

## RIO-2: Síntese de COF baseado em Carbazol e Triformilfloroglucinol

Leonardo S. de A. Carneiro<sup>1</sup> (PG), Camilla D. Buarque<sup>1</sup> (PQ), Pierre M. Esteves<sup>2\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Departamento de Química - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

<sup>2</sup> Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Palavras Chave: COF, carbazol, propriedades eletroluminescentes.

### Introdução

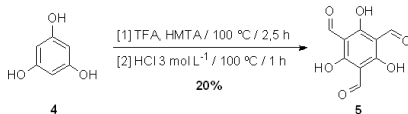
Os *covalent organic frameworks*, COF's, são peneiras moleculares nanoestruturadas formadas por precursores orgânicos ligados por ligações covalentes fortes. Esses materiais podem ser bidimensionais, o que é interessante devido ao empilhamento deles com formação de colunas unidimensionais<sup>1</sup>. Além disso, a alta área específica, baixa densidade, porosidade regular e estabilidade térmica permitem que esses materiais possam ser aplicados em armazenamento de gases, catálise, liberação controlada de fármacos e dispositivos fotovoltaicos.

Dinca et al. (2013) sintetizaram COF's bidimensionais utilizando compostos derivados do tiofeno<sup>1</sup>. Foi descrito na literatura a aplicação dessa molécula na síntese de polímeros condutores<sup>2,3</sup>, e esses COF's apresentaram resultados satisfatórios para aplicações em dispositivos eletrônicos. Outra molécula que pode ser usada para esse fim é o carbazol (1), que apresenta sistema conjugado  $\pi$  e heteroátomo com orbital p que favorece a sobreposição orbitalar<sup>4,5</sup>.

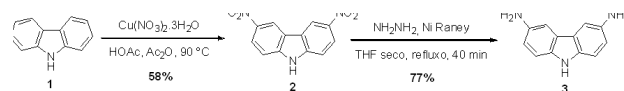
O objetivo desse trabalho foi sintetizar uma peneira molecular nanoestruturada, o COF-RIO2, utilizando o 3,6-diaminocarbazol e o triformilfloroglucinol e caracterizar o material obtido por FTIR, XRD e <sup>13</sup>C-CPMAS NMR.

### Resultados e Discussão

O primeiro precursor do COF-RIO2, o 3,6-diaminocarbazol (3, esquema 1), foi sintetizado a partir da nitração de 1, utilizando as condições de Menke<sup>6</sup>, seguida da redução do 3,6-dinitrocarbazol (2) com hidrazina e Ni Raney. O segundo precursor, o triformilfloroglucinol (5, esquema 2), foi obtido a partir da formilação do floroglucinol (4)<sup>7</sup>. A caracterização por ponto de fusão, IV e <sup>1</sup>H-RMN confirmou a formação dos produtos desejados.



A síntese do COF-RIO2 (esquema 3) foi realizada em reator do tipo "granada" adicionando-se os dois materiais de partida, uma mistura de 1,4-dioxano e mesitileno (1:1) e ácido acético 3 mol L<sup>-1</sup>. O reator foi condicionado em banho de óleo à 120



°C por 3 dias sob agitação constante, sendo obtido após esse tempo um sólido marrom, que foi lavado com 1,4-dioxano seco e THF seco.

O espectro de IV (figura 1a) indicou a ausência do sinal de aldeído de 5 mas não conclusivo acerca da estrutura química do produto obtido, uma vez que segundo MacLachlan (2003)<sup>7</sup> haveria um equilíbrio entre as formas aromática (6) e a forma cetônica. O <sup>13</sup>C-RMN de estado sólido mostrou que esse equilíbrio estava deslocado para a formação da forma cetônica. O difratograma (figura 1b) de raios-X mostrou que o material obtido apresentava-se cristalino.

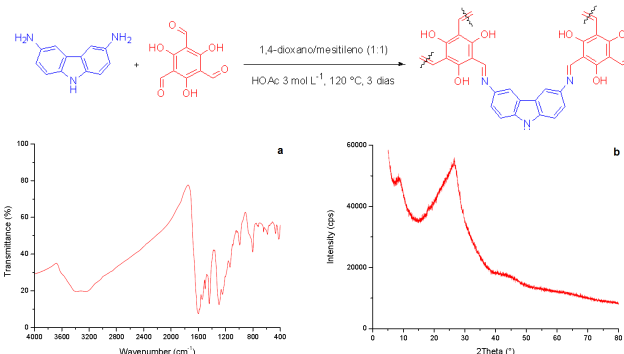


Figura 1 – Espectro de IV (a) e difratograma de raios-X (b) do RIO2.

### Conclusões

Foi possível sintetizar um material cristalino microporoso. A próxima etapa do trabalho será aplicar esse material para fabricação de dispositivos eletroluminescentes.

### Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, INOMAT, CAPES

<sup>1</sup> Bertrand, G. H. V.; Michaelis, V. K.; Ong, T. C.; Griffin, R. G.; Dinca, M. *PNAS*. **2013**, 110, 4923.

<sup>2</sup> So, J. H.; Mayevsky, D.; Winther-Jensen, O.; Winther-Jensen, B. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 361.

<sup>3</sup> Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.

<sup>4</sup> Grazulevicius, J. V.; Strohmriegl, P.; Pielichowski, J.; Pielichowski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1297.

<sup>5</sup> Li, J.; Grimsdale, A. C. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2399.

<sup>6</sup> Chen, J. P.; Natansohn, A. *Macromolecules*. **1999**, 32, 3171.

<sup>7</sup> Chong, J. H.; Sauer, M.; Patrick, B. O.; MacLachlan, M. J. *Org. Lett.* **2003**, 5, 3823.