

Síntese, Estrutura Cristalográfica e Análise de Catalisadores Heterogêneos de Complexos Triazenidos de Cu(II), Au (I) e Ni(II).

Guilherme Alves de Moraes* (PG), Gustavo Luiz Paraginski, (PG) Priscila Zambiasi (PG), Manfred Höerner (PQ), Sergio Jahn(PQ), Marcio Schwaab(PQ).
guilhermemoraes18@yahoo.com.br

¹Núcleo de Investigação de Trizenos e Complexos / NITriCo / Departamento de Química / UFSM / Santa Maria / RS / CEP 97110-970.

Palavras Chave: Difração de raios-X, complexos triazenidos, MCM-41, Catalisadores heterogêneos.

Introdução

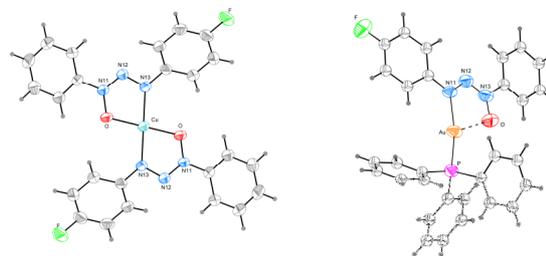
Trizenos constituem uma classe de compostos químicos que possuem cadeia aberta e que contém três átomos de nitrogênio interligados em sequência (N=N-N)¹.

Por outro lado catálise é um fenômeno no qual uma quantidade relativamente pequena de uma substância estranha, chamada catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química, sem que ela própria seja consumida nessa reação². MCM-41 é uma peneira molecular, possui estrutura organizada de canais hexagonais com diâmetros entre 2 e 50 nm composta por grupos Si-OH nucleófilos, tem alta área superficial (1000 m²g⁻¹) e elevado volume de poros (1 cm³g⁻¹). Neste trabalho será retratado a síntese e análise estrutural dos complexos [Cu(C₆H₅NNN(O)C₆H₄F)₂] (1), [AuPPh₃(C₆H₅NNN(O)C₆H₄F)] (2) e [Ni(C₆H₅NNN(O)C₆H₄F)₂] (3), além da síntese dos catalisadores heterogêneos a partir dos complexos triazenidos descritos.

Resultados e Discussão

Os complexos retratados foram sintetizados a partir do ligante 1-fenil-3-(4-Fluorofenil)Triazeno N1-óxido, previamente sintetizado, e dos respectivos sais metálicos. O complexo (1) foi sintetizado pela reação do ligante triazeno dissolvido em THF com Cu(CH₃COO)₂ dissolvido em metanol na presença de KOH sob agitação por 24h. Cristais castanhos foram obtidos, p.f. 201 °C. O complexo (2) foi obtido pela reação do ligante triazenido dissolvido por uma fração de acetona-metanol, com AuPPh₃Cl dissolvido em piridina na presença de KOH. Cristais amarelos foram obtidos, p.f. 155 °C. O complexo (3) foi sintetizado pela reação do ligante dissolvido em THF com adição de Ni(CH₃COO)₂ dissolvido em metanol, na presença de KOH. Os cristais marrons foram obtidos, p.f. 230 °C. O material mesoporoso MCM-41 foi sintetizado a partir de uma fonte de silício (TEOS) em suspensão com NH₄OH, juntamente com um agente direcionador (um sal quartenário de amônio (CTABr), em um tempo de agitação de 2,5 horas. O material foi filtrado, seco e calcinado a 550 °C, resultando em um sólido branco. IV.: (KBr): $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1} = \nu(\text{Si-OH})$ 3453, $\nu(\text{Si-O-Si})$ 1084, $\nu(\text{Si-OH})$ 982, $\nu(\text{Si-O-Si})$ 803, $\delta(\text{Si-O-Si})$ 460. DRXP apresentou reflexos em ~2,4° (100) e

outros dois com baixa intensidade de ~4,5° (110) e ~5,5° (200). A análise de sorção de N₂ feita pela ASAP 2020 mostrou uma S_{BET} = 1063,83 m²/g, V_{poro} = 0.535343 cm³/g e um tamanho de poros de 20,1289 Å. A imobilização dos complexos triazenidos na MCM-41, foi feita pela adição de 2g de MCM-41 em um balão de 100 ml juntamente com 0,2g de complexo dissolvidos em acetona, com agitação por 48 horas e posterior refluxo por 1 hora.



Projeção da estrutura molecular de 1 (a) e 2 (b).

O composto (1) cristaliza no sistema triclinico e grupo espacial P(-1), $a = 3,8117(2)$ Å, $b = 11,7910(7)$, $c = 12,2158(8)$ Å, $\alpha = 88,65(0)^\circ$, $\beta = 85,53(0)^\circ$, $\gamma = 87,1(0)^\circ$. Destacam-se os seguintes comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações: Cu-N13 = 1,950; Cu-O = 1,905; N13-Cu-O = 80,66; N11-N12-N13 = 112,70. O composto (2) Cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial P2₁/n, $a = 14,1312(5)$ Å, $b = 11,2156(3)$, $c = 18,0304(6)$ Å, $\beta = 111,665(2)^\circ$. Destacam-se os seguintes comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações: Au-N11 = 2,096; Au-P = 2,201; Au...O = 2,457; N11-Au-P = 165,83.

Conclusões

Os complexos sintetizados e caracterizados foram imobilizados na peneira molecular MCM-41, devido à interação dos grupos Si-OH da peneira molecular com o átomo de flúor dos complexos. Análises da atividade catalítica dos complexos serão realizadas.

Agradecimentos



¹ Zhao et al., 1997; Höerner et al., 2002; Höerner et al., 2003; Höerner et al., 2004; Höerner et al., 2006a, b.

² Luisa Marques; Universidade de Évora; Segredos do Mundo da Química: Catálise; 15 de agosto de 2011.