
SupraMOFs: Supramolecular porous materials assembled from metal-nucleobase discrete entities.

A thesis submitted to the University of the Basque country in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry by

JINTHA THOMAS

Leioa, 2015

RESUMEN

El objeto de este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de nuevos materiales cristalinos con huecos potencialmente accesibles a las moléculas de adsorbato. Esta meta se ha alcanzado mediante el uso de compuestos de coordinación basados en metales de transición y biomoléculas con capacidad para autoensamblarse. Teniendo en cuenta la importancia que el área de los esqueletos metal orgánicos (Metal-Organic Frameworks, MOFs) han adquirido en los últimos años, así como la relevancia y variedad de sus posibles aplicaciones, se decidió diseñar y sintetizar materiales porosos análogos pero basados en un concepto diferente. En este sentido, se ha dado un paso adelante en la estrategia de diseño de MOFs basados en enlaces de coordinación metal-ligando extendidos, explorando un nuevo tipo de materiales compuestos por entidades metal-nucleobase discretas que se unen a través de enlaces de hidrógeno complementarios. Éste es una nueva área de investigación, muy reciente y en el que los ejemplos de este tipo de compuestos son muy escasos.

Las nucleobases fueron seleccionadas para este propósito debido a su capacidad para coordinarse al centro metálico a través de sus múltiples posiciones dadoras y a su capacidad intrínseca para unirse entre sí por medio de enlaces de hidrógeno complementarios. Esta posibilidad de las nucleobases para coordinarse por varias posiciones es el factor clave en la formación de unidades de construcción rígidas que pueden extenderse para formar redes porosas 3D a través de interacciones supramoleculares complementarias entre las nucleobases. Este nuevo enfoque sustituye el concepto de “nodo-conector”, presente en el diseño de los MOFs, por el de “sintón-tectón”, donde los conectores basados en enlaces de coordinación son sustituidos por sintones constituidos por enlaces de hidrógeno complementarios (Figura 1). La gran capacidad de las nucleobases para coordinarse y la presencia de múltiples posiciones

dadoras/aceptoras de enlaces de hidrógeno, junto con su bajo coste y fácil disponibilidad, permite a estos compuestos ser una alternativa para los MOFs convencionales, y por lo tanto, abre un nuevo campo de investigación.

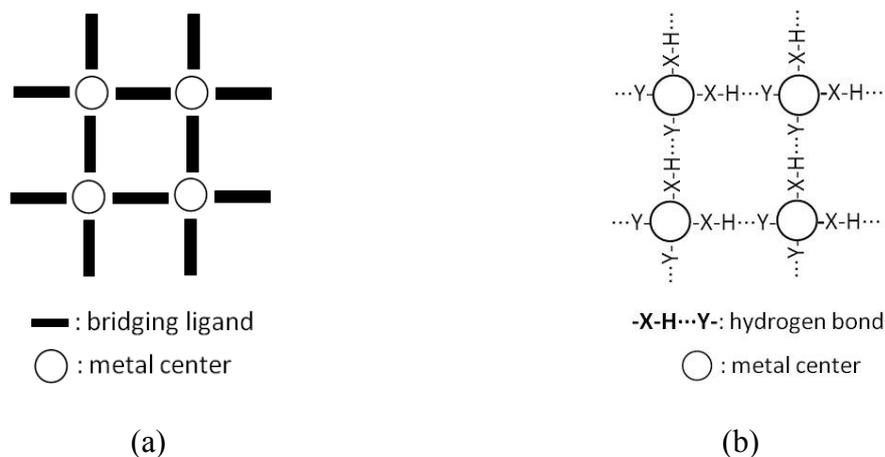


Figura 1: Similitud entre las estructuras extendidas generadas a través de enlaces de coordinación (a) y las formadas mediante enlaces de hidrógeno (b).

