

Diversidade estrutural de dois novos polímeros de coordenação contendo um ligante pirazólico substituído e íons de cobre(II)

Cassiano Pedro da Silva¹; Helen de Andrade Brito²; Antônio Gerson Bernardo da Cruz³ & Guilherme Pereira Guedes³

1. Bolsista PIBIC, Discente do Curso de Química, DEQUIM/ICE/UFRRJ; 2. Discente do Curso de Engenharia Química, IT/UFRRJ; 3. Professor do Departamento de Química /ICE/UFRRJ.

Palavras-chave: Polímero de coordenação, Pirazol, Estrutura Cristalina, Voltametria cíclica

Introdução

O crescente interesse no design e na síntese de novos polímeros de coordenação (PC) vem do fato de estes compostos apresentarem potenciais aplicações no armazenamento de gases, catálise e propriedades magnéticas (XU, et al;2015). Uma das maiores dificuldades neste campo é prever a estrutura cristalina e o empacotamento cristalino de um PC. Um dos caminhos para entender isto, baseia-se na escolha de um ligante com características estruturais adequadas, que possam levar a formação de um PC com as propriedades desejadas. Neste sentido, a síntese de novos ligantes multifuncionais contendo grupos carboxilatos e heterociclos vêm sendo amplamente explorados (BEHESHT, et al;2015). Dentre estes ligantes, os pirazóis funcionalizados com grupo carboxilato se destacaram como espaçadores em PC, levando à formação de sistemas de diferentes dimensionalidades e arquiteturas, partindo-se dos mesmos reagentes e variando-se apenas as condições experimentais (GUEDES, et al;2015). Neste trabalho, serão descritas a síntese e caracterização de dois novos PCs com um ligante derivado de pirazol e íons de cobre(II).

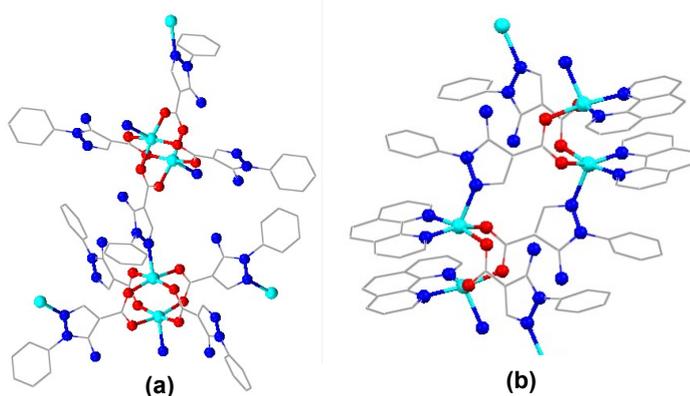
Metodologia

A síntese do pré-ligante 5-amino-4-carboxilato de potássio-1-fenil-1H-pirazol (**L**) foi feita através da reação de neutralização do ácido correspondente (ZIAR-UR-REHMAN, et al;2008) com solução diluída de KOH. O composto de coordenação **1** foi sintetizado por difusão lenta em tubo de ensaio, a partir da reação de 5 mL de uma solução aquosa de CuCl₂ (0,01 mmol) com 5 mL de uma solução H₂O/EtOH(1:2) do ligante **L** (0,02 mmol). No tubo de ensaio, estas soluções foram separadas por outra de densidade intermediária, contendo apenas EtOH/H₂O(1:1). Após alguns dias, observou-se a formação de cristais prismáticos de coloração verde. O composto **2** foi preparado também por difusão lenta em tubo de ensaio através da reação de 5 mL de uma solução aquosa de Cu(ClO₄)₂ (0,01 mmol) e 5 mL de uma solução de EtOH/H₂O (2:1), onde foram solubilizados 0,01 mmol de 1,10-fenantrolina e 0,01 mmol do ligante **L**. Estas soluções também foram separadas por uma solução de densidade intermediária, EtOH/H₂O(1:1). Após algumas semanas foi observada a formação de cristais de coloração verde escuro. Todos os compostos foram caracterizados por IV, UV-vis e por voltametria cíclica (VC). Também estão sendo feitos cálculos teóricos das propriedades magnéticas para determinação das constantes de acoplamento envolvendo os íons de cobre.

