0,477 | -0,478 | -0,478 | -0,477 | -0,477 | -0,477 |
| 225 | -0,478 | -0,477 | -0,477 | -0,477 | -0,476 | -0,476 |
| 230 | -0,478 | -0,479 | -0,48 | -0,48 | -0,48 | -0,48 |
| 235 | -0,304 | -0,483 | -0,484 | -0,485 | -0,487 | -0,487 |
| 240 | -0,481 | -0,484 | -0,486 | -0,487 | -0,489 | -0,314 |
| 245 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 250 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 255 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 260 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 265 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 270 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 275 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 280 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 285 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 290 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 295 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 300 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 305 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 310 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 315 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 320 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 325 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 330 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 335 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 340 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 345 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 350 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 355 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 360 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 365 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 370 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1,099 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 375 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1,622 | 0,764 |
| 380 | 3 | 3 | 3 | 2,185 | 1,27 | 0,592 |
| 385 | 3 | 3 | 2,784 | 1,726 | 0,983 | 0,461 |
| 390 | 3 | 3,135 | 2,057 | 1,295 | 0,749 | 0,35 |
| 395 | 2,557 | 2,029 | 1,513 | 0,988 | 0,568 | 0,264 |
| 400 | 1,883 | 1,521 | 1,134 | 0,738 | 0,423 | 0,196 |
| 405 | 1,396 | 1,133 | 0,847 | 0,546 | 0,312 | 0,145 |
| 410 | 0,989 | 0,805 | 0,604 | 0,389 | 0,221 | 0,102 |
| 415 | 0,708 | 0,575 | 0,429 | 0,276 | 0,157 | 0,074 |
| 420 | 0,503 | 0,405 | 0,305 | 0,195 | 0,111 | 0,054 |
| 425 | 0,348 | 0,277 | 0,209 | 0,135 | 0,076 | 0,038 |
| 430 | 0,24 | 0,19 | 0,146 | 0,093 | 0,052 | 0,027 |
| 435 | 0,166 | 0,131 | 0,102 | 0,066 | 0,037 | 0,019 |
| 440 | 0,114 | 0,088 | 0,071 | 0,046 | 0,025 | 0,014 |
| 445 | 0,079 | 0,06 | 0,051 | 0,033 | 0,018 | 0,01 |
| 450 | 0,056 | 0,04 | 0,036 | 0,023 | 0,012 | 0,007 |
| 455 | 0,039 | 0,028 | 0,027 | 0,018 | 0,008 | 0,005 |
| 460 | 0,029 | 0,019 | 0,021 | 0,013 | 0,006 | 0,003 |
| 465 | 0,024 | 0,014 | 0,018 | 0,012 | 0,006 | 0,005 |
| 470 | 0,02 | 0,013 | 0,018 | 0,012 | 0,006 | 0,005 |
| 475 | 0,019 | 0,013 | 0,018 | 0,012 | 0,007 | 0,006 |
| 480 | 0,019 | 0,012 | 0,017 | 0,012 | 0,005 | 0,005 |
| 485 | 0,019 | 0,012 | 0,017 | 0,011 | 0,006 | 0,005 |
| 490 | 0,02 | 0,014 | 0,018 | 0,012 | 0,007 | 0,005 |
| 495 | 0,021 | 0,015 | 0,02 | 0,013 | 0,008 | 0,006 |
| 500 | 0,025 | 0,018 | 0,023 | 0,015 | 0,009 | 0,006 |
| 505 | 0,028 | 0,021 | 0,024 | 0,016 | 0,009 | 0,006 |
| 510 | 0,033 | 0,026 | 0,027 | 0,019 | 0,01 | 0,007 |
