

ESTABILIDADE DE IMIDAZÓIS PARA USO EM MOFS POR CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Larissa Fernanda dos Santos (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Rodrigo Meneghetti Pontes (Orientador), e-mail: rmpontes@uem.br

Universidade Estadual de Maringá/Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra / Química

Palavras-chave: Estruturas metal-orgânicas, imidazóis, cálculos computacionais

Resumo:

As estruturas metal-orgânicas (MOFs, *metal organic frameworks*) constituem uma classe de materiais nanoporosos relativamente nova que têm sido aplicados com sucesso no armazenamento de gases, na separação de misturas gasosas, em entrega de drogas, como catalisadores, entre outras. A atividade catalítica está geralmente associada à incorporação de nanopartículas metálicas no interior dos poros do material. Mesmo que os processos catalíticos se concentrem nas superfícies da nanopartículas, é extremamente importante conhecer de que forma os espaçadores orgânicos se comportam ao longo de uma reação. Mais especificamente, é necessário determinar se as reações químicas ocorrendo no interior dos poros são capazes de modificar a estrutura química dos espaçadores e, assim, comprometer a estabilidade do material, além de levar à formação de produtos indesejados. Neste trabalho, foi selecionada uma série de espaçadores baseados em imidazóis (comuns em MOFs) para estudos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, *density functional theory*). Determinou-se as energias de dissociação para ligações C-H para os espaçadores isolados e complexados com Zn^{2+} . A presença de anéis aromáticos adicionais, principalmente contendo nitrogênio, diminui as energias de dissociação. Por outro lado, grupos retiradores de elétrons tornam o rompimento das ligações mais difícil. A complexação com zinco também eleva as energias de dissociação.

Introdução

As estruturas metal-orgânicas, popularmente conhecidas como MOFs (*metal-organic frameworks*) constituem uma classe relativamente nova de materiais nanoporosos, formados por meio de espaçadores – ou ligantes – orgânicos complexados a íons metálicos. Destaca-se nos MOFs a possibilidade de ajustar os tamanho dos poros modificando-se o tamanho dos ligantes e seus substituintes. Esses materiais têm sido aplicados com

sucesso no armazenamento e na separação de gases, na entrega de drogas, em sistemas sensores, em catálise, entre outros (ODOH *et al.*, 2015). A atividade catalítica o aspecto que mais interessa ao presente estudo.

Os catalisadores formados a partir de MOFs geralmente possuem nanopartículas metálicas incorporadas aos poros do material (FALCARO *et al.*, 2016). É sobre a superfície dessas partículas que se dá o processo catalítico. Todavia, intermediários de reação, particularmente radicais livres, podem atacar os ligantes orgânicos, chegando mesmo a comprometer a estrutura do MOF. Por esse motivo, é importante que se tenha conhecimento sobre a estabilidade desses ligantes frente a intermediários de reação, dos quais fazem parte os radicais livres. Uma forma de se analisar esse problema consiste em considerar as energias de dissociação para os diversos tipos de ligações químicas que formam os ligantes orgânicos. Neste trabalho, estudamos as energias de dissociação de ligações C-H em uma série de ligantes utilizados em MOFs derivados de imidazol, Fig. 1, tanto nos ligantes isolados quanto complexados com íons de zinco.

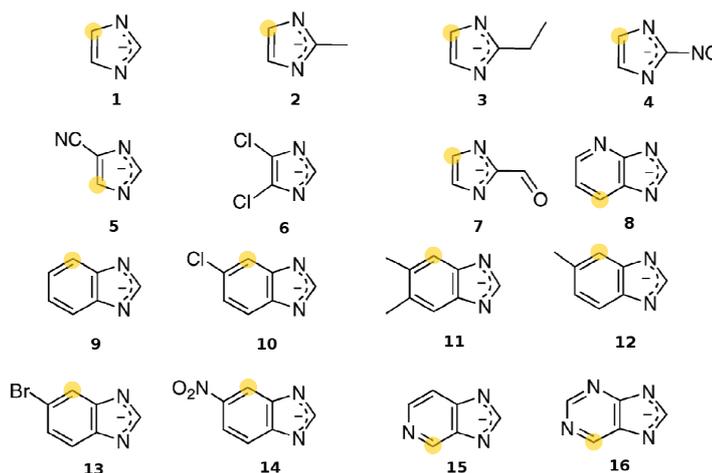


Figura 1 - Compostos estudados. As ligações C-H consideradas estão marcadas em amarelo.

