

Níquel(II) e moléculas orgânicas multidentadas como *building blocks* na construção de sólidos de coordenação porosos

Ronaldo Júnior Fernandes¹ (PG)*, Regina C. G. Frem¹ (PQ), Patrícia B. da Silva¹ (PG), Adelino V. G. Netto¹ (PQ), Antonio E. Mauro¹ (PQ)

ronaldojuniorfernandes@iq.unesp.br

¹ Depto. de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química – Unesp, CEP 14081-970, Araraquara, SP, Brasil

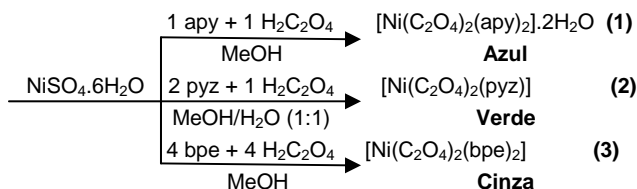
Palavras Chave: complexos de níquel(II), sólidos de coordenação, materiais porosos.

Introdução

O *design* e a síntese de polímeros de coordenação metalo-orgânicos (ou MOFs, *Metal Organic Frameworks*) têm despertado o interesse nos últimos anos, não somente por suas diversidades estruturais e intrigantes topologias moleculares, mas também por seu potencial como uma nova classe de materiais porosos aplicados em separação molecular, catálise, armazenamento de gases e transportadores de drogas¹. Dentro dessa perspectiva, este trabalho apresenta a síntese e caracterização de complexos de Ni(II) de fórmula geral $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}_x]$ {L = 4-aminopiridina (4-*apy*), pirazina (*pyz*), 1,2-bis(4-piridil)etileno (*bpe*)}.

Resultados e Discussão

Os compostos foram preparados conforme o esquema abaixo:



Os dados de análise elementar concordam com a estequiometria proposta: NiC₁₄N₄H₁₈O₁₀ (1) obt. (calc.) %C = 37,4 (36,5); %N = 11,0 (12,2); %H = 3,74 (3,94); NiC₈N₂H₆O₈ (2) obt. (calc.) %C = 32,0 (30,3); %N = 9,71 (8,84); %H = 2,84 (1,81) e NiC₂₈N₄H₂₂O₈ (3) obt. (calc.) %C = 52,1 (55,9); %N = 8,13 (9,32); %H = 3,69 (3,66). A análise dos espectros no IV dos compostos permitiu obter informações relevantes a respeito da coordenação dos ligantes ao centro metálico. Nos espectros no IV dos complexos 1-3, foi observado que a banda $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ deslocou de 1696 cm⁻¹ (ligante livre) para 1608, 1621 e 1609 cm⁻¹, respectivamente. Essas alterações espectrais são típicas de coordenação do metal ao grupo dicarboxilato. Além disso, os valores encontrados (352, 263 e 296 cm⁻¹, respectivamente) para a diferença entre a frequência dos estiramentos assimétrico e simétrico desse grupo [$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ -

$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$] sugere que o ligante oxalato nesses compostos esteja coordenado de modo monodentado e/ou em ponte, mas não de forma quelante². Quanto ao modo de coordenação do ligante nitrogenado, observa-se no composto 1 que não há uma diferença significativa entre a frequência da banda associada ao modo vibracional ν_{NH} quando comparado com o ligante livre, sugerindo que a coordenação do metal ao ligante 4-*apy* não ocorre via átomo de nitrogênio do grupo NH₂. Do mesmo modo, os deslocamentos observados para as deformações referentes à respiração do anel indicam a coordenação desse ligante através do átomo de nitrogênio do anel piridínico³, fato esse também observado para os ligantes *pyz* e *bpe* nos compostos 2 e 3, respectivamente. A presença de banda ν_{OH} próxima a 3440 cm⁻¹, assim como aquela associada ao modo δ_{HOH} em 1600 cm⁻¹ sugere a presença de moléculas de água de hidratação e/ou a formação de ligações de hidrogênio em 1. A ausência das bandas em cerca de 1100 e 613 cm⁻¹ nos espectros dos compostos em estudo, evidencia que não houve a coordenação do íon sulfato. Os dados de difração de raios X, método do pó, sugerem que os compostos apresentam considerável grau de cristalinidade. Cristais azuis do composto 1 adequados para resolução estrutural foram obtidos e estão sendo analisados via DRX de monocristal.

Conclusões

A partir dos dados experimentais, pode-se concluir que os complexos $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{apy})_2].2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pyz})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpe})_2]$ foram formados com sucesso. O trabalho prossegue com a realização de experimentos a fim de avaliar a potencialidade de aplicação desses sistemas nas áreas de materiais porosos e magnetismo molecular.

Agradecimentos

A Capes, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

¹Yang, W. *et al.* *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 11067; ²Robert, V., *Lemecier, G. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1183; ³Buyukmurat, Y., *Akyuz, S. J. Mol. Structure* **2003**, 651, 5336.