Resultados e Discussão

A caracterização do composto **1** por espectroscopia na região de infravermelho apresentou absorções referente aos grupos funcionais em: 3472 e 3363 cm⁻¹ (N-H amina), 1613 cm⁻¹ (C=O carboxilatos), 1539 e 1450 cm⁻¹ (C=C e C=N aromáticos). Os cristais obtidos permitiram a elucidação de suas estruturas cristalinas através de difração de raio X por monocristal. O composto **1**, ²·[Cu₂(**L**)₄], cristaliza no grupo de espaço P 2₁/c, com parâmetros de célula a=

12,4373(8) Å, $b = 12,9620(6)$ Å, $c = 12,4373(8)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 93,424(7)^\circ$. Formado por dois núcleos de cobre(II), onde cada um está coordenado a quatro oxigênios de carboxilatos diferentes, formando uma estrutura com topologia paddle-wheel (GUEDES, et al;2015). Nas posições axiais, os íons de cobre(II) estão coordenados a um átomo de nitrogênio do anel pirazólico de um dos quatro ligantes **L** de outra unidade binuclear paddle-wheel (**Figura 2 (a)**), resultando em um polímero de coordenação 2D. A caracterização do composto **2** por espectroscopia na região do infravermelho apresentou absorções em 3448 e 3310 cm^{-1} (N-H amina), 1648 cm^{-1} (C=O carboxilato), entre 1594 e 1448 cm^{-1} (vibrações de núcleos aromáticos C=C e C=N). O composto **2**, $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$, cristaliza no grupo de espaço P-1, com parâmetros de célula $a = 11,8794(6)$ Å, $b = 12,7503(6)$ Å, $c = 17,9173(9)$ Å, $\alpha = 82,488(2)^\circ$, $\beta = 77,818(2)^\circ$ e $\gamma = 62,453(2)^\circ$. Cada íon de cobre(II) está coordenado a um átomo de oxigênio do carboxilato de um ligante **L** e a uma molécula de 1,10-fenantrolina. Nas posições axiais, os íons de cobre(II) estão coordenados a um átomo de nitrogênio do anel pirazólico de um outro ligante **L** (Figura 2 (b)) ao longo do eixo crist



No voltamograma cíclico do complexo **1** observam-se duas reduções reversíveis em $-0,76\text{ V}$ (vs Ag), respectivamente referidas aos processos de redução dos íons de cobre(II) centrados no metal e dos ligantes. Também observam-se duas oxidações quase reversíveis, sendo uma do par redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ centrado no metal e outra em $E_{1/2} = 1,20\text{ V}$ referente a um processo de oxidação reversível do par redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ centrado nos ligantes. Uma redução irreversível referente a um processo de oxidação dos ligantes ocorrendo em $E_{1/2} = 1,19\text{ V}$ e duas outras irreversíveis em $1,16\text{ V}$ e $0,39\text{ V}$ centrada nos ligantes.

As análises por VC mostraram que os complexos sofrem processos redox centrados no metal e nos ligantes.

Os voltamogramas também mostram uma oxidação quase-reversível em $E_{1/2} = 0,49\text{ V}$ e uma outra em $E_{1/2} = 0,09\text{ V}$ e uma outra irreversível em $-0,60\text{ V}$ e $0,39\text{ V}$ centrada no ligante, e referidas aos processos de oxidação centrado no ligante, e referidas aos processos de oxidação centrado no ligante, e referidas aos processos de oxidação centrado no ligante.

Conclusão

A partir das estruturas obtidas foi possível confirmar a versatilidade do ligante pirazólico, já que sua utilização na síntese levou a formação de compostos de coordenação com diferentes modos de coordenação. Esses diferentes modos de coordenação levaram os polímeros de coordenação a formarem interessantes arquiteturas moleculares 1D ou 2D como mostrado. As análises por VC mostraram que os complexos sofrem processos redox centrados no metal e nos ligantes.

Referências Bibliográficas

- XU, Heng; Zhu, Chang-Hai; Xue, Chen; Gao, Ying-Chun; Huang, Rong-Yi; Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Electrochemical Properties of a Copper Coordination Polymer with Unprecedented Topology. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2015, 948-952
- GUEDES, Guilherme P; Santos, Igor F; Mercante, Luiza A; Speziali, Nivaldo L; Resende, Jackson A. L. C; Bernardino, Alice M. R; Andruh, Marius; Vaz, Maria G. F; A New Quartz-like Metal-Organic Framework Constructed from a Versatile Pyrazole-Based Spacer; *Cryst. Growth Des.* 2015, 15, 1027-1030.
- BEHESHTI, Azizolla, Lalegani, Arash; Noshandian, Azin; Bruno, Giuseppe; Rudbari, Hadi A.; Tuning the framework formation of copper coordination compounds by using neutral bi and tetradentate flexible pyrazole-base ligands. *Polyhedron*, 2015, 85, 690-696.

ZIAR-UR-REHMAN, M.; Elsegood, M. R. J.; Akbar, N.; Saleem, R. S. Z. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* 2008, 64, o1312–o1312.