El punto de arranque de este trabajo surgió al establecer una analogía con la diferente forma de empaquetarse de las bolas blandas y rígidas. Las pelotas blandas pueden modificar su forma para empaquetarse eficientemente no dejando casi espacio entre sí, pero las bolas rígidas, al no ser capaces de cambiar su forma, dan como resultado un empaquetamiento menos efectivo con huecos entre las bolas. Siguiendo esta idea, se diseñó una nueva estrategia sintética, donde entidades discretas metal-nucleobase fueron utilizadas jugando el papel de bolas rígidas y su empaquetamiento condujo a la aparición de huecos en el interior de la estructura cristalina. La estrategia de síntesis implica tres factores principales: (i) el uso de unidades de construcción rígidas basadas en entidades metal-nucleobase; (ii) interacciones supramoleculares (sintones) robustos, rígidos y predecibles; (iii) la no planaridad de los grupos funcionales implicados en los sintones. Los compuestos obtenidos han sido denominados esqueletos metal-orgánicos supramoleculares (Supramolecular Metal-Organic Frameworks, SupraMOFs), en acuerdo con los ejemplos publicados por Reger y colaboradores sobre estructuras cristalinas extendidas basadas en interacciones π - π .

En este trabajo se han explorado las posibilidades de las nucleobases púricas y pirimidínicas para generar este tipo de compuestos. En concreto, el sistema metal-citosina no dio lugar a ninguna estructura supramolecular porosa al no cumplirse los criterios arriba mencionados. De hecho, la citosina sólo se coordinó a los centros

metálicos a través de su átomo de nitrógeno N3, su posición de coordinación preferente, no dando lugar por lo tanto a una entidad metal-nucleobase rígida. Asimismo, este modo de coordinación dejó libre únicamente el lado del azúcar de la nucleobase para interactuar con otras citosinas adyacentes. Además las unidades monoméricas, $[MX_2(\text{citosina})_2]$ ($M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ y $X^- = \text{Cl}, \text{Br}$), disponen sólo de dos citosinas coordinadas, lo que limita la propagación de estas interacciones supramoleculares hacia un sistema 1D. Esta situación podría haberse mejorado en el compuesto $[\text{Cu}(\text{citosina})_4]\text{SO}_4$, donde las cuatro citosinas coordinadas podrían proporcionar una propagación de los sintones hacia estructuras más extendidas (2 ó 3D). Sin embargo, los enlaces de hidrógeno complementarios no se establecen al verse interrumpidos por los contraiones sulfato que actúan como receptores de estos enlaces de hidrógeno. Debido a estos resultados, se decidió continuar el trabajo centrándonos en las nucleobases púricas.

La nucleobases púricas al disponer de un mayor número de heteroátomos, que permiten el anclaje simultáneo de estas nucleobases a varios centros metálicos, están favorecidas sobre las nucleobases pirimidínicas para generar entidades metal-nucleobase rígidas. Por otra parte, las posiciones dadoras/ceptoras de enlaces de hidrógeno existentes en las purinas aumenta las posibilidades de disponer de sintones no coplanares, incluso con menor número de nucleobases coordinadas.

El enfoque sintético anterior ha resultado en la obtención de estructuras supramoleculares porosas (SupraMOFs) sustentadas por enlaces de hidrógeno. Se prestó especial atención al disolvente y contraiones utilizados para evitar la competencia de éstos a la hora de establecer los enlaces de hidrógeno complementarios entre las nucleobases. El primer resultado positivo se corresponde a la entidad con forma de molino de viento $[\text{Cu}_2(\mu\text{-adenina})_4\text{Cl}_2]^{2+}$, donde estas entidades discretas se conectan entre sí a través de enlaces de hidrógeno complementarios entre las caras Watson-Crick de las nucleobases para formar una matriz supramolecular 3D porosa con canales muy grandes (diámetro: $\sim 6.3 \text{ \AA}$) y un volumen accesible del 36%. Posteriormente también se obtuvo el compuesto análogo de bromuro con la misma estructura supramolecular y dimensiones de los canales y volumen accesible ligeramente inferior ($\sim 6 \text{ \AA}$ y 30% de volumen vacío). La Figura 2 permite apreciar los grandes canales existentes en estas estructuras. Merece la pena reseñar el papel jugado por el disolvente en la síntesis de estos compuestos, dado que la estructura descrita únicamente se obtiene en ausencia de

agua como disolvente. El agua, al tratarse de una molécula que establece enlaces de hidrógeno muy fuertes, es capaz de impedir los enlaces de hidrógeno complementarios entre las nucleobases, dirigiendo el crecimiento cristalino hacia una estructura compacta.

