

Universidade Estadual Paulista
Instituto de Química
Departamento de Química Geral e Inorgânica

Marcelo Alves Fávaro

**Síntese e caracterização da MOF NH₂-MIL-125 (Ti) e sua
aplicação como catalisador na reação de condensação de
Knoevenagel**

Marcelo Alves Fávaro

Síntese e caracterização da MOF NH₂-MIL-125 (Ti) e sua aplicação como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientação: Prof. Dr. Marcelo Nalin
Co-orientação: Prof. Dr. Regina Célia Galvão Frem.

Araraquara – SP
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

F272s Fávoro, Marcelo Alves
Síntese e caracterização da MOF NH₂-MIL-125(Ti) e sua aplicação como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel / Marcelo Alves Fávoro – Araraquara : [s.n], 2016
113 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marcelo Nalin
Coorientador: Regina Frem

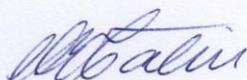
1. Materiais porosos. 2. Catálise heterogênea. 3. Polímeros organometálicos. 4. Titânio. 5. Condensação. I. Título.

MARCELO ALVES FÁVARO

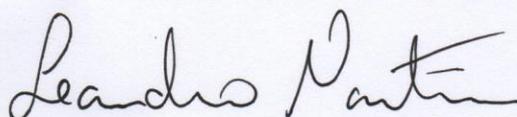
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 14 de abril de 2016.

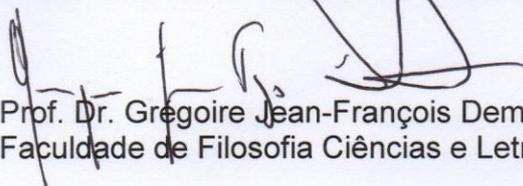
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo Nalin (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Leandro Martins
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

MARCELO ALVES FÁVARO – Nascido em 04 de junho de 1989, no município de Orlandia, Estado de São Paulo. Ingressou no curso de Química no Instituto de Química da Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Campus de Araraquara, em 2009. Durante a graduação, foi participante ativo de diversos grupos de extensão e pesquisa do mesmo instituto. Foi bolsista do PET (Programa de Extensão Tutorial), e participou por 3 anos da Empresa Júnior, Química Júnior Projetos e Consultorias. No último ano, foi gerente da Federação das Empresas Juniors do Estado de São Paulo. Na área científica, trabalho no laboratório de síntese e caracterização de metalo-fármacos de Paládio, junto ao Departamento de Química Geral e Inorgânica. Junto ao mesmo departamento, iniciou a pesquisa de mestrado no segundo semestre do ano de 2013, porém trabalhando com materiais porosos (redes metalo-orgânicas) e aplicando esses materiais a reações catalíticas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Mário Eugênio e Lucinara, que tanto trabalharam para me dar a oportunidade de estudar. Aos meus irmãos Gabriel, Lucas, Ângelo, Eugênio, Carolina, Maria e João Paulo, que me acompanharam nessa jornada pelo conhecimento científico. Agradeço à toda minha família, tios, tias e primos. Ao meu avô, José Newton, *in memoriam*, que sempre me encantou com seus conselhos e conhecimento. A minha avó Alda e meu avô Mário, que são meu exemplo de força.

Agradeço à minha namorada, e futura esposa, Rebeca, que sempre teve paciência para me ajudar nos momentos necessários. Aos meus sogros e cunhados.

Agradeço aos meus amigos Marco, Dani, Matheus, Fernanda, Jonas, Rute, Frank, Thaís, Irã, Tamires, Lívia, Juliana, Nádia e Susana, que sempre estiveram ao meu lado.

Agradeço aos meus amigos e companheiros de laboratório, Marcelo, Fillipe, Carol, Renata, Guibbs, Jader, gabi, Elaine, Gi, Ronan, Rafael e em especial o Luiz Gustavo, que me auxiliou durante todo o trabalho.

Aos professores, técnicos e funcionários do Departamento de Química Geral e Inorgânica, em especial aos Professores Doutores Marcelo Nalim e Leandro Martins. Agradeço à Professora Doutora Regina Frem, pelo conhecimento passado, paciência, auxílio, e pela imensa dedicação em me tornar um profissional melhor.

À CNPq, pelo fomento da pesquisa, e por torna-la possível.

À FAPESP projeto CEPID 2013/07793-6 pelo auxílio financeiro.

A todos, muito obrigado!

À minha família, muito obrigado!

RESUMO

O interesse no estudo das MOFs (*Metal Organic Framework*) vem crescendo nos últimos anos, e isso pode ser explicado pela grande versatilidade química e potencialidades de aplicação desses materiais porosos. Possuem funções que se estendem desde sensores, separação de gás, catálise, liberação controlada de fármacos, até aplicações elétricas e ópticas. Dentro desse contexto, o recente grupo de pesquisa criado no Instituto de Química da UNESP de Araraquara, denominado *Applied MOFs* busca a síntese e aplicação de MOFs, ZIFs e Bio-MOFs para diversas funções. Convém destacar que este é o primeiro trabalho do grupo na química das MOFs, e por essa razão, ele pretende também, na sua parte introdutória, apresentar o estado-da-arte dessa importante e atual área de pesquisa. Quanto à pesquisa desenvolvida nessa Dissertação, ela tem como base MOFs que contêm o ligante orgânico ácido 2-aminotereftálico, as quais desempenham uma importante aplicação como catalisadores da reação de condensação de Knoevenagel. Tal reação é utilizada para produção de moléculas complexas nas indústrias química e farmacêutica, como exemplo, a lumefantrina, um dos princípios ativos do medicamento antimalária Coartem, possui em sua síntese uma etapa em que duas moléculas menores são condensadas para formação de uma maior. Neste trabalho, investigamos a influência de duas rotas sintéticas distintas bem como de diferentes precursores metálicos na preparação da MOF **NH₂-MIL-125(Ti)**. Os materiais foram obtidos via reação hidrotérmica ou assistida por microondas, usando como material de partida diferentes alcóxidos de titânio, e esses sólidos foram testados como catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel envolvendo benzaldeído e cianoacetato de etila. Por possuir sítios ácidos e básicos, a MOF demonstrou alto desempenho na conversão do benzaldeído, atingindo o valor de 96,02% em apenas 10 minutos de reação. Trata-se de uma aplicação inédita para esse material que demonstrou ser um promissor catalisador heterogêneo para a reação de condensação de Knoevenagel.

Palavras-chave: Knoevenagel. MOFs. NH₂-MIL-125(Ti)

ABSTRACT

The interest in the study of MOFs (Metal Organic Framework) has been growing in recent years, and this can be explained by the versatility and application potential of these porous materials. They have roles extend from sensors, gas separation, catalysis, drug delivery, electrical and optical applications. In this context, the recent research group created at the Chemistry Institute of UNESP Araraquara, called *Applied MOFs*, research the synthesis and application of MOFs, ZIFs and Bio-MOFs for various functions. It should be noted that this is the first work of the group in the chemistry of MOFs, and for that reason, it also intends, in its introductory part, to present the state of the art of this important and current research area. As to research conducted in this thesis, it has as MOFs base containing the organic linker 2-aminoterephthalic acid, which play an important application as catalysts in the Knoevenagel condensation reaction. This reaction is used for production of complex molecules in the fine chemical and pharmaceutical industries, for example, lumefantrine, one of the active principles of the antimalarial drug Coartem, has in its synthesis a Knoevenagel reaction in one of the steps, where two smaller molecules are condensed to form higher. In this work, we investigated the influence of two different synthetic routes and different metal precursors in the synthesis of MOF **NH₂-MIL-125 (Ti)**. The materials were obtained via hydrothermal or microwave assisted reaction, using as a titanium source, two different alkoxides, and these solids were used as catalysts in the Knoevenagel condensation reaction involving benzaldehyde and ethyl cyanoacetate. These solids have acidic and basic sites, because of this, the MOF showed high performance in the conversion of benzaldehyde, reaching a value of 96.02% in only 10 minutes of reaction. It is a novel application for that material which proved to be a promising heterogeneous catalyst for the reaction of Knoevenagel condensation.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista parcial das redes básicas.....	23
Tabela 2 - MOFs como catalisadores da reação de condensação de Knoevenagel.....	53
Tabela 3 - Dados de dimensão de cela e tamanho do cristalito para as MOFs Acetil-Hidro, Acetil-MW, Iso-Hidro e Iso-MW	64
Tabela 4 - Atribuição das principais bandas visualizadas nos espectros de absorção na região do infravermelho.....	72
Tabela 5 - Resultados da análise elementar para as MOFs obtidas neste trabalho.....	77
Tabela 6 - Dados para elaboração da curva analítica.....	81
Tabela 7 - Influência do solvente na conversão do benzaldeído.....	84
Tabela 8 - Dados de conversão por tempo para a MOF Iso-Hidro	86
Tabela 9 - Dados de conversão por tempo para a MOF Iso-MW	86
Tabela 10 - Dados de conversão por tempo para a MOF Acetil-Hidro	87
Tabela 11 - Dados de conversão por tempo para a MOF Acetil-MW	87
Tabela 12 - Resultados da análise termogravimétrica antes e após testes catalíticos.....	99
Tabela 13 - Diferença das temperaturas T_{onset} antes e após a reação catalítica.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico de número de publicações por ano.....	15
Figura 2 - Estrutura do $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_{3/2}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6) \cdot 0,5 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}$	16
Figura 3 - Estrutura da MOF-5 :.....	17
Figura 4 - Representação da classificação das MOFs por gerações, segundo KITAGAWA.....	19
Figura 5 - Estrutura do sólido formado entre o ligante tetranitrila com um sal precursor de Cu(II).....	20
Figura 6 - Estrutura rígida da MOF-5.....	21
Figura 7 - Diferentes topologias para as MOFs.....	23
Figura 8 - Estrutura das redes listadas na Tabela 1:.....	24
Figura 9 - Exemplos de unidades secundárias de construção (SBUs) contendo ligantes carboxilados.....	25
Figura 10 - Exemplo de unidade secundária de construção (SBU) de Zinco e Cádmiio.....	26
Figura 11 - Exemplo de unidade secundária de construção (SBU) conectadas por ligantes orgânicos para formação das MOFs.....	26
Figura 12 - Ilustração das redes: não catenada e os tipos de catenação.....	27
Figura 13 - Ilustração das técnicas decoration e expansion.....	28
Figura 14 - Ligantes orgânicos utilizados na síntese da série de MOFs isoreticulares.....	29
Figura 15 - Estrutura das MOFs da série IRMOF-n.....	29
Figura 16 - Esquema do romboexaédro.....	30
Figura 17 - Estrutura do ácido 1,3-bis(5-metóxi-1,3-benzeno dicarboxílico)benzeno, H_4L	31
Figura 18 - Conexão entre duas unidades da mesma MOF, através da funcionalização do ligante....	31
Figura 19 - MOFs sintetizados com vários ligantes, ou com mais de um cluster metálico.....	32
Figura 20 - Gráfico das diferentes rotas sintéticas de MOFs seus percentuais de utilização:.....	33
Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da MOF [Eu(BTC)(H₂O)].DMF	35
Figura 22 - Esquema de uma célula eletroquímica utilizada para síntese da MOF UiO-66	38
Figura 23 - HKUST-1 depositado em uma rede de cobre.....	39
Figura 24 - UiO-66 sintetizado pela via eletroquímica.....	39
Figura 25 - Esquema de síntese sonoquímica.....	41
Figura 26 - Reação entre H_2BDC e NaOH para obtenção do sal Na_2BDC	42
Figura 27 - Ilustração esquemática da síntese da MOF nanométrica ZIF-8 utilizando a técnica de micelas inversas.....	43
Figura 28 - Síntese e estrutura das ZIFs.....	45
Figura 29 - Ilustração esquemática da angulação da ligação nos ZIFs.....	45
Figura 30 - Comparação entre os três tipos de catalisadores heterogêneos na Indústria.....	46
Figura 31 - Esquema da funcionalização de um dos sítios vazios do cobre com diferentes aminas..	47
Figura 32 - Esquema geral da reação de condensação de Knoevenagel.....	47

Figura 33 - Esquema da síntese da MOF-808	48
Figura 34 - Esquema de funcionalização pós-sintética.....	49
Figura 35 - Estrutura da MOF NH₂-MIL-125(Ti)	50
Figura 36 - Mecanismo da reação de condensação de Knoevenagel.....	51
Figura 37 - Síntese da lumefantrina.....	52
Figura 38 - Reator hidrotérmico e copo de teflon utilizados na síntese.....	55
Figura 39 - Rampas de temperatura para síntese do NH₂-MIL-125 (Ti)	56
Figura 40 - Reator utilizado na síntese assistida por micro-ondas.....	57
Figura 41 - Esquema utilizado para teste do MOF como catalisador da reação de condensação de Knoevenagel.....	59
Figura 42 - Desenho dos reatores catalíticos utilizados no projeto.....	60
Figura 43 - Reagentes de titânio utilizados nas sínteses.....	61
Figura 44 - Reação da degradação da N,N Dimetilformamida em dimetilamina e monóxido de carbono.....	62
Figura 45 - Comparação entre os difratogramas experimentais e calculados para as MOFs Acetil-Hidro, Acetil-MW, Iso-Hidro e Iso-MW	63
Figura 46 - Comparação entre os difratogramas das MOFs Acetil-Hidro, Acetil-MW, Iso-Hidro e Iso-MW com o difratogramas calculado para a MOF isoestrutural MIL-125(Ti)	65
Figura 47 - Padrão de difração de raios-X do dióxido de titânio na fase anatase e rutila.....	66
Figura 48 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MOF Acetil-Hidro	67
Figura 49 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MOF Acetil-MW	67
Figura 50 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MOF Iso-Hidro	68
Figura 51 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MOF Iso-MW	68
Figura 52 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MOF NH₂-MIL-125(Ti)	68
Figura 53 - Ligação química entre ânion carboxilato e centros metálicos catiônicos de titânio no MOF NH₂-MIL-125 (Ti)	70
Figura 54 - Espectros de absorção na região de 1800 cm ⁻¹ a 401 cm ⁻¹ para as MOFs: Acetil-Hidro, Acetil-MW, Iso-Hidro e Iso-MW , respectivamente.....	71
Figura 55 - Diferentes formas do ligante orgânico se ligar ao metal.....	72
Figura 56 - Espectros de absorção na região de 4000 a 2000 cm ⁻¹ para as MOFs: Acetil-Hidro; Acetil-MW; Iso-Hidro e Iso-MW	73
Figura 57 - Resultados da análise termogravimétrica para as MOFs Acetil-Hidro e Acetil-MW	74
Figura 58 - Resultados da análise termogravimétrica para as MOFs Iso-Hidro e Iso-MW	76
Figura 59 - Comparação entre as camadas de adsorbato formadas na superfície do sólido segundo as teorias de Langmuir e BET.....	79
Figura 60 – Isoterma de adsorção para a MOF Acetil-Hidro	80
Figura 61 – Reação de condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e cianoacetato de etila.....	80
Figura 62 - Curva analítica para reação catalítica.....	81
Figura 63 - Comparação entre os cromatogramas.....	82

Figura 64 - Mecanismo da reação de condensação de Knoevenagel catalisada por sítios básicos.....	83
Figura 65 - Comportamento do etanol em meio a) ácido e b) básico.....	85
Figura 66 - Curva de conversão por tempo das MOFs Iso-Hidro, Iso-MW, Acetil-Hidro e Acetil-MW	87
Figura 67 - Gráfico de raio iônico por carga.....	89
Figura 68 - Estrutura da MOF UiO-66	89
Figura 69 - Estudo cinético da aplicação da MOF NH₂-UiO-66 como catalisador da reação de condensação de Knoevenagel.....	90
Figura 70 - Estudo da proporção de malononitrila/benzaldeído na aplicação da ZIF-8 como catalisador da reação de condensação de Knoevenagel.....	91
Figura 71 - Comparação dos difratogramas de raios-X das MOFs Acetil-Hidro e Acetil-MW , antes e depois da reação catalítica.....	92
Figura 72 - Comparação dos difratogramas de raios-X das MOFs Iso-Hidro e Iso-MW , antes e depois da reação catalítica.....	93
Figura 73 - Espectros de absorção na região de 1800 cm ⁻¹ a 401 cm ⁻¹ antes e depois da catálise para as MOFs: Acetil-Hidro e Acetil-MW	94
Figura 74 - Espectros de absorção na região de 1800 cm ⁻¹ a 401 cm ⁻¹ antes e depois da catálise para as MOFs: Iso-Hidro e Iso-MW	95
Figura 75 - Espectros de absorção na região de 4000 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹ depois da catálise para as MOFs: Acetil-Hidro, Iso-Hidro, Acetil-MW e Iso-MW	96
Figura 76 - Resultados da análise termogravimétrica para as MOFs Acetil-Hidro e Acetil-MW , após os testes catalíticos.....	97
Figura 77 - Resultados da análise termogravimétrica para as MOFs Iso-Hidro e Iso-MW , após os testes catalíticos.....	98

SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
1.1. Polímeros de Coordenação e MOFs.....	14
1.1.1. Um histórico, definição, nomenclatura e classificação.....	14
1.1.2. Características Estruturais.....	19
1.1.3. Métodos de Síntese.....	32
1.1.3.1. Síntese solvotérmica.....	34
1.1.3.2. Síntese assistida por microondas.....	34
1.1.3.3. Síntese mecanoquímica.....	36
1.1.3.4. Síntese eletroquímica.....	37
1.1.3.5. Síntese sonoquímica.....	40
1.1.3.6. Síntese em água e à temperatura ambiente.....	41
1.1.3.7. NanoMOFs.....	42
1.1.4. Aplicações.....	44
1.1.4.1 MOFs como catalisadores heterogêneos.....	44
1.2. NH ₂ -MIL-125(Ti)	49
1.3. Reação de Condensação de Knoevenagel.....	50
2. Parte Experimental.....	54
2.1. Síntese e caracterização das amostras Iso-Hidro, Iso-MW, Acetil-Hidro e Acetil-MW.....	54
2.2. Ensaio catalítico.....	58
3. Resultados e discussão.....	61
3.1. Síntese e caracterização do MOF NH ₂ -MIL-125 (Ti).....	61
3.1.1. Difração de raios-X.....	63
3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	67
3.1.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	70
3.1.4. Termogravimetria.....	74
3.1.5. Análise Elementar.....	77
3.1.6. Adsorção de Nitrogênio.....	78
3.2. MOFs como catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel.....	80
3.2.1. Considerações iniciais e curva analítica.....	80
3.2.2. Influência do Solvente.....	83
3.2.3. Estudo cinético.....	85
3.3. Resultados obtidos na caracterização das MOFs após as reações catalíticas.....	92
3.3.1. Difração de raios-X.....	92
3.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	94
3.3.3. Termogravimetria.....	97
4. Conclusão.....	100
5. Referências.....	101

1 INTRODUÇÃO

Esta dissertação, possui como objetivo a síntese, caracterização e aplicação da MOF **NH₂-MIL-125(Ti)**, sintetizada por duas rotas diferentes, como catalisador da reação de condensação de Knoevenagel.

Por ser o primeiro trabalho do, recém formado, grupo de pesquisa em MOFs do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, intitulado *Applied MOFs*, o objetivo secundário dessa presente dissertação é elaborar um material que possa ser utilizado de base para os próximos alunos que irão desenvolver pesquisa sobre a temática aqui apresentada, para tanto, esta parte introdutória traz desde a parte histórica do desenvolvimento desses sólidos porosos até a aplicação catalítica proposta.

1.1 Polímeros de Coordenação e MOFs

A temática sobre polímeros de coordenação, foi subdividida em 3 partes para melhor abordar tanto a parte histórica, quanto a parte química do assunto.

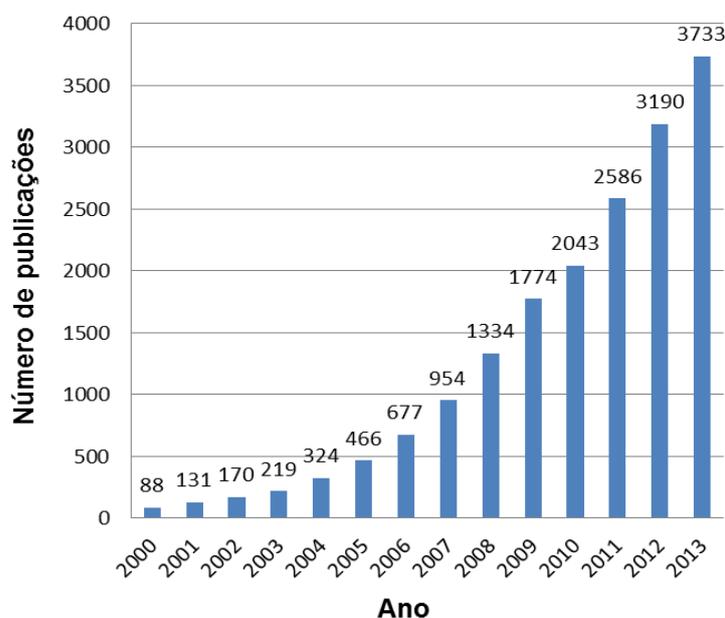
1.1.1 Um histórico, definição, nomenclatura e classificação

Polímeros de coordenação (PCs) e redes metalo-orgânicas (em inglês, *Metal Organic Frameworks*, ou somente MOFs) constituem uma área interdisciplinar com origem na química de estado sólido, química inorgânica e na química de coordenação que tem se expandido de forma bastante rápida nos últimos anos. Devido à suas propriedades estruturais, os polímeros de coordenação e as MOFs possuem uma grande aplicabilidade e estão cada vez mais chamando a atenção de pesquisadores no mundo todo. A evolução das pesquisas nessa área pode ser comprovada, por exemplo, com uma rápida busca de artigos no site *Web of Science* contendo o conjunto de palavras “*metal organic frameworks*” (ver Figura 1).¹

Segundo definição da IUPAC^{2,3}, polímeros de coordenação são compostos que repetem suas unidades de coordenação estendidas em 1, 2 ou 3 dimensões. Na literatura, existem exemplos de polímeros de coordenação de cadeia simples (uma dimensão)^{4,5}, duas⁵ ou três dimensões⁶. Antes da definição de MOF, é necessário compreender o significado de Redes de Coordenação, como sendo compostos de coordenação que possuem suas unidades de coordenação repetidas em 2 ou 3

dimensões, ou em 1 dimensão, porém com ligações inter cruzadas entre duas ou mais cadeias. Já as MOFs são definidas como redes de coordenação contendo ligantes orgânicos e que possuem em sua estrutura cavidades potencialmente vazias. A definição se atenta ao fato de que algumas MOFs podem ou não possuir cavidades vazias, e isto está estritamente correlacionado à estrutura do sólido. Isto porque muitas delas são dinâmicas, portanto, dependendo do estímulo que o sólido recebe (como pressão, temperatura, solvente e/ou hospedeiros em suas cavidades), sua estrutura é alterada, modificando assim seu complexo sistema poroso. A definição oficial dessa classe de materiais aconteceu em 2012 em uma reunião da IUPAC com os principais pesquisadores da área.^{2,3,7}

Figura 1 – Gráfico de número de publicações por ano.



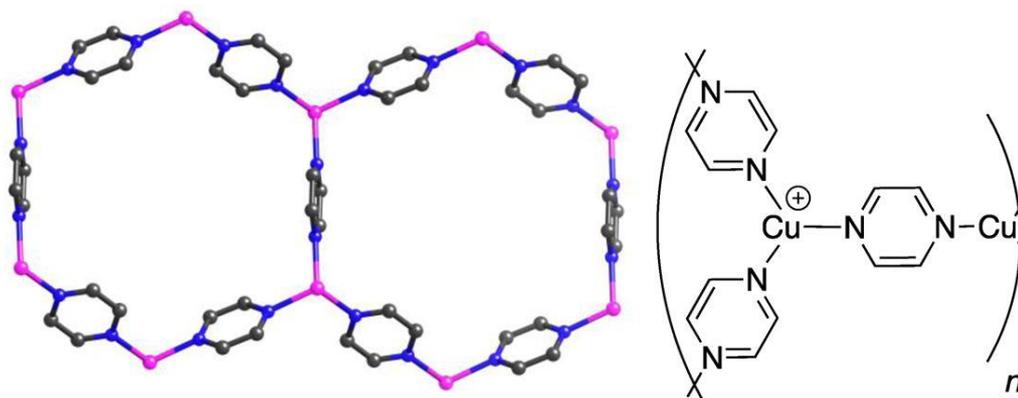
Evolução das publicações em MOFs a partir do ano de 2000.

Fonte: Web of science¹

O primeiro exemplo de polímero de coordenação que foi estruturalmente caracterizado foi descrito em 1943⁸. Particularmente no que se refere às MOFs, o primeiro trabalho foi publicado em 1959 por Kinoshita e colaboradores, e versava sobre a preparação de uma rede diamantóide tridimensional de cobre ligado à adiponitrila⁹. Nesse contexto, é muito importante destacar também o trabalho publicado em 1989 por Hoskins e Robson¹⁰, no qual foi introduzido o conceito de estruturas poliméricas porosas baseadas em ligações entre metais e ligantes orgânicos. Aos poucos os polímeros de coordenação apareciam na literatura. Em

1992, Kitagawa e colaboradores sintetizaram uma estrutura bidimensional de acetonitrila coordenados ao cobre e acetona (solvente) e ânions PF_6^- ligados de forma desordenada na estrutura, para formação de folhas bidimensionais intercaladas¹¹, como mostra a estrutura da Figura 2.

Figura 2 - Estrutura do $[Cu(C_4H_4N_2)_{3/2}(CH_3CN)](PF_6) \cdot 0,5 C_3H_6O$.



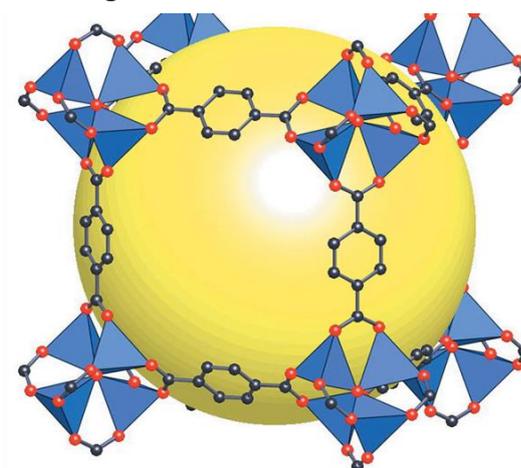
Fonte: Batten³ e Kitagawa, Munakata e Tanimura¹¹.

No entanto, foi somente em 1999, após o trabalho de Yagui e colaboradores¹² que a área obteve notoriedade dentro da comunidade científica. Os autores estavam trabalhando com a química de coordenação de complexos de zinco(II) com ligantes carboxilados monodentados (acetato, benzoato, pivalato). Quando decidiram substituí-los por ligantes bidentados rígidos e planares, obtiveram um sólido cristalino altamente poroso e estável, que mesmo na ausência das moléculas de solvente em suas cavidades, permanecia com a estrutura rígida e intacta.

A esse sólido foi dado o nome de **MOF-5**¹², cuja estrutura está ilustrada na Figura 3. A **MOF-5** é formada por clusters tetranucleares de zinco, que compartilham um átomo de oxigênio central. Através da ligação Zn-O-C, a estrutura do cluster é estendida para formação do sólido poroso.

A partir de então, quando ficou comprovada a estabilidade estrutural desses sólidos de coordenação porosos, a área de pesquisa em polímeros de coordenação e redes metalo-orgânicas, ganhou notoriedade e o desenvolvimento desses materiais tem ocorrido de forma bastante proeminente¹³.

Figura 3 – Estrutura da MOF-5:



Os poliedros azuis representam clusters de zinco do tipo $[Zn_4O(O_2CR)_6]$ (ver a seguir discussão sobre os blocos de construção), átomos de oxigênio são representados por esferas vermelhas e os de carbono, por esferas pretas. A esfera amarela simboliza a cavidade da **MOF-5**.

Fonte: Li¹².

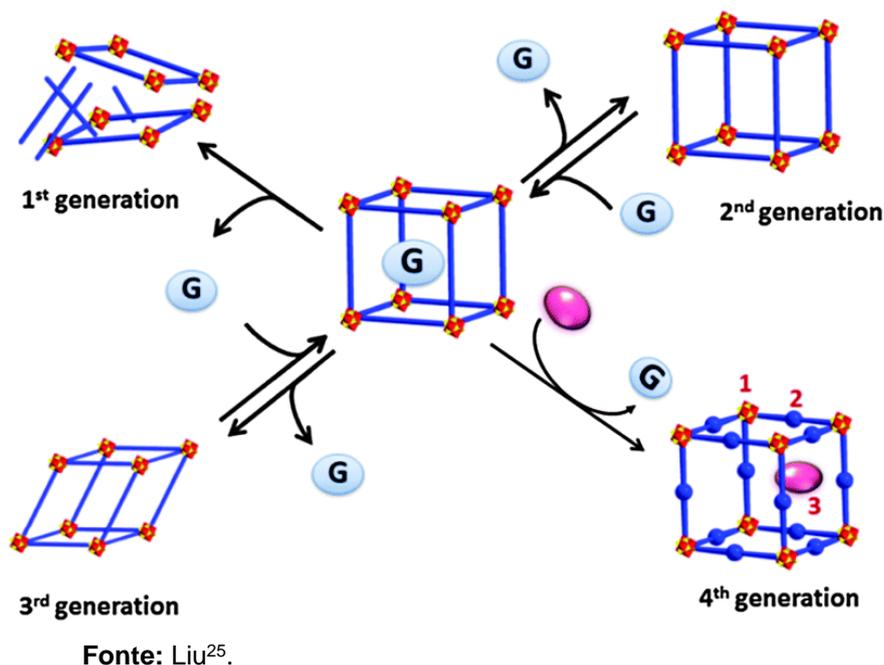
O que alguns pesquisadores chamam de MOF (*Metal-Organic Framework*), outros o denominam PCPs (*Porous Coordination Polymers*), portanto, a nomenclatura desses sólidos é bastante confusa. Vários modelos de nomenclaturas já foram propostos. Entre elas a que utiliza a estrutura da rede cristalina desses materiais para uma classificação simples em símbolos de três letras (**sod**, **rho**, **gis**, ou então, **pcu-c** ou **bcu-k** são exemplos dessa nomenclatura proposta)^{14,15}. O problema é que essa nomenclatura não contém nenhuma informação a respeito do tipo de ligante e da natureza do metal ou cluster metálico (blocos construtores), apenas se baseia na classificação segundo a topologia da rede cristalina. Uma maneira que é bastante utilizada para descrever esses materiais em “símbolos” é utilizando a própria fórmula empírica, como $[(Fe(OH)BDC \cdot \text{hospedeiro})]$ ou $[Zn_4(O)(BDC)_3]$ onde BDC= 1,4-benzenodicarboxilato e hospedeiro são moléculas de solventes usados na síntese que se alojam nas cavidades do sólido. Em ambos os casos, é possível conhecer tanto o metal bem como o ligante com os quais a rede tridimensional é construída. No entanto, nesse caso, não se tem informações a respeito da topologia da rede. Provavelmente por ser uma classe de materiais porosos que teve seu desenvolvimento recente, a nomenclatura desses sólidos ainda não foi normalizada. É ainda mais usual esses materiais carregarem o nome do instituto de pesquisa que o descobriu, seguido de um número que indica uma ordem cronológica de descoberta dos sólidos. Como por exemplo, as famílias de compostos designadas como **MIL-n**¹⁶ (onde MIL significa Matériaux de l’Institut Lavoisier), **MOF-n**¹⁷ (Metal Organic Framework), **RPF-n**¹⁸

(Rare-earth Polymeric Framework), ou então a família **ZMOF-n**¹⁹ (zeolite-like metal organic framework) e **ZIF-n**^{20,21} (zeolitic imidazolate framework), que recebem esta nomenclatura devido à sua topologia ser igual ao das zeólitas. A síntese dessas ZMOFs e ZIFs utilizam metais tetraédricos (como Zn, Cu, entre outros) e ligantes orgânicos nitrogenados bidentados, os imidazóis. Essa combinação específica, permite a formação de ligações tipo M-Im-M (onde M é o metal e Im o imidazol) que possuem o mesmo ângulo que as ligações Si-O-Si das zeólitas. Outro exemplo é o **HKUST-n**²² (*Hong-Kong University of Science and Technology*), **CPO-n**²³ (*Coordination Polymer of Oslo*), entre muitas outras siglas que representam esses materiais.

Com uma variedade de metais e clusters metálicos de diferentes geometrias (ver a seguir), e a possibilidade de sintetizar ligantes orgânicos com diferentes estruturas, tamanhos e funcionalidades, a síntese de MOFs abre espaço para a produção de uma gama bastante variada de materiais. Uma busca, por exemplo, na base de dados CSD (*Cambridge Structural Database*) contendo os termos: *metal de transição ligados a oxigênio ou nitrogênio por ligações poliméricas* conduz ao elevado número de 54.341 estruturas (dados de maio de 2015).²⁴

Tal variedade de estruturas permite algumas tentativas de categorização dessa classe de materiais porosos. Segundo Kitagawa²⁵, as MOFs podem ser sub-divididas em quatro gerações. A primeira geração remete aos sólidos onde a estrutura se colapsa quando as moléculas hospedeiras (solvente) são retiradas dos poros. As MOFs de segunda geração são os sólidos que apresentam um sistema de poros robusto, permitindo então que o solvente ou as moléculas hospedeiras sejam removidas sem prejuízo para a integridade da estrutura. Já as MOFs de terceira geração, são sólidos que possuem flexibilidade em seu sistema de poros frente à alguma perturbação externa, como pressão, temperatura, solvente, etc. Os materiais desta classe são conhecidos como MOFs dinâmicos, devido à facilidade de aumentar ou diminuir a dimensão de seus poros (processo conhecido como *swelling* ou *breathing*), sem alterar a topologia da rede^{26,27}. Por fim, as MOFs classificadas de quarta geração são sólidos que além de manter íntegra sua estrutura quando retiradas de seu interior as moléculas hospedeiras, permitem modificações pós-sintética (PSM) dos ligantes orgânicos, do sistema de poros ou até dos sítios ou clusters metálicos^{25,28}. A Figura 4 ilustra o sistema de classificação das MOFs proposto por Kitagawa et al.

Figura 4 – Representação da classificação das MOFs por gerações, segundo KITAGAWA:



1.1.2 Características estruturais

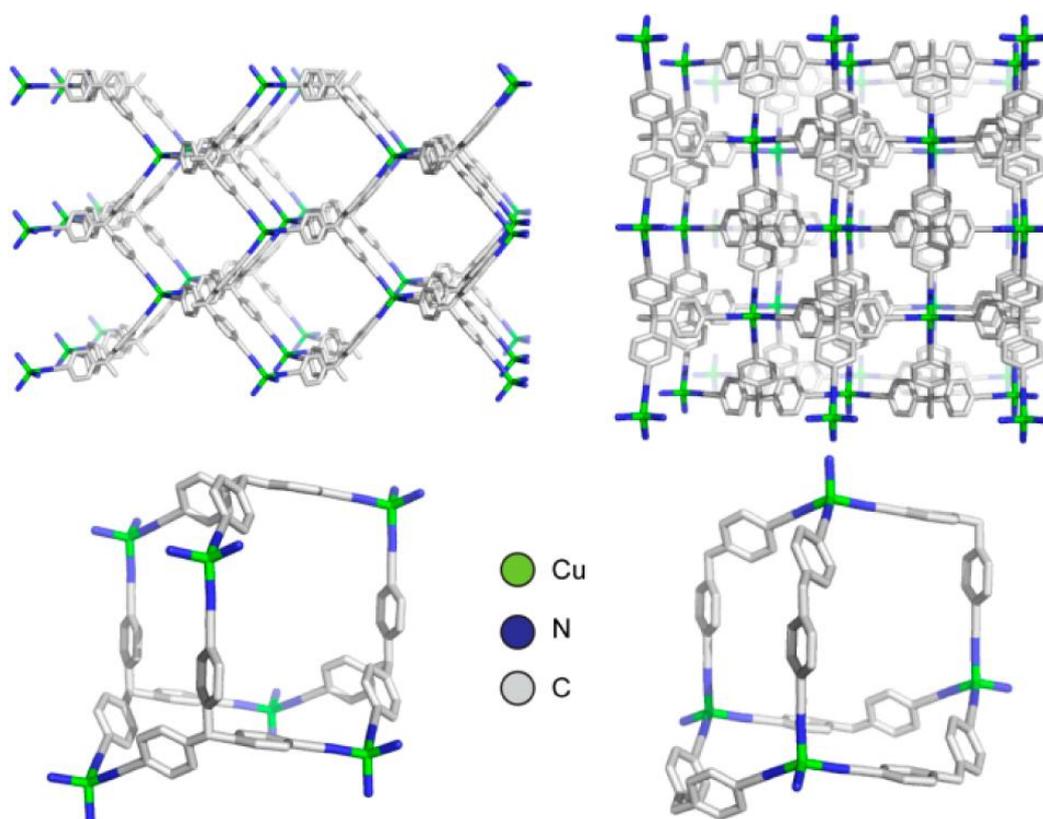
As MOFs são materiais bastante complexas, constituídas por centros ou clusters metálicos ligados covalentemente à ligantes orgânicos para a formação de uma estrutura que se repete em duas ou três dimensões. As unidades que formam o sólido são chamadas de blocos de construção (*building blocks*).

