

Síntese, caracterização e aplicação catalítica das MOFs NH₂-UiO-66 e MOFOUR-1-Ni na cicloadição de CO₂ e síntese de propilenoglicol.

Luiz Filipe Ferreira de Jesus, Cássio Rabello Mittempergher Pupin, Regina Célia Galvão Frem, Leandro Martins, UNESP Araraquara, Instituto de química, Engenharia Química, cassiopupin95@gmail.com, FAPESP

Metal Organic Frameworks (MOF), Catálise, Organometálicos.

Introdução

Novas alternativas para a produção de glicóis (grande aplicação industrial) têm sido estudadas, já que o método clássico industrial da reação de etoxilação entre um epóxido e um grupo ROH possui alto consumo energético e de água.

Desse modo, encontra-se o intuito da pesquisa no uso de *Metal Organic Frameworks (MOFs)*: compostos de coordenação, porosos e seletivos, utilizados em catálise heterogênea. Estudos recentes indicam que as MOFs NH₂-UiO-66 e MOFOUR-1-Ni apresentam alta afinidade pela molécula de CO₂, gás do efeito estufa. O estudo aqui visa então, a partir destes dois compostos, uma rota alternativa para a síntese de propilenoglicol que diminua o consumo excessivo de água e energia demandada pela rota tradicionalmente utilizada na indústria. Na rota estudada, busca-se utilizar CO₂ para conversão do epóxido em um intermediário, o carbonato de propileno, que reage com água em uma proporção mais viável.

Objetivo

Analisar as MOFs NH₂-UiO-66 e MOFOUR-1-Ni como catalisadores na reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos, e utilizar o produto formado, junto as MOFs, na catálise da reação para a síntese de propilenoglicol.

Material e Métodos

- Síntese da MOF NH₂-UiO-66: Síntese solvotérmica em recipiente de teflon (30mL) com 0,2344g de ZrCl₄.8H₂O, 3 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) e 0,18115 g de ácido 2-aminotereftálico por 24h e 100°C. Caracterização por difração de raio-x e espectroscopia eletrônica e infravermelho.

- Síntese da MOF MOFOUR-1-Ni: Síntese por difusão em tubos de ensaio, usando três fases: inferior (3 mL de água) com 10,4 mg de NiCl₂.6H₂O e 19,4 mg de Na₂MoO₄.2H₂O, intermediária (1 mL de acetonitrila + 2 mL de água) e superior (2 mL de acetonitrila + 1 mL de água) com 18,2 mg de 1,2bis(4-piridil)eteno (bpe).

- Reação de cicloadição: 2 mL de óxido de propileno ou de estireno, com ou sem solvente, 0,19g de

TBAI, 80°C ou temperatura ambiente, 24h.

Quantificação por cromatografia gasosa (GC) .

- Reação de síntese do propilenoglicol: 3,5 mL de H₂O + 1 mL de carbonato de propileno + 80 mg da respectiva MOF, a 150°C durante 4 horas em banho de glicerina com agitação magnética. Quantificação por cromatografia gasosa (GC).

Resultados e Discussão

Figura 1. Difratomogramas de raio X das MOFs NH₂-UiO-66 (esquerda) e MOFOUR-1-Ni (direita).

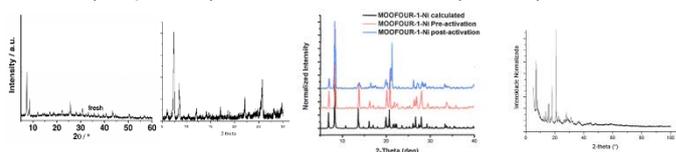


Tabela 1. Conversões da reação de cicloadição

MOF	Massa de MOF (g)	TBAI (g)	T (°C)	Conversão (%)
NH ₂ -UiO-66	0,113	0,193	80	92,47
	0,113	0,193	25	55,40
MOFOUR-1-Ni	0,132	0,0	26	93,90
	0,1354	0,0	60	93,59

Tabela 2. Conversões da reação de síntese do glicol

MOF	pH	Conversão (%)
NH ₂ -UiO-66	7,0	88,11
	8,5	94,99
	2,5	95,85
MOFOUR-1-Ni	7,0	59,62
	7,5	98,82
	8,5	98,70

Conclusões

Pela análises feitas, foi possível observar que os compostos foram sintetizados com sucesso. Além disso, verificou-se que as MOFs mostraram resultados animadores em ambas as reações, com conversões acima de 90% em varias condições.

Agradecimentos

Agradecemos a Prof. Regina Frem e a UNESP.

JUN, Kim et al. CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Korea, v. 453, p.175-180, 2013

MOHAMED, Mona H. et al., Highly Selective CO₂ Uptake in Uninodal 6- Connected "mmo" Nets Based upon MO₄ 2- (M = Cr, Mo) Pillars. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134, 19556 – 19559.