| 515 | 0,04 | 0,032 | 0,033 | 0,023 | 0,013 | 0,008 |
| 520 | 0,048 | 0,04 | 0,039 | 0,027 | 0,016 | 0,01 |
| 525 | 0,057 | 0,049 | 0,046 | 0,032 | 0,018 | 0,011 |
| 530 | 0,072 | 0,061 | 0,055 | 0,038 | 0,022 | 0,013 |
| 535 | 0,088 | 0,075 | 0,066 | 0,046 | 0,027 | 0,015 |
| 540 | 0,109 | 0,095 | 0,08 | 0,056 | 0,033 | 0,018 |
| 545 | 0,133 | 0,115 | 0,097 | 0,066 | 0,039 | 0,02 |
| 550 | 0,161 | 0,141 | 0,117 | 0,081 | 0,048 | 0,023 |
| 555 | 0,194 | 0,17 | 0,14 | 0,097 | 0,058 | 0,03 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 560 | 0,232 | 0,204 | 0,167 | 0,115 | 0,069 | 0,034 |
| 565 | 0,278 | 0,244 | 0,199 | 0,138 | 0,082 | 0,041 |
| 570 | 0,33 | 0,29 | 0,233 | 0,162 | 0,096 | 0,047 |
| 575 | 0,386 | 0,34 | 0,273 | 0,189 | 0,113 | 0,055 |
| 580 | 0,449 | 0,395 | 0,317 | 0,219 | 0,131 | 0,065 |
| 585 | 0,516 | 0,455 | 0,362 | 0,251 | 0,151 | 0,074 |
| 590 | 0,584 | 0,515 | 0,411 | 0,286 | 0,171 | 0,084 |
| 595 | 0,669 | 0,59 | 0,468 | 0,325 | 0,195 | 0,096 |
| 600 | 0,759 | 0,669 | 0,529 | 0,367 | 0,22 | 0,108 |
| 605 | 0,848 | 0,746 | 0,591 | 0,41 | 0,246 | 0,12 |
| 610 | 0,946 | 0,831 | 0,658 | 0,456 | 0,274 | 0,134 |
| 615 | 1,043 | 0,918 | 0,726 | 0,503 | 0,302 | 0,147 |
| 620 | 1,146 | 1,009 | 0,8 | 0,555 | 0,333 | 0,163 |
| 625 | 1,259 | 1,105 | 0,873 | 0,606 | 0,364 | 0,177 |
| 630 | 1,368 | 1,203 | 0,947 | 0,658 | 0,394 | 0,192 |
| 635 | 1,481 | 1,304 | 1,027 | 0,712 | 0,428 | 0,208 |
| 640 | 1,618 | 1,405 | 1,105 | 0,766 | 0,459 | 0,224 |
| 645 | 1,721 | 1,505 | 1,184 | 0,82 | 0,49 | 0,239 |
| 650 | 1,85 | 1,611 | 1,262 | 0,875 | 0,524 | 0,255 |
| 655 | 1,951 | 1,691 | 1,344 | 0,928 | 0,556 | 0,272 |
| 660 | 2,067 | 1,787 | 1,409 | 0,967 | 0,573 | 0,273 |
| 665 | 2,196 | 1,884 | 1,488 | 1,022 | 0,607 | 0,293 |
| 670 | 2,305 | 1,987 | 1,561 | 1,076 | 0,642 | 0,311 |
| 675 | 2,43 | 2,084 | 1,625 | 1,123 | 0,672 | 0,327 |
| 680 | 2,489 | 2,168 | 1,693 | 1,169 | 0,698 | 0,34 |
| 685 | 2,71 | 2,232 | 1,764 | 1,21 | 0,723 | 0,351 |
| 690 | 2,851 | 2,307 | 1,822 | 1,246 | 0,742 | 0,361 |
| 695 | 2,823 | 2,385 | 1,862 | 1,279 | 0,76 | 0,369 |
| 700 | 3,104 | 2,408 | 1,907 | 1,306 | 0,777 | 0,377 |
| 705 | 3,091 | 2,44 | 1,952 | 1,332 | 0,792 | 0,384 |
| 710 | 3,081 | 2,539 | 1,973 | 1,348 | 0,804 | 0,39 |
| 715 | 3,373 | 2,597 | 2,017 | 1,372 | 0,812 | 0,394 |
| 720 | 3,366 | 2,59 | 2,011 | 1,381 | 0,821 | 0,397 |
| 725 | 3,358 | 2,584 | 2,043 | 1,398 | 0,825 | 0,399 |
| 730 | 3,351 | 2,576 | 2,057 | 1,395 | 0,827 | 0,4 |
| 735 | 3 | 2,571 | 2,053 | 1,396 | 0,827 | 0,398 |
| 740 | 3 | 2,57 | 2,051 | 1,394 | 0,825 | 0,397 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 745 | 3 | 2,567 | 2,049 | 1,382 | 0,821 | 0,396 |
| 750 | 3,338 | 2,564 | 2,023 | 1,379 | 0,814 | 0,393 |
| 755 | 3,336 | 2,561 | 2,001 | 1,376 | 0,808 | 0,391 |
| 760 | 3,332 | 2,557 | 1,978 | 1,35 | 0,798 | 0,385 |
| 765 | 3,027 | 2,553 | 1,974 | 1,332 | 0,787 | 0,379 |
| 770 | 3,023 | 2,482 | 1,917 | 1,312 | 0,777 | 0,375 |
| 775 | 3,02 | 2,421 | 1,897 | 1,288 | 0,767 | 0,368 |
| 780 | 3,016 | 2,367 | 1,878 | 1,274 | 0,753 | 0,363 |
| 785 | 3,014 | 2,318 | 1,831 | 1,248 | 0,741 | 0,357 |
| 790 | 3,01 | 2,273 | 1,8 | 1,23 | 0,728 | 0,351 |
| 795 | 2,83 | 2,269 | 1,771 | 1,202 | 0,713 | 0,344 |
| 800 | 2,702 | 2,266 | 1,732 | 1,189 | 0,7 | 0,338 |
| 800 | 2,702 | 2,266 | 1,732 | 1,186 | 0,7 | 0,337 |

ANEXO C - Resultados das varreduras do complexo $[Cu(bpy)_2(PPh_3)_2]PF_3$.

