

## Influência do tempo de síntese na obtenção de redes metal-orgânicas de cobre 2D via aquecimento hidrotérmico

Paulo Henrique Santos Oliveira<sup>1</sup> , Alanis Joanna Silva Melo<sup>1</sup> , Arthur Felipe de Farias Monteiro<sup>2</sup> & Jarley Fagner Silva do Nascimento<sup>1</sup>

- (1) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – Campus Macau, Rua das Margaridas 300, COHAB 59500-000, Macau, Rio Grande do Norte, Brasil. E-mail: jarley.nascimento@ifrn.edu.br
- (2) Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química Fundamental, Programa de Pós-Graduação em Química, Av. Prof. Moraes Rego 1235, Cidade Universitária 50670-901, Recife, Pernambuco, Brasil. E-mail: arthur.ffmonteiro@ufpe.br

---

Oliveira P.H.S., Melo A.J.S., Monteiro A.F.F. & Nascimento J.F.S. (2020) Influência do tempo de síntese na obtenção de redes metal-orgânicas de cobre 2D via aquecimento hidrotérmico. *Pesquisa e Ensino em Ciências Exatas e da Natureza*, 4: e1538. <http://dx.doi.org/10.29215/pecen.v4i0.1538>

---

**Editor acadêmico:** Guilherme Leocárdio Lucena dos Santos. **Recebido:** 29 julho 2020. **Aceito:** 10 setembro 2020. **Publicado:** 01 novembro 2020.

---

**Resumo:** Neste trabalho, relatamos um estudo sobre a influência do tempo de síntese na obtenção do composto denominado bis(aqua)- $\mu$ -[tereftalato- $\kappa$ O]cobre (II) ( $\text{Cu}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ ), a partir da reação entre o sulfato de cobre penta-hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e tereftalato de sódio ( $\text{Na}_2\text{BDC}$ ) em meio aquoso via método hidrotérmico convencional. O material já elucidado anteriormente foi obtido via difusão lenta em um tubo H, e nessa ocasião foi obtido uma mistura de fases sendo uma delas a fase ( $\text{Cu}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ ). Observou-se que via método hidrotérmico, todas as amostras apresentam a presença do reagente precursor  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  não reagido identificado, a partir de seus picos característicos nos difratogramas. Avaliou-se dessa forma, que a partir de 24 horas de síntese se torna mais vantajoso o método descrito neste trabalho, pois será obtido um material com um maior grau de pureza da fase majoritária  $\text{Cu}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ , e menor presença do reagente precursor  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Palavras chave:** Síntese, tempo, MOFs, tereftalatos de cobre.

### Influence of synthesis time on obtainment of metal-organic networks of 2D copper via hydrothermal heating

**Abstract:** In this work, we report a study on the influence of the synthesis time in obtaining the compound called bis(aqua)- $\mu$ -[terephthalate- $\kappa$ O] copper (II) ( $\text{Cu}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ ), from the reaction between copper sulfate pentahydrate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) and sodium terephthalate ( $\text{Na}_2\text{BDC}$ ) in aqueous medium via conventional hydrothermal method. The material already elucidated was obtained via slow diffusion in an H tube, and on that occasion a mixture of phases was obtained, one of them being the phase ( $\text{Cu}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ ). It was observed that via the hydrothermal method, all samples have the presence of the precursor reagent  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  identified from their characteristic peaks in the diffractograms. It was evaluated in this way, that after 24 hours of synthesis, the method described in this work becomes more advantageous, since a material with a higher degree of purity of the majority phase  $\text{Cu}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ , and less presence of the reagent precursor  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Key words:** Synthesis, time, MOFs, copper terephthalates.

---

### Introdução

As redes metal-orgânicas (*Metal-Organic Framework* – MOFs) são compreendidas como uma ampla classe de materiais cristalinos com elevada porosidade, constituídos por íons

metálicos ou *clusters* metálicos interconectados através de ligantes orgânicos (Barros *et al.* 2018). Tais estruturas, devido as suas características estruturais e topológicas, além das altas áreas de superfícies, apresentam poros ajustáveis, podendo se estender em mais de uma dimensão (Leite *et al.* 2017; Nascimento *et al.* 2017; Barros *et al.* 2018).