A característica mais fascinante dessa classe de materiais porosos é a possibilidade de desenvolver e projetar sólidos com morfologia controlada para exercer funções específicas. A escolha adequada, então, dos *building blocks* (metal ou cluster metálico e ligantes orgânicos) assim como a possibilidade de funcionalização permite o controle de forma e dimensão dos poros, a acidez ou basicidade dos sítios (ou ambos), a inclusão em suas cavidades de espécies opticamente ativas, etc.

Como já mencionado anteriormente, o primeiro trabalho reportado sobre a construção racional desses materiais surgiu em 1989 com Hoskins e Robson¹⁰. Para isso, os autores utilizaram a abordagem proposta por Wells em 1977²⁹ para descrever estruturas cristalinas inorgânicas e suas unidades de construção, a partir das quais são formadas, através de um sistema de pontos e traços (*nod-and-spacer*). Quando foi aplicada para compostos cujos centros metálicos apresentavam geometria

tetraédrica, essa abordagem resultou na síntese de sólidos com estruturas diamantóides $[N(CH_3)_4][Cu^I/Zn^{II}(CN)_4]$ e $Cu^I[4,4',4'',4'''\text{-tetracianotetrafenilmetano}]BF_4 \cdot xC_6H_5N$, nas quais íons $Cu(I)$ foram ligados com 4,4',4'',4'''-tetracianotetrafenilmetano (tctpm). A Figura 5 mostra a estrutura diamantóide resultante.¹⁰

Figura 5 – Estrutura do sólido formado entre o ligante tetranitrila e um sal precursor de $Cu(II)$:



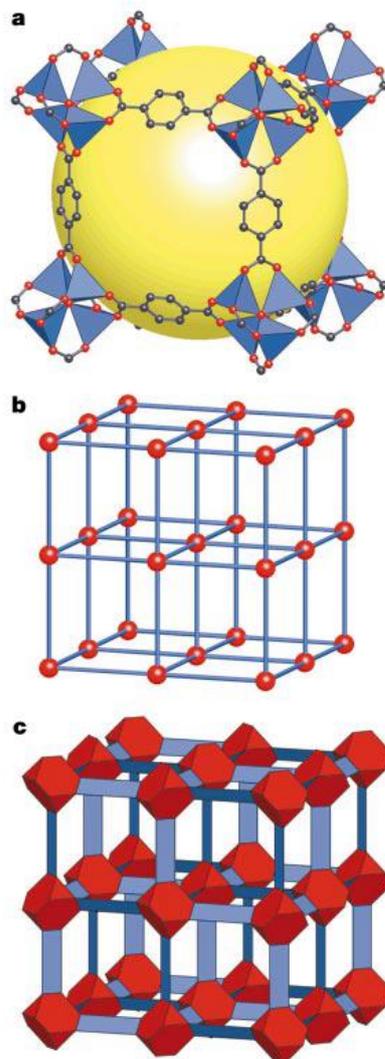
A evaporação lenta de uma solução de ligante tetranitrila com o sal precursor de $Cu(I)$ resulta na formação de um polímero de coordenação contendo nós metálicos de geometria tetraédrica com espaçadores tetraédricos. As duas imagens na parte superior da imagem representam a versão estendida das unidades diamantóides na parte inferior da imagem

Fonte: Hoskins e Robson¹⁰.

A partir de então, outras estratégias para o planejamento e a síntese racional desses materiais porosos foram elaboradas. Dentre elas, a introdução do conceito de *Secondary Building Units (SBUs)*, ou em português, unidades de construção secundárias – anteriormente usado para explicar as estruturas das zeólitas - para o entendimento e planejamento das MOFs. SBUs são complexos ou clusters metálicos

onde a geometria do metal e as possíveis formas de ligação do complexo podem ser utilizadas como fragmentos para projeção e construção de um sólido estendido com propriedades desejáveis definidas.^{17,30}

Figura 6 – Estrutura rígida da **MOF-5**:



Três formas distintas de demonstrar a estrutura rígida da MOF-5

Fonte: Yaghi, O'Keeffe e Ockwig³¹.

A estratégia de Yaghi e colaboradores^{17,30} tem por base a utilização de ligantes multitópicos carboxilados, uma vez que a forte ligação covalente metal-oxigênio possibilita a formação de MOFs robustos. Com a utilização de ligantes carboxilatos multidentados, é possível a síntese de sólidos com porosidade permanente e isso se deve ao fato desses ligantes conseguirem se ligar covalentemente à íons metálicos para a formação dos clusters por meio de ligações fortes do tipo M-O-C (SBU); dessa

forma, o íon metálico permanece rigidamente imobilizado pelos ligantes e contribuirá muito para a robustez do sólido formado.

Os íons metálicos possuem intrinsecamente às suas propriedades geométricas, informações necessárias para o direcionamento da rede cristalina das MOFs, porque apresentam diferentes geometrias de coordenação. Porém, a maioria dos sólidos formados apenas pelos íons metálicos ligados covalentemente aos ligantes não apresenta resistência mecânica contra qualquer força de cisalhamento, não possuindo assim porosidade permanente. Em outras palavras, após a retirada das moléculas hospedeiras, se colapsam em sólidos sem estrutura. A Figura 6 demonstra três formas diferentes de demonstrar a estrutura rígida da **MOF-5**. Quando a estrutura reticular é formada por íons metálicos e ligantes orgânicos, a rede não possui resistência ao cisalhamento, pois os íons e ligantes orgânicos que estão ligados covalentemente, não possuem rigidez suficiente para tal. É fácil notar que a estrutura da **MOF-5** possui maior rigidez, pois os vértices são formados por 4 unidades de ZnO_4 tetraédricos que compartilham um vértice e estão ligados a 6 carboxilatos, formando assim um cluster metálico octaédrico. Esses clusters são rígidos o suficiente para que a estrutura do sólido poroso permaneça mesmo sem a existência de moléculas hospedeiras de solvente em sua cavidade.³¹

Á estratégia de concepção das unidades secundárias para a construção de sólidos de coordenação porosos, mais precisamente as MOFs, Yaghi *et al* deram o nome de *Síntese Reticular*. Reticular é um adjetivo que significa: aquilo que possui forma de rede. “Em essência, a síntese reticular pode ser descrita como o processo de montagem racional de blocos de construção (*building blocks*) rígidos projetados em estruturas predeterminadas ordenadas (que possuem forma de rede), que são mantidas unidas por fortes ligações” diz Yaghi.³¹

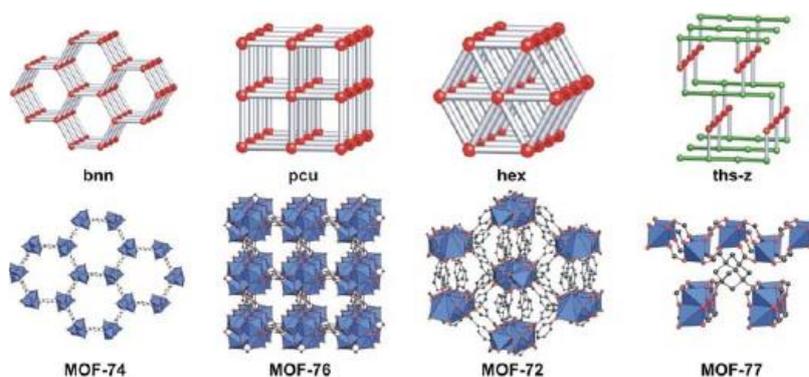
Cabe destacar que o tipo de síntese descrita acima se difere da montagem supramolecular, pois as unidades de repetição dos polímeros de coordenação são unidas por ligações covalentes, enquanto que na química supramolecular, o foco é na formação de estruturas organizadas cujas moléculas são conectadas por ligações fracas no sólido, como ligações de hidrogênio, interações π - π , forças de van der Waals, etc³². Da mesma forma, a retró síntese³³ muito utilizada na química orgânica também não pode ser comparada à síntese reticular, pois as unidades de construção permanecem com suas estruturas íntegras e com sua rigidez inalterada no decorrer

do processo de montagem dessas unidades para formação da rede tridimensional que constitui esses sólidos porosos.

“Nós usamos o termo síntese reticular (ou química reticular) mais precisamente para descrever a abordagem lógica de síntese de materiais robustos com unidades básicas de construção pré-projetadas, estruturas fixas e estendidas”.³¹

Mesmo considerando quase que infinitas as possibilidades de interação entre diferentes tipos de ligantes e metais de diversas geometrias, as MOFs formadas sempre apresentarão as mesmas topologias comumente observadas na química de estado sólido (*default structures*) tais como **pcu**, *primitive cubic lattice* (**MOF-5**); **bnn**, *boron nitride net* (**MOF-74**); **hex** *hexagonal lattice* (**MOF-72**); **ths-z**, ThSi_2 (**MOF-77**), ver Figura 7.³⁴

Figura 7 - Diferentes topologias para as MOFs



Fonte: Rosi³⁴.

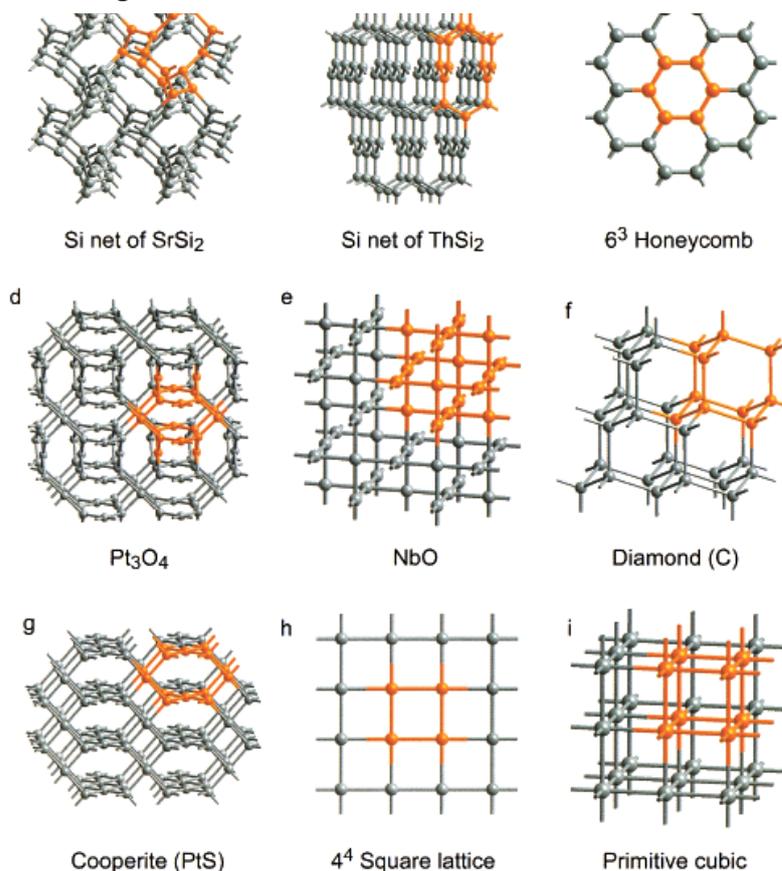
A Tabela 1 mostra algumas das topologias mais suscetíveis a se formar na estruturação de figuras geométricas. Assim também é na síntese das MOFs. Como as SBUs são unidades que possuem geometria e simetria, existem algumas topologias que sempre são formadas. A Figura 8 ilustra as topologias listadas na Tabela 1.³⁰

Tabela 1 - Lista parcial das redes básicas:

coordination	coordination figures		net
3	triangle	triangle	SrSi_2
3	triangle	triangle	ThSi_2
3	triangle	triangle	6^3 honeycomb
3,4	triangle	square	Pt_3O_4
4	square	square	NbO
4	tetrahedron	tetrahedron	diamond (C)
4,4	square	tetrahedron	cooperite (PtS)
4	square	square	4^4 square lattice
6	octahedron	octahedron	primitive cubic
8	cube	cube	body-centered cubic

Fonte: Eddaoudi³⁰.

Figura 8 – Estrutura das redes listadas na Tabela 1:

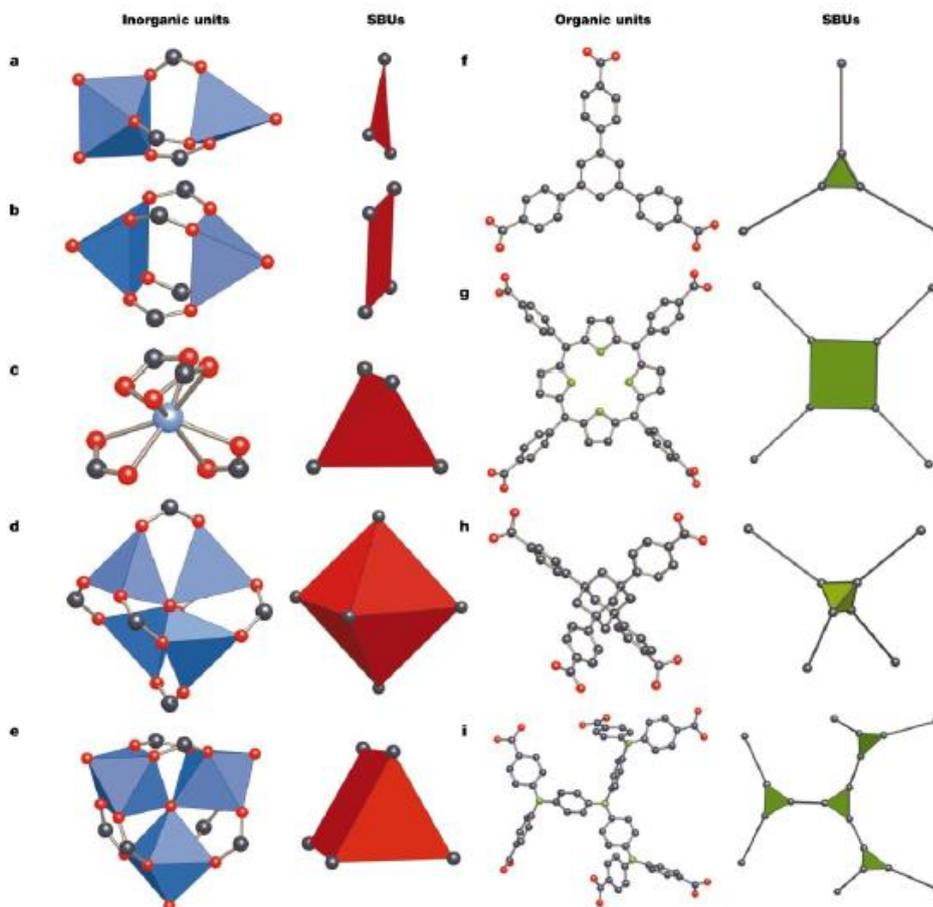


O segmento de cada rede está destacado em laranja.

Fonte: Eddaoudi³⁰.

A Figura 9 mostra alguns exemplos de blocos de construção secundária (SBUs), a partir dos quais MOFs de diferentes topologias podem ser formadas. A SBU da Figura **a** é um cluster do tipo $\text{M}_2(\text{CO}_2)_3$ que possui 3 pontos de coordenação, por isso, representada por um triângulo. Já na **b** (de geometria quadrada e comumente chamada de *paddle-wheel*, é um cluster do tipo $[\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]$, em **c** a SBU possui forma adamantada, geometria tetraédrica e fórmula do tipo $\text{M}(\text{CO}_2)_4$, **d** (octaedro molecular do tipo $[\text{M}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]$) e **e** (prisma triangular do tipo $[\text{M}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]$).³⁵

Figura 9 - Exemplos de unidades secundárias de construção (SBUs) contendo ligantes carboxilados

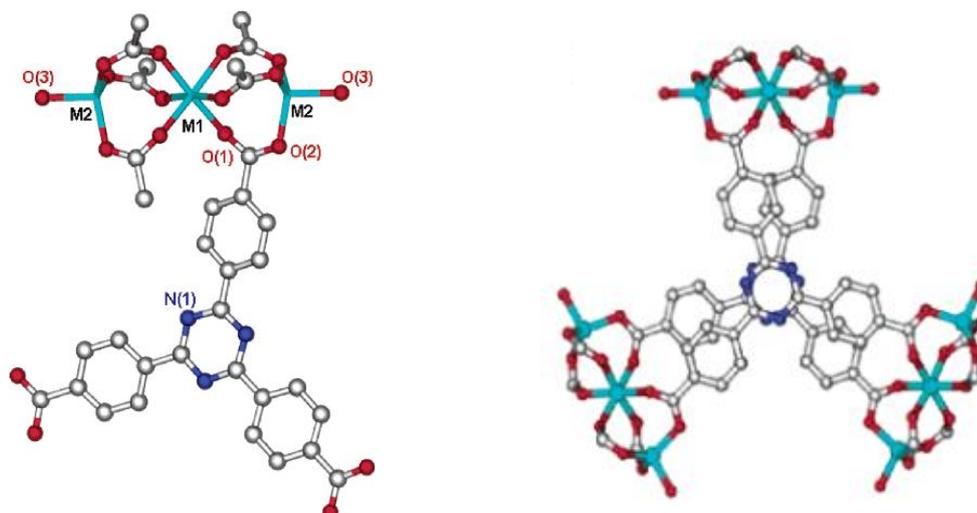


Fonte: Yaghi, O’Keeffe e Ockwig³¹.

Um exemplo de formação da SBU está ilustrado na Figura 10³⁶. Tal SBU contém dois metais. O átomo representado pela sigla M1 e que apresenta geometria de coordenação octaédrica é o cádmio e os outros dois M2, cuja geometria de coordenação é tetraédrica, são átomos de zinco. O ligante orgânico que “completa” a SBU, ligando-se por meio de seus átomos de oxigênio é a 4,4’,4’’-s-triazina-2,4,6-triyl-tribenzoato (TATB).³⁶

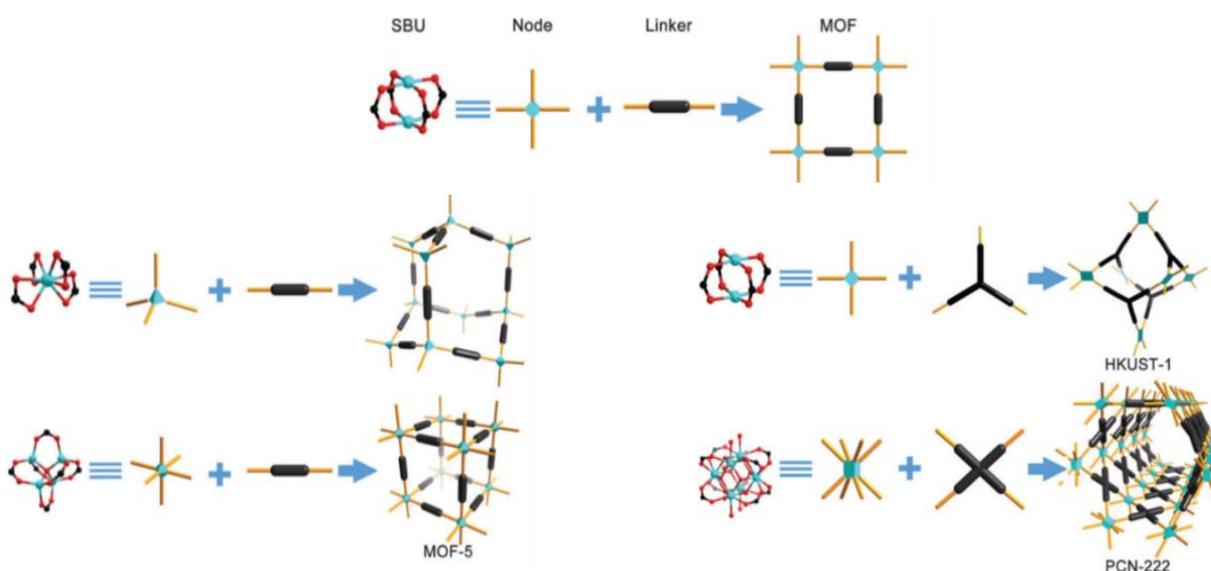
As SBUs são as unidades geométricas que quando estendidas nas três dimensões, resultam em um sólido de determinada topologia. A Figura 1.1.2.7 demonstra a formação das MOFs a partir da ligação das SBUs com os ligantes para a formação de sólidos com diferentes topologias.³⁷

Figura 10 - Exemplo de unidade secundária de construção (SBU) de Zinco e Cádmiio:



Fonte: Sun³⁶.

Figura 11 - Exemplo de unidade secundária de construção (SBU) conectadas por ligantes orgânicos para formação das MOFs

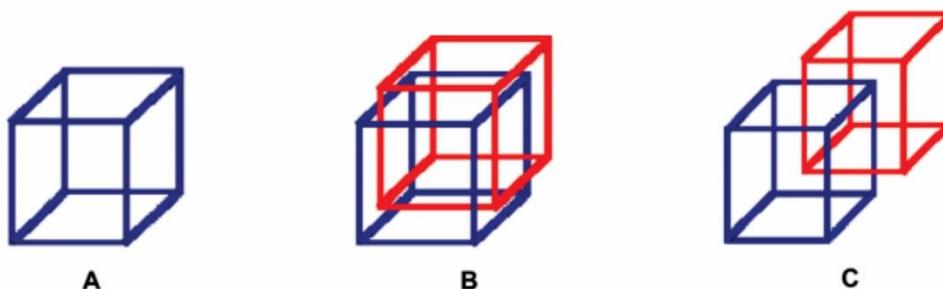


Fonte: Lu³⁷.

Usando a síntese reticular e visando aumentar o volume da cavidade das MOFs, Yaghi e colaboradores utilizaram ligantes mais longos para aumentar o espaçamento entre os vértices da rede e produzir espaços vazios da mesma dimensão do ligante utilizado (*expansion*)³⁰. Porém, o que foi observado experimentalmente foi a diminuição dos poros dos MOFs quanto mais se aumentava o tamanho do ligante carboxilado³⁸. A explicação para a diminuição da dimensão dos poros se deve à

catenação das redes. A catenação pode ocorrer de duas formas: entrelaçamento ou interpenetração. A Figura 12 mostra a diferença entre elas.³⁹

Figura 12 – Ilustração de redes: não catenada e os tipos de catenação



A) Rede não catenada; B) Duas redes idênticas, independentes, porém entrelaçadas; C) Redes interpenetradas

Fonte: Farha e Hupp³⁹.

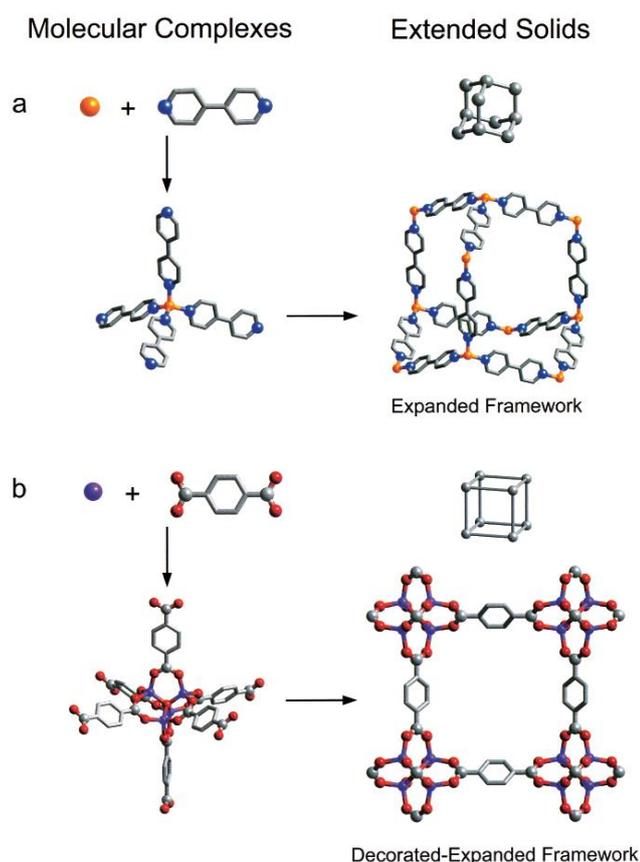
Interações fracas (van der Waals) entre as unidades atuam de forma a promover energeticamente a catenação entre duas redes, sendo estas utilizadas como modelos para crescimento do sólido tridimensional. A catenação é um fato na química dos polímeros de coordenação. Em alguns casos, como quando esses sólidos porosos são aplicados à separação de gases ou à adsorção e captura de moléculas gasosas diatômicas, a catenação atua de forma positiva, diminuindo o volume do sistema de poros e aumentando a densidade do sólido^{40,41}. Em outros casos, a catenação é um problema na síntese de MOFs pois torna-se difícil prever a porosidade desses sistemas entrelaçados, além de produzir sólidos com baixas porosidade, rigidez e estabilidade tanto da estrutura como do sistema de poros da rede tridimensional.^{38,39,42-44}

Há mais de uma forma de se controlar a catenação na síntese dos MOFs. Dentro desse contexto, Zaworotko e colaboradores descreveram uma forma de se obter estruturas não catenadas apenas alterando a temperatura e a concentração dos precursores na síntese do material⁴⁵. Zhou e coautores⁴⁶ e Li e coautores⁴⁷ utilizaram a estratégia de modelagem molecular, utilizando ácido oxálico como *template* (molde). Shekhah e coautores⁴⁸ obtiveram MOFs não catenados utilizando epitaxia em fase líquida, em uma superfície contendo uma monocamada orgânica e, em seguida, empregando um método de crescimento camada por camada (*layer-by-layer*). Hupp e coautores³⁹ separaram por densidade as fases catenada e não catenada dos MOFs;

em outra abordagem, utilizaram haletos volumosos nos ligantes orgânicos, que por impedimento histórico, não formam redes interlaçadas nem interpenetradas. Muitas estratégias já foram utilizadas para síntese de MOFs não catenados, porém, são poucas que permitem a síntese em grande escala.

A segunda estratégia para apreciar o impacto da abordagem das SBUs e da química reticular da síntese de MOFs mais rígidos e com maiores cavidades, proposta por Yaghi e coautores, é a *decoration* (decoração) e se baseia na substituição de um único vértice da rede tridimensional, por um conjunto de vértices. Para ser mais claro, esta estratégia se baseia na substituição de um íon metálico por um cluster metálico. Tal substituição aumenta a rigidez da estrutura e diminui a probabilidade de interpenetração³⁰. A estratégia de decoração é representada na Figura 13.

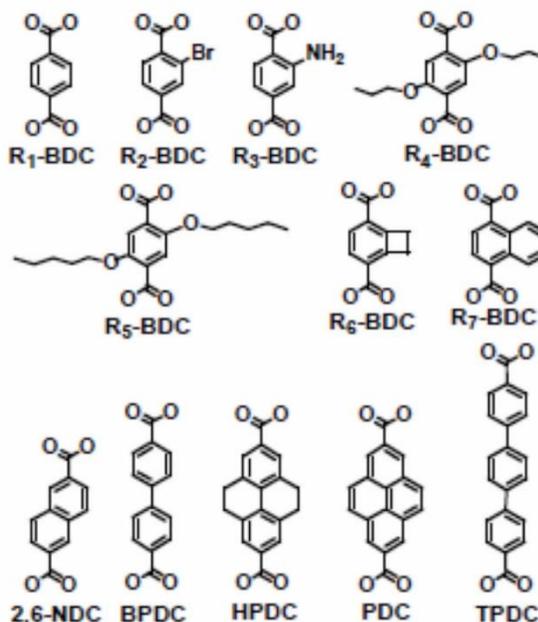
Figura 13 – Ilustração das técnicas *decoration* e *expansion*:



Montagem de estruturas metal-orgânicas (MOFs) pela copolimerização de íons metálicos com ligantes orgânicos para resultar em (a) estruturas metal-bipiridinas flexíveis com topologia diamantóide e (b) clusters metal-carboxilato rígido que podem ser ligados por “benzenos” para formar estruturas rígidas estendidas onde o centro M-C-O (SBU) de cada cluster atua como um grande octaedro decorando o vértice do cubo.

Fonte: Eddaoudi³⁰.

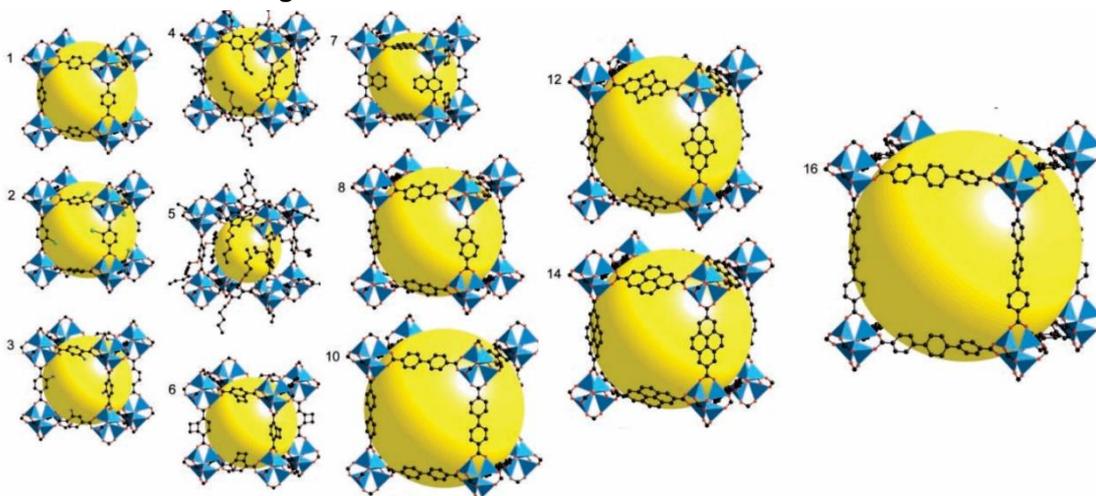
Figura 14 - Ligantes orgânicos utilizados na síntese da série de MOFs isoreticulares:



Fonte: Eddaoudi⁴⁸.

Para demonstrar experimentalmente as duas estratégias citadas acima e também a abordagem da racionalização da síntese das MOFs, o que permite o planejamento de funcionalidade e dimensionamento estrutural desses sólidos, Yaghi e coautores sintetizaram uma série de sólidos porosos com a mesma topologia da MOF-5, porém utilizando ligantes orgânicos com diferentes dimensionalidades (Figura 14), gerando assim sólidos com diferentes tamanhos de poros. À esta série foi dado o nome de MOFs isoreticulares (ou IRMOFs) (Figura 15).⁴⁹

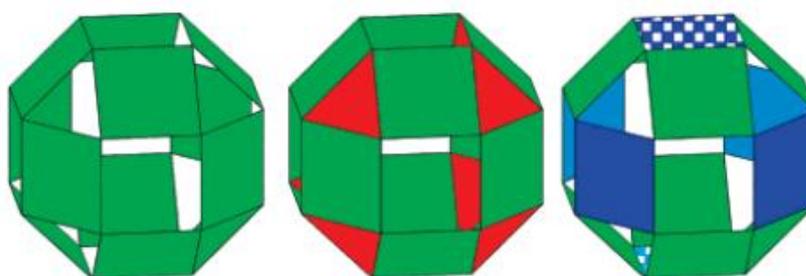
Figura 15 – Estrutura das MOFs da série IRMOF-n



Fonte: Eddaoudi⁴⁸.

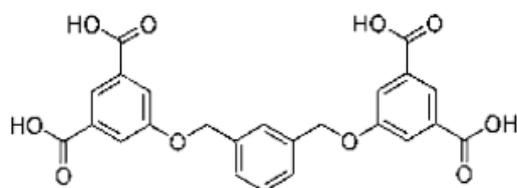
Uma abordagem alternativa para construção desses sólidos porosos foi proposta por Zaworotko⁵⁰. A estratégia de Zaworotko e colaboradores se baseia na utilização de poliedros metalorgânicos (*metal-organic polyhedra, MOPs*) como blocos de construção supermoleculares (*supermolecular building blocks, SBBs*). Tais SBBs normalmente começam a ser projetadas em escala nanométrica e possuindo alta simetria, possibilitam uma estratégia de engenharia de cristal para os polímeros de coordenação, que combina níveis ainda maiores de escala com controle altamente específico sobre a topologia. Esses poliedros podem ser orgânicos, inorgânicos ou metalo-orgânicos. Os MOPs são divididos em sólidos platônicos, sólidos de Arquimedes, poliedros facetados e poliedros estrelados. Um dos exemplos mais significativos da utilização dos MOPs descrito por Zaworotko e coautores⁵¹ envolve o uso de poliedros de simetria octaédrica e composição $M_2(\text{bdc})_2L_2$ ($M = \text{Cu(II)}$, $\text{bdc} = 1,3\text{-benzenodicarboxilato}$, $L = \text{moléculas de solvente}$), como nós altamente conectados. A “decoração” do ligante na posição 5, permite a utilização dessas esferas de $M_2(\text{bdc})_2L_2$ como nós para criação de um MOF de estrutura extremamente complexa, e elevando assim o conceito de planejamento e projeção de MOFs para um nível de complexidade maior⁵¹. As Figuras 16 – 18 mostram, o MOP de simetria octaédrica, o ligante orgânico “decorado” na posição 5 e a estrutura do MOF formado, respectivamente.

Figura 16 - Esquema do romboexaédro



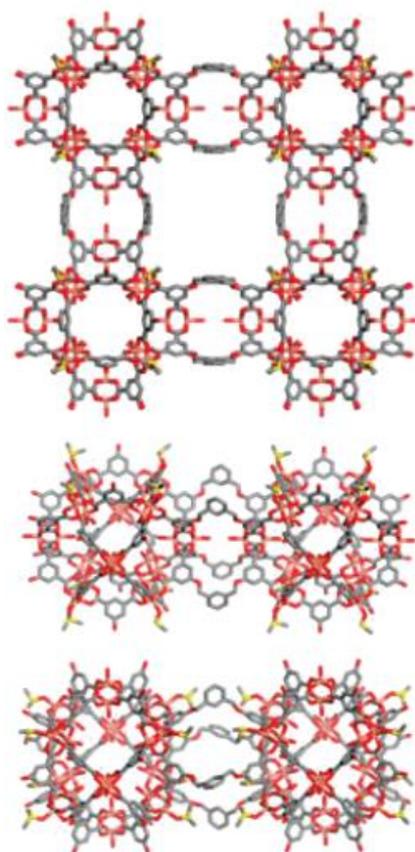
A conexão entre as 6 janelas quadradas resultam em uma conectividade octaédrica.
Fonte: Perry⁵⁰.

Figura 17 – Estrutura do ácido 1,3-bis(5-metóxi-1,3-benzeno dicarboxílico)benzeno, H_4L



Fonte: Perry⁵⁰.

Figura 18 - Conexão entre duas unidades da mesma MOF, através da funcionalização do ligante.



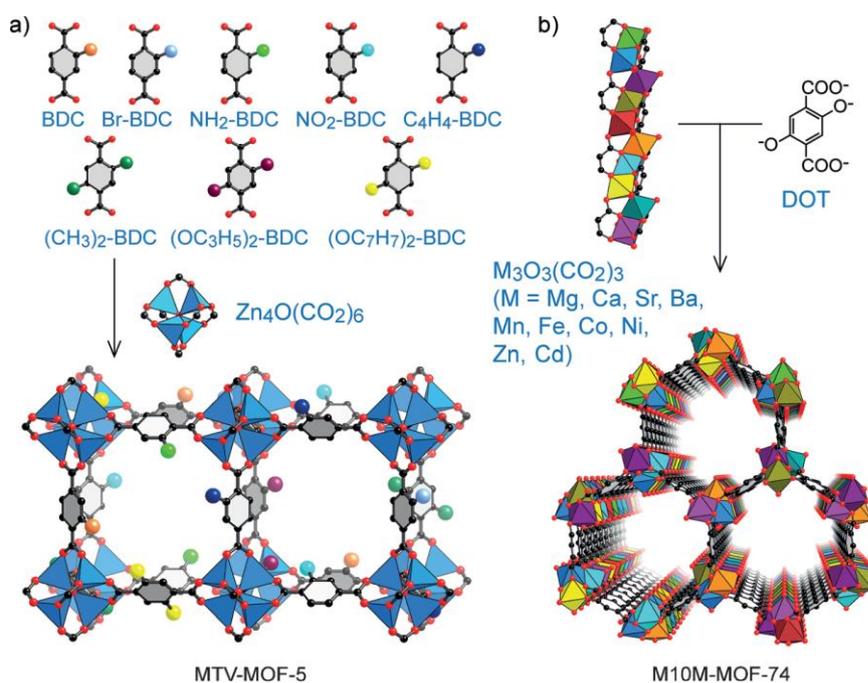
Fonte: Perry⁵⁰.

