

NOVAS REDES DE COORDENAÇÃO UTILIZANDO ÁCIDO 2,5-DIKETOPIPERAZINA-1,4-DIACÉTICO, ÁCIDO 4,4-SULFONILDIBENZÓICO E DERIVADOS DE DITIOOXAMIDA

Saulo Miranda da Silva¹; Eduardo Henrique Lago Falcão²

¹Estudante do Curso de Bacharel em Química - CCEN – UFPE; E-mail: saulo.miranda@ufpe.br,

²Docente do Depto de Química Fundamental – CCEN – UFPE; E-mail: efalcao.ufpe@gmail.com.

Sumário: Neste trabalho foram utilizados métodos sintéticos para a obtenção de duas possíveis redes de coordenação inéditas com o ácido 2,5-diketopiperazina-1,4-diacético e o ácido 4,4-sulfonildibenzóico com os íons Cu^{2+} e Co^{2+} , $\{\text{Cu}(\text{DKP})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ e Co-SDA-DMF respectivamente. Foram também realizadas as sínteses de dois ligantes orgânicos derivados de ditiooxamida, o ácido thiazolo[5,4-d]thiazole-2,5-dicarboxílico e o 2,5-di(1H-imidazol-2-yl)thiazolo[5,4-d]thiazole, material possivelmente inédito.

Palavras-chave: ligantes multifuncionais; polímeros de coordenação; reação solvotermal; redes de coordenação.

INTRODUÇÃO

Os polímeros de coordenação/redes de coordenação¹ (PC's ou RC's) estão tendo bastante ênfase em áreas como ciência de materiais e química inorgânica. As redes de coordenação são estruturas formadas pela ligação entre ácidos e bases de Lewis (geralmente cátions/clusters metálicos e ligantes multifuncionais orgânicos) estendidos em 1, 2 ou 3 dimensões. Dependendo da estrutura, as RC's podem ser incluídas na classe de materiais porosos (apresentam cavidades), dos quais podemos citar também os carbonos ativados² e as zeólitas³. Neste caso, essas RC's são comumente chamadas de MOF's (do inglês *metal-organic frameworks*).

Os componentes (íons metálicos e ligantes orgânicos) e os métodos sintéticos⁴ vão determinar as propriedades das redes de coordenação e a variação de tais parâmetros geram diferentes estruturas de RC's e até MOF's¹. Algumas propriedades nos permite conceber redes de coordenação com aplicações em áreas como catálise, armazenagem de hidrogênio e outras⁵.

Com base na síntese de RC's com composições pouco exploradas, foram escolhidos o ácido 2,5-diketopiperazina-1,4-diacético⁶ ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$, H_2DKP), o ácido 4,4-sulfonildibenzóico⁷ ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}$, H_2SDA) e ligantes derivados de ditiooxamida. O H_2DKP apresenta um anel peptídico e que em outras estruturas desenvolve atividade biológica⁸ e o H_2SDA apresenta flexibilidade para a formação de estruturas com propriedades quirais⁹ e fotoluminescentes¹⁰. Os derivados de ditiooxamida¹¹ por sua vez, são estruturas bastante interessantes devido a sua presença em áreas como eletroluminescência¹².

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do ácido 2,5-diketopiperazina-1,4-diacético (H_2DKP)

O H_2DKP foi sintetizado pelo método hidrotermal descrito por X. Kong *et al.*¹³ e os cristais obtidos foram lavados com etanol e água, e secados a vácuo.

Utilizando um forno de micro-ondas, foram utilizadas as mesmas condições descritas pelo Kong *et al.* para uma reação teste nas seguintes condições: temperatura = 160 °C, potência = 200 w e tempo = 1:30h, com 3 ml de solução.

Síntese de ligantes derivados de ditiooxamida

Foi misturado 4,16 mmol de ditiooxamida em 10 mL de DMF e 8,70 mmol do aldeído desejado. A mistura foi colocada em um balão de 100 mL e ficou sob refluxo (banho de óleo em 200 °C) durante 4 horas, segundo o esquema abaixo.

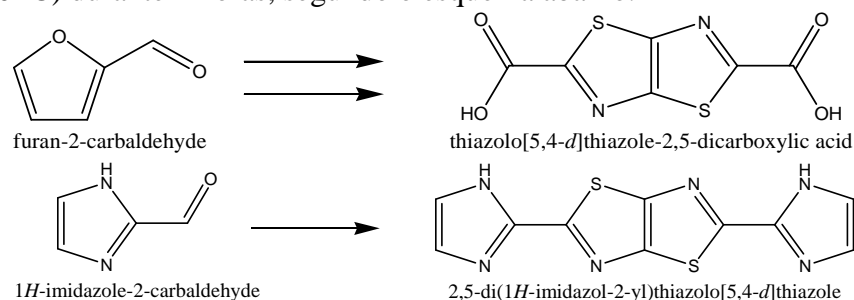


Figura 1. Aldeídos utilizados na reação com a ditiooxamida e o produto formado.

