

Síntese e caracterização de MOFs funcionalizadas por SALI

Maria Eduarda Gobara de Moura (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Jaqueline de Carvalho Rinaldi (coorientadora), Andrelson Wellington Rinaldi, (Orientador), e-mail:awrinaldi@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra/
Departamento de Química.

Área de avaliação: Química / Subárea: Química Inorgânica.

Palavras-chave: Materiais porosos; criação de defeitos; estruturas moduladas.

Resumo:

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de estruturas metal orgânicas (MFOs) da classe das UIO-66, foram submetidas à modulação do tamanho de poros, aplicando-se a técnica de SALI. Os materiais foram caracterizados com técnicas de FTIR, Fisissorção de N₂, DRX, RMN e DLS. Os resultados indicaram a efetiva modificação das MOFs, e não houveram alterações das características dos materiais.

Introdução

As estruturas metais orgânicas, tradução do termo inglês *metal organic frameworks* (MOFs), são uma classe de materiais híbridos cristalinos com elevada porosidade, área específica que podem alcançar 6000 m²g⁻¹ e uma forte interação metal-ligante. As MOFs são formadas por uma extensa rede cristalina tridimensional de íons inorgânicos ou *clusters* metálicos ligados aos *linkers* (ligantes orgânicos). Os íons inorgânicos ou os *cluster* metálicos são denominados de unidade de construção secundária inorgânica (SBU) e estes são os nós que se ligam aos ligantes, ou seja, as moléculas orgânicas. A Figura 1 representa a estrutura em construção de uma MOF e as unidades de construção secundária (SBU) estão ligadas as moléculas orgânicas^[1].



Figura 1 – Representação da estrutura de uma MOF em que os cluster metálicos (nós) são as esferas azuis e os ligantes orgânicos em barras cinzas. Fonte: Adaptado de Yuan et al.,^[2]

A MOF UIO-66 é composta por *cluster* de zircônio (Zr) como a unidade de construção secundária inorgânica (SBU) ligados aos ligante orgânico BDC (ácido benzeno 1- 4 dicarboxílico). O Zr pertence ao grupo IV da tabela periódica, portanto metais como titânio e háfnio podem ser utilizados para obter MOFs UIO-66 isoestruturais. Além desses metais, recentemente, cério, urânio e tório foram capazes de formar a estrutura do tipo UIO-66 por meio de uma abordagem solvotérmica. A UIO-66 possui um *cluster* do tipo Zr₆O₄(OH)₄ em que as faces Zr₆ octaédrico são cobertas alternadamente pelos grupos μ³-O e μ³-OH e todas as bordas do *cluster* são

interligadas pelos carboxilatos dos ligantes BDC. O número de coordenação da estrutura é 12, e está entre os mais altos de todas as MOFs relatadas. A estabilidade da UIO-66 é diretamente relacionada ao elevado número de coordenação da rede da MOF. O cristal da MOF é uma estrutura cúbica de face centrada com simetria $fm-3m$ e parâmetro de rede 20,7 Å. Possui duas celas separadas, uma tetraédrica de 7,5 Å e uma cela octaédrica de 12 Å. As cavidades das estruturas são acessadas devido a uma janela triangular de aproximadamente 6 Å. Devido aos parâmetros bem definidos da UIO-66 pode-se simular o volume teóricos de poros da UIO-66 e possui valor de $0,77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, área específica teórica de $1160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Devida à forte interação entre Zr e BDC, as UIO-66 sintetizadas são microcristalinas, em que é difícil conseguir a formação de um grande cristal único ou filmes policristalinos compactos. Para solucionar essa questão, novas estratégias estão sendo desenvolvidas para controlar o crescimento das partículas da UIO-66.^[3] A presença de defeitos nas estruturas das UIO-66 fornece uma maior funcionalidade à MOF, ou seja, os defeitos criados possibilitam as modificações pós-síntese das MOFs^[4]. Um método utilizado para a modificação pós-síntese da MOF é a incorporação de ligantes assistida por solvente do inglês *solvent-assisted ligand incorporation* (SALI). A reação de SALI é utilizada para incorporar novas funcionalidades em que grupos carboxílicos, fosfonatos e ou outros são incorporados nas estruturas das ZrMOFs de uma forma reversível como representado pela Figura 2.

