

**UNIVERSITATEA “BABES-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA  
FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINERIE CHIMICA**

# **Combinatii complexe cu acizi organici polifunctionali**

*Rezumat*

**Elena Ilyes**

**Coordonator stiintific:**

**Acad.Prof.Dr. Ionel**

**Haiduc**

-2012

**Cuprins:**

## INTRODUCERE

### STUDIU DE LITERATURA

#### Capitolul I. Combinatii coordinative cu liganzi organici polifunctionali.

##### I.1. Polimerii coordinativi ca structuri supramoleculare

##### I.2. Polimeri coordinativi cu retele metalorganice

*I.2.1. Polimeri de coordinare 1D (monodimensionali)*

*I.2.2. Polimeri de coordinare 2D (bidimensionali)*

*I.2.3. Polimeri de coordinare 3D (tridimensionali)*

##### I.3 Polimeri de coordinatie pe baza de anioni policarboxilato

*I.3.1. Combinatii coordinative cu acidul mandelic  $C_6H_5CH(OH)COOH$*

*I.3.2. Combinatii coordinative cu acidul lactic  $CH_3-CH(OH)COOH$*

*I.3.3. Combinatii coordinative cu acidul 4,4'-oxobisbenzoic  
 $4,4'-HOOC-C_6H_4-O-C_6H_4-COOH$*

*I.3.4. Combinatii coordinative cu acidul 2-pirazincarboxilic  
 $1,4-N_2C_3-2-COOH$*

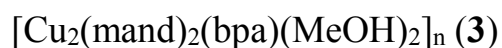
### REZULTATE ORIGINALE

#### Capitolul II. Polimeri coordinativi cu acid mandelic si co-liganzi exo-dentati

II.1. Caracterizarea structurala, analiza spectrala si proprietatile absorbante ale polimerului de coordinare  $[Cu_2(mand)_2(hmt)]_n \cdot (H_2O)_n$  **(1)**

II.2. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a polimerului de coordinare  $[Cu_2(mand)_2(4,4'-bpy)(MeOH)_2]_n$  **(2)**

II.3. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a polimerului de coordinare



II.4. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a complexului



### **Capitolul III. Polimeri coordinativi cu acid lactic si co-liganzi exo-dentati**

III.1. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a polimerului de coordinare  $[\text{Cu}_2(\text{lac})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{MeOH})_2]_n$  (5)

III.2. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a polimerului  $[\text{Cu}_2(\text{lac})_2(\text{bpe})(\text{MeOH})_2]_n$  (6)

### **Capitolul IV. Polimeri coordinativi cu acid 4,4'-oxobisbenzoic si co-liganzi exo-dentati**

IV.1. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe



IV.2. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe



IV.3. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe



### **Capitolul V. Polimeri coordinativi cu acid 2-pirazincarboxilic si co-**

## **liganzi exo-dentati**

V.1. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe  $[\text{Cu}(2\text{-pzc})(\text{epda})(\text{ClO}_4)]_n$  (**10**)

V.2. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe  $\{[\text{Ni}_2(2\text{-pzc})_3(\text{epda})_2] \cdot 2(\text{ClO}_4)\}$  (**11**)

V.3. Caracterizarea structurala si analiza spectrala a combinatiei complexe  $[\text{Ni}(2\text{-pzc})(\text{dmpa})_2(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**12**)

## **CONCLUZII**

## **BIBLIOGRAFIE**

## **ANEXE**

**A1. Detalii experimentale**

**A2. Metodele de sinteza ale compusilor**

**A3. Date cristalografice.**

## **INTRODUCERE**

Lucrarea de fata este consacrata studiului complexilor coordinativi ai unor metale care contin liganzi carboxilici anionici si coliganzi neutri cu azot donor. Studiul a fost efectuat cu scopul principal al obtinerii de polimeri coordinativi cu retele metal-organice, descrisi in literatura internationala (in limba engleza) cu termenul de “*metal-organic frameworks*” sau prescurtat MOF.