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 200 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 205 | -0,47 | -0,469 | -0,469 | -0,468 | -0,468 | -0,469 |
| 210 | -0,476 | -0,475 | -0,475 | -0,474 | -0,474 | -0,475 |
| 215 | -0,477 | -0,477 | -0,477 | -0,477 | -0,476 | -0,477 |
| 220 | -0,477 | -0,476 | -0,477 | -0,475 | -0,476 | -0,476 |
| 225 | -0,476 | -0,475 | -0,475 | -0,474 | -0,475 | -0,299 |
| 230 | -0,482 | -0,482 | -0,482 | -0,482 | -0,482 | -0,306 |
| 235 | -0,489 | -0,489 | -0,491 | -0,49 | -0,49 | -0,314 |
| 240 | -0,493 | -0,493 | -0,495 | -0,495 | -0,318 | -0,318 |
| 245 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 250 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 255 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 260 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 265 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 270 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 275 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 280 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 285 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 290 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 295 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 300 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 305 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 310 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 315 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 320 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 325 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 330 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 335 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 340 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 345 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 350 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1,362 |
| 355 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1,284 |
| 360 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0,831 |
| 365 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0,689 |
| 370 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1,4 | 0,497 |
| 375 | 2,969 | 2,369 | 1,693 | 1,127 | 0,614 | 0,292 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 380 | 1,957 | 1,677 | 1,268 | 0,852 | 0,465 | 0,219 |
| 385 | 1,47 | 1,276 | 0,971 | 0,652 | 0,354 | 0,167 |
| 390 | 1,119 | 0,968 | 0,736 | 0,497 | 0,268 | 0,126 |
| 395 | 0,862 | 0,748 | 0,571 | 0,384 | 0,207 | 0,096 |
| 400 | 0,656 | 0,566 | 0,435 | 0,292 | 0,157 | 0,071 |
| 405 | 0,491 | 0,425 | 0,328 | 0,217 | 0,116 | 0,051 |
| 410 | 0,358 | 0,31 | 0,241 | 0,16 | 0,085 | 0,036 |
| 415 | 0,268 | 0,233 | 0,183 | 0,122 | 0,064 | 0,027 |
| 420 | 0,203 | 0,178 | 0,141 | 0,094 | 0,05 | 0,022 |
| 425 | 0,152 | 0,133 | 0,107 | 0,073 | 0,038 | 0,016 |
| 430 | 0,11 | 0,096 | 0,08 | 0,053 | 0,028 | 0,011 |