A complexidade desses sólidos aumenta com passar do tempo. Antes, o desafio era conseguir entender, planejar e sintetizar materiais metalo-orgânicos porosos, atualmente muitos cientistas buscam a modelação desses materiais à níveis moleculares, o que torna cada vez mais complexo e complicado o estudo das MOFs.

Aqui entra a busca pela multifuncionalidade. Materiais únicos, projetados para desempenhar diferentes papéis em diferentes etapas de processos químicos e físicos. O que antes era feito com um único ligante e poucas unidades secundárias de construção (SBU), passa a possuir 3, 4, 5, ou até 10 metais e até 8 ligantes diferente. A intenção de adotá-los está ligada à possibilidade de um controle maior sobre a

topologia, assim como a obtenção de um novo nível de escala para o sólido resultante. Trata-se, na verdade, de uma extensão da hierarquia existente: uma SBB pode ser considerada como sendo construída de MOPs nanométricos; MOPs são construídos a partir de SBUs e essas abrangem íons metálicos conectados por ligantes orgânicos (ver Figura 15).^{52,53}

Figura 19 - MOFs sintetizados com vários ligantes, ou com mais de um cluster metálico.



Fonte: Wang⁵².

1.1.3 Métodos de síntese

As redes metalo-orgânicas tridimensionais podem ser preparadas por diferentes rotas sintéticas. Em sua grande maioria, as sínteses são realizadas em fase líquida e envolvem a solubilização de um precursor do metal (geralmente um sal solúvel) e do ligante orgânico, que geralmente é uma molécula rígida, nas proporções adequadas para a formação da estrutura do sólido.^{54,55}

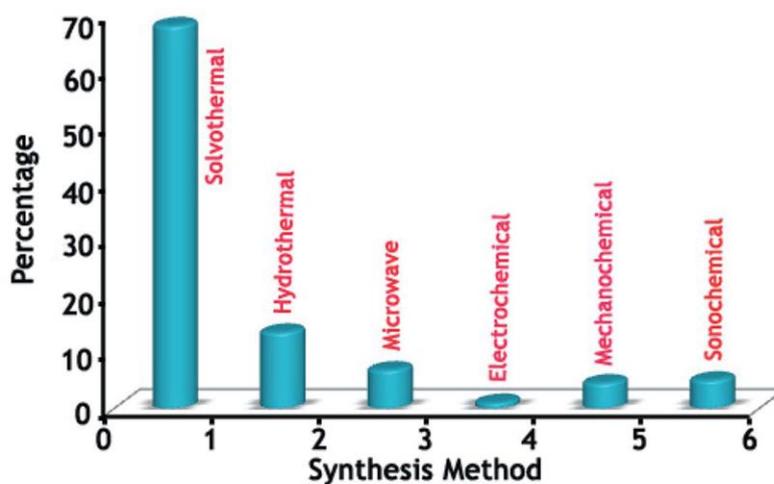
Entretanto, muitos fatores estão envolvidos na síntese desses sólidos. A alteração da fonte de energia e do tipo de estímulo ao qual a mistura reacional é submetida, podem gerar MOFs com diferentes tamanhos e topologias, o que pode influenciar diretamente em sua aplicação⁵⁶. Para além disso, a alteração do tipo de solvente ou da proporção da mistura de solventes podem também ter influência

determinante na estrutura do sólido formado. Isso porque, durante o processo de síntese, a mistura de solventes atua como molde (*template*), isto é, o sólido vai se organizando – ou as ligações covalentes vão se formando entre os centros metálicos e os ligantes orgânicos – ao redor do solvente, de tal forma que quando terminada a síntese, o solvente fica aprisionado na cavidade do sólido. Um exemplo bastante ilustrativo pode ser visto no artigo de Shen Hu e colaboradores⁵⁷, o qual mostra a influência da composição da mistura de solventes sobre as topologias do sólido resultante durante a síntese do MOF **NH₂-MIL-125(Ti)**. A composição dos solventes utilizado é importante pois são as próprias moléculas de solvente que atuam como molde (*template*) durante o processo de nucleação e formação da MOF.

Outro exemplo é o artigo de Yun-Qi Tian e colaboradores⁵⁸ sobre a síntese de diferentes tipos de ZIFs (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*) utilizando os mesmos centros metálico e ligantes, porém, alterando os solventes.

De qualquer modo, no que diz respeito às técnicas de síntese para a preparação desse tipo de material, a Figura 20 ilustra as mais utilizadas, segundo Chandan Dey e colaboradores⁵⁴. Cabe destacar, no entanto, que nesses últimos anos, felizmente, tem havido uma maior preocupação com o meio ambiente, de forma que tem se buscado metodologias mais adequadas à química verde. E dentro dessa perspectiva, a ideia é cada vez mais recorrer a métodos sintéticos que minimizem o uso de solventes nocivos para o ambiente e/ou de equipamentos que consumam muita energia como estufas, fornos de micro-ondas, entre outros.

Figura 20 – Gráfico das diferentes rotas sintéticas de MOFs seus percentuais de utilização:



Fonte: Dey⁵⁴.

A seguir segue uma breve descrição das diferentes técnicas para a síntese de MOFs:

1.1.3.1 Síntese solvotérmica

O método de síntese solvotérmico é o mais utilizado até o momento para a preparação das redes metalo-orgânicas tridimensionais. O método consiste na utilização de reatores fechados (geralmente de teflon), que são colocados dentro de autoclaves e levados à uma estufa com temperatura controlada. Geralmente são utilizados solventes orgânicos, os quais são submetidos a temperaturas acima de sua temperatura de ebulição, criando assim uma pressão interna inerente ao sistema. Alguns dos solventes mais utilizados são: dimetilformamida (DMF), dietilformamida (DEF), metanol, etanol, acetonitrila, etc, ou então, misturas de solventes.

A síntese solvotérmica permite o controle da topologia e do crescimento dos cristais dos MOFs de forma precisa. Portanto, ao se alterar algum parâmetro da reação como a temperatura de síntese, o tempo de reação, o pH ou a quantidade de solvente (diretamente relacionada à pressão de vapor dentro do reator), a constante dielétrica do meio, etc. é possível a alteração da estrutura e da topologia dos sólidos formados.

Cabe mencionar que esta técnica já é bastante utilizada para a síntese de diversos materiais, tanto inorgânicos (como compostos de Ag/AgBr⁵⁹, nanopartículas de óxido de ferro superparamagnético⁶⁰, por exemplo) como híbridos orgânico-inorgânicos (como perovskitas híbridas⁶¹).

1.1.3.2 Síntese assistida por micro-ondas

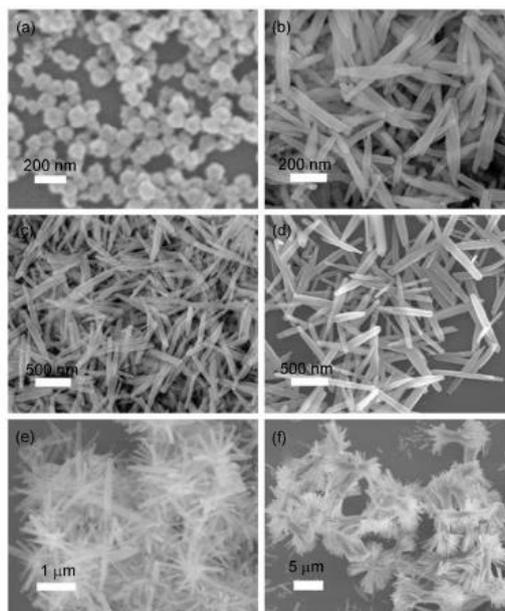
A síntese das MOFs em reator usando radiação na região das micro-ondas se baseia na interação dessas ondas eletromagnéticas com as cargas móveis do meio reacional (íons ou moléculas de solvente polar ou elétrons no caso dos sólidos). Neste último caso, o aquecimento se dá através da resistência elétrica do material, que se opõe à formação da corrente elétrica derivada da interação dos elétrons com a onda eletromagnética. Já no caso de soluções, o aquecimento se dá na orientação das

moléculas polares com o campo eletromagnético. Quando o campo oscila, as moléculas alteram suas posições, e com a utilização da frequência correta de oscilação do campo, essas moléculas começam a colidir umas com as outras, o que causa um aumento da energia cinética e conseqüentemente uma elevação da temperatura.⁶²

Neste método, o aquecimento é bastante rápido e muito mais homogêneo quando comparado com a síntese solvotérmica, que depende do aquecimento externo (geralmente uma resistência elétrica da estufa). No entanto, é necessária neste caso uma escolha mais criteriosa dos reagentes e solventes, já que alguns deles vão interagir muito fortemente com a onda eletromagnética.

Algumas vantagens são observadas na utilização da síntese assistida por micro-ondas. A primeira é o tempo de reação, que geralmente não ultrapassa uma hora, pois devido à homogeneidade e a alta taxa no aquecimento, além do controle preciso dos parâmetros da síntese, elevam a taxa de nucleação e conseqüentemente as MOFs se cristalizam com um tempo menor (quando comparadas com aquelas sintetizadas por via solvo/hidrotérmica). Além disso, o tempo de síntese influencia no tamanho do cristalito formado, e por essa razão na grande maioria dos casos são bem menores, alcançando em alguns casos a escala nanométrica, o que, dependendo da aplicação pode ser positivo ou negativo.

Figura 21 - *Imagens de microscopia eletrônica de varredura da MOF [Eu(BTC)(H₂O)].DMF*



MOF [Eu(BTC)(H₂O)].DMF sintetizada com diferentes concentrações de Eu(NO₃)₃ pela via assistida por micro-ondas.

Fonte: Dang⁶⁴.

Dois casos distintos dessa alteração de tamanho foram observados nas sínteses dos MOFs **UiO-66**⁶³ e **[Eu(BTC)(H₂O)].DMF**⁶⁴. No primeiro caso, o MOF **UiO-66** sintetizado em reator micro-ondas não apresentou alterações significativas de topologia ou tamanho, quando comparados com aquele obtido solvotermicamente. Por outro lado, a síntese por micro-ondas do MOF de európio permitiu obter cristalitos da ordem de 400nm (ver Figura 21).

O primeiro MOF sintetizado pela via assistida por micro-ondas⁶⁵ foi o **MIL-101 (Cr)** em 2005. Além desse MOF de cromo, **HKUST-1**⁶², **MOF-5**⁶⁶, **MIL-53(Fe)**⁶⁷ e muitos outros já foram sintetizados por essa rota sintética.

Aqui também cabe dizer que essa técnica também é utilizada na produção de outros materiais inorgânicos (como compósitos de óxido/hidróxido de Co e Mn⁶⁸, *dots* de carbono⁶⁹, etc.) e orgânicos (como a síntese de compostos N-heterocíclicos⁷⁰).

1.1.3.3 Síntese mecanoquímica

A síntese do primeiro MOF utilizando a via mecanoquímica foi relatada em 2006^{71,72}, ainda que esta técnica já seja utilizada na química há muito tempo para a síntese de diversos materiais e compostos como por exemplo, complexos metálicos⁷³, polímeros^{74,75}, cocristais⁷⁶, síntese de moléculas orgânicas⁷⁷, etc.

A síntese desses sólidos pode ser realizada com o auxílio de um moinho de bolas. Trata-se na verdade de um reator, geralmente em inox, contendo esferas de diâmetro controlado, onde são colocados os reagentes no estado sólido e sobre o qual é aplicada uma determinada frequência de vibração, por um intervalo de tempo.

Aquecimento, diminuição do tamanho de partícula, com um consequente aumento da área superficial, fusão local dos reagentes, formação de defeitos da rede cristalina são alguns dos efeitos que a energia cinética fornecida para o sistema pode induzir nos reagentes sólidos.

A principal vantagem da síntese mecanoquímica em relação às demais é a não utilização de solventes orgânicos e o fato de ocorrer à temperatura ambiente, sendo, portanto, uma técnica “verde” para a síntese de diversos materiais. Além disso, através dessa rota, as MOFs podem ser obtidas em curto intervalo de tempo, uma vez que entre 10 - 60 minutos, obtém-se sólidos com um rendimento considerável. Outra vantagem é a possibilidade de utilizar óxidos metálicos (e não sais solúveis) como

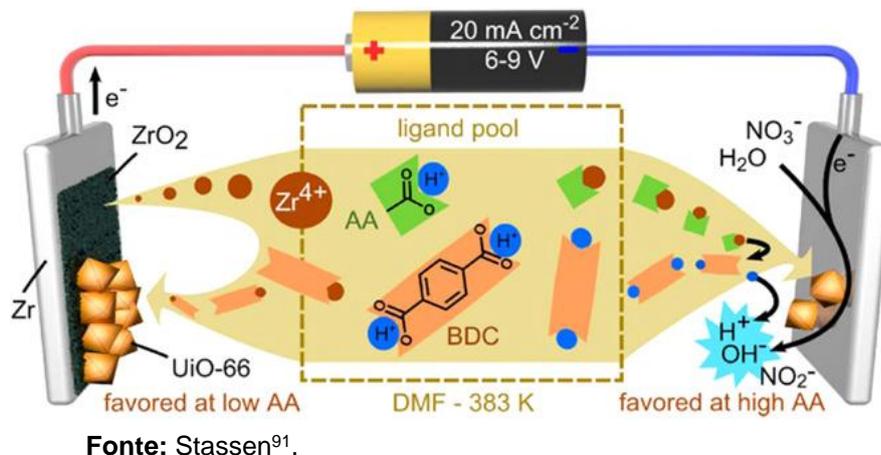
precursor, sendo os únicos produtos da reação o sólido (MOF) e água. As outras técnicas não fazem uso dos óxidos como precursores dos centros metálicos devido à baixa solubilidade destes na maioria dos solventes⁷⁸⁻⁸¹. Por outro lado, para determinadas sínteses, torna-se vantajoso partir de sais metálicos hidratados contendo ânions básicos (acetato, carbonato), pois estes possuem ponto de fusão menor que os óxidos, o que facilita a formação dos MOFs. Quando utilizado o acetato, por exemplo, ácido acético é formado durante a reação e este produto permanece dentro das cavidades do sólido poroso, mas pode ser posteriormente removido com facilidade por ativação térmica.

Pode ser necessário recorrer, também, ao uso de pequenas quantidades (algumas gotas) de solvente para que sejam obtidos MOFs com maiores áreas específicas e cristalinidade. *Liquid-assisted grinding* ou *LAG*, é como é chamada a utilização de pequenas quantidades de solventes nessa via sintética. A moagem assistida por líquido aumenta a mobilidade dos reagentes, resultando em uma maior facilidade de formação do sólido, esta também é a explicação pela preferência de utilizar-se sais metálicos hidratados ou com menor ponto de fusão. Alguns MOFs que foram sintetizados utilizando tal técnica são: **HKUST-1**⁸², MOFs de terras-raras⁸³, carboxilato de ferro (MOF isoestrutural ao **MIL-100(Fe)**)⁸⁴, **IRMOF**⁸⁵, **JUK-2**⁸⁶, entre outros⁸⁷. A extensão da metodologia *LAG* é a utilização de sais e de solventes como direcionadores de estrutura. A chamada *ion-liquid-assisted grinding* ou *ILAG*, também é bastante utilizada para síntese de MOFs utilizando a abordagem mecanoquímica.

1.1.3.4 Síntese eletroquímica

O primeiro MOF sintetizado pela via eletroquímica foi o **HKUST** em 2005. Tal descoberta gerou uma patente para os pesquisadores da BASF que descobriram e desenvolveram o método com o objetivo de produzir a MOF **HKUST-1** em escala industrial^{88,89}. De fórmula mínima $Cu_3(btc)_2$, a MOF HKIUST é formada por nós metálicos (clusters) de cobre e o ligante orgânico é o btc (ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico). Hoje, muitas MOFs podem ser sintetizados por essa via, entre eles **HKUST-1**, **ZIF-8**, **MIL-100(Al)**, **MIL-53(Al)**, **NH₂-MIL-53(Al)**⁹⁰, **UiO-66(Zr)**⁹¹, etc.

Figura 22 - Esquema de uma célula eletroquímica utilizada para síntese da MOF **UiO-66**.



O princípio da técnica é o fornecimento de íon metálico por dissolução anódica em uma mistura de síntese que contém o ligante orgânico e um eletrólito (solvente). A Figura 22 mostra um esquema para a síntese do MOF **UiO-66** por via eletroquímica.⁹¹

Tal técnica possui algumas vantagens como permitir a síntese sob condições mais amenas quando comparada com a via hidro/solvotérmica ou, em alguns casos, a técnica por micro-ondas. Aqui, a MOF pode ser sintetizado em minutos, ou no máximo horas. A síntese é realizada sem pressão interna e controlando-se a oxidação anódica é possível controlar a concentração de metal na solução ao longo do tempo. Além disso, também é possível controlar o estado de oxidação do metal ajustando a tensão fornecida ao eletrodo. É possível a síntese contínua com a constante adição de ligantes na solução reacional. E por fim, esta técnica também possibilita a síntese de filmes de MOFs, o que é bastante interessante dependendo da aplicação.

A principal desvantagem é a falta de conhecimento e dados na utilização de solventes orgânicos como meios eletroquímicos. Em sua grande maioria, a síntese do sólido poroso passa pela dissolução do ligante orgânico em solvente orgânico. O principal problema é que a resistividade desse meio é maior do que quando a célula eletroquímica trabalha com água como eletrólito e para além das dificuldades experimentais, há o grande desafio de tentar entender os processos químicos que ocorrem no cátodo.

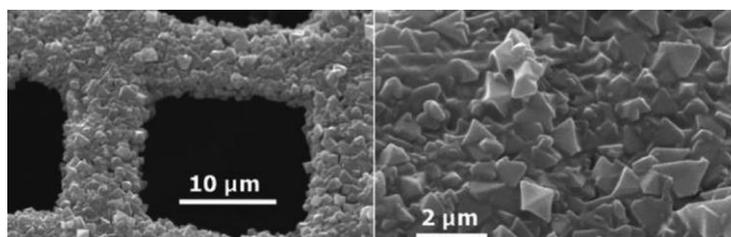
Outra preocupação no que se trata da utilização de um reator eletroquímico para síntese de MOFs é com relação ao eletrodo de referência. O eletrodo de KCl saturado

é um dos mais usados na eletroquímica, porém, para o propósito de síntese de MOFs ele não pode ser utilizado como no meio aquoso, já que KCl não é solúvel em solventes orgânicos. Para superar esta limitação, o eletrodo de referência pode estar em contato com a solução de síntese por um capilar Luggin. Além disso, os eletrodos de referência possuem uma limitação quando se trata de fazer medidas em solventes orgânicos em temperaturas mais elevadas (maiores que 60°C), o que prejudica a correlação entre voltagem aplicada com a teórica.

Algumas MOFs podem ser sintetizadas em meio reacional contendo água. Nesses casos, no entanto, é de extrema importância a utilização de um borbulhador de nitrogênio para deaerar os eletrólitos, já que durante a reação é possível a evolução de hidrogênio no cátodo, criando assim uma atmosfera explosiva.

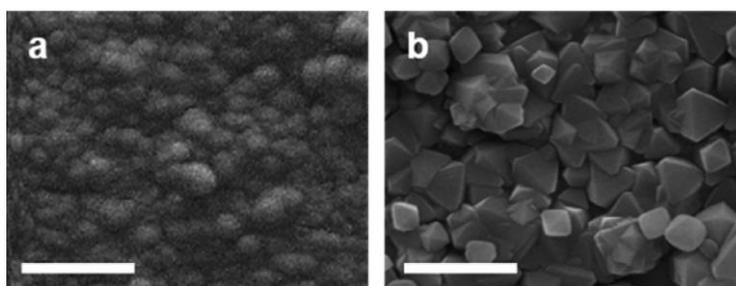
Apesar dos contratempos e a necessidade de ajustes para síntese de MOFs por via eletroquímica, esta técnica tem sido utilizada principalmente para síntese de filmes finos de MOFs para diversas aplicações⁹¹⁻⁹³. As Figuras 23 e 24 apresentam um filme de **HKUST-1** depositado em uma rede de cobre e a MOF **UiO-66**, sintetizados pela via eletroquímica, respectivamente.

Figura 23 - HKUST-1 depositado em uma rede de cobre.



Fonte: Joaristi⁹⁰.

Figura 24 - UiO-66 sintetizado pela via eletroquímica.



Síntese com diferentes concentrações de ácido acético: a) 1 M, b) 5 M.

Fonte: Stassen⁹¹.

1.1.3.5 Síntese sonoquímica

A sonoquímica é uma técnica de síntese que permite preparar diferentes tipos de materiais, entre eles zeólitas⁹⁴ e MOFs⁹⁵. A sonoquímica utiliza a aplicação de ondas ultrassônicas na mistura reacional para produzir os sólidos porosos. As ondas ultrassônicas possuem frequência entre 20 kHz até vários giga-hertz, frequências bem maiores que as detectadas pelo ouvido humano (~20Hz - 20kHz). Essas ondas mecânicas podem ser transmitidas através de qualquer substância sólida, líquida ou gasosa.

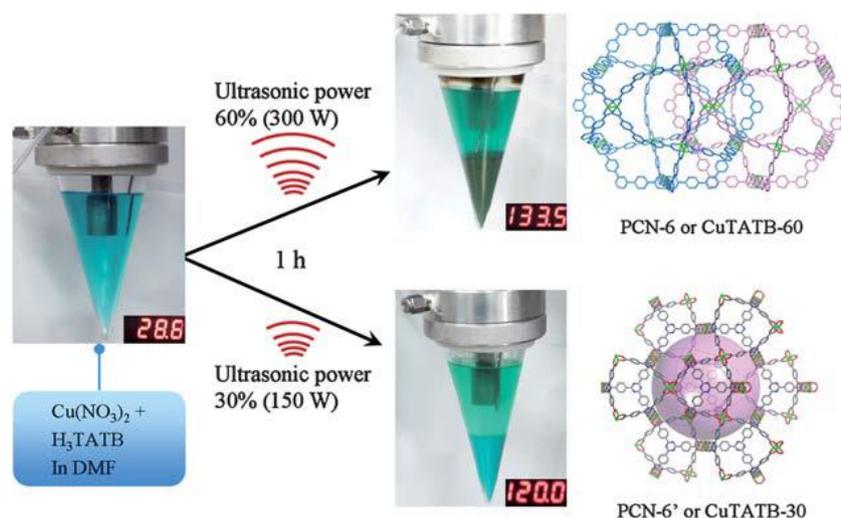
No caso da síntese de MOFs, a fonte de som transmite seu movimento na forma de vibrações para as moléculas no meio reacional, que passam a vibrar gerando ciclos de compressão e expansão. Porém, as reações químicas não são resultado da interação direta da onda ultrassônica com as moléculas dos reagentes, pois o comprimento de onda destas (0,01 a 10cm) é muito maior que a dimensão das moléculas (Å). Na síntese sonoquímica, as reações químicas e mudanças físicas das partículas são resultados principalmente do efeito da cavitação acústica, que consiste na formação, crescimento e implosão de bolhas em pontos localizados. O estágio que conduz ao crescimento das bolhas de cavitação, ocorre devido à difusão de vapor do soluto no volume dessas bolhas que foram geradas pelo movimento vibratório das ondas. Todo esse processo de cavitação eleva a temperatura e a pressão local e pode demorar até alguns microssegundos. Podendo chegar à 5000 K e 1800 atm, além de uma taxa de resfriamento de 10^{10} K/s, o processo de cavitação termina com o colapso da bolha (que depende do solvente e da frequência que as ondas são geradas) provocando a ruptura, reorganização ou formação de ligações químicas, o que torna possível o processo de nucleação e cristalização das redes metalo-orgânicas tridimensionais.

Como o processo de resfriamento quando a bolha de cavitação eclode é muito rápido, os reagentes não possuem tempo para se organizar e formar cristais grandes, e essa é uma das desvantagens (dependendo da aplicação): a utilização da técnica sonoquímica para síntese de MOFs gera cristais de pequenas dimensões^{96,97}. No entanto, uma das vantagens da técnica é a síntese de MOFs em condições mais brandas que as demais (temperatura e pressão ambiente)⁹⁵. Várias MOFs já foram sintetizados pela técnica: **HKUST-1**⁹⁷, **[Cu(hfipbb)(H₂hfipbb)_{0.5}]**⁹⁸ (hfipbb= 4,40-

hexafluoroisopropylidenebis-benzoate), **MOF-177**⁹⁹, **MOF-5**¹⁰⁰, **IRMOF-3**¹⁰¹, entre outros.

Além de possuir aspectos interessantes para síntese de MOFs, a técnica permite o controle de alguns processos durante a síntese. Um dos exemplos é o controle da catenação na síntese do MOF **CuTATB-n**, apenas controlando-se a frequência aplicada. O controle da catenação pode, por exemplo, afetar diretamente o potencial de adsorção de CO₂ do sólido¹⁰⁰. A Figura 25 mostra a síntese do MOF **CuTATB-n**, e o controle da catenação de acordo com a frequência da onda ultrassônica aplicada.

Figura 25 – Esquema de síntese sonoquímica.



A alteração da frequência da onda ultrassônica aplicada permite o controle da catenação das redes.
Fonte: Kim¹⁰².

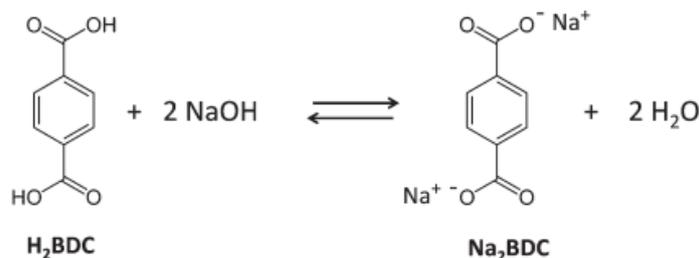
1.1.3.6 Síntese em água e à temperatura ambiente

Com a preocupação com o meio ambiente cada vez mais intensa, a química se reinventa no intuito de produzir menos resíduos e utilizar menos solventes orgânicos, os quais são geralmente tóxicos ao ambiente e são sintetizados por processos industriais caros e que exigem alto gasto energético. Aqui não é diferente, como já mencionado nesse texto. Porém, como a síntese desses sólidos é bastante recente (o primeiro artigo relatando a síntese de um MOF com porosidade permanente foi publicado em 1999), ainda há muito o que ser feito no sentido de buscar vias sintéticas alternativas mais “verdes”.

Um dos maiores desafios na síntese de MOFs em água e à temperatura ambiente é a solubilização do ligante orgânico, que geralmente é pouco solúvel em

água. Uma das abordagens para síntese de MOFs em água consiste na reação do ligante orgânico (quando este for um ácido carboxílico) com hidróxido, produzindo assim o sal do ligante e água (ver Figura 26). Alguns dos MOFs que já foram sintetizados utilizando essa via são: **MIL-53** (Al), **MIL-74**(Zn) e **MOF-5**.¹⁰³

Figura 26 - Reação entre H_2BDC e $NaOH$ para obtenção do sal Na_2BDC .



Fonte: Sánchez-Sánchez¹⁰³.

1.1.3.7 NanoMOFs

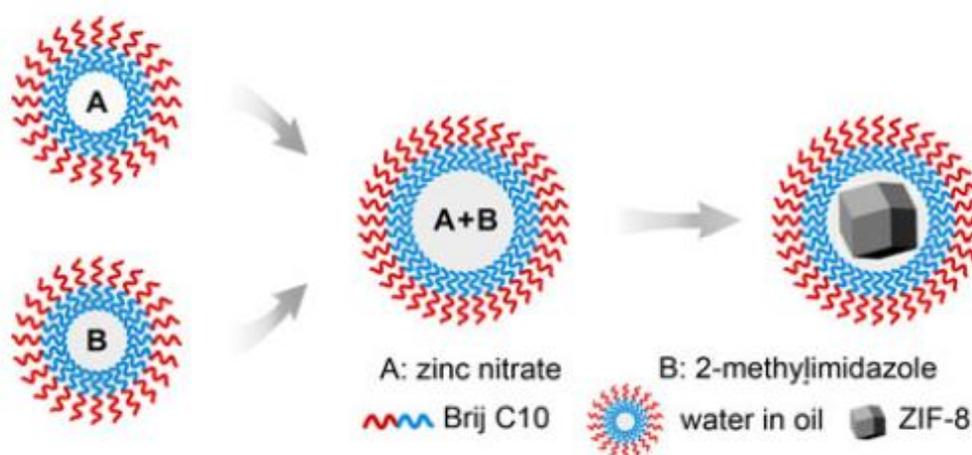
Dependendo da aplicação para qual um MOF foi projetado, o tamanho do cristal é um dos fatores mais importantes. Quando um MOF é projetado para ser utilizado em *drug delivery*, por exemplo, é necessário que o sólido possua dimensões nanométricas para que este possa entrar na célula e entregar o fármaco. Além disso ele deve possuir biocompatibilidade e baixa citotoxicidade, o que pode ser projetado utilizando-se vitaminas, aminoácidos como ligantes e metais presentes em nosso organismo. Aliás, à essa classe específica de materiais para aplicações biológicas dá-se o nome de BioMOFs.

Ocorre que a miniaturização é um processo que pode alterar as propriedades do sólido quando comparado com o mesmo sólido de tamanho maior. A diminuição do tamanho do cristal pode afetar sua performance em várias aplicações como catálise, separação de gases, aplicações em painéis solares, etc.¹⁰⁴⁻¹⁰⁷

Como dito anteriormente, a síntese de MOFs é bastante sensível a qualquer alteração na metodologia utilizada para a sua obtenção. Assim, existem muitas formas diferentes de se alterar a morfologia dos cristais a fim de se obter MOFs com tamanho reduzido¹⁰⁵. Entre elas, a utilização de síntese sonoquímica¹⁰⁷ ou por micro-ondas¹⁰⁸ pode ser empregada para síntese de MOFs em escala manométrica, como já mencionado.

Outra técnica bastante utilizada é a síntese em microemulsão. Esta técnica consiste na utilização de surfactantes para limitar o crescimento dos cristais. Dependendo da quantidade de surfactante que é adicionado ao meio reacional, esta técnica pode ser utilizada tanto para limitar o crescimento dos cristais, com a formação de micelas apolares no solvente orgânico, como também utilizar a micela formada como minireator. A Figura 27 representa a utilização da micela como minireator para síntese do MOF **ZIF-8**.¹⁰⁹

Figura 27 - Ilustração esquemática da síntese da MOF nanométrica **ZIF-8** utilizando a técnica de micelas inversas



Fonte: Qiu¹¹⁰.

Algumas sínteses de MOFs são sensíveis à alteração da proporção de solvente ou até da concentração dos reagentes precursores do sólido, o que pode alterar a topologia do cristal e gerar sólidos manométricos^{110,111}. Do mesmo modo, algumas sínteses podem ser realizadas à temperatura ambiente para gerar nanoMOFs^{112,113}. Porém, a estratégia mais utilizada na síntese e controle da dimensão de MOFs, é chamada de modulação de coordenação (*coordination modulation*). Tal técnica consiste na solubilização de sais, ácidos, bases, etc. desde que sejam ligantes monodentados que vão competir com o ligante polidentado pelo centro metálico. Ácido acético, piridina, ácido trifluoroacético, ácido fórmico, ácido benzóico, acetato de sódio, entre outros podem ser utilizados como moduladores. A concentração desses sais pode controlar a topologia e morfologia, incluindo o tamanho.¹¹²⁻¹¹⁹

1.1.4 Aplicações

Devido principalmente à sua natureza porosa, alta cristalinidade e facilidade de modificação pré- e pós-síntese, as MOFs podem ser planejadas e sintetizadas para determinadas finalidades. Algumas das aplicações mais relevantes para estes sólidos são: sensores¹²⁰, catálise¹²¹, *drug delivery*¹²², separação e adsorção de gases.¹²³

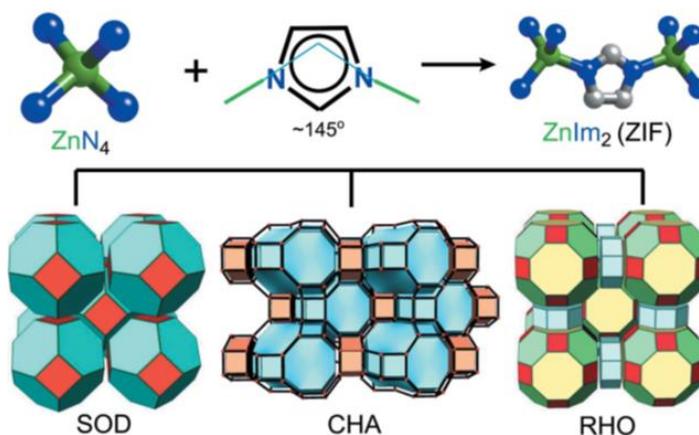
Dentre estas, a catálise heterogênea desperta naturalmente um interesse maior no que se refere aos processos industriais, lembrando que diferente da homogênea, aquela possibilita maior facilidade de separação do catalisador e dos produtos. Como o objetivo do trabalho proposto é a aplicação de um MOF de titânio como catalisador da reação de condensação de Knoevenagel, o sub-tópico a seguir será focado na aplicação de alguns MOFs como catalisadores.

1.1.4.1 MOFs como catalisadores heterogêneos

A utilização das MOFs como catalisadores em reações químicas é bem recente. Antes da existência e da difusão do conhecimento acerca das MOFs, as zeólitas assim como os silicatos e aluminosilicatos eram (ainda são) utilizados como catalisadores.

As MOFs começaram a atrair interesse na área de catálise heterogênea quando a síntese de MOFs com estrutura de zeólita começaram a ser realizadas por pesquisadores. O primeiro a sintetizar esse tipo específico de MOF foi Yaghi e colaboradores. A estrutura da rede metalo-orgânica é idêntica às apresentadas pelas zeólitas devido à angulação formada entre seus componentes. No caso, essas MOFs recebem o nome de ZIFs (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*) e são utilizados somente metais tetraédricos e ligantes orgânicos imidazóis na síntese desses sólidos. As Figuras 28 e 29¹²⁴ mostra a angulação das ligações entre o metal e o ligante nas ZIFs e nas zeólitas.

Figura 28 - Síntese e estrutura das ZIFs



Fonte: Park¹²³.

Figura 29 - Ilustração esquemática da angulação da ligação nos ZIFs.

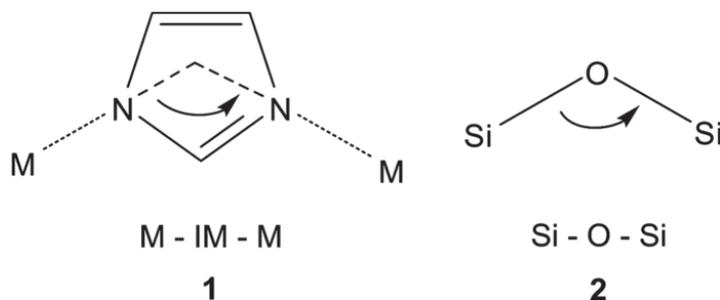


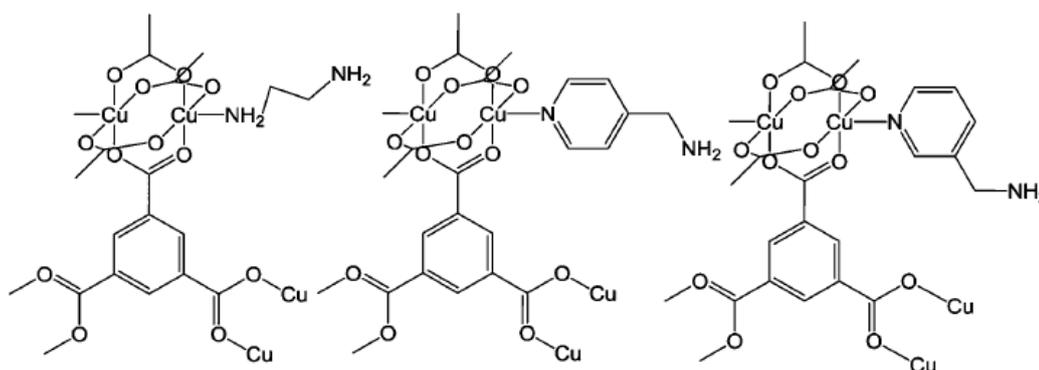
Ilustração esquemática da angulação de aproximadamente 145° entre (1) imidazol e centros metálicos tetraédricos nas ZIFs e (2) ligação entre Si-O-Si nas zeólitas

Fonte: Park¹²³.

