

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

BEATRIZ EHLKE SANTI GROTT

**METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÕES EM TROCA ANIÔNICA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2016

BEATRIZ EHLKE SANTI GROTT

**METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÕES EM TROCA ANIÔNICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Graduação em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Dayane Mey Reis.

Curitiba

2016

BEATRIZ EHLKE SANTI GROTT

**METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÕES EM TROCA ANIÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dra. Paula C. Rodrigues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro 2 – Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientadora – Profa. Dra. Dayane Mey Reis
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenadora de Curso – Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler

Curitiba, 30 de setembro de 2016.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial à minha mãe Joeci e ao meu irmão Claudio, por todo o incondicional apoio prestado a mim não só durante a graduação, mas em todos os momentos da minha vida.

A todos os meus professores e à UTFPR, em especial à Profa. Dra. Dayane Mey Reis por ter sido responsável pelo início do meu interesse na química inorgânica e por me apresentar ao mundo da pesquisa acadêmica.

Ao professor Scott Oliver, a todos aos alunos de seu grupo de pesquisa e à University of California – Santa Cruz por me propiciar a oportunidade de realizar esse trabalho. Agradeço em especial à aluna de pós-graduação Eaindar Soe pelo grande auxílio neste trabalho.

À University of Notre Dame e a todos os seus professores dos quais tive a incrível experiência de ser aluna, em especial ao Prof. Dr. Allen Oliver pelos seus ensinamentos em cristalografia química e por ter sido o primeiro contato com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Scott Oliver.

Aos meus amigos Josué Silva Temperly, Juliana Soltoski Wiens e Mariana Fleischer Marçal por terem me mostrado o significado da verdadeira amizade mesmo quando estávamos milhares de quilômetros distantes um dos outros.

Às minhas amigas e colegas de faculdade Mariana Amaral Dias e Mariana Emiko Limas por terem dividido comigo tanto os períodos de dificuldade como as conquistas da graduação.

À CAPES por financiar o período em que eu estudei nos EUA através do Programa Ciência sem Fronteiras.

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

For a research worker the unforgotten moments of his life are those rare ones which come after years of plodding work, when the veil over nature's secret seems suddenly to lift and when what was dark and chaotic appears in a clear and beautiful light and pattern.” (CORY, Gerty)

Para um pesquisador, os momentos inesquecíveis de sua vida são aqueles raros que ocorrem depois de anos de trabalho duro, quando o véu sobre o segredo da natureza repentinamente se levanta e quando o escuro e caótico aparece em um padrão claro e belo. (CORY, Gerty)

RESUMO

GROTT E. S., Beatriz. Metal-organic frameworks: síntese, caracterização e aplicação em troca aniônica. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Programa de Graduação em Química, Departamento de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

Metal-organic frameworks (MOFs) são compostos nos quais os centros metálicos estão conectados uns aos outros por ligantes orgânicos, podendo ter dimensões de 0D até 3D. Em sua grande maioria, os MOFs são compostos neutros ou aniônicos, porém existem também espécies catiônicas. Para que elas ocorram, é necessária uma racionalização na escolha dos ligantes e dos metais a fim de que as cargas positivas do íon metálico superem as cargas negativas ou neutras dos ligantes. Os MOFs catiônicos podem conter ânions em seus poros ou canais, os quais podem ser trocados com aqueles contidos no meio externo. O MOF catiônico [Ag(pyz)]NO₃ (pyz = pirazina) foi obtido através de uma metodologia inédita e foi extensivamente estudado acerca de suas propriedades de troca aniônica. Tanto ânions orgânicos quanto inorgânicos foram testados e os produtos de troca foram caracterizados por PXRD (difração de raios X de pó). Os estudos aqui realizados sugerem que este MOF não apresenta grandes restrições quanto ao tamanho dos íons a serem incorporados em seus canais, uma vez que tanto espécies pequenas quanto grandes foram incorporadas. Nossos estudos indicam que ele pode ser utilizado para a separação seletiva ânions orgânicos lineares. Este trabalho também apresenta os resultados obtidos para diferentes rotas sintéticas visando a incorporação de novos ânions no complexo. Além dos processos de troca aniônica, foram testadas reações hidrotérmicas e à temperatura ambiente. Reações hidrotérmicas em diferentes condições entre pirazina e diversos precursores metálicos de cobre, níquel, cobalto e zinco são detalhadas. Este trabalho também reporta a síntese do ligante TIPA (*tri(4-imidazolyphenyl)amine*), recém descrito na literatura, e suas reações hidrotérmicas com cobalto, zinco e cobre. Os produtos foram caracterizados por difração de pó.

Palavras-chave: *Metal Organic Frameworks*. Compostos Catiônicos. Pirazina. TIPA. Troca aniônica.

ABSTRACT

GROTT E. S., Beatriz. Metal-organic frameworks: synthesis, characterization and applications in anion exchange. Term Paper (Chemistry Bachelor's Program), Academic Department of Chemistry and Biochemistry from the Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

Metal-organic frameworks (MOFs) are compounds containing metallic centers connected to each other by organic ligands, varying from 0D to 3D dimensions. Most MOFs are neutral or anionic, but cationic species also exist. In order to make this possible, it is necessary a pre-determinate selection of metal and ligands so the positive charge of the metallic ion can overcome the negative or neutral charge of the ligands. Cationic MOFs may contain anions on their pores or channels, which can be exchanged. In this paper, the cationic MOF $[Ag(pyzo)]NO_3$ (pyzo = pyrazine) was synthesized by a novel methodology and was extensively studied over its anion exchange capacities. Both inorganic and organic anions were tested and the exchange products were characterized by powder X-ray diffraction (PXR). The studies here described suggest that the $[Ag(pyzo)]NO_3$ does not present restrictions about the ions sizes to be incorporated in its framework once both small and large ions were adsorbed. Our work indicates that this MOF can be used to the selective separation of linear organic ligands. This paper also presents the results obtained for different synthetic routes aiming the incorporation of new anions into the complex. Besides the anion exchanges, we also performed hydrothermal and room temperature synthesis with such anions. Hydrothermal processes in a wide range of conditions are also reported for reactions between pyrazine and other metals, such as copper, nickel, cobalt and zinc. Furthermore, this paper presents the synthesis of the recently reported TIPA (tri(4-imidazolyphenyl)amine) ligand and its hydrothermal reactions with copper, zinc and cobalt salts. The products were once again analyzed by PXR.