| 435 | 0,08 | 0,071 | 0,06 | 0,04 | 0,021 | 0,008 |
| 440 | 0,061 | 0,055 | 0,047 | 0,032 | 0,015 | 0,004 |
| 445 | 0,051 | 0,046 | 0,041 | 0,027 | 0,013 | 0,003 |
| 450 | 0,045 | 0,04 | 0,036 | 0,024 | 0,011 | 0,003 |
| 455 | 0,042 | 0,037 | 0,033 | 0,022 | 0,011 | 0,002 |
| 460 | 0,039 | 0,035 | 0,032 | 0,021 | 0,01 | 0,001 |
| 465 | 0,039 | 0,035 | 0,032 | 0,021 | 0,011 | 0,003 |
| 470 | 0,039 | 0,035 | 0,032 | 0,023 | 0,011 | 0,004 |
| 475 | 0,039 | 0,036 | 0,033 | 0,024 | 0,013 | 0,006 |
| 480 | 0,039 | 0,035 | 0,033 | 0,022 | 0,012 | 0,005 |
| 485 | 0,039 | 0,035 | 0,032 | 0,023 | 0,012 | 0,005 |
| 490 | 0,039 | 0,036 | 0,033 | 0,023 | 0,013 | 0,006 |
| 495 | 0,04 | 0,037 | 0,033 | 0,023 | 0,013 | 0,006 |
| 500 | 0,044 | 0,039 | 0,035 | 0,025 | 0,014 | 0,007 |
| 505 | 0,046 | 0,042 | 0,037 | 0,025 | 0,014 | 0,006 |
| 510 | 0,05 | 0,046 | 0,039 | 0,028 | 0,015 | 0,006 |
| 515 | 0,057 | 0,051 | 0,044 | 0,03 | 0,017 | 0,008 |
| 520 | 0,066 | 0,059 | 0,05 | 0,034 | 0,019 | 0,009 |
| 525 | 0,075 | 0,068 | 0,056 | 0,039 | 0,022 | 0,011 |
| 530 | 0,088 | 0,079 | 0,064 | 0,044 | 0,025 | 0,011 |
| 535 | 0,101 | 0,09 | 0,072 | 0,049 | 0,028 | 0,013 |
| 540 | 0,118 | 0,105 | 0,083 | 0,057 | 0,031 | 0,015 |
| 545 | 0,138 | 0,122 | 0,096 | 0,064 | 0,035 | 0,015 |
| 550 | 0,162 | 0,145 | 0,111 | 0,076 | 0,04 | 0,017 |
| 555 | 0,192 | 0,171 | 0,13 | 0,089 | 0,048 | 0,021 |
| 560 | 0,224 | 0,2 | 0,153 | 0,104 | 0,055 | 0,024 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 565 | 0,265 | 0,236 | 0,18 | 0,121 | 0,066 | 0,029 |
| 570 | 0,31 | 0,275 | 0,209 | 0,141 | 0,075 | 0,034 |
| 575 | 0,359 | 0,321 | 0,243 | 0,164 | 0,088 | 0,04 |
| 580 | 0,415 | 0,369 | 0,279 | 0,19 | 0,102 | 0,046 |
| 585 | 0,475 | 0,423 | 0,319 | 0,217 | 0,117 | 0,053 |
| 590 | 0,538 | 0,479 | 0,361 | 0,245 | 0,132 | 0,061 |
| 595 | 0,61 | 0,545 | 0,41 | 0,279 | 0,15 | 0,069 |
| 600 | 0,688 | 0,613 | 0,462 | 0,313 | 0,169 | 0,079 |
| 605 | 0,768 | 0,683 | 0,515 | 0,349 | 0,189 | 0,088 |
| 610 | 0,853 | 0,76 | 0,572 | 0,389 | 0,21 | 0,099 |
| 615 | 0,94 | 0,837 | 0,629 | 0,428 | 0,232 | 0,109 |
| 620 | 1,035 | 0,921 | 0,692 | 0,472 | 0,255 | 0,119 |
| 625 | 1,131 | 1,006 | 0,756 | 0,514 | 0,279 | 0,13 |
| 630 | 1,23 | 1,092 | 0,819 | 0,558 | 0,303 | 0,142 |
| 635 | 1,327 | 1,179 | 0,884 | 0,602 | 0,327 | 0,154 |
| 640 | 1,427 | 1,264 | 0,95 | 0,646 | 0,351 | 0,165 |
| 645 | 1,529 | 1,353 | 1,016 | 0,691 | 0,375 | 0,177 |
| 650 | 1,632 | 1,445 | 1,082 | 0,736 | 0,399 | 0,189 |
| 655 | 1,728 | 1,531 | 1,144 | 0,778 | 0,423 | 0,2 |
| 660 | 1,797 | 1,594 | 1,189 | 0,803 | 0,43 | 0,196 |
| 665 | 1,905 | 1,688 | 1,259 | 0,849 | 0,457 | 0,212 |
| 670 | 2,001 | 1,77 | 1,324 | 0,896 | 0,484 | 0,227 |
| 675 | 2,088 | 1,853 | 1,379 | 0,937 | 0,508 | 0,24 |
| 680 | 2,188 | 1,927 | 1,436 | 0,971 | 0,526 | 0,249 |
| 685 | 2,285 | 1,997 | 1,481 | 1,001 | 0,543 | 0,257 |
