

ESTUDO DA SÍNTESE DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS (COFs) COMO PLATAFORMA PARA CATÁLISE HETEROGÊNEA POR FERRO

Aluno: Bruno Xavier Ferreira
Orientadora: Camilla Djenne Buarque

Introdução

A catálise por ferro tem se mostrado cada vez mais atrativa na área da síntese orgânica, entre as principais razões destaca-se o fato do ferro ser mais barato em relação aos metais preciosos geralmente usados, possibilitando investigar metodologias mais econômicas para a obtenção de novos compostos. Além do ferro apresentar uma ampla faixa de estado de oxidação de -2 a +5, o que permite que ele atue de diferentes formas¹⁻³. O uso desse metal na catálise vem demonstrando grande potencial na formação de ligações C-C por ativação da ligação C-H, como demonstrados no trabalho de Yu e colaboradores no acoplamento oxidativo do tipo Suzuki de ácidos arilborônicos e benzeno⁴.

As redes orgânicas covalentes (*Covalent organic frameworks* ou COFs) são uma classe emergente de nanomateriais porosos e cristalinos formados por blocos de construção orgânicos ligados por fortes ligações covalentes. É possível controlar parâmetros como a composição do COF, assim como a porosidade, topologia e área específica mediante o pré-desenho dos blocos de montagem⁵⁻⁷. A incorporação adequada desses blocos que conferem características aos COFs tais quais altas áreas específicas, porosidade regular, alta estabilidade térmica e baixa densidade⁷ têm permitido encontrar aplicações em diversas áreas como a estocagem de gases⁸, detectores para remoção de íons metálicos⁹, catálise¹⁰, etc.

Devido as excepcionais características dos COFs, destacando-se os formados por ligação imina, que possui a ligação C-N, onde eles apresentam alta estabilidade comparado ao COFs a base de boroxina, eles se destacam como uma plataforma catalítica a ser explorada no uso da catálise organometálica utilizando complexos de ferro.

Objetivos

Sintetizar e caracterizar os blocos de montagem 2,5-diformil-1,4-dimetóxi-benzeno (DMTA) e 1,4-diamino-1,3,5-tris(4-aminofenil)benzeno (TAPB), necessários para a síntese do COF-TAPB-DMTA, através de uma reação via base de Schiff. Complexar íons ferro proveniente de diferentes fontes, como $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ao COF-TAPB-DMTA com o intuito de avaliar a melhor espécie em termos tanto de complexação de ferro nos poros dos COFs assim como de atividade catalítica.

Metodologia

Inicia-se o processo pela obtenção dos blocos de construção do COF-TAPB-DMTA. O DMTA é obtido através de uma reação em duas etapas que compreende a formação do 1,4-bis(clorometil)-2,5-dimetóxi-benzeno, a partir do *p*-dimetoxibenzeno, o qual posteriormente é formulado com hexametilenotetramina (HMTA) e clorofórmio para finalmente obter o bloco.

Por sua vez, o TAPB é produzido em duas etapas onde primeiramente é sintetizado o produto 1,3,5-Tris(4-nitrofenil)benzeno através de uma reação de ciclotrimerização da 4-nitroacetofenona catalisada por ácido e posterior redução dos grupos nitro para a obtenção da correspondente tri-amina.

Uma vez com os blocos de construção formados é sintetizado o COF-TAPB-DMTA por meio de uma reação via base de Schiff usando ácido acético ($6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) como catalisador e o-diclorobenzeno e n-butanol como solventes, por 72 horas a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, sem agitação.

Após a obtenção do COF, inicia-se a etapa de complexação do ferro, proveniente de diferentes fontes, conforme mencionado anteriormente, para a obtenção do Fe@COF-TAPB-DMTA. Para isso, coloca-se o COF sob agitação constante em uma solução de ferro determinada, em THF por 24 horas a 70°C , em diferentes concentrações, para determinar a condição de máxima complexação.

Conclusões

Os blocos puderam ser sintetizados, purificados e analisados via RMN- ^1H , CG-MS. Já o COF-TAPB_DMTA foi caracterizado pela análise BET e por difração de raio-X, indicando que ele é cristalino e possui mesoporos, com diâmetro de 3,4 nm e uma área específica de $1200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, em média. Após a complexação das diferentes fontes de ferro ao COF, estes foram analisados por absorção atômica, obtendo 21% do metal presente na estrutura do Fe@COF-TAPB-DMTA, usando o óxido de ferro II como fonte.

Referências

- [1] Correa, A.; Fiser, B.; Gomez-Bengoa, E., Iron-catalyzed direct [small alpha]-arylation of ethers with azoles. *Chem. Comm.* **2015**, *51* (69), 13365-13368.
- [2] Padrón, J. I.; Martín, V. S., Catalysis by Means of Fe-Based Lewis Acids. In *Iron Catalysis: Fundamentals and Applications*, Plietker, B., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; pp 1-26.
- [3] Plietker, B.; Dieskau, A., The Reincarnation of the Hieber Anion $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ – a New Venue in Nucleophilic Metal Catalysis. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009* (6), 775-787.
- [4] Wen, J.; Zhang, J.; Chen, S.-Y.; Li, J.; Yu, X.-Q., Iron-Mediated Direct Arylation of Unactivated Arenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (46), 8897-8900
- [5] Dogru, M.; Bein, T., On the road towards electroactive covalent organic frameworks. *Chem. Comm.* **2014**, *50* (42), 5531-5546
- [6] Ding, S.-Y.; Wang, W., Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (2), 548-568.
- [7] Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* **2005**, *310* (5751), 1166-1170.
- [8] Furukawa, H.; Yaghi, O. M., Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (25), 8875-8883.
- [9] Ding, S.-Y.; Dong, M.; Wang, Y.-W.; Chen, Y.-T.; Wang, H.-Z.; Su, C.-Y.; Wang, W., Thioether-Based Fluorescent Covalent Organic Framework for Selective Detection and Facile Removal of Mercury(II). *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (9), 3031-3037.
- [10] Pachfule, P.; Panda, M. K.; Kandambeth, S.; Shivaprasad, S. M.; Diaz, D. D.; Banerjee, R., Multifunctional and robust covalent organic framework-nanoparticle hybrids. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (21), 7944-7952.