Síntese de UiO-66 com *linkers* mistos e sua funcionalização para conversão de CO2 em carbonatos cíclicos

Vicente P. Matos\*1, Andressa V. Hilário1, Tatiana Zanette1, Katia Bernardo-Gusmão1, Christian W. Lopes1

1Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil.

*\*vicentempereira@gmail.com*

Resumo/Abstract

RESUMO - A queima excessiva de combustíveis fósseis gerou um acúmulo antropogênico de dióxido de carbono na atmosfera, levando ao aumento da temperatura da superfície terrestre e agravamento do efeito estufa. A conversão do CO2 em produtos químicos orgânicos e combustíveis é uma estratégia para reduzir as emissões de carbono. Catalisadores homogêneos e heterogêneos, como líquidos iônicos (LIs) e estruturas metal-orgânicas (MOFs), têm sido utilizados na conversão de CO2 em carbonatos cíclicos. No entanto, o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes ainda é um desafio. Neste trabalho, MOFs UiO-66 contendo diferentes teores de ácido dipicolínico como *linker* adicional foram funcionalizados com bromobutano para gerar sítios ativos similares aos encontrados em líquidos iônicos visando a aplicação na cicloadição de CO2 a óxido de propileno.

*Palavras-chave: redes metalorgânicas, cicloadição de CO2, carbonatos cíclicos*

ABSTRACT - The excessive burning of fossil fuels has generated an anthropogenic accumulation of carbon dioxide in the atmosphere, leading to an increase in the Earth's surface temperature and aggravation of the greenhouse effect. The conversion of CO2 into organic chemicals and fuels is a strategy to reduce carbon emissions. Homogeneous and heterogeneous catalysts, such as ionic liquids (ILs) and metal-organic frameworks (MOFs), have been used in the conversion of CO2 into cyclic carbonates. However, the development of more efficient catalysts is still a challenge. In this work, UiO-66 MOFs containing different amounts of dipicolinic acid as an additional linker were functionalized with bromobutane to generate active sites similar to those found in ionic liquids, aiming at their application in the cycloaddition of CO2 to propylene oxide.

*Keywords: metal-organic frameworks, CO2 cycloaddition, cyclic carbonates*

## Introdução

É interessante observar que a queima excessiva dos combustíveis fósseis ao longo dos últimos séculos possibilitou um grande desenvolvimento industrial e cotidiano. Entretanto, essa queima exacerbada tem gerado um acúmulo antropogênico de dióxido de carbono na atmosfera, o que tem provocado o aumento da temperatura da superfície terrestre e o agravamento do efeito estufa. Como o CO2 é uma fonte econômica, abundante e renovável, sua conversão em produtos químicos orgânicos e combustíveis é uma estratégia importante para reduzir as emissões de carbono. A reação do CO2 com epóxidos para produzir carbonatos cíclicos tem atraído muita atenção recentemente, pois os produtos são utilizados em diversas áreas, como estamparia, tingimento de tecidos, eletroquímica, síntese de polímeros e de intermediários farmacêuticos (1-2).

Contudo, devido à grande estabilidade da dupla ligação C=O no dióxido de carbono, a conversão de CO2 em condições amenas é um desafio de pesquisa (2). Catalisadores homogêneos e heterogêneos, como líquidos iônicos (LIs), estruturas metal-orgânicas (MOFs) e estruturas orgânicas covalentes (COFs), são amplamente utilizados na reação de cicloadição de CO2. Porém, a maioria desses catalisadores ainda apresenta problemas como condições severas de reação e necessidade de cocatalisadores, devido ao fraco efeito sinérgico dos sítios ativos que funcionam como ácido-base de Lewis (2).

Os MOFs, uma classe emergente de materiais cristalinos porosos compostos por ligantes orgânicos e íons/clusters metálicos, têm sido usados como catalisadores na conversão de CO2 em carbonatos cíclicos devido à ampla gama de estruturas existentes, tamanho de poro controlável, alta área de superfície específica e sítios ácidos de diferente natureza (3-4). Enquanto isso, os LIs são catalisadores tradicionais da cicloadição do CO2 em epóxidos devido as suas propriedades nucleofílicas, solubilização do CO2 e estabilização de intermediários da reação (5). Portanto, o preparo de um catalisador que combine as propriedades dos líquidos iônicos e aproveite as vantagens dos MOFs, como alta área superficial e acidez de Lewis, é uma estratégia interessante para atingir catalisadores mais eficientes. Tal sistema poderia compensar a grande viscosidade, lenta transferência de massa e alta dosagem dos LIs no sistema reacional (2).