Materiais e métodos

Todos os cálculos foram realizados com o programa GAMESS (SCHMIDT *et al.*, 1993) rodando em ambiente Linux (Mint 18.1) com processador Intel Core i7-3632QM de 3.2 GHz. As estruturas foram otimizadas no nível de teoria B3LYP/PCseg-1 com critério de convergência (OPTTOL) de 5×10^{-4} . Nos casos em que a convergência de geometria se demonstrava muito lenta, realizou-se primeiramente uma otimização seguida de cálculo de frequências vibracionais em nível semiempírico (RM1) ou HF/6-31G(d). As estruturas obtidas juntamente com as respectivas matrizes hessianas foram usadas como entrada para os cálculos DFT.

Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta as energias de dissociação calculadas para os compostos estudados. Para os compostos isolados, as energias de dissociação variam de 107,97 a 118,03 kcal/mol. A dissociação de ligações C-H em anéis aromáticos, como em 8 e 9, ocorre com mais facilidade se comparada ao composto 1. Os menores valores são observados para os compostos 15 e 16, nos quais a dissociação ocorre em anel aromático e vizinha a um átomo de nitrogênio. A presença do átomo de nitrogênio possivelmente promove melhor estabilização por deslocalização. Por outro lado, a dissociação vizinha a grupos retiradores de elétrons, como em 5 e 14, é mais difícil em relação a 1.

Tabela X Energias de dissociação (kcal/mol) para ligações C-H dos compostos estudados, isolados e complexados com dois íons de Zn^{2+} , calculados no nível de teoria B3LYP/PCseg-1

| Composto | Isolado | Complexado |
|----------|---------|----------------|
| 1 | 117,21 | 132,69 |
| 2 | 117,14 | 131,99 |
| 3 | 117,19 | 114,88 |
| 4 | 114,28 | 121,22 |
| 5 | 118,03 | 133,64 |
| 7 | 116,66 | 131,79 |
| 8 | 113,86 | - ^a |
| 9 | 115,67 | - ^a |
| 10 | 116,87 | 121,72 |
| 11 | 115,24 | - ^a |
| 12 | 115,45 | - ^a |
| 13 | 116,43 | - ^a |
| 14 | 117,95 | - ^a |
| 15 | 109,22 | - ^a |
| 16 | 107,97 | - ^a |

^a Não foi possível calcular.

A complexação com íons de Zn^{2+} torna a dissociação mais difícil em quase todos os casos que puderam ser estudados. Esse resultado pode ser interpretado essencialmente em termos do efeito indutivo. Os íons zinco complexados acabam por retirar densidade eletrônica do anel (ou anéis), de forma a desestabilizar os radicais que venham a ser formados.

Conclusões

As energias de dissociação das ligações C-H dos ligantes são diminuídas introduzindo-se anéis aromáticos contendo nitrogênio. Por outro lado, a incorporação de grupos retiradores de elétrons aumenta as energias de dissociação. A complexação com o íon metálico também dificulta a quebra da ligação C-H, de onde se deduz que íons com mais deficiência de carga acentuarão este efeito. Tendo em vista que, para aplicações em catálise, é desejável que as ligações químicas dos espaçadores sejam as mais estáveis possíveis, os resultados obtidos neste trabalho podem ser bastante úteis no planejamento de catalisadores baseados em MOFs.

Agradecimentos

À Fundação Araucária e à Universidade Estadual de Maringá.

Referências

ODOH, S. O.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G.; GAGLIARDI, L. Quantum-chemical characterization of the properties and reactivities of metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 6051-6111, 2015.

FALCARO, P.; RICCO, R.; YAZDI, A.; IMAZ, I.; FURUKAWA, S.; MASPOCH, D.; AMELOOT, R.; EVANS, J. D.; DOONAN, C. J. Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 237-254, 2016.

SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S. J.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J. A. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, p. 1347-1363, 1993.