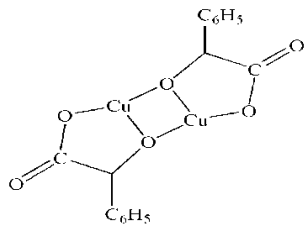
In teza sunt descrise un numar 12 combinatii noi, caracterizate prin spectroscopie de absorbtie in infrarosu si ultraviolet-vizibil si prin difractie cu raze X pe monocristal. Intr-unul din cazuri, complexul de cupru cu acid mandelic si hexametilentetramina, care prezinta canale potrivite in retea cristalina, s-au facut masuratori de absorbtie in retea a benzenului, toluenului, hidrogenului, dioxidului de carbon, precum si studii de analiza termica pentru a determina stabilitatea structurii la temperaturi peste cea ambianta.

Prima parte a tezei se refera la prezentarea celor mai semnificative exemple din literatura de specialitate recenta. Au descrise exemple din literatura de specialitate despre polimerii de coordinare 1-D, 2-D si 3-D construiti utilizand anioni ai acizilor policarboxilici ca puncti si variate molecule organice drept co-liganzi. Acestea din urma joaca un rol important asupra dimensionalitatii si topologiei polimerilor de coordinare.

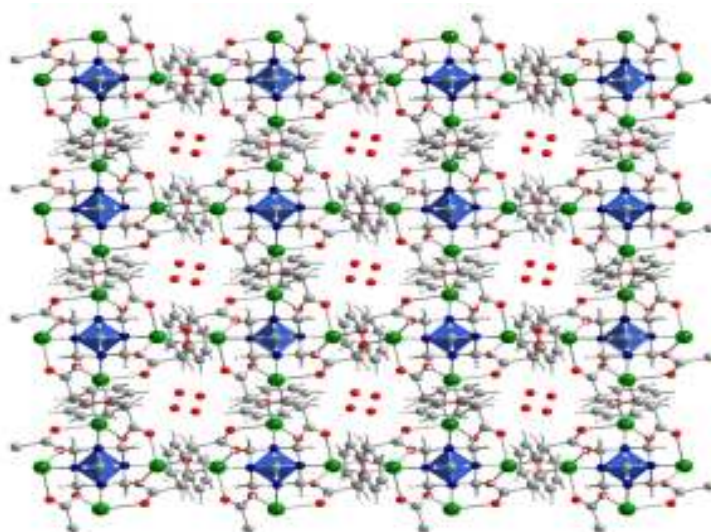
## **CONTRIBUTII ORIGINALE**

In vederea obtinerii de retele de coordinare neutre, si cunoscandu-

se faptul ca gruparile alkoxo genereaza noduri binucleare, a fost utilizat acidul mandelic care se poate comporta ca ligand dianionic (Schema.IV.1) iar ca spacer a fost folosita hexametilentetramina.



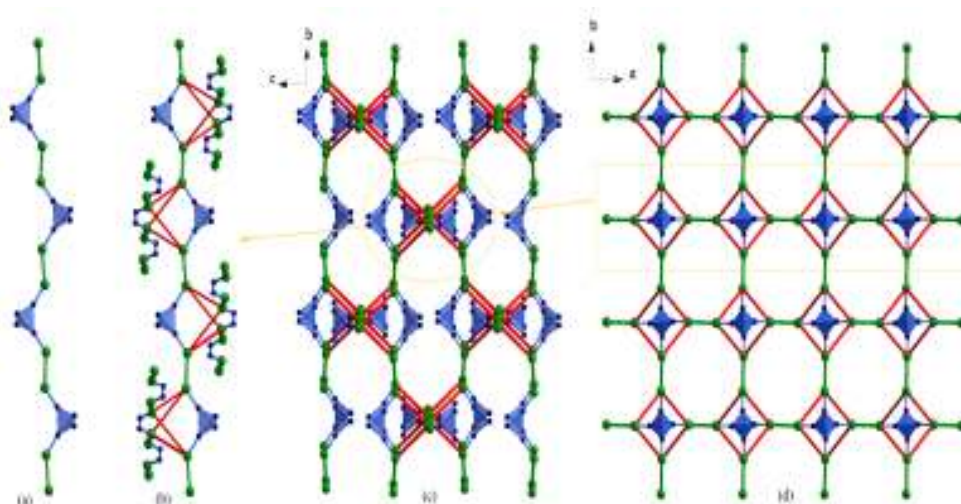
Prin reactia dintre percloratul de cupru(II), acid mandelic si hmt, in prezenta de trietilamina si amoniac se obtine un material cristalin de compozitie  $[\text{Cu}_2(\text{mand})_2(\text{hmt})]_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ . **(1)** Structura cristalina a compusului este formata dintr-o retea de coordinare tridimensionala neutra (Fig.II.1)



