

Síntese solvotérmica de IRMOFs-74 em reatores de baixo custo: Otimização de Condições reacionais

Ana L. Castro (G)*¹, Bruno Dival (PG)¹, João A. O. Neto (PG)², Carlos B. Pinheiro (PG)², Willian X. C. Oliveira (PQ)¹

*analeticiacastrobastos0@gmail.com, wxcoliveira@ufmg.br

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

RESUMO

O trabalho apresenta a otimização da síntese de redes metalorgânicas isoreticulares à MOF-74, denominada família IRMOF-74-III, utilizando diferentes sais metálicos de níquel(II), cobalto(II) e zinco(II). Propõe-se a substituição de reatores comerciais por frascos de penicilina, uma alternativa de baixo custo e eficaz. As análises de difração de raios X de policristais comprovaram que os materiais obtidos são iguais aos sintetizados em reatores convencionais, porém apresentam diferença de rendimento de síntese e cristalinidade a depender do contra-íon utilizado.

Palavras chave: MOFs, IRMOF-74, Reatores adaptados

Introdução

As Redes Metalorgânicas, ou MOFs – do inglês Metal-Organic Frameworks – são materiais cristalinos tridimensionais compostos por íons ou clusters metálicos conectados por ligantes orgânicos, formando cavidades internas [1]. Devido a porosidade característica, as MOFs possuem ampla aplicabilidade em áreas como adsorção de gases, captura seletiva de íons metálicos e catálise heterogênea [1]. Com essas características, a síntese de novas MOFs é alvo de muitos pesquisadores. Atualmente, a síntese mais comum é a solvotérmica, em que um reator selado é aquecido (com ou sem rampas) para promover a formação da rede, e especialmente na formação delas como monocristais. Porém os reatores comerciais com revestimento PTFE (politetrafluoretileno, Figura 1a) tem volume útil igual a 100 mL, necessitando de volumes de solvente e quantidades grandes de ligante e metal, ideal para a síntese, além de terem valores de mercado entre R\$600 e R\$1000, cada. Neste sentido, a busca por reatores de baixo volume e custo são necessários para realizar-se múltiplas variações das condições reacionais simultaneamente a fim de otimizar o rendimento, garantir pureza das MOFs preparadas ao mesmo tempo que se faz a reação em escala reduzida economizando espaço nos fornos e reagentes.



Figura 1: Fotografia (a) de um reator solvotérmico comercial e (b) do reator solvotérmico de baixo custo adaptado.

Assim, este trabalho teve como objetivo otimizar diferentes parâmetros sintéticos descritos na literatura e suas influências na obtenção da IRMOF-74-III (Figura 2). Serão realizadas sínteses entre os metais Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} e o ligante orgânico **LINKER-III** (Ácido 4,4"-dicarboxi-3,3"-di-hidroxi-2',5'-dimetil-[1,1':4',1"-

terfenil] – Figura 2) em frascos de penicilina como reatores alternativos de baixo custo (Figura 1b), obtendo os materiais **Ni-IRMOF-74-III**, **Co-IRMOF-74-III** e **Zn-IRMOF-74-III**, respectivamente.



Figura 2: Estrutura molecular do **LINKER III** e estrutura tridimensional do poro das IRMOF-74.

Experimental

Uma mistura contendo 0,079 mmol (30 mg) do ligante orgânico e 0,238 mmol mg do sal inorgânico (Tabela 1) 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 20 mL, vedado com tampa de borracha butílica e selado por crimpagem com cápsula de alumínio (Figura 1b). Em seguida, o reator lacrado foi inserido em um forno de convecção isotérmico previamente estabilizado a 120 °C, onde permaneceu por 48 horas sob condições estáticas. As amostras obtidas de IRMOF-74-III foram submetidas a um processo de lavagem sequencial de DMF, água e metanol, com o objetivo de remover solventes residuais e subprodutos solúveis, sendo então submetido à decantação assistida por centrifugação, utilizando-se uma centrífuga operando a 4000 rpm por 5 minutos. Todos os compostos foram caracterizados por difração de raios X por policristais

Resultados e Discussão

Destaca-se, a eficácia na adaptação dos frascos de penicilina como reatores solvotérmicos. Essa eficácia foi validada por meio de um experimento controle, no qual repetiu-se.



condições sintéticas otimizadas em frascos de penicilina nos reatores convencionais de bancada. Os materiais produzidos em ambos foram comparados com o composto de referência, o **Mg-IRMOF-74-III**, onde foi observada a equivalência nos difratogramas (Figura 3).

Essa abordagem proporcionou uma alternativa economicamente viável e operacionalmente prática aos reatores comerciais, permitindo a realização de um número elevado de ensaios em paralelo, com redução de custo e ganho de agilidade experimental.