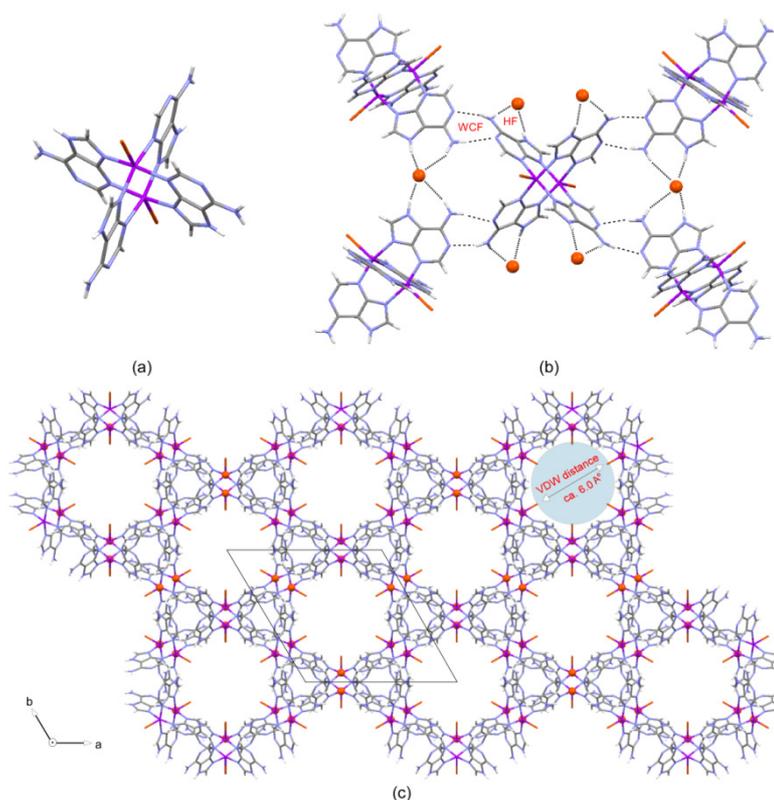


Figura 2: Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-adenina})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$: (a) entidad discreta, (b) enlaces de hidrógeno complementarios a través de las caras Watson–Crick (WCF) y Hoogsteen (HF), (c) perspectiva de la estructura a lo largo de la dirección de propagación de los canales.

Otro grupo de compuestos análogos con fórmula $[\text{Cu}_2(\mu\text{-adenina})_2(\mu\text{-X})_2\text{X}_2]$ ($\text{X}^- = \text{Cl}, \text{Br}$) presentan estructuras supramoleculares menos extendidas debido al menor número de moléculas de adenina coordinadas. En el caso del compuesto con cloruros los enlaces de hidrógeno complementarios entre las caras Watson–Crick dieron lugar a cintas supramoleculares lineales (Figura 3). Sin embargo, la presencia conjunta de interacciones $\pi\text{-}\pi$ entre las nucleobases y el enlace de hidrógeno que se forma entre la cara de Hoogsteen y los ligandos cloruro puente permite extender la conectividad hacia una red 3D supramolecular robusta con canales 1D de sección elíptica de *ca.* $5.5 \times 7.5 \text{ \AA}$, que representan un 21% del volumen total. Sin embargo, la menor capacidad del

bromuro para actuar como aceptor de enlaces de hidrógeno hace que este compuesto muestre una estructura diferente sin la presencia de canales.

