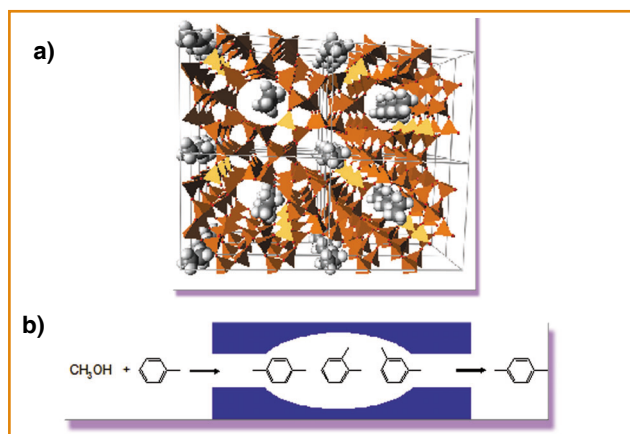


# Compuestos de Coordinación Nanoporosos Mineralomiméticos de Filosilicatos y Zeolitas

## INTRODUCCIÓN

Los filosilicatos y las zeolitas constituyen un claro ejemplo de sistemas porosos capaces de dar lugar a procesos catalíticos y de reconocimiento molecular extremadamente selectivos. El comportamiento de este tipo de sistemas de alto interés tecnológico e industrial (cambio iónico, adsorción, catálisis heterogénea...) está íntimamente ligado a su estructura porosa.<sup>1</sup> Una de las características más interesantes de estos materiales es su cristalinidad. Esta propiedad les confiere una gran homogeneidad en la distribución del tamaño de poros, que favorece la difusión y catálisis de moléculas de un tamaño y forma determinadas (**Figura 1**). La utilidad práctica de este tipo de materiales ha despertado un gran interés por la búsqueda de otros que amplíen y mejoren sus propiedades.



**Figura 1.** (a) Estructura cristalina de la zeolita sintética ZSM-5. En ella, se puede observar la presencia de moléculas de etano en el interior del esqueleto poroso. (b) En esta zeolita, la producción catalítica selectiva de para-xileno tiene lugar debido a la forma de dicho producto.<sup>1</sup>

En este sentido, la formación de compuestos de coordinación de estructura abierta es una alternativa que ofrece muy buenas perspectivas. Este tipo de materiales posee un esqueleto estructural definido por centros metálicos conectados por espaciadores orgánicos,

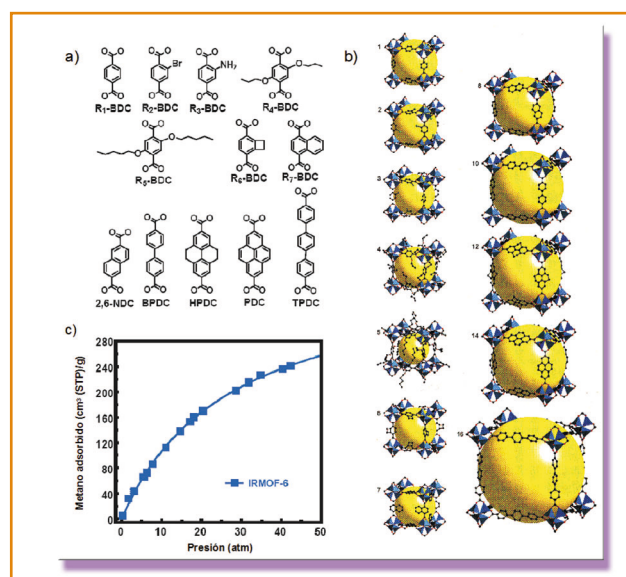


**Juan M. Salas**      **Elisa Barea**      **Jorge A. R. Navarro\***  
Departamento de Química Inorgánica.  
Universidad de Granada  
Av. Fuentenueva S/N 18071 Granada  
Fax : 958248526  
E-mail: [jarn@ugr.es](mailto:jarn@ugr.es)

en lugar de la red de tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  presente en los aluminosilicatos.

