



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LUCAS ARAUJO TRAJANO SILVA

POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROBIMETÁLICOS:
Estudo experimental e atividade catalítica

JOÃO PESSOA – PB
2019

LUCAS ARAUJO TRAJANO SILVA

POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROBIMETÁLICOS:

Estudo experimental e atividade catalítica

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à coordenação do
curso de Química Industrial da
Universidade Federal da Paraíba,
como requisito à obtenção do título
de Bacharel em Química Industrial.

ORIENTADOR: Prof^o. Dr.
Fausthon Fred da Silva.

JOÃO PESSOA – PB

2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586p Silva, Lucas Araujo Trajano.

POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROBIMETÁLICOS: Estudo experimental e atividade catalítica / Lucas Araujo Trajano Silva. - João Pessoa, 2019.

57 f. : il.

Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Polímeros de Coordenação. 2. Heterobimetalicos. 3. Ácido iminodiacético. I. Título

UFPB/BC

LUCAS ARAUJO TRAJANO SILVA

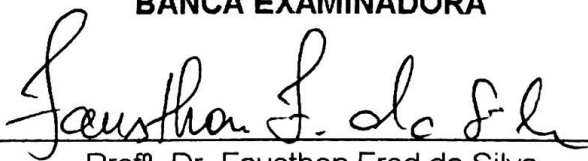
POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROBIMETÁLICOS:

Estudo experimental e atividade catalítica

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado pelo aluno LUCAS ARAUJO
TRAJANO SILVA, do Curso de
Bacharelado em Química Industrial, tendo
obtido o conceito de Aprovado,
conforme a apresentação de Banca
Examinadora constituída pelos
professores.

Aprovado em 15 de Maio de 2019.

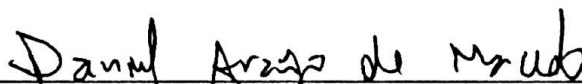
BANCA EXAMINADORA



Profº. Dr. Fausthon Fred da Silva
Professor Orientador



Profº. Dr. Rennio Felix de Sena
Membro da Banca



Profº. Dr. Daniel Araújo de Macedo
Membro da Banca

JOÃO PESSOA – PB

2019

*“A vida é boa
Quando se brinca demais
Quando se canta
E não se olha pra trás”*

Rubel

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado discernimento para entender as coisas da vida e poder fazer escolhas que me fizeram chegar ao fim desse curso.

Ao meu orientador Fauston Fred da Silva, sempre preparado a atender e tirar dúvidas quando necessário, mostrando a muitos alunos que dentro da instituição ainda se vale lutar e seguir em frente.

A Talita Araújo, uma grade amiga que me ajudou a não desistir nessa caminhada, mostrando um lado mais calmo e tranquilo da vida, sempre presente mesmo sem perceber e que levo para minha vida.

A todos os amigos e colegas que de alguma forma me acrescentaram na vida acadêmica e pessoal.

Aos membros da coordenação sempre dispostos a ajudar fazendo o possível e muitas vezes o impossível por todo o corpo estudantil do curso, me possibilitaram o estágio na superintendência do meio ambiente, uma nova etapa que foi um amadurecimento profissional.

Ao meus amigos da SUDEMA agradeço por me permitir sentir incluído em algo, nosso time CMA.

A minha família, a meus pais que se sacrificaram de todas as formas para minha criação, hoje reconheço a ausência durante minha infância como o maior sacrifício realizado por vocês.

A família Alves de Lima, grandes amigos que me acolheram como um “filho agregado” nessa jornada, pessoas de grande coração sempre dispostas a ajudar o próximo.

Por fim mas não menos importante, ao meu primo Saulo Couto uma das minhas inspirações, uma pessoa guerreira, determinada e humilde, me mostrou que com o devido esforço podemos realizar nossos sonhos não importa o ponto de partida.

A graduação é um lugar de aprendizado contínuo muito além de um título. Nessa jornada tive um amadurecimento perceptível onde sei que estou saindo totalmente diferente da forma que entrei.

RESUMO

Catalisadores poliméricos adequados em processos catalíticos possibilitam um aumento considerável na velocidade e rendimento de reações químicas. Nesse âmbito, nos últimos anos, polímeros de coordenação vêm sendo estudados intentando tal aplicabilidade. A síntese de catalisadores desta espécie vem se provando um desafio incentivando assim a pesquisa em grau acadêmico e industrial. O presente trabalho visa discorrer sobre a síntese de polímeros de coordenação e a caracterização dos mesmos. A primeira fase da pesquisa expõe a síntese de dez polímeros de coordenação obtidos como consequência de modificações da concentração em 10, 30 e 50 por cento em mmol dos seguintes metais de transição: cobre, cobalto, níquel e manganês. Seguidamente, a segunda fase relata a caracterização dos compostos sintetizados utilizando difração de raio-X, espectroscopia de absorção, termogravimetria e ensaios catalíticos. Os resultados obtidos apontaram que entre os polímeros sintetizados o composto Cu-IDA (IDA = ácido iminodiacético) foi o que apresentou um melhor desempenho em comparação aos composto dopados com manganês. A avaliação comparativa apontou que composto dopados em cobre possui um tempo de reação mais satisfatório nas reações teste de catálise, proporcionando também um maior rendimento do produto.

Palavras-chaves: Polímeros de Coordenação. Heterobimetalicos. Ácido iminodiacético.

ABSTRACT

Proper polymeric catalysts in catalytic processes enable a considerable increase in the speed and yield of chemical reactions. In this field, in the last years, coordination polymers have been studied attempting such applicability. The catalysts synthesis of this kind is proving itself as a challenge, encouraging the research in the academic and industrial field. The present work aims to discuss about the coordination polymers synthesis and their characterization. The first phase of the research presents the synthesis of ten coordination polymers obtained as a consequence of concentration changes in 10, 30 and 50 per cent in mmol of the following transition metals: copper, cobalt, nickel and manganese. Then, the second phase reports the synthesized compounds characterizations using X-ray diffraction, absorption spectroscopy, thermogravimetry and catalysts trials. The results obtained indicated that between the synthesized polymers, the Cu-IDA compound was the one that presented better performance compared to manganese doped compounds. The comparative evaluation showed that copper-doped compounds have more satisfactory reaction in the reactions test, providing a greater product yield.

Keywords: Coordination polymers. Heterobimetallic. Iminodiacetic acid.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura de um composto de coordenação onde M é um metal complexado a EDTA.....	19
Figura 2 - Esquema de arranjos dos polímeros de coordenação.....	19
Figura 3 - Fluxograma hierárquico dos compostos de coordenação proposto pela IUPAC 2013.	20
Figura 4 - Moléculas utilizadas nas síntese, (A) Ácido tereftálico, (B) Ácido trimésico, (C) 1,2,4,5-Tetraquis(4-carbocifenil)benzeno, (D) 4,4'-Bíridina, (E) Ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico, (F) Ácido 4,4',4"-s-Triazina-2,4,6-trill-tribenzóico.	21
Figura 5 – Redes de coordenação mais difundidas (A) MOF-5, (B) CuBTC e (C) MIL-53.	22
Figura 6 - Estrutura do Ácido iminodiacético.....	22
Figura 7 - Formas de coordenação do grupo carboxíla. (A) monodentado, (B) bidentado em ponte (syn-anti), (C) quelato, (D) bidentado em ponte (anti-anti) e (E) bidentado em ponte (syn-syn).	23
Figura 8 - Estrutura da rede $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	24
Figura 9 - Empacotamento cristalino da rede $[\text{Gd}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]_n$ observado pelo eixo c.	25
Figura 10 - Exemplificação da oxidação de álcoois primários.....	26
Figura 11 - Representação de uma reação com e sem catalisador.	26
Figura 12 - Imagem dos compostos com Níquel, (a) = Cu-Ni (0,9-0,1), (b) = Cu-Ni (0,7-0,3) e (c) = Cu-Ni (0,5-0,5).	30
Figura 13 - Difração de pó do Cu-IDA e do arquivo CIF obtido pela literatura (em vermelho).	31
Figura 14 - Padrão de difração de pó do Cu-Co-IDA (Co 10%, em vermelho), e do arquivo CIF obtido pela literatura da estrutura cristalina Cu-IDA (em preto).	32
Figura 15 - Ampliação do padrão de difração de pó do Cu-Co-IDA (Co 10%, em vermelho), e o arquivo CIF obtido pela literatura da estrutura cristalina Cu-IDA (em preto).....	33

Figura 16 - Padrões de difração de pó do Cu-Co-IDA (Co 30%, em vermelho), e o arquivo CIF obtido pela literatura da estrutura cristalina Cu-IDA (em preto).	33
Figura 17 - Padrões de difração de pó do Cu-Co-IDA (Co 50%, em vermelho), e o arquivo CIF obtido pela literatura da estrutura cristalina Cu-IDA (em preto).	34
Figura 18 - Padrão de difração do Cu-Ni-IDA (Ni 10%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).	35
Figura 19 - Padrão de difração do Cu-Ni-IDA (Ni 30%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).	36
Figura 20 - Padrão de difração do Cu-Ni-IDA (Ni 50%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).	36
Figura 21 - Padrão de difração do Cu-Mn-IDA (Mn 10%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).	37
Figura 22 - Padrão de difração do Cu-Mn-IDA (Mn 30%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).	38
Figura 23 - Padrão de difração do Cu-Mn-IDA (Mn 50%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).	38
Figura 24- Espectro de infravermelho a temperatura ambiente do Cu-IDA.....	39
Figura 25 - Espectro de infravermelho do Cu-Co-IDA (0,9-0,1).	40
Figura 26 - Espectro de infravermelho do Cu-Co-IDA (0,7-0,3).	40
Figura 27- Espectro de infravermelho do Cu-Co-IDA (0,5-0,5).	41
Figura 28 - Espectro de infravermelho do Cu-Ni-IDA (0,9-0,1).....	42
Figura 29 - Espectro de infravermelho do Cu-Ni-IDA (0,7- 0,3).....	42
Figura 30 - Espectro de infravermelho do Cu-Ni-IDA (0,5-0,5).....	43
Figura 31 - Espectro de infravermelho do Cu-Mn-IDA (0,9-0,1).....	44
Figura 32 - Espectro de infravermelho do Cu-Mn-IDA (0,7-0,3).....	44
Figura 33 - Espectro de infravermelho do Cu-Mn-IDA (0,5-0,5).....	45
Figura 34 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N ₂ do composto [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂].	46
Figura 35 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N ₂ do composto Cu-Co-IDA (0,7-0,3).....	47
Figura 36 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N ₂ do composto Cu-Co-IDA (0,5-0,5).....	48
Figura 37 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N ₂ do composto Cu-Ni-IDA (0,7-0,3).....	49

Figura 38 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N ₂ do composto Cu-Ni-IDA (0,5-0,5).....	49
Figura 39 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N ₂ do composto Cu-Mn-IDA (0,7-0,3).....	50
Figura 40- Curva Termogravimétrica em atmosfera de N ₂ do composto Cu-Mn-IDA (0,5-0,5).....	51
Figura 41 - Esquema da Reação de alilação de aldeídos.	52
Figura 42 - Esquema de reação para os ensaios catalíticos.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais sinais encontrados nos espectros de infravermelho contendo cobalto.....	41
Tabela 2. Principais sinais encontrados nos espectros de infravermelho contendo níquel.	43
Tabela 3. Principais sinais encontrados nos espectros de infravermelho contendo manganês.....	45
Tabela 4. Resultados da atividade catalítica na alilação de aldeídos.....	52
Tabela 5 - Resultados da atividade catalítica na reação de Baylis-Hillman.	53

LISTA DE SIGLAS

EDTA - Ácido etilenodiaminotetraacético

1D – Unidimensional

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

MOF - Metal Organic Framework

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MOF-5 – Composto de coordenação $Zn_4O(BDC)_3$

CuBTC – Complexo formado por íons cobre com o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico

H₂IDA – Ácido Iminodiacético

Cu²⁺ – Cobre(II) ou cúprico

3d – Metais de transição do grupo d

4f – Metais de transição do grupo f

DMF- Dimetilformamida

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1. QUÍMICA INORGÂNICA	18
3.2. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	18
3.3. DEFINIÇÕES	20
3.4. LIGANTE	20
3.5. SISTEMAS HETEROMETÁLICOS	24
3.6. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COMO CATALISADORES	25
4. MATERIAS E MÉTODOS	27
4.2. TRATAMENTO DE SOLVENTES E REAGENTES	27
4.3. SINTESE DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	27
4.3.1. Síntese do Cu-IDA-[Cu(IDA)(H ₂ O) ₂] (IDA = iminodiacetato)	27
4.3.2. Síntese do Cu-Co-IDA (09-0,1)	27
4.3.3. Síntese do Cu-Co-IDA (0,7-0,3)	27
4.3.4. Síntese do Cu-Co-IDA (05-0,5)	28
4.3.5. Síntese do Cu-Ni-IDA (0,9-0,1)	28
4.3.6. Síntese do Cu-Ni-IDA (0,7-0,3)	28
4.3.7. Síntese do Cu-Ni-IDA (0,5-0,5)	28
4.3.8. Síntese do Cu-Mn-IDA (0,9-0,1)	28
4.3.9. Síntese do Cu-Mn-IDA (0,7-0,3)	29
4.3.10. Síntese do Cu-Mn-IDA (0,5-0,5)	29
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	29
4.4.1. Difração de raios-X de pó	29
4.4.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho	29
4.4.3. Análise termogravimétrica	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIO-X DE PÓ	30
5.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	39
5.3. ANÁLISE TÉRMICA (TGA)	45
5.4. ENSAIOS CATALÍTICOS	51

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVA	54
7. REFERÊNCIAS.....	55

1. INTRODUÇÃO

As inovações na área da química inorgânica vêm se destacando há décadas. O estudo dos polímeros de coordenação, também conhecido como MOF (do inglês, *Metal-Organic Framework*) é uma vertente que recentemente vem atraindo generalizado interesse, no âmbito dos compostos de coordenação.

Os polímeros de coordenação possuem relevantes características como a possibilidade de modificação pós-sintética, alta cristalinidade, baixa densidade e estruturas cristalinas regulares. Tais particularidades do complexo, em sua maioria, resultam em altas áreas superficiais [1,2,3].

As indústrias almejam processos eficazes e eficientes. Visando otimizar as etapas da cadeia produtiva uma variável em destaque é o tempo. Indústrias dependentes de reações químicas durante as etapas das operações encontram na catálise a chave para atingir as metas estipuladas. Posto isto, observa-se uma crescente utilização desses compostos em sínteses catalíticas e seu emprego em um vasto espectro de áreas fabris como: fotônica, biotecnologia, materiais magnéticos, pigmentos inorgânicos, farmacologia, etc., [1,2,3].

Sendo assim, o presente trabalho descreverá a síntese de dez polímeros de coordenação obtidos a partir de modificações de concentração de quatro metais de transição: cobre, cobalto, níquel e manganês. Durante os ensaios, a cristalização dos complexos foi efetuada em temperatura e pressão ambiente, utilizando água destilada como solvente e o ácido iminodiacético (IDA) como precursor. Os resultados obtidos são apresentando a partir da execução de três técnicas padrão de caracterização (difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e termogravimétrica) consoante as encontradas na literatura objetivando uma descrição das propriedades dos compostos sintetizados.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver novos polímeros de coordenação heterobimetálicos (3d-3d) a partir do ácido iminodiacético e sais de metais de transição, estudando sua aplicação como catalisadores em reações orgânicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar novos polímeros de coordenação heterobimetálicos com o ácido iminodiacético contendo metais de transição da série “3d” (Cu/Co, Cu/Mn e Cu/Ni).
- Estudar as propriedades físico-químicas dos materiais usando as técnicas difração de raios-X de pó, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho;
- Aplicar os compostos como catalisadores em reações orgânicas (Alilação de aldeídos e Baylis-Hillman).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. QUÍMICA INORGÂNICA

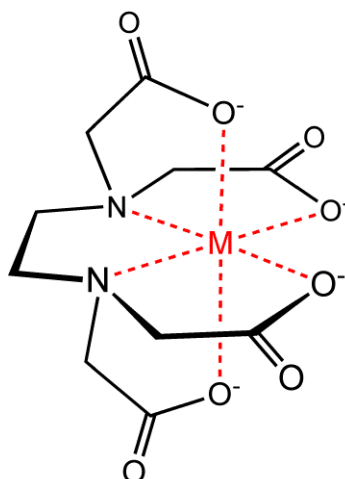
A Química Inorgânica em sua figuração tradicional foi construída e estudada por meios empíricos e legada gerações futuras. No entanto, durante o desenvolvimento da mesma nos últimos anos, a área expandiu e passou a incorporar dentro do seu contexto avanços da química organometálica e metalorgânicas, catálise, química bioinorgânica, materiais e, mais recentemente, na química supramolecular. [4]

Nos anos de 1920 e 1924 foram escritos livros por C. Oppenheimer e K. A. Hofmann, respectivamente. As obras inovaram ao introduzir o conceito do modelo atômico de Bohr, apesar da teoria descrita não considerar a difusão da mecânica quântica. Além disso, os volumes contextualizaram a química inorgânica em três vertentes: metais, elementos não metálicos e substâncias radioativas. [5-6] A conceituação da Química Inorgânica foi um passo importante na difusão da química inorgânica moderna. As escolhas pessoais dos autores podem ser vistas como indicativos para as mudanças de padrões aplicados no ensino naquela época [5-6]. O eco dessas ações refletiram no abarcamento dos compostos de coordenação, compostos de elementos não metálicos, radicais e espécies ativas de oxigênio, metalocarbonilos, compostos intermetálicos, sólidos inorgânicos, compostos não estequiométricos, solventes não aquosos e radioquímica. [4]

3.2. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Estruturas compostas por um ligante orgânico e um centro metálico são definidas como compostos de coordenação, também chamados de complexos. A configuração desses complexos resulta em estruturas cristalinas com diferentes formas geométricas e características equivalentes ao ligante e metal. [7]

Figura 1 - Estrutura de um composto de coordenação onde M é um metal complexado a EDTA.