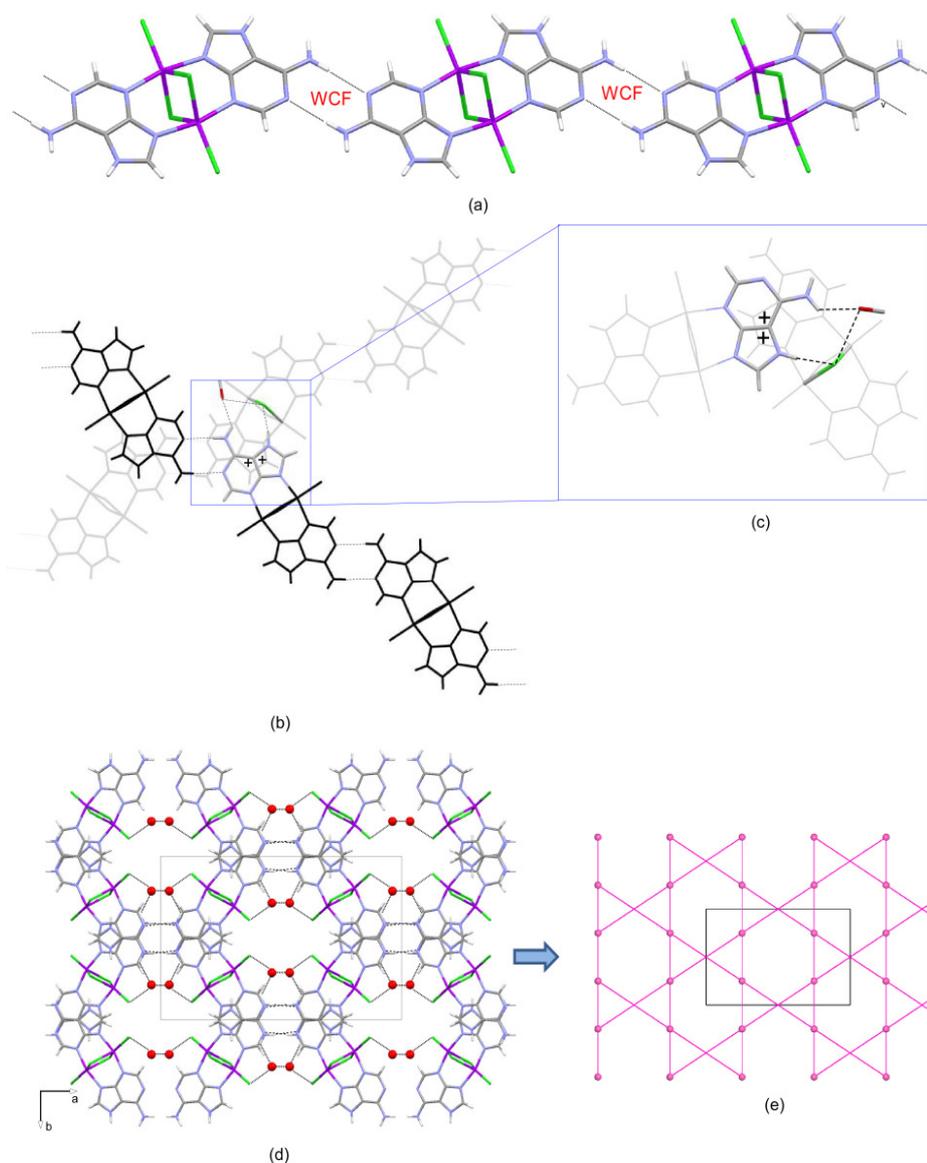


Figura 3: Detalle de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-adenina})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$: (a) cintas de entidades dinucleares unidas a través de enlaces de hidrógeno complementarios entre las caras Watson–Crick de las nucleobases, (b, c) Interacciones π - π y $\text{Cl}\cdots\text{Hoogsteen}$, (d, e) Proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de propagación de los canales.