| 690 | 2,344 | 2,077 | 1,523 | 1,028 | 0,557 | 0,262 |
| 695 | 2,435 | 2,111 | 1,559 | 1,055 | 0,568 | 0,267 |
| 700 | 2,514 | 2,185 | 1,591 | 1,073 | 0,579 | 0,271 |
| 705 | 2,705 | 2,257 | 1,618 | 1,092 | 0,588 | 0,275 |
| 710 | 2,695 | 2,247 | 1,638 | 1,103 | 0,596 | 0,279 |
| 715 | 2,686 | 2,27 | 1,652 | 1,114 | 0,601 | 0,281 |
| 720 | 2,679 | 2,298 | 1,67 | 1,122 | 0,604 | 0,283 |
| 725 | 2,672 | 2,291 | 1,672 | 1,125 | 0,606 | 0,284 |
| 730 | 2,665 | 2,284 | 1,674 | 1,127 | 0,605 | 0,284 |
| 735 | 2,661 | 2,28 | 1,67 | 1,124 | 0,604 | 0,282 |
| 740 | 2,659 | 2,279 | 1,659 | 1,115 | 0,599 | 0,28 |
| 745 | 2,657 | 2,276 | 1,648 | 1,107 | 0,595 | 0,278 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 750 | 2,654 | 2,238 | 1,629 | 1,096 | 0,59 | 0,276 |
| 755 | 2,65 | 2,203 | 1,617 | 1,087 | 0,584 | 0,273 |
| 760 | 2,647 | 2,199 | 1,59 | 1,066 | 0,576 | 0,269 |
| 765 | 2,644 | 2,165 | 1,564 | 1,052 | 0,566 | 0,266 |
| 770 | 2,385 | 2,108 | 1,539 | 1,038 | 0,557 | 0,261 |
| 775 | 2,336 | 2,056 | 1,503 | 1,012 | 0,547 | 0,257 |
| 780 | 2,291 | 1,989 | 1,469 | 0,995 | 0,537 | 0,252 |
| 785 | 2,249 | 1,948 | 1,448 | 0,976 | 0,528 | 0,248 |
| 790 | 2,18 | 1,944 | 1,417 | 0,956 | 0,517 | 0,243 |
| 795 | 2,176 | 1,874 | 1,382 | 0,934 | 0,505 | 0,238 |
| 800 | 2,114 | 1,813 | 1,35 | 0,914 | 0,495 | 0,233 |
| 800 | 2,089 | 1,814 | 1,351 | 0,912 | 0,495 | 0,233 |

ANEXO D - Resultados das varreduras do complexo $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_3$.

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 200 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 205 | -0,469 | -0,469 | -0,469 | -0,468 | -0,469 | -0,469 |
| 210 | -0,475 | -0,5 | -0,475 | -0,475 | -0,475 | -0,475 |
| 215 | -0,477 | -0,477 | -0,477 | -0,477 | -0,477 | -0,477 |
| 220 | -0,5 | -0,476 | -0,476 | -0,476 | -0,476 | -0,476 |
| 225 | -0,5 | -0,5 | -0,475 | -0,474 | -0,474 | -0,474 |
| 230 | -0,5 | -0,5 | -0,482 | -0,482 | -0,482 | -0,482 |
| 235 | -0,5 | -0,491 | -0,491 | -0,491 | -0,491 | -0,315 |
| 240 | -0,494 | -0,494 | -0,494 | -0,495 | -0,495 | -0,318 |
| 245 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 250 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 | -0,301 |
| 255 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 260 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 265 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 270 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 275 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 280 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 285 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 290 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 295 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 300 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 305 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 310 