Neste trabalho, MOFs UiO-66 foram sintetizados empregando diferentes quantidades do ácido 2,6-piridinodicarboxílico (ácido dipicolínico – DPA) como *linker* adicional ao ácido tereftálico de maneira a modular as propriedades texturais e grupos funcionais na superfície dos MOFs. Posteriormente, os MOFs DPA-UiO-66 foram funcionalizados com bromobutano para gerar sítios ativos similares aos encontrados em líquidos iônicos (RXN+Br- - **Figura 1**). Os catalisadores foram testados na cicloadição de CO2 a óxido de propileno.

**Figura 1**. Esquema de preparação dos catalisadores baseados em DPA-UiO-66.

 Experimental

*Síntese do MOF UiO-66.*

Para a síntese do UiO-66 foi seguida a metodologia de Santiago-Portillo e colaboradores (6), com adaptações. Resumidamente, 0,1675 g de ácido tereftálico, 0,244 g de cloreto de zircônio e 3 mL de dimetilformamida foram dissolvidos e a solução foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente com Teflon e mantida em estufa a 120 °C por 24 h. Após isso, o produto foi filtrado a vácuo, lavado com DMF e seco em estufa a 60 °C *overnight*. O MOF sintetizado foi nomeado UiO-66.

*Síntese dos MOFs DPA-UiO-66.*

Três MOFs com 15%, 20% e 30% de ácido dipicolínico em relação ao total dos ácidos adicionados (ácido dipicolínico e ácido tereftálico) foram sintetizados pela rota solvotérmica. Por exemplo, para a síntese do dpa20, 0,167 g de DPA, 0,6646 g de ácido tereftálico e 1,165 g de cloreto de zircônio foram dissolvidos em 15 mL de dimetilformamida (DMF) e agitados com um bastão de vidro a temperatura ambiente. A solução foi então transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente com Teflon e mantida em estufa a 120 °C por 24 h. Após isso, o produto foi filtrado a vácuo, lavado com DMF e seco em estufa a 60 °C *overnight*. Os MOFs sintetizados com 15, 20 e 30% de DPA foram nomeados dpa15, dpa20 e dpa30, respectivamente.

## *Síntese dos MOFs DPA-UiO-66 funcionalizados com bromobutano:*

Para funcionalização dos MOFs, o bromobutano foi inserido em proporções equimolares em relação à quantidade de N encontrada nos MOFs por análise elementar (CHN). A funcionalização ocorreu pela mistura dos MOFs DPA-UiO-66 e o bromobutano em acetonitrila sob refluxo a 80 °C por 27h. Após a reação, os MOFs foram filtrados a vácuo, lavados com acetonitrila e secos sob vácuo. Os MOFs funcionalizados com bromobutano foram nomeados dpa**X**func, onde **X** representa a porcentagem de DPA colocada na síntese.

## *Reação de cicloadição de CO2:*

As reações foram conduzidas utilizando um reator de aço inoxidável (Parr Instruments, modelo 4842) com capacidade de 100 mL. Em uma reação típica, utilizou-se 1% mol (com base no epóxido) de catalisador e uma quantidade de 1-2 mL de óxido de propileno. O reator foi então pressurizado com CO2 (Linde, pureza > 98%) a 20 bar, e a reação foi realizada sob agitação mecânica a 100 °C durante 24 h. Após a reação, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente, despressurizado e os produtos foram separados do catalisador por meio de filtração simples. O catalisador foi lavado com acetona e a solução resultante foi separada do produto por evaporação à pressão reduzida.