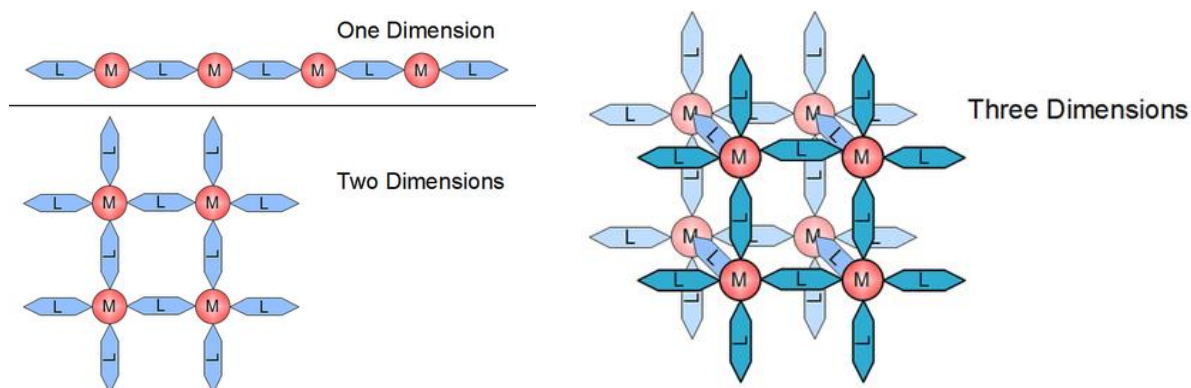


Fonte: Domínio Público, (2019).

Os trabalhos mais recentes vêm dando ênfase nos metais de transição. Essa preferência difere do interesse decorrido nos últimos anos onde o foco era dirigido aos lantanídeos. A relevância do grupo de metais terra de raras é uma consequência de suas propriedades espectroscópicas, como bandas de emissão bem definidas, tempo de vida longo, aplicações em áreas como eletroluminescência, entre outras. [8-13]

A coordenação dos compostos de coordenação parte da complexação, uma vez que a célula unitária se repete uni- (1D), bi- (2D) ou tridimensionalmente (3D) (Figura 2) [14].

Figura 2 - Esquema de arranjos dos polímeros de coordenação.



Fonte: Adaptado Domínio Público, (2019).

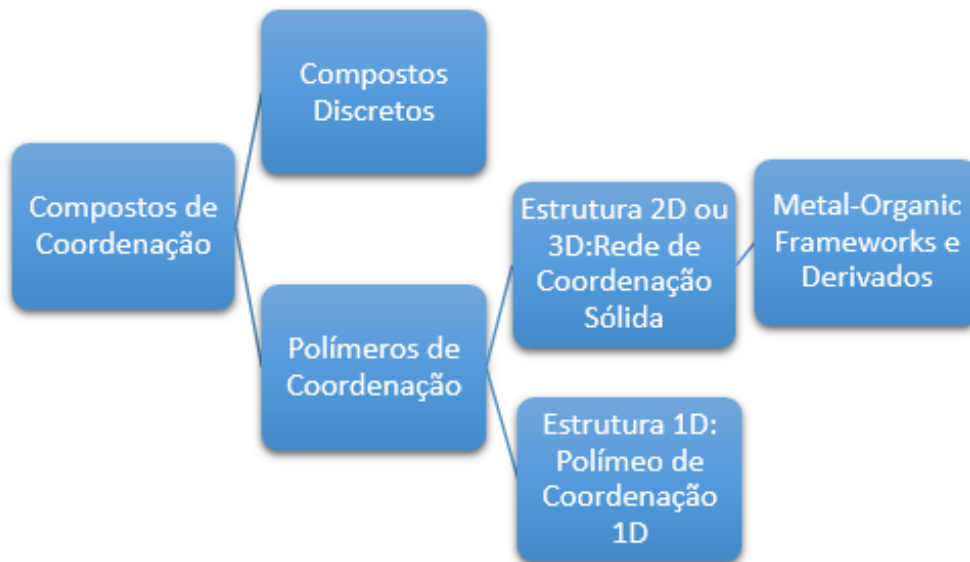
Esses empacotamentos são provenientes de interações intermoleculares (interações não covalentes como Van der Waals, ligação de hidrogênio), onde as estruturas, em sua maioria, são unidimensionais ou cadeias [15], bidimensionais ou planos [16]. Enquanto que nas interações intramoleculares (ligação covalente) os

compostos são tridimensionais ou entrelaçados [17]. Com isto tem se a ideia que diferentes ligantes podem dar estruturas cristalinas e propriedades diferentes. [18]

3.3. DEFINIÇÕES

As definições de padrões de nomenclaturas derivam da tentativa de normatização, facilitando o uso e limitando possíveis confusões. Ao longo dos anos a categorização de compostos de coordenação segundo suas características resultaram em tentativas falhas. No ano de 2009 a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) se pronunciou a encontrar uma solução para essa questão. Em 2013, foi então publicado pela IUPAC a classificação de compostos de coordenação como sendo estruturas cristalinas que se repetem nas três dimensões, e assim com suas subclasses chegando até as MOFs elas sendo uma subclasse dos rede de coordenação com características 2D e 3D com poros intrínsecos em sua estrutura. [19-21]. Na Figura 3, demonstra a hierarquia dos compostos de coordenação definido pela IUPAC.

Figura 3 - Fluxograma hierárquico dos compostos de coordenação proposto pela IUPAC 2013.



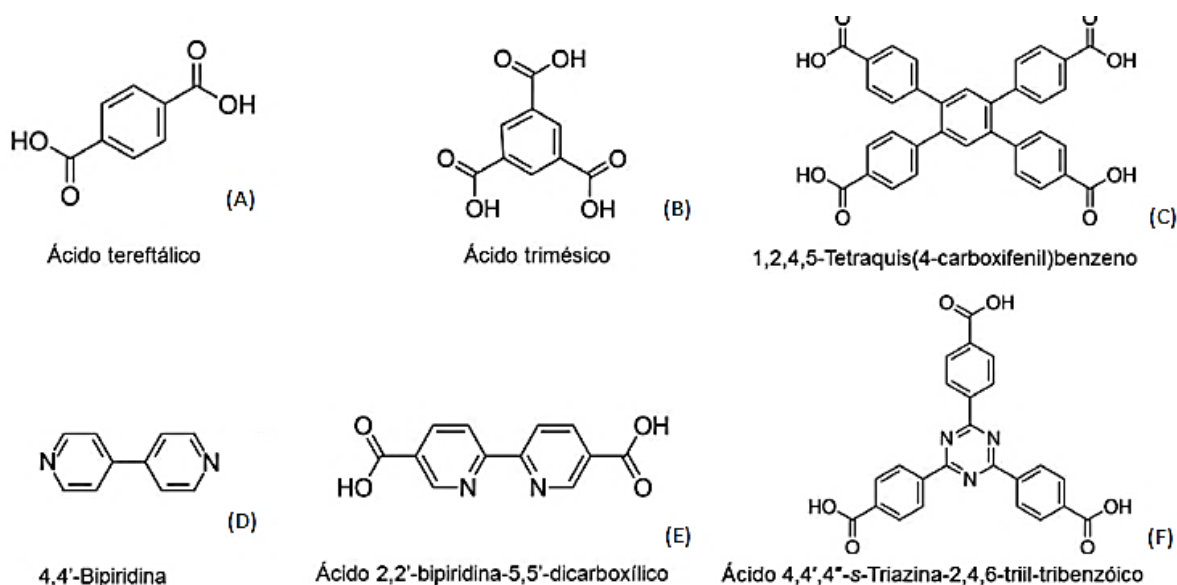
Fonte: Adaptado de [20], (2012)

3.4. LIGANTE

Existem diversas substâncias que podem ser utilizadas como ligantes para síntese dos compostos, ressaltando-se o ligante mais utilizado: ácido teraftálico [Figura 4. (A)] [22]. Para tal feito, devem ser escolhidos ligantes orgânicos que

possuam grupos funcionais doadores de elétrons onde possam se complexar de forma satisfatória com o metal, por sua vez permitindo mais de um “ponto” de coordenação, podendo gerar mais de um complexo [23].

Figura 4 - Moléculas utilizadas nas síntese, (A) Ácido tereftálico, (B) Ácido trimésico, (C) 1,2,4,5-Tetraquis(4-carboxifenil)benzeno, (D) 4,4'-Biíridina, (E) Ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico, (F) Ácido 4,4',4''-s-Triazina-2,4,6-triil-tribenzóico.

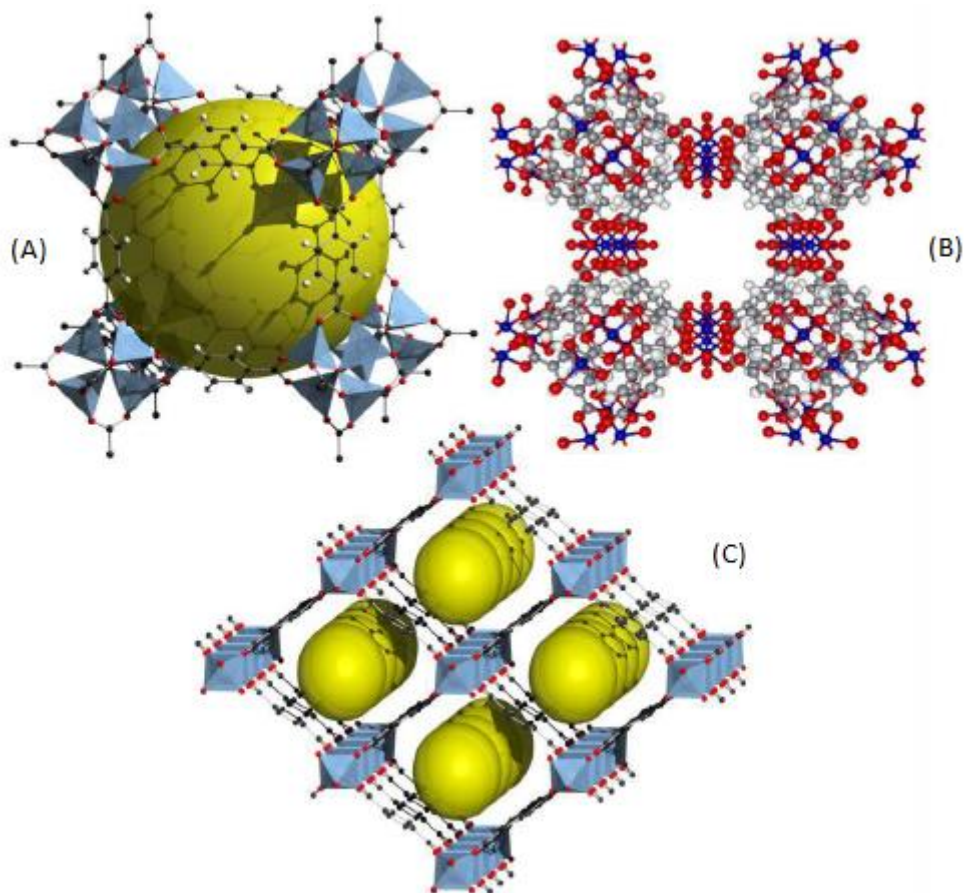


Fonte: Adaptado [22], (2013).

Como também deve-se destacar sobre ligante ácido 1,4-bezenodicarboxílico (Ácido tereftálico), é a sua utilização na MOF-5, um complexo bastante difundido e revolucionário onde obtida por Yaghi e sua equipe [24], essa estrutura tem características formidáveis por possuir uma rede 3D de geometria cúbica, densidade de 0,59 g/cm³ e uma área superficial específica de 2900 m²/g.

Posteriormente foi relatado a síntese do CuBTC, complexo sintetizado a partir do ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico com íons de cobre, possuindo área superficial específica de 2100 m²/g [25]. Junto a eles tem-se MIL-53, composto a partir do ácido 1,4-benzodicarboxílico, escândio e oxigênio com área superficial específica de 1500 m²/g [26]. Tornaram-se as três estruturas (Figura 5) mais estudadas no campo das redes de coordenação.

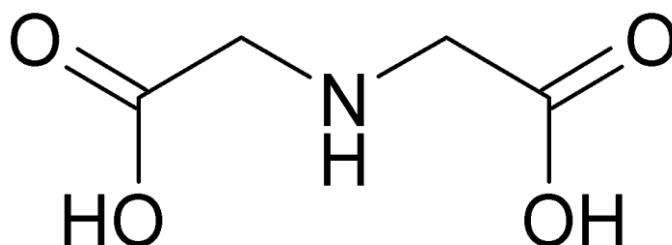
Figura 5 – Redes de coordenação mais difundidas (A) MOF-5, (B) CuBTC e (C) MIL-53.



Fonte: Adaptado de [23], (2014).

Neste trabalho foi utilizado o ácido iminodiacético como ligante para produção de polímeros de coordenação heterometálicos. O ácido iminodiacético também chamado por H_2IDA (Figura 6) possui em sua uma cadeia heterogênea funcionalizada tendo dois grupos ácidos carboxílicos e um grupamento amina.

Figura 6 - Estrutura do Ácido iminodiacético.

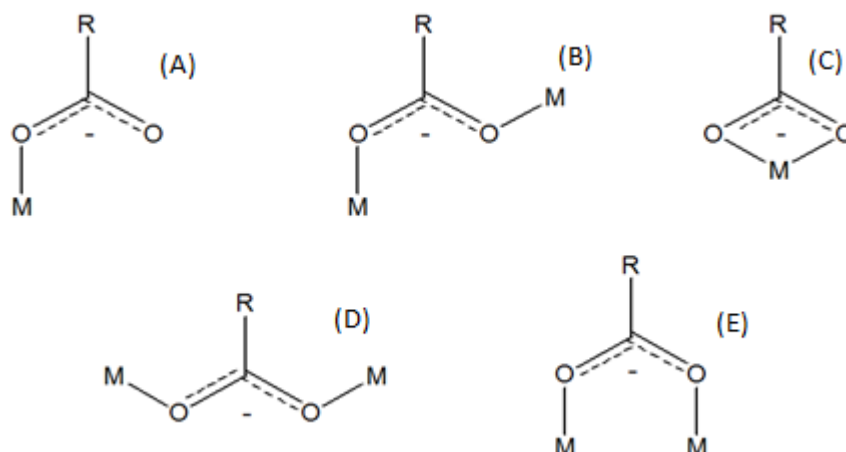


Fonte: Adaptado de [23], (2014).

Devido a sua estrutura o ácido possui um grande fator quelante ideal na captura de metais como chumbo, cádmio, ferro e cobre [27]. A Figura 7 mostra formas de

complexação do H₂IDA, pelo grupo ácido presente em sua estrutura possibilitando a diferentes estruturas finais.

Figura 7 - Formas de coordenação do grupo carboxila. (A) monodentado, (B) bidentado em ponte (syn-anti), (C) quelato, (D) bidentado em ponte (anti-anti) e (E) bidentado em ponte (syn-syn).

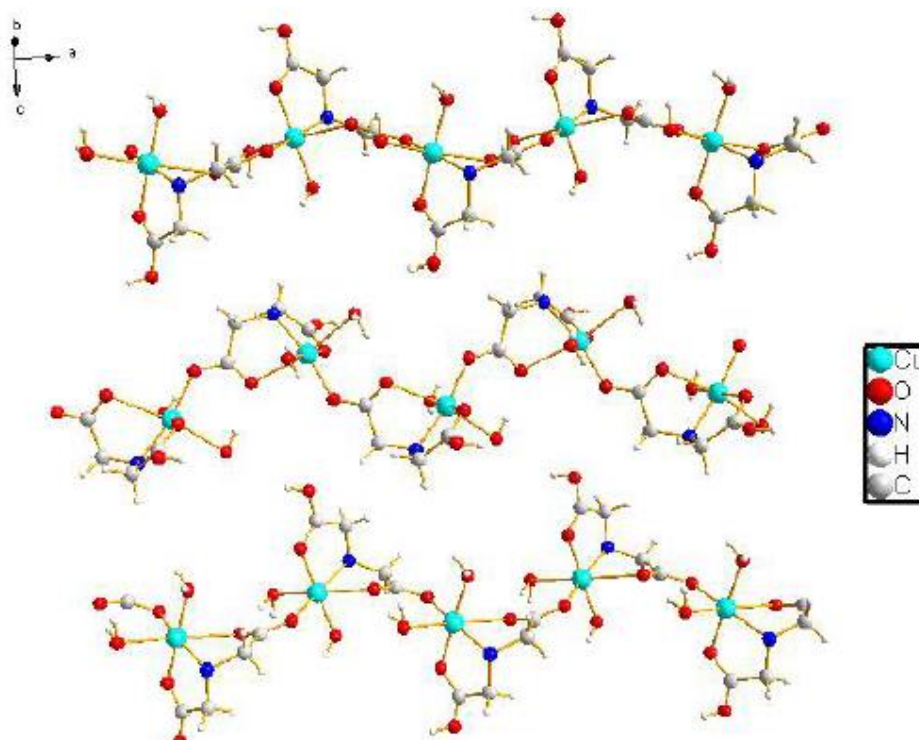


Fonte: Adaptado [28], (2017).

