

Redes metal-orgânicas porosas: sínteses e aplicações.

Charlane Cimini Corrêa* (PQ), Carlos Basílio Pinheiro (PQ).

*cccorrea@fisica.ufmg.br

Laboratório de Cristalografia, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Palavras Chave: Química Supramolecular, Polímeros de Coordenação, Redes porosas.

Introdução

Redes Metal-orgânicas (MOFs) têm sido amplamente estudadas principalmente devido às suas várias aplicações nas áreas de separação/armazenamento de gases¹ e catálise², áreas de pesquisa anteriormente dominadas pelos carbonos ativos e zeólitas. As MOFs podem apresentar estruturas flexíveis e porosas, chamadas de compostos de terceira geração³, devido à grande variedade de arquiteturas e topologias baseadas não apenas em ligações de coordenação, mas também em ligações de hidrogênio e empacotamento π . Este trabalho relata a síntese e tentativa de obtenção de MOFs porosas com propriedades adsorventes através de íons metálicos e ácidos carboxílicos por diferentes metodologias sintéticas.

Resultados e Discussão

Na tentativa de obtenção das redes poliméricas porosas através das sínteses por difusão e solvotérmica dos metais da primeira série dos metais de transição e dos carboxilatos descritos na Figura 1a, ocorreu a formação dos compostos mostrados nas Figuras 1b e 2.

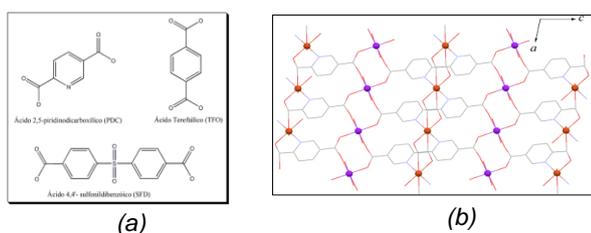


Figura 1. (a) Ácidos carboxílicos utilizados nas sínteses; (b) Rede polimérica 2D do composto CuPDC via síntese solvotérmica.

Os compostos CuTFO e ZnSFD foram sintetizados através da difusão da solução aquosa dos cloretos metálicos sob a solução dos ácidos solubilizados em DMF.

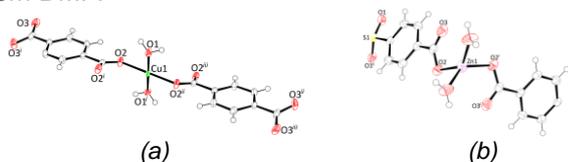


Figura 2. Representação das estruturas cristalinas dos compostos CuTFO (a) e ZnSFD (b).

O composto CuPDC⁴ é um polímero 2D em que os átomos de Cu1 estão coordenados apenas aos

átomos de oxigênio do ligante PDC, enquanto os átomos de Cu2 se coordenam tanto aos oxigênios quanto aos nitrogênios deste ligante, ambos os metais encontram-se em uma geometria octaédrica distorcida. Nos compostos CuTFO e ZnSFD os respectivos metais estão tetracoordenados a dois oxigênios do carboxilato de modo monodentado e a duas moléculas de água formando um polímero 1D como mostrado na Figura 3.

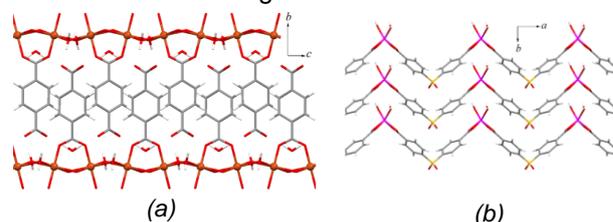


Figura 3. Arranjo supramolecular dos polímeros 1D dos compostos: (a) CuTFO e (b) ZnSFD.

Resultados preliminares indicam que essas redes poliméricas 1D podem ser estendidas por ligantes nitrogenados⁴ que atuarão como ligantes auxiliares, coordenando-se aos sítios metálicos em substituição às moléculas de água. Outra alternativa para o aumento da dimensionalidade destes sistemas é o uso de acetatos metálicos⁵ que coordenam-se aos sítios metálicos formando *clusters* que se conectam uns aos outros através dos carboxilatos, originando redes porosas nas quais o tamanho dos poros depende apenas do tamanho e flexibilidade destes ligantes.

Conclusões

Cloretos metálicos combinados com ligantes carboxilatos através da síntese por difusão gerou polímeros 1D. O mesmo sistema submetido à síntese solvotérmica gerou polímeros 2D. As sínteses solvotérmicas favoreceram a formação de redes multidimensionais devido às condições drásticas de temperatura e pressão as quais estas são submetidas.

Agradecimentos

FAPEMIG.

¹A. R. Millward, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., **2005**, *127*, 17998. ²J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S.T. Nguyen, J. T. Hupp, Chem. Soc. Rev. **2009**, *38*, 1450. ³S. Kitagawa, M. Kondo, Bull. Chem. Soc. Jpn., **1998**, *71*, 1739. ⁴S-T. Chuang, F-M. Shen, T-S. Kuo, K-B. Shiu, J. Chin. Chem. Soc., **2007**, *54*(4), 893. ⁵N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, Science, **2003**, *300* (5622), 1127.