*Caracterizações*

Os sólidos foram caracterizados em um difratômetro de raios X Ultima IV (Rigaku) utilizando radiação Cu Kα (λ = 1,54056 Å) com passo de 0.05°. As análises de fisissorção de N2 foram realizadas em equipamento Micrometrics TriStar II 3020. Os sólidos foram pré-tratados a 120 °C overnight previamente à análise. As isotermas obtidas foram tratadas pelo método BET para obter a área específica, *t-plot* para obtenção do volume de microporos e o volume total de poros foi obtido pelo método de Gurvich. A análise química foi realizada por análise elementar (CHN) em um equipamento Perkin Elmer 2400. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu CG-2010 equipado com um detector FID e uma coluna capilar DB-5 (5% fenil, 95% dimetil polisiloxano), utilizando acetofenona como padrão interno.

## Resultados e Discussão

A **Figura 2** mostra os resultados de difração de raios X de todos os MOFs sintetizados neste trabalho.



**Figura 2.** Difratogramas de raios X dos MOFs sintetizados.

Pode-se observar que o UiO-66 de referência foi sintetizado com sucesso uma vez que seu difratograma coincide com o teórico. Com o aumento da quantidade de DPA na síntese, os MOFs perdem cristalinidade, o que pode ser observado pelo alargamento das duas primeiras reflexões entre 5-10° (2θ) e pelo surgimento de um halo característico de materiais amorfos entre 20 e 35°, principalmente na amostra de UiO-66 dpa30. É possível constatar que a funcionalização com bromobutano não resultou em mudanças significativas nos padrões de difração dos MOFs.

A **Figura 3** demonstra as isotermas de adsorção/dessorção de N2 do MOF de referência (UiO-66) e dos MOFs sintetizados com DPA. É possível observar que todos os materiais apresentam isotermas do tipo I, características de materiais microporosos (7). É notável a diminuição da quantidade de N2 adsorvida quando mais DPA é adicionado na síntese dos materiais, o que está de acordo com a diminuição da cristalinidade observada por difração de raios X. A área específica (SBET), volume de microporo (Vµ) e o volume total de poros (VTP) dos MOFs estão representados na **Tabela 1**.



**Figura 3.** Isotermas de adsorção/dessorção de N2 dos MOFs sintetizados.

Como esperado pelos resultados de quantidade de N2 adsorvida, a área específica dos MOFs decai de 914 m2/g no UiO-66 de referência para 312 m2/g no MOF com maior quantidade de DPA utilizada na síntese. Os volumes de microporo e total de poros seguem a mesma tendência de diminuição observada para as áreas específicas dos MOFs sintetizados com DPA em relação ao UiO-66 de referência. As isotermas de adsorção/dessorção de N2 dos materiais funcionalizados estão em andamento no momento da escrita deste trabalho.

**Tabela 1.** Porcentagem de nitrogênio e propriedades texturais das amostras.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **% N** | ***SBET (m2/g)*** | ***Vµ (cm3/g)*** | ***VTP (cm3/g)*** |
| UiO-66 | 2,6 | 914 | 0,28 | 0,38 |
| dpa15 | 2,7 | 768 | 0,24 | 0,33 |
| dpa15func | 3,1 | n.d. | n.d. | n.d. |
| dpa20 | 2,3 | 690 | 0,23 | 0,30 |
| dpa20func | 2,2 | n.d. | n.d. | n.d. |
| dpa30 | 2,5 | 312 | 0,09 | 0,15 |

 n.d. = não determinado

A **Tabela 1** também apresenta os resultados de análise elementar de nitrogênio dos MOFs. O MOF de referência UiO-66 contém somente o nitrogênio oriundo da molécula de DMF presente nos poros do material, remanescente do processo de síntese. É possível observar que a quantidade de nitrogênio não segue a tendência esperada com o aumento da quantidade de DPA. Como os MOFs são inicialmente sintetizados na presença de dimetilformamida e sua funcionalização ocorre na presença de acetonitrila, pode-se especular que moléculas destes solventes estejam influenciando nos resultados de % de nitrogênio.