No entanto, há algumas distinções importantes que precisam ser feitas, quando comparamos esses diferentes tipos de sólidos e seu uso em catálise. As zeólitas, por exemplo, apresentam estabilidade térmica elevada, porém possuem tamanho de poro limitado¹²⁵. Por essa razão, são muito utilizadas em reações da indústria pesada, como por exemplo no processo de craqueamento do petróleo. Por outro lado, as MOFs além de também apresentarem alta cristalinidade, possuem um sistema de poros não tão limitado quanto às zeólitas; ou seja, apesar da grande maioria apresentar poros até 2 nm, há diversas MOFs mesoporosas já descritas na literatura. Além de uma distribuição bastante homogênea dos centros metálicos e ligantes orgânicos - um dos quais ou ambos os sítios catalíticos ativos -, as MOFs possuem uma alta versatilidade estrutural. Desta forma, as modificações sintéticas e pós-sintéticas podem aumentar a basicidade/acidez ou até mesmo inserir um sítio ativo na estrutura do sólido, e, portanto, utilizar as MOFs como catalisadores é uma grande oportunidade para a indústria¹²⁵. No entanto, as limitações de seu uso estão

No primeiro caso, os metais são ácidos de Lewis. Geralmente, logo após a síntese das MOFs, resíduos de solvente permanecem nas cavidades da MOF, e em muitos casos até se coordenam com o centro ou cluster metálico. Após o processo de ativação ser realizado, todo o solvente residual é eliminado, liberando então, sítios de coordenação que podem ser utilizados como sítios catalíticos ativos. Esse é o caso do **HKUST-1**, por exemplo, no qual o íon cobre (II) possui dois pontos de coordenação disponíveis. A Figura 31¹²⁶ mostra claramente os sítios de coordenação vazios sobre os íons Cu(II) nesta MOF, sendo que um deles foi funcionalizado com ligantes nitrogenados bidentados com o intuito de conferir ao material, maior poder de adsorção de CO₂.

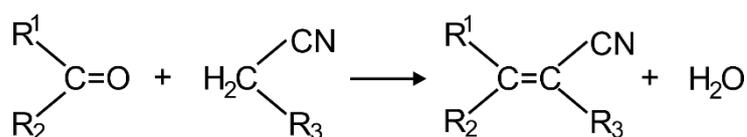
Figura 31 - Esquema da funcionalização de um dos sítios vazios do cobre com diferentes aminas.



Fonte: Montoro¹²⁶.

No segundo caso, os grupos funcionais do ligante orgânico podem agir como sítios ativos para determinadas reações. Um dos grupos mais estudados é a função amina e seus derivados como a piridina, por exemplo. Essa função básica pode promover a catálise de reações como a condensação de Knoevenagel ilustrada na Figura 32.

Figura 32 - Esquema geral da reação de condensação de Knoevenagel.

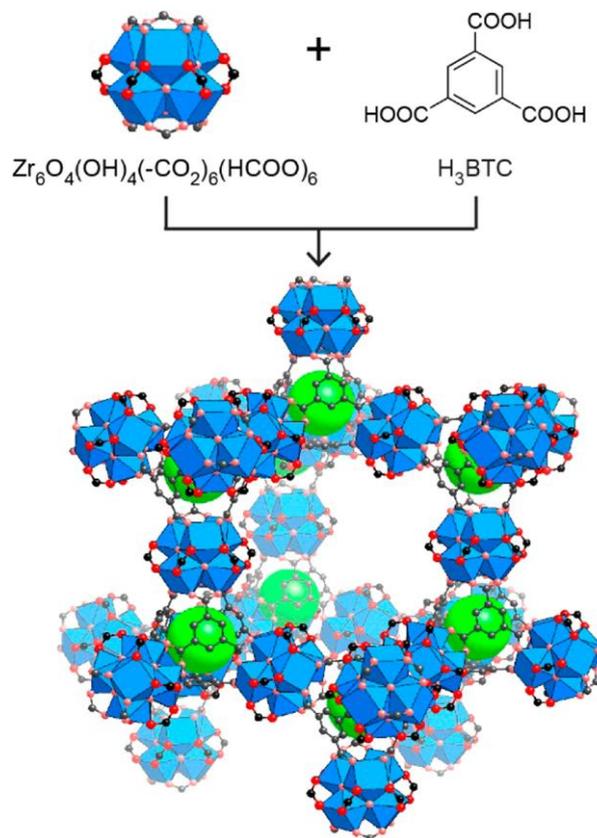


Fonte: O autor.

Outro exemplo é a acidez do MOF-808 (ver Figura 33), que já foi inclusive investigado como catalisador em reações de Friedel-Crafts, esterificação,

isomerização, acilação¹²⁸ e também na hidrólise de gases de guerra (usados como armas químicas, como por exemplo o agente nervoso Sarin).¹²⁹

Figura 33 – Esquema da síntese da MOF-808.



Fonte: Moon¹²⁸.

O último e talvez mais interessante recurso para aumentar a atividade catalítica desse tipo de material se refere à funcionalização pós-sintética das MOFs.

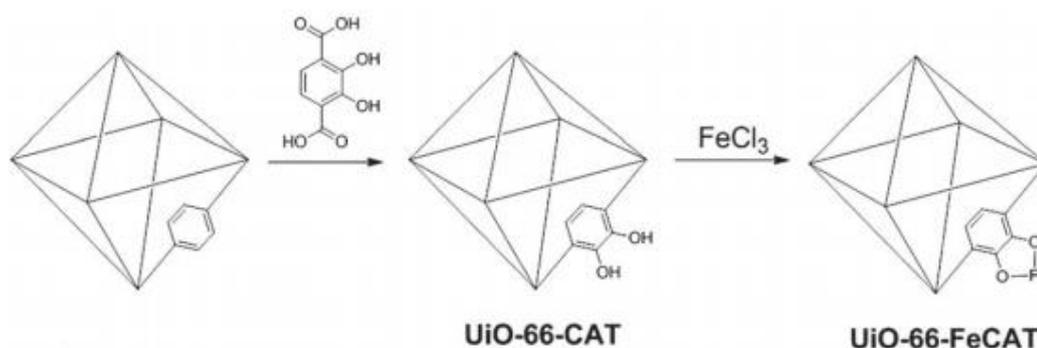
Existem várias estratégias e as mais utilizadas são: a inserção de nanopartículas metálicas nas cavidades do sólido, a funcionalização de ligantes orgânicos para que possam se coordenar à diferentes metais, ou a funcionalização do ligante orgânico, gerando, por meio de reações orgânicas, outra função química.

No caso de inserção de nanopartículas, a MOF não possui sítios ativos para a reação, apenas apresenta em sua estrutura regiões de confinamento (cavidades) que podem ser utilizadas como “minireatores”. Dependendo do tamanho dos poros, é possível a inserção de nanopartículas metálicas de diferentes tamanhos e metais como paládio, platina, ouro, entre outros^{130,131}

No que se refere à funcionalização, a modificação do ligante orgânico para que este possa se coordenar a outro metal é bastante utilizada. A técnica pode ser visualizada na Figura 34, onde a síntese da MOF já é projetada para que o ligante

possa se coordenar posteriormente aos íons de ferro. Essa coordenação altera totalmente as propriedades catalíticas do material^{130,132,133}. Concluindo, as diversas possibilidades de funcionalização pré- e pós-sintética abrem ainda mais o leque de aplicação das MOFs.

Figura 34 - Esquema de funcionalização pós-sintética.



Fonte: Fei¹³⁰.

1.2 NH₂-MIL-125(Ti)

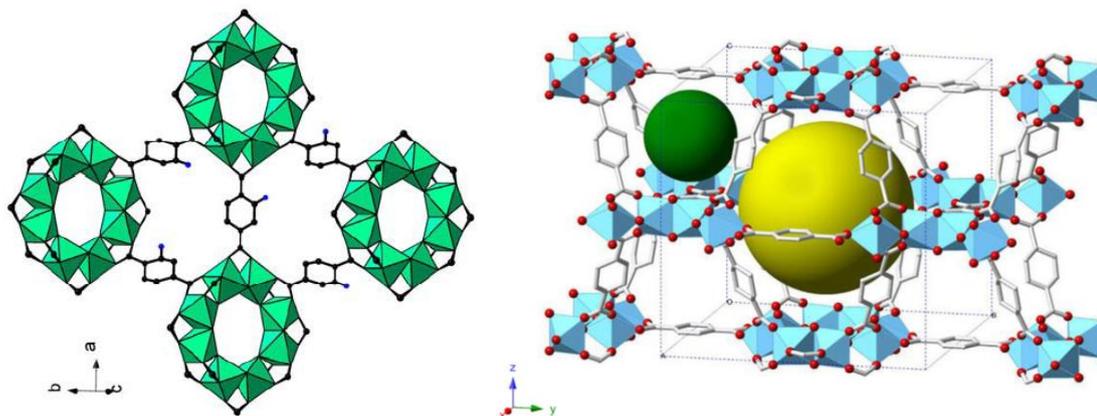
Os MOFs da família MIL (sigla para *Material from Institut Lavoisier*) são materiais desenvolvidos e sintetizados pelo grupo do prof. Gérard Férey. O professor é um dos grandes pesquisadores na área de sólidos de coordenação porosos. Seu grupo cresceu estudando sistematicamente reações hidrotérmicas de precursores de vários metais com diferentes ligantes. Para além disso, os MOFs da família MIL são utilizados em diversas aplicações.

Tratam-se de materiais que apresentam poros que vão de 0,8 até 4 nm, alguns com estabilidade térmica bastante elevada. Dentre os diversos ligantes orgânicos e metais utilizados nas sínteses dos MOFs da família MIL, este trabalho utilizou como ponto de partida o MOF de titânio **NH₂-MIL-125(Ti)**, isoestrutural ao **MIL-125(Ti)** (ver Figura 35). Sua versão amino-funcionalizada apresenta clusters metálicos de titânio contendo o ácido 2-aminotereftálico (ou ácido 2-amino-1,4-benzenodicarboxílico) como ligante orgânico.

Como pode ser observado na Figura 35, o MOF é baseado em unidades octaméricas do tipo $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3-1,4-(\text{CO}_2\text{H})_2)_6]$. Os octâmeros cíclicos são por sua vez construídos por unidades octaédricas de titânio ligadas pelo vértice ou pelo compartilhamento de uma de suas arestas. Dentro da estrutura 3D, esses octâmeros estão ligados covalentemente a outros 12 octâmeros cíclicos através do

ligante 2-aminotereftalato, criando dois tipos de cavidade, uma octaédrica (esfera maior), com 1,07 nm de diâmetro e outra tetraédrica (esfera menor) com 0,47 nm, sendo acessíveis por janelas triangulares de 0,47 nm (ver Figura 35).¹³⁴⁻¹³⁶

Figura 35 – Estrutura da MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$.



Estrutura dos MOFs $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ a esquerda e o composto isoestrutural $\text{MIL-125}(\text{Ti})$ a direita.

Fonte: Kim¹³⁴ e Fu¹³⁵.

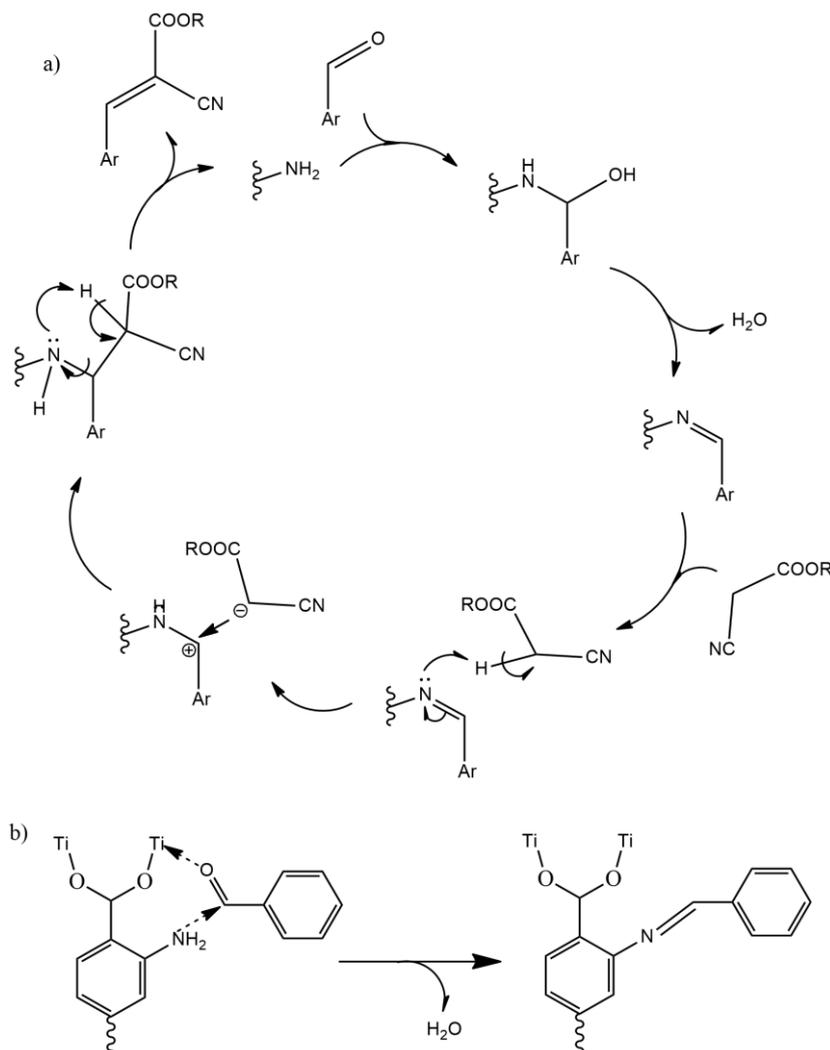
A MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ possui interessantes propriedades fotocatalíticas, dentre elas, destacam-se duas. A primeira se refere à redução de CO_2 gasoso ao ânion formiato na presença de luz e de um reagente de sacrifício¹³⁵. Quando nanopartículas de platina são inseridas nas cavidades desse MOF, obtém-se um material capaz de produzir hidrogênio limpo através da fotocatalise de um reagente de sacrifício em meio aquoso na presença de luz¹³⁷. No entanto, este trabalho descreve pela primeira vez o uso do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ como um catalisador eficiente na reação de condensação de Knoevenagel.

1.3 Reação de condensação de Knoevenagel

As reações de condensação são reações orgânicas bastante versáteis por formar ligações carbono-carbono. Podendo ser aplicada à diferentes substratos carbonílicos, essas reações são bastante utilizadas em síntese orgânica. Dependendo do substrato, as reações de condensação podem ser realizadas em meio básico ou meio ácido, reagentes estes que são tipicamente solúveis no meio reacional. Embora essas reações possam apresentar altos rendimentos, o maior problema está na geração de quantidades consideráveis de resíduos que permanecem solubilizados no

meio reacional. Para tanto, uma das alternativas para redução de resíduos e o aumento da conversão é a utilização de catalisadores heterogêneos. Muitos têm sido utilizados para esse tipo de catálise, tais como titanossilicatos mesoporosos, sílica **MCM-41** funcionalizada com sítios básicos e catalisadores bifuncionais, isto é, materiais que possuem sítios básicos e ácidos.¹³⁸

Figura 36 – Mecanismo da reação de condensação de Knoevenagel.



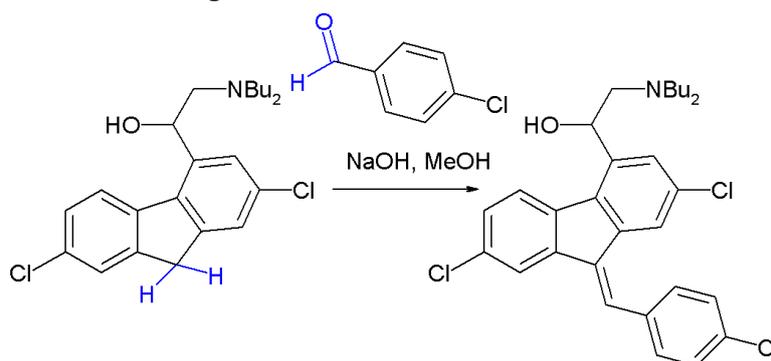
a) Mecanismo da reação de condensação de Knoevenagel b) Formação da aldimina promovida pelo sítio ácido juntamente com o grupo amina

Fonte: O autor

A condensação de Knoevenagel é uma reação de adição nucleofílica de um carbânion a um grupo carbonila seguida de uma desidratação. A carbonila geralmente é um aldeído ou uma cetona, enquanto que o carbânion pode assumir algumas variações, podendo ser secundário ou terciário, porém sempre contendo hidrogênios ácidos. A Figura 36 ilustra o mecanismo desse tipo de reação.¹³⁹

Os produtos que podem ser gerados pela reação de condensação de Knoevenagel são muitos, dentre eles as nitrilas, utilizadas na polimerização aniônica e os ésteres α,β -insaturados, importantes intermediários para produção de medicamentos e produtos farmacológicos complexos. Um exemplo, que pode ser observado na Figura 37, é a síntese da lumefantrina (um dos componentes do medicamento antimalária Coartem®).¹⁴⁰

Figura 37 - Síntese da lumefantrina



Síntese de um dos componentes da droga antimalária Coartem®
Fonte: Beutler, Fuenfschilling e Steinkemper¹⁴⁰.

No que diz respeito à utilização de MOFs como catalisadores em reações de condensação de Knoevenagel, vários metais já foram testados desde Mg e Al, passando por diferentes metais de transição (Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Pd, Zr, Cr, Fe) até íons lantanídeos (Tb e Gd).

No entanto, como pode ser atestado pela análise da Tabela 2, MOFs de titânio ainda não foram relatados na literatura quanto ao seu potencial catalítico nesta reação de condensação. O nosso interesse na avaliação de um MOF de titânio como catalisador da reação de condensação de Knoevenagel surgiu frente à alta acidez que esse metal possui. Como pode ser observado na Figura 36b, os sítios ácidos do titânio podem desempenhar um papel fundamental na reação. De todos os MOFs já testados que possuem o ligante ácido 2-amino-tereftálico, nenhum deles apresenta centros metálicos mais ácidos do que o titânio.¹³⁸

Tabela 2 - MOFs testados como catalisadores da reação de condensação de Knoevenagel

MOF formula	MOF code	Metal	Linker	Pore dimension (Å)
Cd(4-btapa) ₂ (NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O·2DMF	–	Cd	4-btapa	4.7 × 7.3
{[Cd(bipd) ₂ (DMF) ₂](ClO ₄) ₂ (2DMF)} _n	–	Cd	bipd	3.7
Pb(cpna) ₂ ·2DMF·6H ₂ O	–	Pb	cpna	13 × 13
[Zn ₂ (pta) ₂ ·11 H ₂ O] _n	–	Zn	pta	6.3
Zn ₄ O(tatab) ₂ ·17 (DEF)·3 (H ₂ O)	PCN-100	Zn	tatab	27.3
Zn ₄ O(btatb) ₂ ·16 (DEF)·5 (H ₂ O)	PCN-101	Zn	btatb	27.3
Zn(MeIm)	ZIF-8	Zn	MeIm	10.1
Zn(PhIm)	ZIF-9	Zn	PhIm	NR
Pd ₃ (mpdm) ₃ (NO ₃) ₆ ·34 CH ₃ OH·8 H ₂ O	–	Pd	mpdm	23
POM@MIL-101(Cr)	MIL-101(Cr)	Cr	bdc	NR
PTA@MIL-101(Cr)	MIL-101(Cr)	Cr	bdc	NR
Tb-tca	–	Tb	tca	7.5 × 8.5
{[Gd ₂ (tnbd) ₃ -(dmf) ₄](4 DMF·3 H ₂ O)} _n	–	Gd	tnbd	3.3 × 8.6
Cu ₃ (btc) ₂	HKUST-1	Cu	btc	10
ED-MIL-101(Cr)	MIL-101(Cr)	Cr	bdc	< 29
DETA-MIL-101(Cr)	MIL-101(Cr)	Cr	bdc	< 29
NH ₂ -MIL-101(Cr)	MIL-101(Cr)	Cr	2-atp	19 & 10
NH ₂ -MIL-101(Al)	MIL-101(Al)	Al	2-atp	12 & 16
NH ₂ -MIL-101(Fe)	MIL-101(Fe)	Fe	2-atp	16
Zn ₂ (tpt) ₂ (2-atp)I ₂	–	Zn	tpt & 2-atp	NR
Zn(2-atp)	IRMOF-3	Zn	2-atp	15
Zn(2-atp) re-examination	IRMOF-3	Zn	2-atp	15
SIM-2(C ₁₂)	SIM-2	Zn	Im	NR
SIM-2(C ₁₂)/Al ₂ O ₃	SIM-2	Zn	Im	NR
SIM-2(C ₁₂)/Al ₂ O ₃	SIM-2	Zn	Im	NR
[Cu ₃ (ptc)(pvb) ₂ (H ₂ O) ₃](2DMF·10 H ₂ O)	–	Cu	ptc & pvb	13 × 23
Fe(btc)	F 300	Fe	btc	21
Cr ₃ (F,OH)-(H ₂ O) ₂ O[bdc] ₃ ·25 H ₂ O	MIL-101(Cr)	Cr	bdc	29
MIL-101(Cr)·SO ₃ H·NH ₂	MIL-101(Cr)	Cr	bdc	NR
Cu(padi)	PCN-124	Cu	padi	7.6 × 9.5
{[Mg ₃ (pydc)(OH) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O)} _n	–	Mg	pydc	NR
[Mg(pdc)(H ₂ O)] _n	–	Mg	pdc	12 × 4
[Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (2-atp) ₆]	UiO-66(NH ₂)	Zr	2-atp	8 & 11

Fonte: Dhakshinamoorthy¹³⁸.

2 PARTE EXPERIMENTAL

O objetivo deste trabalho é a síntese e a caracterização da MOF NH₂-MIL-125(Ti), utilizando os alcóxidos isopropóxido de titânio e o diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio por duas vias sintéticas diferentes (hidrotérmica e assistida por micro-ondas), e aplica-las como catalisador da reação de condensação de Knoevenegel. A parte experimental foi dividida em síntese e caracterização das amostras sintetizadas e ensaios catalíticos.

2.1 Síntese e caracterização das amostras Iso-Hidro, Iso-MW, Acetil-Hidro e Acetil-MW

Os reagentes e solventes foram utilizados sem a prévia purificação. Os reagentes utilizados foram: ácido 2-amino tereftálico (Sigma Aldrich), isopropóxido de titânio (Sigma Aldrich), diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio (Stream Quemicals, 75% em isopropanol), N,N Dimetilformamida (Merck), metanol (Panreac), benzaldeído (Sigma Aldrich), cianoacetato de etila (Sigma Aldrich), etanol (PA Qhemis), tolueno (PA-ACS Synth) e dimetilsulfóxido (ACS Tedia).

Todas as amostras sintetizadas neste trabalho, seguiram como orientação a síntese da MOF **NH₂-MIL-125(Ti)**¹³⁴. A partir daqui as MOFs que foram sintetizadas utilizando-se o isopropóxido de titânio como fonte precursora dos centros metálicos terão em sua denominação o prefixo *Iso*. Da mesma forma, as MOFs que foram sintetizadas utilizando-se o alcóxido diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio, receberão o nome de *Acetil*. As sínteses foram realizadas em dois tipos diferentes de vias, a primeira hidrotérmica, e a segunda assistida por micro-ondas. Sendo assim, foram sintetizados 4 diferentes MOFs: **Iso-Hidro** e **Iso-MW** (MOFs sintetizados com o isopropóxido de titânio pela via hidrotérmica e pela via assistida por micro-ondas, respectivamente) e as MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW** (MOFs sintetizados com o diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio pela via hidrotérmica e pela via assistida por micro-ondas, respectivamente)

A síntese hidrotérmica da MOF **Iso-Hidro**, foi realizada da seguinte forma: 6 mmol de ácido 2-amino tereftálico (1,0869g) foram adicionados em 25 mL de N,N Dimetilformamida (DMF), agitados em temperatura ambiente até a completa

solubilização do sólido. Em seguida 3 mmol de isopropóxido de titânio (0,9156 mL) foi adicionado em 25 mL de metanol e agitada até a formação de uma solução homogênea. Depois de misturar as duas soluções, esta foi agitada vigorosamente por 15 minutos e transferida para um copo de teflon com tampa, onde são colocados em um reator hidrotérmico e levado para a Estufa com circulação de ar Modelo MSM 512/80/RP (M.S. Mistura Equipamentos) a 423 K por 16 horas.

A síntese hidrotérmica da amostra **Acetil-Hidro**, foi realizada da mesma forma. Mantendo-se as proporções molares de alcóxido de titânio e ligante orgânico. 1,087 g de ácido 2-amino tereftálico foram solubilizados em 15 mL de N,N Dimetilformamida (DMF), agitados em temperatura ambiente até a completa solubilização do sólido. Em seguida 0,730 mL de diisopropóxido bis(acetilacetonato) foi adicionado em 8 mL de metanol e agitado até a formação de uma solução homogênea. Depois de misturar as duas soluções, esta foi agitada vigorosamente por 15 minutos e transferida para um copo de teflon com tampa, onde são colocados em um reator hidrotérmico e levado para a estufa a 423 K por 16 horas.

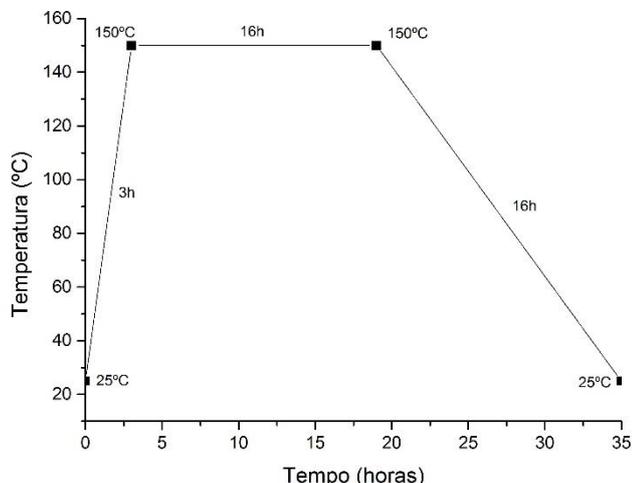
Na Figura 38 é possível ver o copo de teflon com tampa e o reator hidrotérmico. A Figura 39 mostra as rampas de aquecimento, utilizadas para as sínteses descritas anteriormente.

Figura 38 - Reator hidrotérmico e copo de teflon utilizados na síntese.



Fonte: O autor.

Figura 39 - Rampas de temperatura para síntese do **NH₂-MIL-125 (Ti)**.



Fonte: O autor.

Após a síntese, o material de cor amarela intensa foi retirado do copo de teflon e filtrado, sendo então lavado com DMF e metanol duas vezes. Porém como esses materiais são extremamente porosos, por uma força de capilaridade, solventes residuais podem permanecer nas cavidades do material atrapalhando assim eventuais análises, ou até mesmo dificultando o acesso dos reagentes em uma reação de catálise. Por essa razão, o MOF foi submetido a um processo de ativação, no qual o material recém-filtrado e lavado foi colocado em balão com cerca de 20 mL de metanol, onde ficou em refluxo por 24 horas para uma posterior filtragem e secagem à 100 °C por 10 horas.

A MOF **Acetil-MW** foi sintetizada pelo método assistido por micro-ondas. Os reagentes utilizados foram os mesmos e nas mesmas proporções da síntese em condição hidrotérmica. Ácido 2-aminotereftálico (1,087 g) foi solubilizado em 15 mL de N,N Dimetilformamida (DMF), em seguida, 0,730 mL de diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio foram adicionados à 8 mL de metanol. As duas soluções foram transferidas para o mesmo recipiente e agitadas vigorosamente durante 30 minutos. A mistura reacional foi então transferida para um reator de micro-ondas com tampa (ver Figura 40). O equipamento de micro-ondas utilizado foi o Discover v.2.19. A reação seguiu a 423 K por 1 hora. O sólido amarelo resultante foi filtrado, lavado e tratado da mesma maneira como citado anteriormente na síntese hidrotérmica.

Figura 40 – Reator utilizado na síntese assistida por micro-ondas.



Fonte: O autor.

Também foi realizada a síntese da MOF de titânio pela via assistida por micro-ondas utilizando o alcóxido isopropóxido de titânio (**Iso-MW**). As proporções foram mantidas, apenas alterando-se o reagente diisopropóxido bis(acetilacetonato) de titânio por 0,9160 ml de isopropóxido de titânio.

As amostras obtidas foram analisadas e caracterizadas pelas seguintes técnicas:

- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros foram obtidos no Espectrômetro FT IR Nicolet iS5 da Thermo Fischer Scientific Inc., utilizando a técnica de pastilha com KBr.

- Difração de raios-X, realizada no equipamento do Instituto de Química da Unesp de Araraquara (SIEMENS modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander com radiação Cu K α ao passo de 0,6° / minuto). Os dados foram coletados em uma faixa de 2 θ de 5 a 30° em um passo de 0,01° / segundo.

- Foi realizado uma análise termogravimétrica utilizando o equipamento SDT 2960 V3.0F da TA Instrumentos com fluxo de oxigênio a 100 mL / minuto com taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo utilizados 5,95 mg e 5,26 mg para as MOFs sintetizadas pelas vias hidrotérmica e assistida por micro-ondas, utilizando-se o alcóxido diisopropóxido bis(acetilacetonato) de titânio, respectivamente, e 5,68 mg e 3,52 mg para as MOFs sintetizadas pelas vias hidrotérmica e assistida por micro-

ondas, utilizando-se o alcóxido isopropóxido de titânio, respectivamente. O intervalo da análise foi de 25° até 800 °C.

- As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas em temperatura de nitrogênio líquido e pressões relativas entre 0,001 e 0,998 no equipamento Micrometrics ASAP 2010 V5.01. As amostras foram dispostas sob vácuo, previamente a 150 °C por 12 horas e 1×10^{-5} Pa.

- Microscopia Eletrônica de varredura, realizadas no Instituto de Química da Unesp de Araraquara, utilizando o microscópio de varredura de alta resolução (FEG-MEV; JEOL modelo 7500F). As amostras foram recobertas com carbono e as imagens foram obtidas com elétrons secundários.

2.2 Ensaios catalíticos

Todos os ensaios catalíticos obtidos neste trabalho, utilizando MOFs como catalisadores heterogêneos na reação de condensação de Knoevenagel foram realizados nas dependências do Laboratório de caracterização de catalisadores do Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat), no Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química deste Instituto e supervisionado pelo Prof. Dr. Leandro Martins.

Na reação de condensação foram utilizados dois reagentes: benzaldeído e cianoacetato de etila, ambos líquidos. Os solventes utilizados nesta etapa do projeto foram: etanol, tolueno, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, todos utilizados sem prévia purificação. Todas as reações foram conduzidas em meio líquido e posteriormente analisadas por cromatografia gasosa.

Antes das reações catalíticas, foi construída uma curva analítica com tolueno e benzaldeído. O intuito desta curva analítica é estabelecer uma relação entre a área das bandas dos cromatogramas e a massa dos reagentes da reação, afim de calcular a conversão final de benzaldeído. Portanto, foram feitas várias soluções de diferentes concentrações de benzaldeído e tolueno. Com os dados das massas de benzaldeído e tolueno em cada solução, as amostras foram injetadas no cromatógrafo a gás GC-2014 Shimadzu equipado com um detector tipo FID e uma coluna Restek RTx-1 de 30 m com 0,53 mm de diâmetro e filme de 100% de dimetilpolisiloxano com espessura de 5 μ m, com rampas de aquecimento realizadas da seguinte forma: inicia-se a análise à 180 °C aquecendo a uma taxa de 10 °C / minuto até 230 °C, onde a

temperatura se estabiliza e permanece por mais 15 min, perfazendo um total de 20,2 minutos. As análises resultaram em cromatogramas com bandas de diferentes áreas. Obtendo assim uma relação entre a massa das soluções e a área da banda no cromatograma.

O primeiro experimento realizado com as MOFs como catalisadores, foi a avaliação da influência de diferentes solventes na conversão final do benzaldeído na reação. Para tal experimento, as reações catalíticas foram realizadas com 2,4 mmol de benzaldeído e 2,4 mmol de cianoacetato de etila e 20 mg da MOF sintetizada com o alcóxido isopropóxido de titânio pelo método assistido por micro-ondas. Foram utilizados 5 mL de solvente (sendo os solventes testados: etanol, metanol, DMF, DMSO e tolueno). A reação prosseguiu a 80°C, por 10 minutos.

O experimento da análise da conversão de benzaldeído em função do tempo foi realizada seguindo as proporções de reagentes anteriormente citadas: 2,4 mmol de benzaldeído, 2,4 mmol de cianoacetato de etila, 20 mg de MOF e 5 mL de DMSO. As reações foram conduzidas a 80 °C em diferentes tempos (5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos).

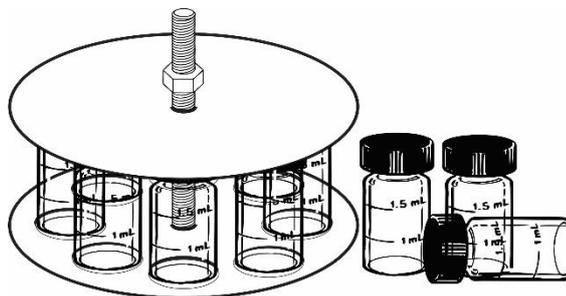
A Figura 41 mostra o esquema utilizado para teste da MOF como catalisador. A Figura 42, mostra em detalhe os reatores utilizados para realização dos testes.

Figura 41 - Esquema utilizado para teste do MOF como catalisador da reação de condensação de Knoevenagel.



Fonte: O autor.

Figura 42 - *Desenho dos reatores catalíticos utilizados no projeto.*



Fonte: O autor.

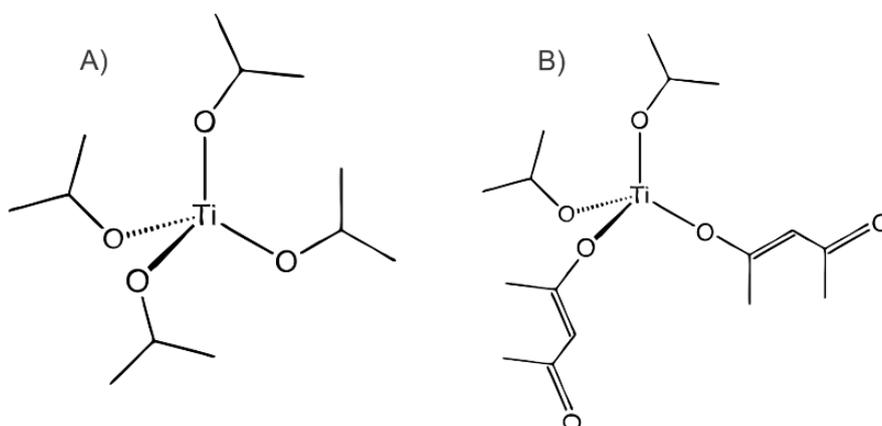
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados abaixo:

3.1 Síntese e caracterização das amostras Iso-Hidro, Iso-MW, Acetil-Hidro e Acetil-MW

Até antes da realização desse trabalho, todas as sínteses da MOF **NH₂-MIL-125(Ti)** relatadas na literatura utilizavam o isopropóxido de titânio como reagente precursor dos centros metálicos. O problema da utilização do isopropóxido de titânio na síntese descrita na parte experimental é que todos os solventes devem estar inteiramente secos, caso contrário o isopropóxido de titânio reage com a água presente no solvente, hidrolisando-se a dióxido de titânio, tornando a reação incompleta e a síntese malsucedida. Neste trabalho, também utilizamos o alkóxido diisopropóxido bis(acetilacetonato) de titânio. Este último reagente pode ser utilizado sem a necessidade da destilação dos solventes, pelo fato de não hidrolisar tão rapidamente quanto o isopropóxido. O que pode ser explicado pela maior dimensão da cadeia carbônica que cerca o metal titânio, protegendo-o da reação de hidrólise. Os dois reagentes de titânio podem ser vistos na Figura 43.