Os compostos sintetizados a partir do ácido iminodiacético e metais de transição 3d, tem estruturas diferenciadas entre si, embora comumente cristalizam no sistema ortorrômbico com número de coordenação seis [23]. Sistemas de coordenação tem como influencia em suas coordenações parâmetros como pH, proporção molar e também temperatura [29].

É conhecido na literatura o a rede de coordenação [Cu(IDA)(H₂O)₂], onde os íons de Cu estão ligados ao ligante H₂IDA, coordenado de forma 1D interagindo entre si através de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os oxigênios não coordenados do ligante formando uma estrutura bidimensional (Figura 8) [23]. Também são encontrados outros polímeros de coordenação com diferentes metais de transição como [Ni(IDA)(H₂O)₂]_n [M(IDA)(H₂O)]_n (M = Co e Ni) [29].

Figura 8 - Estrutura da rede $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$.



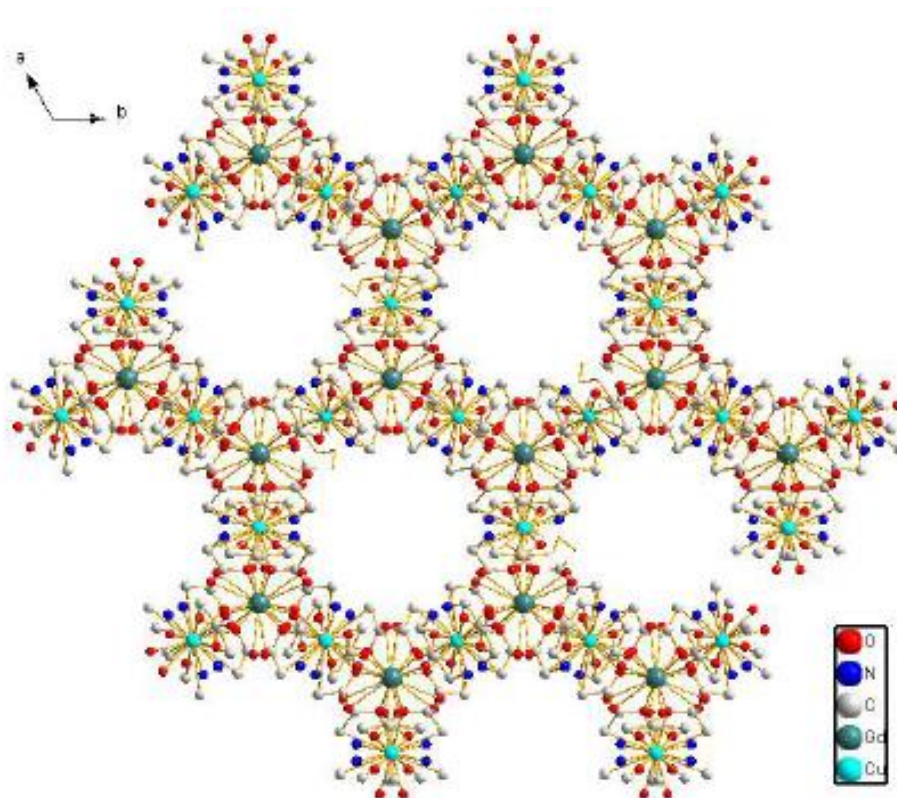
Fonte: Adaptado [23], (2014)

3.5. SISTEMAS HETEROMETÁLICOS

Encontram-se reportado na literatura estudos a respeito das estruturas características dos complexos poliméricos, trabalhos que compreendem complexos heterobimetálicos do tipo 3d-4f, exibem em sua formula molecular um metal do grupo d [cobre] e um metal do grupo f [La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Ho]. As sínteses dos complexos resultou na formula geral $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{IDA})_6]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde Ln representa os metais do grupo f e M do grupo d, com x variando entre 0 e 8 moléculas de água de hidratação.[23]

As caracterizações indicam que os complexos são isoestrutural. O sitio do cobre exhibe geometria octaédrica distorcida com esfera de coordenação compostos por dois átomos de hidrogênio e quatro átomos de oxigênio derivados de duas moléculas de ligantes ao passo que a estereoquímica do íon lantanídeo mostra como poliedro de coordenação um prisma trigonal ligado exclusivamente por átomos de oxigênio uma vez que o metal terra-rara é nona-coordenado (Figura 9).

Figura 9 - Empacotamento cristalino da rede $[\text{Gd}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]_n$ observado pelo eixo c.



Fonte: Adaptado [23], (2014).

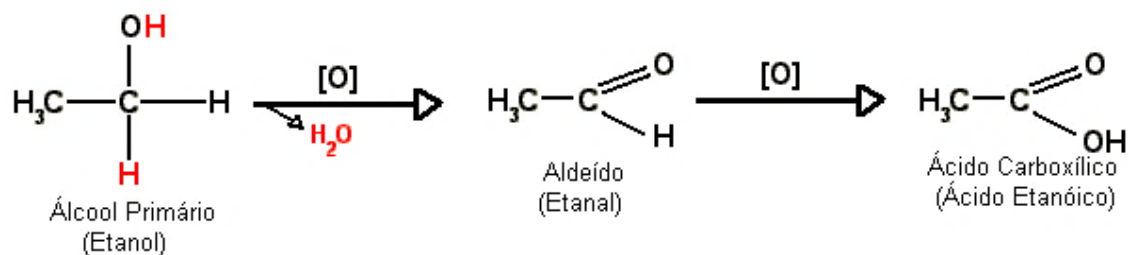
A dopagem dos compostos com novos metais tem como objetivo trazer novas características dos metais uma delas é a resistência a degradação, a escolha desses metais pode ser realizada a partir de um resultado esperado e selecionado com alguns critérios tal como um raio atômico parecido desta forma favorecendo a inserção do novo metal sem modificação estrutural, resultando em cristais monofásicos.

3.6. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COMO CATALISADORES

Nos últimos anos, os polímeros de coordenação veem sendo estudados para aplicação em sínteses catalíticas [23]. Catalisadores poliméricos adequados em processos catalíticos seletivos como na oxidação de álcoois primários e aldeídos possibilitam um aumento considerável na velocidade e rendimento dessas reações químicas [23].

O grande problema enfrentado nesse tipo de reação de oxidação é a alta reatividade dos aldeídos que continuam presentes no meio mesmo após a sua primeira oxidação de álcoois para o mesmo dando sequência na reação chegando a ácidos carboxílicos, (Figura 10).

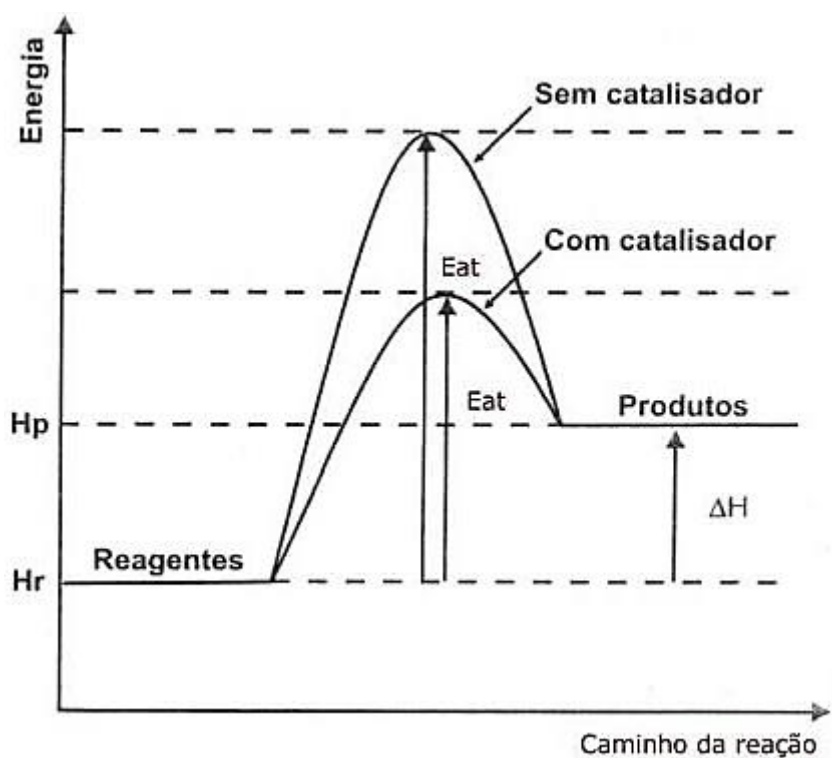
Figura 10 - Exemplificação da oxidação de álcoois primários.



Fonte: Domínio Público, (2019).

Tendo em vista essa problemática encontra-se na literatura a utilização de vários compostos para tal aplicação, atuando em reações como na oxidação de álcoois e olefinas [30], uma forma de atuação é com a diminuição na energia de ativação da reação desta forma aumentando a velocidade da reação (Figura 11).

Figura 11 - Representação de uma reação com e sem catalisador.



Fonte: Domínio Público, (2019)

4. MATERIAS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

Nas sínteses foram utilizados os seguintes reagentes:

- Ácido iminodiacético (H_2IDA) (Sigma-Aldrich, 99%)
- Acetato de Cobre II hidratado ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \bullet \text{H}_2\text{O}$) (Vetec, 98%)
- Acetato de Cobalto II tetra hidratado ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Co} \bullet 4\text{H}_2\text{O}$) (Vetec, 99%)
- Acetato de Níquel II tetra hidratado ($\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$) (Vetec, 99%)
- Sulfato de Manganês II hidratado ($\text{MnSO}_4 \bullet \text{H}_2\text{O}$) (Dinâmica, 98%)
- Água Destilada

4.2. TRATAMENTO DE SOLVENTES E REAGENTES

Todos os reagentes foram utilizados sem uma purificação prévia.

4.3. SÍNTESE DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

4.3.1. Síntese do Cu-IDA-[Cu(IDA)(H_2O)₂] (IDA = iminodiacetato)

Em um béquer, foi dissolvido 1 mmol (200 mg) de acetato de cobre II em 5mL de água destilada. Em seguida, foi adicionado a este béquer uma solução de 1 mmol (270 mg) de ácido iminodiacético em 10 mL de água destilada. A solução foi agitada até a dissolução completa e deixada a temperatura e pressão ambiente por 5 dias até evaporação do solvente. Os cristais formados foram filtrados, lavados com água destilada e secados a temperatura ambiente por 1 dia.

4.3.2. Síntese do Cu-Co-IDA (0,9-0,1)

Separadamente, foram dissolvido 0,9 mmol (180 mg) de acetato de cobre II e 0,1mmol (25 mg) de acetato de cobalto II em 5mL de água destilada cada. As soluções foram misturadas e a esta foi adicionado uma solução contendo 1 mmol (270 mg) de ácido iminodiacético em 10 mL de água destilada. Após homogeneização, a solução foi deixada a temperatura e pressão ambiente por 7 dias até evaporação do solvente e formação de cristais que foram filtrados e lavados com água destilada.

4.3.3. Síntese do Cu-Co-IDA (0,7-0,3)

Foi repetido o procedimento 3.2.2, utilizando, 0,7 mmol (140 mg) de acetato de cobre II e 0,3mmol (75 mg) de acetato de cobalto II. Após homogeneização, a solução

foi deixada a temperatura e pressão ambiente por 7 dias até evaporação do solvente e formação de cristais que foram filtrados e lavados com água destilada.

4.3.4. Síntese do Cu-Co-IDA (0,5-0,5)

Foi repetido o procedimento 3.2.2, utilizando, 0,5 mmol (100 mg) de acetato de cobre II e 0,5 mmol (125 mg) de acetato de cobalto II. Após homogeneização, a solução foi deixada a temperatura e pressão ambiente por 7 dias até evaporação do solvente e formação de cristais que foram filtrados e lavados com água destilada.

4.3.5. Síntese do Cu-Ni-IDA (0,9-0,1)

Separadamente, foram dissolvido 0,9 mmol (180 mg) de acetato de cobre II e 0,1 mmol (25 mg) de acetato de níquel II em 5 mL de água destilada cada. As soluções foram misturadas e a esta foi adicionado uma solução contendo 1 mmol (270 mg) de ácido iminodiacético em 10 mL de água destilada. Após homogeneização, a solução foi deixada a temperatura e pressão ambiente por 5 dias até evaporação do solvente e formação de cristais que foram filtrados e lavados com água destilada.

4.3.6. Síntese do Cu-Ni-IDA (0,7-0,3)

Foi repetido o procedimento 3.2.5, utilizando, 0,7 mmol (140 mg) de acetato de cobre II e 0,3 mmol (75 mg) de acetato de níquel II. Após homogeneização, a solução foi deixada a temperatura e pressão ambiente por 7 dias até evaporação do solvente e formação de cristais que foram filtrados e lavados com água destilada.

4.3.7. Síntese do Cu-Ni-IDA (0,5-0,5)

Foi repetido o procedimento 3.2.5, utilizando, 0,5 mmol (100 mg) de acetato de cobre II e 0,5 mmol (125 mg) de acetato de níquel II. Após homogeneização, a solução foi deixada a temperatura e pressão ambiente por 7 dias até evaporação do solvente e formação de cristais que foram filtrados e lavados com água destilada.

4.3.8. Síntese do Cu-Mn-IDA (0,9-0,1)

Separadamente, foram dissolvido 0,9 mmol (180 mg) de acetato de cobre II e 0,1 mmol (17 mg) de sulfato de manganês em 5 mL de água destilada cada. As soluções foram misturadas e a esta foi adicionado uma solução contendo 1 mmol (270 mg) de ácido iminodiacético em 10 mL de água destilada. Após homogeneização, a

solução foi deixada a temperatura e pressão ambiente por 6 dias até evaporação do solvente e formação de cristais que foram filtrados e lavados com água destilada.

4.3.9. Síntese do Cu-Mn-IDA (0,7-0,3)

Foi repetido o procedimento 3.2.8, utilizando, 0,7 mmol (140 mg) de acetato de cobre II e 0,3 mmol (51 mg) de sulfato de manganês. Após homogeneização, a solução foi deixada a temperatura e pressão ambiente por 7 dias até evaporação do solvente e formação de cristais que foram filtrados e lavados com água destilada.

4.3.10. Síntese do Cu-Mn-IDA (0,5-0,5)

Foi repetido o procedimento 3.2.8, utilizando, 0,5 mmol (100 mg) de acetato de cobre II e 0,3 mmol (85 mg) de sulfato de manganês. Após homogeneização, a solução foi deixada a temperatura e pressão ambiente por 7 dias até evaporação do solvente e formação de cristais que foram filtrados e lavados com água destilada.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

4.4.1. Difração de raios-X de pó

Os padrões de difração foram medidos em um difratômetro de raios-X da Shimadzu, modelo XRD-60000 com fonte de cobre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), passo de $0,02^\circ$, tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular (2θ) de $5-50^\circ$.

4.4.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo Prestige-21 entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , usando pastilha de KBr

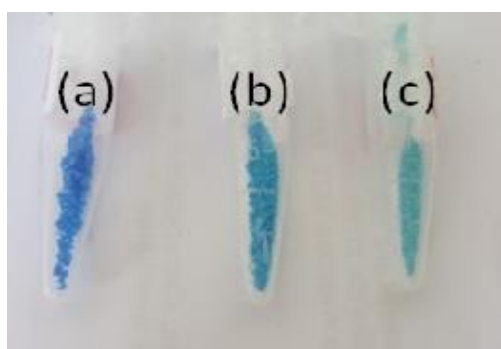
4.4.3. Análise termogravimétrica

A avaliação da estabilidade térmica foi feita via análise termogravimétrica em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA-60/60H utilizando porta amostra de alumina, fluxo de 50 mL/min de N_2 com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cristais obtidos sendo cobre 100% e suas dopagens com metais Cobalto, Níquel, e Manganês nas proporções (50%, 30% e 10%), apresentam uma única cor azul perdendo a intensidade com o aumento da porção do segundo sal adicionado (Figura 12). Obtidos por cristalização aberta em temperatura e pressão ambiente, em média, de 7 dias (5 a 7 dias). Por sua vez em todos os cristais para ambas as sínteses percebesse uma única cor indicando uma única fase.

Figura 12 - Imagem dos compostos com Níquel, (a) = Cu-Ni (0,9-0,1), (b) = Cu-Ni (0,7-0,3) e (c) = Cu-Ni (0,5-0,5).