Os catalisadores UiO-66, dpa15, dpa20 e dpa20f foram aplicados na cicloadição de CO2 a óxido de propileno e os resultados estão representados na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Resultados catalíticos (seletividade-S e rendimento-R a carbonato de propileno) dos MOFs na cicloadição de CO2 em óxido de propileno.a

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Entrada** | **Catalisador** | ***SCP (%)*** | ***RCP (%)*** |
| 1 | UiO-66 | 5,0 | 0,66 |
| 2 | dpa15 | 38,5 | 22,5 |
| 3 | dpa20 | 17,4 | 4,5 |
| 4 | dpa20func | 10,9 | 2,0 |

 aCondições reacionais: P = 20 bar, T = 100 °C, t = 24h.

Inicialmente, o MOF de referência (UiO-66) foi testado na cicloadição do CO2 e obteve somente 0,66% de rendimento a carbonato de propileno com 5,0% de seletividade. Esses resultados demonstram que a modificação deste sistema se faz necessária para alcançar maior rendimento e seletividade ao produto de interesse. Diferente do esperado, o processo de funcionalização do DPA-UiO-66 com bromobutano no dpa20func não ocasionou numa melhora da atividade catalítica em relação dpa20. O MOF não funcionalizado obteve um rendimento de 4,5% a carbonato de propileno enquanto que o MOF funcionalizado obteve 2,0%, com 10,9 e 17,4% de seletividade a carbonato de propileno, respectivamente. O melhor resultado foi obtido com o catalisador dpa15, que atingiu 22,5% de rendimento a carbonato de propileno e 38,5% de seletividade. Em relação a seletividade, análises de ressonância magnética nuclear de 1H (**Figura 4**) apontaram a presença de uma mistura de subprodutos formados paralelamente ao carbonato de propileno em todas as reações. Análises de espectrometria de massas estão sendo realizadas para verificar a natureza dos produtos formados. Os subprodutos da cicloadição de CO2 em óxido de propileno mais comumente encontrados na literatura são os dióis, os quais são formados quando o catalisador possui traços de água. Entretanto, as sínteses e etapas de funcionalização dos MOFs deste trabalho não contemplam moléculas de água e os materiais são pré-tratados termicamente antes das reações. Levando o exposto acima em consideração, mais análises de caracterização dos catalisadores estão sendo realizadas para explicar os resultados catalíticos atuais dos catalisadores preparados. Além do mais, o restante dos catalisadores está em fase de aplicação na reação de cicloadição de CO2 a óxido de propileno.



**Figura 4.** Espectros de RMN de 1H dos produtos de reação.

## Conclusões

Bromobutano foi incorporado com sucesso ao MOF UiO-66 através de uma reação in-situ one pot, criando um catalisador heterogêneo que contém sítios ativos semelhantes aos encontrados em líquidos iônicos (RXN+Br-). Testes preliminares de desempenho catalítico do catalisador na cicloadição de CO2 com óxido de propileno, para sintetizar carbonato de propileno, indicam o potencial do material. As caracterizações demonstraram que a incorporação de bromobutano não danificou a estrutura cristalina do UiO-66 nem bloqueou seus poros, mas modulou as propriedades texturais e grupos funcionais na superfície dos MOFs. Devido à sinergia entre os sítios Zr4+, N+ e o Br-, o catalisador preparado com múltiplos sítios ácido-base de Lewis apresenta potencial para ser empregado na cicloadição de CO2, necessitando, a partir de agora, serem otimizadas as condições reacionais. Esses resultados sugerem que a estratégia de montagem in-situ proposta neste trabalho tem vantagens de simplicidade, flexibilidade e controlabilidade na construção de um MOF funcionalizado com bromobutano como um potencial catalisador de cicloadição de CO2.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, PRH 50.1 (PPGQ/UFRGS) e à Agência Nacional do Petróleo (ANP) pelas bolsas de iniciação científica, mestrado e pesquisador visitante.

## Referências

1. P. Pescarmona, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2021**, 29, 10045-10047.
2. D. Li et al., *J. Fuel Chem. Technol*. **2022**, 50(7), 824-831.
3. H. Ji et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12(22), 24868-24876.
4. J. Liang et al. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 378, 32–65.
5. F.D. Bobbink e P.J. Dyson, *J. Catal.* **2016**, 343, 52–61.
6. A. Santiago-Portillo et al. *J. Catal.* **2018**, 365, 450–463.
7. M. Thommes et al. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.