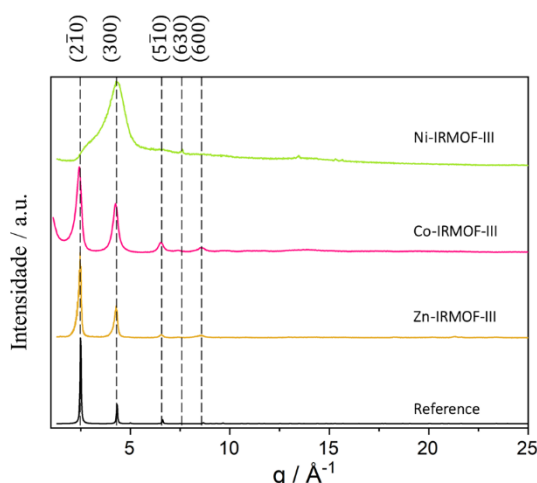


Figura 3: Padrão de difração de pó para Ni-IRMOF-74-III, Co-IRMOF-74-III e Zn-IRMOF-74-III.

Em relação aos contra-íons, o acetato destacou-se como a fonte metálica mais eficaz (tabela 1), garantindo maior quantidade de material em todos os sistemas analisados. Em contraste, os sais de carbonato apresentaram desempenho limitado, viabilizando a síntese apenas para o composto de zinco, ainda assim com rendimentos menos satisfatórios. No caso de **Co-IRMOF-74-III** o cloreto se mostrou relevante para a cristalinidade do produto, suprimindo inclusive a fluorescência intrínseca do metal, sendo potencial para formação de monocristal desta MOF.

Tabela 1 – Sais metálicos utilizados nas sínteses de IRMOF-74-III, e seus respectivos rendimentos.

Sal metálico	Rendimento (%)
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	68,7
NiCl ₂ ·6H ₂ O	71,2
Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	89,0
NiCO ₃	---
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	71,2
CoCl ₂ ·6H ₂ O	63,5
Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	81,3
CoCO ₃	---
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	66,9
ZnCl ₂	71,8
Zn(OAc) ₂	79,3
ZnCO ₃	57,0

* Indica sem formação de IRMOF-74

Como é visto nos difratogramas, o nitrato apresenta condições de referência reprodutíveis, assim como o acetato, mas este apresentou o melhor rendimento para todos os metais. Entretanto o acetato apresenta cristallitos menores o que fica evidente pelos picos mais alargados. Já os contra-íon carbonato e cloreto apresentaram características diferentes para cada metal. O cloreto de zinco não obteve melhorias na cristalinidade e o seu rendimento foi similar ao do nitrato, o cloreto de cobalto apresentou um material mais cristalino com picos mais estreitos além do aparecimento do característico em 3,8°, e o cloreto de níquel apresentou baixo rendimento e difícil reprodutibilidade. Já o carbonato apontou resultados de baixo rendimento para zinco, e no caso de níquel e cobalto, não houve formação de IRMOF-74.

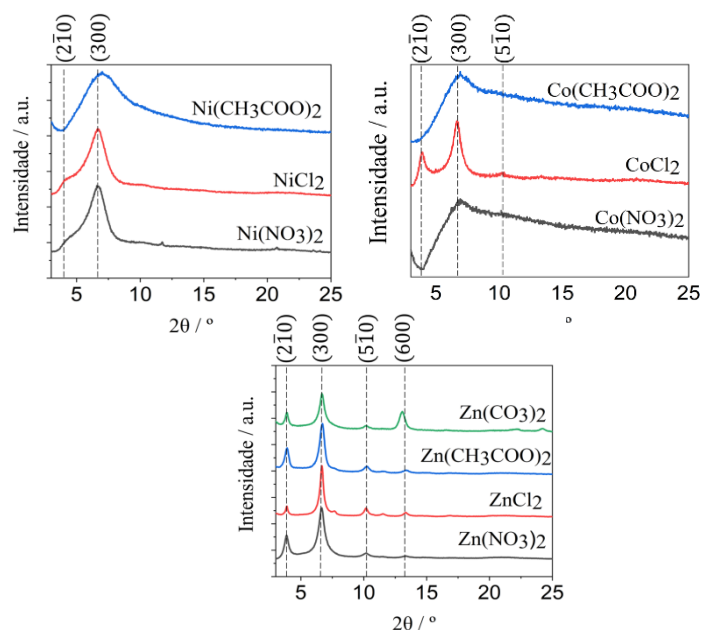


Figura 4: Padrão de difração de pó de Ni-IRMOF-74-III, (topo à esquerda) Co-IRMOF-74-III (topo à direita) e Zn-IRMOF-74-III (inferior) usando contra-íons nitrato, acetato, cloreto e carbonato.

Conclusões

O uso de frascos de penicilina como reatores de síntese solvotérmica demonstrou-se eficiente e viável para a produção de MOFs em escala laboratorial, os resultados reforçam a importância da continuidade das otimizações experimentais para a obtenção de melhores rendimentos na formação de MOFs e estruturas mais puras, como monocristais. Futuros trabalhos incluirão ajustes no perfil de aquecimento, no tempo de reação e na utilização de agentes moduladores para controle de nucleação e crescimento cristalino, a fim de obter monocristais.

Agradecimentos



NÚCLEO DE EXTENSÃO
do Departamento de Química da UFMG



CAPES/FAPEMIG



CNPq
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

Referências

- [1] Batten, S.R. et al. *Pure Appl. Chem.*, 85, 1715–1724 (2013). [2] DENG, H. et al. *Science*, v. 336, 1018-1023, 25 (2012).