

Sólido de coordenação mesoporoso de cobre(II)

Jader B. da Silva Flor¹ (PG), Regina Célia Galvão Frem¹ (PQ)*

¹Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Araraquara, Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Grupo de Química de Coordenação e Organometálicos.

Palavras Chave: cobre, ligantes N,O-doadores, sólidos de coordenação porosos

Introdução

Metal Organic Frameworks (MOFs) são polímeros de coordenação com estrutura aberta contendo cavidades¹ que são construídos a partir de íons metálicos ou clusters interconectados por espaçadores orgânicos politópicos². Estes materiais têm enorme potencial para muitas aplicações práticas nas áreas de adsorção, separação e catálise, entre outras. Essas aplicações são possíveis pelas propriedades físicas provenientes da composição e estrutura destes materiais, em especial áreas superficiais elevadas com poros em geral disponíveis para interação ou reação com diversas espécies moleculares³. Essa classe de compostos pode ser utilizada como catalisadores não só por conter centros metálicos cataliticamente ativos, mas também pela possibilidade de poderem ser projetados para oferecer centros metálicos e grupos orgânicos específicos para os reagentes de interesse³. Dentro dessa perspectiva, a intenção desse trabalho foi estudar a interação entre o íon Cu(II) e dois tipos distintos de ligantes multitópicos, visando a síntese de um composto polimérico, em cujas cavidades pudessem ser realizadas, em um segundo momento da pesquisa, reações catalíticas de interesse. Cabe destacar que até agora, essa estratégia para a construção de MOFs tem sido pouco explorada⁴.

Resultados e Discussão

O sólido de coordenação foi preparado através de duas vias sintéticas distintas: solvotérmica e por difusão. Em ambas, foram utilizados o precursor Cu(NO₃)₂·3H₂O, NaOH e os ligantes imidazol e ácido 2,6-dicarboxipiridínico (ver Figura 1).

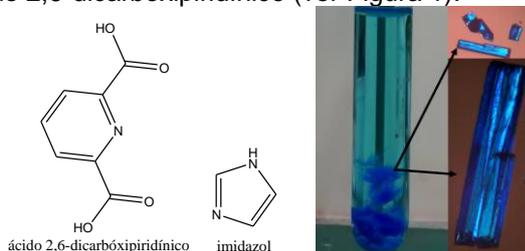


Figura 1. Estrutura dos ligantes e Imagem por microscopia óptica dos monocristais de Cu(II) formados.

A Figura 2 ilustra o espectro FTIR desse composto, onde podem ser destacadas as bandas características dos grupos carboxilato na região de 1617-1504 (ν_{as}COO⁻) e 1456-1328 (ν_sCOO⁻), além de uma banda em 435 cm⁻¹ característica de ligação Cu-O. O fato das bandas COO⁻ aparecerem desdobradas sugere dois modos distintos de

coordenação para o ligante 2,6-dicarboxipiridínico. Por outro lado, a coordenação do ligante imidazol pode ser evidenciada por suas bandas características (ν_{anel} em 1380-1337 e δCH em 839-906 cm⁻¹). Deve ser destacada, ainda, a presença de duas bandas em 3433 (νOH) e 1666 cm⁻¹ δ(HOH) revelando a presença de água no composto, que segundo perfil peculiar observado na curva termogravimétrica (também ilustrada na Figura 2), pode estar associado a moléculas de água ocluídas na cavidade do composto. A isoterma de adsorção obtida foi do tipo IV, revelando tratar-se de um material mesoporoso, cuja estrutura cristalina está sendo resolvida no momento. Como mostra a Tabela 1, o resultado da análise elementar permite propor a fórmula mínima [Cu₂(C₇H₃NO₄)₂(C₃H₃N₂)₂].4H₂O para o composto.

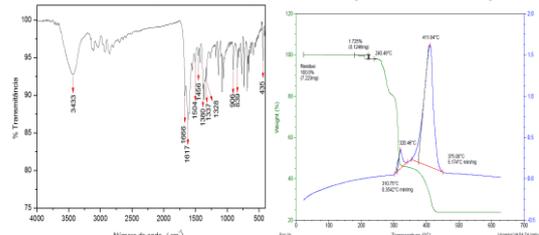


Figura 2. Espectro FTIR e Curvas TG/DTA.

Tabela 1. Análise elementar para [Cu₂(C₇H₃NO₄)₂(C₃H₃N₂)₂].4H₂O.

| | %C | %H | %N |
|---------------------|-------|------|-------|
| Teórico | 36,37 | 2,16 | 12,73 |
| Experimental | 36,09 | 3,33 | 12,63 |

Conclusões

Neste trabalho foi descrita a preparação de um novo composto misto de cobre(II), cujas evidências até o momento permitem sugerir tratar-se de um sólido de coordenação mesoporoso. O estudo prossegue no sentido da determinação estrutural e posterior realização de ensaios catalíticos de oxidação de CO e conversão seletiva de etanol.

Agradecimentos



¹Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M. et al. *J. Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14*, 3001.

²Furukawa, H.; Cordova, E. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *science* **2013**, *341*, 974.

³Ryan, P. et al. *J. Catal.* **2012**, *286*, 95.; Corma, A.; Garcia, H.; Xamena, F. X. L. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606.; Lee, J. Y. et al.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.

⁴Li, Y. et al.; *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 15708.