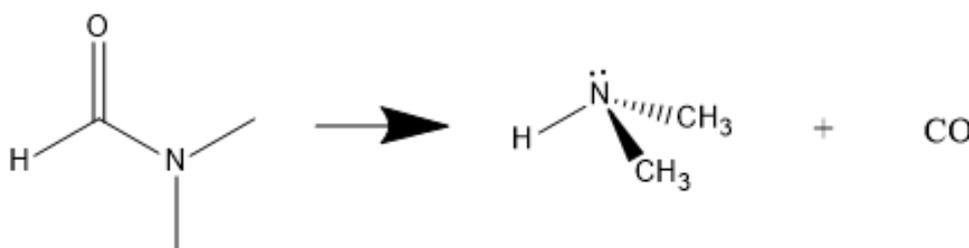
Figura 43 - Reagentes de titânio utilizados nas sínteses.



A) isopropóxido de titânio; B) diisopropóxido bis(acetilacetonato) de titânio
Fonte: O autor.

Na síntese de MOFs, o solvente mais utilizado é o DMF (N, N-Dimetilformamida), por um aspecto bastante relevante. O solvente em questão se degrada, mesmo à temperatura ambiente, formando monóxido de carbono e dimetilamônio¹⁴¹, como mostrado na Figura 44. A velocidade de degradação do DMF aumenta com o aumento da temperatura. Essa é uma reação bastante importante quando se trata da síntese de MOFs, pois a espécie básica de amônio, gerado na degradação do DMF, auxilia na desprotonação dos ligantes orgânicos, fazendo com que a reação de formação da MOF ocorra com mais facilidade. Portanto é importante que o solvente seja novo e que a reação de degradação ocorra com maior velocidade somente durante o processo de síntese da MOF, e não antes dela.

Figura 44 - Reação da degradação da N,N Dimetilformamida em dimetilammina e monóxido de carbono.



Fonte: O autor.

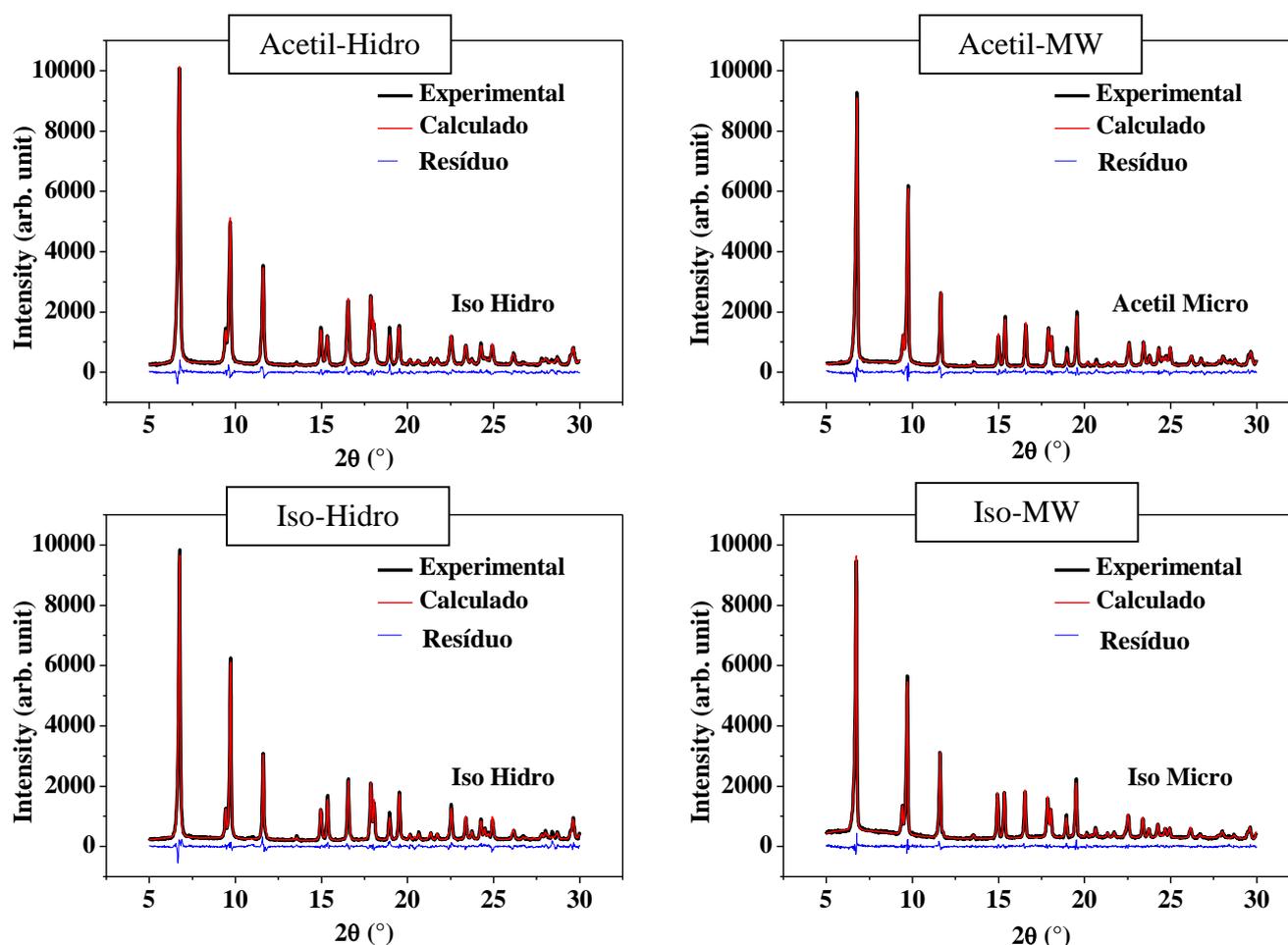
Esse é um aspecto relevante não somente para síntese das MOFs descritas neste trabalho, mas também para todas as outras que são realizadas utilizando-se a mesma metodologia sintética e o mesmo solvente orgânico.

As MOFs sintetizadas receberam a nomenclatura de **Acetil-Hidro, Iso-Hidro, Acetil-MW e Iso-MW** (simbolizando o precursor de titânio utilizado e a via sintética, respectivamente nesta ordem). Portanto, foram utilizados dois precursores de titânio (o diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio e o isopropóxido de titânio) e duas vias sintéticas diferentes (síntese hidrotérmica e síntese assistida pro micro-ondas). As técnicas de caracterização utilizadas nesses sólidos foram: Difração de raios-X de pó, análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria e adsorção de nitrogênio.

3.1.1 Difração de raios-X

A Figura 45 mostra a comparação entre os difratogramas das MOFs **Acetil-Hidro**, **Iso-Hidro**, **Acetil-MW** e **Iso-MW** na região de 5 à 30° com os respectivos difratogramas calculado pelo software Topas®.

Figura 45 - Comparação entre os difratogramas experimentais e calculados para as MOFs **Acetil-Hidro**, **Acetil-MW**, **Iso-Hidro** e **Iso-MW**



Fonte: O autor.

A Tabela 3 mostra os dados obtidos dos difratogramas da Figura 45, onde $R_{wp}(\%)$ é a diferença entre os resultados experimentais e calculado dos difratogramas.

Segundo os difratogramas, as MOFs sintetizadas pela via hidrotérmica, possuem tamanho de cristal maior que as sintetizadas pela via assistida por micro-ondas. Esta projeção é na realidade o contrário do que se observa na literatura. Como a síntese

assistida por micro-ondas possui além de uma alta taxa de aquecimento, um aquecimento mais uniforme da amostra, a taxa de nucleação é alta, favorecendo assim a formação de MOFs com tamanho de cristal menores em relação à síntese solvo/hidrotérmica. Na literatura¹³⁴, o valor encontrado para o tamanho das partículas das MOFs sintetizadas pela via hidrotérmica é de 5 μm e quando sintetizadas pela via assistida por micro-ondas, 0,7 μm (ambas as MOFs referenciadas foram sintetizadas com isopropóxido de titânio).

Tabela 3 - Dados de dimensão de cela e tamanho do cristalito para as MOFs Acetil-Hidro, Acetil-MW, Iso-Hidro e Iso-MW.

Amostra	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Cristalito (nm)	R _{wp} (%)
Iso-Hidro	18,7086 ± 0,0025	18,1705 ± 0,0025	6359,9000 ± 1,9675	271,3 ± 20,6	8,10
Iso-MW	18,7035 ± 0,0021	18,1655 ± 0,0018	6354,7212 ± 1,5561	1.654,9 ± 72,9	5,38
Acetil-Hidro	18,6959 ± 0,0033	18,1782 ± 0,0031	6353,9830 ± 2,5035	240,5 ± 16,6	6,61
Acetil-MW	18,6933 ± 0,0031	18,1601 ± 0,0028	6345,8702 ± 2,3700	901,9 ± 60,1	7,36

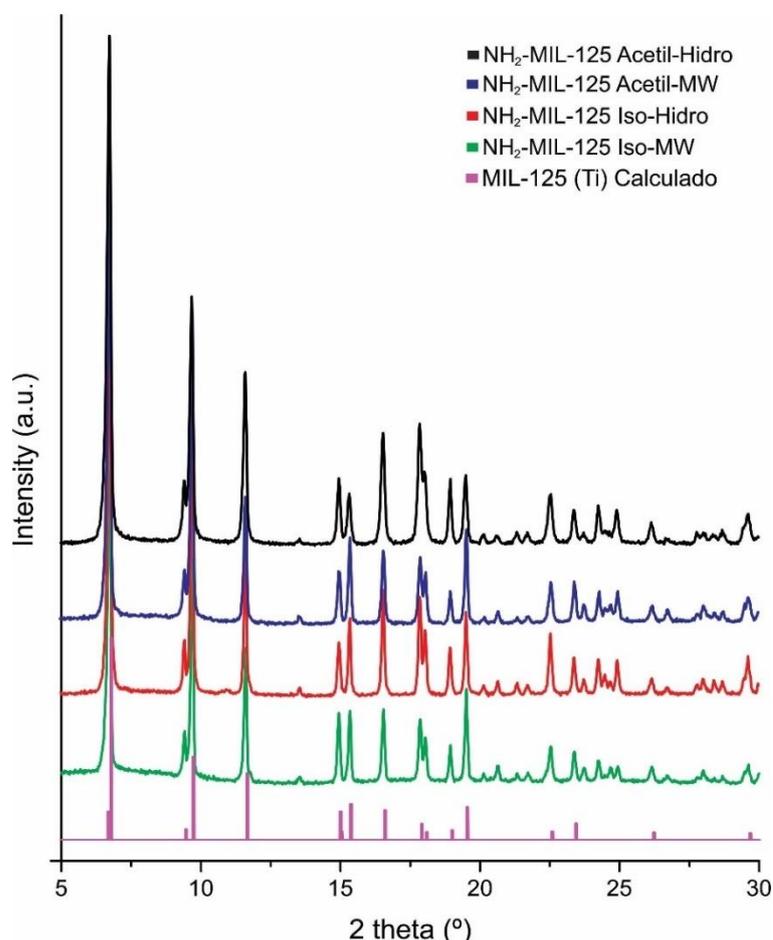
Fonte: O autor.

Os valores de tamanho de cristalito calculados pela equação de Scherrer para as MOFs sintetizadas com isopropóxido de titânio foram de 0,271 μm e 1,654 μm , para a síntese hidrotérmica e para a síntese assistida por micro-ondas, respectivamente. O fator que pode ter atrapalhado o crescimento do cristal da MOF quando sintetizada pela via hidrotérmica é o tempo de arrefecimento da estufa após a taxa de aquecimento. O arrefecimento do reator após a síntese é um dos fatores de extrema importância se tratando de sólidos cristalinos, pois o crescimento de dá de forma mais ordenada, gerando cristais maiores e de morfologia definida.

Apesar de possuírem tamanhos diferentes dos relatados na literatura, os sólidos sintetizados são cristalinos.

Já quando analisamos o tamanho dos sólidos sintetizados com o precursor diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio, encontramos os valores de 0,240 μm e 0,901 μm para as MOFs sintetizadas pela via hidrotérmica e assistida por micro-ondas, respectivamente. Ambos os cristalitos são menores quando comparados com os mesmos sólidos sintetizados com o isopropóxido de titânio. O que já era esperado, pois como o reagente precursor possui um átomo a mais em sua estrutura (ver Figura 43), quando o ânion é formado, este competirá com o ligante orgânico para ligar-se ao metal, esta competição diminui a taxa de nucleação e crescimento dos cristais, formando, portanto, partículas menores. Esta técnica é chamada de modulação de coordenação e é bastante utilizada quando a intenção é a diminuição do tamanho dos cristais das MOFs durante a síntese. Porém, esta é a primeira vez que a alteração do precursor metálico é utilizada para modular o tamanho da MOF, pois, na maioria dos casos relatados na literatura os moduladores utilizados são sais de acetato (ver tópico 1.1.3.7 sobre nanoMOFs).

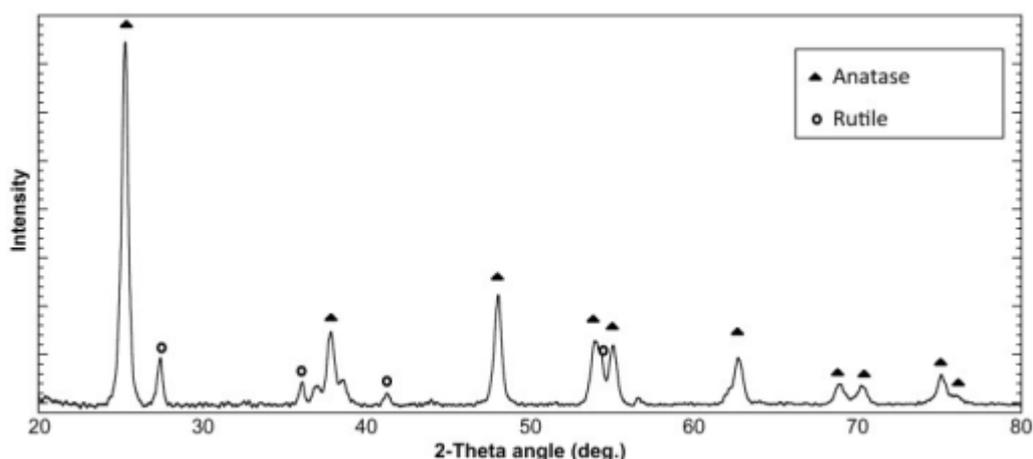
Figura 46 - Comparação entre os difratogramas das MOFs **Acetil-Hidro**, **Acetil-MW**, **Iso-Hidro** e **Iso-MW** com o difratogramas calculado para a MOF isoestrutural **MIL-125(Ti)**.



Fonte: O autor

A Figura 46 ilustra a comparação entre os difratogramas obtidos e o teórico para a MOF **MIL-125(Ti)**. A comparação da MOF **NH₂-MIL-125(Ti)** com sua similar sem o grupo amina é válida, pois ambos possuem a mesma estrutura, o que resulta em um padrão de difração similar. A única diferença entre os MOFs está no ligante. A **MIL-125(Ti)** é sintetizada com o ligante orgânico ácido tereftálico, enquanto seu similar nitrogenado, objeto de estudo desse trabalho, foi preparado a partir do ligante ácido 2-aminotereftálico. Quando comparado os difratogramas experimentais com o calculado da MOF isoestrutural **MIL-125(Ti)**, nota-se alguns picos que não aparecem no calculado, porém estão presentes nos difratogramas experimentais. A região mais aparente fica em 25°. Nesta região são encontrados os picos de difração de TiO₂, como podem ser vistos na Figura 47.

Figura 47 - Padrão de difração de raios-X do dióxido de titânio na fase anatase e rutila.



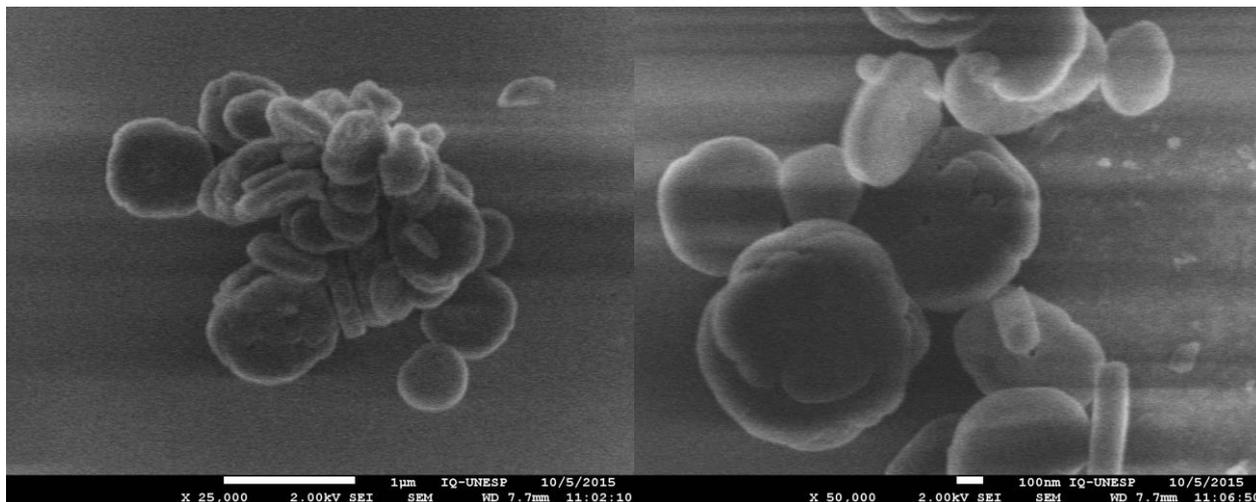
Fonte: Cai, Strømme e Welch¹⁴².

Pelo padrão de difração da Figura 47, podemos supor que uma pequena quantidade de dióxido de titânio foi formada pela hidrólise do alcóxido precursor, durante a síntese. Porém, é necessário a realização de outras análises para detectar a presença do TiO₂, uma vez que não é possível comprovar a sua formação somente pelas técnicas aqui apresentadas. A formação de dióxido de titânio poderá influenciar na reatividade da MOF, uma vez que o óxido possui menor área superficial e não possui os sítios básicos que catalisam a reação.

3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

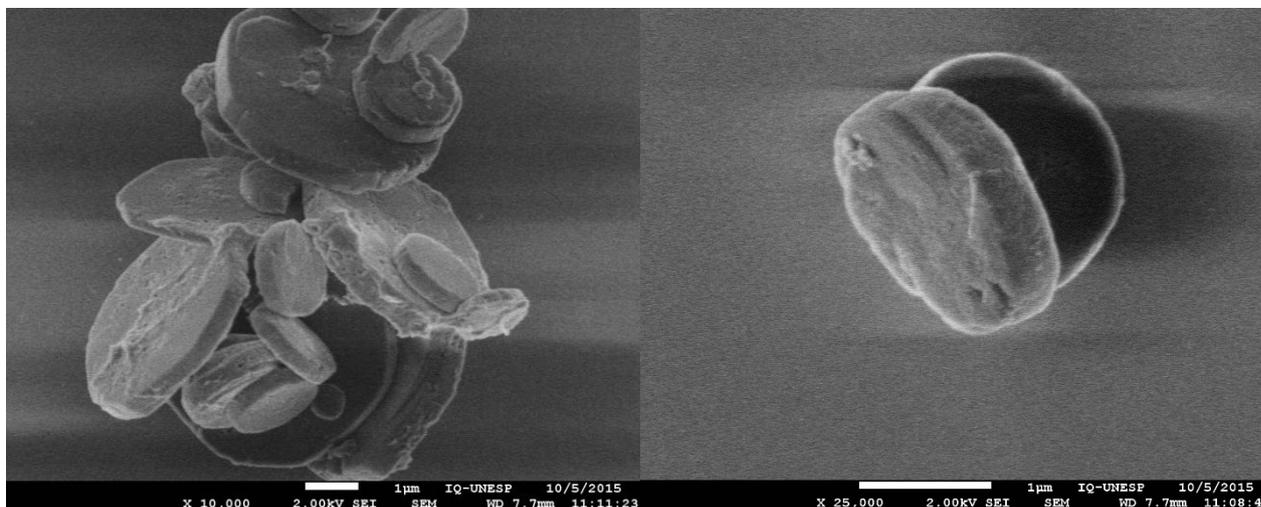
As Figuras 48 - 51 ilustram as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos sólidos **Acetil-Hidro**, **Acetil-MW**, **Iso-Hidro** e **Iso-MW**, respectivamente.

Figura 48 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MOF **Acetil-Hidro**.



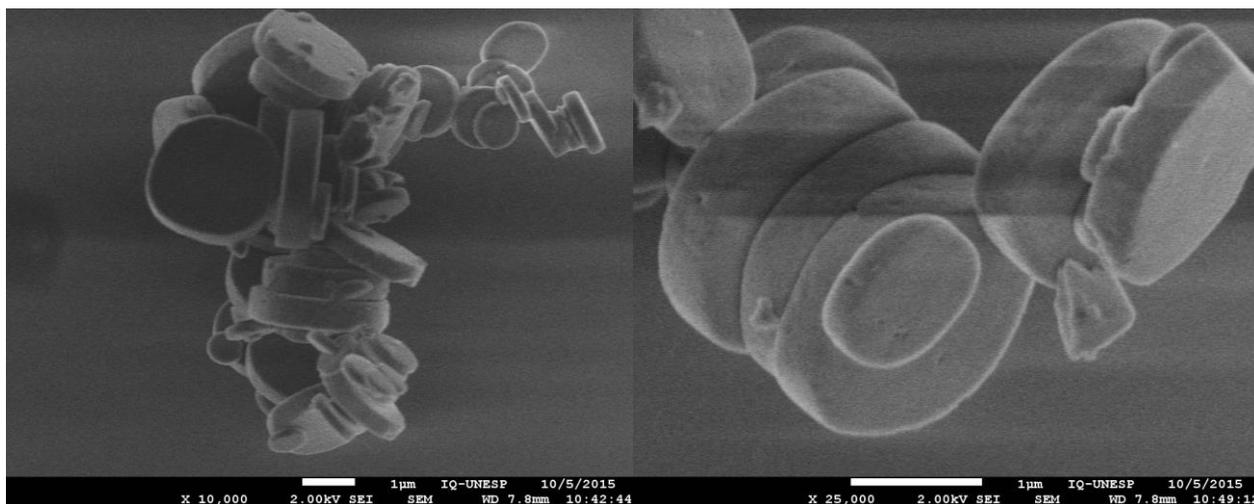
Fonte: O autor.

Figura 49 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MOF **Acetil-MW**.



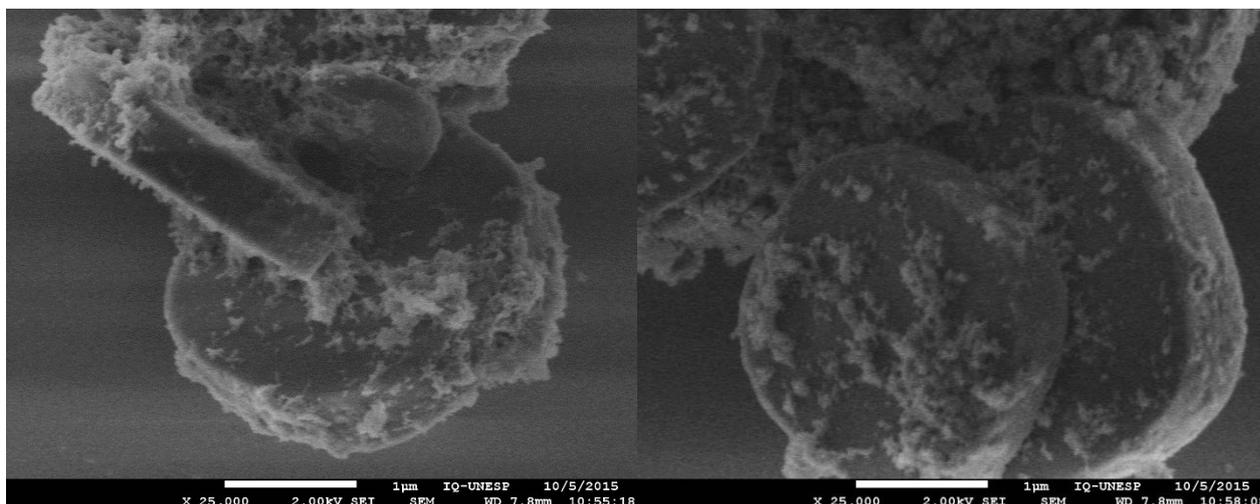
Fonte: O autor.

Figura 50 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MOF *Iso-Hidro*.



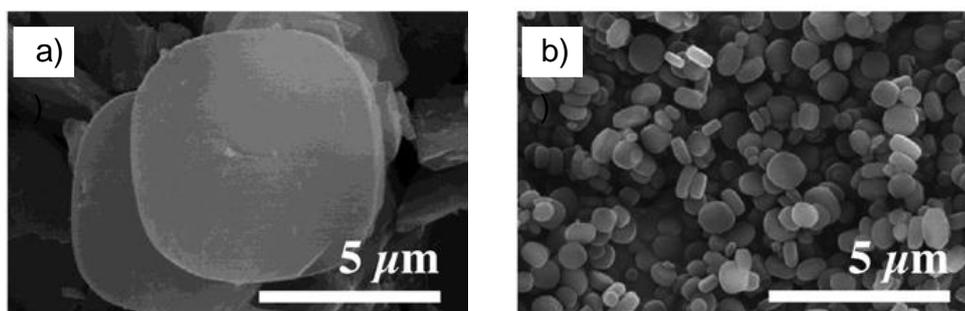
Fonte: O autor.

Figura 51 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MOF *Iso-MW*.



Fonte: O autor.

Figura 52 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$.



MOF sintetizada pela via a) hidrotérmica e b) assistida por micro-ondas.

Fonte: Kim¹³⁴.

Quando comparados com as imagens literatura¹³⁴ (ver Figura 52), as MOFs sintetizadas neste trabalho apresentam a mesma morfologia, cristais em forma de discos achatados. A principal diferença é em relação ao tamanho dos cristais. Nas figuras, os cristais das MOFs **Acetil-Hidro** possuem tamanho que variam de 0,875 a 0,531 μm , já para a MOF **Acetil-MW**, à medida que mais reincidiu foi 1,718 μm . Estes dados apresentam quase o dobro de grandeza, quando comparados com o tamanho de cristais obtidos pela técnica de difração de raios-X (0,240 μm e 0,901 μm para as MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW**, respectivamente).

Para as MOFs sintetizadas com o isopropóxido de titânio, os valores de tamanho de cristal encontrados são de: 1,406 μm e 2,812 μm (**Iso-Hidro** e **Iso-MW**, respectivamente). Quando comparado com os valores de 0,271 μm e 1,654 μm , apresentam grande diferença.

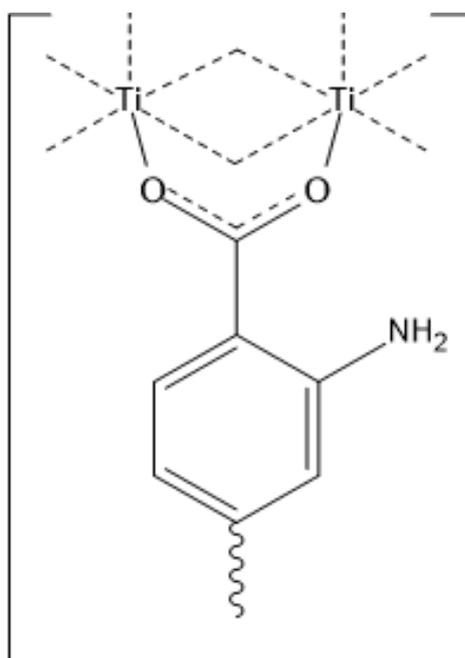
A microscopia eletrônica de varredura se mostrou uma excelente técnica para verificar o tamanho dos cristais formados. Quando calculado pela equação de Scherrer, o tamanho do cristalito é diferente quando comparado com a dimensão dos cristais nas imagens de microscopia. Isso se deve ao fato de que na equação, existe uma constante que leva em conta a morfologia do cristal e que muda de morfologia para morfologia. Além disso, apenas cristais que variam de 0,01 a 0,02 μm apresentam uma boa correlação entre o valor calculado pela equação de Scherrer e o valor experimental, portanto, a verificação do tamanho dos cristais pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, se mostra um dado mais confiável que quando calculado pela equação de Scherrer¹⁴³. É importante notar que a projeção de que as MOFs sintetizadas com o precursor diisopropóxido bis(acetilacetato) são menores, também pode ser observada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Outra observação importante é a formação de um sólido que pode ser visto bem próximo aos discos cristalinos das MOFs **Iso-MW** e **Acetil-MW** nas Figuras 49 e 51. Esta formação pode ser dióxido de titânio, o que pode sustentar a hipótese de que parte do alcóxido de titânio hidrolisou durante a reação. Porém, para melhorar a discussão acerca do tema, seria necessário a realização da difração de raios-X para ângulos maiores que 30°, já que a MOF não possui picos significativos nessa região e as duas fases cristalinas do dióxido de titânio, apresentam. Cabe verificar, qual a influência da formação desse óxido no desempenho catalítico da MOF.

3.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Todas as MOFs possuem a mesma estrutura, portanto, devem apresentar nos espectros vibracionais, as mesmas bandas e nas mesmas posições. A Figura 53 mostra a forma como os átomos de titânio estão ligados aos átomos de oxigênio dos ligantes, fato esse que pode ser notado pela ausência de bandas na região de 1710 - 1780 cm^{-1} atribuídas ao modo $\nu\text{C}=\text{O}$. A ausência de estiramentos de ácidos carboxílicos é explicada pela ligação carboxilato-Ti, pois na MOF o ligante (ácido 2-amino tereftálico) se desprotona e liga-se ao centro catiônico do titânio como ânion carboxilato.

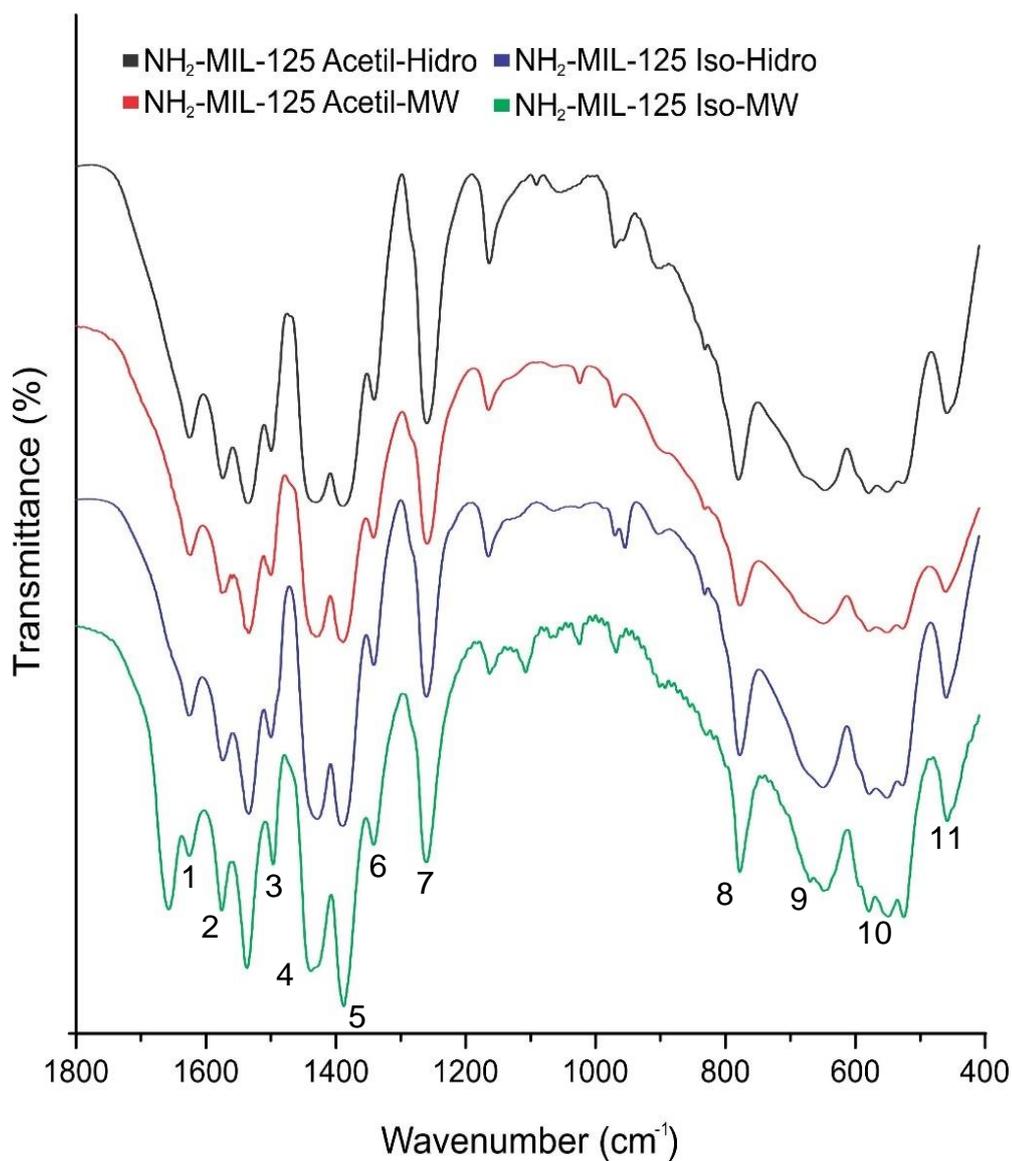
Figura 53 - Ligação química entre ânion carboxilato e centros metálicos catiônicos de titânio no MOF **NH₂-MIL-125 (Ti)**.



Fonte: O autor.

A Figura 54 mostra os espectros de absorção na região de 1800 cm^{-1} a 401 cm^{-1} , região onde se concentram as principais bandas de absorção para as MOFs: **Acetil-Hidro**, **Acetil-MW**, **Iso-Hidro** e **Iso-MW**.

Figura 54 - Espectros de absorção na região de 1800 cm^{-1} a 401 cm^{-1} para as MOFs: **Acetil-Hidro**, **Acetil-MW**, **Iso-Hidro** e **Iso-MW**, respectivamente.



Fonte: O autor.

A Tabela 4 apresenta as principais bandas de absorção vibracional (cm^{-1}) e suas atribuições.¹⁴⁴⁻¹⁴⁷

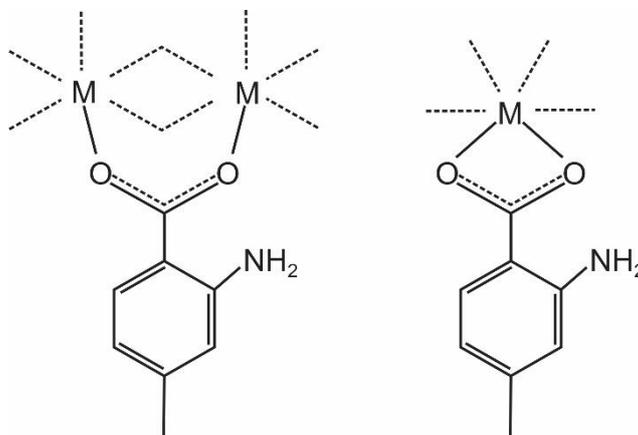
Tabela 4 - Atribuição das principais bandas visualizadas nos espectros de absorção na região do infravermelho.

Banda	cm ⁻¹	Símbologia	Descrição
1	1625 cm ⁻¹	ν O-H	Água adsorvida
2	1576 cm ⁻¹	ν_{as} COO ⁻	Vibração assimétrica (COO ⁻)
3	1539 cm ⁻¹	ν_{as} COO ⁻	Vibração assimétrica (COO ⁻)
4	1493 cm ⁻¹	ν C=C	Vibração alongamento de C=C de anel aromático
5	1439 cm ⁻¹	ν_s COO ⁻	Vibração simétrica (COO ⁻)
6	1386 cm ⁻¹	ν_s COO ⁻	Vibração simétrica (COO ⁻)
7	1260 cm ⁻¹	ν C-N	Estiramento C-N
8	770 cm ⁻¹	δ O-C-O	Deformação O-C-O
9	638 cm ⁻¹	δ N-C-O	Deformação N-C-O do solvente (DMF)
10 e 11	580-510 cm ⁻¹	δ O-Ti-O	Deformação de ângulo O-Ti-O

Fonte: O autor.