Keywords: Metal Organic Frameworks. Cationic Compounds. Pyrazine. TIPA. Anion exchange.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura dos ligantes a) pirazina e b) TIPA.....	19
Figura 2. Representação esquemática da estrutura do composto [Ag(py _z)]NO ₃ . Esquema de cores: esferas brancas grandes – Ag; esferas brancas médias – N; esferas cinzas – O e; esferas pretas – C.	20
Figura 3. Esquema da síntese hidrotérmica de zeólitas.....	24
Figura 4. Esquema da estrutura de LDHs.	25
Figura 5. Representação esquemática da estrutura do MOF Cu ₄ (4,4'- bipy) _{1,5} .NO ₃ (H ₂ O) _{1,5} . Esquema de cores: esferas pretas – Cu, pequenas esferas brancas conectadas ao Cu – N, grandes esferas brancas – ânions nitrato, esferas cinzas – O, outras – C.....	27
Figura 6. Esquema das autoclaves de aço revestidas de Teflon utilizadas em sínteses solvotérmicas.	30
Figura 7. Imagens de MEV obtidas para os produtos à a) 50°C; b) 80 °C e c) 100 °C.	31
Figura 8. Estratégias sintéticas descritas na seção 3.1.3.....	33
Figura 9. Resultados de adsorção de moléculas orgânicas pelo PIZA-1.	36
Figura 10. Esquema da incorporação de uma porfirina pelo MOF In ₄₈ (C ₅ N ₂ O ₄ H ₂) ₉₆ (C ₇ N ₃ H ₁₅)(DMF) ₃₆ (H ₂ O) ₁₉₂	38
Figura 11. a) Estrutura do MOF [Mn(DMF) ₆] ₃ [Mn ₄ Cl) ₃ (BTT) ₈ (H ₂ O) ₁₂] ₂ ·42DMF·11H ₂ O·20CH ₃ OH.b) Encapsulamento do cátion [Mn(DMF) ₆] ²⁺ . Esquema de cores: esferas laranjas – Mn, esferas verdes – Cl, esferas azuis – N, esferas cinzas – C e esferas vermelhas – O.	42
Figura 12. Espectros na região do visível e fotos dos MOFs com diferentes solventes incorporados.....	43
Figura 13. Estrutura do composto BING-1. Esquema de cores: esferas laranjas –Sn, esferas amarelas – Na, esferas azuis – F, esferas verdes – C, esferas vermelhas – O.	45
Figura 14. Estrutura do composto BING-4. Esquema de cores: esferas grandes cinza claras – Sn, esferas médias cinza escuras – O, esferas médias cinza claras – N, esferas médias brancas – C e esferas pequenas brancas-H.....	46

Figura 15. Estrutura do composto a) BING-6 e b) BING-9. Esquema de cores: esferas grandes pretas –P, esferas grandes cinzas – Pb, esferas médias brancas – O, esferas médias cinzas –C e esferas pequenas brancas –H.	47
Figura 16. Estrutura do composto BING-10. Esquema de cores: roxo - Ge, vermelho - F, verde - N, cinza - C e branco -H.....	47
Figura 17. Estrutura do composto SLUG-1.	48
Figura 18. Estrutura do composto SLUG-2. Esquema de cores: triângulos pretos - Co, triângulos cinzas - P, esferas cinzas - Sn e esferas brancas - O.	49
Figura 19. Estrutura do a) ARL-4 e b) ARL-1. Esquema de cores: esferas cinzas - La (a) ou Sr (b), esferas vermelhas - O, esferas cinzas - C, pequenas esferas cinzas - H.	50
Figura 20. Estrutura do composto SLUG-10. Esquema de cores: esferas roxas - Pb, esferas cinzas - F, esferas azuis - Cl e esferas vermelhas - O.	51
Figura 21. Estrutura da pirazina.	52
Figura 22. Estrutura do a) $[Ag(pyraz)_2][Ag_2(pyraz)_5](PF_6)_3 \cdot 2G$ ($G = CH_2Cl_2, CH_3Cl$ ou CCl_4). Esquema de cores: esferas sólidas pretas - Ag, esferas brancas - P e esferas cinzas – G e: b) $[Ag(pyraz)] \cdot (SbF_6)$. Esquema de cores: esferas pretas grandes - Ag, esferas médias pretas – N, esferas grandes brancas - Sb, esferas médias brancas – C e esferas pequenas brancas – F.	53
Figura 23. Estrutura do composto $[Ag(pyraz)_2](PF_6)$. Esquema de cores: Camadas: esferas grandes pretas - Ag, esferas pequenas pretas - N. Ânions: esferas grandes brancas - P e esferas pequenas brancas - F.....	54
Figura 24. Representação esquemática da estrutura dos ligantes modificados de pirazina: 2-metilpirazina (2-Pyr), 2,3-dimetilpirazina (2,3-Pyr), 2-etil-3-metilpirazina (2Et,3Me-Pyr), 2,6-dimetilpirazina (2,6-Pyr) e 2,5-dimetilpirazina (2,5-Pyr).	55
Figura 25. Representação esquemática da estrutura do ligante TIPA.	56
Figura 26. Rota sintética para a obtenção do ligante TIPA.	56
Figura 27. Representação esquemática da estrutura do composto $[Co(TIPA)_{1/3} \cdot Cl \cdot 2H_2O]_n$. Esquema de cores: Esferas rosas- Co; esferas azuis – N e; esferas amarelas –C.	57
Figura 28. Espectro de emissão de raios X para uma fonte de Molibdênio.	58
Figura 29. Esquematização dos diferentes caminhos de reflexão para um látice unidimensional.	59
Figura 30. Esquematização da Lei de Bragg.	60

Figura 31. Difratoograma de raios X de pó registrado para o composto SLUG-9.	64
Figura 32. Imagem de MEV do cristal [Ag(py _z)]NO ₃	80
Figura 33. Difratoograma de raios X de pó do produto da reação R1	81
Figura 34. Padrão de difração de raios X de pó teórico para o composto [Ag(py _z)]NO ₃	82
Figura 35. Representação da estrutura e distribuição espacial do MOF [Ag(py _z)]NO ₃ a) ao longo do eixo c; b) ao longo do eixo b.	82
Figura 36. Estrutura dos íons tetraédricos: a) permanganato, empregado na reação T2 e b) perrenato, empregado na reação T8	84
Figura 37. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto - [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); vermelho (b) – produto toda troca com permanganato (T2); (c) verde – produto da troca com perrenato (T8).	84
Figura 38. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para (a) preto – [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); (b) vermelho – produto da troca com NaBF ₄ (T3); (c) verde – produto da troca com KCl (T4); (d) azul – produto da troca com KBr (T5) e (e) amarelo – produto da troca com KI (T6).	86
Figura 39. Amostra do produto da troca aniônica entre Ag(py _z)NO ₃ e KBr (T5) com aspecto queimado após análise por PXRD.	87
Figura 40. Difratoogramas descritos na literatura para (a) preto – AgCl; (b) vermelho – AgBr e; (c) azul – AgI.	88
Figura 41. Estrutura dos sais dissódicos. (a) malonato dissódico; (b) succinato dissódico (c) glutarato dissódico; (d) sebaçato dissódico.	89
Figura 42. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); (b) vermelho – produto da troca com malonato dissódico (T9); (c) verde – produto da troca com succinato dissódico (T10); (d) azul – produto da troca com glutarato dissódico (T11) e; (e) amarelo – produto da troca com sebaçato dissódico (E12).	89
Figura 43. Estrutura do ânion lauril sulfato.	90
Figura 44. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para (a) preto – [Ag(py _z)]NO ₃ (R1) e (b) vermelho – produto da troca com lauril sulfato de sódio (T18).	91
Figura 45. Estrutura dos ácidos dicarboxílicos: (a) ácido adípico; (b) ácido salicílico; (c) ácido tereftálico e (d) 2.6-ácido naftalenodicarboxílico.	92