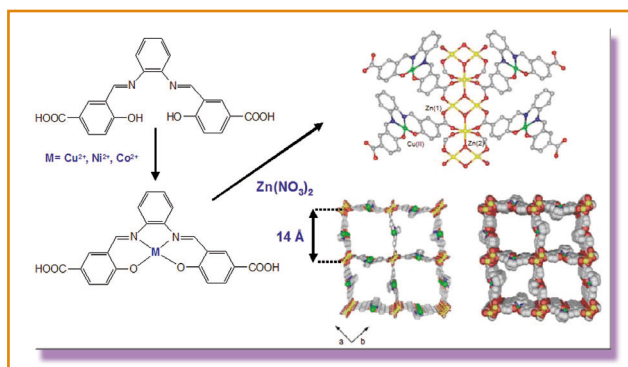
La estrategia de síntesis de este tipo de compuestos de coordinación es muy simple. Se hace uso de procesos de autoasociación entre fragmentos metálicos y ligandos orgánicos puente de geometría y longitud adecuada para formar redes nanoporosas capaces de llevar a cabo procesos de reconocimiento molecular muy selectivos. En principio, la gran variedad de iones metálicos y las infinitas posibili-

dades de diseño de ligandos permite obtener materiales con propiedades estructurales, magnéticas, eléctricas, catalíticas y de intercambio iónico diferentes de las de los materiales inorgánicos porosos clásicos previamente mencionados.<sup>2</sup> Por ejemplo, en la **Figura 2**, se muestra una serie isoreticular cúbica simple de compuestos de coordinación nanoporosos formados por agrupaciones tetraédricas de tipo  $\mu_4$ -oxo-tetra zinc(II) conectadas entre sí por ligandos puente dicarboxilato



**Figura 2.** (a) Espaciadores de longitud variable de tipo dicarboxilato ( $\text{L}^{2-}$ ) empleados en la construcción de una serie isoreticular cúbica simple de compuestos de coordinación nanoporosos del tipo  $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-L})_3]_n$ . (b). (c) Isotherma de adsorción de metano a 298 K por la red de tipo 6.<sup>3</sup>

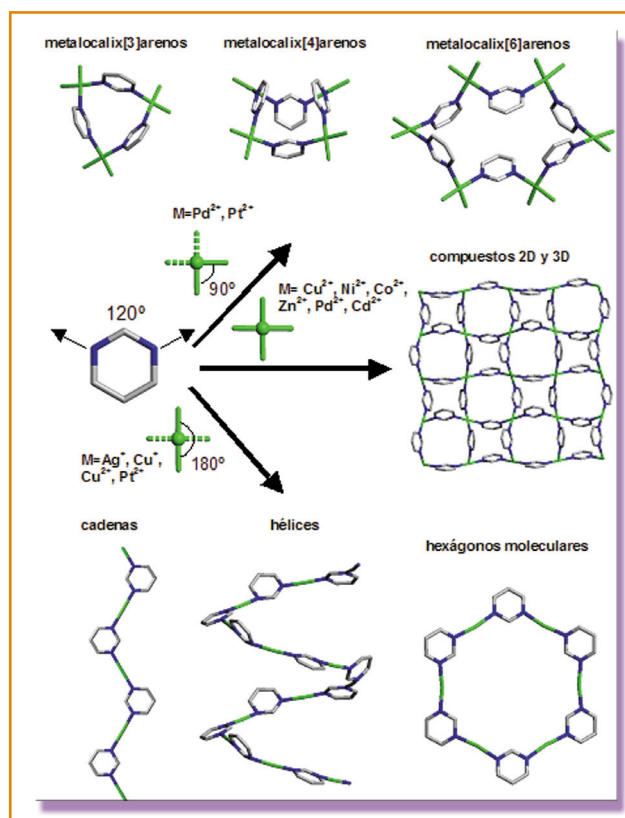
de longitud variable<sup>3</sup>. Dicha serie de materiales ha sido sintetizada con el fin de optimizar el almacenaje de metano a temperatura ambiente y a presiones seguras. La variación sistemática de la longitud y funcionalización de los espaciadores conduce a una adsorción óptima para la red de tipo 6 (**Figura 2c**) que es alrededor de tres veces mayor que para la zeolita 5A.<sup>4</sup> El almacenaje seguro de H<sub>2</sub> está siendo también ampliamente estudiado en este tipo de materiales con el fin de investigar su posible empleo como combustible de bajas emisiones contaminantes.<sup>5</sup> Otra de las aplicaciones más prometedoras de este tipo de materiales es el diseño de catalizadores heterogéneos muy bien estructurados. En esta línea, uno de los ejemplos más llamativos es la inmovilización de una base de Schiff en un polímero de coordinación con la consiguiente formación de una red porosa funcionalizada altamente estructurada del tipo  $[Zn_2(\mu_3-OH)_2(\mu_4-L(M))_2]_\infty$  (M= Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>) (**Figura 3**).<sup>6</sup>