Uma sucessão de ligantes têm sido apresentados e empregados na síntese de novas MOFs, dentre eles, os policarboxilatos aromáticos são reservadamente interessantes devido a sua robustez química (Rodrigues *et al.* 2009). O ácido 1,4-H<sub>2</sub>BDC exerce papel de destaque na construção de redes metalorgânicas, uma vez que pode atuar como ponte entre os centros metálicos e amparar abundantes modos de coordenação, dando origem a estruturas uni, bi ou tridimensionais (1D, 2D e 3D) (Lin *et al.* 2007).

A preparação de MOFs é significativamente afetada por variações sutis nas condições de reação como solvente, temperatura, proporção dos reagentes, concentração e tempo de síntese (Barros *et al.* 2018). O tempo de síntese é fator preponderante quando se trata da cristalinidade da rede. Avaliou-se nesse estudo, o tempo de síntese ideal para obtenção de um material com maior grau de pureza da estrutura cristalina Cu<sub>2</sub>(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, a partir de método hidrotérmico convencional. Deakin *et al.* (1999) obtiveram a estrutura cristalina referida por método de difusão lenta em tubo H em vários dias, misturada a outra fase descrita pelos autores como, Cu<sub>2</sub>(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, que apresentou propriedades magnéticas promissoras. Nessa ocasião, foi obtida uma mistura de fases, enquanto nesse trabalho, observou-se que a partir de 24 horas de síntese se torna mais vantajoso o método descrito, pois será obtido um material com um maior grau de pureza da fase majoritária Cu<sub>2</sub>(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e menor presença do reagente precursor CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O não reagido. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR).

### Material e Métodos

Todos os reagentes e solventes que foram utilizados não receberam purificação adicional. Ácido tereftálico (98%) e sulfato de cobre penta hidratado (98.9%) foram obtidos da Sigma-aldrich, e o Álcool Etilico (99.8%) e hidróxido de sódio (97%) foram obtidos da Vetec.

### Síntese da MOF

Utilizou-se as mesmas razões estequiométricas dos reagentes precursores, na síntese proposta por Deakin *et al.* (1999). Foram adicionados a um béquer contendo 10 ml de água destilada, 0,0735 mmol de ácido tereftálico e observou-se a turbidez do sistema devido à baixa solubilidade do ligante em água. O sistema foi mantido sob agitação constante e foram adicionados 0,1470 mmol de NaOH, para obtenção do tereftalato de sódio que é solúvel em meio aquoso. Em seguida, adicionou-se ao mesmo béquer 0,075 mmol de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, e o sistema foi mantido sob agitação durante 20 minutos até a homogeneização do sistema. Em seguida, a solução resultante foi transferida para um reator de teflon com capacidade de 20 ml com “camisa” de aço, e levado para uma estufa a 120°C, em tempos diferentes de reação (6h, 12h, 24h e 48h), com o intuito de verificar qual seria o tempo ideal para formação da MOF sob essas condições, uma vez que já foi realizada esta síntese por difusão lenta num tubo H (Deakin *et al.* 1999), enquanto estamos propondo uma síntese hidrotérmica por aquecimento convencional. Os cristais obtidos foram lavados em triplicata com etanol e centrifugados por 60 segundos a 3600 rpm. Os pós-obtidos foram secos por 24 horas na estufa a 70°C e posteriormente caracterizados.