Figura 46. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); (b) vermelho – ácido 2,6-naftalenodicaboxílico (T17); (c) verde – ácido tereftálico (T16); (d) azul- ácido salicílico (T15) e; (e) amarelo – ácido adípico (T13).	93
Figura 47. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto - [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); (b) vermelho – malonato dissódico (T9); (c) verde- glutarato dissódico (T11); (d) azul – sebaçato dissódico (T12) e (e) amarelo – produto do estudo de seletividade (S2).....	94
Figura 48. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto - [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); (b) vermelho – produto da troca com KCl (T4); (c) verde – produto da troca com KBr (T5); (d) azul - produto da troca com KI (T6) e (e) amarelo – produto de seletividade (S3).....	95
Figura 49. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); (b) vermelho – produto da troca com KReO ₄ (T8); (c) verde – produto da troca com KMnO ₄ (T2), (d) azul – produto da troca com NaBF ₄ (T3) e (e) amarelo – estudo de seletividade S1	96
Figura 50. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); (b) vermelho – produto da troca com sebaçato dissódico (T12); (c) verde – produto da troca com lauril sulfato de sódio (T18) e (d) azul – produto do estudo de seletividade S4	97
Figura 51. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); (b) vermelho – produto da troca com KMnO ₄ (T2); (c) verde – produto da troca com sebaçato dissódico (T12) e (d) azul – produto do estudo de seletividade S5	98
Figura 52. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para:; (a) verde – produto da reação entre pirazina e acetato de cobre à 125 °C (R2a) e (b) vermelho – reação entre pirazina e acetato de cobre à 175 °C (R2b).	100
Figura 53. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – [Ag(py _z)]NO ₃ (R1), (b) vermelho – reação hidrotérmica entre AgNO ₃ , pirazina e KMnO ₄ (R11) e (c) verde – reação de troca aniônica com KMnO ₄ (T2).	102
Figura 54. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); (b) vermelho – produto da reação de troca aniônica com succinato dissódico (T10) e (c) verde – produto da reação hidrotérmica com succinato dissódico (R12).	103

Figura 55. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); (b) vermelho – produto da reação hidrotérmica com KBr (R9b); (c) verde – produto da reação à temperatura ambiente com KBr (R9a) e (d) azul – produto da reação de troca aniônica com KBr (T5).....	104
Figura 56. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – [Ag(py _z)]NO ₃ (R1); (b) vermelho – produto da reação de troca aniônica com KCl (T4) e; (c) verde – produto da reação hidrotérmica com KCl (R10).....	105
Figura 57. Espectro de H ¹ RMN do ligante TIPA.....	106
Figura 58. Hidrogênios homotópicos na molécula de TIPA.....	106
Figura 59. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – produto da reação de TIPA e nitrato de zinco (R15); (b) vermelho – produto da reação entre TIPA e acetato de cobre (R18) e (c) verde – produto da reação entre TIPA e perclorato de cobre (R17).....	108

LISTA DE SÍMBOLOS

2-pyr	2-metilpirazina
2,3-Pyr	2,3-dimetilpirazina
2Et,3Me-Pyr	2-etil-3-metilpirazina
2,6-Pyr	2,6-dimetilpirazina
2,5-Pyr	2,5-dimetilpirazina
5-OH-H ₂ bdc	ácido 5-hidroxisoftálico
ARL	U.S. Army Research Laboratory
ARL-1	[Sr ₃ ((OOC) ₃ C ₆ H ₃) ₂ (H ₂ O) ₄].H ₂ O]
ARL-4	La ₂ [NC ₅ H ₃ (CO ₂) ₂] ₃ .3H ₂ O
BDC	ácido 1,4-benzenodicarboxílico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BING-1	Na ₄ Sn ₄ (C ₂ O ₄) ₃ F ₆
BING-2	KSn(C ₂ O ₄)F
BING-3	[Sn(C ₆ H ₅ O ₃ P)] _n
BING-4	Sn(C ₂ O ₄)(C ₅ H ₅ N)
BING-5	Pb ₃ F ₅ NO ₃
BING-6	Pb(PO ₄ C ₆ H ₅).0,25C ₅ H ₅ N
BING-7	[Sn(C ₂ O ₄)F][NH ₄ ⁺]
BING-8	[Sn(PO ₄ H)F][NH ₄ ⁺]
BING-9	[Pb(PO ₃ HC ₆ H ₅)(PO ₃ HC ₆ H ₄ CH ₃)]
BING-10	[GeF ₄ (C ₅ H ₅ N) ₂]
BING-12	NaSnF ₃
bipy	Bipiridina
BTB	1,3,5 – bezenotribenzoato
BTC	Benzeno 1,3,5-tricarboxilato
BTE	Trimethyl 4,4',4''-(benzene-1,3,5-triyltris(ethyne-2,1-diyl))tribenzoate
btr	4,4'-bis(1,2,4,-triazole)
Co-SLUG-35	[Zn(H ₂ O) ₄ (4,4'-bipy) ₂](O ₃ S-C ₂ H ₄ -SO ₃).4H ₂ O
DEF	N,N'-dietilformamida
DMA	N,N'-dimetilacetoamida

DMF	Dimetilformamida
DoM	Orto metalação direta
dpni	N,N'-di-(4-piridil)-1,4,5,8,-napftaleno
dptz	Tetracarboxildiimida
enH	3,6-di-piridina-4-yl)-1,2,4,5-tetrazina
H ₂ BPDC	etilenodiamina
H ₃ BTT	Ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico
HDTMA	Benzeno-1,3,5,-tris(1Htetrazol)
INA	Hexadeciltrimetilamonio
L1	Ácido isonicotínico
L2	1-naftalenosulfonato
L3	<i>p</i> – toluenosulfonato
L-asp	1,3,6,8-pirenotetrasulfonato
LDH	L-aspartato
MeIM	Hidróxidos duplos lamelares
MEV	2-metilimidazolato
MIL-47	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	V(O){O ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂ }
MOF-210	<i>Metal-organic framework</i>
NDC	Zn ₄ O(BTE) _{4/3} (BPDC)
NS	2,6-naftalenodicarboxilato
PIZA-1	Nenhum sólido
POM	CoT(p-CO ₂)PPCo _{1.5} (H ₄ T(p-CO ₂))
PXRD	Polioxometalato
pydc	Difração de raios X de pó
pyz	Ânion 2,6-piridinadicarboxilato
RMN	Pirazina
TA	Ressonância Magnética Nuclear
SCXRD	Temperatura ambiente
SDA	Difração de raios X de monocristal
SLUG-1	<i>Structure-directing agents</i>
SLUG-2	[Zr(OH) ₂ F ₃][enH]
	SnCo ₂ (H ₂ O) ₂ (PO ₄) ₂ .H ₂ O