**Figura 3.** Utilización de un ligando de tipo base de Schiff funcionalizado con grupos carboxilato para inmovilizarlo en una red porosa altamente estructurada de tipo  $[Zn_2(\mu_3-OH)_2(\mu_4-L(M))_2]_n$ .<sup>6</sup>

## COMPUESTOS DE COORDINACIÓN NANOPOROSOS CON LIGANDOS PIRIMIDINA PUENTE

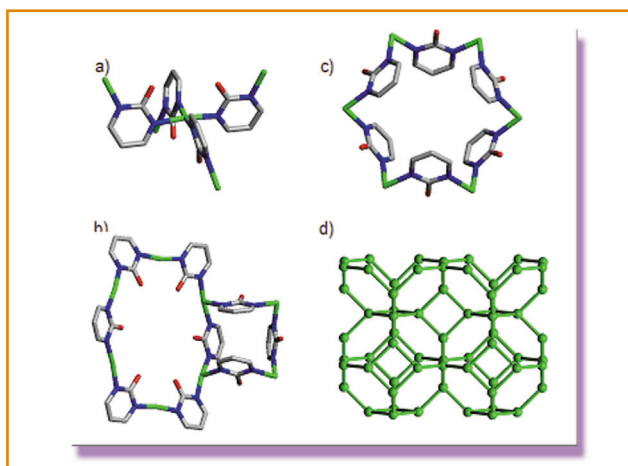
Nuestro grupo de investigación está haciendo uso de una estrategia de síntesis muy simple para obtener compuestos de coordinación discretos y extendidos usando fragmentos metálicos de diferentes geometrías y ligandos pirimidínicos simples (**Figura 4**).<sup>7</sup> La geometría de los iones metálicos, las condiciones de cristalización y la presencia de agentes con "efecto plantilla" van a determinar la formación de estos compuestos en un proceso de autoasociación espontáneo. Así, se ha observado que cuando se combinan los ligandos pirimidínicos con fragmentos metálicos con posiciones bloqueadas en disposición *cis* se obtienen compuestos cíclicos de tipo metalocalix[*n*]areno. Si los fragmentos metálicos son lineales, se observa la formación de polímeros monodimensionales, hélices o incluso hexágonos moleculares.<sup>7</sup> Por último, cuando se trata este tipo de ligandos con iones metálicos desprotegidos, se obtienen compuestos poliméricos cristalinos bi- y tridimensionales que, en algunos casos, presentan cavidades, poros y superficies capaces de dar lugar a procesos de reconocimiento molecular en fase heterogénea.<sup>8</sup>