Un ejemplo interesante es el de la cadena polimérica 1D $[\text{Cu}_2(\mu\text{-adeninato})_3(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ donde los enlaces de hidrógeno complementarios entre las cadenas dan lugar a una estructura porosa supramolecular 3D con un volumen accesible del 44%. El compuesto basado en la unidad tetranuclear discreta $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-adeninato})_2(\mu_2\text{-adeninato})_2(\text{pentylNH}_2)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, genera otra vez una

estructura supramolecular porosa (43% de espacio vacío) sostenida por los enlaces de hidrógeno complementarios establecidos entre las caras Watson–Crick de las adeninas.

Dos compuestos isoestructurales con fórmula $[\text{Co}(\text{adenina})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ o Br^-), y donde la presencia de un enlace de hidrógeno intramolecular entre el grupo amino de la adenina y el cloruro coordinado hace que esta entidad sea lo suficientemente rígida, dio lugar a una estructura cristalina que consistía en tres subredes supramoleculares interpenetradas, que de haberse obtenido de forma no interpenetrada habrían dado lugar a un material fascinante con un área superficial estimada de $3600 \text{ m}^2/\text{g}$ y 66.7% de espacio vacío (Figura 4).

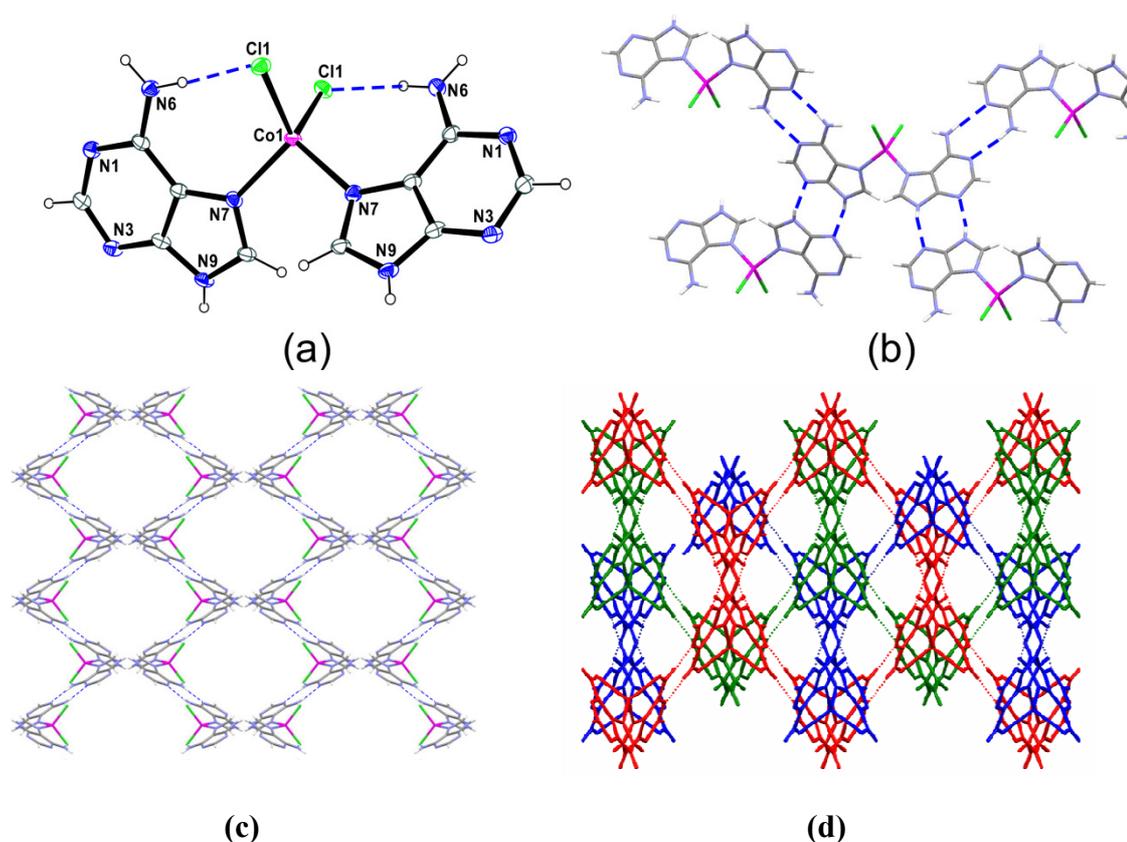


Figure 4: (a) Entidad monomérica $[\text{Co}(\text{Hade})_2\text{Cl}_2]$, (b) enlaces de hidrógeno complementarios que tienen lugar entre las unidades monoméricas, (c) subred supramolecular individual y (d) estructura cristalina real resultante de la interpenetración de tres subredes supramoleculares representadas en diferentes colores.