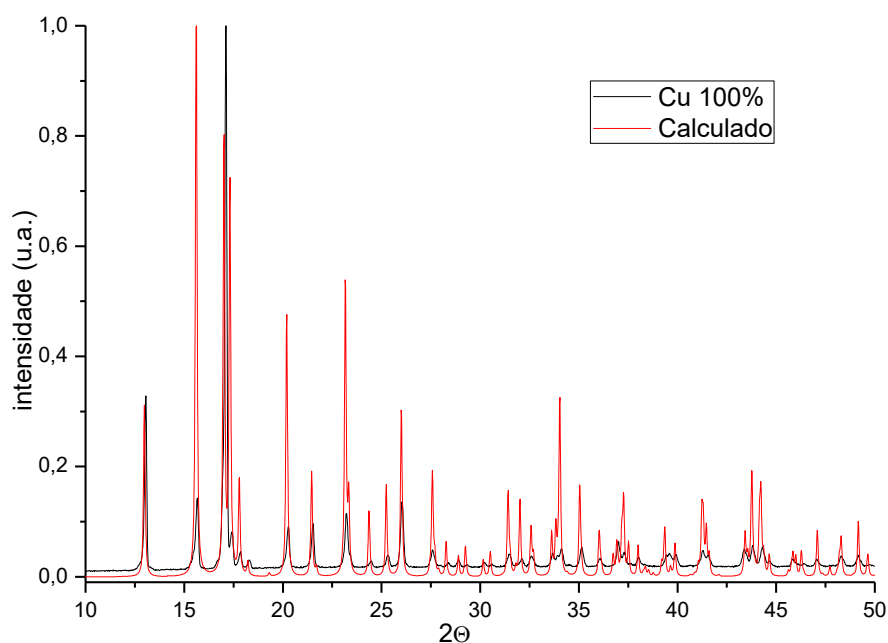


Fonte: Autor, (2017).

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIO-X DE PÓ

O procedimento utilizado para a síntese do composto 4.3 foi similar ao da literatura, sendo formada a fase cristalina correspondendo à $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [23], desta forma sendo utilizado como um padrão para os demais compostos. Percebemos uma grande sobreposição dos picos relatados no padrão de difração, sendo nítida a obtenção do composto correspondendo à estrutura desejada. A ausência de picos adicionais no intervalo apresentado demonstra um nível de pureza satisfatório da estrutura cristalina.

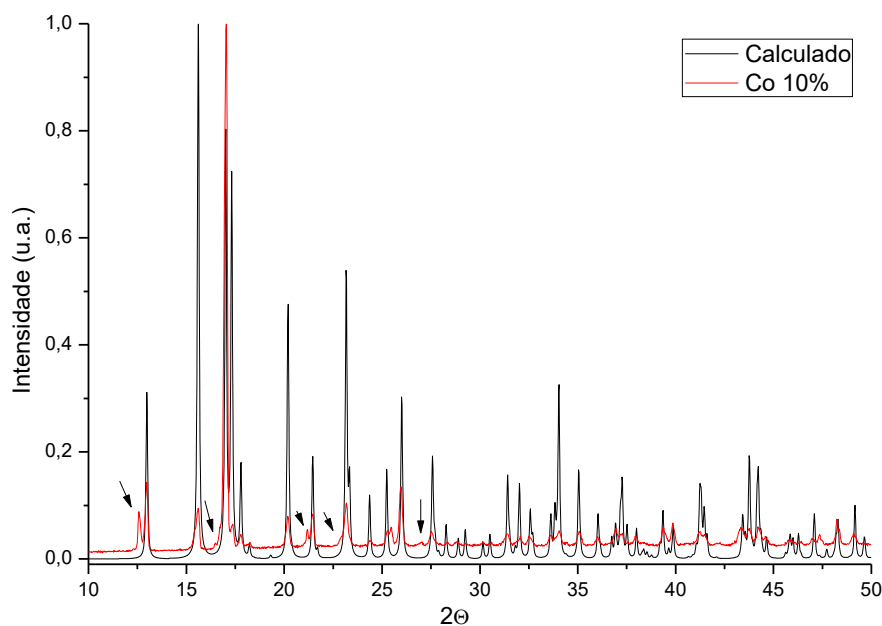
Figura 13 - Difração de pó do Cu-IDA e do arquivo CIF obtido pela literatura (em vermelho).



Fonte: Autor (2019).

Uma vez conhecida a estrutura do composto puro, realizamos as sínteses inserindo diferentes percentagens de metais, visando investigar possíveis alterações estruturais com a inserção do segundo metal, pelo deslocamento dos picos como também o aparecimento de uma segunda fase cristalina. A Figura a seguir mostra o padrão de difração de raios-X do composto Cu-Co-IDA (0,9-0,1), comparado ao padrão de difração da estrutura de partida.

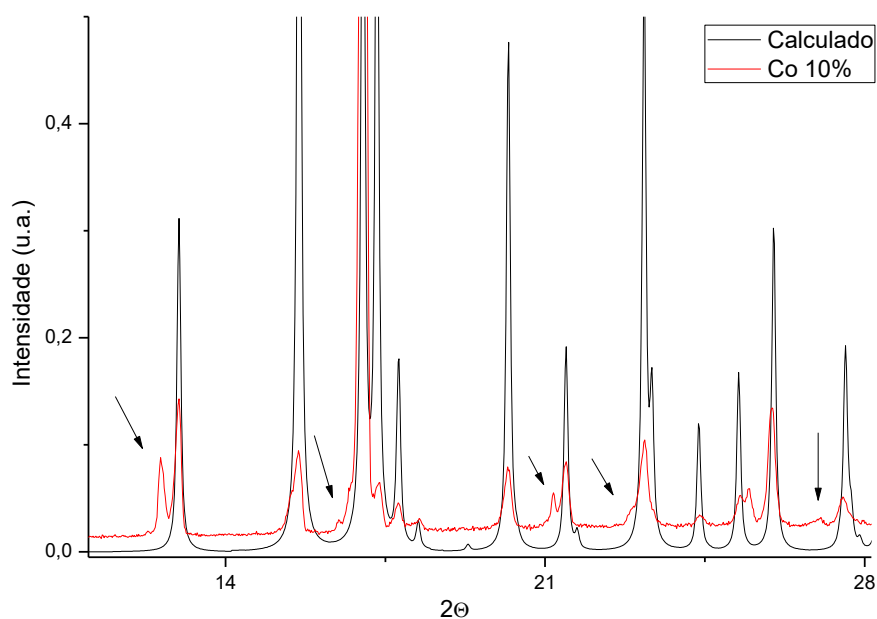
Figura 14 - Padrão de difração de pó do Cu-Co-IDA (Co 10%, em vermelho), e do arquivo CIF obtido pela literatura da estrutura cristalina Cu-IDA (em preto).



Fonte: Autor (2019).

É possível observar os picos apresentados como sendo do composto base permanecem com a sua sobreposição, como também o aparecimento de novos picos em baixa intensidade levando a acreditar que é uma impureza decorrente da adição do novo metal assim cristalizando uma segunda fase constituída por ambos os metais já que a cor predominante da MOF é azulada levando a crer que sua fase principal é composta por apenas cobre e o ligante. Na figura a seguir tem-se o mesmo gráfico com um maior destaque para os novos picos.

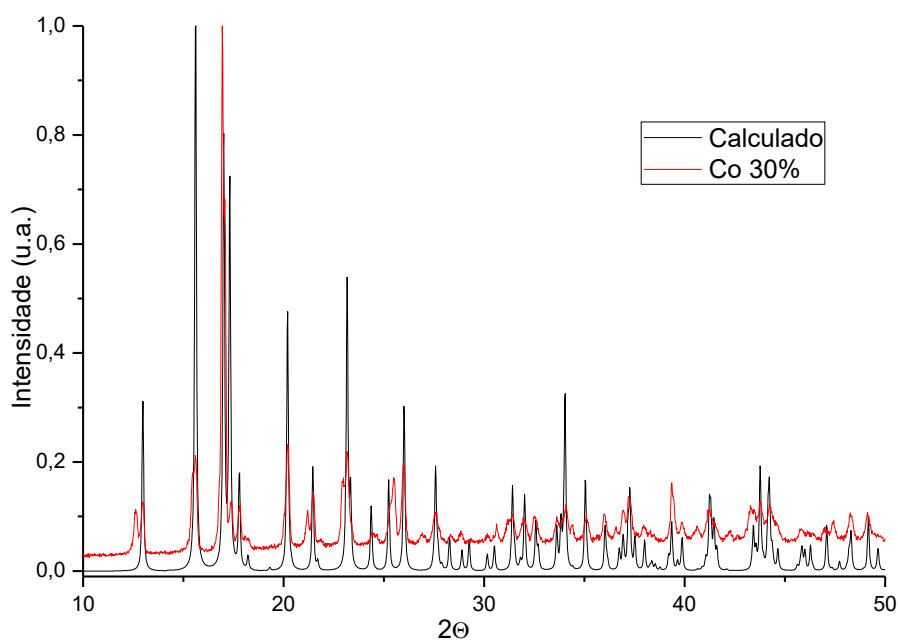
Figura 15 - Ampliação do padrão de difração de pó do Cu-Co-IDA (Co 10%, em vermelho), e o arquivo CIF obtido pela literatura da estrutura cristalina Cu-IDA (em preto).



Fonte: Autor (2019).

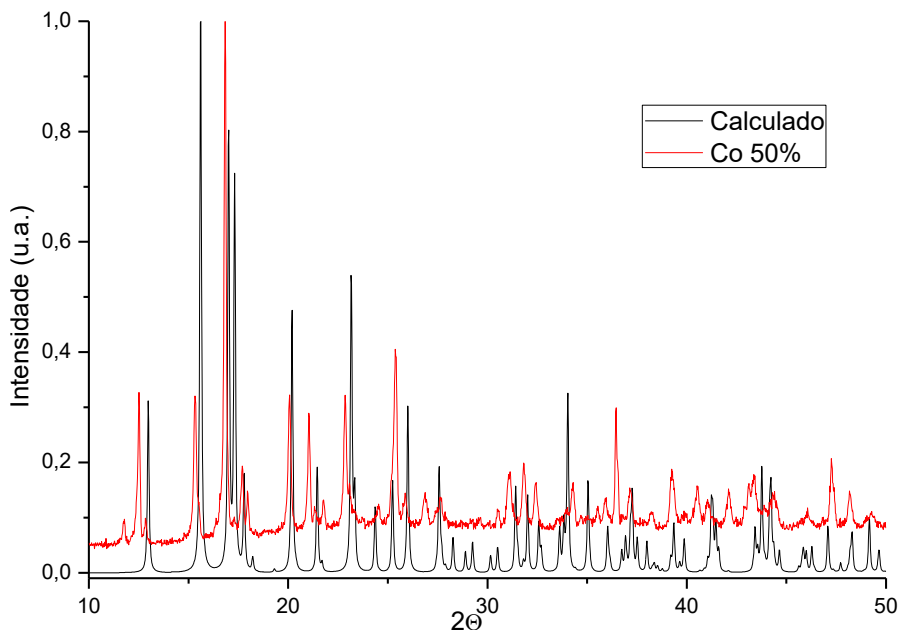
Os compostos contendo as proporções 30% e 50% de cobalto foram sintetizados de maneira similar relatada nos pontos 4.3.3 e 4.3.4, seus padrões de difração estão a seguir, respectivamente.

Figura 16 - Padrões de difração de pó do Cu-Co-IDA (Co 30%, em vermelho), e o arquivo CIF obtido pela literatura da estrutura cristalina Cu-IDA (em preto).



Fonte: Autor (2019).

Figura 17 - Padrões de difração de pó do Cu-Co-IDA (Co 50%, em vermelho), e o arquivo CIF obtido pela literatura da estrutura cristalina Cu-IDA (em preto).

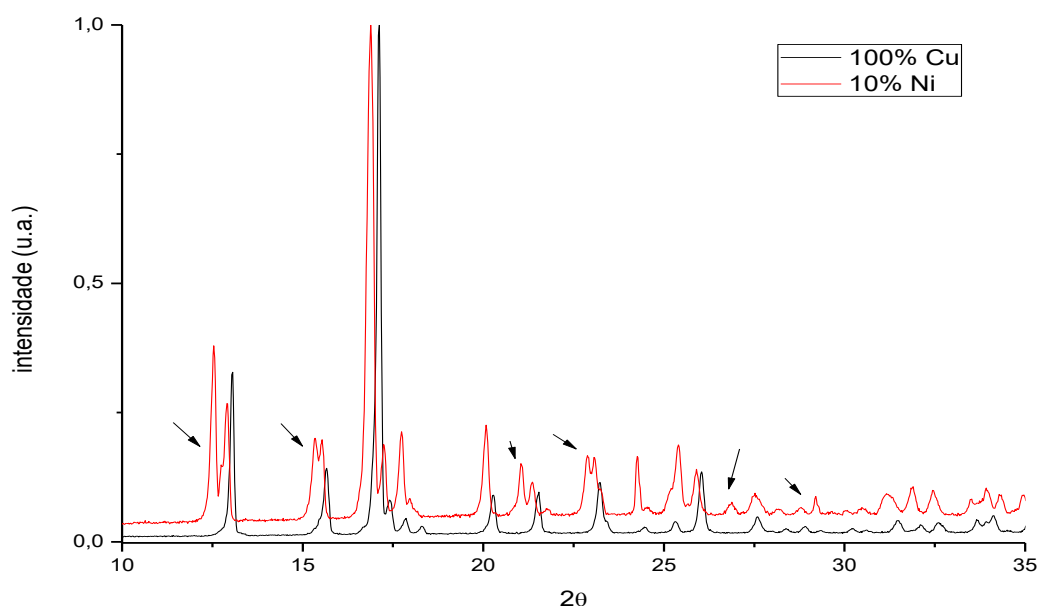


Fonte: Autor (2019).

Observamos um aumento dos sinais adicionais encontrado na amostra com 10% de cobalto em relação as novas amostras, com destaque para amostra com 50% cobalto onde é nítido um aumento da segunda fase e da intensidade do mesmo onde pode ser levado em conta o aumento de cobalto que passou de 10% para 50% em mol do sal utilizado. Foi realizada pesquisas para o identificação da segunda fase, como busca de CIFs na literatura, mas sem sucesso. Com isso foi tomado como padrão as percentagens de 10%, 30% e 50% para as dopagens dos novos metais.

Com as dopagens do novo metal (Níquel), foi verificado a alteração na estrutura cristalina. As figuras seguintes mostram os padrões de difração dos compostos em específico o Cu-Ni-IDA (0,9-0,1), em comparação ao composto padrão sintetizado Cu-IDA.

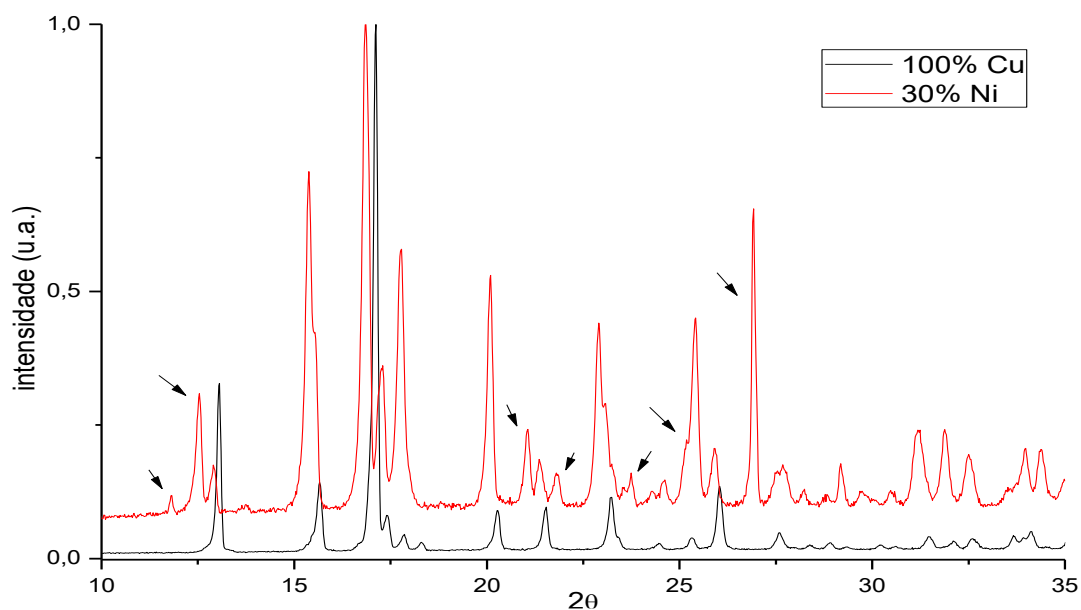
Figura 18 - Padrão de difração do Cu-Ni-IDA (Ni 10%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).



Fonte: Autor (2019).