SLUG-5	$[\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2](\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$
SLUG-6	$\text{Pb}_2\text{F}_2[(\text{CH}_2)_2(\text{SO}_3)_2]$
SLUG-7	$[\text{Gd}(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}][\text{NH}_4]$
SLUG-8	$[\text{Gd}(\text{CO}_3)_2\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]$
SLUG-9	$[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{CH}_2)_2(\text{SO}_3)_2]_3$
SLUG-10	$\text{Pb}_9\text{F}_{16}\cdot(\text{ClO}_4)_2$
SLUG-11	$\text{Pb}_2\text{F}_2[(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3)_2]$
SLUG-12	$\text{Pb}_2\text{F}_2[(\text{CH}_2)_4(\text{SO}_3)_2]$
SLUG-16	$[\text{BiO}_8(\text{OH})_6][\text{CF}_3\text{SO}_3]_5$
SLUG-21	$\text{Ag}_2(4,4'\text{-bipy})_2(\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
SLUG-22	$\text{Cu}_2(4,4'\text{-bipy})_2(\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
SLUG-26	$[\text{Cu}_4(\text{OH})_6][\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
SLUG-27	$[\text{Er}_{12}(\text{OH})_{29}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3]_{3,5}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
SLUG-32	$[\text{Pb}_2\text{F}_2][\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$
SLUG-33	$[\text{Pb}_2\text{F}_2][\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2]$
SLUG-34	$[\text{Sb}_6\text{O}_7^{4+}][(\text{SO}_4^{2-})]$
SLUG-35	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2](\text{O}_3\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
tcm	Tricianometanida
TIPA	tri(4-imidazolyphenyl)amine
tmeda	N,N,N',N'-tetrametilletilenodiamina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. JUSTIFICATIVA	22
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1 <i>METAL-ORGANIC FRAMEWORKS</i>	23
3.1.1 Materiais Antecessores aos MOFs	23
3.1.3 Estratégias Sintéticas	28
3.1.4 Aplicações	33
3.1.4.1 Separação	33
3.1.4.2 Catálise	37
3.1.4.3 Luminescência	39
3.1.4.4 Armazenamento de Hidrogênio	40
3.1.4.5 Sensores Químicos	42
3.1.4.6 <i>Drug-delivery</i>	44
3.2 Grupo de Pesquisa do Prof. Dr. Scott Oliver	44
3.3 Ligante Pirazina	51
3.3.1 Composto [Ag(py _z)]NO ₃ e seus Derivados	52
3.4 Ligante TIPA	56
3.5 Cristalografia de Raios X	58
3.5.1 Difração de Raios X de Monocristal	62
3.5.2 Difração de Raios X de Pó	64
4. OBJETIVOS	66
4.1 Objetivo Geral	66
4.2 Objetivos Específicos	66
5. METODOLOGIA	67
5.1 Reagentes	67
5.2 Materiais	68
5.3 Estudos Envolvendo o MOF [Ag(py _z)]NO ₃	68
5.3.1 Síntese de [Ag(py _z)]NO ₃ (R1)	68
5.3.2 Ensaio de Troca Aniônica Envolvendo o MOF [Ag(py _z)]NO ₃ (T1 – T18)	69
5.3.3 Ensaio de Seletividade Envolvendo o MOF [Ag(py _z)]NO ₃ (S1 – S5)	70
5.3.4 Reações de Recuperação	71
5.3.4.1 Recuperação do Produto da Troca Aniônica com Permanganato (RP1)	71
5.3.4.2 Recuperação do Produto da Troca Aniônica com salicilato (RP2)	72

5.4	Preparação de MOFs do tipo [M(pyzy)]Y (M = Cu ²⁺ , Ag ⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ ou Co ²⁺ e Y diferente de nitrato) em Reações Envolvendo o Ligante Pirazina e Sais de Metais de Transição (R2a – R8).....	72
5.5	Tentativas de Preparação de MOFs do tipo [Ag(pyzy)]X (X = cloreto, brometo, permanganato ou succinato) <i>in situ</i>	73
5.5.1	Tentativa de Preparação de [Ag(pyzy)]Br à Temperatura Ambiente (R9a) .	73
5.5.2	Tentativas de Preparação de [Ag(pyzy)]X (X = cloreto, brometo, permanganato ou succinato) em Condições Hidrotérmicas (R9b – R12)	74
5.6	Preparação de MOFs Empregando o Ligante TIPA.....	75
5.6.1	Síntese do Ligante TIPA (R13)	75
5.6.2	Reação entre CuNO ₃ ·5H ₂ O e TIPA (R14a)	75
5.6.3	Reação entre CuNO ₃ ·5H ₂ O e TIPA (R14b).....	75
5.6.4	Reação entre ZnNO ₃ ·6H ₂ O e TIPA (R15)	75
5.6.5	Reação entre Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O e TIPA (R16a)	76
5.6.6	Reação entre Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O e TIPA (R16b).....	76
5.6.7	Reação entre CuClO ₄ ·6H ₂ O e TIPA (R17).....	76
5.6.8	Reação entre Cu(CH ₃ COO) ₂ e TIPA (R18).....	76
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
6.1	Estudos Envolvendo o MOF [Ag(pyzy)]NO ₃	80
6.1.1	Caracterização de [Ag(pyzy)]NO ₃	80
6.1.2	Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaios de Troca Aniônica Empregando Íons Tetraédricos.....	83
6.1.3	Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaios de Troca Aniônica Empregando Haletos	85
6.1.4	Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaios de Troca Aniônica Empregando Sais Sódicos.....	88
6.1.5	Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaios de Troca Aniônica Empregando Ácidos Dicarboxílicos	91
6.1.6	Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaios de Seletividade Entre Sais Dissódicos	93
6.1.7	Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaios de Seletividade Entre Haletos.....	95
6.1.8	Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaios de Seletividade Entre Ânions Tetraédricos.....	96
6.1.9	Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaios de Seletividade Entre Sebaçato Dissódico e Lauril Sulfato de Sódio	97
6.1.10	Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaios de Seletividade Entre KMnO ₄ e Sebaçato Dissódico.....	98

