

Redes metal-orgânicas flexíveis: síntese, caracterização e avaliação do papel do contra-íon e espaçador do ligante

Flávia Garcia Alves Monteiro (PG)[†], Lorenzo do Canto Visentin (PQ), Nádia Maria Comerlato (PQ), Célia Machado Ronconi (PQ). marcopolo420@iq.ufrj.br; ronconi@iq.ufrj.br

UFRJ, Departamento de Química Inorgânica. Avenida Athos da Silveira Ramos, prédio do Centro de Tecnologia – bloco A – 6º andar, Cidade Universitária. Rio de Janeiro. RJ. CEP.: 21941-909.

Palavras Chave: Redes metal-orgânicas, espaçadores flexíveis, contra-íons.

Introdução

Redes metal-orgânicas (MOFs) ou polímeros de coordenação são uma classe de materiais porosos que vem ganhando cada vez mais espaço devido às suas interessantes aplicabilidades em catálise, troca iônica e separação, armazenamento de gases e líquidos¹. Dentro dessa classe de materiais, as redes metal-orgânicas flexíveis se destacam por possuírem algumas propriedades únicas, tais como o efeito de *breathing*², rotação e catenação das redes. Tendo em vista a grande quantidade de aplicações oriundas da versatilidade dessas MOFs flexíveis, realizou-se a síntese de uma série de materiais desta classe a partir de ligantes dicianometilênicos com diferentes comprimentos do espaçador flexível (cadeia glicólica) e diferentes ânions do sal de Ag(I), com a subsequente análise do papel do ânion (contra-íon) e da flexibilidade do ligante (originada por seu espaçador) na formação dessas estruturas.

Resultados e Discussão

As sínteses dos compostos (ligantes e MOFs) está representada na Fig. 1. Todos os compostos foram caracterizados por análise elementar, IV, RMN ¹H e ¹³C, TGA e DRX de monocristal. A visualização das unidades assimétricas (Fig 2), obtidas por DRX, dos polímeros de coordenação sintetizados permite a observação das diferentes conformações do ligante em cada estrutura. Tais conformações são propiciadas pela mudança do contra-íon e do tamanho do espaçador em cada síntese.

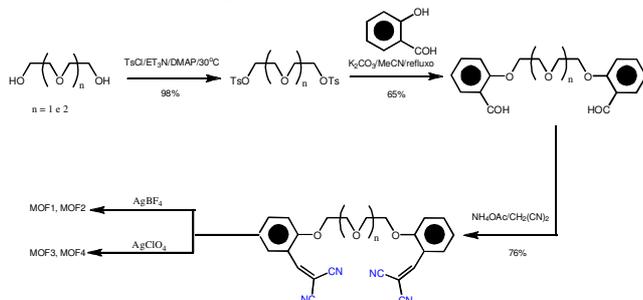


Figura 1: Esquemas de síntese das MOFs.

As diferenças entre as unidades assimétricas (a) e (b) não são tão elevadas porque os contra-íons BF_4^- e ClO_4^- apresentam características semelhantes,

mas em (c) a mudança do tamanho do espaçador do ligante gerou alterações mais drásticas. Contudo a arranjo estendido apresentou mudanças significativas. Os compostos MOF1 e MOF3 apresentaram estruturas tridimensionais com poros da ordem de 4 a 6Å e o MOF2 estrutura bidimensional com canais com diâmetros de ~ 8Å. As análises termogravimétricas revelaram que os compostos são estáveis termicamente até ~180°C.

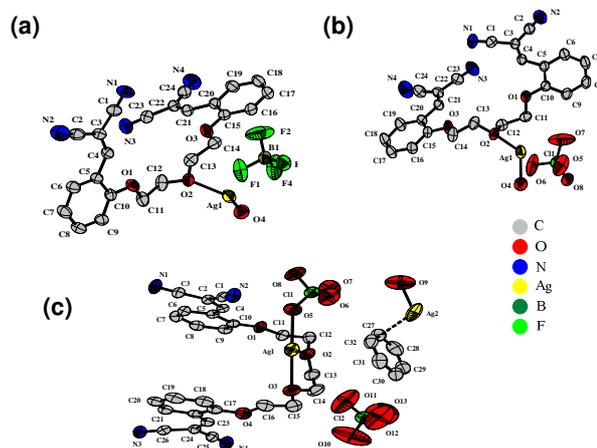


Figura 2: Unidades assimétricas das MOFs produzidas neste projeto.

Conclusões

Quatro redes metal-orgânicas com diferentes contra-íons e tamanhos de espaçador do ligante foram sintetizadas e caracterizadas. As diferenças entre as unidades assimétricas mostram os efeitos resultantes da troca alternada destes dois fatores, comprovando dessa forma, sua importância na síntese de redes metal-orgânicas flexíveis.

Agradecimentos

CNPq (Universal e Jovens Pesquisadores em Nanotecnologia), LDRX-UFRJ, CENPES/Petrobrás (bolsa FGAM).

[†]Bureekaew, S.; Shimomura, S.; e Kitagawa, S. J. C. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 1-12.

² Millange, F.; Serre, C.; Gillou, N.; Férey, G.; Walton, R. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *19*, 4100-4105.