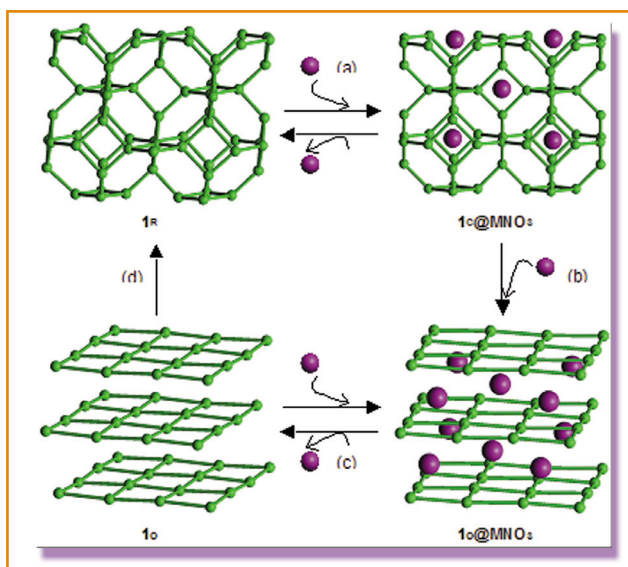
**Figura 4.** Estructuras que pueden formarse mediante procesos de autoasociación espontánea entre ligandos pirimidínicos y distintos fragmentos metálicos. (Metal; Carbono; Nitrógeno).

El uso de iones metálicos lábiles de geometría planocuadrada (Cu<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>) en combinación con ligandos hidroxipirimidínicos es una de las estrategias más eficaces para la obtención de compuestos de coordinación poliméricos de naturaleza abierta del tipo  $[ML_2]_n$  (L= 2-hidroxipirimidina (2-pymo)<sup>9</sup> y 4-hidroxipirimidina (4-pymo)<sup>10</sup>). Estos compuestos se obtienen mediante un proceso de autoasociación espontáneo entre iones M<sup>2+</sup> y ligandos X-pymo que da lugar a la formación de una red tridimensional abierta de topología tipo zeolita sodalita.<sup>11</sup> La estructura tipo sodalita se genera por la unión de los centros metálicos planocuadrados a través de ligandos X-pymo que actúan de un modo *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>3</sup>-exobidentado (**Figura 5**).

La analogía de estos compuestos con las zeolitas no es solamente topológica sino que dichos sistemas se comportan de manera parecida a éstas, ya que son capaces de actuar como receptores selectivos tanto en procesos de adsorción sólido-gas como sólido-líquido en el interior de su estructura porosa. Sin embargo, este tipo de materiales presenta propiedades diferentes a las de las zeolitas. En este caso, la red estructural es neutra en lugar de aniónica. Otra característica interesante de estos materiales microporosos es que sus esqueletos estructurales no son rígidos, sino que poseen una estructura flexible capaz de sufrir transiciones de fase reversibles sólido-sólido inducidas por la inclusión de moléculas huésped en su interior. Dichas transformaciones estructurales van a depender tanto de la natu-



**Figura 5.** (a) Unidad básica que genera la estructura tridimensional en el compuesto  $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$  (1). Motivos estructurales de tipo hexágono molecular y metalocalix[4]areno (b) y metalocalix[6]areno (c) que dan lugar a la formación de la estructura tridimensional tipo sodalita. (d) Perspectiva simplificada del esqueleto estructural de tipo sodalita en el que se han representado únicamente los centros metálicos y su conectividad (Cu, C, N, O).