6.1.11	Caracterização dos Produtos das Reações de Recuperação.....	99
6.2	Caracterização dos Produtos das Reações de Preparação de MOFs do tipo [M(py _z)]Y (M = Cu ²⁺ , Ag ⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ ou Co ²⁺ e Y diferente de nitrato) em reações envolvendo o ligante pirazina e sais de metais de transição.	99
6.3	Caracterização dos Produtos das Tentativas de Preparação de MOFs do tipo [Ag(py _z)]X (X = cloreto, brometo, permanganato ou succinato) <i>in situ</i>	101
6.4	Caracterização do Ligante TIPA e dos MOFs Sintetizados com este Ligante	105
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	109
8.	REFERÊNCIAS	111

1. INTRODUÇÃO

Metal-organic frameworks (MOFs) são compostos extensivamente estudados pela comunidade científica. Por terem uma alta porosidade, eles podem ser substituintes interessantes de materiais utilizados hoje em dia nas mais diversas áreas, tais como catálise, separação, *drug-delivery* e sensores químicos. MOFs catiônicos contém ânions em seus poros para balancear sua *framework* positiva. Quando em água, tais ânions podem ser trocados com aqueles contidos no meio externo, o que é conhecido como troca aniônica. Tal fenômeno permite a utilização dos MOFs para a remediação de águas poluídas.

Este trabalho descreve várias metodologias desenvolvidas para a síntese de MOFs catiônicos. Os compostos almejados contém o ligante pirazina (pyz) ou *tri(4-imidazolyphenyl)amine* (TIPA), apresentados nas Figuras 1a e 1b respectivamente.

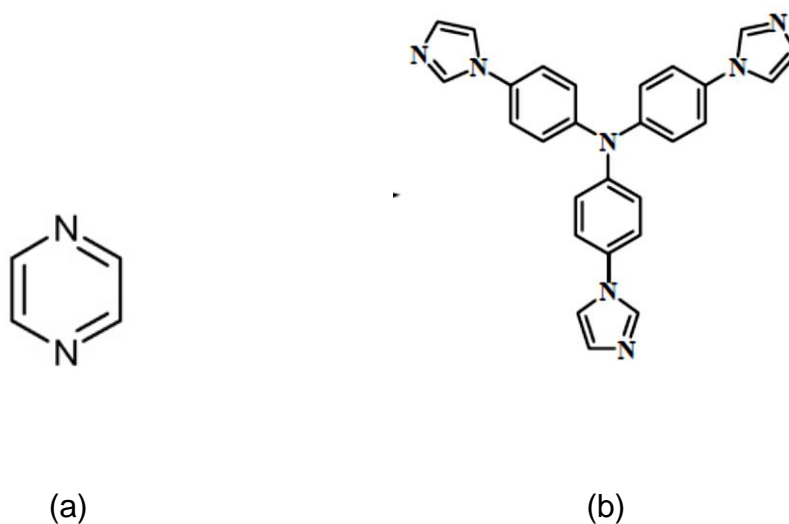


Figura 1. Estrutura dos ligantes a) pirazina e b) TIPA.

A pirazina é um ligante bem conhecido e tem sido extensivamente usado na química de MOFs devido a seus dois átomos de nitrogênios doadores. Ela também é

interessante pois pode ser funcionalizada para criar uma grande gama de novos ligantes. O TIPA, por outro lado, ainda é relativamente novo, tendo sido sintetizado pela primeira vez por Yao *et al.* em 2011. Sua estrutura difere dos ligantes triangulares tradicionais por conter um átomo central de nitrogênio no lugar de grupos benzeno ou triazina. Por mais que essa diferença pareça pequena, ela é de extrema importância, pois o nitrogênio permite uma estrutura menos rígida, facilitando assim a obtenção de compostos com as mais diversas geometrias.

Além da síntese de MOFs, este trabalho também apresenta um grande estudo acerca das propriedades de troca aniônica do complexo $[Ag(pyiz)]NO_3$, apresentado na Figura 2. Tal estudo envolveu os íons cromato, permanganato, tetrafluorborato, cloreto, brometo, iodeto, perclorato, perrenato, malonato, glutarato, adipato, sebaçato, ascorbato, salicilato, tereftalato, 2,6-naftalenodicarboxilato e lauril sulfato. Estudos de seletividade foram realizados com os ânions que apresentaram bons resultados de troca.

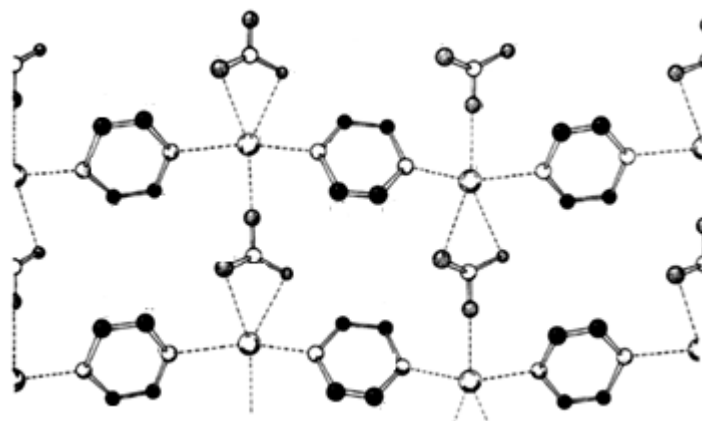


Figura 2. Representação esquemática da estrutura do composto $[Ag(pyiz)]NO_3$. Esquema de cores: esferas brancas grandes – Ag; esferas brancas médias – N; esferas cinzas – O e; esferas pretas – C.

Fonte: Adaptado de Vranka e Amma, 1966.

Por fim, uma comparação entre diferentes rotas sintéticas foi realizada. De maneira geral, o produto obtido pela troca aniônica (com o $[Ag(pyiz)]NO_3$ como material de partida) foi comparado com o produto obtido através de uma reação à temperatura ambiente ou hidrotérmica entre $AgNO_3$, pirazina e um sal de ânion diferente de nitrato. Os sais utilizados nessa segunda rota foram permanganato de potássio, succinato dissódico, brometo de potássio e cloreto de potássio.

Todas as sínteses e caracterizações aqui descritas foram feitas na University of California - Santa Cruz (CA, USA) durante o programa Ciência sem Fronteiras. Os produtos foram caracterizados principalmente por difração de raios X de pó (PXRD). Outras técnicas incluem ressonância magnética nuclear (RMN), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X de monocristal (SCXRD).

2. JUSTIFICATIVA

A crescente preocupação com o meio ambiente e o desenvolvimento sustentável tem nos levado à necessidade de desenvolver e aplicar novas tecnologias que propiciem, além de um menor impacto ambiental, a remediação de áreas já poluídas. A química e seus profissionais têm um papel fundamental dentro desta área e a utilização da técnica de troca aniônica é uma alternativa muito interessante neste contexto.

