

Área: Ciências Exatas e da Terra

Projeto: REDES POLIMÉRICAS POROSAS: DAS SÍNTESES ÀS APLICAÇÕES

Autores: STANLEY PIRES DE ALCÂNTARA (XXVI BIC/UFJF); FILIPE JOAQUIM TEIXEIRA (XXVI BIC/UFJF); GUILHERME COELHO GUIMARÃES DE LIMA (XXVI BIC/UFJF); CHARLANE CIMINI CORREA (ORIENTADOR).

Resumo:

Nos últimos anos muitos trabalhos envolvendo polímeros de coordenação (PC's) e redes metalorgânicas (MOF's)ⁱ estão sendo descritos e muitas propriedades e aplicações tem sido estudadas. É válido estudar as aplicações já conhecidas, tais como luminescência, atividades catalíticas, magnetismo e adsorção e separação de gases,ⁱⁱ mas também há possibilidade de inovações científica e tecnológicas. Por assumirem propriedades interessantes, como: "sítios polinucleares isolados, interação específica, sítio ativo-substrato e um ambiente da cavidade com hidrofobicidade ajustável"; seu uso pode ser racionalizado de maneira estratégica. De fato, a simples síntese de uma rede polimérica já traz consigo a possibilidade de um entendimento químico desse tipo de material e propicia a realização de vários testes para possíveis aplicações. Os ácidos alifáticos contêm sítios de coordenação com comprimentos de cadeia interessantes pela flexibilidade adequada para construir redes estáveis.

Este projeto objetivou a coordenação entre uma combinação destes ácidos alifáticos, especificamente os ácidos glutárico (Glu) e adípico (ADP) com metais da primeira série de transição para obtenção de materiais supramoleculares que apresentam potenciais propriedades. O produto obtido foi sintetizado por mistura lenta, em condições normais, monocristais de cor azul foram obtidos a partir da combinação dos ácidos e $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na mistura de DMF/ H_2O . O produto desta reação foi analisado por espectroscopia de absorção no infravermelho (IR), espalhamento Raman, análise termogravimétrica, CHN e também por difração de raios X para a caracterização estrutural. O espectro de infravermelho exibe bandas de estiramento simétrico e anti-simétrico do grupo carboxilato e ($\nu_s\text{COO}$ e $\nu_a\text{COO}$) em 1610 e 1411 cm^{-1} , respectivamente, sendo o valor de $\Delta\nu = 199 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta = \nu_a\text{COO} - \nu_s\text{COO}$), confirmando o grupo carboxilato está coordenado ao sítio metálico através do modo de coordenação monodentado. A presença da banda a 1670 cm^{-1} atribuídos a νCO confirma, a presença de moléculas do solvente DMF coordenados ao metal. Espectros de espalhamento Raman mostram bandas em 420 e 1144 cm^{-1} , atribuídas à deformação $\delta(\text{C-CO}_2)$ e estiramento νCO , respectivamente, e também uma banda em 213 cm^{-1} que sugere $\nu_{\text{Cu-Cu}}$.

A análise de difração de raios-X por monocristais (parâmetros estatísticos $R = 0,050$, a $WR = 0,130$ e $S = 0,933$) revelou a natureza polimérica unidimensional do composto. O sítio de Cu (II), está coordenado a quatro átomos de oxigênio do ácido glutárico, um átomo de oxigênio do grupo carbonílico da molécula de DMF e a outro átomo de cobre em uma geometria octaédrica (Fig 1). O ligante glutarato liga-se em ponte aos centros metálicos gerando uma folha 1D. Além disso, as folhas 1D são conectadas entre si através de ligações de hidrogênio do tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$ envolvendo grupos C-H da molécula de DMF e átomos de oxigênio do grupo carboxilato do glutarato, dando origem a uma rede supramolecular 2D, como mostrado na Figura 1.

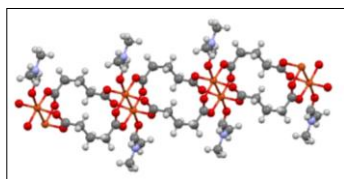


Figura 1 – Rede polimérica 1D do composto $[\text{Cu}(\text{GLU})(\text{DMF})]_n$.

ⁱBatten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrstrom, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J., **2013**, *Pure Appl. Chem.*, 85, 1715 and Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang., Q. -R., Li, J. -R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H. -C., **2009**, *Coord. Chem. Rev.*, 253, 3042. ⁱⁱHabib, H. A., Hoffmann, A., Höpfe, H. A., Steinfeld, G., Janiak, C., **2009**, *Inorg. Chem.*, 48, 2166 and Kurmo, M., **2009**, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1353.