**Fig. II.1 Structura cristalina a compusului 1. Vedere dealungul canalelor, urmand axa cristalografica *c*. Sunt reprezentate**

**moleculele de apa de cristalizare gazduite in canale. Moleculele de hmt sunt evidentiatare cu albastru.**

Molecula de hmt formeaza o punte cu doi din cei patru atomi de azot, rezultand lanturi (Fig.II.3a) care se aseaza in plane perpendiculare. Conexiunile dintre lanturile perpendiculare de  $\{Cu_2(hmt)\}$  vecine sunt realizate de gruparile carboxilice (Fig.II.2, 3b, 3c, 3d). Distanța între ionii de cupru legati in punte de gruparea carboxilica este 5.431 Å, in timp ce distanța dintre ionii de cupru conectati prin punte hmt este 5.761 Å. Aceste valori demonstreaza absenta oricaror interactiuni între atomi de cupru(II).



**Fig.II.3 (a) Lanturi rezultate prin coordinarea nodurilor binucleare prin punti hmt ;  
(b) Lanturi  $\{Cu_2(hmt)\}$  legate prin punti carboxilice; (c) Vedere simplificata dealungul axei cristalografice  $a$  ; (d) Imagine**

**simplificata dealungul axei *c*. Nodurile binucleare  $\{Cu_2(mand)_2\}$  sunt reprezentate ca linii verzi, moleculele de hmt sunt reprezentate ca tetraedre albastre; punctile carboxilice sunt reprezentate ca linii rosii.**

Cea mai importanta caracteristica a structurii cristaline este prezenta canalelor observate dealungul axei cristalografice *c* (Fig.IV.1). Moleculele de apa de cristalizare sunt gazduite in aceste canale, fiecare dintre ele fiind legate prin hidrogen la un atom de oxigen de la gruparea carboxilica ( $(O4W \cdots O2^* = 2.786 \text{ \AA}, * = -0.5+x, y, 0.5-z)$ ). Diametrul unui canal este de  $7.939 \text{ \AA}$ .

Caracterizarea texturala a rețelei metal-organice a fost realizata prin masurarea izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului la  $-196^\circ\text{C}$ , folosind programe atat pentru micropori cat si pentru mezo- si macropori. Aria suprafetei a fost determinata folosind metoda lui Langmuir,<sup>117</sup> in concordanta cu marimea porilor si cu compozitia peretilor porilor, ambele foarte apropiate de cele observate la zeoliti microporosi. In Fig.II.6, in zona  $p/p_0$ , de la 0 la 0.8, se observa o izoterma Langmuir specifica. Aria suprafetei determinata cu acesta metoda este de  $610 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Marimea porilor a fost calculata folosind formula lui Horwath-Kawazoe.<sup>118</sup> Aceasta indica o distributie a marimii porilor cu un maxim la  $7.94 \text{ \AA}$ , foarte apropiat de cel determinat din analiza cristalografica. Volumul porilor determinat din aceleasi calcule corespunde la  $0.22\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ .