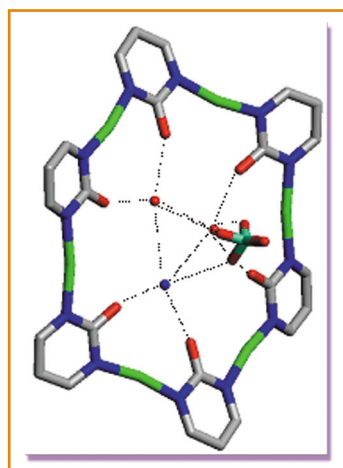


**Figura 6.** Transiciones de fase inducidas en  $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$  (1) por la inclusión de huéspedes  $\text{MNO}_3$ . (a) Incorporación de  $n/3$  moles de  $\text{MNO}_3$ ; (b) incorporación adicional de  $n/6$  moles de  $\text{MNO}_3$ ; (c) eliminación de  $n/2$  moles de  $\text{MNO}_3$  por tratamiento con 18-éter[6]corona; (d) agitación en agua. Los huéspedes  $\text{MNO}_3$  se han representado como esferas de color púrpura. M= metales alcalinos, alcalinotérreos y lantánidos. La transición (b) se da únicamente para iones metálicos de  $r_i > 0.90 \text{ \AA}$ .<sup>9b</sup>

raleza de los huéspedes, como de la polaridad del disolvente (Figura 6).

La adsorción selectiva sólido-líquido en  $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$  (1) de pares iónicos que contienen cationes alcalinos o amonio y aniones "cúbicos" ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) en disolución acuosa ha sido estudiada en detalle por nuestro grupo de investigación.<sup>9a</sup> Estos estudios pusieron de manifiesto la formación de una serie de especies iso-

morfas cúbicas del tipo  $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot (\text{MB})_{n/3} \cdot 4/3n\text{H}_2\text{O}$  ( $1_{\text{C}}@ \text{MB}$ ) ( $\text{M}=\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ;  $\text{B}=\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ), en las que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  definen una estructura tipo sodalita no distorsionada y los pares iónicos se encuentran incluidos en las cajas- $\beta$  de dicha estructura. El reconocimiento selectivo de estos iones hidratados se debe a las interacciones por enlaces de hidrógeno que se establecen entre las moléculas de agua y los oxígenos exocíclicos de los ligandos 2-pymo que definen las ventanas hexagonales de las cajas- $\beta$  (Figura 7).

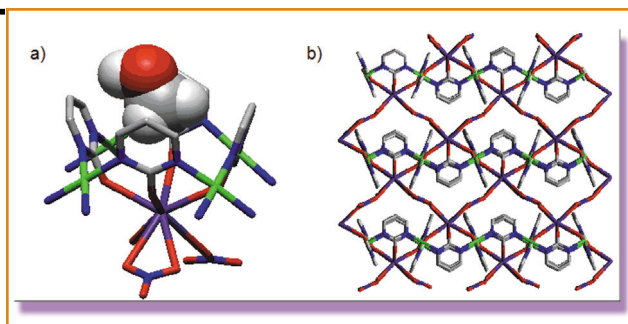


**Figura 7.** Centros de reconocimiento molecular: ventanas hexagonales de las cajas- $\beta$  de tipo  $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$  en el compuesto  $1_{\text{C}}@ \text{NH}_4\text{ClO}_4$ . En la figura, se puede observar un catión amonio, dos moléculas de agua y un anión perclorato, que interactúan mediante enlaces de hidrógeno entre sí y con los oxígenos exocíclicos de los ligandos 2-pymo.<sup>9</sup>

Este proceso de adsorción sólido-líquido se extiende a un mayor número de pares iónicos  $\text{MNO}_3$  ( $\text{M}=\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ), cuando se reduce ligeramente la polaridad del disolvente (mezclas  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  o  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ ) debido al fortalecimiento de las interacciones por enlace de hidrógeno en el sistema receptor-huésped en un disolvente menos competitivo que el agua. En este caso, también se obtienen fases cúbicas del tipo  $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot (\text{MNO}_3)_{n/3}$  ( $1_{\text{C}}@ \text{MNO}_3$ ) análogas a las anteriormente mencionadas (Figura 6: proceso (a)). Además de este proceso de adsorción reversible mencionado anteriormente, cuando los pares iónicos  $\text{MNO}_3$  contienen cationes voluminosos ( $r > 0.9 \text{ \AA}$ ;  $\text{M}=\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ), dicho proceso de inclusión continúa hasta la incorporación de una mayor cantidad del correspondiente nitrato, y se obtiene una serie de especies laminares isomorfas de fórmula  $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot (\text{MNO}_3)_{n/2} \cdot 0.5n\text{MeOH}/\text{EtOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $m \sim 0.25n-1n$ ) ( $1_{\text{O}}@ \text{MNO}_3$ ) (Figura 6: proceso (b)).<sup>9b</sup> En ellas, los ligandos 2-pymo también tienen un modo de coordinación  $N^1, N^3$ -exobidentado y actúan de puente entre dos centros metálicos adyacentes. Sin embargo, la red resultante es 2D en lugar de 3D. En estas fases laminares, los cationes heterometálicos huésped no interactúan por enlaces de hidrógeno con el receptor sino que se encuentran coordinados directamente a los átomos de oxígeno de cuatro ligandos 2-pymo distintos (Figura 8).

