

## Planejamento, Síntese e Caracterização de um Bloco de Construção para a Formação de Redes Metalorgânicas Tridimensionais (MOFs).

Nivea Cristina Fernandes Dionysio (IC), Lorenzo do Canto Visentin (PQ), Jairo Bordinhão (PQ), Célia Machado Ronconi\* (PQ) ronconi@iq.ufrj.br

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras Chave: engenharia de cristais, redes metalorgânicas (MOFs), ligante tetradentado flexível.

### Introdução

A engenharia de cristais envolve a formação de sólidos cristalinos a partir do planejamento racional de blocos de construção que contenham unidades capazes de formar interações moleculares e/ou supramoleculares. Dentro desta classe de materiais encontra-se os polímeros de coordenação e as redes metalorgânicas (MOFs).<sup>1</sup> Tais compostos são interessantes para a armazenagem de gases e catálise devido sua elevada área superficial.

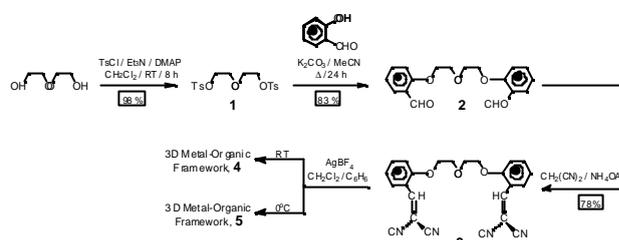
Neste trabalho sintetizou-se estrategicamente um ligante flexível contendo grupos doadores dicianometilênicos objetivando-se a formação de redes metalorgânicas tridimensionais em diferentes temperaturas.

### Resultados e Discussão

O ligante empregado para a formação dos MOFs apresenta duas características estruturais: i) dois grupos dicianometilênicos doadores para se coordenarem ao metal e ii) uma cadeia glicólica flexível, onde a rotação entre as ligações C-C levaria a duas conformações possíveis do ligante, a *cis* e a *trans*. Conseqüentemente, os grupos doadores dicianometilênicos adotariam orientações diferentes para cada conformação, resultando em redes metalorgânicas topologicamente distintas. Na tentativa de favorecer as diferentes conformações, as reações de formação dos MOFs foram realizadas a temperatura ambiente e a 0°C.

O ligante foi obtido reagindo-se o bis(aldeído) **2** - por mecanoquímica - com CH<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>OAc (Esquema 1). O composto **3** foi caracterizado por RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, infravermelho e DRX de monocristal.<sup>2</sup> Os MOFs foram obtidos em um processo de difusão benzeno/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> na presença de AgBF<sub>4</sub> a temperatura ambiente e a 0°C. Os monocristais foram isolados e caracterizados por DRX de monocristal, análise elementar e espectroscopia infravermelho. Os resultados das análises confirmaram a obtenção do ligante. A característica principal foi o desaparecimento das carbonilas do aldeído em 1700 cm<sup>-1</sup> dando lugar a uma banda em 2227 cm<sup>-1</sup> referente

aos grupos dicianos. Os resultados de difração de raios X do monocristal obtido à temperatura ambiente revelam que a Ag<sup>+</sup> se coordena a uma molécula de H<sub>2</sub>O e a três moléculas de ligante.



Esquema 1. Síntese do ligante e das redes metalorgânicas.

A coordenação ocorre através de dois grupos cianos de duas moléculas distintas e o oxigênio da cadeia glicólica de uma terceira molécula. Este arranjo se repete resultando um polímero 3D (triclínico, GE P1) com canais altamente organizados. Contrariamente ao esperado, o monocristal obtido a 0°C apresentou os mesmos parâmetros de cela quando daquele obtido a temperatura ambiente. Portanto, não foi possível obter estruturas topologicamente distintas a baixas temperaturas. Provavelmente, tal fato se deve à coordenação da Ag<sup>+</sup> ao oxigênio central da cadeia glicólica, impedindo a rotação das ligações C-C.

### Conclusões

Foi sintetizado um novo ligante tetradentado com grupos dicianos doadores de elétrons. Foi obtido um polímero de coordenação de Ag<sup>+</sup> com estrutura 3D. A variação da temperatura não influenciou a conformação do ligante flexível.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ (NCFD) e CAPES.

<sup>1</sup> (a) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.

<sup>2</sup> Dionysio, N. C. F.; Bordinhão, J.; Visentin, L. C.; Ronconi, C. M. *Acta Cryst. E* (aceito).