

Síntese e caracterização de um potencial catalisador na copolimerização do CO₂

Luísa Lima Mendes¹ (PG)*, Adolfo Horn Jr¹ (PQ), Christiane Fernandes¹ (PQ), Sheng-Shuan Wei² (PQ), Donald J. Darensbourg² (PQ)

*luisalmendes@yahoo.com.br

¹LCQUI – UENF – Campos/RJ, ² Texas A&M University – TX-USA

Palavras Chave: cobre, complexo, catalisador.

Introdução

O aumento considerável dos chamados gases estufas na atmosfera, vem chamando a atenção da sociedade para as consequências danosas que a variação da concentração de tais gases pode trazer. Dentre estes, destaca-se o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, que era de 280 ppm no início da revolução industrial, sendo atualmente de 385,2 ppm¹. Do ponto de vista econômico o CO₂ é uma molécula interessante, pois é abundante, renovável e atóxica. Do ponto de vista químico ela é uma molécula altamente oxidada e pouco reativa. Entretanto o desenvolvimento de certos catalisadores tem mostrado a possibilidade de converter a molécula de CO₂ em produtos economicamente viáveis (policarbonatos). Compostos de coordenação contendo como ligantes diaminas e diiminas tem sido empregados em estudo de polimerização do CO₂². Este trabalho relata a síntese e caracterização de um composto de cobre contendo uma diamina cíclica e grupos fenólicos como unidades coordenantes. Este complexo será futuramente avaliado na reação de polimerização do CO₂.

Resultados e Discussão

O ligante H₂L2 1,4-bis(2-hidroxi-3,5-ditercetilbenzil)-diazacicloheptano e o complexo CuL2 foram sintetizados de acordo com a Figura 1. O complexo foi obtido pela reação entre o ligante e CuCl₂, em MeOH/CH₂Cl₂, sendo isolado na forma de monocristais verdes (Rendimento: 91%).

O complexo de cobre foi caracterizado por IV, CHN, condutivimetria, espectroscopia de UV/Vis, eletroquímica e difração de raios-X de monocristal.

Os dados de difração de raios-X mostram a obtenção de um complexo mononuclear de cobre tetracoordenado com uma geometria plano quadrática (Figura 2).

A espectroscopia eletrônica apresentou duas bandas na região do ultravioleta, uma em 249 nm e outra em 297 nm ($\epsilon = 1,33 \cdot 10^4$ e $1,12 \cdot 10^4$, respectivamente) correspondentes à transferência de carga intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$. O espectro também apresentou duas bandas na região do visível, uma em 429 nm e outra em 576 nm ($\epsilon = 1,44 \cdot 10^3$ e $1,48 \cdot 10^3$, respectivamente), a primeira pode ser atribuída à transferência de carga ligante-metal

(TCLM) oxigênio (fenolato) $p\pi \rightarrow Cu^{II} d\sigma^*$ e a segunda é correspondente a transição d-d.

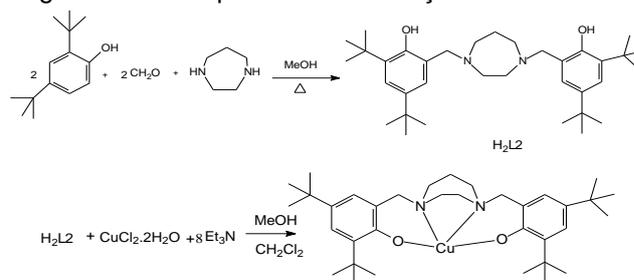


Figura 1. Esquema de síntese do ligante H₂L2 e do complexo CuL2.

O comportamento eletroquímico do composto foi estudado através da voltametria cíclica em solução de dimetilsulfóxido. O composto exibiu um processo redox *quasi* reversível com valor de $E_{1/2} = -1,70$ V vs. Fc/Fc⁺ a 200 mV/s. Este processo é atribuído ao par redox Cu^{II}/Cu^I.

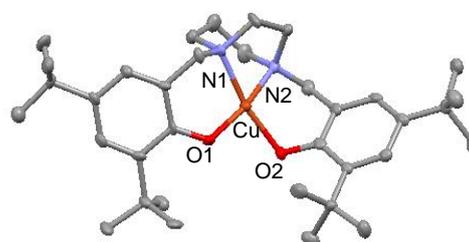


Figura 2. Difração de raios-X do monocristal de cobre. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação: N1-Cu = 2,024; N2-Cu= 2,017; O1-Cu= 1,914; O2-Cu= 1,895 Å. N1-Cu-O1= 94,3; N2-Cu-O2= 95,1; O1-Cu-O2= 93,2; N1-Cu-N2= 79,6; N1-Cu-O2= 167,6; N2-Cu-O1=166,3.

Conclusões

As técnicas empregadas confirmaram a obtenção de um novo complexo tetracoordenado de cobre, sendo que as posições de coordenação livres tornam este composto de interesse para ser estudado em reações de polimerização do CO₂.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ

¹http://www.wmo.int/pages/mediacentre/press_releases/pr_868_en.html.

² Darensbourg,, D. J. *Chemical Reviews*. 2007, 107, 2388- 2410.