

UFMG-1 e UFMG-2: As Primeiras BioMOFs Inéditas Sintetizadas na UFMG

*Matheus P. de Castro (G)¹, Cleverton O. C. da Silveira (PQ)¹, Willian X. C. Oliveira (PQ)¹

mtpessoa23@gmail.com; wxcoliveira@ufmg.br

¹Departamento de Química, UFMG-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 31270-901.

RESUMO

O uso de uma família de complexos diméricos de cobre(II), preparados a partir de ligantes oxamidato enantiopuros dissustituídos com os aminoácidos naturais L-fenilalanina e L-metionina, combinados com piperazina, levou à formação de duas novas redes metal-orgânicas biocompatíveis (BioMOFs). Estas são as primeiras BioMOFs inéditas preparadas na UFMG e receberam os nomes **UFMG-1**, derivada da L-fenilalanina, e **UFMG-2**, derivada da L-metionina. Elas são redes com poros hexagonais não regulares, com diâmetro do poro variando de 12,66 a 16,35 Å, possuindo os resíduos dos aminoácidos dentro destes poros.

Palavras-chave: BioMOFs, fenilalanina, metionina, complexo de cobre(II), redes metal-orgânicas

Introdução

As MOFs (do inglês Metal-Organic Frameworks) são redes metal-orgânicas, compostos constituídos de ligantes orgânicos coordenados a íons metálicos, com vazios potenciais que podem adsorver moléculas e outros íons em seus orifícios. Elas podem ser sintetizadas com diferentes tamanhos de poros e com grupos voltados para eles de modo a permitir a entrada de espécies seletivamente e até sua fixação. Neste trabalho, apresentamos duas MOFs inéditas formadas por aminoácidos e outros componentes biocompatíveis e de baixíssima toxicidade, recebendo a classificação de BioMOFs.

Experimental

Os ligantes oxamidatos derivados da L-fenilalanina, o bis(N-fenilalaninato)oxamidato (*L1*), e da L-metionina, o bis(N-metioninato)oxamidato (*L2*), e seus complexos diméricos de cobre(II) de fórmula $[Cu_2(L)(H_2O)_4]$ foram sintetizados de acordo com o descrito na literatura⁽¹⁾ e suas estruturas moleculares são mostradas na Figura 1.

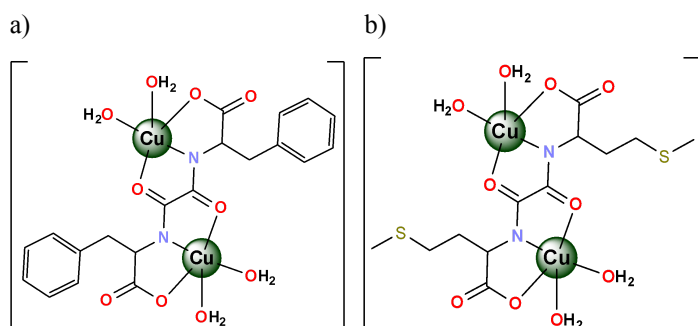


Figura 1. Estrutura molecular dos complexos diméricos de cobre(II) derivados da (a) L-fenilalanina e da (b) L-metionina.

Síntese Genérica das BioMOFs UFMG-1 e UFMG-2:

No fundo de um tubo de ensaio, foi colocada uma solução de piperazina em DMSO e sobre esta camada foi adicionada

lentamente uma solução aquosa em pH 10 do complexo de cobre(II) de modo a não misturar as fases. Após quatro dias, observa-se a formação de monocristais verdes adequados para o experimento de difração de raios X por monocristais. O composto sintetizado a partir do bis(N-fenilalaninato)oxamidato é a **UFMG-1** e do bis(N-metioninato)oxamidato é a **UFMG-2**. Um esquema reacional dessa síntese é mostrado na Figura 2.

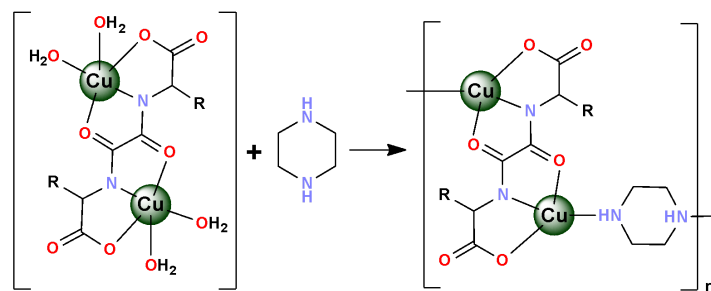


Figura 2. Esquema reacional de síntese da BioMOF para um aminoácido genérico.