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 315 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 320 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 325 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 330 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 335 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 340 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 345 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 350 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 355 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 360 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 365 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 370 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1,4 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 375 | 3 | 3 | 3 | 2,971 | 1,524 | 0,74 |
| 380 | 3 | 3 | 3 | 2,084 | 1,164 | 0,578 |
| 385 | 3 | 3 | 2,491 | 1,561 | 0,896 | 0,451 |
| 390 | 3,145 | 2,446 | 1,697 | 1,18 | 0,677 | 0,346 |
| 395 | 1,953 | 1,665 | 1,269 | 0,901 | 0,51 | 0,269 |
| 400 | 1,428 | 1,24 | 0,939 | 0,675 | 0,38 | 0,208 |
| 405 | 1,057 | 0,908 | 0,691 | 0,508 | 0,279 | 0,159 |
| 410 | 0,75 | 0,646 | 0,492 | 0,373 | 0,198 | 0,121 |
| 415 | 0,538 | 0,464 | 0,355 | 0,281 | 0,145 | 0,097 |
| 420 | 0,378 | 0,325 | 0,251 | 0,211 | 0,104 | 0,078 |
| 425 | 0,261 | 0,225 | 0,174 | 0,159 | 0,072 | 0,063 |
| 430 | 0,186 | 0,161 | 0,125 | 0,125 | 0,052 | 0,054 |
| 435 | 0,136 | 0,117 | 0,092 | 0,103 | 0,039 | 0,047 |
| 440 | 0,101 | 0,086 | 0,068 | 0,086 | 0,028 | 0,041 |
| 445 | 0,076 | 0,065 | 0,052 | 0,074 | 0,022 | 0,038 |
| 450 | 0,057 | 0,049 | 0,04 | 0,066 | 0,017 | 0,035 |
| 455 | 0,046 | 0,037 | 0,032 | 0,061 | 0,013 | 0,033 |
| 460 | 0,038 | 0,031 | 0,026 | 0,056 | 0,01 | 0,032 |
| 465 | 0,036 | 0,029 | 0,026 | 0,056 | 0,012 | 0,032 |
| 470 | 0,033 | 0,027 | 0,024 | 0,056 | 0,011 | 0,033 |
| 475 | 0,032 | 0,026 | 0,024 | 0,056 | 0,012 | 0,033 |
| 480 | 0,03 | 0,024 | 0,022 | 0,053 | 0,011 | 0,032 |
| 485 | 0,03 | 0,024 | 0,022 | 0,053 | 0,011 | 0,032 |
| 490 | 0,031 | 0,024 | 0,022 | 0,053 | 0,011 | 0,032 |
| 495 | 0,032 | 0,025 | 0,022 | 0,053 | 0,01 | 0,032 |
| 500 | 0,035 | 0,028 | 0,025 | 0,055 | 0,012 | 0,033 |
| 505 | 0,038 | 0,031 | 0,027 | 0,055 | 0,012 | 0,032 |
| 510 | 0,044 | 0,036 | 0,03 | 0,059 | 0,015 | 0,033 |
| 515 | 0,052 | 0,042 | 0,035 | 0,062 | 0,016 | 0,034 |
| 520 | 0,061 | 0,051 | 0,042 | 0,065 | 0,018 | 0,035 |
| 525 | 0,073 | 0,061 | 0,05 | 0,071 | 0,023 | 0,037 |
| 530 | 0,088 | 0,074 | 0,06 | 0,078 | 0,027 | 0,039 |
| 535 | 0,106 | 0,089 | 0,071 | 0,086 | 0,032 | 0,041 |
| 540 | 0,127 | 0,108 | 0,085 | 0,096 | 0,036 | 0,043 |
| 545 | 0,153 | 0,131 | 0,102 | 0,104 | 0,042 | 0,042 |
| 550 | 0,184 | 0,159 | 0,124 | 0,12 | 0,05 | 0,046 |
| 555 | 0,222 | 0,191 | 0,149 | 0,137 | 0,062 | 0,052 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 560 | 0,263 | 0,227 | 0,177 | 0,155 | 0,072 | 0,056 |