A quantidade exorbitante de MOFs descritos na literatura que apresentam ótimas capacidades de separação de espécies químicas, não só em fase líquida, mas também em fase gasosa, ilustra a quão promissora é esta classe de compostos como futuros substituintes dos atuais materiais utilizados para este fim. Além disso, muitos são os complexos que apresentam aplicações diversas, tornando o estudo de materiais inéditos atrativo não somente para a área de separação, mas também para as áreas de sensores químicos, biomedicina, luminescência, catálise, entre outras.

Uma vez que a maioria dos MOFs estudados até hoje possuem estruturas neutras ou aniônicas, a obtenção de espécies catiônicas é uma inovação dentro desta química já tão sólida. Além disso, elucidar suas estruturas e estudar como se dá a interação de contra-íons com a *framework* catiônica é por si só uma grande contribuição para a química de materiais em geral.

A realização de ensaios de troca iônica e seletividade para determinar a capacidade de adsorção dos mais diversos ânions poluentes é fundamental para, além da aplicação direta na remediação de áreas contaminadas, o desenvolvimento racional de rotas sintéticas, objetivando desde o início compostos com as melhores características possíveis.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

3.1.1 Materiais Antecessores aos MOFs

A grande maioria dos aglomerados inorgânicos existentes são espécies neutras ou aniônicas. Um exemplo são as zeólitas, compostos nanoporosos de aluminossilicato. De fórmula geral $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot pH_2O$ (M = Na, K, Li e/ou Ca, Mg, Ba, Sr), essa classe de materiais tem uma estrutura de três partes principais: uma *framework* de aluminossilicato composta de um tetraedro com um centro de Si^{4+} ou Al^{3+} ligado à quatro oxigênios; água que se aloca nos poros da estrutura e; cátions presentes devido à carga negativa da *framework* de aluminossilicato. (OLIVER, 2009) (WANG; PENG, 2010)

As zeólitas têm capacidade de trocar tais cátions com o meio externo. Espécies naturais, principalmente a clinoptilolite, vêm sido extensivamente utilizadas para troca catiônica. De um modo geral, a eficiência da troca depende de fatores como densidade de carga da *framework*, tamanho e carga dos íons em questão e concentração de íons no meio externo. (WANG; PENG, 2010)

As primeiras zeólitas sintéticas foram obtidas por Barrer e Milton na década de 40 através de reações hidrotérmicas. Esse tipo de síntese é a mais utilizada até hoje nesta área. Como o esquematizado na Figura 3, misturam-se reagentes amorfos de sílica e alumínio (normalmente em pH básico) os quais, devido a pressão e temperatura, transformam-se em um material cristalino de zeólita de aproximadamente mesma massa da espécie amorfa inicial. Também é comum o uso de um agente de direcionamento de estrutura orgânica (SDA, *structure-directing agent*), conhecido como *template*. (PARNHAN; MORRIS, 2007) (CUNDY; COX, 2005)

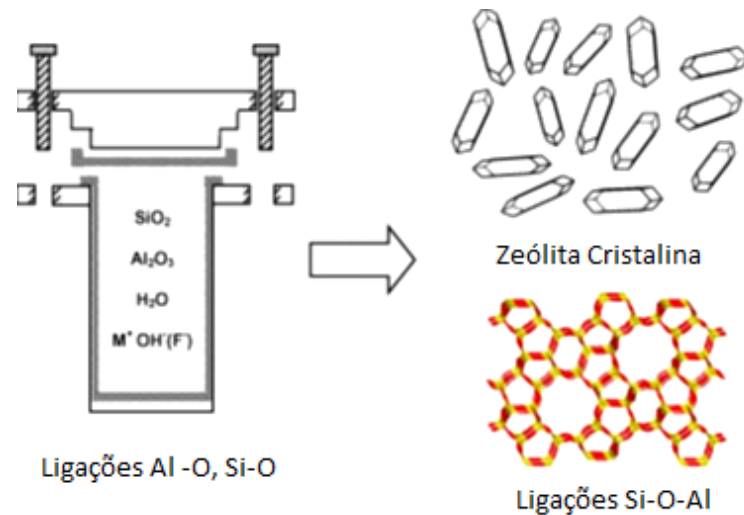


Figura 3. Esquema da síntese hidrotérmica de zeólitas.

Fonte: Adaptado de Cundy e Cox, 2005.

Não havendo relatos na literatura de espécies catiônicas de zeólitas, estratégias a fim de se estender sua aplicação também para troca aniônica foram desenvolvidas, como a cationização de suas superfícies externas. Um exemplo é o uso de HDTMA (hexadeciltrimetilamonio), um grupo volumoso que se aloca na parte exterior da zeólita e que se mostrou eficiente na remoção de íons cromato, selenato e fosfato. Mesmo assim, esta técnica não é ideal, uma vez que há limitações na capacidade de troca, pois somente a área externa da zeólita é utilizada. (OLIVER, 2009) (HAGGERTY; BOLMAW, 1994)

Um raro exemplo de uma classe de compostos inorgânicos carregados positivamente são os chamados LDHs (hidróxidos duplos lamelares), de fórmula geral $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [M^{3+} = cátion trivalente; M^{2+} = cátion divalente; $x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$; A = ânion intralamelar de valência n]. Eles consistem em uma estrutura bidimensional com camadas isomórficas à brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O que confere a eles um caráter catiônico é a substituição de íons divalentes que estão coordenados octaédricamente à grupos hidroxilas por cátions trivalentes. Como as camadas ficam positivas, ânions se alojam nos espaços interlamelares. A estrutura dos LDHs é esquematizada na Figura 4. (GOH; LIM; DONG, 2008)

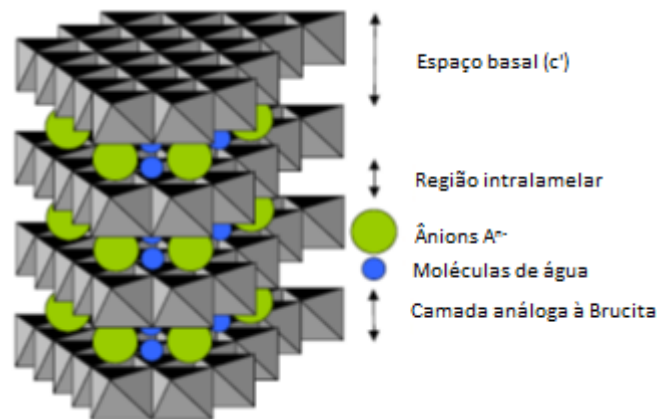


Figura 4. Esquema da estrutura de LDHs.

Fonte: Adaptado de Goh; Lim; Dong, 2008.