Resultados e Discussão

A BioMOF **UFMG-1** apresenta fórmula molecular $[Cu_2(L1)(pip)(H_2O)]$, $C_{24}H_{26}N_4O_7Cu_2$ (massa molar = 609,58 g/mol), já a **UFMG-2** $[Cu_2(L2)(pip)] \cdot 2H_2O$ $C_{16}H_{28}N_4O_8S_2Cu_2$ (massa molar = 595,64 g/mol), pip = piperazina. Ambas tiveram suas estruturas cristalinas obtidas por difração de raios X e um resumo dos dados cristalográficos está disposto na Tabela 1.

A Figura 3 traz imagens das unidades assimétricas das BioMOFs preparadas e nelas é possível perceber que dois cobres estão coordenados aos ligantes bis(N-fenilalaninato)oxamidato e bis(N-metioninato)oxamidato, ambos na forma bis-tridentado. É possível ainda perceber a presença de uma molécula de piperazina coordenada ao cobre. Em ambas as BioMOFs a piperazina conecta dois complexos, se ligando a dois átomos de cobre, um em cada átomo de nitrogênio.

Na estrutura da **UFMG-1** um dos grupos carboxilatos se encontram fazendo uma ponte do tipo μ -syn-anti-carboxilato. Já na **UFMG-2** ambos os carboxilatos fazem este tipo de ponte. Em ambas, os átomos de cobre apresentam número de coordenação igual a 5 com geometria pirâmide de base quadrada, sendo que na **UFMG-1** um átomo de cobre apresenta uma água coordenada e o outro tem o oxigênio do carboxilato vizinho na posição apical. Na **UFMG-2** ambos os cobs possuem os oxigênios carboxilatos vizinhos na posição apical.

Parâmetro	UFMG-1	UFMG-2
Temperatura (K)	300(2)	300(2)
Rede Cristalina	Ortorrômbico	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_12_12_1$	$I2$
a (Å)	11,01100(10)	9,6524(2)
b (Å)	15,2666(2)	11,6692(3)
c (Å)	17,3811(2)	21,8193(4)
α (°)	90°	90
β (°)	90°	93,680(2)
γ (°)	90°	90
V (Å ³)	2921,77(6)	2452,57(9)
Z	4	4

Tabela 1. Dados cristalográficos das estruturas das BioMOFs **UFMG-1** e **UFMG-2**.

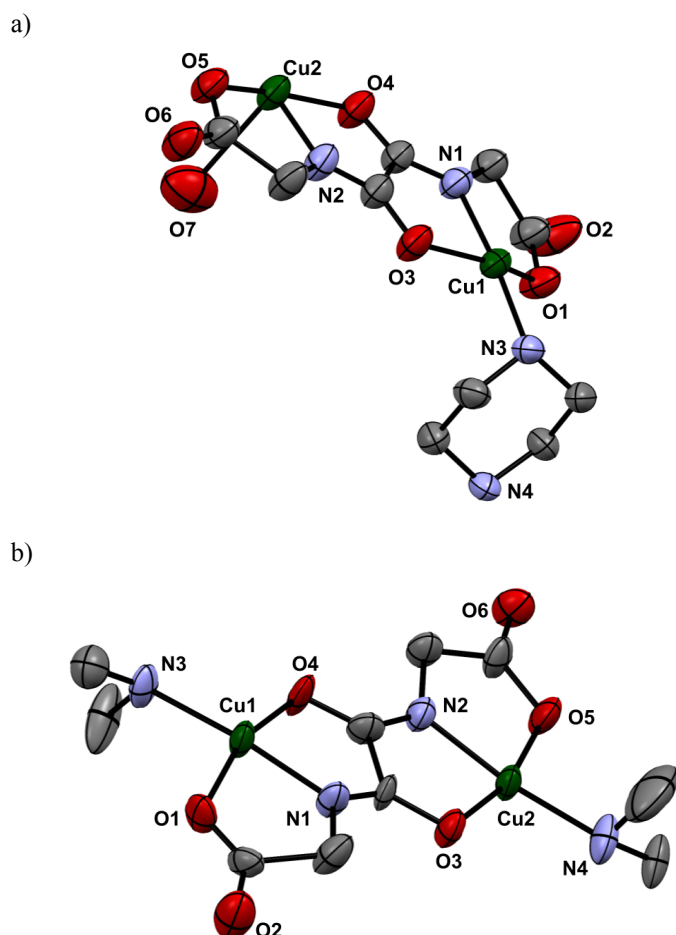


Figura 3. Unidades assimétricas da (a) **UFMG-1** e (b) **UFMG-2** com rotulagem dos átomos. Substituintes dos aminoácidos, CH_2Ph e $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, hidrogênios e águas de cristalização omitidos para melhor visualização.