Na Tabela 4 é possível notar duas vibrações simétricas e duas assimétricas. Isso pode ser explicado pois existem duas formas pela qual o ligante orgânico pode se ligar ao metal. As duas formas são mostradas na Figura 55. Portanto são observadas quatro vibrações diferentes¹⁴⁸.

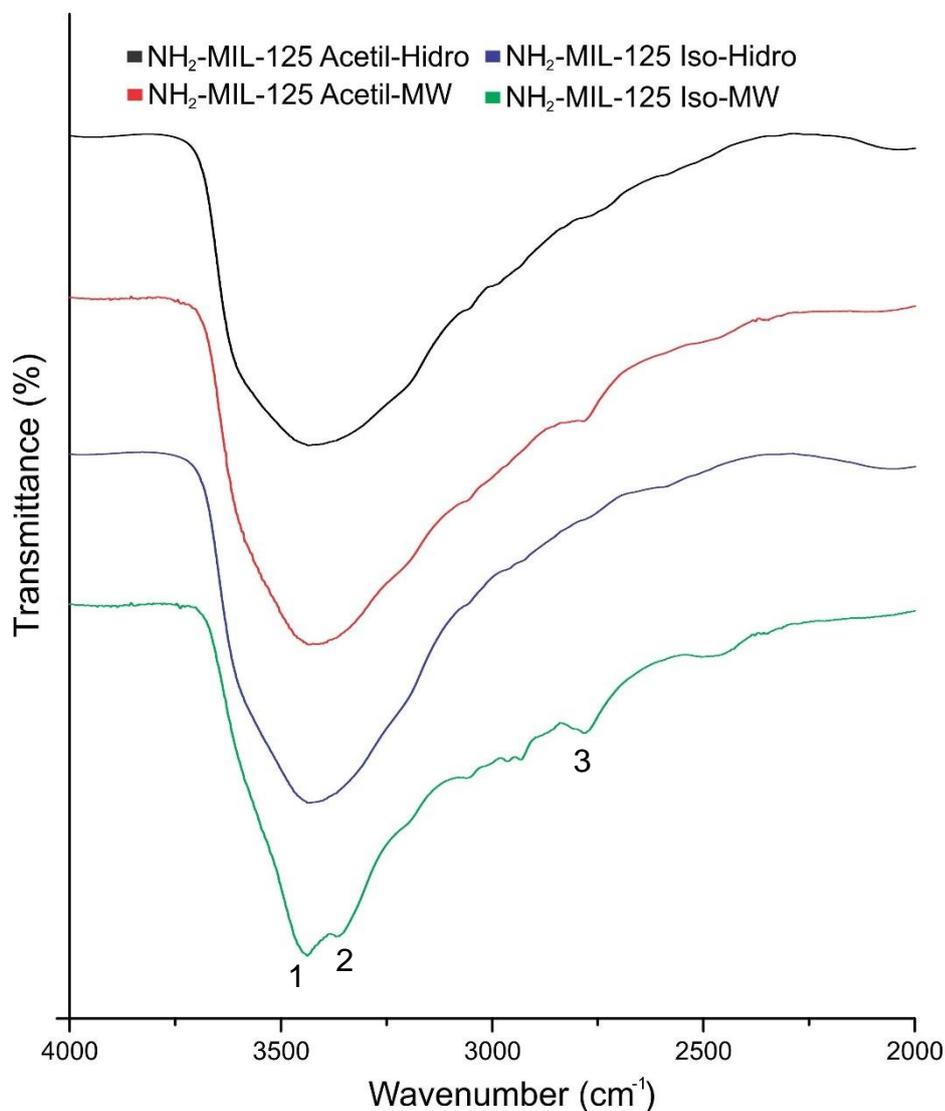
Figura 55 - Diferentes formas do ligante orgânico se ligar ao metal.



Fonte: Sabo, 2006. ¹⁴⁸

Para comprovar tanto a água adsorvida na amostra, quanto a presença de solvente nas amostras, a Figura 56 mostra o espectro no infravermelho na região de 4000 a 2000 cm^{-1} .

Figura 56 - Espectros de absorção na região de 4000 a 2000 cm^{-1} para as MOFs: **Acetil-Hidro**; **Acetil-MW**; **Iso-Hidro** e **Iso-MW**.



Fonte: O autor.

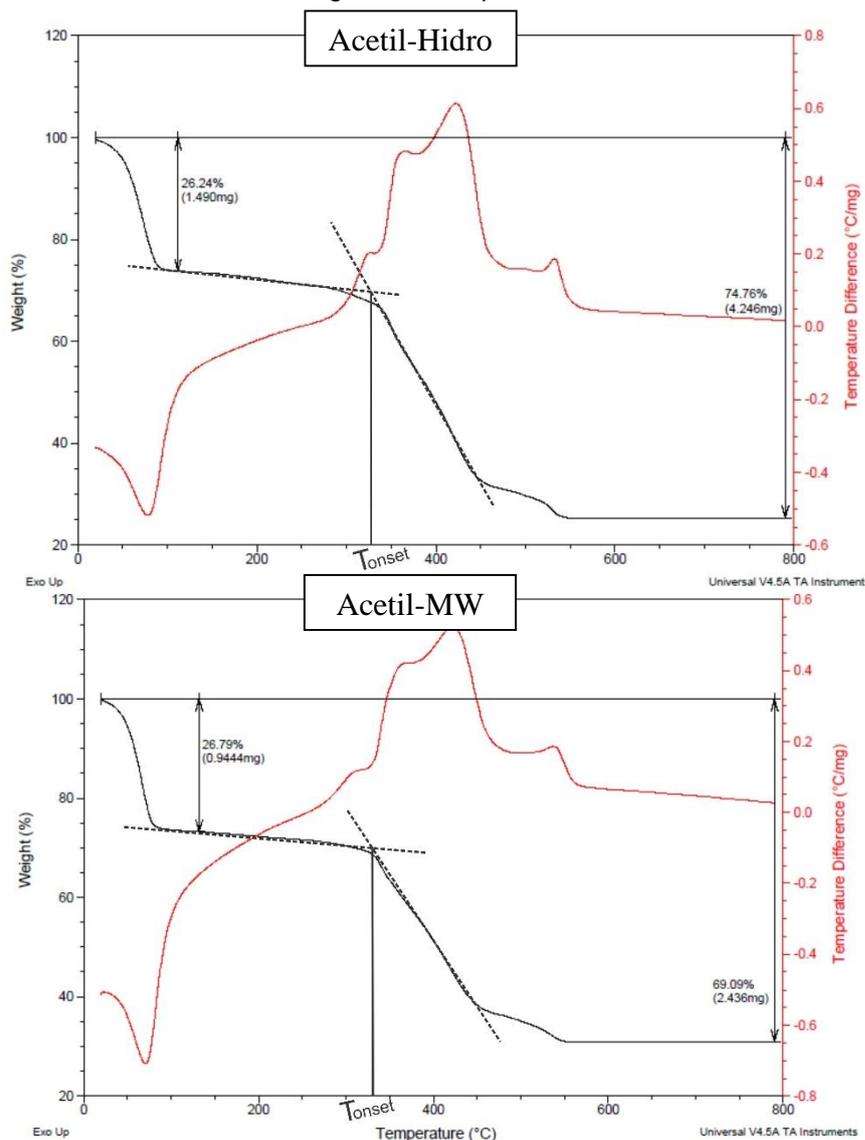
As bandas 1 a 3, visualizadas na Figura 56, estão relacionadas à: vibração O-H de água (VO-H) em 3440 cm^{-1} , vibração N-H (VN-H) em 3360 cm^{-1} e vibração C-H de carbono saturado (VC-H) de 3100 a 2770 cm^{-1} . Como o ligante orgânico não possui carbono saturado, fica claro que as bandas de 1 a 3 são do solvente DMF e de água adsorvida no sólido. Todas as análises foram realizadas após processo de ativação (24 horas em refluxo com metanol e posterior secagem na estufa a 100 °C por 10

horas). É importante notar que o processo de ativação não foi satisfatório, como pode-se notar pela Figura 56, ainda restam moléculas de solvente nas cavidades da MOF, o que pode acarretar em uma alteração no desempenho do sólido poroso como catalisador.

3.1.4 Termogravimetria

As análises termogravimétricas foram realizadas em todas as amostras sintetizadas. A Figura 57 mostra os resultados dos experimentos de análise térmica realizados para as MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW**.

Figura 57 - Resultados da análise termogravimétrica para as MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW**.



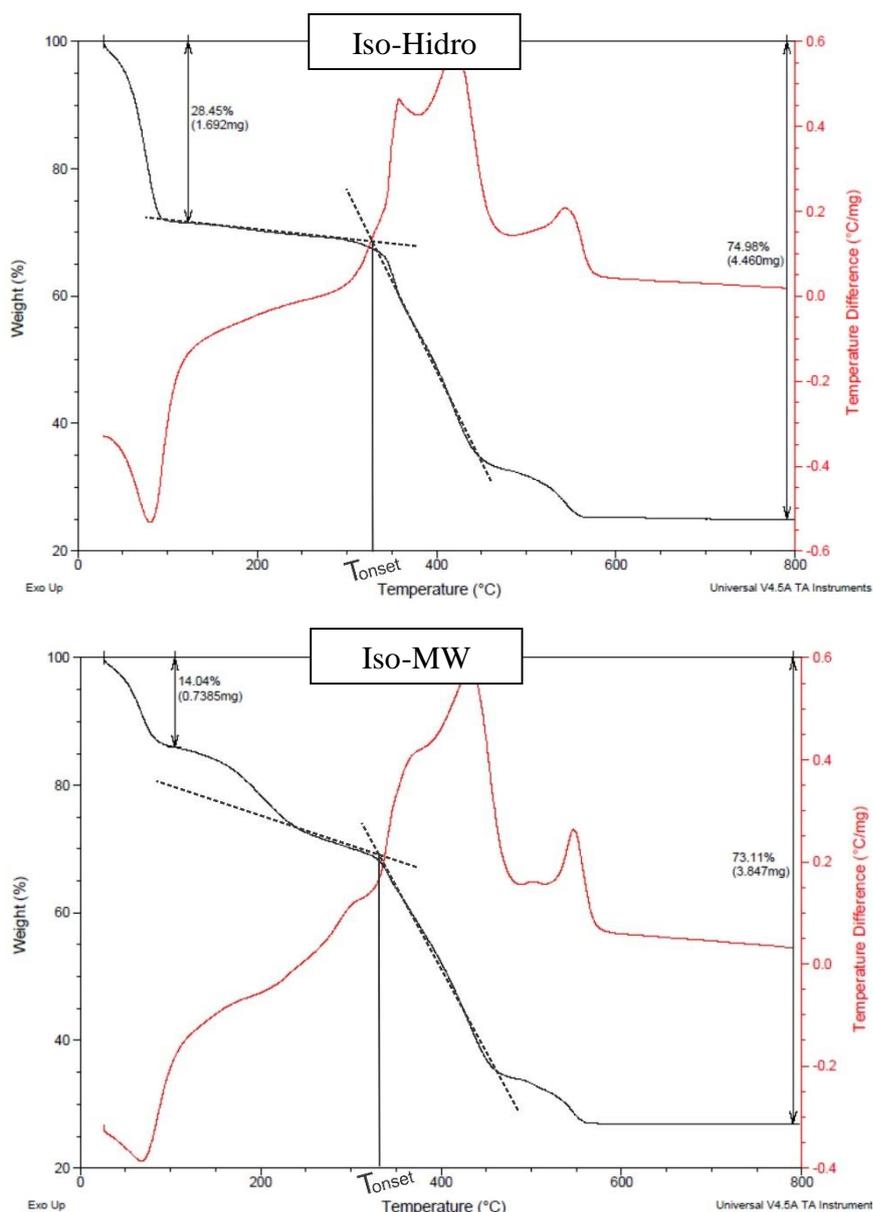
Fonte: O autor.

Da curva termogravimétrica, podemos tirar o dado de estabilidade térmica (T_{onset}) das MOFs. Da Figura 57, encontramos que a T_{onset} para as MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW** é de 325,9 e 329,6 °C, respectivamente. Temperatura próxima quando comparada com MOFs que utilizam o mesmo ligante, como por exemplo, 300 °C para a MOF **Co-ABDC** e **Mg-ABDC** e de 370 °C para **Sr-ABDC**.¹⁴⁹

Nas curvas termogravimétricas, pode-se notar que existem duas grandes perdas de massa. A primeira é relativa à perda de solvente contido nas cavidades do sólido. Isso significa que o método de ativação não foi suficiente para eliminar todo o solvente contido na cavidade do sólido poroso, o que pode acarretar em alterações nos resultados da catálise. Nesta primeira perda, que inicia na temperatura ambiente até aproximadamente 90 °C, uma porcentagem de 26,24% (1,490 mg) e 26,79% (0,944 mg) para as MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW**, respectivamente, foram observadas e equivalem à evaporação de metanol contidos na cavidade. Já a segunda perda, significa o colapso da estrutura da MOF, com a deterioração do ligante orgânico, resultando apenas em óxido de titânio. A segunda perda é de 48,52% e 42,30% para as MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW**, respectivamente. A MOF possui massa molecular de 1.653,73 g/mol e sua fórmula é $Ti_8O_{36}C_{48}H_{34}N_6$. Sendo assim, a massa restante no fim da análise, deveria corresponder a 8 mols de TiO_2 , o que equivalem à 38,63% da massa total da MOF. Sendo assim, os resíduos das decomposições térmicas das MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW** correspondem, respectivamente, a 34,20% e 42,22%, o que demonstra, no caso da MOF **Acetil-Hidro**, uma pequena deficiência em titânio, e no caso da MOF **Acetil-MW**, um excesso desse mesmo metal. Para cálculo das massas residuais, foram descontados a primeira perda (referente à evaporação dos solventes contidos nas cavidades das MOFs)

A Figura 58 mostra o resultado da análise térmica para as MOFs Iso-Hidro e Iso-MW. A temperatura T_{onset} para a MOF **Iso-Hidro** e **Iso-MW** é de 327,7 e 333,3 °C, respectivamente. Novamente, temperaturas próximas de outras MOFs sintetizadas com o mesmo ligante orgânico.

Figura 58 - Resultados da análise termogravimétrica para as MOFs **Iso-Hidro** e **Iso-MW**.



Fonte: O autor.

Na Figura 58 a primeira perda para a MOF **Iso-Hidro** é de 28,45% (1,692 mg), que corresponde à evaporação do metanol contido nas cavidades do sólido. Já para a MOF **Iso-MW**, existem duas perdas referentes à eliminação de solvente. A primeira, que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 100 °C, corresponde à evaporação do metanol, e a segunda, que vai de 100 °C até 225 °C, que corresponde à evaporação de DMF (ou o produto da sua decomposição em condição hidrotérmica), solvente esse que possui ponto de ebulição bem mais elevado que o metanol, portanto tem sua evaporação em temperatura mais alta. As duas perdas somadas resultam em uma perda de massa igual a 23,54%. Sendo assim, a porcentagem residual de dióxido

de titânio é de 34,96% para a MOF **Iso-Hidro** e 35,16% para a MOF **Iso-MW**. Aqui, a análise termogravimétrica da MOF **Iso-MW**, comprova o que foi observado nos espectros de absorção na região do infravermelho: a presença do produto da decomposição do solvente DMF, evidenciando assim que o processo de ativação não foi bem-sucedido. Ambas as MOFs apresentam uma deficiência em metal, quando comparado com os 38,63% residual teórico.

3.1.5 Análise elementar

As análises elementares foram realizadas na Central Analítica da USP de São Paulo e os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados da análise elementar para as MOFs obtidas neste trabalho

MOFs	C%	N%	H%
Iso-MW	31,8%	7,2%	4,8%
Iso-Hidro	29,7%	4,8%	6,2%
Acetil-MW	23,4%	4,3%	5,1%
Acetil-Hidro	28,4%	4,6%	5,5%

Fonte: O autor.

A fórmula molecular da MOF **NH₂-MIL-125(Ti)** é $Ti_8O_8(OH)_4-(H_2NC_6H_3-1,4-(CO_2H)_2)_6$. Assim é possível encontrar os percentuais teóricos dos elementos, sendo eles: carbono 34,8%, nitrogênio 5,1% e hidrogênio 2,1%. Como pode ser notado pelas análises termogravimétricas, ainda havia solvente nas cavidades do sólido quando as análises elementares foram realizadas, portanto é natural que os dados experimentais encontrados para estas análises não coincidam com o percentual teórico. Como pode ser visto na diferença de 2,1% no percentual de nitrogênio na amostra **Iso-MW**, quando comparado com o teórico. Outra alteração é ao aumento do percentual de

hidrogênio em todas as amostras, que pode ser justificado pela adsorção de água pelo sólido poroso.

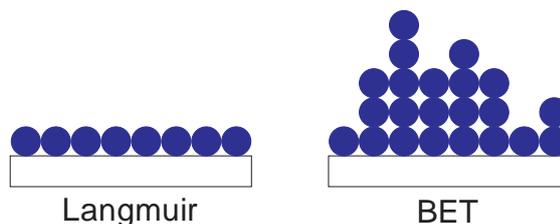
3.1.6 Adsorção de nitrogênio

Uma das propriedades mais interessantes e que geram uma alta aplicabilidade para os MOFs é sua alta porosidade, e por consequência, uma grande superfície. Para investigar as propriedades da superfície dos materiais, vários métodos e metodologias podem ser utilizados, como por exemplo a porosimetria de mercúrio e a análise de fisissorção de nitrogênio. Porém, o grande desafio é utilizar uma técnica e uma metodologia confiável para medir a porosidade e área superficial de materiais microporosos. Isso porque, dentro da análise de fisissorção de nitrogênio, sem dúvida a técnica mais utilizada hoje em dia para analisar superfícies e porosidade, existem duas metodologias bastante empregadas para o cálculo da área superficial, são elas o modelo de Langmuir e a teoria BET. Mas, os dois métodos são questionáveis quando aplicados à materiais microporosos. O modelo de adsorção Langmuir se baseia em várias premissas, das quais as questionáveis e bastante discutidas são: cada sítio adsorve somente uma molécula de gás; todos os sítios são igualmente ativos ($\Delta H_{ads} = \text{constante}$) e a energia de um sítio não é perturbada pelos os vizinhos ocupados ($\Delta H_{ads} = \text{constante}$).¹⁵⁰

Segundo as premissas acima, apenas uma monocamada de gás adsorvido é formada, o que é questionável quando aplicado aos materiais microporosos, que por capilaridade adsorvem um volume de gás bastante considerável.

Já a teoria BET, a qual utiliza como ponto de partida a teoria de adsorção de Langmuir, porém sem adotar a premissa de que apenas uma molécula é adsorvida por sítio, admitindo assim a formação de múltiplas camadas de adsorbato no sólido (ver Figura 59). A afirmação anterior também é questionável quando a teoria de BET é aplicada à materiais microporosos. O motivo é que nos microporos, um ambiente limitado e restrito, não há espaço suficiente para a formação de muitas camadas de adsorbato nas paredes do sólido. Apesar das questões aqui levantadas, não existe uma teoria que restringe a adsorção à formação de apenas algumas camadas em ambientes restritos como os poros dos MOFs, portanto, a área superficial foi calculada segundo as duas teorias.

Figura 59 - Comparação entre as camadas de adsorbato formadas na superfície do sólido segundo as teorias de Langmuir e BET.



Fonte: O autor.

Com a linearização da equação de BET $\left(\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0}\right)$ é possível encontrar a área superficial do material da seguinte forma: plota-se o gráfico de $p/p_0 \times p/v(p_0-p)$ para pontos de p/p_0 até aproximadamente 0,3, pois nessa área a isoterma de fisissorção se aproxima de uma reta.¹⁵¹

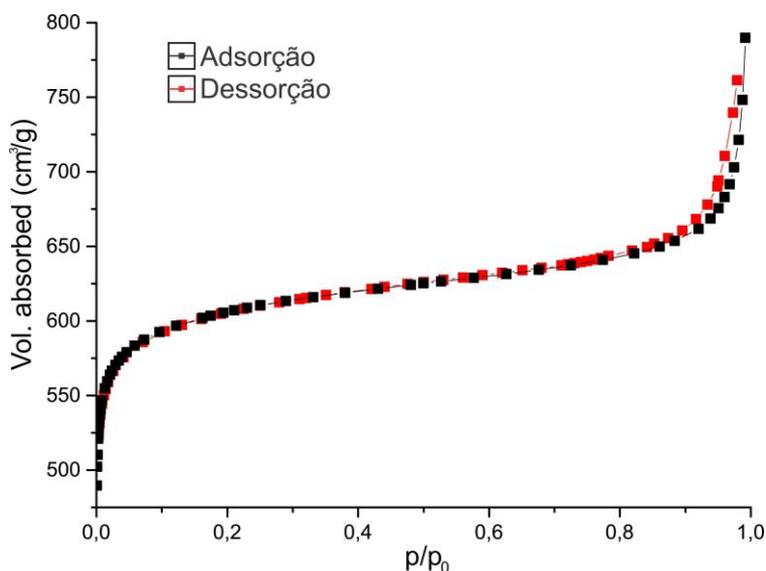
O gráfico é linear e possui a interseção com o eixo das ordenadas o valor de $1/v_m c$ e a inclinação igual a $(c-1)/v_m c$. Na equação de BET o valor da constante c indica de forma exponencial a diferença das energias de adsorção da primeira camada e de liquefação do adsorbato, e v_m o volume de adsorbato adsorvido por grama de sólido necessário para a formação de uma monocamada completa na superfície do sólido. Assim utilizando os valores encontrados para os parâmetros acima, utilizamos a equação $S = \frac{v_m L_{av} A_{ad}}{M_v}$ para calcular a área superficial do material.¹⁵²

Onde S é a área superficial, V_m é o volume de gás da monocamada adsorvida, L_{av} é o número de Avogadro, A_{ad} é a área de seção transversal da molécula de adsorbato e M_v é o volume ocupado por 1 mol da molécula de adsorbato.

Devido à alta demanda e baixa disponibilidade de equipamentos de fisissorção de nitrogênio, a medida só foi realizada na MOF **Acetil-Hidro**.

A Figura 60 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para a amostra **Acetil-Hidro**. Segundo dados da análise de fisissorção, a área superficial, calculada pelos métodos BET e Langmuir são de: 1968 e 2713 m²/g, respectivamente. A área superficial da MOF **NH₂-MIL-125(Ti)** na literatura é de 1469 e 1719 m²/g quando calculada com as teorias de BET e Langmuir, respectivamente.

Figura 60 – Isoterma de adsorção para a MOF Acetil-Hidro.



Fonte: O autor.

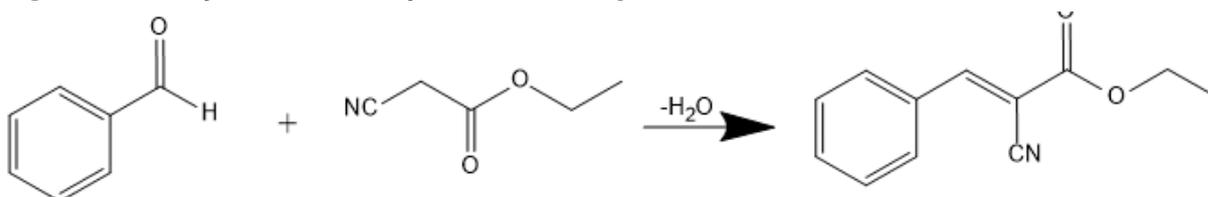
3.2 MOFs como catalisadores da reação de condensação de Knoevenagel

Todos os ensaios catalíticos realizados foram desenvolvidos no Laboratório de caracterização de catalisadores do Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat) deste Instituto e supervisionado pelo Prof. Dr. Leandro Martins.

3.2.1 Considerações iniciais e curva de analítica

A reação de condensação de Knoevenagel escolhida nesse trabalho foi aquela entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila e está representada na equação da Figura 61.

Figura 61 – Reação de condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e cianoacetato de etila.



Fonte: O autor.

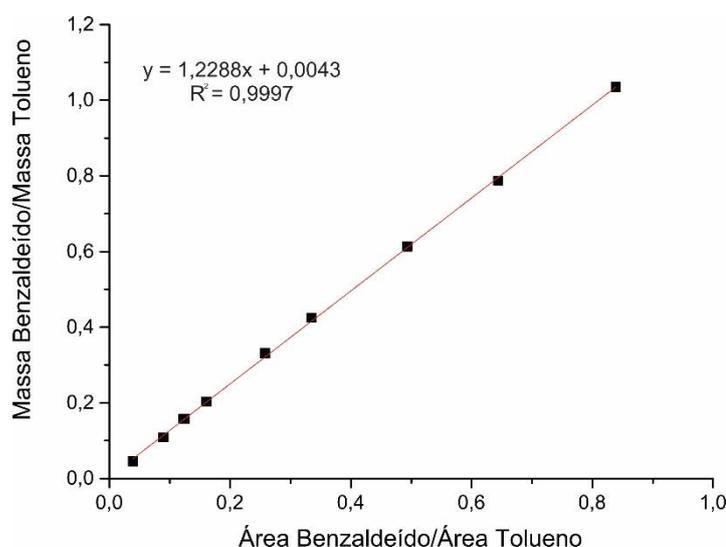
Porém, para cálculo da conversão, é necessário conhecer a relação entre as massas e as áreas dos reagentes e dos produtos. Assim, uma curva analítica foi desenvolvida com os dados da Tabela 6 para estabelecer uma relação entre a área da banda do cromatograma e a massa das substâncias analisadas. A curva analítica pode ser vista na Figura 62. Como não conhecíamos a influência do solvente na reação, utilizamos o tolueno para estabelecer a relação entre a área do cromatograma e a massa utilizada.

Tabela 6 - Dados para elaboração da curva analítica.

Amostra	Massa Benzaldeído	Massa Tolueno	Área Benzaldeído	Área Tolueno	Massa Benz./Massa Tolu.	Área Benz./Área Tolu.
1	0,0193	0,4278	6538955,8	167253659,3	0,045	0,039
2	0,0467	0,4292	11866547	132484393	0,109	0,090
3	0,0672	0,4273	18767076	152515033,1	0,157	0,123
4	0,0677	0,431	17564514	139982945,4	0,157	0,125
5	0,087	0,4288	22057019	137092940,9	0,203	0,161
6	0,1408	0,4253	37667426	146000913,7	0,331	0,258
7	0,1809	0,4258	40624634	121225352,9	0,425	0,335
8	0,2617	0,4272	53260444	107855518,1	0,613	0,494
9	0,3355	0,4263	62973346	97771568,5	0,787	0,644
10	0,4398	0,4249	68804223	82016027,7	1,035	0,839

Fonte: O autor.

Figura 62 - Curva analítica para reação catalítica.



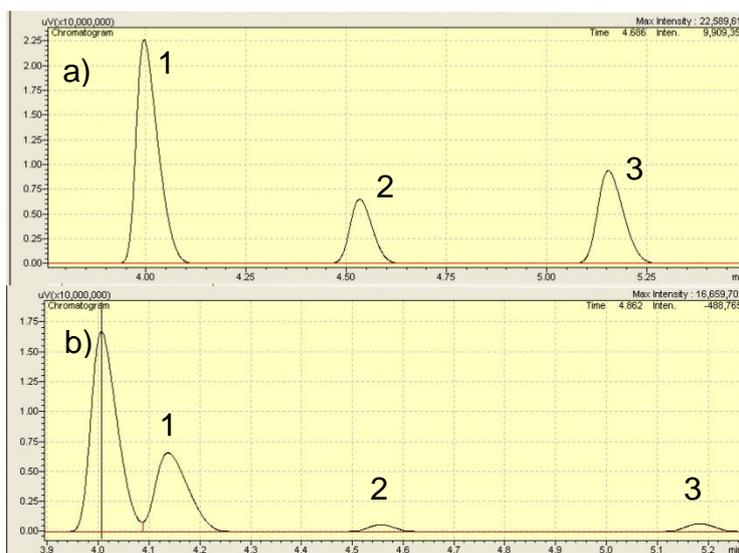
Fonte: O autor.

A conversão do benzaldeído foi calculada seguindo a equação $X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$, onde N_{A0} é a concentração inicial do reagente e N_A é a concentração após a reação catalítica. Portanto, com a curva analítica, estabelecemos a relação tolueno/benzaldeído, onde poderemos tirar o dado da quantidade de benzaldeído restante no meio reacional após a reação catalítica. Para isso, ao término de toda reação, foi adicionado e pesado no reator uma quantidade de 0,5 mL de tolueno.

A seletividade é usada para comparar as velocidades relativas de duas ou mais reações simultâneas. É a propriedade mais importante do catalisador industrial, já que na maior parte dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias. A seletividade é calculada da seguinte forma: $S_P = \frac{\text{mol do produto } P \text{ que é formado}}{\text{mol do reagente } R \text{ que é consumido}} \cdot 100$. Porém, como há a formação de um único produto, a seletividade da reação é de 100%.

A Figura 63 mostra a diferença nos cromatogramas antes e depois do início da reação catalítica.

Figura 63 - Comparação entre os cromatogramas.



a) antes e b) após a realização do teste catalítico. As bandas 1,2 e3 representam o tolueno, o benzaldeído e o cianoacetato de etila, respectivamente.

Fonte: O autor.

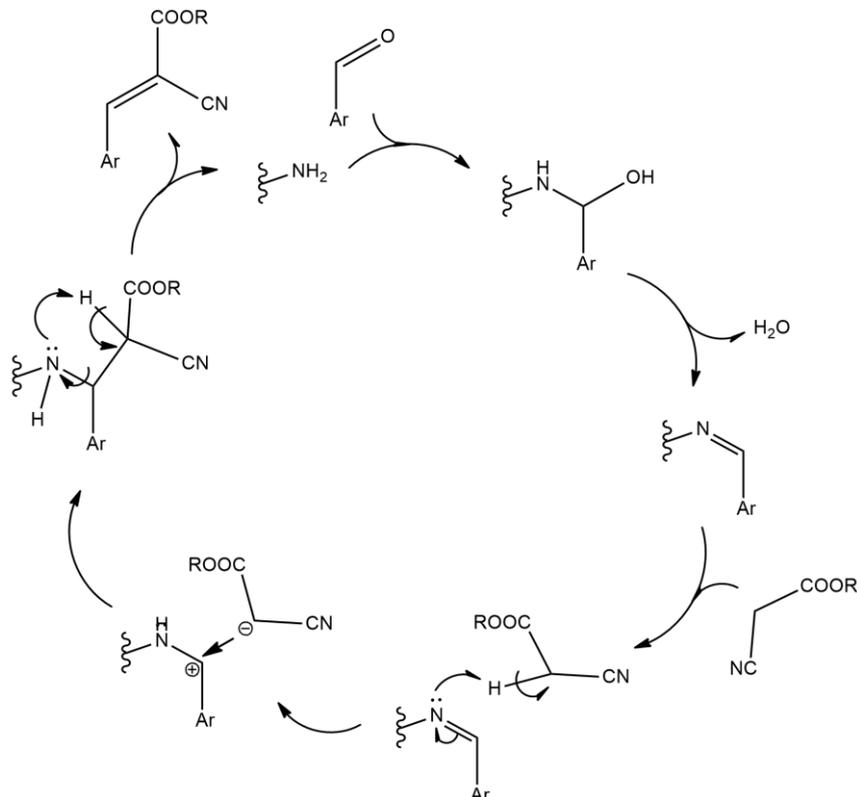
Antes da realização dos testes catalíticos, em um experimento preliminar foram testados a massa da MOF que seria utilizada na reação e a temperatura. A primeira reação foi realizada com 10 e 20 mg do catalisador a 40 °C, na segunda, a massa se

manteve em 20 mg e a temperatura foi elevada para 80 °C. Assim, foi definido, a temperatura de 80 °C e a massa de 20 mg de MOF para as reações catalíticas subsequentes. Estes experimentos foram realizados com base na massa, temperatura e quantidade de reagentes utilizados nos artigos que relatam a utilização de MOFs como catalisadores da reação de condensação de Knoevenagel.¹⁵⁸

3.2.2 Influência do solvente

Quando se observa o mecanismo da reação na Figura 64, nota-se a formação de cargas nas espécies intermediárias, e, portanto, a polaridade do meio em que a reação está ocorrendo irá interferir na estabilidade desses intermediários, e como consequência, na conversão final do benzaldeído. Por essa razão, foi realizado a reação catalítica em vários solventes, sendo eles: etanol, metanol, DMF, DMSO e tolueno.

Figura 64 - Mecanismo da reação de condensação de Knoevenagel catalisada por sítios básicos.



Fonte: O autor.

Para comparar a atividade do catalisador na reação, estas foram feitas em duplicata, sendo que uma das reações prosseguiu com catalisador, e a outra sem o mesmo (branco). Os resultados da conversão quando foram utilizados solventes com diferentes momentos dipolares podem ser vistos na Tabela 7.

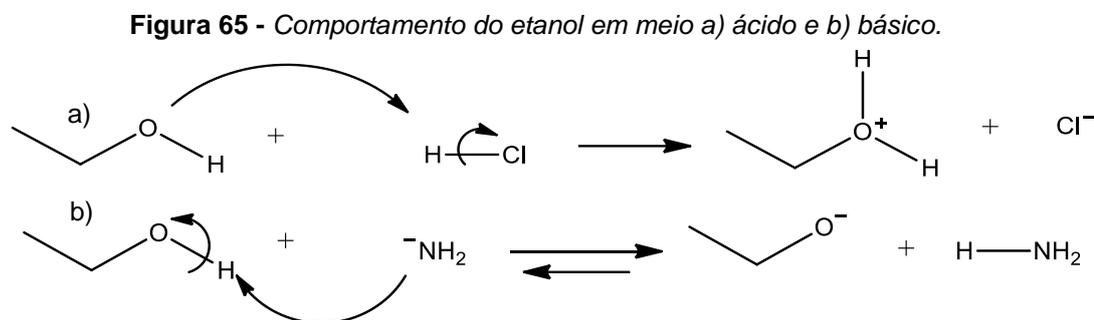
Tabela 7 - Influência do solvente na conversão do benzaldeído.

Amostra	Massa catalisador (mg)	Solvente	Momento Dipolar	Conversão Benzaldeído (%)
1	14,3	Metanol	1,69	43,46
1'	0			0
2	14,5	Etanol	1,70	66,85
2'	0			0
3	14,6	DMF	3,82	74,50
3'	0			5,45
4	14,8	DMSO	3,96	94,09
4'	0			4,86
5	14,2	Tolueno	0,36	0
5'	0			0

Fonte: O autor.

Em todo o estudo da influência do solvente na reação catalítica foi utilizado a mesma quantidade em massa da MOF **Iso-MW**. Pelos dados apresentados na Tabela 7, nota-se uma tendência de quanto maior o momento dipolar do solvente, maior é a conversão do benzaldeído para trans- α -cianocinamato de etila (único produto da reação). O que já era esperado, pois solventes polares podem estabilizar o complexo ativado da reação, além de conseguir realizar ligações de hidrogênio entre o solvente oxigenados e as moléculas de hidrogênio presentes tanto nas moléculas reagentes como no ligante orgânico da estrutura da MOF, o que pode facilitar a transferência de prótons do grupo amina do ligante orgânico da MOF para a hidroxila do reagente, liberando uma molécula de água no meio reacional. O que destoava da projeção esperada, no entanto, é a reação realizada em etanol. Com uma constante dielétrica muito próxima à do metanol, a reação em meio a etanol apresentou uma conversão de 23,39% maior. A alta conversão da reação em etanol, quando comparada à reação realizada em metanol, apesar de ser um solvente com constante dielétrica intermediária, se deve ao fato do etanol ser um solvente anfótero, podendo assim assistir à reação na estabilização e transferência de cargas. A Figura 65 mostra que

o etanol pode se comportar tanto como ácido quanto como base, dependendo do outro reagente presente em solução.



Fonte: O autor.

Como a conversão mais alta foi da reação quando realizada em DMSO, todos os testes de conversão por tempo foram realizados neste solvente.

Convém destacar que caso fosse aplicado na indústria, esse processo deveria ser preferencialmente realizado em etanol, pois é um solvente ambientalmente mais adequado do que o DMSO, além do fato de que o Brasil é um dos maiores produtores desse solvente no mundo. A única consequência seria em relação ao tempo utilizado para conversão total dos reagentes, que com etanol, seria maior. Ou então, a temperatura na qual a reação seria realizada, poderia ser elevada para se manter o tempo de conversão total dos reagentes em produto.