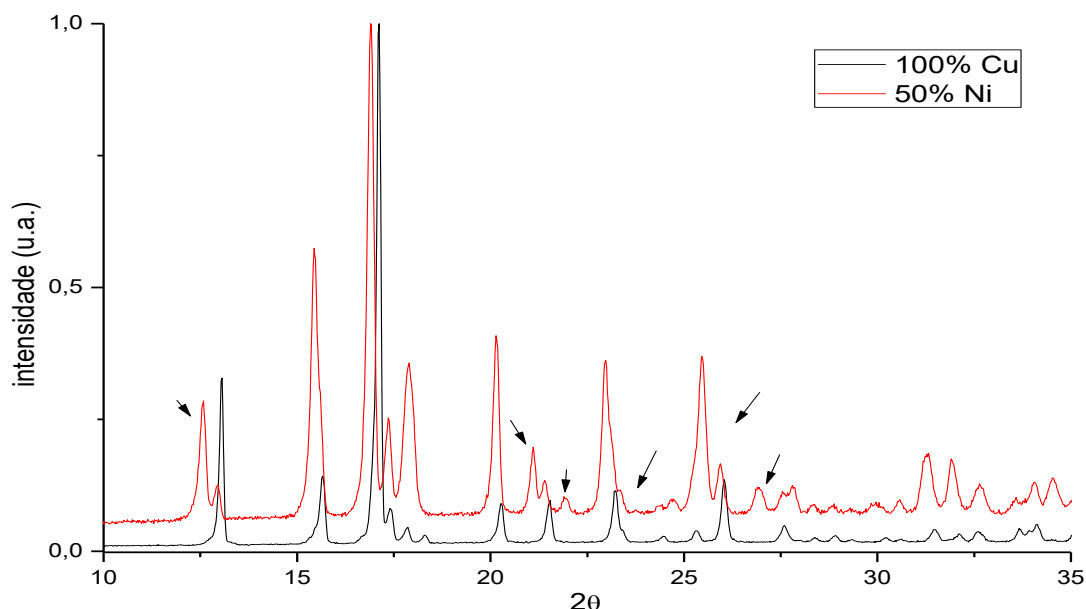
O resultado obtido teve o mesmo comportamento para as dopagens com sal de cobalto podemos observar a sobreposição dos picos do composto apenas com cobre adotado como padrão e um aparecimento de novos picos indicando uma impureza (fase secundária), possivelmente composta apenas pelo novo metal níquel coordenado com o ligante devido a perda da intensidade na sua coloração com o aumento em mol do segundo metal. Nas figuras a seguir vemos um aumento tanto na intensidade quanto picos para as proporções de 30% e 50%.

Figura 19 - Padrão de difração do Cu-Ni-IDA (Ni 30%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).



Fonte: Autor (2019).

Figura 20 - Padrão de difração do Cu-Ni-IDA (Ni 50%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).

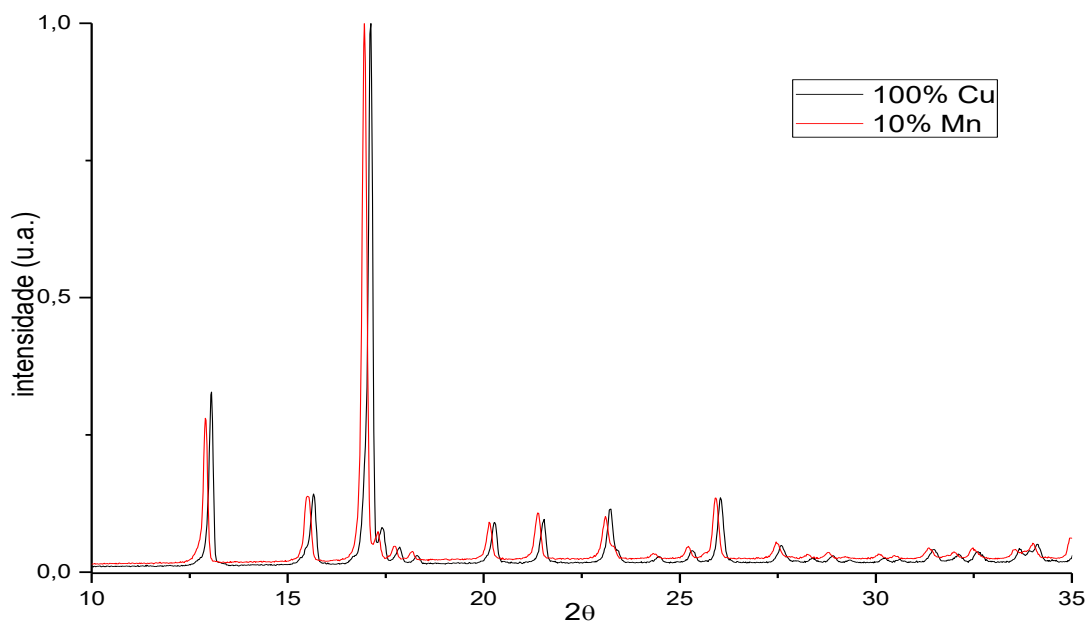


Fonte: Autor (2019).

Como relatado anteriormente o padrão de cobre se mantém em ambos, com adição de uma segunda fase (impureza), acarretando no aparecimento dos novos picos que pode ser observado uma diminuição desses novos picos em comparação aos difratogramas dos compostos de 30% e 50% que podem ser decorrentes novamente pela forma que as amostras foram maceradas, ou erros operacionais.

Para amostra com manganês foi realizado a síntese de forma similar aos demais nas proporções de 10%, 30% e 50% em mol. O difratograma da amostra contendo 10% de manganês em comparação ao composto padrão (Cu-IDA) segue na figura abaixo.

Figura 21 - Padrão de difração do Cu-Mn-IDA (Mn 10%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).

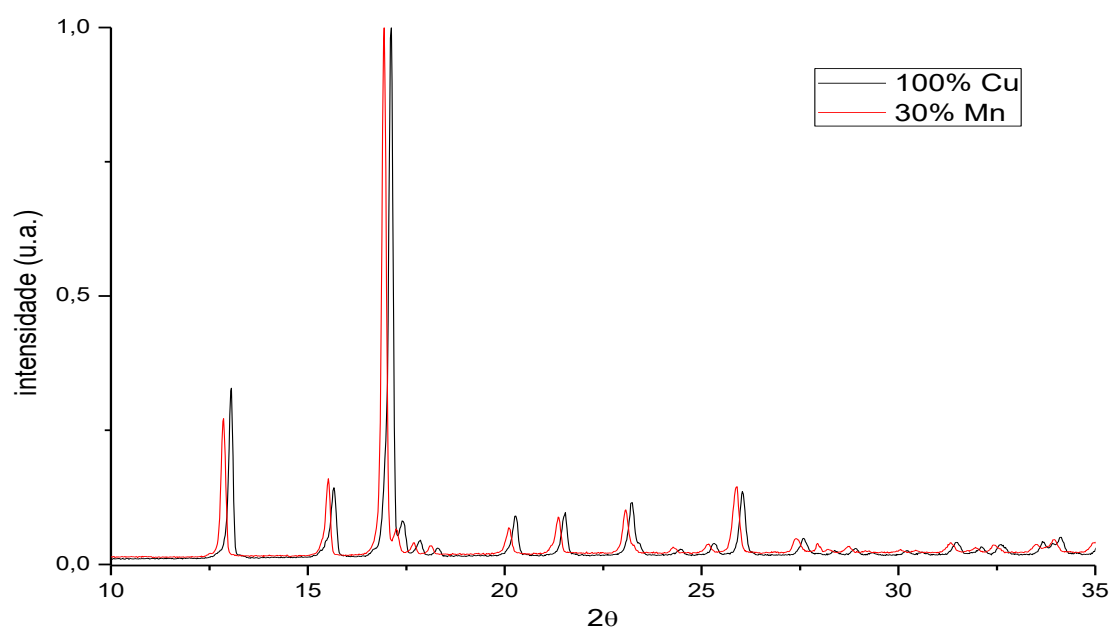


Fonte: Autor (2019).

Com a adição do segundo metal no complexo temos a sobreposição dos picos provenientes do composto padrão (Cu-IDA), indicando que o novo complexo obtido (Cu-Mn-IDA) possui a mesma fase cristalina que o seu composto base derivado apenas de Cu.

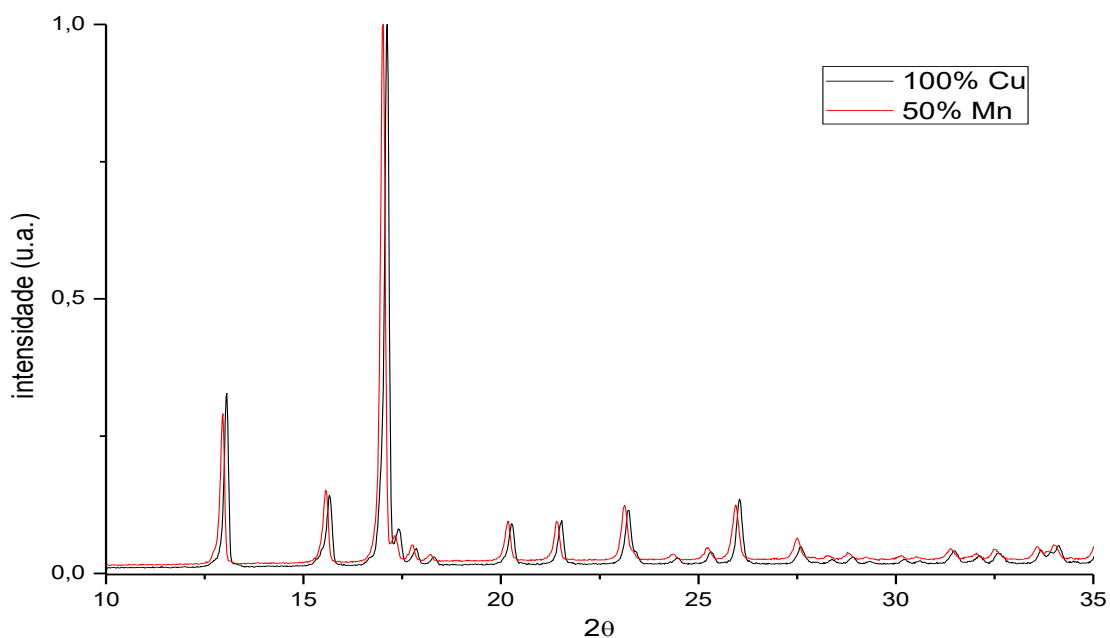
A inclusão do segundo metal (manganês) é indicada pelo deslocamento dos picos de difração com o aumento da percentagem em mol do mesmo. Esse padrão observado no difratograma com Manganês a 10% também se repete para os demais difratogramas de 30% e 50% como é mostrado respectivamente.

Figura 22 - Padrão de difração do Cu-Mn-IDA (Mn 30%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).



Fonte: Autor (2019).

Figura 23 - Padrão de difração do Cu-Mn-IDA (Mn 50%, em vermelho), e o Padrão do Cu-IDA usado (em preto).



Fonte: Autor (2019).

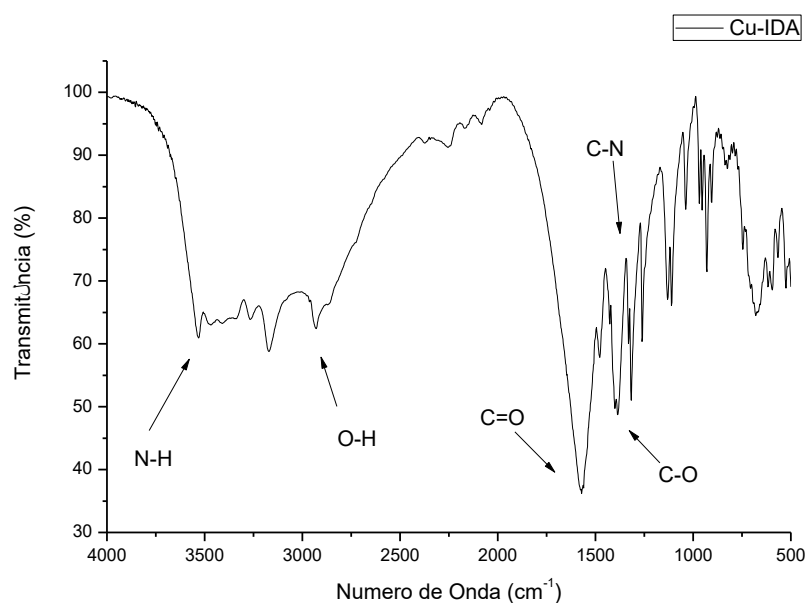
Sem o aparecimento de novos picos para ambas as dopagens de Manganês, a diminuição na intensidade de sua coloração em comparação ao composto com 100% Cobre e sua cor homogenia leva a crê que o complexo sintetizado é Cu-Mn-IDA.

5.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).

Em seguida temos os espectros de infravermelho referente a cada composto sintetizado. Possibilitando a identificação de sua estrutura química com os sinais característicos do ligante, utilizado nas sínteses o ácido iminodiacético [31-32].

A Figura 24, mostra o espectro de infravermelho do Cu-IDA, destacando a presença dos principais grupos funcionais do composto, demonstrado por bandas. Os sinais do grupo carboxila C=O e C-O em 1386 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} , estão deslocados em relação ao ligante livre, indicando a coordenação com o centro metálico. Observamos ainda os sinais do grupo O-H em 3300 cm^{-1} e das ligações de hidrogênio em 932 cm^{-1} , indicando a presença de água no composto [31-32].

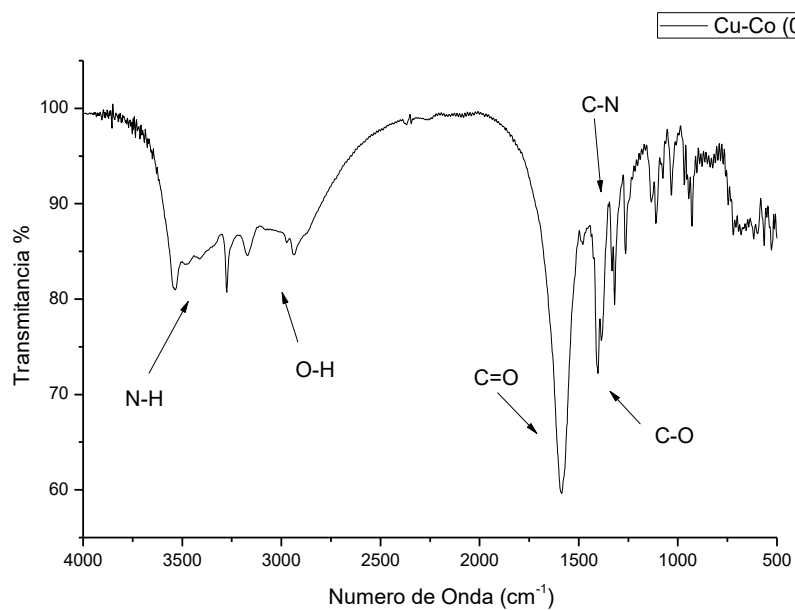
Figura 24- Espectro de infravermelho a temperatura ambiente do Cu-IDA.



Fonte: Autor, (2019).

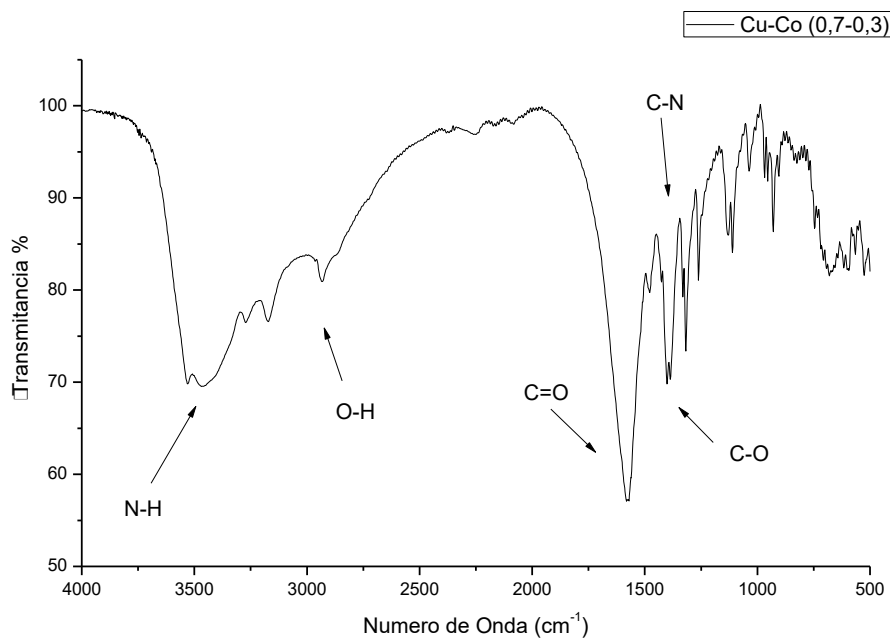
As figuras a seguir mostram os espectros dos compostos com Co nas proporções de 10%, 30% e 50% de cobalto respectivamente, com destaque nos picos característicos do ligante, deslocado em comparação ao ligante livre devido a complexação ao metal, indica permanência de sua composição do ligante.

Figura 25 - Espectro de infravermelho do Cu-Co-IDA (0,9-0,1).



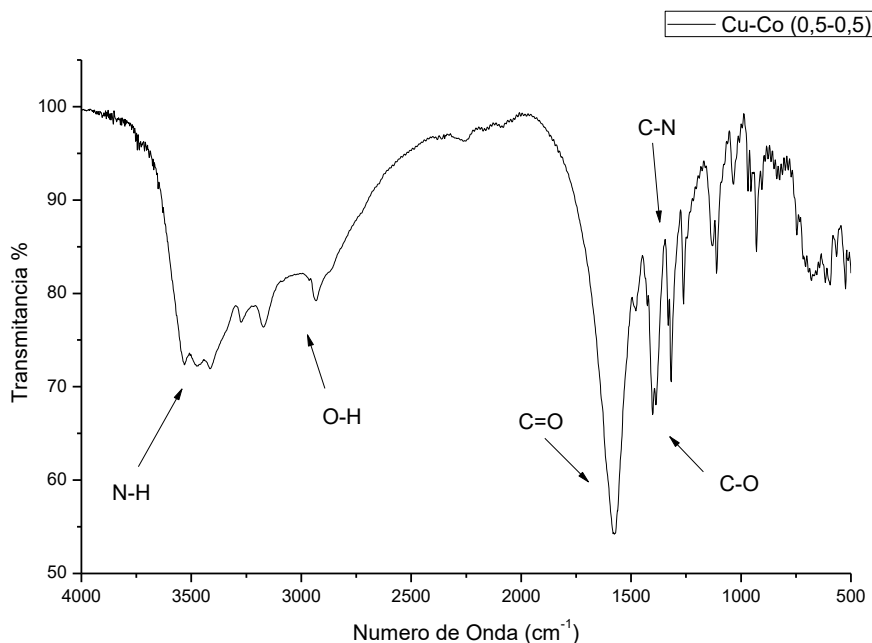
Fonte: Autor (2019).

