



Síntese e caracterização de Redes Metal-Orgânicas de Co^{II} , Ni^{II} e Zn^{II} com poros aumentados

Bruno Dival* (PG)¹, João A. de O. Neto (PG)², Ana L. C. Bastos (IC)¹, Ingrid F Silva (PQ)¹, Carlos B. Pinheiro (PQ)², Willian X. C. Oliveira** (PQ)¹

*divalbruno@ufmg.br, **wxcoliveira@ufmg.br

¹ Departamento de Química, UFMG; ² Departamento de Física, UFMG

RESUMO

As Redes Metalorgânicas (MOFs) são materiais porosos versáteis, com alta capacidade de adsorção. Sua estrutura final pode ser modulada pela escolha de precursores metálicos e orgânicos, estratégia comum para ajustar suas propriedades. Neste trabalho, o ligante ácido 2,5-dihidroxitereftálico foi expandido para três anéis aromáticos via acoplamento Suzuki-Miyaura, formando um ligante estendido, denominado **LINKER-III**, para gerar MOFs com poros maiores, isoreticulares à MOF-74. A nova rota de síntese permite modificar os extremos da molécula simultaneamente, elevando o rendimento global de 57% para 60,2%. Três novas MOFs foram obtidas, **Zn-IRMOF-74-III**, **Co-IRMOF-74-III** e **Ni-IRMOF-74-III**, caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e análise térmica. Destacam-se a rota inédita para o ligante e a obtenção dessas novas IRMOF-74-III, ampliando o potencial de aplicação desses materiais.

Palavras-chave: Redes Metal-Orgânicas, Síntese solvotérmica, Ligante dicarboxilato, IR-MOF-74, DRX por policristais

Introdução

As redes metal-orgânicas (MOFs) são redes de coordenação formadas por ligantes orgânicos que contêm cavidades potenciais^[1]. Devido à elevada área superficial e à versatilidade sintética, os MOFs têm despertado grande interesse para aplicações em energia e meio ambiente, alinhados com a Agenda 2030 da ONU e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 7, 9 e 13). A série IRMOF-74^[2] é composta por estruturas isoreticulares da MOF-74, preparadas com o ácido 2,5-di-hidroxi-tereftálico^[2], que apresentam canais hexagonais unidimensionais, com expansão sistemática dos poros por meio da modificação do ligante^[3]. Neste trabalho, sintetizamos três novos materiais da série IRMOF-74 utilizando o ligante expandido Ácido 4,4"-dicarboxi-3,3"-di-hidroxi-2',5'-dimetil-[1,1':4',1"-terfenil] (**LINKER-III**) e diferentes metais bivalentes, investigando como a identidade do metal e o comprimento do ligante influenciam a arquitetura resultante da rede cristalina.

Experimental

O **LINKER-III** foi sintetizado adaptando Deng et al^[2]. Já as MOFs foram sintetizadas pelo método solvotérmico, adaptado para escala reduzida conforme descrito:

Uma mistura contendo 30 mg (0,079 mmol) do **LINKER-III** e 0,238 mmol mg do sal nitrato do metal correspondente, foi solubilizada em 16 mL de uma mistura de DMF e etanol, na proporção volumétrica 14:2 (v:v), sendo utilizado como reator um frasco de penicilina de 30 mL, vedado com tampa de borracha butílica e selado por crimpagem com cápsula de alumínio. O reator lacrado foi inserido em um forno de convecção isotérmico previamente estabilizado a 120 °C, onde permaneceu por 48 horas sob condições estáticas. Não foram aplicadas rampas de aquecimento ou resfriamento, sendo a temperatura mantida constante durante toda a reação.

Após esse período, o forno foi desligado, permitindo o resfriamento natural do sistema até atingir a temperatura ambiente. As amostras obtidas de **Ni-IRMOF-74-III**, **Co-IRMOF-74-III** e **Zn-IRMOF-74-III** foram submetidas a um processo de lavagem sequencial, com o objetivo de remover solventes residuais e subprodutos solúveis. Para isso, o conteúdo dos frascos reacionais foi transferido para tubos cônicos de polipropileno (50 mL), sendo então submetido à decantação assistida por centrifugação, utilizando-se uma centrífuga operando a 4000 rpm por 5 minutos.