[*] –O ácido thiazolo[5,4-d]thiazole-2,5-dicarboxílico tem duas etapas para a sua obtenção.

Síntese de redes de coordenação com H₂DKP + sais de cobre (Cu²⁺)

Em três béqueres (100 mL) foram adicionados 0,5 mmol de H₂DKP e 10 mL de água. Sob agitação, foram adicionados três soluções de NaOH (em diferentes concentrações) até pH 7, sendo o ácido totalmente dissolvido no processo. Em seguida foram adicionados 5 mmol de CuCl₂·2H₂O ou Cu(AcO)₂·H₂O ou CuSO₄ e dissolvido. A mistura foi deixada em condições de temperatura e pressão ambiente para evaporação de solvente. Após 5 dias, os três tipos de cristais foram filtrados e lavados com solução de água e etanol (1:1) e secados por filtração à vácuo. A reação foi representada na figura 2.

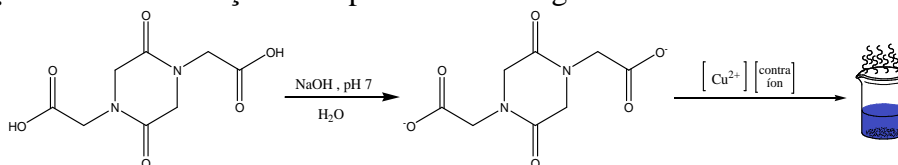


Figura 2. Reação entre H₂DKP e sais de cobre(II).

Síntese de redes de coordenação com o ácido 4,4-sulfonildibenzóico (H₂SDA)

Em um reator de teflon (10 mL) foram adicionados 0,1 mmol de H₂SDA, 0,1 mmol de Co(NO₃)₂·6H₂O e 7 mL de uma solução de N,N'-Dimetilformamida e CH₃OH (4:3). O reator foi selado e colocado em um forno programável por 3 dias a 120 °C. Depois o material formado foi coletado e lavado, onde a reação é esquematizada abaixo.

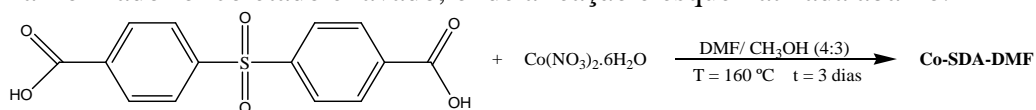


Figura 3. Esquema da reação entre H₂SDA e sais de cobalto (II).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese do ácido 2,5-diketopiperazina-1,4-diacético (H₂DKP)

O H₂DKP foi obtido conforme descrito por X. Kong *et al.* Rendimento = 50%. Análise elementar: calculado pela fórmula C₈H₁₀N₂O₆: C (41,8 %), N (12,4 %), H (4,7 %); Obtido: C (42,1 %), N (13,2 %), H (4,5 %). RMN – ¹³C: δ (COOH) = 169 ppm, δ (C=O – anel) = 163 ppm, δ (C sp³ – Próximo ao COOH) = 50 ppm, δ (C sp³ – anel) = 46,5 ppm e δ (C DMSO – solvente) = 40 ppm. O material formado e caracterizado, apresentou uma boa correlação com resultados apresentados anteriormente pelo discente, que indica a formação do H₂DKP. Já o teste de síntese do H₂DKP por micro-ondas, não gerou o produto esperado.

Síntese de ligantes derivados de ditiooxamida

Os reagentes foram misturados, colocados em refluxo e em aproximadamente 4 horas, foi obtido o 2,5-di(furan-2-yl)thiaolo[5,4-d]thiazole como precursor do ácido thiazolo[5,4-d]thiazole-2,5-dicarboxílico. A segunda etapa foi desenvolvida conforme apresentada pelo J. Johnson *et al.*¹¹ Análise elementar: calculado pela fórmula $C_6H_2N_2O_4S_2$: C (31,30 %), N (12,17 %), H (0,86 %); Obtido: C (29,95 %), N (12,13 %), H (0,83 %).

O 2,5-di(1H-imidazol-2-yl)thiazolo[5,4-d]thiazole foi obtido somente com o primeira etapa e está em processo de análise.

Síntese de redes de coordenação com H_2DKP e sais de Cu^{2+}

Foram sintetizados três compostos. O Cu-DKP-cloreto (Fig.4A) em 5 mL de solução 0,2 mol/L de NaOH. Análise elementar baseada no composto sintetizado pelo W. Chen *et al.*¹⁴ e calculada pela fórmula $C_8H_{12}N_2O_8Cu$: C (29,56%), N (8,39%), H (4,26%); mostra que possivelmente foi obtido o $\{Cu(DKP)(H_2O)_2\}_n$. O Cu-DKP-sulfato (Fig. 4B) em 20 mL de solução 0,05 mol/L de NaOH. As análises mostraram que a reação entre o Cu^{2+} e o DKP^{2-} não ocorreu. Já o Cu-DKP-acetato (Fig.4C) está em processo de análise.