Figura 26 - Espectro de infravermelho do Cu-Co-IDA (0,7-0,3).



Fonte: Autor (2019).

Figura 27- Espectro de infravermelho do Cu-Co-IDA (0,5-0,5).



Fonte: Autor (2019).

No espectro do composto contendo 10% de cobalto (Figura 25), não temos uma diferença perfil, apresentado na (Figura 24) contendo o composto apenas de cobre. Para as figuras 26 e 27, contendo 30% e 50% de cobalto respectivamente, é perceptível uma mudança no padrão das bandas apresentadas no espectro do composto apenas com cobre (Figura 24), o que concorda com os difratogramas desses compostos citados anteriormente. Com o aumento da segunda fase cristalina ocorre alteração do espectro de maneira mais perceptível.

Na tabela 1, temos os sinais encontrados nos espectros para comparação com o complexo de cobre. Pode-se observando alterações nos valores dos picos para frequências menores novamente indicando ser uma segunda fase cristalina.

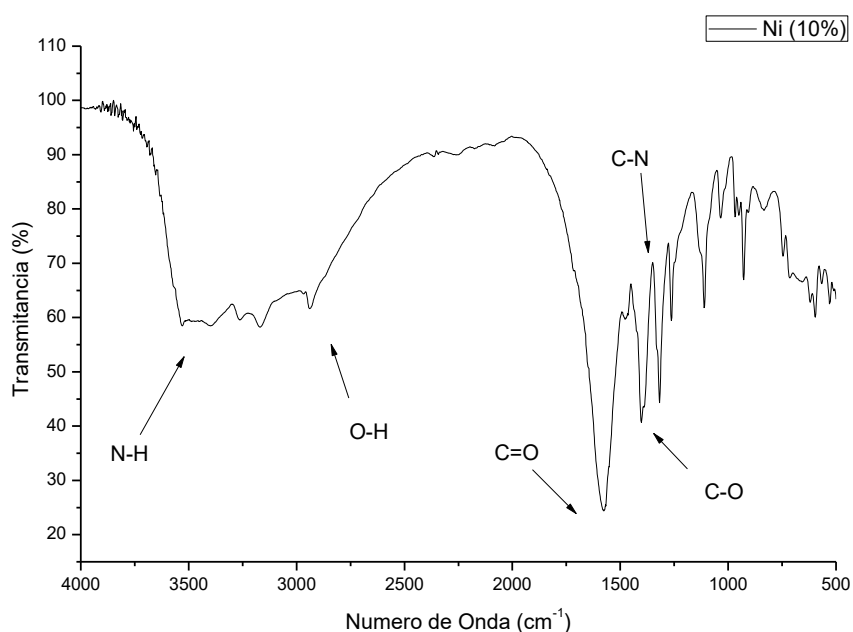
Tabela 1. Principais sinais encontrados nos espectros de infravermelho contendo cobalto.

Percentagem de Cu	C=O	C-O	C-N
100%	1570 cm ⁻¹	1387 cm ⁻¹	1317 cm ⁻¹
90%	1585 cm ⁻¹	1404 cm ⁻¹	1319 cm ⁻¹
70%	1570 cm ⁻¹	1402 cm ⁻¹	1317 cm ⁻¹
50%	1581 cm ⁻¹	1402 cm ⁻¹	1317 cm ⁻¹

Fonte: Autor (2019).

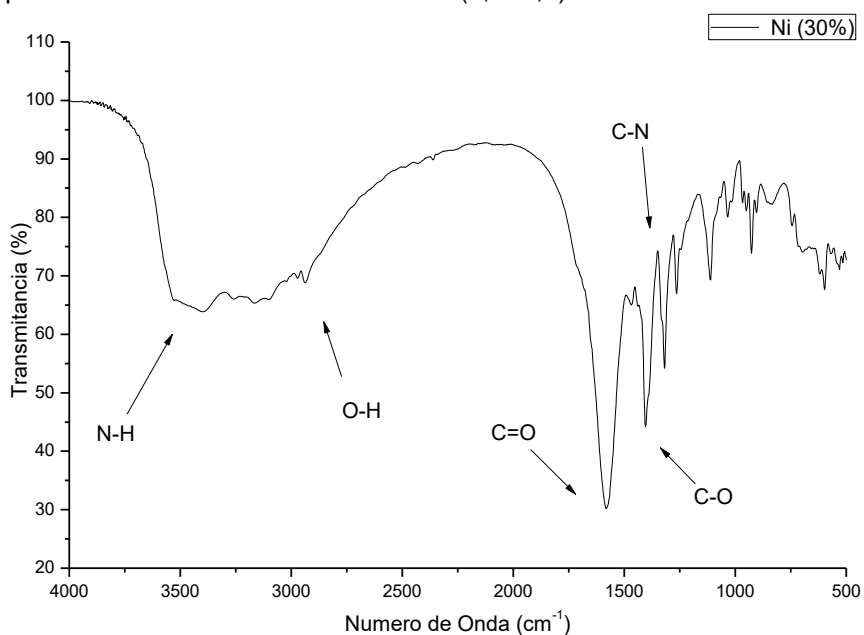
Por conseguinte temos os espectros dos compostos contendo as dopagens de níquel (sínteses 4.3.5; 4.3.6; 4.3.7), seguindo as mesmas características apresentadas anteriormente com as dopagens de cobalto, onde para o composto Cu-Ni-IDA contendo 10% do segundo metal (Figura 28) não é perceptível alteração, da mesma para as dopagens de 30% e 50% vemos alterações em seus espectros nas Figura 29 e Figura 30, respectivamente.

Figura 28 - Espectro de infravermelho do Cu-Ni-IDA (0,9-0,1).



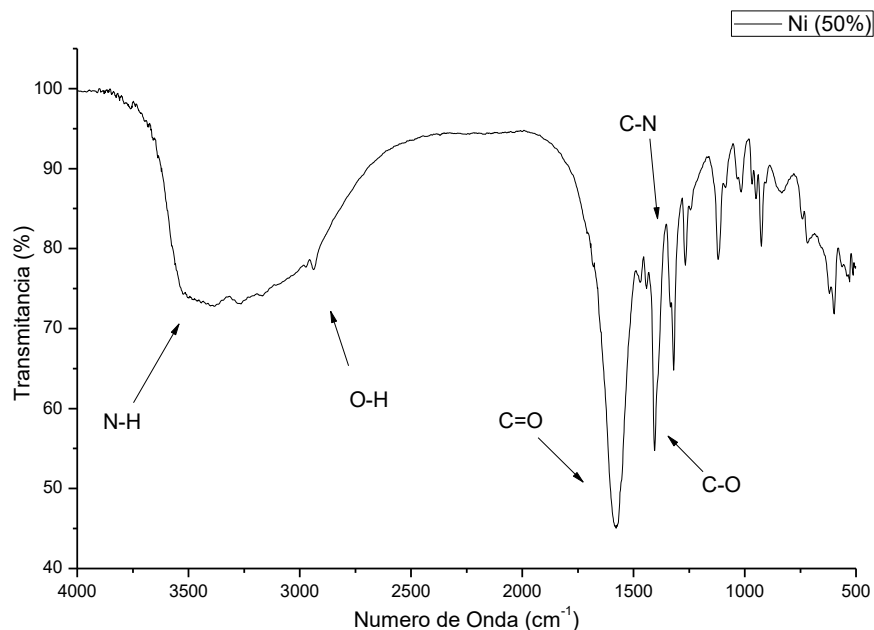
Fonte: Autor (2019).

Figura 29 - Espectro de infravermelho do Cu-Ni-IDA (0,7- 0,3).



Fonte: Autor (2019).

Figura 30 - Espectro de infravermelho do Cu-Ni-IDA (0,5-0,5).



Fonte: Autor (2019).

O que indica uma presença majoritária do ligante contendo apenas cobre no primeiro composto contendo 10% de níquel. Com o aumento da percentagem, 30% e 50% vemos mudança em seu perfil com deslocamento dos picos em destaque na tabela a seguir.

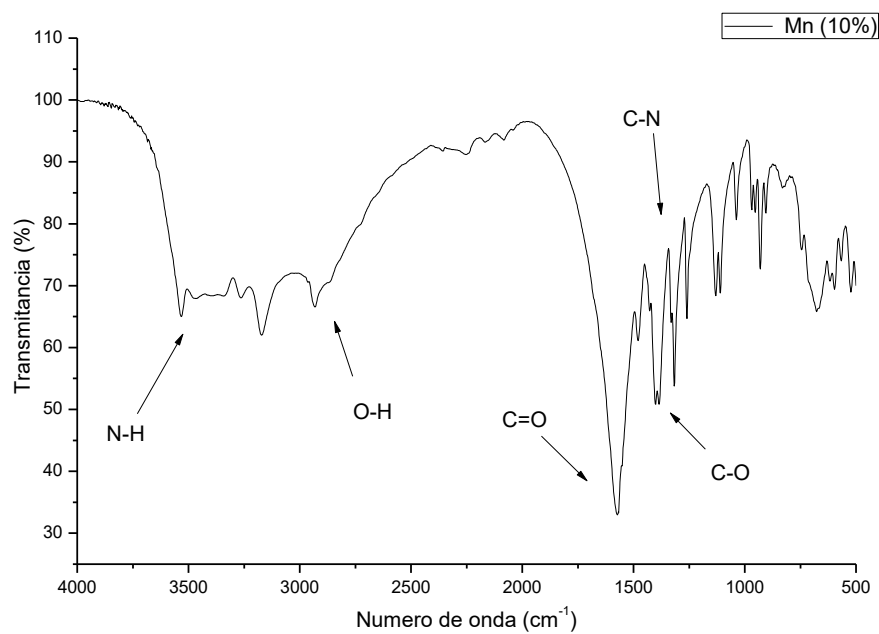
Tabela 2. Principais sinais encontrados nos espectros de infravermelho contendo níquel.

Percentagem de Cu	C=O	C-O	C-N
100%	1570 cm ⁻¹	1387 cm ⁻¹	1317 cm ⁻¹
90%	1575 cm ⁻¹	1402 cm ⁻¹	1317 cm ⁻¹
70%	1579 cm ⁻¹	1404 cm ⁻¹	1319 cm ⁻¹
50%	1585 cm ⁻¹	1404 cm ⁻¹	1319 cm ⁻¹

Fonte: Autor (2019).

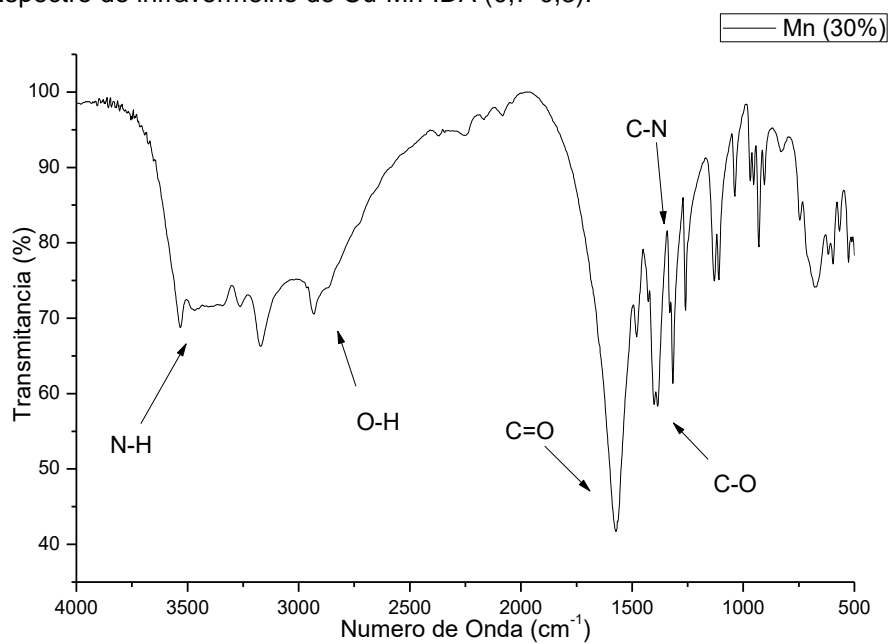
Para os gráficos contendo os espectros das dopagens de manganês com 10%, 30% e 50% vemos que o padrão encontrado no espectro contendo o complexo de cobre a 100% se mantém mesmo com o aumento do segundo metal não ocorre alteração.

Figura 31 - Espectro de infravermelho do Cu-Mn-IDA (0,9-0,1).



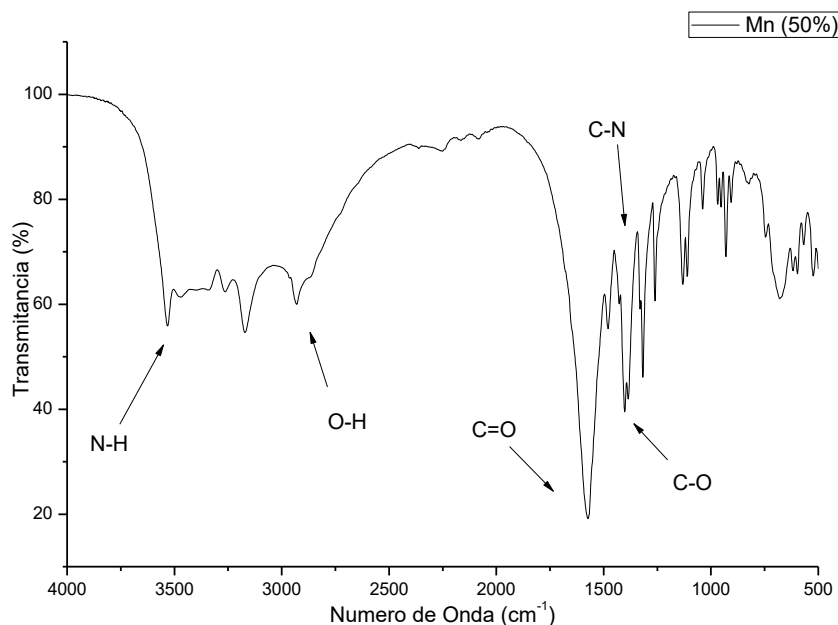
Fonte: Autor (2019).

Figura 32 - Espectro de infravermelho do Cu-Mn-IDA (0,7-0,3).



Fonte: Autor (2019).

Figura 33 - Espectro de infravermelho do Cu-Mn-IDA (0,5-0,5).



Fonte: Autor (2019).

Na tabela a seguir vemos que não ocorreu alteração significativa nos picos dos espectros das MOFs dopadas com manganês, o que contribui com o resultado encontrado na análise de difração para esses complexos contendo Mn.

Tabela 3. Principais sinais encontrados nos espectros de infravermelho contendo manganês.

Percentagem de Cu	C=O	C-O	C-N
100%	1570 cm ⁻¹	1387 cm ⁻¹	1317 cm ⁻¹
90%	1571 cm ⁻¹	1400 cm ⁻¹	1317 cm ⁻¹
70%	1571 cm ⁻¹	1400 cm ⁻¹	1317 cm ⁻¹
50%	1571 cm ⁻¹	1402 cm ⁻¹	1317 cm ⁻¹

Fonte: Autor (2019).

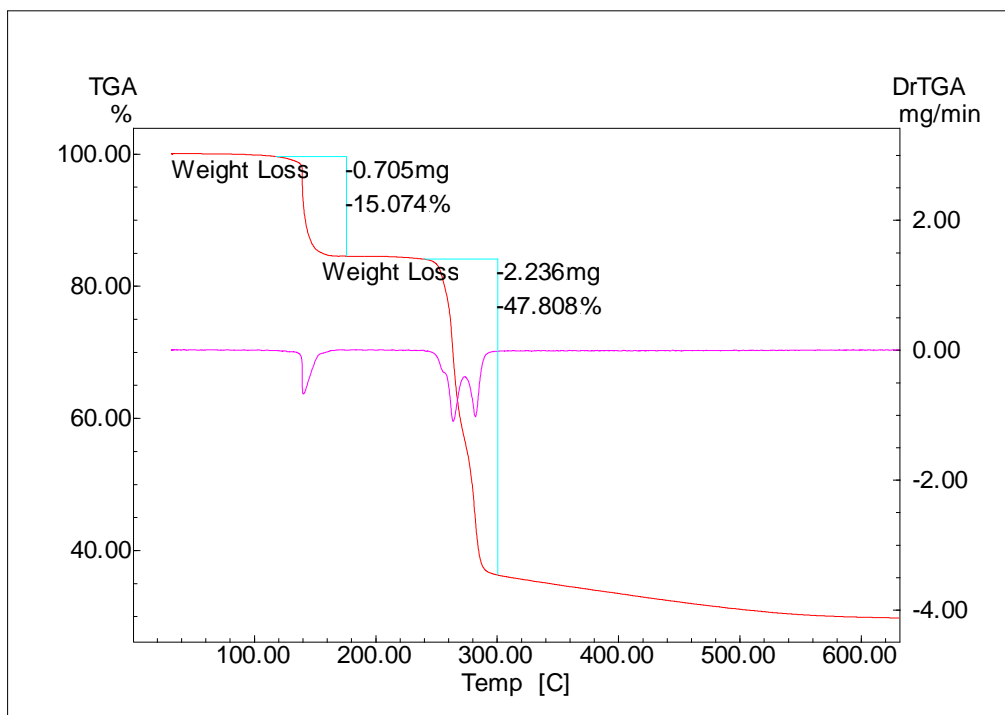
5.3. ANÁLISE TÉRMICA (TGA)

Com o objetivo de estudar a estabilidade térmica dos compostos sintetizados temos as curvas termo gravimétricas, onde apresentam perdas de massa das MOFs, podendo ser referente ao ligante utilizado ou mesmo de água presente em sua estrutura, em uma atmosfera de nitrogênio.

