

Uso de misturas de ligantes na síntese de materiais isoestruturais ao MIL-101.

Ricardo B. Ferreira¹ (PG)*, André L. B. Formiga¹ (PQ).

¹ Laboratório de Química de Coordenação do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Cidade Universitária Zeferino Vaz, CP 6154, Barão Geraldo, Campinas – SP. *ricardobferreira@gmail.com

Palavras Chave: MOFs, materiais nanoestruturados.

Introdução

Metal-organic frameworks (MOFs) são estruturas porosas estendidas formadas pela junção de íons ou *clusters* de metais de transição unidos por ligantes orgânicos rígidos.¹ Em geral, estes materiais são sólidos porosos que apresentam uma alta área superficial e baixa densidade,² o que garante uma grande aplicabilidade destes na separação e no armazenamento de gases e no uso destes como catalisadores. Férey *et al.* apresentaram a síntese de um novo MOF denominado MIL-101, formado por *clusters* trinucleares de Cr(III) e tereftalato como ligante orgânico, formando uma estrutura cristalina com uma área superficial da ordem de 5900 m².g⁻¹.³

O estudo aqui apresentado pretende desenvolver um material com estrutura análoga ao MIL-101 utilizando derivados do ácido tereftálico, como o ácido 2-aminotereftálico (H₂ATA) e o ácido 2,4-diidroxitereftálico (H₂DHTA), de modo a incluir grupos –NH₂ e –OH na superfície do material, possibilitando sua posterior modificação superficial.

Resultados e Discussão

A síntese utilizando somente H₂ATA e H₂DHTA em substituição ao ácido tereftálico na síntese convencional do MIL-101 produziu materiais amorfos. Substituições parciais da quantidade de ácido tereftálico usando os parâmetros convencionais de síntese do MIL-101 foram, portanto, executadas conforme indicado na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Frações molares dos ácidos orgânicos utilizados na síntese dos materiais.

AMOSTRA	X _{H₂TA}	X _{H₂ATA}	X _{H₂DHTA}
10%NH ₂ MIL	0,9	0,1	
30%NH ₂ MIL	0,7	0,3	
50%NH ₂ MIL	0,5	0,5	
10%OHMIL	0,9		0,1
30%OHMIL	0,7		0,3
50%OHMIL	0,5		0,5

Os produtos estavam na forma de pós esverdeados e foram submetidos à difração de raios X (Figura 1), o que indicou a formação de materiais isoestruturais ao MIL-101, com cristalinidade variável, usando uma proporção do ligante funcionalizado na síntese de até 50%.

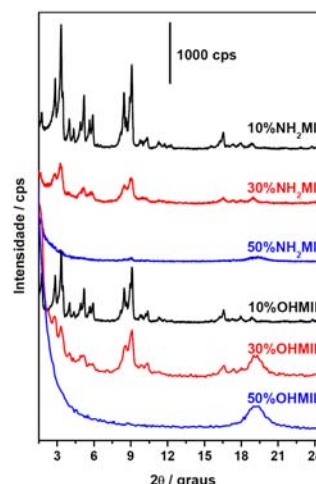


Figura 1. Padrões de difração de raios X das amostras obtidas.

Já, a partir da espectroscopia na região do infravermelho, observou-se absorções na região de 1340-1250 cm⁻¹ para as amostras obtidas com H₂ATA, o que pode ser atribuído aos modos vibracionais de estiramento da ligação C-N de aminas aromáticas. Nos espectros das amostras obtidas com H₂DHTA, observou-se a presença de absorções em 1050 cm⁻¹, o que pode ser atribuído ao estiramento da ligação C-O em compostos aromáticos. Isto evidencia a presença destes ligantes nos materiais.

Conclusões

O trabalho mostrou que a síntese de materiais com estrutura semelhante ao MIL-101 é possível utilizando-se uma mistura de ligantes orgânicos com uma proporção do ligante funcionalizado de até 50%. Além disso, os resultados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho indicam a presença de grupos funcionais de interesse no produto final.

Agradecimentos

Ao IQ-UNICAMP, à FAPESP (processo n°. 2010/13914-2) e ao CNPq (processo n°. 479415-2009-9).

¹ Yaghi, O. M. *Nat. Mat.* **2007**, 6, 92 – 93.

² Li, Y.; Yang, R. T. *AIChE J.* **2008**, 54, 269-279.

³ Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, 309, 2040-2042.