Apesar da **UFMG-1** e **UFMG-2** não serem isoreticulares, em ambas se observa a formação de uma rede tridimensional com poros ao longo do eixo cristalográfico a, de formato hexagonal não regular, onde os resíduos do aminoácido usado na síntese do

complexo de cobre(II) residem, com moléculas de água para **UFMG-2**. As estruturas das BioMOFs evidenciando os poros com os resíduos são mostradas na Figura 4. Para **UFMG-1** as dimensões dos poros em potencial são de 14,92 Å e 13,65 Å e para **UFMG-2** de 16,35 Å e 12,66 Å, para os eixos maior e menor, respectivamente.

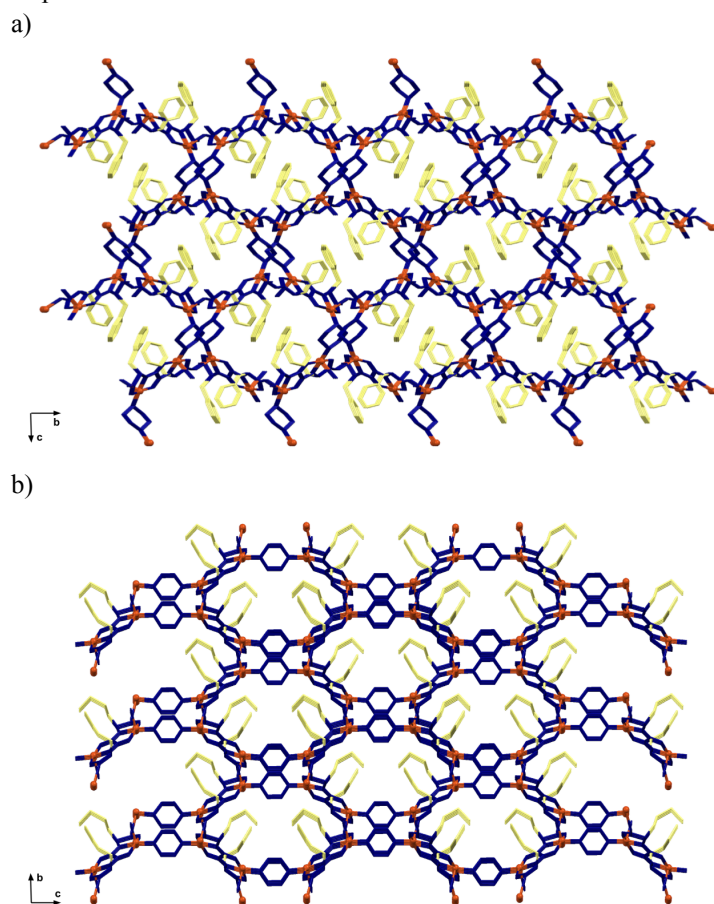


Figura 4. Redes cristalinas da (a) **UFMG-1** e (b) **UFMG-2** com ênfase nos poros ao longo do eixo a. Resíduos dos aminoácidos em amarelo, cobre em laranja e demais porção do ligante *L* e piperazina em azul, para melhor visualização.

Conclusões

Duas BioMOFs inéditas, a **UFMG-1** e **UFMG-2**, foram sintetizadas a partir de complexos diméricos de cobre(II) de ligantes oxamidato derivados da L-fenilalanina e L-metionina, respectivamente, com piperazina. Um estudo estrutural revelou que ambas apresentam porosidade, com diferenças no arranjo cristalino, devido às cadeias laterais dos aminoácidos voltadas para os poros. A **UFMG-1** possui uma água coordenada potencialmente removível, sugerindo possíveis sítios abertos pós-ativação⁽²⁾, enquanto a **UFMG-2** apresenta maior reticulação. Os poros (16,35 × 12,66 Å) indicam potencial para aplicações em armazenamento, catálise ou liberação controlada, tornando as BioMOFs promissoras para estudos futuros.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (420443/2018-5), CAPES e FAPEMIG (APQ-05311-23 e APQ-01948-22) pelas bolsas de estudo e apoio financeiro, ao LabCri por viabilizar a análise de difração de raios X de monocristal e ao NEPs-DQ pelas demais caracterizações.

Referências

1. M. Mon; J. Ferrando-Soria; T. Grancha, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 7864-7867.
2. U. Kakçam-Demir; A. Goldman; L. Esrafil, Chem. Soc. Rev. 2020, 49, 2751-2798.