**Fig.II.6 Izoterma de adsorbție a azotului la  $-196^{\circ}\text{C}$  pe  $[\text{Cu}_2(\text{mand})_2(\text{hmt})]$ .**

Cresterea raportului  $p/p_0$  de la 0.8 la 1.0 a fost investigată măsurând atât izoterma de adsorbție cât și cea de desorbție (Fig.II.7). Acesta indică o creștere a adsorbției de azot pentru  $p/p_0$  mai mare decât 0.85. Un asemenea comportament poate fi asociat cu prezenta cavităților intercrystaline rezultate în urma aglomerării unităților rețelei metal-organice 3D. Ținând cont de prezenta cavităților intercrystaline, volumul porilor a crescut la  $0.47 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$

**Fig.II.7 Izoterma de adsorbție a azotului la  $-196^{\circ}\text{C}$  în zona  $(0-1)p/p_0$**

Stabilitatea termică a cristalelor a fost verificată prin difracție de raze X pe pulbere la temperaturi variate (Fig.II.8). Difractogramele înregistrate arată că structura compusului **1** este stabilă până la  $280^{\circ}\text{C}$ .

Pana la aceasta temperatura are loc o crestere a cristalinitatii asociate cu pierderea moleculelor de apa si a solventului. Dupa 280<sup>0</sup>C, a fost observata o distrugere rapida iar reseaua metal-organica se descompune in faza monoclinica de CuO, dupa cum se poate deduce din planele de reflexie la  $2\Theta = 36.6^\circ, 38.56^\circ$  si  $42.4^\circ$ .

Experimentele TGA-DTA confirma analiza de difractie de raze X pe pulbere. Analiza termogravimetrica a compusului **1** arata doua pierderi de masa. Prima pana in jur de 140<sup>0</sup>C, asociata unui efect endotermic, si a doua in zona 280-360<sup>0</sup>C, asociata cu un efect exoterm. In timp ce prima pierdere poate fi datorat eliminarii apei, a doua ar trebui sa corespunda descompunerii compusului.

### **Fig.II.8 Difractogramele de raze X pe pulbere a compusului 1 in zona 40-480<sup>0</sup>C**

Pentru testarea abilitatii compusului de a incorpora si alte molecule in afara de cele de apa, au fost realizate o serie de experimente de

chemosorbție. Tabelul IV.2 prezintă adsorbția și indexul de polaritate al moleculelor studiate.

**Tabelul II.2 Chemosorbția pentru benzen, toluen, *p*-xilen, dioxid de carbon și hidrogen**

Moleculele chemosorbite	Adsorbție (cm <sup>3</sup> /g)	Polaritatea solventului	Bazitatea solventului	Aciditatea solventului
Benzen	12.3	0.667	0.124	0.000
Toluen	37.7	0.655	0.128	0.000
<i>p</i> -xilen	74.9	0.617	0.160	0.000
CO <sub>2</sub>	0.23	Nepolar		
H <sub>2</sub>	1.6	Nepolar		
H <sub>2</sub> O	-	0.962	0.025	1.062

Fig.II.9 prezintă evoluția pulsurilor chemosorbției pentru hidrogen, toluen și *p*-xilen. Primul puls corespunde în ambele cazuri pentru standard. Umplerea completă a cavităților este realizată după aproape 15-20 min pentru hidrogen și dioxid de carbon și 50-60 min pentru moleculele aromatice.

**Fig.II.9 Profilurile chemosorbției pentru toluen (a), p-xilen (b) și hidrogen (c)**

Valorile prezentate în tabelul II.2 indică un comportament diferit pentru aceste molecule. Dacă pentru dioxidul de carbon și hidrogen chemosorbția are loc prin inserția moleculei în interiorul canalelor rețelei metal-organice, în cazul moleculelor aromatice se petrece în interiorul și exteriorul canalelor intercristaline.