Finalmente, otro ensayo con la nucleobase 6-tioguanina permitió obtener entidades neutras $[\text{Co}(\text{6-tioguaninato})_3]$, que vuelven a cumplir los requisitos indicados al principio de este resumen, y donde son los lados Watson–Crick y del azúcar de esta nucleobase los que interaccionan a través de enlaces de hidrógeno complementarios

para dar lugar a un compuesto poroso con un 43% de espacio vacío y una superficie calculada de 887 m²/g (Figura 5).

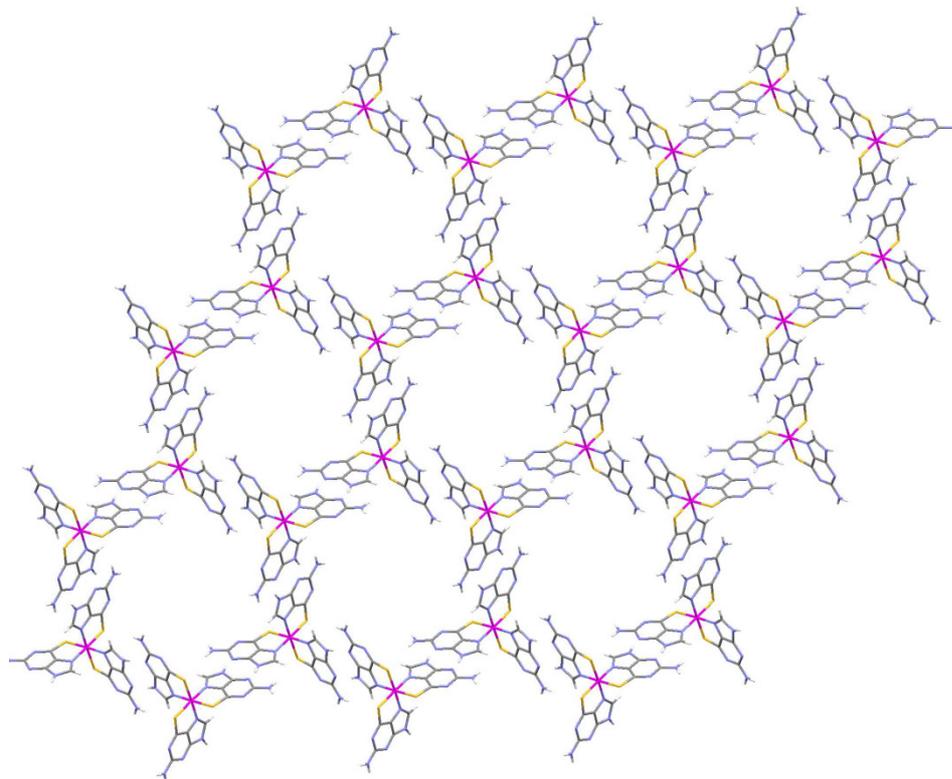


Figure 5: Estructura supramolecular generada por los enlaces de hidrógeno complementarios entre las nucleobases en el compuesto [Co(6-tioguaninato)₃].

Los diferentes compuestos porosos obtenidos siguiendo esta estrategia sintética (SupraMOFs) muestran en común una elevada selectividad de adsorción del CO₂ frente al N₂, motivada por la inestabilidad superficial de estos materiales en contacto con la humedad ambiente que genera una barrera a la difusión de los gases que únicamente puede ser atravesada por las moléculas de CO₂ con menor radio hidrodinámico y mayor momento cuadrupolar.