### Caracterização da MOF

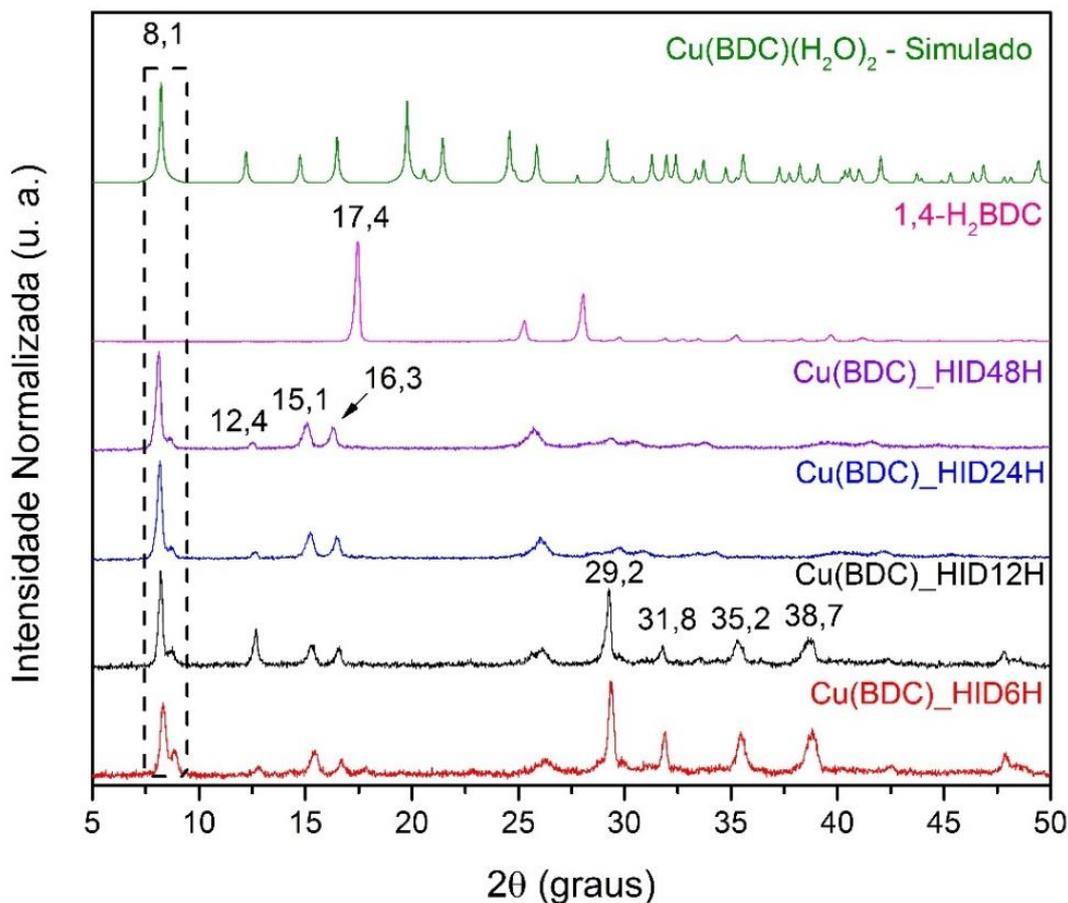
As medidas de difração de raios-X, foram feitas em um difratômetro Bruker D2 Phaser, utilizando radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å) contendo filtro de níquel. A faixa de obtenção do difratograma foi entre 3° e 70°, com passo de 0.02°, sendo 10 passos por segundo. A estrutura 2D proposta Cu(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> para as amostras, foi obtida a partir do programa *Diamond* da *crystal impact* a partir da ficha catalográfica do CCDC 141928 (*The Cambridge Crystallographic Data*

Centre -CCDC) (Allen *et al.* 1979). Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR) foi obtido com o espectrômetro Bruker FTIR – Vertex 70, com platinun ATR, analisando o pó do material em uma faixa entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

## Resultados e Discussão

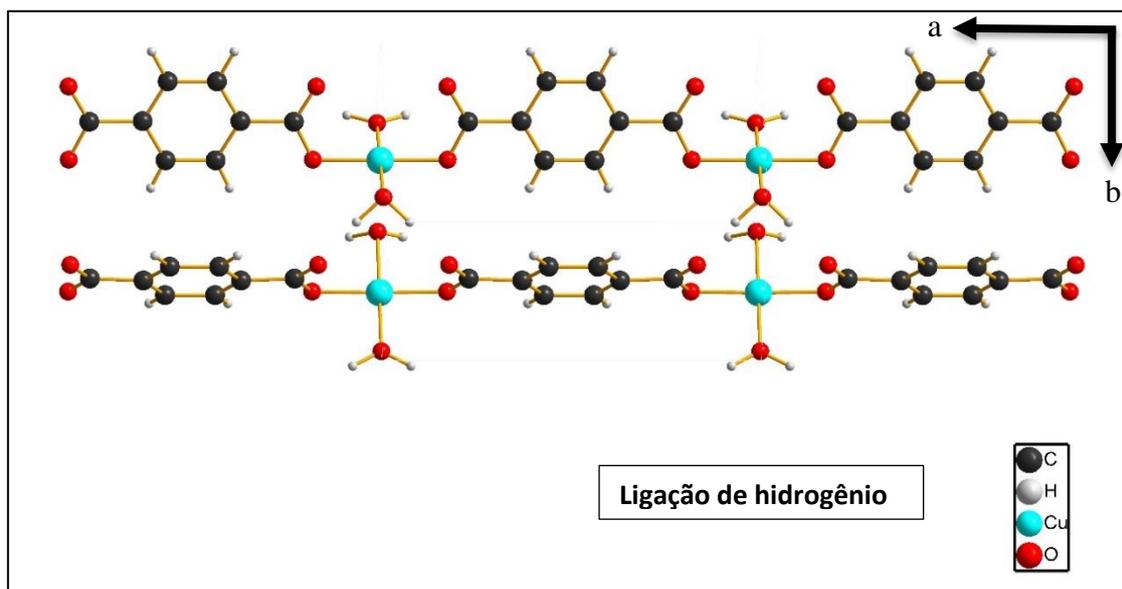
A estrutura cristalina e as fases das amostras obtidas foram caracterizadas via difração de raios-X (DRX). As amostras tiveram seus padrões de difração comparadas com a fase do ligante puro e do padrão simulado referente a ficha CCDC 141928 (*The Cambridge Crystallographic Data Centre - CCDC*) (Allen *et al.* 1979), relatada em trabalho anterior (Deakin *et al.* 1999). O padrão simulado refere-se a estrutura  $\text{Cu}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ , como pode ser visto na **Figura 1**.