En todos los casos, estas transiciones de fase son





**Figura 8.** (a) Motivos estructurales tipo metalocalix[4]areno en conformación cono que reconocen cationes  $Rb^+$  en  $[Cu(2-pymo)_2]_n \cdot (Rb(H_2O)NO_3)_{n/2} \cdot 0.5nMeOH$  ( $1_O@RbNO_3$ ). Asimismo, se observa el reconocimiento de MeOH en la cavidad superior. (b) Empaquetamiento de la estructura del compuesto  $1_O@RbNO_3$ . En ella, se pueden observar los pares iónicos  $RbNO_3$  interlaminares. <sup>9b</sup>

reversibles y puede regenerarse la especie  $1_R$  original. Así, el tratamiento de las fases  $1_O@MNO_3$  con el 18-éter[6]corona da lugar a una fase laminar vacía  $1_O$  (**Figura 6:** proceso (c)), que se convierte en la fase

tridimensional  $1_R$  original al suspenderla en agua (**Figura 6:** proceso (d)).

Otra prueba más de la naturaleza microporosa de este tipo de materiales es la adsorción de gases ( $H_2O$ ,  $N_2$ ,<sup>10</sup> e  $H_2$ <sup>12</sup>) en el interior de sus poros intracristalinos.

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La investigación en compuestos de coordinación microporosos es un campo que se encuentra en plena infancia. Sin embargo, las propiedades de este tipo de materiales moleculares despiertan un gran interés.

La naturaleza cristalina de este tipo de compuestos les confiere una gran reproducibilidad en sus métodos de síntesis y los hace, por tanto, muy interesantes debido a sus aplicaciones como adsorbentes, sensores y catalizadores heterogéneos extremadamente selectivos, así como para el almacenaje seguro de gases combustibles en los futuros medios de automoción.

## REFERENCIAS :

- (1) (a) L. Smart, E. Moore, "Solid State Chemistry", Chapman&Hall, Londres, **1992**; (b) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, "Inorganic Chemistry", Harper Collins College Publishers, New York, **1993**. (c) A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
- (2) (a) X. H. Bu, M. L. Tong, H. C. Chang, S. Kitagawa, S. R. Batten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 192; (b) D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 32; (c) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 428.
- (3) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 469
- (4) L. Mentasty, A. M. Woestyn, G. Zgrablich, *Adsorpt. Sci. Technol.* **1994**, 11, 123.
- (5) (a) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoui, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, **2003**, 300, 1127; (b) X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science*, **2004**, 306, 1012.
- (6) R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S.-I. Noro, S. Kitagawa *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2684
- (7) J. A. R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185-186, 653; *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 219.
- (8) J. A. R. Navarro, E. Barea, M. A. Galindo, J. M. Salas, M. A. Romero, M. Quirós, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, B. Lippert, *J. Solid. State Chem.* **2005**, enviado.
- (9) (a) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 283 (b) E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 125, 3015.
- (10) E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *Polyhedron* **2003**, 22, 3051.
- (11) <http://www.iza-structure.org/databases/>
- (12) E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, J. B. Parra, C. O. Ania, resultados sin publicar.