Figura 34, contém a curva termogravimétrica do complexo Cu-IDA, em destaque seus eventos de degradação sendo quatro, o primeiro correspondendo a 15,07% da massa total utilizado, com início próximo a 100 °C, cerca de 117 °C indo a 175 °C este evento é decorrente das moléculas de água coordenadas presente no

complexo já conhecidas. Em seguida vemos três eventos próximos um ao outro com início e fim em 239°C – 300°C, com ajuda da segunda derivada curva presente na cor rosa fica em maior destaque os três eventos em questão, estas perdas de massa por sua vez caracteriza da degradação do ligante presente na estrutura o ácido iminodiacético com total de 47,80% de massa.

Figura 34 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N₂ do composto [Cu(IDA)(H₂O)₂].



Fonte: Autor (2019).

Após o quarto evento pela derivada vemos que a curva tende a estabilizar, não ocorrendo mais degradações, este feito se dá pela formação do óxido de cobre (CuO), restando 37,13% da massa utilizada na análise.

Com esses dados é possível fazer um comparativo do experimental com o teórico (fórmula química) esperado calculado a seguir.

$$\%(H_2O) = \frac{mH_2O}{MM} \times 100 = \frac{2 \times 18g}{230,5g} \times 100 = 15,6\%$$

$$\%(Ligante) = \frac{ml - 16g}{MM} \times 100 = \frac{131g - 16g}{230,5g} \times 100 = 49,89\%$$

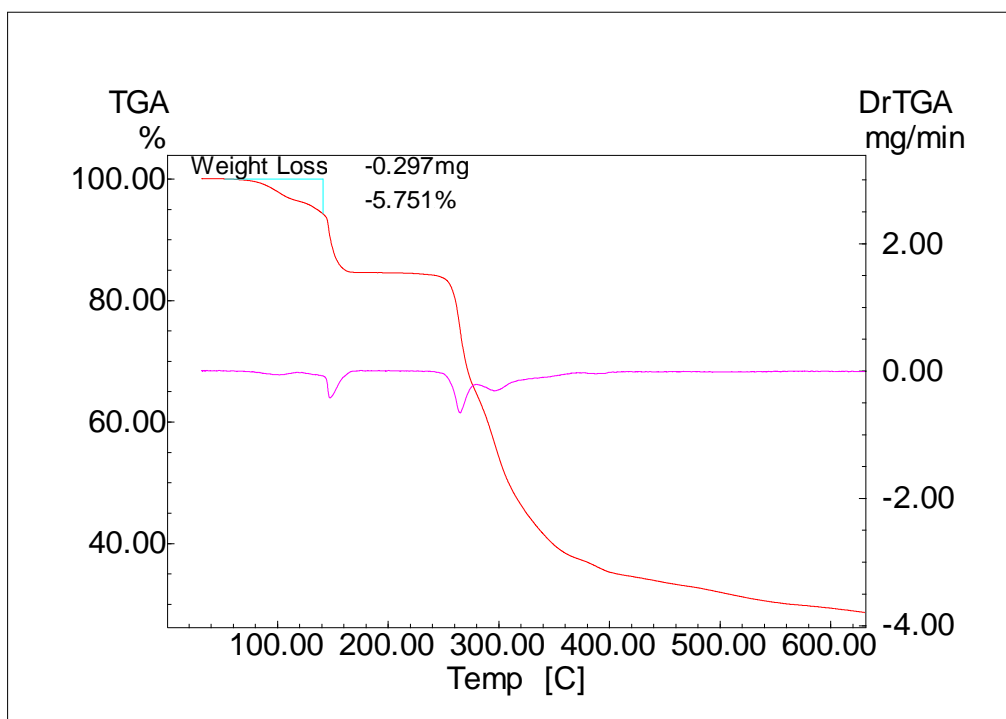
$$\%(CuO) = 15,6 + 49,89 - 100 = 34,51\%$$

Os valores encontrados no experimento estão satisfatórios com o calculado a pequena diferença percentual pode ser proveniente de alguma impureza decorrente no momento da síntese do composto.

Para as dopagens de cobalto, níquel e manganês nas percentagens de 10% do segundo metal com 90% de cobre não ocorre alteração significativa nas curvas termogravimétricas, pela presença majoritária da fase primária nos composto, correspondendo ao Cu-IDA.

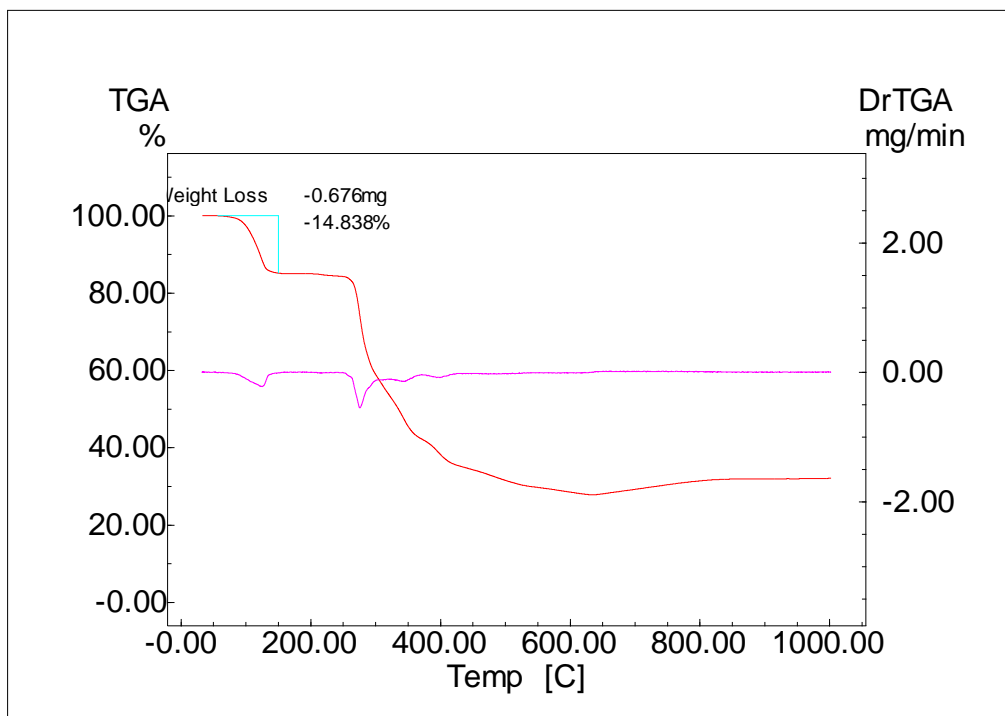
As Figura 35 e Figura 36, contém as curvas termogravimétricas dos complexos dopados com cobalto nas proporções de 30% e 50% respectivamente.

Figura 35 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N₂ do composto Cu-Co-IDA (0,7-0,3).



Fonte: Autor (2019).

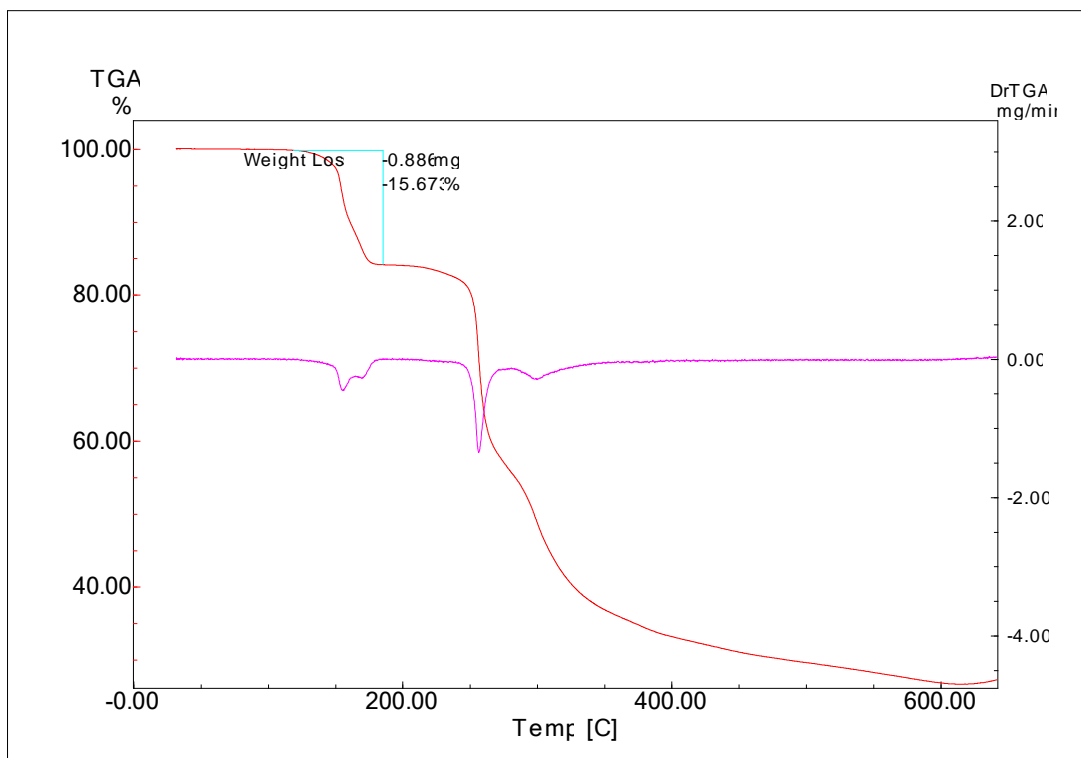
Figura 36 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N₂ do composto Cu-Co-IDA (0,5-0,5).



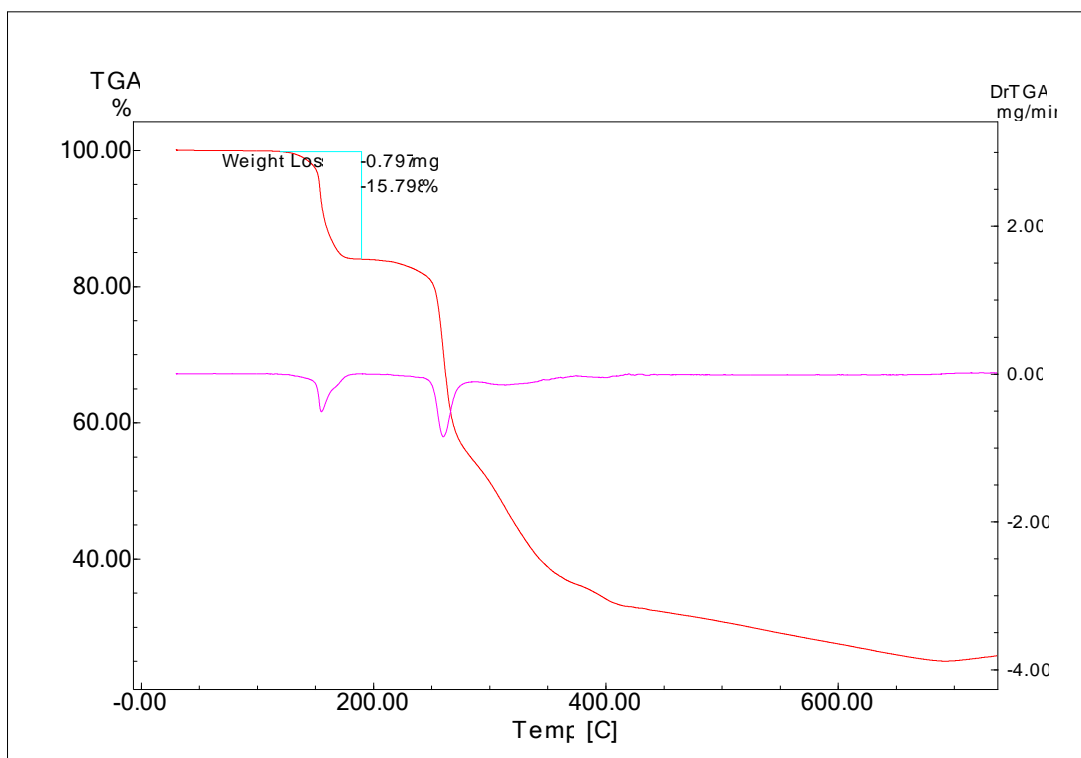
Fonte: Autor (2019).

As curvas apresentam uma primeira degradação antes de 150 °C, referente a água de coordenação presente esse sinal tem maior evidencia com o aumento percentual do segundo metal, o próximo evento correspondendo a degradação do ligante tem-se início em temperaturas maiores em relação ao complexo contendo apenas cobre mostrado na Figura 34.

Para as dopagens de níquel, Figura 37 com 30% e 50% respectivamente temos o mesmo comportamento dos compostos contendo cobalto com uma degradação inicial da água de coordenação e outro evento referente ao ligante, com uma maior temperatura para total perda das ligações químicas, indicando uma maior estabilidade com o aumento do segundo metal.

Figura 37 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N₂ do composto Cu-Ni-IDA (0,7-0,3).

Fonte: Autor (2019).

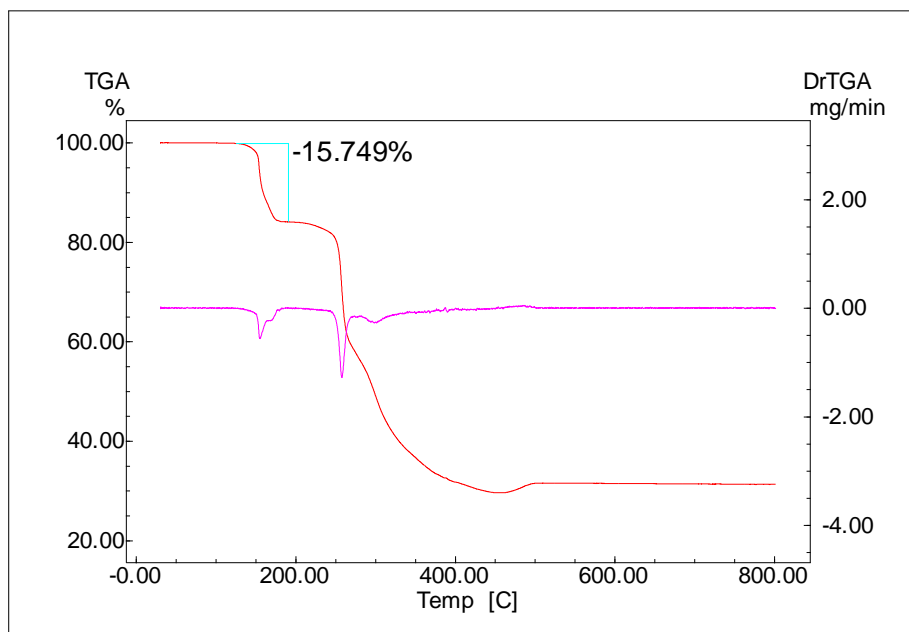
Figura 38 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N₂ do composto Cu-Ni-IDA (0,5-0,5).

Fonte: Autor (2019).

Por fim temos as curvas térmicas dos compostos contendo manganês nas proporções de 30% e 50% respectivamente, Figura 39 e Figura 40.

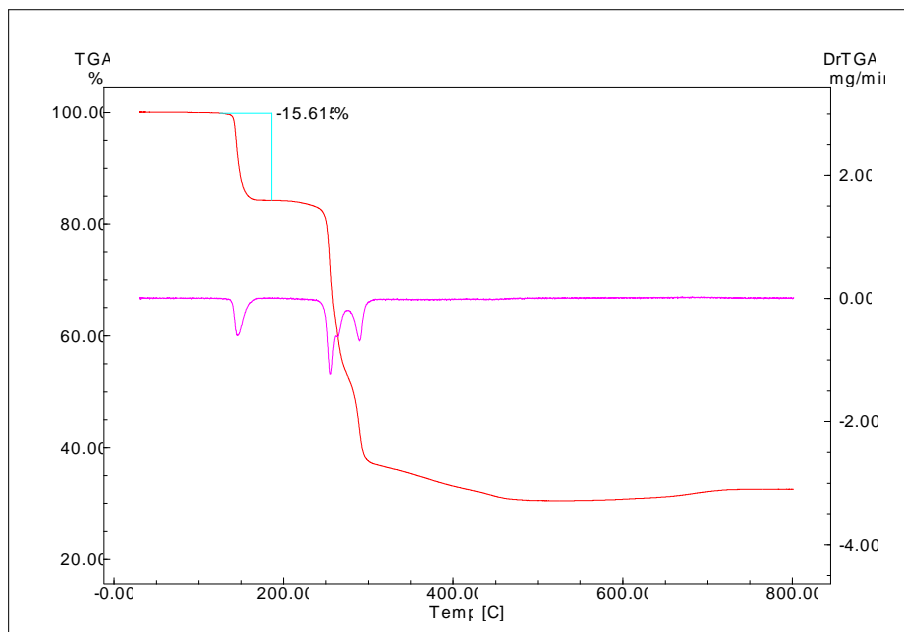
O perfil se repete da mesma forma das amostras anteriores onde temos um primeiro evento antes de 200 °C e um segundo novamente em temperaturas maiores em relação a degradação do composto contendo apenas cobre.