Na **Figura 1**, ao comparar os padrões de difração das amostras ao do ligante livre (1,4- $\text{H}_2\text{BDC}$ ), verificou-se um perfil completamente distinto dos difratogramas das amostras quando comparado a fase do ligante puro, o que sugere que a síntese foi satisfatória. A variação do tempo de síntese apresentou influência na formação da estrutura, uma vez que os picos em 29,2°, 31,8°, 35,2° e 38,7° são observados em maior intensidade para as amostras obtidas em tempos menores de síntese (6h e 12h). Realizou-se a comparação a ficha do ICDD (*International Center for Diffraction Data*), ref. N° 9-348, e estes picos são característicos do sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), mostrando que parte desse reagente precursor não reagiu. As amostras sintetizadas em 24 e 48 horas de síntese ( $\text{Cu}(\text{BDC})_{\text{HID24H}}$  e  $\text{Cu}(\text{BDC})_{\text{HID48H}}$ , respectivamente, apresentam difratogramas consistentes com a fase simulada  $\text{Cu}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ , identificado principalmente pelo pico mais intenso em 8,1°, e os picos em 12,4°, 15,1° e 16,3°, apresentando menor intensidade dos picos característicos oriundos do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , o que demonstra que a partir de 24 horas de síntese teríamos a formação de uma estrutura cristalina com maior rendimento de formação do produto majoritário,  $\text{Cu}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ .



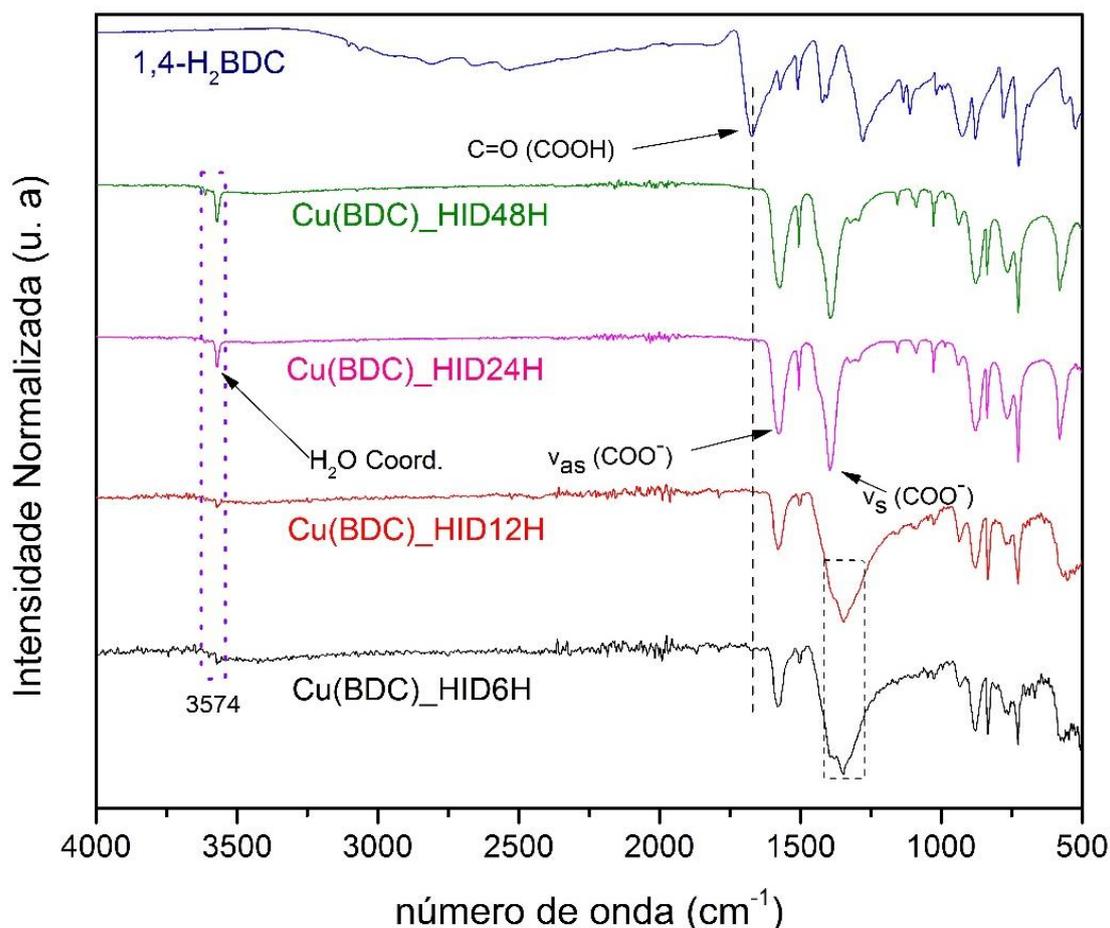
**Figura 1.** Difração de raios-X das amostras sintetizadas em 6h, 12h, 24h e 48h, comparadas a fase do ligante puro (1,4- $\text{H}_2\text{BDC}$ ) e do padrão simulado.