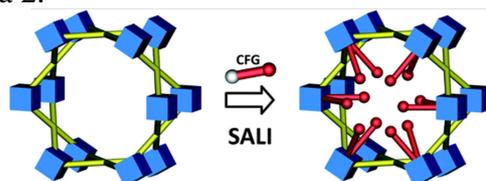


Figura 2 - Representação da reação de SALI, (CFG = grupos funcionais orgânicos à base de ácido carboxílicos).

Diante desta necessidade, apresenta-se o processo de síntese de estruturas metal orgânica (MOFs) UIO-66 com diferentes tamanhos através da reação de modulação, assim como, uma alternativa de modular as MOFs através da reação de SALI.

Materiais e métodos

Cloreto de Zircônio (ZrCl_4) (99%), ácido tereftálico (99%), trietilamina (99%), ácido acrílico (99%), foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Etanol, acetona, metanol, N,N dimetilformamida (DMF), ácido acético, cloreto de sódio, cloreto de potássio, fosfato dissódico, fosfato monopotássico, ácido cítrico foram adquiridos pela Synth.

Síntese das MOFs

A síntese das UIO-66 com três tamanhos diferentes foi realizada por um método ácido/base conforme relatado na literatura por Zhao *et al.*,^[5]. Nas três sínteses utilizou-se a mesma quantidade de ácido tereftálico, cloreto de zircônio e ácido acético variando somente a quantidade de trietilamina (TEA). Em um frasco de 250 mL, solubilizou-se 0,6 mmol de ácido tereftálico e TEA correspondente para cada MOF. Após 10 min da solubilização adicionou-se ao sistema 20,60 mL de ácido (Solução A). Em outro frasco, solubilizou-se 0,6 mmol de cloreto de zircônio em 10 mL de DMF (Solução B). Após a solubilização, as soluções A e B foram reunidas

e acondicionadas em um frasco, e mantido em estufa a 120°C por 6 h. Após esse período, o material foi centrifugado (4100 rpm x 10 min), seguido de lavagens (4x) com DMF. Para o processo de troca de solvente no interior das MOFs formadas, essas foram lavadas com MeOH durante três dias com a troca do solvente a cada 8 h, seguido então para a secagem a 115°C sob vácuo durante 30 h. As MOFs sintetizadas foram denominadas UIO-66-2500, UIO-66-1500 e UIO-66-600 em referência ao tamanho dos cristais desejados.

Incorporação de ligantes assistida por solvente (SALI) nas MOFs

Para o processo de SALI, 0,1 g das MOFs, previamente ativadas durante 30 h e 115°C sob vácuo foram adicionados em recipiente contendo 12 mL de DMF e 0,55 mmol de ácido acrílico (AA). Este frasco foi acondicionado em estufa a 62°C por 26 h com agitação ocasional. Após o processo de SALI, as amostras foram coletadas por centrifugação a 4100 rpm por 15 min, lavadas com DMF e seca sob vácuo a 50°C durante 36 h. Os materiais foram nomeados em UIO-66AA-2500, UIO-66AA-1500 e UIO-66AA-600.

Caracterizações

Espectroscopia na região do infravermelho, Fisissorção de N₂, difração de Raio-X, ressonância magnética nuclear e DLS, foram utilizados.

Resultados e Discussão

O espectro de FTIR para as amostras UIO-66 com diferentes tamanhos apresentou uma banda de alta intensidade em 3410 cm⁻¹ associada aos grupos hidroxilas presentes nas MOFs. Bandas na região de 1400cm⁻¹ e 1566 cm⁻¹ que foram atribuídas as vibrações de alongamento simétrico e assimétricos, respectivamente, do grupo C-O característico do ligante, ou seja, do ácido tereftálico. Foi observada uma banda de baixa intensidade em 1510 cm⁻¹ associada ao alongamento das vibrações de anel aromático do ácido tereftálico. Foram observadas ainda na região entre 1200 a 600 cm⁻¹ cinco bandas. As bandas em 1157 cm⁻¹ e 1016 cm⁻¹ foram atribuídas as vibrações C-O e C-O-C, respectivamente. Em 830 cm⁻¹ e 660 cm⁻¹ as bandas foram associadas as vibrações -OH e C-H, respectivamente do ácido tereftálico. A banda em 740 cm⁻¹ foi associada a ligação Zr-O^[6]. As amostras após a incorporação do ácido acrílico, pós reação de SALI apresentaram as mesmas bandas com pequenos deslocamentos. No entanto, duas novas bandas foram observadas na região de 2870 cm⁻¹ e 1659 cm⁻¹, as quais foram associadas, respectivamente as vibrações de C-H e C=C do ácido acrílico^[7].