Os metais mais comuns em LDHs são Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} e Fe^{3+} , todos com um raio iônico semelhantes. Quanto aos ânions entre as camadas, o mais comumente encontrado é o carbonato, porém diversos outros como haletos, silicatos, polioxometalatos e ânions orgânicos também são reportados. Assim como as zeólitas, estes compostos tem a capacidade de trocar tais íons com o meio externo. Um LDH de cobalto e alumínio contendo íons cloreto foi sintetizado por Liu *et al.* (2005) e apresentou capacidade de troca aniônica com diversos íons, entre eles nitrato, perclorato, acetato e lactato. Chitrakar *et al.* (2011) obteve um LDH de magnésio e alumínio também com íons intralamelares cloreto e demonstrou sua capacidade de troca aniônica com brometo, hidrogenofosfato, carbonato e dodecilsulfato. (OLIVER, 2009)

Os LDHs são uma das classes de estruturas inorgânicas catiônicas mais estudadas pela comunidade científica, havendo uma variedade imensa de exemplos de compostos. Além de serem baratos, também são obtidos através de reações simples à temperatura ambiente ou sob refluxo e suas sínteses são facilmente reproduzíveis. Outra característica muito interessante destas espécies é o chamado efeito memória ou reconstrução. Quando calcinadas à temperaturas superiores à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, a parte interlamelar dos LDHs é removida e a estrutura fica desestabilizada e com grande área superficial. Quando exposto a uma solução com novos ânions, eles são re-intercalados. Esse fenômeno é importante, pois possibilita a reutilização do material. (OLIVER, 2009)

3.1.2 *Metal-organic Frameworks* Catiônicos

Metal-organic frameworks, os MOFs, consistem em compostos com centros metálicos conectados uns aos outros por ligantes orgânicos. Outras denominações imprecisas foram dadas a essa classe de compostos, como polímeros de coordenação, materiais híbridos orgânico-inorgânico e análogos de zeólitas. Para ser considerado um MOF, características como robustez através de ligações fortes, geometria bem definida e ligantes passíveis de substituição, através de sínteses orgânicas, devem estar presentes. As zeólitas e os MOFs se distinguem em um ponto básico e fundamental: zeólitas não possuem uma porção orgânica. A terminologia polímero também não é adequada, pois esses compostos não são uma grande estrutura discreta e sim uma estrutura cristalina estendida. (ROWSELL; YAGHI, 2004) (FARHA; HUPP, 2010) (FURUKAWA et al., 2013)

O termo MOF foi introduzido pela primeira vez por Yaghi e Hailian (1995) ao sintetizar o complexo de cobre e bipyridina $\text{Cu}_4(4,4'\text{-bipy})_{1,5}\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$. Ele foi obtido através da reação hidrotérmica entre nitrato de cobre(II), bipyridina e triazina. O centro de cobre apresenta uma geometria trigonal planar, tendo sido este o único complexo até então a apresentar tal característica. Sua estrutura, apresentada na Figura 5, contém canais retangulares que acomodam íons nitrato ligados por pontes de hidrogênio à água. (FURUKAWA et al., 2013)

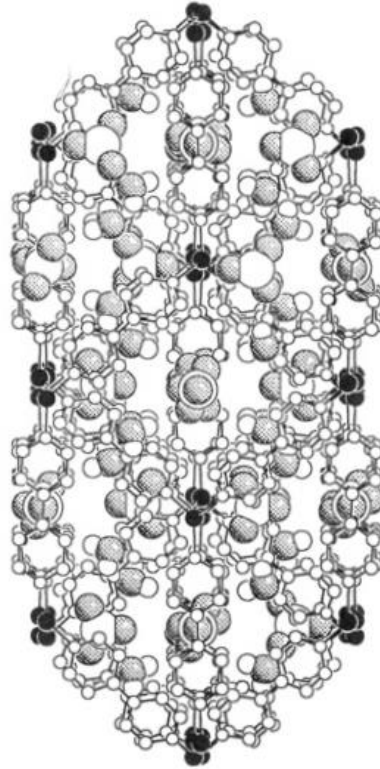


Figura 5. Representação esquemática da estrutura do MOF $\text{Cu}_4(4,4'\text{-bipy})_{1.5}.\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$. Esquema de cores: esferas pretas – Cu, pequenas esferas brancas conectadas ao Cu – N, grandes esferas brancas – ânions nitrato, esferas cinzas – O, outras – C.

Fonte: Yaghi e Hailian, 1995.

A presença de canais e poros é, na verdade, o que confere aos MOFs muitas de suas aplicações. Normalmente, eles são ocupados por moléculas de solvente que devem ser removidas para que possam ter um emprego específico. Muitos são os esforços para o controle do tamanho dos poros, uma vez que ele está diretamente ligado com a aplicabilidade do composto. De maneira geral, eles classificam-se em microporos, menores de 20 Å; mesoporos, entre 20 e 500 Å e macroporos, maiores que 500 Å. Poros maiores são interessantes, por exemplo, para abrigar catalisadores, enquanto os menores são bons para o armazenamento de moléculas gasosas. Os poros maiores também são mais susceptíveis a colapsar, fazendo com que MOFs que os contenham apresentem mais dificuldade de atingir a chamada porosidade permanente. (KUPPLER et al., 2009)

A grande maioria dos MOFs relatados na literatura são neutros ou negativos. Para obter um composto catiônico, deve-se fazer a combinação certa de metal e ligante de modo que a carga do íon metálico supere a carga negativa ou neutra do

ligante. Deste modo, o composto possuirá uma *framework* carregada positivamente e uma *extraframework* negativa nos canais e poros da estrutura composta de ânions que fazem o balanço de carga, originado um composto final neutro. (OLIVER, 2009)

Um dos precursores desta química é o Prof. Dr. Scott Oliver, da University of California – Santa Cruz. Com diversos compostos inéditos sintetizados, seu grupo estuda a aplicação desses MOFs principalmente para a remediação de águas com ânions poluentes. Seu trabalho será detalhado na seção 3.2. Outros pesquisadores têm obtido resultados interessantes nesta área. Manna *et al.* (2013) sintetizaram o MOF catiônico $[\{Zn(L)(H_2O)_2\}(NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ ($L = C_{26}H_{22}N_4$), o qual tem capacidade de troca aniônica de seus grupos nitrato por N_3^- , CN^- , ClO_4^- e SCN^- . O complexo de prata $[Ag_2(btr)_2] \cdot 2ClO_4 \cdot 3H_2O$ ($btr = 4,4'$ -bis(1,2,4,-triazole)) foi obtido por Li *et al.* (2013) que demonstraram sua capacidade de aprisionamento de íons $Cr_2O_7^{2-}$. Chen *et al.* (2009) sintetizaram cinco MOFs de prata – $[\{Ag(L)(CF_3CO_2)\}_6 \cdot 6G]_\infty$, $[\{Ag(L)(C_2F_5CO_2)\}_6 \cdot 4G]_\infty$, $[\{Ag(L)(C_3F_7CO_2)\}_6]_\infty$, $[\{Ag(L)(CF_3CO_2)\}_6]_\infty$ e $[\{Ag(L)(C_2F_5CO_2)\}_6 \cdot 4G]_\infty$ ($G =$ guest; $L =$ di-3-piridinilmetanona) - que se mostraram muito interessantes uma vez que apresentam poros flexíveis, os quais variam de tamanho de acordo com a dimensão do contra-íon utilizado.