Resultados e Discussão

O **LINKER-III** foi sintetizado em 4 etapas a partir do *p*-xileno e 4-iodosalicilato de metila, com um rendimento global de 60,2%. Em comparação, Deng et al.^[1] utilizaram 2,5-dibromo-*p*-xileno em uma rota de 5 etapas com um rendimento teórico de 57%. Em ambos os métodos, a etapa-chave é o acoplamento Suzuki-Miyaura. Sua caracterização se deu por RMN de ¹H (Figura 1), ¹³C e DEPT- 135.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 11.38 (s, 2H, Ar-OH), 7.86 (d, 2H, Ar-H), 7.14 (dd, 2H, Ar-H), 6.90 (d, 4H, Ar-H), 2.27 (s, 6H, Ar-CH₃). ¹³C RMN (101 MHz, DMSO-*d*₆; Sinal no DEPT-135): δ 171.96 (n.a.), 161.04 (n.a.), 148.40 (n.a.), 139.75 (n.a.), 132.29 (n.a.), 131.38 (+), 130.22 (+), 120.30 (n.a.), 117.43 (+), 111.72 (n.a.), 19.56 (+).

As principais bandas de absorção no infravermelho do **LINKER-III** estão presentes nos espectros do IRMOF-74-III, como mostrado na Figura 2, com algumas delas deslocadas para números de onda mais baixos devido à coordenação, corroborando o sucesso da síntese. Além disso, bandas do solvente (DMF) foram atribuídas, pois ele pode estar tanto coordenado, quanto nos poros da MOF.

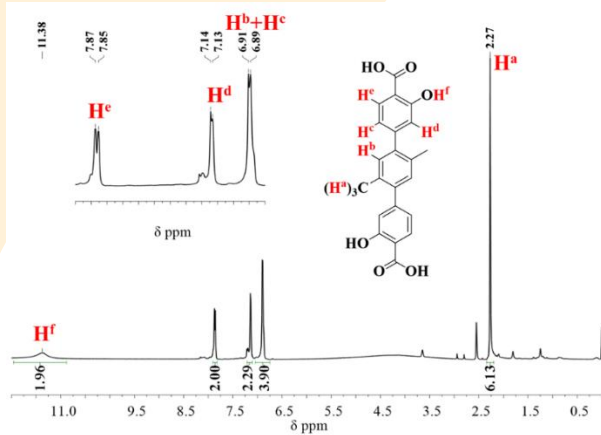


Figura 1. Estrutura molecular e espectro de RMN de ^1H do **LINKER-III** (CDCl_3 , 400 MHz)

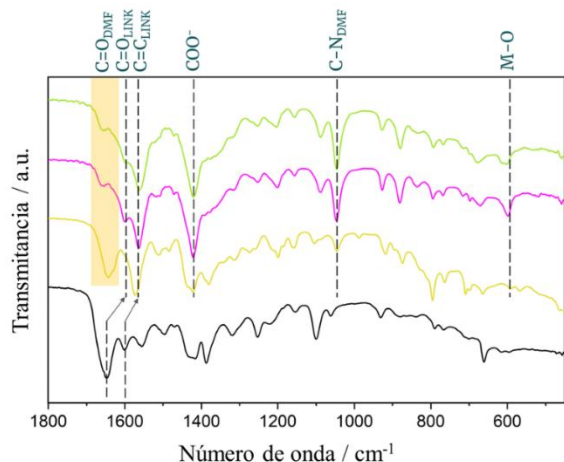


Figura 2. FTIR-ATR da série IRMOF-74-III (Zn – amarelo, Co – rosa, Ni – verde) junto com **LINKER-III** (preto) com uma proposta de atribuição de banda.

A difração de raios X de todas as IRMOF-74-III sintetizadas (Figura 3) apresentam os mesmos picos assinatura que os da referência (**Mg-IRMOF-74-III**^[2]), confirmando que são isoestruturais. A ausência de outros picos indica alta pureza dos materiais.

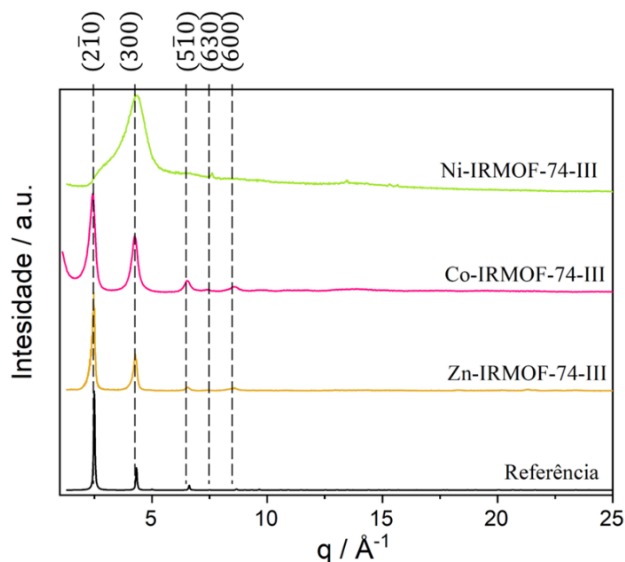


Figura 3. Comparação de raios X de policristais da série IRMOF-74-III preparada e do **Mg-IRMOF-74-III** de referência.