Figura 39 - Curva Termogravimétrica em atmosfera de N₂ do composto Cu-Mn-IDA (0,7-0,3).



Fonte: Autor (2019).

Figura 40- Curva Termogravimétrica em atmosfera de N₂ do composto Cu-Mn-IDA (0,5-0,5).



Fonte: Autor (2019).

Os compostos com as dopagens de cobalto e níquel foram relatados possui uma segunda fase cristalina, diferente dos complexos contendo cobre e manganês como o cobre a 100% onde possui uma única fase, mesmo com tal diferença vemos uma semelhança nas curvas térmicas que com o aumento do segundo metal as amostras ficaram mais resistentes como também deve ser levantado que mesmo com estruturas diferentes provenientes das dopagens temos ligações químicas semelhantes.

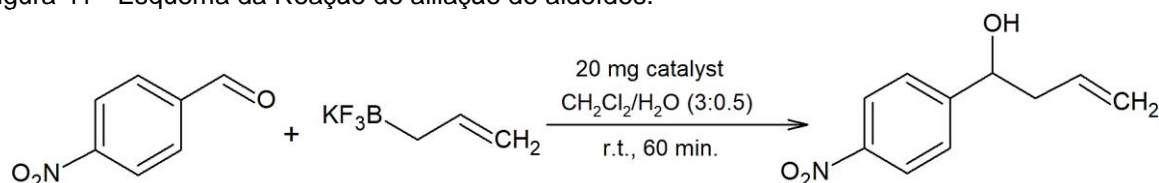
5.4. ENSAIOS CATALÍTICOS

Os polímeros de coordenação estão bem estabelecidos como catalisadores heterogêneos para vários tipos de reações orgânicas. No caso da alilação de reações com aldeídos, poucos relatos na literatura foram observados [33-35]. Recentemente, nosso grupo de pesquisa demonstrou a atividade catalítica de redes de coordenação baseadas em cobre para obter álcoois homoalílicos por meio da alilação de aldeídos com alto rendimento e baixos tempos de reação [35]. No entanto, compostos heterobimetálicos ainda não é explorada.

Os ensaios catalíticos foram feitos em cooperação com Prof. Dr. Gilson Bezerra e a Dra. Fernanda Gomes. Foram realizados experimentos com trifluorborato de potássio e p-nitrobenzaldeído como substrato (Figura 41), em CH₂Cl₂/H₂O como solvente e temperatura ambiente. Em todas as reações, apenas um produto foi

formado, 1- (4-nitrofenil) but-3-en-1-ol, identificado por ^1H e ^{13}C NMR [36]. Em cada procedimento, foram utilizados 20 mg de Cu-IDA ou Cu/Mn-IDA (razão 0,9/0,1) em comparação com o Cu-IDA. Esses resultados são mostrados na Tabela 4.

Figura 41 - Esquema da Reação de alilação de aldeídos.



Fonte: Adaptado [36], (2018).

Tabela 4. Resultados da atividade catalítica na alilação de aldeídos.

Catalisador	Tempo	Rendimento (%)
Cu-IDA	60 min.	81
Cu/Mn-IDA(0.9/0.1)	60 min.	60
Sem Catalizador	60 min.	9

Fonte: Adaptado [36], (2018)

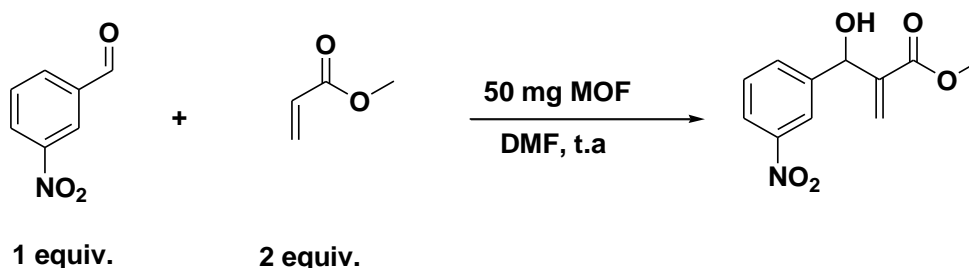
Todos os compostos apresentam bom desempenho (tempo de reação e rendimento) em comparação a outros catalisadores em condições reacionais similares, como ácidos de Bronsted, complexo de coordenação, polímeros de coordenação e compostos organometálicos [35]. A inserção do outro cátion metálico na estrutura não levou a uma melhoria no rendimento da reação.

Desenvolvida em 1972 [2], a reação de Baylis-Hillman tomou notoriedade a partir da década de 80, tornando-se explorada de maneira mais ampla. O processo consiste na formação de ligação C-C partindo de carbonos eletrofílicos sp^2 (aldeídos, por exemplo) e um alceno contendo um grupo retirador de elétrons (EWG) catalisado por bases de Lewis, formando composto β -hidroxicarbonilados [1]. Em meio às muitas vantagens que cercam a reação de Baylis-Hillman, esta apresenta algumas limitações tais como a estereoseletividade, natureza do substrato, e mais notoriamente, o tempo reacional [9-13]. A literatura mostra a atividade catalítica de polímeros de coordenação em reações com aldeídos aromáticos como substrato [37-40]. A maioria dos sistemas estudados baseia-se na funcionalização dos materiais via métodos pós-sintéticos, inserindo grupos orgânicos doadores de elétrons que possam atuar como sítios

catalíticos [37-40], obtendo rendimentos de até 92%, entretanto com tempo reacional chegando à 32h [37-40]. Embora ainda pouco explorados, estes materiais aparecem como candidatos em potencial para promoção da reação de Baylis-Hillman, sendo uma alternativa viável e promissora para aumento do rendimento e diminuição do tempo reacional.

Para a investigação da atividade catalítica, os experimentos foram conduzidos em colaboração com o Prof. Dr. Claudio Gabriel no Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal da UFPB. Foi utilizado 2-nitrobenzaldeído como substrato e acrilato de metila como acceptor de Michael (Figura 42), em DMF usando CuIDA como catalisador. As reações foram conduzidas em temperatura ambiente por 48 h, sendo acompanhadas por cromatografia de camada delgada.

Figura 42 - Esquema de reação para os ensaios catalíticos.



Fonte: Autor, (2019)

Os resultados estão mostrados na tabela 5 e mostram o desempenho da reação na presença e ausência do catalisador. Observamos que a reação apresentou menor tempo reacional e maior rendimento. Embora os ensaios iniciais sejam positivos, mais experimentos são necessários para investigar o desempenho dos sistemas sintetizados como catalisadores para esta reação.

Tabela 5 - Resultados da atividade catalítica na reação de Baylis-Hillman.

Catalisador	Tempo	Rendimento (%)
Cu-IDA + DABCO	22h	73,4
DABCO	23h10min	43,65

Fonte: Autor, (2019)

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVA

Foi observado que as sínteses realizadas para obtenção dos compostos, por meio da cristalização aberta a pressão e temperatura ambiente utilizando água destilada como solvente e o ácido iminodiacético (IDA) como ligante, teve um resultado satisfatório para síntese do Cu-IDA, como também na dopagem do segundo metal (cobalto, níquel ou manganês), resultando em uma quantidade satisfatória de cristais formados.

A partir dos resultados obtidos por difração de raio-X foi possível perceber a coordenação dos compostos com mais de uma fase cristalina além da identificação de formas estruturais diferentes. Os complexos dopados com manganês exibiram maior estabilidade estrutural mantendo-se semelhante ao composto apenas com cobre. A invariabilidade descrita pode ser explicada devido a semelhança entre os metais utilizado como tamanho do raio atômico.

Com a técnica de absorção no infravermelho foram obtidos espectros onde confirma-se que os metais utilizados foram complexados, uma vez que ocorreu um deslocamento das bandas dos principais sinais característicos das estruturas orgânicas do ligante.

Em relação a degradação foi observado um primeiro evento referente a água de coordenação nos complexos, seguido da perda do ligante em temperaturas maiores com o aumento do segundo metal dopado, obtendo-se assim uma maior resistência a temperaturas elevadas acima de 200 °C. Finalizando a sequência de eventos tem-se como produto os óxidos dos metais cobre como também o do segundo metal utilizado.

Finalmente para a análise catalítica que mostrou o composto Cu-IDA ter uma melhor aplicação para as reações de catalise onde o rendimento teve um aumento percentual considerável, dá mesma forma que o tempo da reação foi reduzido. O composto utilizado para comparação foi a dopagem contendo 10% escolhido pelos resultados promissores das análises mostradas anteriormente.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M. ***Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials***. Microporous and Mesoporous Materials, 73, 2004, 3-14.
- [2] Janiak, C., Vieth, J. K. ***MOFs, MILs and More: Concepts, Properties and Applications for Porous Coordination Networks (PCNs)***. New Journal of Chemistry, 34, 2010, 2366-2388.
- [3] Lee, JY., Fraha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, SB. T., Hupp, J. T. ***Metal-Organic Frameworks Materials as Catalysts***. Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1450.
- [4] Toma, H. E., Ferreira, A. M. da C. ***DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA INORGÂNICA NO BRASIL***. Quim. Nova, 25, 2002, 66-73.
- [5] Oppenheimer, C.; ***Grundriss der Anorganischen Chemie***, Verlag: Leipzig, 1920
- [6] Hofmann, K. A.; ***Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Druck e Verlag: Braunschweig***, 1924.
- [7] Kitagawa, S.; Noro, S. Em ***Comprehensive Coordination Chemistry II- From The Molecular to Nanoscale: Synthesis, Structure and Properties***; McCleverty, J. A.; Thomas J. M., eds.; Elsevier Pergamon: United Kingdom, 2003, chap. 7.15.
- [8] Kuc, A.; Enyashin, A.; Seifert, G.; J. Phys. Chem. B 2007, 111, 8179.
- [9] Hermes, S.; Schröckter, M. K.; Schmid, R.; Khodeir, L.; Muhler, M.; Tissler A.; Fischer R. W.; Fischer R. A.; Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 6237.
- [10] Zang, S.; Su, Y.; Li, Y.; Ni, Z.; Meng, Q.; Inorg. Chem. 2006, 45, 174.
- [11] Li, Z.; Zhu, G.; Guo, X.; Zhao, X.; Jin, Z.; Qiu, S.; Inorg. Chem. 2007, 46, 5174.
- [12] Cao, R.; Sun, D.; Liang, Y.; Hong, M.; Tatsumi, K.; Shi, Q.; Inorg. Chem. 2002, 41, 2087.
- [13] de Sá, G. F.; Malta, O. L.; de Mello Donegá, C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva Jr., E. F.; Coord. Chem. Rev. **2000**, 196, 165.
- [14] B. DECURTINS. ***Multifunctional Coordination Compounds: Design and Properties***. The Royal Society, 1999, 3025-3040.
- [15] Pedroso, E. F.; Pereira, C. L. M.; dos Santos, H. F.; de Oliveira, L. F. C.; Nunes, W. C.; Knobel, M.; Stumpf, H. O.; *J. Mag. Magn. Mat.* **2008**, 320, e-200.
- [16] Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Doriguetto, A. C.; Ellena, J. A.; Boubekeur, K.; Filali, Y.; Journaux, Y.; Novak, M. A.; Stumpf, H. O.; *Dalton Trans.* **2011**, 40, 746.
- [17] Vaz, M. G. F.; Pinheiro, L. M. M.; Stumpf, H. O.; Alcântara, A. F. C.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Cador, O.; Mathonière, C.; Kahn, O.; *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1486.
- [18] Fyfe, M. C. T.; Stoddart, J. F.; *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 393.
- [19] STUARTR. BATTEN, NEIL R. CHAMPNESS, XIAO-MING CHEN, JAVIER GARCIA-MARTINEZ, SUSUMU KITAGAWA, LARS ÖHRSTRÖM, MICHAEL O'KEEFFE, MYUNGHYUN PAIK SUH, JAN REEDIJK. ***Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC recommendations 2013)***.

- [20] Battern, S. R., Champness, N., Chen, X-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrstrom, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J. **Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines**. Crystal Engineering Communications, 14, 2012, 3001-3004.
- [21] Battern, S. R., Champness, N., Chen, X-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrstrom, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J. **Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013)**. Pure and Applied Chemistry, 85, 2013, 1715-1724.
- [22] Ramos, A. L. D., Tanase, S., Rothenberg, G., **REDES METALORGÂNICAS E SUAS APLICAÇÕES EM CATÁLISE**. Quim. Nova, 37, 2014, 123-133.
- [23] da Silva, F. F. **Ligantes Não Convencionais como Precursores de Novos Complexos e Redes de Coordenação**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2014.
- [24] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. **Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Frameworks**. Nature, 402, 1999, 276-279.
- [25] Chi, S. S.-Y., Lo, S. M.-F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G., Williams, I. D. **A Chemically Functionalizable Nanoporous Materials [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n**. Science, 283, 1999, 1148-1150.
- [26] Millange, F., Serre, C., Férey, F. **Synthesis, Structure Determination and Properties of MIL-53as and MIL-53ht: The first CrIII Hybrid Inorganic-Organic Microporous Solids: CrIII(OH){O₂C-C₆H₄-CO₂}{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}**. Chemical Communications, 2002, 822-823.
- [27] Kremer, C., Torres, J., Domínguez, S. **Lanthanide Complexes with oda, ida and nta: From Discrete Coordination Compounds to Supramolecular Assemblies**. Journal of Molecular Structure, 879, 2008, 130-149.
- [28] BUBKAMP, H., DEACON, G. B., HILDER, M., JUNK, P. C., KYNAST, U. H., LEE, W. W., TURNER, D. R. **Structural Variations in Rare Earth Benzoate Complexes Part I. Lanthanum**. Crystal Engineering Communications, 9, 2017, 394-441.
- [29] Forster, P. M., Cheetham, A. K. **The role of Reaction Conditions and Ligand Flexibility in Metal-Organic Hybrid Materials—Examples from Metal Diglycolates and Iminodiacetates**. Microporous and Mesoporous Materials, 73, 2004, 57-64.
- [30] Ochiai, E.-I., Bakhtiar, R. **Pharmacological Applications of Inorganic Complexes**. General Pharmacology, 32, 1999, 525-540.
- [31] Román-Alpiste, M. J., Martín-Ramos, J. D., Castineiras-Campos, A., Bugella-Altamirano, E., Sicilia-Zafra, A. G., Gonzalez-Peres, J. M., Niclos-Gutierrez, J. **Synthesis, XRD Structures and Properties of Diaqua (iminodiacetato) copper (II), [Cu(IDA)(H₂O)₂], and Aqua(benzimidazole) (iminodiacetato) copper (II), [Cu(IDA)(HBzIm)(H₂O)]**. Polyhedron, 18, 1999, 3341-3351.
- [32] Forster, P. M., Cheetham, A. K. **The role of Reaction Conditions and Ligand Flexibility in Metal-Organic Hybrid Materials – Examples from Metal Diglycolates and Iminodiacetates**. Microporous and Mesoporous Materials, 73, 2004, 57-64.
- [33] Freitas, J. C. R., Oliveira de, C. K., Cunha, E. C., Malvestiti, I., Alves Jr., S., Longo, R. L., Menezes, P. H. **Allylation of Aldehydes with Potassium Allyltrifluoroborate Catalyzed by Lanthanide-based Metal-Organic Framework**. Tetrahedron Letters, 54, 2013, 1558.

- [34] Souza, V. P., Oliveira, C. K., Souza, T. M., Menezes, P. H., Alves Jr., S., Longo, R. L., Malvestiti, I. **A Green Approach for Allylations of Aldehydes and Ketones: Combining Allylborate, Mechanochemistry and Lanthanide Catalyst.** *Molecules*, 21, 2016, 1539.
- [35] Silva, G. B., Menezes, P. H., Malvestiti, I., Falcão, E. H. L., Alves Jr., S., Chojnacki, J., da Silva, F. **Copper-based 2D-Coordination Polymer as Catalyst for Allylation of Aldehydes.** *Journal of Molecular Structure*, 1155, 2018, 530-535.
- [36] Fernanda Carolina Gomes Barbosa. Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Polímeros de Coordenação Heterobimetálicos. Tese de Doutorado em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- [37] Coelho, F., Almeida, W. P., **Química Nova**, 23, 2000, 98.
- [38] Baylis, A. B.; Hillman, M. E. D. German Patent 2155113, 1972;
- [39] Shi, M., Jiang, J-K., Li, C-Q., **Tetrahedron Letters**, 43, 2002, 127.
- [40] De, D., Pal, T. K., Bharadwaj, P. K., **Inorganic Chemistry**, 55, 2016, 6842