

Estruturas poliméricas de paládio(II) contendo o ânion fumarato e ligantes nitrogenados ditópicos

Rafael L. Fernandes (PG)*, Regina C. G. Frem (PQ), Adelino V. G. Netto (PQ) e Antonio E. Mauro (PQ).

Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química de Araraquara – UNESP – Araraquara - SP

*e-mail: rafaellf@iq.unesp.br

Palavras-chave: paládio(II), ligantes nitrogenados lineares, fumarato, química supramolecular.

Introdução

Muito esforço da comunidade científica tem sido direcionado à construção de estruturas supramoleculares cujas topologias apresentem cavidades ou canais capazes de alojar moléculas hóspedes. Dentre os ligantes orgânicos mais utilizados para este fim, destacam-se os ligantes nitrogenados ditópicos, 4,4'-bipiridina (bipy), *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe) e pirazina (pz), e os ácidos dicarboxílicos¹. Espécies supramoleculares discretas ou multidimensionais portadoras de canais e/ou cavidades podem apresentar muitas aplicações tecnologicamente relevantes (troca iônica, peneiramento molecular, adsorção de hidrogênio, etc), representando assim um novo e promissor campo de pesquisa². Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização espectroscópica das espécies inéditas auto-montadas [Pd(μ-fum)(μ-bipy)]_n·2nH₂O (**1**), [Pd(μ-fum)(μ-bpe)]_n·nH₂O (**2**) e [Pd(μ-fum)(μ-pz)]_n·3nH₂O (**3**).

Resultados e Discussão

Os compostos foram preparados em MeOH e água via reação entre [PdCl₂(MeCN)₂], fumarato de sódio e os ligantes nitrogenados na razão molar 1:1:2. Os dados de análise elemental de **1-3** (Tabela 1) concordam com as fórmulas propostas.

Tabela 1. Análise elemental dos compostos **1-3**.

Composto	%C		%N		%H	
	Obt	Calc	Obt	Calc	Obt	Calc
[Pd(fum)(bipy)] _n ·2nH ₂ O	40,2	40,6	7,0	6,8	3,6	3,6
[Pd(fum)(bpe)] _n ·nH ₂ O	45,5	45,6	7,3	6,6	3,9	3,6
[Pd(fum)(pz)] _n ·3nH ₂ O	27,4	27,0	7,1	7,9	3,0	3,7

Os compostos **1-3** apresentaram nos espectros vibracionais no IV as bandas características do grupo fumarato coordenado através do modo bis(monodentado) *bridging* (1643-1647, ν_{as}COO⁻ e 1376-1382, ν_sCOO⁻ cm⁻¹). Nos espectros no IV dos compostos, observam-se, ainda, bandas associadas aos modos vibracionais dos ligantes nitrogenados coordenados em cerca de 3090 (νCH), 1610 (νCC) e 1420 (νCN) cm⁻¹.

Espectros de reflectância difusa dos compostos **1-3** mostram bandas intensas na região de 230-280 nm atribuídas a transições intraligante n → π* (COO⁻) e π → π* (C=C). São observadas, ainda, uma banda de alta intensidade próxima a 330 nm, associada a transições de transferência de carga, e uma banda larga de baixa intensidade centrada em cerca de 400 nm, atribuída a transições de campo ligante características de sistemas d⁸ quadrado planares.

Espectros de RMN de ¹³C, no estado sólido, revelaram a presença de sinais em 186 (C=O_{fum}), 153, 147, 124 (ligante nitrogenado), 133 (C=C_{fum, bpe}) e 85 ppm (O-C_{alifático}).

De acordo com os dados obtidos, propõe-se a formação de uma rede polimérica 2D portadora de cavidades retangulares, como ilustrada na Figura 1.

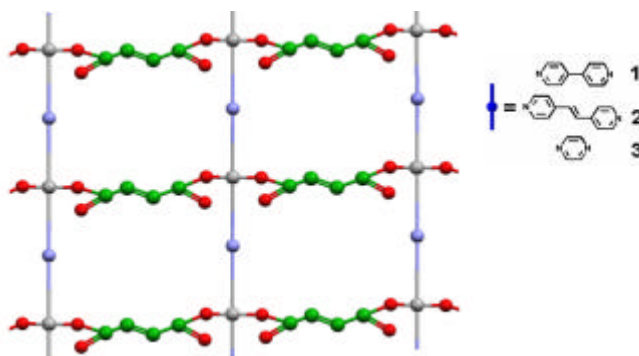


Figura 1. Proposição estrutural para os compostos. (legenda: 1=4,4'-bipy; 2=bpe; 3=pz).

Conclusões

Este trabalho mostrou a potencialidade de uso do sistema Pd(II)/fumarato/espaçador linear como *building blocks* para a construção de sólidos de coordenação porosos com uma nova arquitetura supramolecular e prováveis propriedades de adsorção.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESP.

Zhang, G.; Yang, G.; Ma, J. S. *Crystal Growth & Design*, v.6, n.4, p.933-939, 2006.

² Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. *Journal of the American Chemical Society*, v.116, n.3, p.1151-1152, 1994.