São apresentadas a seguir (Figura 4) as curvas termogravimétricas das IRMOF-74-III, com destaque para os principais eventos observados (Tabela 1). De forma geral, os materiais sintetizados apresentaram duas perdas de massa até aproximadamente 300 °C, indicando presença de água e DMF nos poros.

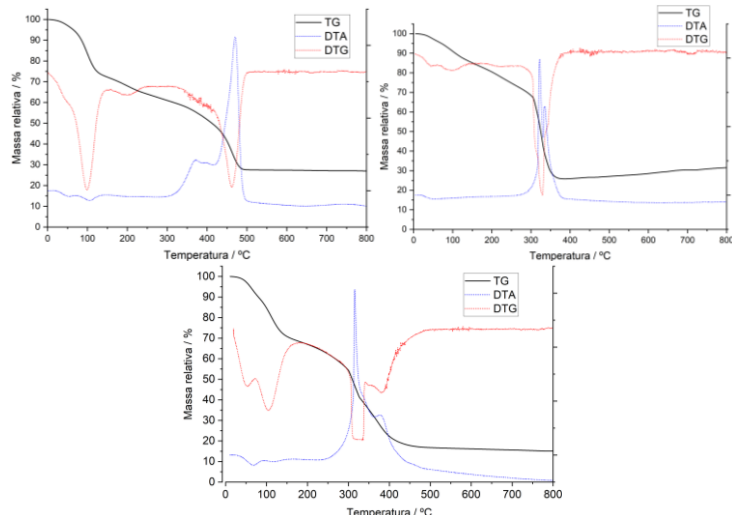


Figura 4. Análise térmica de **Zn-IRMOF-74-III** (topo esquerda), **Co-IRMOF-74-III** (topo direita) e **Ni-IRMOF-74-III** (inferior), respectivamente, em ar sintético.

Tabela 1. Proposta de atribuição dos eventos observados nas análises térmicas para as IRMOFs sintetizadas.

Amostra	Eventos Principais	Perdas de Massa (%)	Quantidades Estimadas*	Resíduo Final (%)
Zn-IRMOF-74-III	1) 100–140 °C: H_2O 2) 190–420 °C: DMF 3) 420–450 °C: degradação do ligante	1) 26,0 (calc. 24,5) 2) 29,1 (calc. 31,2) 3) 17,2 (calc. 18,5)	$\sim 4 \text{ H}_2\text{O} \sim 2 \text{ DMF}$	27,7 (calc. 25,8; ZnO)
Co-IRMOF-74-III	1) 96–300 °C: H_2O 2) Acima de 300 °C: DMF + degradação do ligante	1) 31,6 (calc. 30,1) 2) 37,0 (calc. 30,5)	$\sim 4 \text{ H}_2\text{O} \sim 1 \text{ DMF}$	27,0 (mínimo; CoO) $\rightarrow$ 31,4 (Co_2O_3)
Ni-IRMOF-74-III	1) 80–100 °C: H_2O 2) 100–200 °C: DMF 3) 200–450 °C: DMF + degradação do ligante	1) 29,5 (calc. 30,0) 2) 27,2 (calc. 22,2) 3) 22,5 (calc. 18,3)	$\sim 6 \text{ H}_2\text{O} \sim 1 \text{ DMF}$	20,8 (calc. 29,5; NiO)

* Estimativa de solventes nos poros da MOF

Conclusões

O **LINKER-III** foi sintetizado com menos etapas do que o trabalho de referência, com rendimento geral comparável e reagentes mais baratos. Dele, foi possível obter três novas IRMOF-74-III com Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} e foram preparadas e caracterizadas.

Referências

- [1] Batten, S.R. et al. *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1715–1724. [2] Deng, H. et al. *Science* **2012**, 336, 1018–1023. [3] Marshall, C. R. et al. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 9396–9408. [4] Peng et al., *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1293.

Agradecimentos



NÚCLEO DE EXTENSÃO
do Departamento de Química da UFMG



LQMol



CAPES



FAPEMIG



Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico



LabCri