3.2.3 Estudo cinético

No primeiro experimento realizado para adequação da massa de catalisador que seria utilizado nas reações subsequentes, a MOF possuía 4,37% de nitrogênio. Afim de utilizar a massa correspondente a mesma quantidade de sítios básicos (sítio ativo que catalisa a reação), um simples cálculo foi realizado para encontrar a massa a ser utilizada para as MOFs. O seguinte cálculo foi realizado: 20 mg de uma MOF com 4,37% de nitrogênio, corresponde a x mg de uma MOF com 4,86% de nitrogênio. Com uma simples regra de três, encontramos o valor de 22,22 mg. Assim, as MOFs foram testadas nas seguintes massas: 23,42 mg para a MOF **Acetil-Hidro**, 24,77 para a MOF **Acetil-MW**, 22,22 mg para a MOF **Iso-Hidro** e 14,92 mg para a MOF **Iso-MW** (aqui, a massa utilizada é menor pois a quantidade de nitrogênio encontrada na

amostra na análise elementar é maior que 4,37%, resultando assim em um decréscimo da massa para que as amostras testadas possuam a mesma quantidade de nitrogênio).

Nas reações foram utilizados 0,5 ml de DMSO, 2,4 mmol de benzaldeído, 2,4 mmol de cianoacetato de etila e massas iguais a 24,77; 23,42; 14,92 e 22,22 mg das MOFs **Acetil-MW**, **Acetil-hidro**, **Iso-MW** e **Iso-Hidro**, respectivamente. A reação foi conduzida à 80 °C e os reatores foram retirados com 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos. Após resfriamento, foram adicionados e pesados 0,5 ml de tolueno e a conversão foi verificada por cromatografia gasosa.

As Tabelas 8 - 11 mostram, respectivamente, os resultados obtidos na aplicação das MOFs **Iso-Hidro**, **Iso-MW**, **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW** como catalisador da reação de condensação de Koevenagel.

Tabela 8 - Dados de conversão por tempo para a MOF Iso-Hidro.

Iso-Hidro	Massa tolueno	Massa benzaldeído	Mol benzaldeído	Conversão (%)
Mistura Reacional	0,4294	0,28	0,003	-
5 min	0,4277	0,26	0,002	7,90
10 min	0,4330	0,13	0,001	53,01
15 min	0,4387	0,15	0,001	47,69
30 min	0,4335	0,11	0,001	61,56
60 min	0,4319	0,07	0,00	74,78
120 min	0,4309	0,04	0,00	86,77

Fonte: O autor.

Tabela 9 - Dados de conversão por tempo para a MOF Iso-MW.

Iso-MW	Massa tolueno	Massa benzaldeído	Mol benzaldeído	Conversão (%)
Mistura Reacional	0,4287	0,27	0,003	-
5 min	0,4315	0,05	0,000	80,93
10 min	0,4371	0,01	0,000	96,02
15 min	0,4318	0,01	0,000	97,71
30 min	0,4298	0,00	0,000	98,61
60 min	0,4313	0,00	0,00	98,57
120 min	0,4303	0,00	0,00	98,50

Fonte: O autor.

Tabela 10 - Dados de conversão por tempo para a MOF Acetil-Hidro.

Acetil-Hidro	Massa tolueno	Massa benzaldeído	Mol benzaldeído	Conversão (%)
Mistura Reacional	0,4294	0,28	0,003	-
5 min	0,4302	0,24	0,002	13,68
10 min	0,4333	0,24	0,002	13,84
15 min	0,4287	0,22	0,002	20,02
30 min	0,4288	0,20	0,002	27,29
60 min	0,4325	0,13	0,00	53,25
120 min	0,4314	0,09	0,00	66,40

Fonte: O autor.

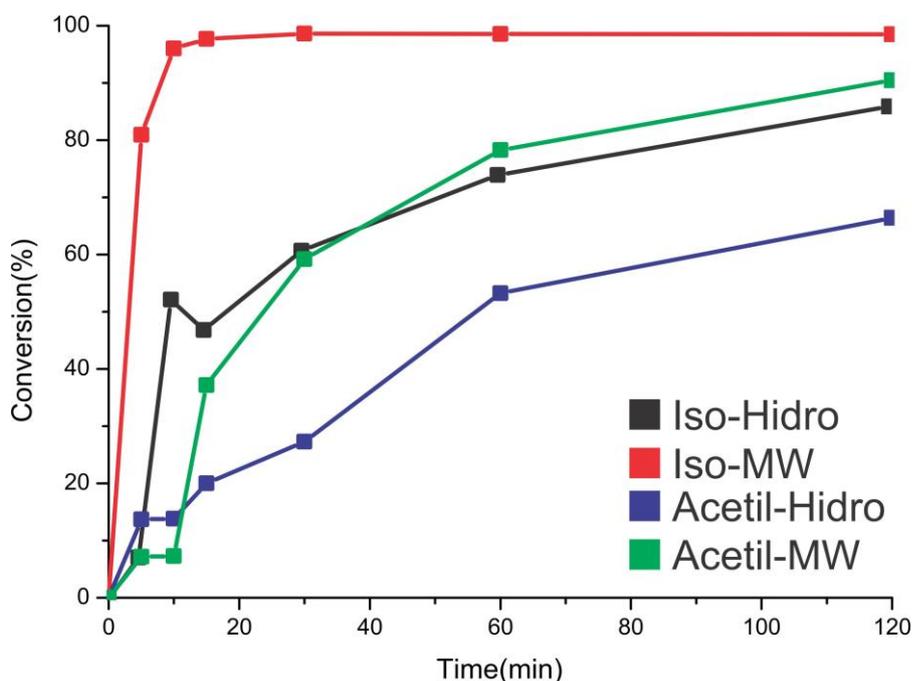
Tabela 11 - Dados de conversão por tempo para a MOF Acetil-MW.

Acetil-MW	Massa tolueno	Massa benzaldeído	Mol benzaldeído	Conversão (%)
Mistura Reacional	0,4287	0,27	0,003	-
5 min	0,4298	0,25	0,002	7,19
10 min	0,4300	0,25	0,002	7,28
15 min	0,4306	0,17	0,002	37,19
30 min	0,4300	0,11	0,001	59,21
60 min	0,4318	0,06	0,00	78,24
120 min	0,4307	0,03	0,00	90,48

Fonte: O autor.

A partir dos dados catalíticos, foram construídas as curvas de conversão por tempo que estão representadas na Figura 66.

Figura 66 - Curva de conversão por tempo das MOFs Iso-Hidro, Iso-MW, Acetil-Hidro e Acetil-MW.



Fonte: O autor.

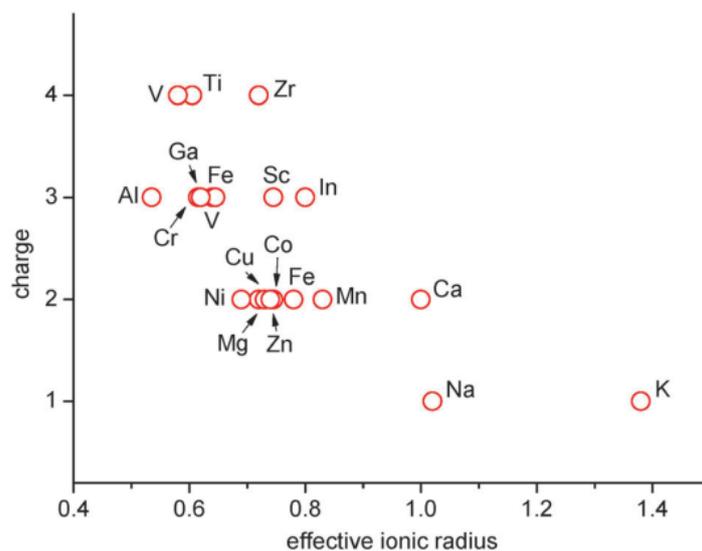
Como pode ser visto nas curvas de conversão por tempo, as MOFs sintetizadas pela via assistida por micro-ondas tiveram um melhor desempenho em relação aquelas sintetizadas pela via hidrotérmica. De fato, o que chama a atenção e destoa do comportamento das outras MOFs é o desempenho da **Iso-MW** quando aplicada como catalisador, alcançando 96,02% de conversão em apenas 10 minutos de reação. Tal fato abre uma discussão em relação à formação do material; mesmo que os espectros de difração de raios-X tenham revelado que todos os sólidos possuem a mesma estrutura, o reagente isopropóxido de titânio reage mais rápido que o diisopropóxido bis(acetilacetato) de titânio, tendo mais tempo para se organizar e gerando assim cristais maiores. O fato de um catalisador possuir menor tamanho de partícula e, portanto, maior área superficial pode ser relevante para sólidos com pequena área superficial, neste trabalho, fica claro, para este caso específico, de que o tamanho da partícula não altera o desempenho do sólido como catalisador, uma vez que estamos trabalhando com sólidos de área superficial de $1400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e a MOF **Iso-MW** apresentou melhor resposta catalítica e maior tamanho de partícula, mesmo ainda contendo moléculas de solvente em suas cavidades (devido à malsucedida ativação do sólido, como comprovado pelos espectros de absorção na região do infravermelho e análises termogravimétricas). Outra explicação pode estar na formação de TiO_2 , que pode ser vista nas imagens de microscopia eletrônica de varredura. O TiO_2 pode ter participação na reação, delocalizando a nuvem eletrônica do oxigênio no benzaldeído, iniciando assim a reação. Por estar bastante disperso e em uma camada muito fina, pode ter influenciado na reação.

Aqui fica claro que a síntese assistida por micro-ondas apresenta várias vantagens em relação à síntese hidrotérmica, para além de utilizar menos energia elétrica, ser mais rápida e nesse caso específico, produz MOFs com cristalitos maiores, o que, como pode ser notado pelas curvas de conversão por tempo, se mostrou fundamental quando se trata da aplicação de MOFs como catalisador na condensação de Knoevenagel.

Na literatura, a única MOF que possui acidez mais próxima do titânio, e que já foi utilizado como catalisador da reação de Knoevenagel, é a MOF **NH₂-UiO-66**¹⁶⁴. Tanto no caso da MOF **NH₂-MIL-125(Ti)**, quanto no da **NH₂-UiO-66**, os metais titânio e zircônio, possuem carga +4, porém, como o titânio possui menor raio atômico, sua acidez é maior que a do zircônio¹⁶⁵. As Figuras 67 e 68 mostram o gráfico

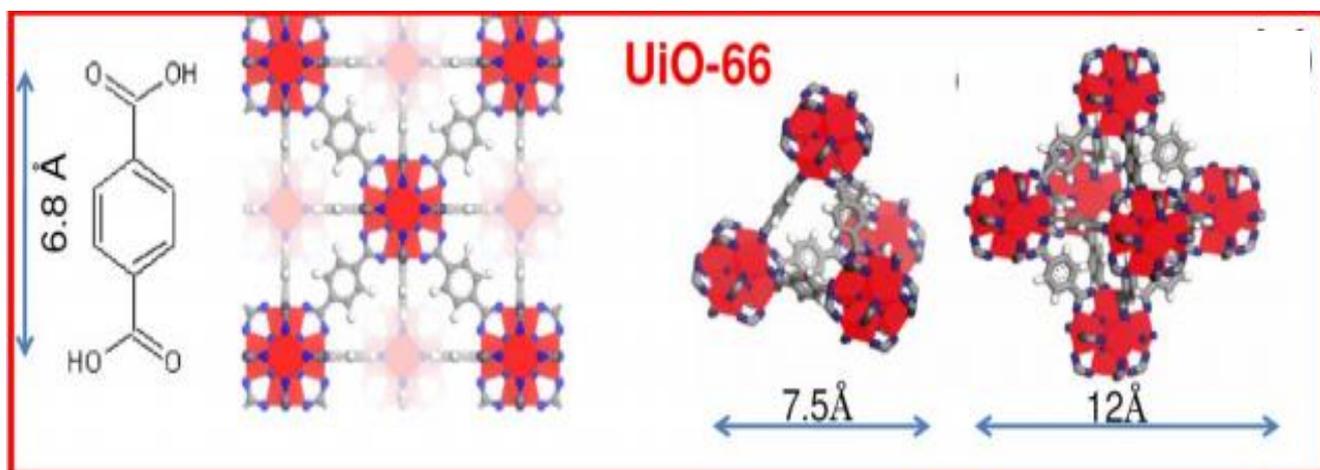
de raio iônico por carga e a estrutura da MOF **UiO-66**, isoestrutural à MOF **NH₂-UiO-66**, ambas de zircônio, respectivamente.

Figura 67 – Gráfico de raio iônico por carga



Fonte: Devic, 2014.¹⁶⁵

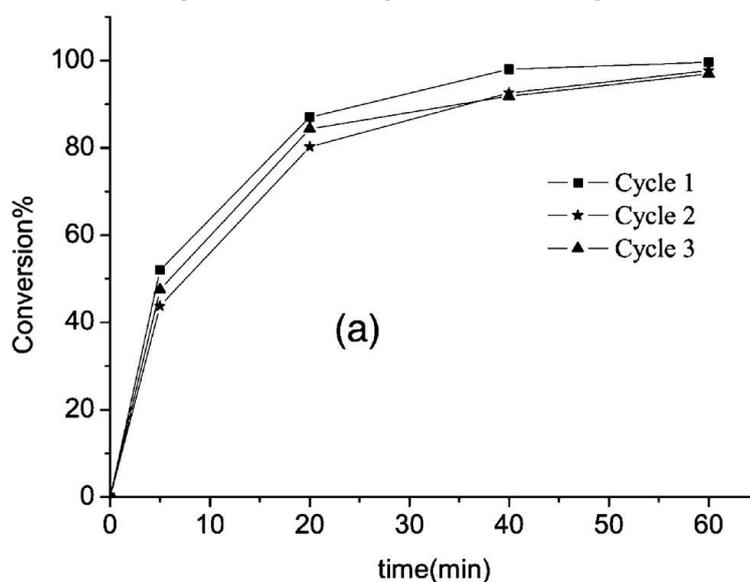
Figura 68 - Estrutura da MOF **UiO-66**.



Fonte: Chavan¹⁵⁴.

A MOF **NH₂-UiO-66**, também é sintetizada com o ligante orgânico ácido 2-aminotereftálico, portanto, assim como a MOF **NH₂-MIL-125(Ti)**, possui em sua estrutura sítios ácidos (centros metálicos de zircônio +4) e sítios básicos (função amina do ligante orgânico). Na Figura 69, pode ser visto o gráfico de conversão por tempo do estudo catalítico realizado com a MOF **NH₂-UiO-66**, para a reação de condensação de Knoevenagel.

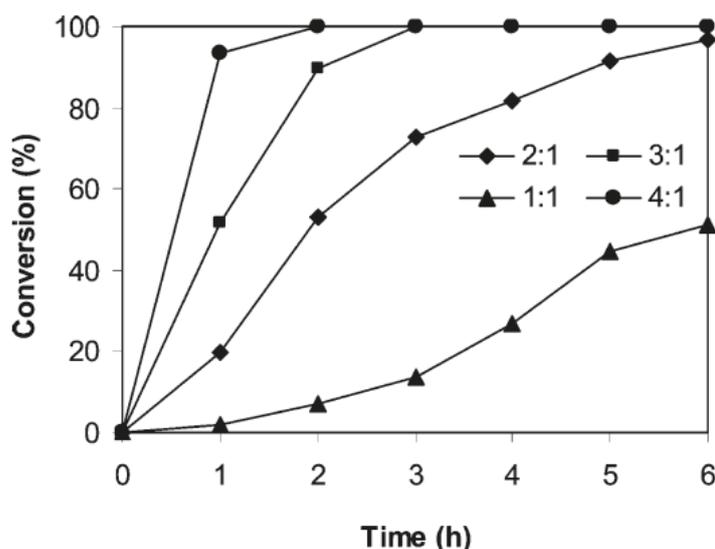
Figura 69 - Estudo cinético da aplicação da MOF **NH₂-UiO-66** como catalisador da reação de condensação de Knoevenagel.



Fonte: Yang¹⁵³.

Na reação de Knoevenagel da Figura 69 foram utilizados 5 mmol de benzaldeído, 10mmol de cianoacetato de etila, 5 mL de etanol, 0,45 mmol de sítios NH₂ ou Zr⁺⁴, que correspondem à 0,144 g da MOF. A reação foi conduzida em 80 °C por 2 horas. Como resultado, foram obtidos 97% de conversão em 40 minutos de reação. A seletividade da reação também foi de 100% para o único produto da reação trans α -cianocinamato de etila. Algumas diferenças relevantes em relação a forma que foi realizada as reações deste trabalho são: a concentração de reagentes é diferente. Este trabalho utiliza as molaridades de 2,4 mmol para os dois reagentes (benzaldeído e cianoacetato de etila), já o trabalho na literatura, utiliza molaridades diferentes, sendo 5 mmol para o benzaldeído e 10 mmol para o cianoacetato de etila. Esta diferença na proporção dos reagentes possui efeito direto na conversão dos reagentes, como pode ser visto nos gráficos da Figura 70, onde a **ZIF-8** é testada como catalisador da reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e a malononitrila.¹⁵⁵

Figura 70 - Estudo da proporção de malononitrila/benzaldeído na aplicação da ZIF-8 como catalisador da reação de condensação de Knoevenagel.



Fonte: Tran, Le e Phan¹⁵⁵.

É possível notar que a **ZIF-8**, possui maior desempenho como catalisador quando a proporção dos reagentes é de 4:1. A mesma projeção pode ser feita quando comparamos as MOFs **NH₂-UiO-66** com a **NH₂-MIL-125(Ti)**, na primeira, a reação foi conduzida com a proporção de reagentes de 2:1, no caso deste trabalho, 1:1. Outra divergência no caso da condução das reações é o solvente, que na literatura as reações foram realizadas em etanol, já este trabalho, utiliza o solvente DMSO, que é mais polar. E por fim, a quantidade de massa utilizada, no trabalho realizado com a MOF de zircônio é de 0,144 g (correspondendo a 0,45 mmol de sítios básicos), neste trabalho as reações foram realizadas com 0,02 g de MOF.

Apesar da quantidade de reagentes serem diferentes e a proporção destes também (e isso claramente afeta o desempenho da MOF como catalisador), a massa de MOF utilizada na reação é bem inferior, o que favorece ainda mais para sustentar a discussão de que a MOF de titânio apresenta melhor desempenho com relação a MOF de zircônio para esta reação. Obviamente, que para uma conclusão, seria necessário que a reação de Knoevenagel fosse realizada com a MOF **NH₂-MIL-125(Ti)** nas condições relatadas na literatura.

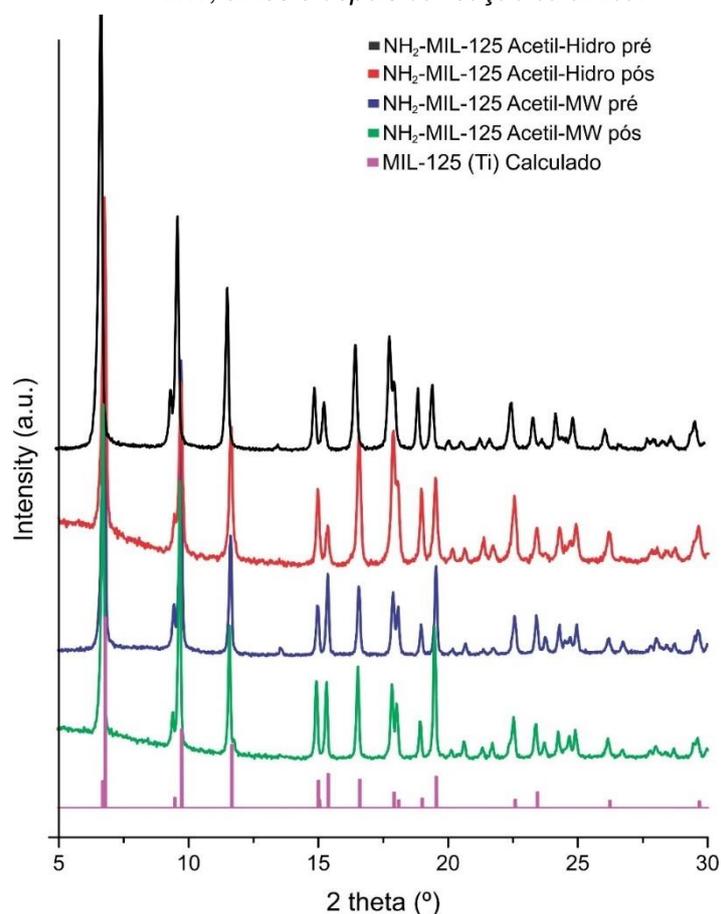
3.3 Resultados obtidos na caracterização das MOFs após as reações catalíticas:

Após os testes catalíticos, algumas análises foram realizadas para verificar a manutenção da integridade da estrutura dos sólidos.

3.3.1 Difração de raios-X

A primeira análise realizada foi a difração de raios-X. A Figura 71 mostra uma comparação das MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW** antes e depois da reação catalítica.

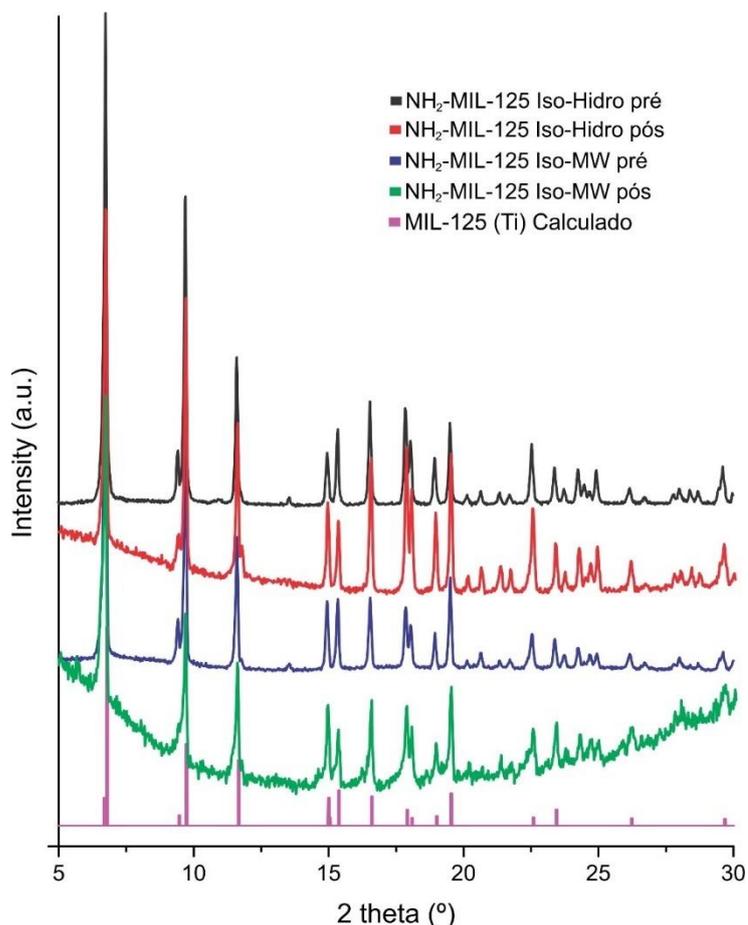
Figura 71 – Comparação dos difratogramas de raios-X das MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW**, antes e depois da reação catalítica.



Fonte: O autor.

A Figura 72 mostra uma comparação das MOFs **Iso-Hidro** e **Iso-MW** antes e depois da reação catalítica.

Figura 72 – Comparação dos difratogramas de raios-X das MOFs **Iso-Hidro** e **Iso-MW**, antes e depois da reação catalítica.



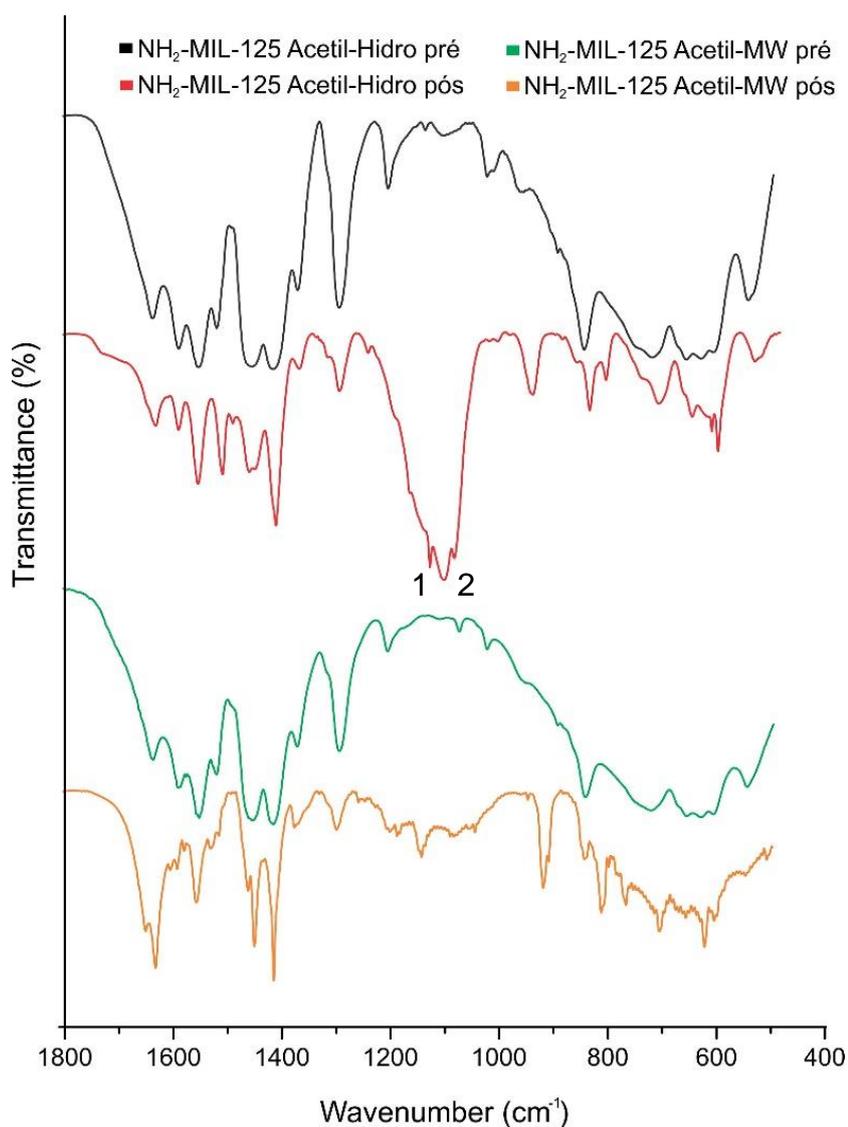
Fonte: O autor.

Como pode ser observado nas Figuras 71 e 72, o sólido permanece com sua estrutura cristalina, mesmo após ser submetido à stress químico e físico (reação catalítica, temperatura e agitação mecânica). A única diferença é uma distorção na linha de base nas análises feitas nas MOFs depois da reação catalítica, que se deve ao fato da quantidade de amostra ser pequena, porém, todos os picos do difratogramas são encontrados.

3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 73 mostra uma comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho para as MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW** antes (pré) e depois (pós) da catálise.

Figura 73 - Espectros de absorção na região de 1800 cm^{-1} a 401 cm^{-1} antes e depois da catálise para as MOFs: **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW**.



Fonte: O autor.

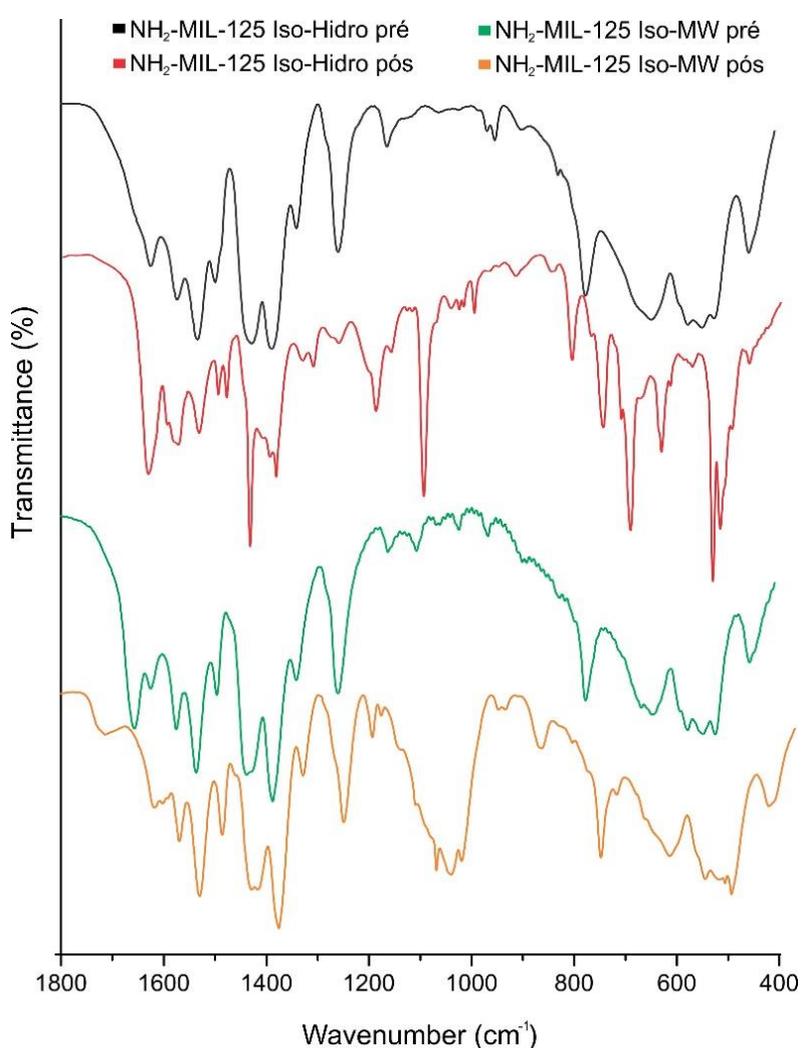
Na Figura 73 podem ser notadas várias bandas que diferem do espectro do sólido antes da catálise. Estas bandas são referentes aos reagentes e principalmente

ao produto formado, que mesmo com o tratamento das amostras com metanol em refluxo e posterior secagem na estufa, ainda ficou na cavidade do material.

As bandas 1 e 2 (ambas próximas a 1100 cm^{-1}) referem-se a deformação axial de éster ($\delta\text{ C-C(=O)-O}$) (produto da reação).

A Figura 74 mostra uma comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho para as MOFs sintetizadas com o precursor isopropóxido de titânio (**Iso-Hidro** e **Iso-MW**) antes e depois dos testes catalíticos.

Figura 74 - Espectros de absorção na região de 1800 cm^{-1} a 401 cm^{-1} antes e depois da catálise para as MOFs: **Iso-Hidro** e **Iso-MW**.



Fonte: O autor.

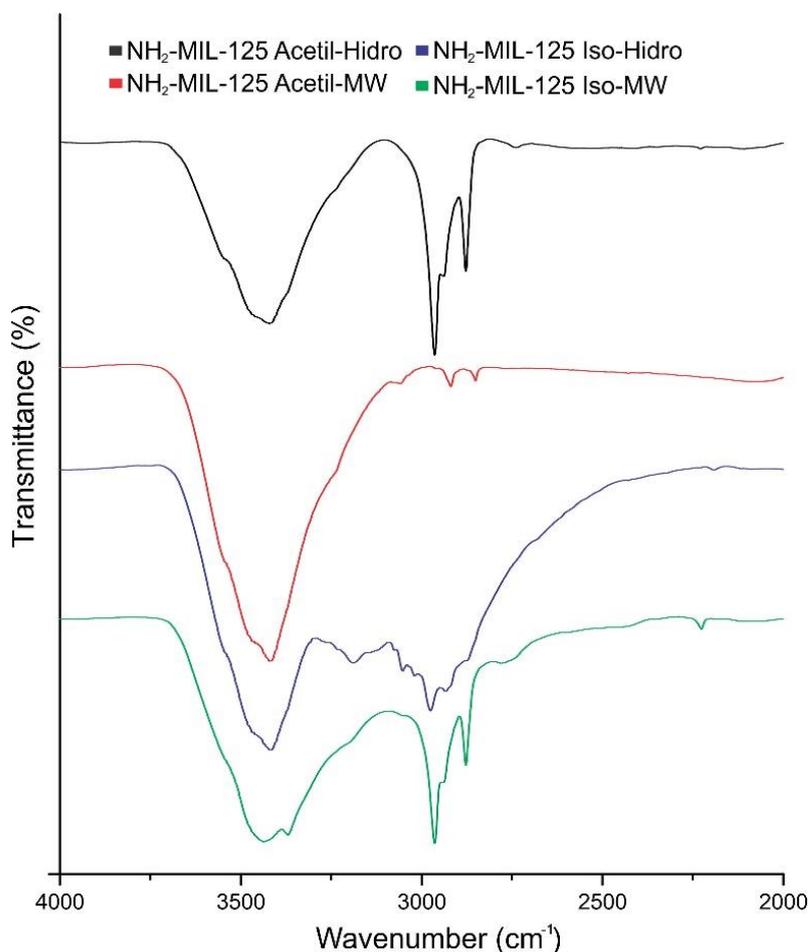
As bandas que se diferem nos espectros da Figura 74, são referentes a deformações da molécula do produto formado na reação, que permaneceu nas cavidades da MOF mesmo após o processo de ativação. As três bandas que

aparecem de 1100 a 1000 cm^{-1} , são referentes a deformação axial de éster (δ C-C(=O)-O).

As MOFs **Iso-MW** e **Iso-Hidro**, apresentam o mesmo caso das **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW**, aparecem no espectro diversas outras bandas, porém as bandas características do sólido se mantêm.

Para confirmar os dados acima, os espectros de absorção na região do infravermelho para todas as MOFs utilizadas neste trabalho após os testes catalíticos (os espectros estão na região de 4000 a 2000 cm^{-1}) são mostrados na Figura 75.

Figura 75 - Espectros de absorção na região de 40000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} depois da catálise para as MOFs: **Acetil-Hidro**, **Iso-Hidro**, **Acetil-MW** e **Iso-MW**.



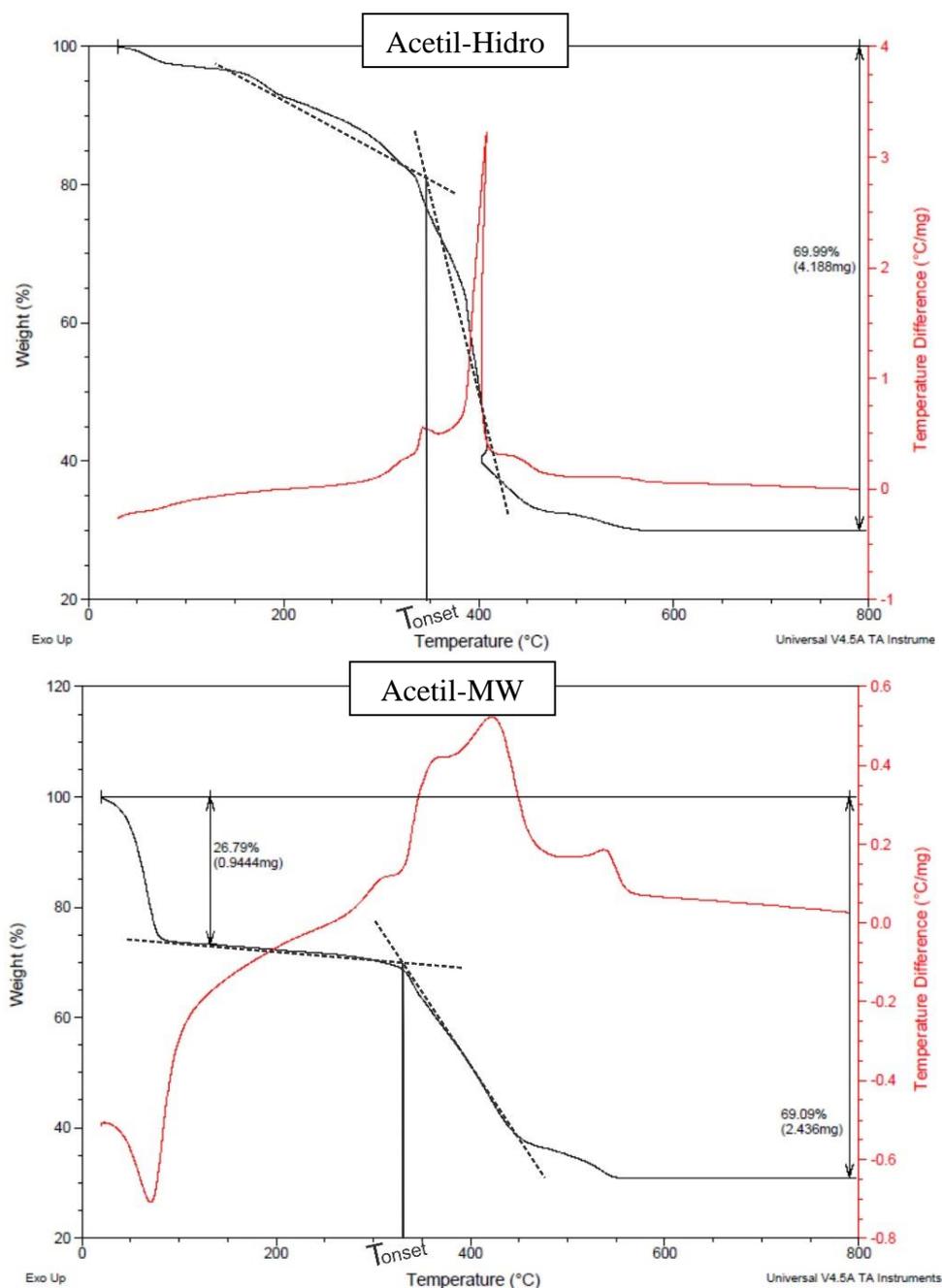
Fonte: O autor.

