

Síntese e caracterização de novos ligantes tetradentados para a formação de redes metalorgânicas (MOFs)

Marília Ribeiro Mello* (IC) e Célia Machado Ronconi (PQ) email:lilix54@hotmail.com; 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: redes metalorgânicas (MOFs), ligantes tetradentados.

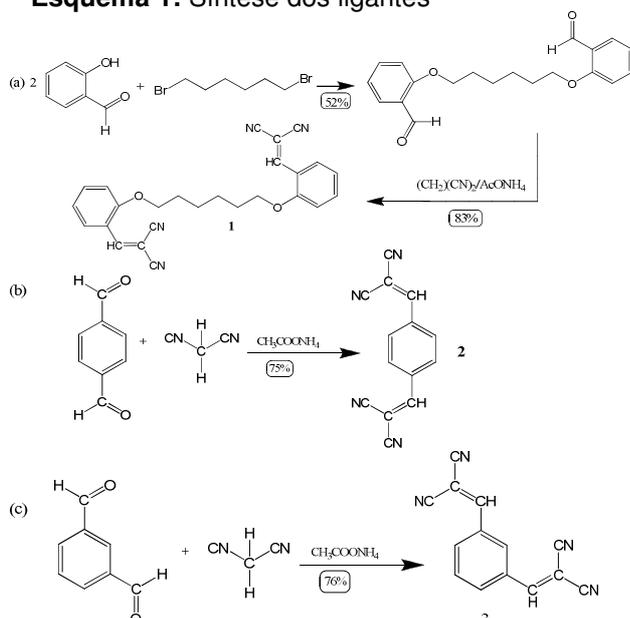
Introdução

Atualmente há um grande interesse na obtenção de polímeros de coordenação ou redes metalorgânicas (MOFs) uma vez que tais materiais apresentam elevada área superficial específica e porosidade, viabilizando, assim, suas aplicações no armazenamento de gases (H_2 , CO_2 , CH_4 , etc) e em catálise(1). A formação destes compostos, principalmente aqueles com estruturas tridimensionais, requer um planejamento prévio dos seus blocos de construção (*tectons*). Deste modo, este trabalho visa a síntese e a caracterização de novos ligantes tetradentados projetados especificamente para a obtenção de MOFs com estrutura 3D.

Resultados e Discussão

A síntese do ligante **1** foi feita através da reação entre o aldeído salicílico com 1,6 dibromo hexano, obtendo-se, assim, o 2,2-hexano-1,6-dibenzaldeído. Em seguida, este composto foi reagido com um excesso de NH_4Ac e de malononitrila, obtendo-se o ligante **1**. Já o ligante **2** foi obtido através de uma reação mecanoquímica entre o tereftaldeído, a malononitrila em excesso e o NH_4Ac . O ligante **3** foi sintetizado do mesmo modo do ligante **2**, utilizando-se o isoftaldeído com o reagente de partida.(Esquema1)

Esquema 1: Síntese dos ligantes



Os ligantes **1-3** foram obtidos com rendimentos de 83, 75 e 76%, respectivamente, através de reações mecanoquímicas de substituição nucleofílica entre o aldeído apropriado e a malononitrila. Esta reação leva aproximadamente 5 min e não requer a utilização de solventes.

Caracterização dos ligantes por Infravermelho(IV).

Os ligantes apresentaram uma banda no infravermelho em aproximadamente 2227 cm^{-1} referente ao $\nu(C\equiv N)$ e desaparecimento das bandas $\nu(C=O)$ dos aldeídos, indicando a formação dos produtos desejados.

Caracterização dos ligantes por RMN 1H

O ligante **1** apresentou um multiplete em $\sim 4,0$ ppm referente aos prótons da cadeia alquílica do espaçador; um dublete, e dois tripletes entre 6,9-7,5 ppm referentes aos prótons do anel aromático e um singlete em 8,40 ppm atribuído do próton do grupo metilênico adjacente ao grupo diciano. O ligante **2** apresentou dois picos: um dublete em 8,20 e 8,23 ppm referente aos quatro hidrogênios do anel aromático e um singlete em 8,47 ppm referente aos hidrogênios metilênicos adjacentes ao grupo diciano. O ligante **3** apresentou picos entre 8,27-7,76 ppm referentes aos prótons do anel aromático, bem como um singlete em 8,37 ppm do grupo metilênico. A análise elementar dos compostos está de acordo com os valores teóricos.

Conclusões

Foram sintetizados três novos ligantes tetradentados com grupos dicianos doadores de elétrons.

Os resultados da caracterização confirmam que foram obtidos os ligantes desejados para serem aplicados na formação de redes metalorgânicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem FAPERJ (Primeiros Projetos), CNPq (Universal e Jovem Pesquisador em Nanotecnologia).

¹(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.