Através das isotermas de adsorção de dessorção de N₂ foi possível verificar que todas as amostras, independentemente do tamanho da partícula e da modificação apresentaram isotermas características do tipo I(b) de acordo com a classificação da IUPAC, evidenciando a microporosidade das UIO-66.

As medidas de difração de DRX foram realizadas para confirmar a estrutura das MOFs antes e após a reação de SALI. As UIO-66 após reação de SALI com ácido acrílico exibiram um padrão isoestrutural, e similar com as UIO-66 sem a reação de SALI e que corroborou com o difratograma padrão simulado da UIO-66. Essas similaridades entre os difratogramas indicam que após a reação de SALI as UIO-66AA mantiveram as estruturas e a cristalinidade original. As UIO-66 após reação de

SALI com ácido acrílico exibiram um padrão isoestrutural, e similar com as UIO-66 sem a reação de SALI e que corroborou com o difratograma padrão simulado da UIO-66. A similaridades entre os difratogramas sugerem que após a reação de SALI MOFs mantem estruturas e cristalinidade. A Figura 3, apresenta o esquema geral de reação de SALI.

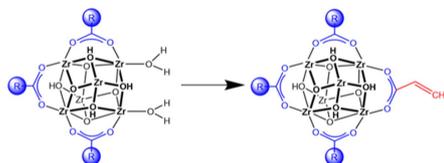


Figura 3 - Reação geral de SALI utilizando ácido acrílico.

Conclusões

A formação das MOFs UIO-66 com diferentes tamanhos foi evidenciada através dos resultados de DRX e das análises de BET. Após a reação de SALI com ácido acrílico as MOFs apresentaram a mesma estrutura octaédrica de face centrada e a inserção de ácido acrílico foi comprovada pela presença característica de carbono vinílico nos espectros de FTIR e confirmadas pela análise de RMN de ^1H . Os tamanhos de partículas das MOFs UIO-66AA foram comprovados a partir das análises de DLS.

Agradecimentos

Fundação Araucária, Universidade Estadual de Maringá, CAPES, CNPQ, Rinaldi Research Group e DQI.

Referências

- 1 - H.-C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, Introduction to Metal–Organic Frameworks, **Chemical Reviews**. 112 ,2012, 673.
- 2 - S. Yuan, J.-S. Qin, J. Li, L. Huang, L. Feng, Y. Fang, C. Lollar, J. Pang, L. Zhang, D. Sun, A. Alsalme, T. Cagin, H.-C. Zhou, Retrosynthesis of multi-component metal–organic frameworks, **Nature Communications**. 9, 2018, 808.
- 3 - B. Shan, J.B. James, M.R. Armstrong, E.C. Close, P.A. Letham, K. Nikkhah, Y.S. Lin, B. Mu, Influences of Deprotonation and Modulation on Nucleation and Growth of UiO-66: Intergrowth and Orientation, **The Journal of Physical Chemistry C**. 122 ,2018, 2200–2206.
- 4 - J. Winarta, B. Shan, S.M. McIntyre, L. Ye, C. Wang, J. Liu, B. Mu, A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework, **Crystal Growth & Design**. ,2019, acs.cgd.9b00955.
- 5 - Y. Zhao, Q. Zhang, Y. Li, R. Zhang, G. Lu, Large-Scale Synthesis of Monodisperse UiO-66 Crystals with Tunable Sizes and Missing Linker Defects via Acid/Base Co-Modulation, **ACS Applied Materials & Interfaces**. 9 ,2017, 15079–15085.
- 6 - S.-Y. Fang, P. Zhang, J.-L. Gong, L. Tang, G.-M. Zeng, B. Song, W.-C. Cao, J. Li, J. Ye, Construction of highly water-stable metal-organic framework UiO-66 thin-film composite membrane for dyes and antibiotics separation, **Chemical Engineering Journal**. ,2019, 123400.

7 - L.J. Ward, W.C.E. Schofield, J.P.S. Badyal, A.J. Goodwin, P.J. Merlin, Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Structurally Well-Defined Polyacrylic Acid Films, **Chemistry of Materials**. 15 ,2003, 1466–1469.