| 565 | 0,312 | 0,27 | 0,209 | 0,177 | 0,086 | 0,064 |
| 570 | 0,365 | 0,318 | 0,245 | 0,201 | 0,101 | 0,07 |
| 575 | 0,428 | 0,371 | 0,286 | 0,229 | 0,117 | 0,078 |
| 580 | 0,494 | 0,431 | 0,332 | 0,26 | 0,136 | 0,087 |
| 585 | 0,566 | 0,493 | 0,379 | 0,293 | 0,156 | 0,096 |
| 590 | 0,642 | 0,559 | 0,43 | 0,327 | 0,176 | 0,106 |
| 595 | 0,728 | 0,636 | 0,488 | 0,366 | 0,199 | 0,117 |
| 600 | 0,82 | 0,714 | 0,547 | 0,407 | 0,224 | 0,129 |
| 605 | 0,918 | 0,799 | 0,613 | 0,451 | 0,251 | 0,141 |
| 610 | 1,017 | 0,889 | 0,68 | 0,497 | 0,278 | 0,155 |
| 615 | 1,124 | 0,978 | 0,748 | 0,543 | 0,306 | 0,168 |
| 620 | 1,232 | 1,077 | 0,821 | 0,593 | 0,335 | 0,182 |
| 625 | 1,348 | 1,178 | 0,897 | 0,644 | 0,366 | 0,196 |
| 630 | 1,462 | 1,279 | 0,972 | 0,695 | 0,397 | 0,211 |
| 635 | 1,574 | 1,374 | 1,048 | 0,749 | 0,427 | 0,226 |
| 640 | 1,69 | 1,482 | 1,125 | 0,799 | 0,458 | 0,24 |
| 645 | 1,809 | 1,578 | 1,201 | 0,85 | 0,488 | 0,256 |
| 650 | 1,953 | 1,689 | 1,28 | 0,903 | 0,521 | 0,27 |
| 655 | 2,08 | 1,786 | 1,355 | 0,955 | 0,55 | 0,286 |
| 660 | 2,165 | 1,864 | 1,414 | 0,988 | 0,564 | 0,284 |
| 665 | 2,316 | 1,988 | 1,49 | 1,042 | 0,599 | 0,302 |
| 670 | 2,428 | 2,071 | 1,565 | 1,093 | 0,632 | 0,322 |
| 675 | 2,58 | 2,199 | 1,634 | 1,139 | 0,662 | 0,337 |
| 680 | 2,753 | 2,25 | 1,696 | 1,187 | 0,687 | 0,35 |
| 685 | 2,792 | 2,342 | 1,756 | 1,221 | 0,709 | 0,36 |
| 690 | 3,158 | 2,457 | 1,814 | 1,253 | 0,731 | 0,369 |
| 695 | 3 | 2,589 | 1,866 | 1,285 | 0,745 | 0,376 |
| 700 | 3 | 2,718 | 1,898 | 1,312 | 0,759 | 0,383 |
| 705 | 3 | 2,705 | 1,941 | 1,335 | 0,774 | 0,388 |
| 710 | 3 | 2,695 | 2,013 | 1,352 | 0,785 | 0,393 |
| 715 | 3 | 2,783 | 2,005 | 1,376 | 0,792 | 0,397 |
| 720 | 3 | 2,775 | 1,997 | 1,377 | 0,798 | 0,4 |
| 725 | 3 | 2,894 | 2,028 | 1,384 | 0,801 | 0,402 |
| 730 | 3 | 2,887 | 2,021 | 1,386 | 0,801 | 0,402 |
| 735 | 3 | 2,883 | 2,017 | 1,387 | 0,798 | 0,4 |
| 740 | 3 | 2,881 | 2,016 | 1,376 | 0,797 | 0,398 |

| COMPRIMENTO DE ONDA λ (nm) | ABSORBÂNCIA | | | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1ª varredura | 2ª varredura | 3ª varredura | 4ª varredura | 5ª varredura | 6ª varredura |
| 745 | 3 | 2,754 | 1,994 | 1,369 | 0,792 | 0,396 |
| 750 | 3 | 2,751 | 1,972 | 1,353 | 0,787 | 0,393 |
| 755 | 3 | 2,747 | 1,969 | 1,34 | 0,777 | 0,389 |
| 760 | 3 | 2,647 | 1,966 | 1,333 | 0,77 | 0,384 |
| 765 | 3 | 2,643 | 1,944 | 1,309 | 0,757 | 0,379 |
| 770 | 3 | 2,64 | 1,876 | 1,29 | 0,746 | 0,373 |
| 775 | 3 | 2,637 | 1,844 | 1,267 | 0,734 | 0,368 |
| 780 | 3 | 2,633 | 1,801 | 1,246 | 0,722 | 0,362 |
| 785 | 3,33 | 2,483 | 1,797 | 1,221 | 0,71 | 0,355 |
| 790 | 3,327 | 2,371 | 1,734 | 1,205 | 0,697 | 0,352 |
| 795 | 2,846 | 2,322 | 1,699 | 1,176 | 0,683 | 0,343 |
| 800 | 2,622 | 2,278 | 1,675 | 1,155 | 0,668 | 0,336 |
| 800 | 2,719 | 2,278 | 1,676 | 1,155 | 0,667 | 0,336 |