Com base nos padrões de DRX das amostras e utilizando o software Diamond (Pennington 1999), obteve-se a estrutura cristalina da fase majoritária identificada em todas as amostras sintetizadas. A estrutura é uma rede metalorgânica 2D, que apresenta os cobres inseridos em uma geometria quadrado-piramidal distorcido como pode ser visto na **Figura 2**. Os centros metálicos de  $\text{Cu}^{2+}$  possuem quatro ligações, duas com o oxigênio das moléculas de água nas posições apicais, e duas pelo oxigênio do ligante tereftalato (1,4-BDC) ligado em pontes no modo *cis*-bi-monodentado, originando uma sobreposição de camadas (**Figura 2**). Convencionalmente, o modo bi-monodentado do ligante 1,4-BDC, origina pontes *trans*-ligadas (Deakin *et al.* 1999). A conformação *cis*, é possivelmente estabilizada a partir da ligação de hidrogênio entre, o grupo CO livre do ligante e a água coordenada do complexo vizinho ao longo da cadeia (linha tracejada preta) (Deakin *et al.* 1999).



**Figura 2.** Projeção da estrutura 2D parcialmente expandida ao longo dos eixos cristalográficos a e c. código de cores: preto (carbono), branco (hidrogênio), azul (cobre) e vermelho (oxigênio).

As amostras preparadas em diferentes tempos de síntese via método hidrotérmico, foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), visando avaliar os principais modos de coordenação, que estão apresentados na **Figura 3**. Ao comparar os espectros do ligante livre (1,4 –  $\text{H}_2\text{BDC}$ ) com os das amostras preparadas, observa-se a ausência da banda do ligante em  $1671\text{ cm}^{-1}$ , que está atribuída a vibração de estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$  no grupo  $\text{COOH}$ , o que demonstra a coordenação dos centros metálicos pelos grupos carboxilatos, e que não houve excesso de ligante após a reação. Observa-se para as amostras  $\text{Cu}(\text{BDC})\text{-HID6H}$  e  $\text{Cu}(\text{BDC})\text{-HID12H}$  de forma mais clara, uma banda na região de  $1576\text{ cm}^{-1}$  e duas bandas em torno de  $1389$  e  $1346\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionadas respectivamente, aos estiramentos assimétricos ( $\nu_{\text{as}}$ ) e simétricos ( $\nu_{\text{s}}$ ) correspondente aos grupos  $\text{COO}^-$  (Deacon & Phillips 1980). O surgimento de duas bandas de  $\nu_{\text{s}}$ , está presente em todas as amostras, o que confirma a presença de duas fases para as mesmas, corroborando os resultados de DRX. As diferenças entre o ( $\nu_{\text{as}}$ ) e ( $\nu_{\text{s}}$ ) são respectivamente  $203\text{ cm}^{-1}$  e  $236\text{ cm}^{-1}$  o que indica modos de coordenação no modo monodentado para ambas as fases. A diferença entre o ( $\nu_{\text{as}}$ ) e ( $\nu_{\text{s}}$ ) para a MOF  $\text{Cu}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ , indica a coordenação no modo monodentado (Deacon & Phillips 1980), consistente com a estrutura proposta na **Figura 2**. A absorção em  $3574\text{ cm}^{-1}$ , está relacionada com a coordenação de moléculas de água na estrutura das MOFs, o que também está em consonância com a estrutura proposta na **Figura 2**. As absorções que ocorrem na faixa de  $1183\text{-}908\text{ cm}^{-1}$  e de  $796\text{-}654\text{ cm}^{-1}$ , estão relacionadas com as vibrações das ligações  $\text{C-H}$  do anel benzênico do ligante, no plano e fora do plano respectivamente, sendo observadas em todos os espectros mesmo após a coordenação do centro metálico (Deacon & Phillips 1980).



