

A Conversão Dinâmica entre Estado Cristalino e Estado Amorfo

R. A. Burrow e R. M. S. da Silva

Laboratório de Materiais Inorgânicos – UFSM, Santa Maria – RS, Brasil.

Constroem-se estruturas supramoleculares no estado sólido pela conexão entre centros metálicos por ligantes capazes de formar ligações em cada extremo.[1] O ligante bisfosfinato, $\{O_2P(R')-R-P(R')PO_2\}^{2-}$, é um ligante versátil, onde cada grupo fosfinato, PO_2^- , é capaz de formar ligações monodentadas ou bidentadas quelantes para um centro metálico, ligações para dois centros metálicos diferentes, ou até ligações para vários centros metálicos. O ligante bisfosfinato pode ser considerado um candidato excelente para a construção de estruturas supramoleculares.

O novo ácido bisfosfinato baseado no grupo xilênico como conector, $(H)O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2(H)$, foi usado para formar o polímero de coordenação $[Co(\mu_4-O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)]$, **1** como pó azul-escuro. O composto **1** dissolve-se em água fria para formar o íon complexo $[Co(H_2O)_6](O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)$, **2**. Pela evaporação lenta de uma solução aquosa do composto **2** esfriada a 4 °C, formaram cristais grandes com cor rosa do dihidrato $2 \cdot 2H_2O$. É interessante notar que o aquecimento de uma solução do composto **2** leva a precipitação do composto **1**. A composição dos compostos **1** e $2 \cdot 2H_2O$ foi determinada por análise elementar, análise termogravimétrica, espectro de infravermelho e, para $2 \cdot 2H_2O$, por difração de raio-X de monocristal.

A estrutura cristalina do composto $2 \cdot 2H_2O$ consiste de cátions $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, ânions $(O_2P(Ph)CH_2C_6H_4CH_2(Ph)PO_2)^{2-}$ e duas moléculas de água solvatadas. Os cátions e moléculas de água solvatadas são conectados por ligações de hidrogênio para formar camadas paralelas ao plano cristalográfico *ab*, Figura 1. As camadas estão conectadas por fortes ligações de hidrogênio aos ânions na direção cristalográfica *c* com distância 12,9832(9) Å entre camadas. Esse arranjo complexo de interações cria uma rede tridimensional para que o símbolo de Schäfli, gerado pelo programa TOPOS [2], é $\{3^2;4^2;5^2\}^2\{3^4;4^{10};5^4;6^8;7^2\}\{3^4;4^6;5^8;6^7;7^2;8\}$.

O equilíbrio entre **1** e **2** em solução foi estudado por espectroscopia UV/vis. Na solução quente, **1** é a espécie predominante, dando uma solução incolor com precipitado azul enquanto na solução fria, **2** é favorecido, dando uma solução limpa, cor-de-rosa. O estudo termodinâmico do equilíbrio deu os parâmetros $\Delta H = -14.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $\Delta S = -119 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

No estado sólido, há um equilíbrio entre o pó amorfo do composto **1** e cristais do composto $2 \cdot 2H_2O$. Esse equilíbrio foi estudado por difração de raio-X de pó e análise termogravimétrica. Cristais do composto $2 \cdot 2H_2O$ perdem água num ambiente seco com o desaparecimento dos picos do $2 \cdot 2H_2O$ e mudança do cor-de-rosa à cor azul-escuro pela formação do composto **1**, que é amorfo e tem cor azul-escuro. Num ambiente úmido e frio, o composto **1** rapidamente volta à cor-de-rosa e os picos reaparecem no raio-X de pó.

[1] Desiraju, G.R., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 8342-8356 (2007).

[2] Blatov, V. A.; Proserpio, D. M., *TOPOS* (Version 4.0), Samara State University, Samara, Rússia e DCSSI, Milano, Italy (2008).

Agradecimentos: UFSM; FAPERGS; CAPES; CNPq; FINEP.

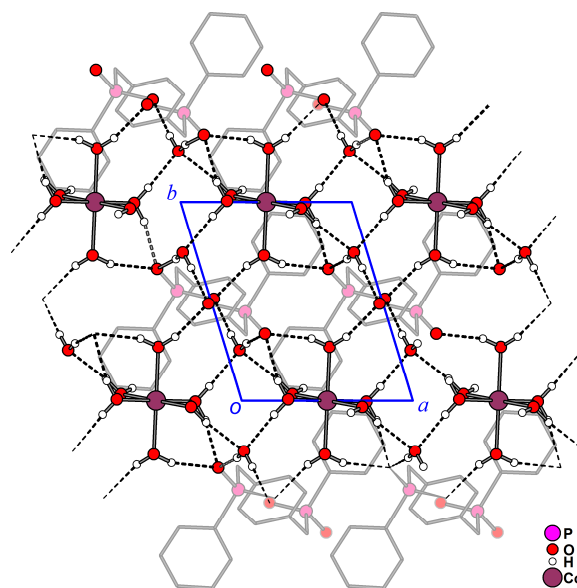


Figura 1. As camadas do composto $2 \cdot 2H_2O$.

Cristais do composto $2 \cdot 2H_2O$ perdem água num ambiente seco com o desaparecimento dos picos do $2 \cdot 2H_2O$ e mudança do cor-de-rosa à cor azul-escuro pela formação do composto **1**, que é amorfo e tem cor azul-escuro. Num ambiente úmido e frio, o composto **1** rapidamente volta à cor-de-rosa e os picos reaparecem no raio-X de pó.