

Caracterização e Estrutura Cristalina de uma rede tridimensional de Cu^{II}Ba^{II} contendo oxamato

Tatiana R. G. Simões¹ (PG)*, Jorge Pasán² (PQ) Cynthia L. M. Pereira¹ (PQ), Humberto O. Stumpf¹ (PQ), Miguel Julve (PQ)³.

¹Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

²Departamento de Física Fundamental II, Universidad de La Laguna, Espanha

³Instituto de Ciencia Molecular (ICMOL), Universitat de València, Espanha

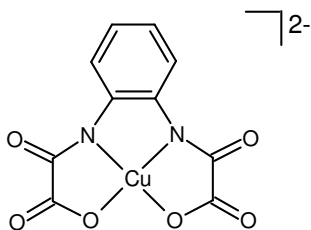
*tatianarenat@gmail.com

Palavras Chave: MOFs, oxamato, cobre, bário.

Introdução

Nas últimas décadas tem crescido o interesse por redes metalorgânicas (metal-organic frameworks - MOFs) devido à versatilidade destes materiais porosos que podem ser aplicados em estocagem e separação de gases, sensores moleculares e catálise.¹

O íon complexo [Cu(opba)]²⁻, em que opba = 1,2-fenilenobis(oxamato), muito utilizado como bloco construtor de magnetos moleculares, é bem conhecido nas suas formas de sais de potássio e também de tetrabutilamônio. Neste trabalho, estudamos a troca do cátion tetrabutiamônio por Ba²⁺ que pode coordenar-se aos sítios livres do [Cu(opba)]²⁻ levando a polimerização do sistema com possível formação de MOFs.



até 600 °C estão associadas à decomposição do ligante opba (calc. 43,2%) levando à formação de óxido de cobre(I) e BaO. Resíduo: 37,5% calc. 40,3%).

Foi realizada difração de Raios X de monocristal utilizando-se um tubo de cobre à temperatura de 270 K e a estrutura foi determinada como {[BaOCu(opba)(H₂O)₃·2H₂O]_n} (1). Parâmetros de rede: a = 24,01977 Å, b = 22,50758 Å e c = 12,87401 Å, α = β = γ = 90°.

1 consiste de uma rede tridimensional bastante complexa em que os íons Cu^{II} apresentam sempre geometria quadrática planar e os íons Ba^{II} apresentam número de coordenação 9 ou 10. A estrutura possui moléculas de águas coordenadas ao íon Ba^{II} e também moléculas de cristalização na rede cristalina. A rede apresenta poros com dimensões de aproximadamente 12x5 Å.

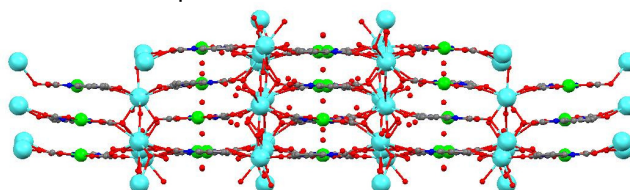


Figura 1. Representação da rede tridimensional de 1 no plano bc.

Resultados e Discussão

Através da reação entre (Bu₄N)₂[Cu(opba)] e Ba(NO₃)₂ foram obtidos cristais roxos em forma de agulha que foram recolhidos, lavados com água e secados ao ar.

O produto foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, análise elementar, análise térmica (TG) e difração de raios X. [Exp.(calc.)] para C₁₀H₁₄BaCuN₂O₁₁ (1): %C 21,6 (21,6); %H 2,4 (2,5); %N 5,2 (5,1). A microanálise por sonda de raios-X mostrou a relação molar de 1:1 para Cu:Ba. IV (KBr, cm⁻¹): 3426 (νO-H), 1628, 1603 (νC=O), 1575, 1470, 1456 (νC=C), 1330 (νC-N) e 760 (δC-H). A ausência de bandas intensas na região de 2990 cm⁻¹ evidencia o deslocamento do cátion (Bu₄N)⁺.

A análise térmica foi realizada em atmosfera de nitrogênio. A curva TG mostrou uma perda de 18,0% de massa até 100 °C, que corresponde a cinco moléculas de H₂O (calc. 16,7%). A segunda perda juntamente com a terceira e a quarta (44,5%)

Conclusões

Através da substituição de cátions foi obtida uma nova rede tridimensional bimetálica. Diferentes cátions serão testados para verificação da influência destes na estrutura final das redes metalorgânicas.

Agradecimentos



1) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. K. Chae, J. Kim, N. W. Ockwig, *Nature* **2003**, 423, 705.