**Figura 3.** Espectros de FTIR-ATR das amostras sintetizadas em 6h, 12h, 24h e 48h, comparados ao espectro do ligante puro (1,4-H<sub>2</sub>BDC).

## Conclusões

A síntese das redes metalorgânicas de cobre utilizando apenas água como solvente via método hidrotérmico, se mostrou eficaz e foi confirmada a partir das análises de DRX e FTIR-ATR. No entanto, as amostras obtidas, apesar de ter uma fase majoritária correspondente a estrutura simulada Cu(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, já elucidada (Deakin *et al.* 1999), apresentaram CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O não reagido. O tempo de síntese mostrou forte influência na obtenção das MOFs, uma vez que os picos de difração característicos do CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O não reagido, foram mais intensos para as duas amostras com menor tempo de síntese 6h e 12h. A estrutura cristalográfica proposta para a MOF, está consistente com as bandas do espectro de infravermelho observadas para as amostras. Com base no que foi supracitado, podemos inferir, que o tempo ideal para obter materiais com maior grau de pureza não deve ser menor que o de 24 horas.

## Referências

- Allen F.H., Bellard S., Brice M.D., Cartwright B.A., Doubleday A., Higgs H., Hummelink T., Hummelink-Peters B.G., Kennard O., Motherwell W.D.S., Rodgers J.R. & Watson D.G. (1979) The Cambridge Crystallographic Data Centre: computer-based search, retrieval, analysis and display of information. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35(10): 2331–2339. <https://doi.org/10.1107/S0567740879009249>
- Barros B.S., de Lima Neto O.J., de Oliveira Frós A.C. & Kulesza J. (2018) Metal-Organic Framework Nanocrystals. *ChemistrySelect*, 3(26): 7459–7471. <https://doi.org/10.1002/slct.201801423>

- Deacon G.B. & Phillips R.J. (1980) Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33(3): 227–250. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80455-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5)
- Deakin L., Arif A.M. & Miller J.S. (1999) Observation of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Coupling in 1-D and 2-D Extended Structures of Copper(II) Terephthalates. *Inorganic Chemistry*, 38(22): 5072–5077. <https://doi.org/10.1021/ic990400r>
- Leite A.K.P., Barros B.S., Kulesza J., Nascimento J.F.S.D., Melo D.M.D.A. & Oliveira A.A.S.D. (2017) Modulator Effect of Acetic Acid on the Morphology of Luminescent Mixed Lanthanide-Organic Frameworks. *Materials Research*, 20(supl. 2): 681–687. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-1015>
- Lin Z., Wragg D.S., Warren J.E. & Morris R.E. (2007) Anion Control in the Ionothermal Synthesis of Coordination Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 129(34): 10334–10335. <https://doi.org/10.1021/ja0737671>
- Nascimento J.F.S., Barros B.S., Kulesza J., de Oliveira J.B.L., Leite A.K.P. & de Oliveira R.S. (2017) Influence of synthesis time on the microstructure and photophysical properties of Gd-MOFs doped with Eu<sup>3+</sup>. *Materials Chemistry and Physics*, 190: 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.024>
- Pennington W.T. (1999) DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System. *Journal of Applied Crystallography*, 32(5): 1028–1029. <https://doi.org/10.1107/S0021889899011486>
- Rodrigues M.O., Paz F.A.A., Freire R.O., de Sá G.F., Galembeck A., Montenegro M.C., Araújo A.N. & Alves Jr.S. (2009) Modeling, structural, and spectroscopic studies of lanthanide-organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(36): 12181–12188. <https://doi.org/10.1021/jp9022629>