Como também pode ser visto na Figura 75, as bandas que aparecem somente nos espectros após a reação catalítica, são referentes a deformações da molécula do produto formado na reação, que permaneceu nas cavidades da MOF mesmo após o processo de ativação. Como pode ser notado, a banda em 2970 cm^{-1} se refere ao estiramento (ν C \equiv N).

3.3.2 Termogravimetria

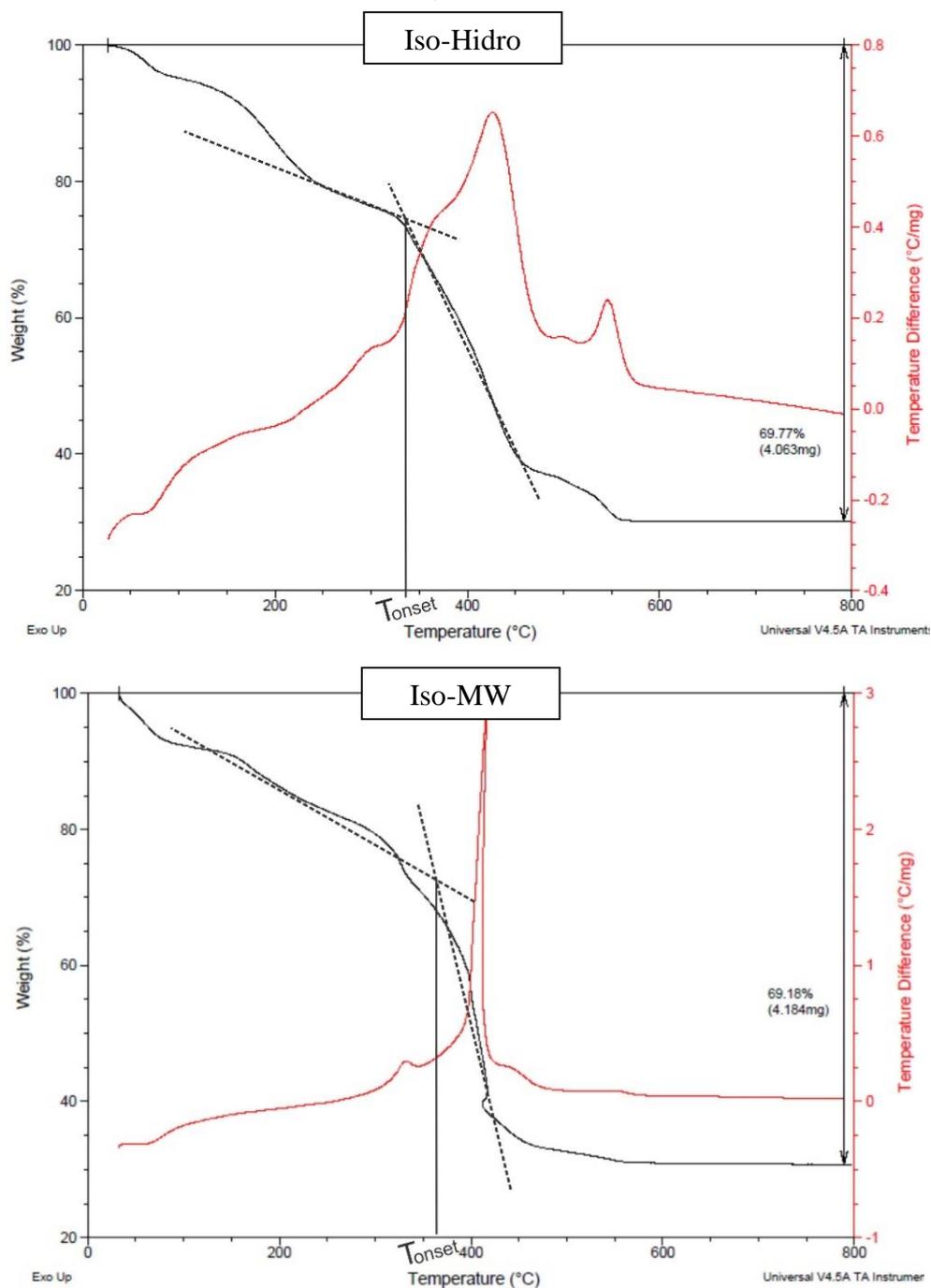
As Figuras 76 e 77 mostram o resultado das análises termogravimétricas após o teste catalítico para as MOFs **Acetil-Hidro** e **Acetil-MW**, **Iso-Hidro** e **Iso-MW**, respectivamente.

Figura 76 - Resultados da análise termogravimétrica para as MOFs Acetil-Hidro e Acetil-MW, após os testes catalíticos.



Fonte: O autor.

Figura 77 - Resultados da análise termogravimétrica para as MOFs **Iso-Hidro** e **Iso-MW**, após os testes catalíticos.



Fonte: O autor.

As porcentagens de massas residuais de titânio foram calculadas e colocadas na Tabela 12, comparando antes e após os testes catalíticos.

Tabela 12 - Resultados da análise termogravimétrica antes e após testes catalíticos.

MOF	Massa residual antes (%)	Massa residual depois (%)
Acetil-Hidro	34,20	36,35
Acetil-MW	42,22	37,11
Iso-Hidro	35,16	39,86
Iso-MW	34,96	38,69

Fonte: O autor.

Todas as MOFs, com exceção da **Acetil-MW**, apresentaram uma massa residual maior em relação a massa de titânio dos mesmos sólidos antes da reação catalítica. A perda da massa de ligante é uma das justificativas para esse aumento da massa residual do sólido. Um processo que ocorre em diversos outros sólidos porosos quando submetidos ao estresse mecânico e térmico¹⁵⁶. O único dado que destoia da projeção é a MOF **Acetil-MW**. Devido à dificuldade de se encontrar onde termina a evaporação dos solventes, reagentes e produto, e onde começa a degradação da MOF. Pode-se observar também que o procedimento de limpeza do catalisador não foi eficiente, pois nota-se uma grande perda de massa inicial, devido à evaporação do DMSO e dos reagentes. Como o solvente e os reagentes possuem alto ponto de ebulição (próximos à 200 °C) e a MOF começa a perder sua estrutura em uma temperatura próxima a 260 °C, a saída das moléculas contidas nas cavidades do sólido é de extrema importância para dar maior significância aos dados coletados.

A Tabela 13, mostra a T_{onset} para as MOFs antes e depois da reação catalítica.

Tabela 13 - Diferença das temperaturas T_{onset} antes e após a reação catalítica.

MOF	T_{onset} antes (°C)	T_{onset} depois (°C)
Acetil-Hidro	325,9	344,4
Acetil-MW	329,6	344,1
Iso-Hidro	327,7	337,0
Iso-MW	333,3	362,9

Fonte: O autor.

Todas as T_{onset} apresentaram um aumento. Isso é devido ao fato das moléculas de reagentes e produtos serem menos voláteis em relação às moléculas de solvente, o que corrobora para elevação do erro na medida.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, mostramos que é possível a síntese da MOF **NH₂-MIL-125(Ti)** utilizando o precursor diisopropóxido bis(acetilacetonato) de titânio. Quando utilizado esse reagente durante a síntese, a primeira relatada na literatura utilizando outro alcóxido como precursor dos centros metálicos de titânio, foi possível observar a diminuição do tamanho dos cristais da MOF, sendo explicada pela modulação de coordenação. Este é o primeiro trabalho no qual se utiliza esta técnica para a síntese, e controle do tamanho de partícula da MOF em questão.

Aqui, também mostramos que a MOF **NH₂-MIL-125(Ti)**, sintetizada pela via hidrotérmica ou micro-ondas, independente do precursor metálico utilizado, pode ser aplicada como catalisador da reação de condensação de Knoevenagel. No caso da aplicação, a síntese assistida por micro-ondas se mostrou mais vantajosa em relação à hidrotérmica convencional, sendo mais rápida e produzindo MOFs com melhor desempenho na reação catalítica. A MOF que apresentou melhores resultados foi a Iso-MW, alcançando 96,02% de conversão em apenas 10 minutos de reação. Fica claro quando os resultados são comparados com outros artigos^{153,155,157-164}, que o titânio na estrutura do catalisador desempenha um papel de extrema importância no mecanismo da reação. Para entender melhor porque a MOF **Iso-MW** apresentou melhor desempenho na reação seria necessário mais tempo de pesquisa e a utilização de outras técnicas para analisar por exemplo a acidez e basicidade dos sólidos testados, ou testes de reutilização do catalisador, dados que fomentariam melhor o debate acerca do tema e enriqueceriam os dados deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 THOMSON REUTERS. **Web of science**. Michingan. Disponível em: <http://apps-webofknowledge.ez87.periodicos.capes.gov.br/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&SID=3Emas4jvChMdRdxXDfK&search_mode=GeneralSearch>. Acesso em: 01 mar. 2016.
- 2 BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **Crystal Engineering Communications**, v. 14, n. 9, p. 3001-3004, 2012.
- 3 BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 2013.
- 4 LEONG, W. L.; VITTAL, J. J. One-dimensional coordination polymers: complexity and diversity in structures, properties, and applications. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 2, p. 688-764, 2011.
- 5 HALDAR, R.; MAJI, T. K. Synthesis and structural characterization of 1D and 2D coordination polymers based on flexible 1, 3-adamantanediacyetic acid and exo-bidentate organic linkers. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 2, n. 6, p. 1102-1108, 2014.
- 6 KNICHAL, J. V. et al. Role of ethynyl-derived weak hydrogen-bond interactions in the supramolecular structures of 1D, 2D, and 3D coordination polymers containing 5-ethynyl-1,3-benzenedicarboxylate. **Crystal Growth & Design**, v. 15, n. 1, p. 465-474, 2015.
- 7 YOT, P. G. et al. Large breathing of the MOF MIL-47 under mechanical pressure: a joint experimental-modelling exploration. **Chemical Science**, v. 3, n. 4, p. 1100-1104, 2012.
- 8 GRIFFITH, R. L. The crystal structure of silver oxalate. **Journal of Chemical Physics**, v. 11, n. 1943, p. 499-505, 1943.
- 9 KINOSHITA, Y. et al. The crystal structure of bis(adiponitrilo)copper(I) nitrate. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 32, n. 11, p. 1221-1226, 1959.
- 10 HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 15, p. 5962-5964, 1989.
- 11 KITAGAWA, S.; MUNAKATA, M.; TANIMURA, T. Synthesis of the novel infinite-sheet and -chain copper(I) complex polymers $\{[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_{3/2}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_{0.5}\cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\}_{\text{infin}}$. and $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2)_3](\text{ClO}_4)_2\}_{\text{infin}}$. and their x-ray crystal structures. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 9, p. 1714-1717, 1992.

12 LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic frameworks. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276-279, 1999.

13 DERIA, P. et al. Beyond post-synthesis modification: evolution of metal-organic frameworks via building block replacement. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5896-5912, 2014.

14 OCKWIG, N. W. et al. Reticular chemistry: occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, n. 3, p. 176-182, 2005.

15 O'KEEFFE, M. et al. The reticular chemistry structure resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1782-1789, 2008.

16 FÉREY, G. et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. **Science**, v. 309, n. 5743, p. 2040-2042, 2005.

17 EDDAOUDI, M.; LI, H.; YAGHI, O. M. Highly porous and stable metal-organic frameworks: structure design and sorption properties. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 122, n. 7, p. 1391-1397, 2000.

18 GÁNDARA, F. et al. A rare-earth MOF series: fascinating structure, efficient light emitters, and promising catalysts. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 2, p. 378-380, 2008.

19 LIU, Y. et al. Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities. **Chemical Communications**, n. 14, p. 1488-1490, 2006.

20 MORRIS, W. et al. A combined experimental - computational investigation of carbon dioxide capture in a series of isorecticular zeolitic imidazolate frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 32, p. 11006-11008, 2010.

21 URIBE-ROMO, F. J. et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 1, p. 58-67, 2010.

22 CHUI, S. S.-Y. et al. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. **Science**, v. 283, p. 1148-1150, 1999.

23 DIETZEL, P. D. C. et al. Interaction of hydrogen with accessible metal sites in the metal-organic frameworks $\text{M}(2)(\text{dhtp})$ (CPO-27-M; M = Ni, Co, Mg). **Chemical Communications**, v. 46, n. 27, p. 4962-4964, 2010.

24 CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE. **How many MOFs are there in the CSD?** Disponível em: <<http://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/support/case/?caseid=9833bd2c-27f9-4ff7-8186-71a9b415f012>>. Acesso em: 25 ago. 2015.

- 25 LIU, J. et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 6011-6061, 2014.
- 26 YANG, S. et al. A partially interpenetrated metal-organic framework for selective hysteretic sorption of carbon dioxide. **Nature Materials**, v. 11, n. 8, p. 710-716, 2012.
- 27 GUO, J. et al. Role of solvent-host interactions. **Science**, v. 315, p. 1828-1832, 2007.
- 28 KITAGAWA, S.; KONDO, M. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 71, n. 8, p. 1739-1753, 1998.
- 29 WEELS, A. F. Three-dimensional nets and polyhedra. **Bulletin of the American Mathematical Society**, v. 84, n. 3, p. 466-470, 1978.
- 30 EDDAOUDI, M. et al. Modular chemistry : secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 319-330, 2001.
- 31 YAGHI, O.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, p. 705-714, 2003.
- 32 LEHN, J. M. Supramolecular chemistry scope and perspectives-molecules supermolecules molecular devices. **Journal of Inclusion Phenomena**, v. 6, n. 4, p. 351-396, 1988.
- 33 HENRY, M. Retrosynthesis in inorganic crystal structures: application to nesosilicate and inosilicate networks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 178, p. 1109-1163, 1998.
- 34 ROSI, N. L. et al. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 5, p. 1504-1518, 2005.
- 35 ZAWOROTKO, M. J. Metal-organic materials: a reversible step forward. **Nature Chemistry**, v. 1, n. 4, p. 267-268, 2009.
- 36 SUN, D. et al. Construction of robust open metal-organic frameworks with chiral channels and permanent porosity. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 7, p. 2725-2734, 2007.
- 37 LU, W. et al. Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5561-5593, 2014.
- 38 ROSI, N. L. et al. Infinite secondary building units and forbidden catenation in metal-organic frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 2, p. 284-287, 2002.

- 39 FARHA, O. K.; HUPP, J. T. Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 8, p. 1166-1175, 2010.
- 40 XU, W. Y.; HUANG, S. Y.; LUO, F. A novel acylamide MOF showing self-catenated hxcg-d-4-Fddd nets with 3-fold interpenetration and highly selective adsorption of CO₂ over N₂, CH₄, and CO. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 49, p. 56-58, 2014.
- 41 WANG, R. et al. Tuning the dimensionality of interpenetration in a pair of framework-catenation isomers to achieve selective adsorption of CO₂ and fluorescent sensing of metal ions. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 13, p. 6084-6086, 2015.
- 42 KLEIN, C. et al. Design and structural analysis of interpenetrated 3-D coordination networks formed by self-assembly using tetrapyridinocyclophane and silver cations. **New Journal of Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 207-209, 2001.
- 43 REINEKE, T. M. et al. Large free volume in maximally interpenetrating networks: the role of secondary building units exemplified by TB₂(ADB)₃[(CH₃)₂SO]₄·16[(CH₃)₂SO]. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 19, p. 4843-4844, 2000.
- 44 CHEN, B. Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores. **Science**, v. 291, n. 5506, p. 1021-1023, 2001.
- 45 ZHANG, J. et al. Temperature and concentration control over interpenetration in a metal-organic material. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 47, p. 17040-17041, 2009.
- 46 MA, S. et al. Framework-catenation isomerism in metal-organic frameworks and its impact on hydrogen uptake. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 7, p. 1858-1859, 2007.
- 47 MA, L.; LIN, W. Chirality-controlled and solvent-templated catenation isomerism in metal-organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13834-13835, 2008.
- 48 SHEKHAH, O. et al. Controlling interpenetration in metal-organic frameworks by liquid-phase epitaxy. **Nature Materials**, v. 8, n. 6, p. 481-484, 2009.
- 49 EDDAOUDI, M. et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 469-472, 2002.
- 50 PERRY, J. J.; PERMANA, J. A.; ZAWOROTKO, M. J. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1400-1417, 2009.

- 51 PERRY VI, J. J. et al. Bottom up synthesis that does not start at the bottom: quadruple covalent cross-linking of nanoscale faceted polyhedra. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 33, p. 10076-10077, 2007.
- 52 FURUKAWA, H.; MULLER, U.; YAGHI, O. M. Heterogeneity within order in metal-organic frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 11, p. 3417-3430, 2015.
- 53 WANG, L. J. et al. Synthesis and characterization of metal-organic framework-74 containing 2, 4, 6, 8, and 10 different metals. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 5881-5883, 2014.
- 54 DEY, C. et al. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 70, n. 1, p. 3-10, 2014.
- 55 STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various mof topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 933-969, 2012.
- 56 MASOOMI, M. Y.; BEHESHTI, S.; MORSALI, A. Shape control of Zn(II) metal-organic frameworks by modulation synthesis and their morphology-dependent catalytic performance. **Crystal Growth & Design**, v. 15, n. 5, p. 2533-2538, 2015.
- 57 HU, S. et al. Solvothermal synthesis of NH₂-MIL-125(Ti) from circular plate to octahedron. **Crystal Engineering Communications**, v. 16, n. 41, p. 9645-9650, 2014.
- 58 TIAN, Y. Q. et al. The silica-like extended polymorphism of cobalt(II) imidazolate three-dimensional frameworks: x-ray single-crystal structures and magnetic properties. **Chemistry: a European Journal**, v. 9, n. 22, p. 5673-5685, 2003.
- 59 ZHANG, C. et al. One-pot solvothermal synthesis of highly efficient, daylight active and recyclable Ag/AgBr coupled photocatalysts with synergistic dual photoexcitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 582, p. 576-582, 2014.
- 60 LI, S. et al. Solvothermal synthesis and characterization of monodisperse superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 379, p. 226-231, 2015.
- 61 CHEN, Y. et al. Direct insight into crystallization and stability of hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ via solvothermal synthesis. **Journal of Material Chemistry A**, v. 3, p. 15854-15857, 2015.
- 62 KLINOWSKI, J. et al. Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 2, p. 321-330, 2011.
- 63 TADDEI, M. et al. Efficient microwave assisted synthesis of metal-organic framework UiO-66: optimization and scale up. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 31, p. 14019-14026, 2015.

- 64 DANG, S. et al. Microwave-assisted synthesis of nanoscale Eu(BTC)(H₂O)-DMF with tunable luminescence. **Science China Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 973-978, 2015.
- 65 JHUNG, S. H.; LEE, J.; CHANG, J.-S. Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, MIL-100(Cr). **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 26, n. 6, p. 880-881, 2005.
- 66 CHOI, J. Y. et al. Microwave synthesis of a porous metal-organic framework, zinc terephthalate MOF-5. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 27, n. 10, p. 1523-1524, 2006.
- 67 DONG, W. et al. Metal-organic framework MIL-53(Fe): facile microwave-assisted synthesis and use as a highly active peroxidase mimetic for glucose biosensing. **RSC Advances**, v. 5, n. 23, p. 17451-17457, 2015.
- 68 FARAJI, S.; ANI, F. N. Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors - a review. **Journal of Power Sources**, v. 263, p. 338-360, 2014.
- 69 LIU, Y. et al. One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobe. **Carbon**, v. 68, p. 258-264, 2014.
- 70 GAWANDE, M. B. et al. Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 4, p. 1338-1348, 2014.
- 71 PICHON, A.; LAZUEN-GARAY, A.; JAMES, S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework., v. 8, n. 3, p. 211-214, 2006.
- 72 PICHON, A.; JAMES, S. L. An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions-insights and trends. **Crystal Engineering Communications**, v. 10, n. 12, p. 1839-1847, 2008.
- 73 GARAY, A. L.; PICHON, A.; JAMES, S. L. Solvent-free synthesis of metal complexes. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 6, p. 846-855, 2007.
- 74 BEYER, M. K.; CLAUSEN-SCHAUMANN, H. Mechanochemistry: the mechanical activation of covalent bonds. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 8, p. 2921-2948, 2005.
- 75 KAUPP, G. Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking. **Crystal Engineering Communications**, v. 11, p. 388-403, 2009.
- 76 FRIŠČIĆ, T. New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 36, p. 7599-7605, 2010.
- 77 WANG, G.-W. Mechanochemical organic synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 7668-7700, 2013.

78 FRIŠČIĆ, T. et al. Ion- and liquid-assisted grinding: improved mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks reveals salt inclusion and anion templating. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 4, p. 712-715, 2010.

79 BELDON, P. J. et al. Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 50, p. 9640-9643, 2010.

80 CLIFFE, M. J. et al. Accelerated aging: a low energy, solvent-free alternative to solvothermal and mechanochemical synthesis of metal-organic materials. **Chemical Science**, v. 3, n. 8, p. 2495-2500, 2012.

81 TANAKA, S. et al. Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework. **Chemical Communications**, v. 49, p. 7884-7886, 2013.

82 YANG, H.; OREFUWA, S.; GOUDY, A. Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ for hydrogen storage. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 1, p. 37-45, 2011.

83 YUAN, W.; O'CONNOR, J.; JAMES, S. L. Mechanochemical synthesis of homo- and hetero-rare-earth(III) metal-organic frameworks by ball milling. **Crystal Engineering Communications**, v. 12, p. 3515-3517, 2010.

84 PILLONI, M. et al. Liquid-assisted mechanochemical synthesis of an iron carboxylate metal-organic framework and its evaluation in diesel fuel desulfurization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 213, p. 14-21, 2015.

85 PROCHOWICZ, D. et al. A mechanochemical strategy for IRMOF assembly based on pre-designed oxo-zinc precursors. **Chemical Communications**, v. 51, n. 19, p. 4032-4035, 2015.

86 MATOGA, D.; OSZAJCA, M.; MOLENDNA, M. Ground to conduct: mechanochemical synthesis of a metal-organic framework with high proton conductivity. **Chemical Communications**, v. 51, n. 36, p. 7637-7640, 2015.

87 FRIŠČIĆ, T.; FÁBIÁN, L. Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). **Crystal Engineering Communications**, v. 11, n. 3, p. 743-745, 2009.

88 VAN ASSCHE, T. R. C. et al. Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 158, p. 209-213, 2012.

89 CZAJA, A. U.; TRUKHAN, N.; MÜLLER, U. Industrial applications of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1284-1293, 2009.

90 JOARISTI, A. M. et al. Electrochemical synthesis of some archetypical Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Al^{3+} metal organic frameworks. **Crystal Growth & Design**, v. 12, p. 3489-3498, 2012.

- 91 STASSEN, I. et al. Electrochemical film deposition of the zirconium metal-organic framework UiO-66 and application in a miniaturized sorbent trap. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 5, p. 1801-1807, 2015.
- 92 LI, M.; DINCĂ, M. Selective formation of biphasic thin films of metal-organic frameworks by potential-controlled cathodic electrodeposition. **Chemical Science**, v. 5, p. 107-111, 2014.
- 93 CAMPAGNOL, N. et al. Luminescent terbium-containing metal-organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives. **Chemical Communications**, v. 50, n. 83, p. 12545-12547, 2014.
- 94 BEHIN, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Sonochemical synthesis of zeolite NaP from clinoptilolite. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28, p. 400-408, 2016.
- 95 KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 285, p. 11-23, 2015.
- 96 BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. **Advanced Materials**, v. 22, n. 10, p. 1039-1059, 2010.
- 97 KIM, S. H. et al. Sonochemical synthesis of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ in a deep eutectic mixture of choline chloride/dimethylurea. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 32, n. 8, p. 2783-2786, 2011.
- 98 CARSON, C. G. et al. Sonochemical synthesis and characterization of submicrometer crystals of the metal-organic framework $\text{Cu}[(\text{hfipbb})(\text{H}_2\text{hfipbb})_{0.5}]$. **Crystal Growth & Design**, v. 11, p. 4505-4510, 2011.
- 99 JUNG, D. et al. Facile synthesis of MOF-177 by a sonochemical method using 1-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 11, p. 2883-2887, 2010.
- 100 SON, W.-J. et al. Sonochemical synthesis of MOF-5. **Chemical Communications**, n. 47, p. 6336-6338, 2008.
- 101 LEE, Y. et al. Microporous and mesoporous materials facile synthesis of an IRMOF-3 membrane on porous Al_2O_3 substrate via a sonochemical route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 213, p. 161-168, 2015.
- 102 KIM, J. et al. Control of catenation in CuTATB-n metal-organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO_2 adsorption. **Journal of Material Chemistry**, v. 21, p. 3070-3076, 2011.
- 103 SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. et al. Synthesis of metal-organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources. **Green Chemistry**, v. 17, p. 1500-1509, 2015.

- 104 CARNE, A. et al. Nanoscale metal-organic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 1, p. 291-305, 2011.
- 105 CHEM, J. M. et al. Synthetic routes toward MOF nanomorphologies. **Journal of Material Chemistry**, v. 22, p. 10119-10133, 2012.
- 106 NA, K. et al. Metal nanocrystals embedded in single nanocrystals of MOFs give unusual selectivity as heterogeneous catalysts. **Nano Letters**, v. 14, n. 10, p. 5979-5983, 2014.
- 107 TAMAMES-TABAR, C. et al. Cytotoxicity of nanoscaled metal-organic frameworks. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 3, p. 262-271, 2014.
- 108 LI, Z. et al. Ultrasonic synthesis of the microporous metal – organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure : an efficient and environmentally friendly method. **Materials Letters**, v. 63, n. 1, p. 78-80, 2009.
- 109 QIU, L. et al. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. **Chemical Communications**, v. 31, p. 3642-3644, 2008.
- 110 YANG, J.-M.; LIU, Q.; SUN, W.-Y. Shape and size control and gas adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 nano/microcrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 190, p. 26-31, 2014.
- 111 XIN, Z. et al. Synthesis and enhanced H_2 adsorption properties of a mesoporous nanocrystal of MOF-5: controlling nano/mesostructures of MOFs to improve their H_2 heat of adsorption. **Chemistry: A European Journal**, v. 16, p. 13049-13052, 2010.
- 112 MANUEL, D. et al. Nanoscaled M-MOF-74 materials prepared at room temperature. **Crystal Growth & Design**, v. 14, p. 2479-2487, 2014.
- 113 XIA, W. et al. Well-defined carbon polyhedrons prepared from nano metal-organic frameworks for oxygen reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 30, p. 11606-11613, 2014.
- 114 ZAHN, G. et al. Insight into the mechanism of modulated syntheses: in situ synchrotron diffraction studies on the formation of Zr-fumarate MOF. **Crystal Engineering Communications**, v. 16, p. 9198-9207, 2014.
- 115 CORMA, A.; GARC, H. Metal-organic frameworks as semiconductors. **Journal of Material Chemistry**, v. 20, p. 3141-3156, 2010.
- 116 NA, L.-Y. et al. Nano/Micro HKUST-1 fabricated by coordination modulation method at room temperature. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 28, n. 4, p. 555-558, 2012.
- 117 LI, P. et al. Synthesis of nanocrystals of Zr-based metal-organic frameworks with csq-net : significant. **Chemical Communications**, v. 51, p. 10925-10928, 2015.

- 118 PHAM, M.-H. et al. Rational synthesis of metal-organic framework nanocubes and nanosheets using selective modulators and their morphology- dependent gas-sorption properties. **Crystal Growth & Design**, v. 12, p. 4190-4192, 2012.
- 119 GUO, B. H. et al. Coordination modulation induced synthesis of nanoscale $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x$ metal-organic frameworks for luminescent thin films. **Advanced Materials**, v. 22, p. 4190-4192, 2010.
- 120 KRENO, L. E. et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1105-1125, 2011.
- 121 LEE, J. et al. Metal-organic framework materials as catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1450-1459, 2009.
- 122 HORCAJADA, P. et al. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 36, p. 5974-5978, 2006.
- 123 LI, J.-R.; KUPPLER, R. J.; ZHOU, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1477-1504, 2009.
- 124 PARK, K. S. et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 27, p. 10186-10191, 2006.
- 125 RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. Catalysis by metal-organic frameworks: fundamentals and opportunities. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 14, p. 6388-6396, 2011.
- 126 MONTORO, C. et al. Functionalisation of MOF open metal sites with pendant amines for CO_2 capture. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 20, p. 10155-10158, 2012.
- 127 SIGMA-ALDRICH. **Basolite C300**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/688614>>. Acesso em: 25 ago. 2015.
- 128 ZHANG, Y.; NA, K.; YAGHI, O. M. Superacidity in sulfated metal-organic framework-808. **Journal of the American Chemical Society Communications**, v. 136, n. 37, p. 12844-12847, 2014.
- 129 MOON, S.-Y. et al. Instantaneous hydrolysis of nerve-agent simulants with a six-connected zirconium-based metal-organic framework. **Angewandte Chemie**, v. 127, p. 6899-6903, 2015.
- 130 FEI, H. et al. Functionalization of robust Zr(IV)-based metal-organic framework films via a postsynthetic ligand exchange. **Chemical Communications**, v. 51, n. 1, p. 66-69, 2015.

- 131 YOSHIDA, Y.; IZUMI, Y. Binary metal (Ti, Cu) oxyhydroxy-organic (terephthalate) framework : an interface model nanocatalyst for hydrogen purification. **Journal of Catalysis**, v. 332, p. 1-12, 2015.
- 132 NGUYEN, H. G. T. et al. Vanadium-node-functionalized UiO-66: a thermally stable mof-supported catalyst for the gas-phase oxidative dehydrogenation of cyclohexene. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 8, p. 2496-2500, 2014.
- 133 GOESTEN, M. G. et al. Sulfation of metal-organic frameworks: opportunities for acid catalysis and proton conductivity. **Journal of Catalysis**, v. 281, n. 1, p. 177-187, 2011.
- 134 KIM, S. et al. Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125. **Catalysis Today**, v. 204, p. 85-93, 2013.
- 135 FU, Y. et al. Angewandte an amine-functionalized titanium metal organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction. **Angewandte Chemie**, v. 125, p. 3420-3423, 2012.
- 136 ZLOTEA, C. et al. Effect of NH₂ and CF₃ functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 4879-4881, 2011.
- 137 HORIUCHI, Y. et al. Visible-light-promoted photocatalytic hydrogen production by using an amino-functionalized Ti(IV) metal-organic framework. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 39, p. 20848-20853, 2012.
- 138 DHAKSHINAMOORTHY, A. et al. Metal-organic frameworks as solid catalysts in condensation reactions of carbonyl groups. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 355, n. 2/3, p. 247-268, 2013.
- 139 OPANASENKO, M. et al. Comparison of the catalytic activity of MOFs and zeolites in Knoevenagel condensation. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 2, p. 500-507, 2013.
- 140 BEUTLER, U.; FUENFSCHILLING, P. C.; STEINKEMPER, A. An improved manufacturing process for the antimalaria drug coartem. part II. **Organic Process Research & Development**, v. 11, n. 3, p. 341-345, 2007.
- 141 AN, J.; GEIB, S.; ROSI, N. Cation-triggered drug release from a porous zinc-adeninate metal-organic framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 24, p. 8376-8377, 2009.
- 142 CAI, Y.; STRØMME, M.; WELCH, K. Photocatalytic antibacterial effects are maintained on resin-based TiO₂ nanocomposites after cessation of UV irradiation. **PLoS ONE**, v. 8, n. 10, 2013. doi:10.1371/journal.pone.0075929.
- 143 PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, p. 978-982, 1939.

144 BIEMMI, E.; BEIN, T.; STOCK, N. Synthesis and characterization of a new metal organic framework structure with a 2D porous system: $(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{BDC})_4]\cdot 3\text{DEF}$. **Solid State Sciences**, v. 8, p. 363-370, 2006.

145 ABID, H. R. et al. Amino-functionalized Zr-MOF nanoparticles for adsorption of CO_2 and CH_4 . **International Journal of Smart and Nano Materials**, v. 4, n. 1, p. 72-82, 2013.

146 SÁNCHEZ, E. et al. Synthesis and characterization of sol-gel Pt/TiO₂ catalyst. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 122, n. 2, p. 309-314, 1996.

147 SABO, M.; BOHLMANN, W.; KASKEL, S. Titanium terephthalate (TT-1) hybrid materials with high specific surface area. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 24, p. 2354-2357, 2006.

148 SABO, M.; BÖHLMANN, W.; KASKEL, S. Titanium terephthalate (TT-1) hybrid materials with high specific surface area. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 2354-2357, 2006.

149 YANG, Y. et al. Synthesis and characterization of three amino-functionalized metal-organic frameworks based on the 2-aminoterephthalic ligand. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 17, p. 8190-8197, 2015.

150 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 259, p. 11-16, 1993.

151 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

152 WANG, T. C. et al. Ultrahigh surface area zirconium MOFs and insights into the applicability of the BET theory. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 10, p. 3585-3591, 2015.

153 YANG, Y. et al. Amino-functionalized Zr (IV) metal-organic framework as bifunctional acid-base catalyst for Knoevenagel condensation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 390, p. 198-205, 2014.

154 CHAVAN, S. et al. H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 5, p. 1614-1626, 2012.

155 TRAN, U. P. N.; LE, K. K. A.; PHAN, N. T. S. Expanding applications of metal-organic frameworks: zeolite imidazolate framework zif-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel reaction. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 2, p. 120-127, 2011.

156 BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1/2, p. 17-60, 2001.

157 XAMENA, F. X. L. I.; CIRUJANO, F. G.; CORMA, A. An unexpected bifunctional

acid-base catalysis in IRMOF-3 for Knoevenagel condensation reactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 157, p. 112-117, 2012.

158 KIM, M.; COHEN, S. M. Discovery, development, and functionalization of Zr(IV)-based metal-organic frameworks. **Crystal Engineering Communications**, v. 14, n. 12, p. 4096-4109, 2012.

159 HARTMANN, M.; FISCHER, M. Amino-functionalized basic catalysts with MIL-101 structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 164, p. 38-43, 2012.

160 GASCON, J. et al. Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 261, n. 1, p. 75-87, 2009.

161 NEOGI, S.; SHARMA, M. K.; BHARADWAJ, P. K. Knoevenagel condensation and cyanosilylation reactions catalyzed by a MOF containing coordinatively unsaturated Zn(II) centers. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 299, p. 1-4, 2009.

162 NGUYEN, L. T. L. et al. Metal-organic frameworks for catalysis: the Knoevenagel reaction using zeolite imidazolate framework ZIF-9 as an efficient heterogeneous catalyst. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 3, p. 521-528, 2012.

163 OPANASENKO, M. et al. Comparison of the catalytic activity of MOFs and zeolites in Knoevenagel condensation. **Catalysis Science & Technology**, p. 500-507, 2013.

164 PARK, J. et al. A versatile metal-organic framework for carbon dioxide capture and cooperative catalysis. **Chemical Communications**, v. 48, n. 80, p. 9995-9997, 2012.

165 DEVIC, T.; SERRE, C. High valence 3p and transition metal based MOFs. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 6097-6115, 2014.