Figura 4. (A) Cu-DKP-cloreto; (B) Cu-DKP-sulfato; (C) Cu-DKP-acetato.

Síntese de redes de coordenação com o ácido 4,4-sulfonildibenzóico (H_2SDA)

Foi utilizado condições semelhantes ao relatado por C. Huang *et al.*¹⁵ para uma reação solvotermal em reator de 10 mL e foi obtido material monocristalino (Fig. 5A e B) que está em processo de análise.



Figura 5. (A) e (B) Cristais obtidos da reação com $H_2SDA + Co^{2+} + DMF$.

CONCLUSÕES

Primeiramente, com relação a síntese do H_2DKP podemos descrever que a síntese desenvolvida pelo X. Kong *et al.* é bastante eficiente (rendimento 80 %), mas o teste em forno micro-ondas ainda precisa ser reavaliado e mais estudado. Contudo, o H_2DKP foi obtido, caracterizado e apresentava um grau de pureza suficiente para a síntese das redes de coordenação. Já os ligantes derivados de ditiooxamida, podemos dizer que em uma etapa foi obtido o 2,5-di(1H-imidazol-2-yl)thiazolo[5,4-d]thiazole e em duas etapas foi obtido o ácido thiazolo[5,4-d]thiazole-2,5-dicarboxílico ($C_6H_2N_2O_4S_2$, H_2Thz), dos quais só o H_2Thz foi caracterizado (podendo ser empregado na síntese de RC's) e o outro está em processo de análise.

Segundo, o H_2DKP foi utilizado na síntese de redes de coordenação com sais de cobre (II) em diferentes contra-íons. O composto em cloreto foi comparado com resultados semelhantes e possivelmente é o composto $\{Cu(DKP)(H_2O)_2\}_n$, o composto em sulfato foi caracterizado e comprovado que a reação entre o DKP^{2-} e Cu^{2+} nessas condições não ocorreu e o composto em acetato está em processo de análise.

Por último, foi sintetizados monocristais utilizado uma reação semelhante a sintetizada pelo C. Huang et al. com $H_2SDA + Co^{2+}$ e N,N'-Dimetilformamida e o produto obtido está em processo de análise.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao prof. Severino Alves Jr. pela disponibilização do espaço e infra-estrutura do BSTR, ao prof. Walter Azevedo pela disponibilidade da sala de eletrônica e ao prof. Fauston Fred pela co-orientação. Agradecemos também ao INCT-INAMI, CAPES, PIBIC/CNPq/UFPE e FACEPE pelo apoio financeiro, como também à Central Analítica do dQF pelas análises realizadas e que estão em andamento.

REFERÊNCIAS

- (1) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85* (8), 1715.
- (2) Falcao, E. H.; Wudl, F. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82* (6), 524.
- (3) Braga, A.; Morgon, N. *Quim. Nova* **2007**, *30* (1), 178.
- (4) Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 933.
- (5) Janiak, C.; Vieth, J. K. *New J. Chem.* **2010**, *34* (11), 2366.
- (6) Ramos Silva, M.; Matos Beja, A.; Paixão, J. A.; Sobral, A. J. F. N.; Cabral, L. M. L.; Rocha Gonsalves, a. M. d'A. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59* (10), o562.
- (7) Lian, F.-Y.; Yuan, D.-Q.; Jiang, F.-L.; Hong, M.-C. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2007**, *63* (6), o2870.
- (8) Borthwick, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (7), 3641.
- (9) Yang, Q.; Huang, L.; Zhang, M.; Li, Y. *Cryst. Growth ...* **2013**, No. Scheme 1, 440.
- (10) Bisht, K. K.; Suresh, E. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (2), 664.
- (11) Johnson, J. R.; Rotenberg, D. H.; Ketchamld, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*:13 (Xviii), 4046.
- (12) Takata, Y. *US Pat. App.* 12/298,628 **2007**.
- (13) Kong, X.-J.; Zhuang, G.-L.; Ren, Y.-P.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Dalton Trans.* **2009**, 2 (10), 1707.
- (14) Chen, W.; Chen, W.-X.; Zhuang, G.; Zheng, J.; Tan, L.; Zhong, X.; Wang, J. *CrystEngComm* **2013**, *15* (27), 5545.
- (15) Huang, C.; Ji, F.; Liu, L.; Li, N.; Li, H.; Wu, J.; Hou, H.; Fan, Y. *CrystEngComm* **2014**, *16* (13), 2615.