

# Síntese e caracterização de ligantes aniônicos polidentados para a formação de polímeros de coordenação e redes supramoleculares

Aline de Luna Marques (IC)\*, Lilian Girão Botelho (IC)\*\*, Célia M. Ronconi (PQ)

\*[aline\\_luna@id.uff.br](mailto:aline_luna@id.uff.br); \*\*[liliangiraobotelho@hotmail.com](mailto:liliangiraobotelho@hotmail.com)

Universidade Federal Fluminense. Departamento de Química Inorgânica. Alameda Barros Terra s/n – Valonguinho. Niterói - RJ CEP: 24020-150

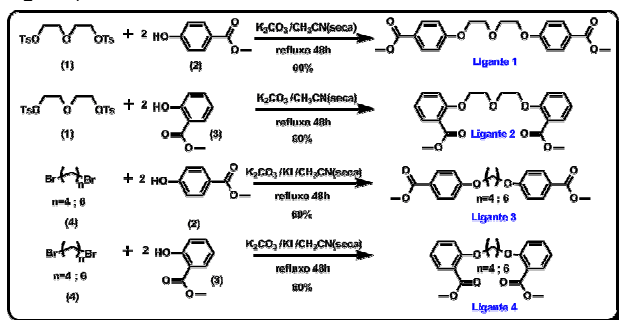
Palavras Chave: *polímeros de coordenação, redes supramoleculares, ligantes policarboxílicos.*

## Introdução

Os polímeros de coordenação (PCs), devido aos seus altos valores de área superficial e elevada porosidade, podem ser destinados a diversas aplicações, entre as quais se destacam a veiculação de drogas, a separação e armazenamento de gases,<sup>1</sup> sendo esta última a mais difundida atualmente. Uma das etapas primordiais para a obtenção desses polímeros é o planejamento dos ligantes, já que é a conectividade entre estes últimos e os íons metálicos que irá reger a topologia dos poros. Neste trabalho foram sintetizados ligantes dicarboxílicos, que irão resultar na formação de complexos metálicos neutros, eliminando o uso de contra-íons.<sup>2</sup> Além disso, foram escolhidos grandes espaçadores orgânicos, o que pode originar um grande volume de poros nos PCs, possibilitando que diferentes tipos de moléculas convidadas possam ser incluídas em seu interior.

## Resultados e Discussão

Foram sintetizados 2 ligantes com espaçadores glicólicos e 4 ligantes com espaçadores alquílicos, com 4 e 6 carbonos em suas cadeias (Figura 1), respectivamente. O precursor (1) foi sintetizado, reagindo-se o cloreto de tosila com o dietilenoglicol em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, na presença de trietilamina e DMAP. O precursor (2) foi obtido a partir da esterificação do ácido p-hidroxibenzóico, reagindo-o com metanol e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 1:** Ligantes carboxílicos sintetizados para a formação de PCs.

Os ligantes foram obtidos através de uma reação de substituição nucleofílica do tipo S<sub>N</sub>2. Na primeira etapa da reação, (2) / (3), respectivamente, solubilizados em CH<sub>3</sub>CN seca, foram desprotonados pelo K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Para os **ligantes 1 e 2**, ocorre o ataque nucleofílico ao carbono ligado ao grupo tosil

(1), com subsequente saída deste grupo, formando assim, o produto desejado. Para os **ligantes 3 e 4**, os brometos da cadeia alquílica foram substituídos através de uma reação de substituição nucleofílica pelo KI. Em seguida ocorre o ataque nucleofílico ao carbono ligado ao iodo, com subsequente saída deste grupo, formando os produtos desejados. Em ambos os casos, as soluções contendo os produtos foram filtradas em celite, concentradas em rotaevaporador e secas sob vácuo. Todos os ligantes são sólidos. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H e de RMN de <sup>13</sup>C. De forma geral, os espectros de RMN <sup>1</sup>H dos ligantes apresentaram multipletos entre δ = 7,89 e 7,77 ppm; 7,50 e 7,33 ppm e os tripletes entre 7,36 e 7,27 ppm são referentes ao anel aromático. O multiplete entre δ = 4,56 e 4,40 ppm é referente aos hidrogênios da cadeia glicólica/alquílica e o multiplete δ = 3,50 ppm é referente ao grupamento metila. Os espectros de RMN <sup>13</sup>C dos ligantes apresentaram, genericamente, um pico em δ = 51,5 ppm, referente ao grupamento metila; pico em δ = 165,9 ppm, referente ao carbono carbonílico; picos próximos de δ = 121,7; 130,5; 114,3 e 166,7 ppm, referentes ao anel aromático; picos em δ = 69,3 e 70,0 ppm, referentes a cadeia glicólica ou picos em δ = 68,7; 29,6 e 25,9 ppm, referentes a cadeia alquílica. Como as integrações dos picos estão de acordo com os valores esperados, pode-se concluir que os ligantes foram obtidos.

## Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados ligantes aniônicos, que serão coordenados com Zn<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> e Mn<sup>+2</sup> e suas estruturas cristalinas determinadas por DRX (caso sejam obtidos monocristais). Deseja-se que ao variar a posição dos substituintes nos ligantes, verifique a influência sobre a topologia dos poros dos polímeros.

## Agradecimentos

Ao CNPq-PIBIC (A. L. M. e L. G. B.) e ao laboratório multiusuário de RMN do IQ-UFF.

<sup>1</sup> Gadzikwa, T.; Zeng, B.; Hupp, J.; Nguyen, T. *Chem. Commun.*, **2008**, 3672–3674.

<sup>2</sup> Fasina, T.; Collings, J. *et al. J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 690–697.