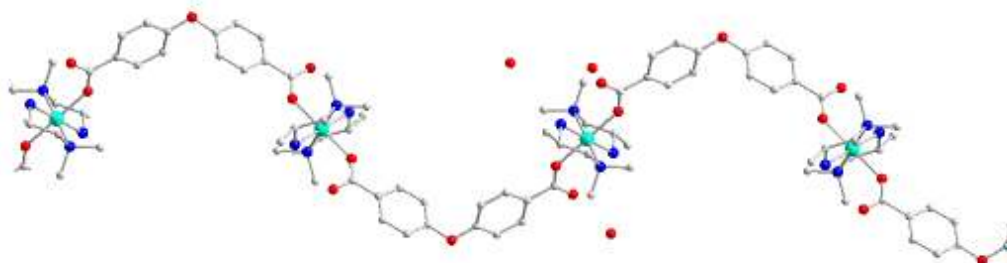
Analiza termică a probelor supuse chemosorbției moleculelor aromatice (Fig.II.10) arată că aceste molecule au fost îndepărtate înainte de 200°C fără să afecteze rețeaua metal-organică. După îndepărtarea moleculelor la 200°C, compusul **1** a fost capabil să recaptureze același volum de molecule aromatice ca și în cazul lor cele trei cicluri succesive.

**Fig.II.10 Curbele TGA-DTA pentru compusul 1 dupa chemosorbția toluenului**

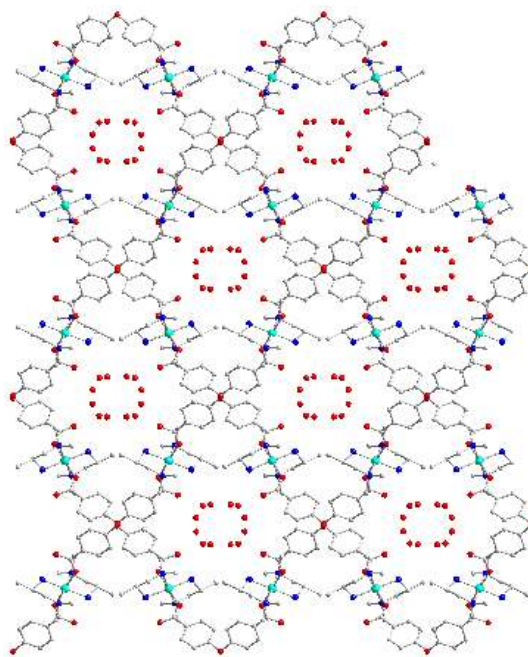
Au fost sintetizati o serie de compusi cu acid mandelic cu noduri neutre binucleare  $\text{Cu}_2(\text{mand})_2$ , unde dianionul  $\text{mand}^{2-}$  rezulta prin deprotonarea gruparilor carboxilic si hidroxi de la acidul mandelic. Aceste noduri au fost apoi conectate prin diferiti liganzi *exo*-dentati (4,4'-bispiridil, 1,2-bis(4-piridil)etan, 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina).

In capitolele care urmeaza sunt prezentate compusi obtinuti pornind de la acid lactic, 4,4'-oxobisbenzoic si 2-pirazincarboxilic.

Compusul  $[\text{Ni}(\text{oba})(\text{dmpa})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**8**), este format din lanturi in zig-zag, cu molecule de apa la care se coordoneaza.



**Fig.IV.24 Lanturi in zig-zag.**



**Fig.IV.25 Diagrama de impachetare a complexului 8 impreuna cu canalele de apa**

Dupa indepartarea moleculelor de complex, se poate observa asezarea suvoaielor de apa.

Teza prezentata reuneste rezultatele incercarilor de sinteza, caracterizarea structurala si fizico-chimica a unor structuri supramoleculare pe baza de ioni de cupru(II), nichel(II) si cadmiu(II) si acizi policarboxilici (acidul mandelic, lactic, 4,4'-oxobisbenzoic si 2-pirazincarboxilic)

In total au fost sintetizati 12 compusi, toti fiind caracterizati prin difractie de raze X pe monocristal. Fiecare dintre acesti compusi au fost

analizati spectral, pe domeniile infrarosu si ultraviolet-vizibil. Pentru un compus au fost efectuate difractii de raze X pe pulbere precum si experimente de chemosorbție.