3.1.3 Estratégias Sintéticas

Os MOFs são uma classe de compostos onde há um grande esforço para atingir determinadas geometrias e arranjos espaciais pré-concebidos. Um dos grandes desafios desse processo consiste em conseguir obter uma estrutura robusta sem que haja a degradação dos ligantes orgânicos e, ao mesmo tempo, permitir uma boa nucleação e crescimento do composto. A síntese envolve todo um processo de *design*, o qual está intimamente ligado com a escolha do íon metálico, blocos construtores e ligantes orgânicos. O número e orientação dos sítios ligantes do metal e o número de sítios de base de Lewis e modos de coordenação deles, além de sua

angularidade, influenciam na estrutura final. (STOCK; BISWAS, 2012) (COOK, ZHENG; STANG, 2013)

As sínteses mais antigas eram realizadas à temperatura ambiente. Elas remetem aos processos usuais para a obtenção de cristais simples ou iônicos, que empregam evaporação, difusão lenta ou empilhamento de solventes ou, ainda, resfriamento lento. Um exemplo é o trabalho de Hoskins e Robson (1990) que obtiveram o complexo de zinco $[N(CH_3)_4][CuZn(CN)_4]$, cujo precursor cianeto de zinco foi sintetizado empilhando-se uma camada de acetona cianidrina sobre uma camada de água que por sua vez havia sido colocada sobre uma camada de $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$. Tranchemontagne, Hunt e Yaghi (2008) sintetizaram, entre outros, o MOF $Zn_4O(DBC)_3(DMF)_8(C_6H_5Cl)$ (DMF = dimetilformamida) pela simples adição de uma solução orgânica de ácido tereftálico e trietilamina em DMF à uma solução de $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ também em DMF, obtendo o produto após apenas 15 minutos de agitação à temperatura ambiente. (STOCK; BISWAS, 2012)

Por mais que reações em tais condições tenham apresentado algum sucesso, sem dúvida as reações solvotérmicas são as mais utilizadas nesta química. Elas consistem em reações em um recipiente fechado aquecido a uma temperatura superior à de ebulição do solvente (normalmente de 100 a 250 °C) e sob pressão autógena. Os solventes nestas condições recebem a denominação de superaquecidos e apresentam propriedades diferentes daquelas em condições menos críticas. Suas viscosidades são reduzidas e suas propriedades de solubilização são totalmente modificadas. Essas novas propriedades influenciam muito no processo de síntese, podendo levar à solubilização de espécies antes insolúveis ou, ainda, a obtenção de cristais não obtidos por outras estratégias. (LAYE; MCINNES, 2004)

Devido às altas pressões, as sínteses solvotérmicas necessitam de autoclaves de aço inoxidável revestidas de Teflon, como a esquematizada na Figura 6. Tais equipamentos podem ser utilizados até 270 °C e atingir pressões de até 150 bar. (WALTON, 2012)

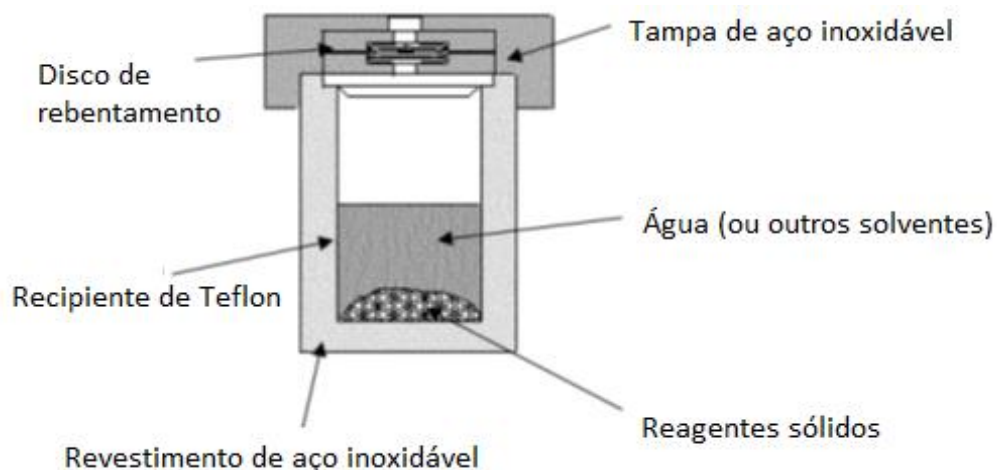


Figura 6. Esquema das autoclaves de aço revestidas de Teflon utilizadas em sínteses solvotérmicas.

Fonte: Adaptado de Walton (2012).

Para melhor entender o processo solvotérmico, as variáveis que o regem podem ser divididas em dois grupos: parâmetros químicos e parâmetros termodinâmicos. Os termodinâmicos consistem em temperatura, pressão e tempo de reação. Já os parâmetros químicos consistem na escolha adequada do material de partida, no que diz respeito se ele é capaz de atingir o composto desejado, e do solvente, o qual pode influenciar na obtenção ou não do composto e na sua orientação e forma estrutural. (DEMAZEAU, 2008)

A utilização da temperatura como fonte de energia para as reações de síntese é apenas uma das diversas opções existentes. Ao longo dos anos, fontes alternativas foram desenvolvidas, o que se mostra interessante, pois através delas pode-se sintetizar complexos antes não obtíveis por reações solvotérmicas tradicionais. Além disso, é possível obter um mesmo produto, porém com uma morfologia ou cristalinidade diferente, o que influencia diretamente na sua aplicabilidade. Cristais pequenos, por exemplo, são necessários para o desenvolvimento de membranas enquanto cristais grandes são fundamentais para determinação de estruturas. (STOCK; BISWAS, 2012)

Uma das alternativas existentes para o uso direto da temperatura são reações assistidas por micro-ondas, as quais se baseiam na interação de ondas eletromagnéticas com cargas elétricas móveis, o que acaba por gerar calor. Esta estratégia é interessante, pois possibilita uma alta taxa de aquecimento homogêneo, além de contar com modernos equipamentos que permitem um bom controle das

condições de pressão e temperatura. Chalati *et al.* (2011) compararam diversos métodos para a síntese do MOF $\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_2\text{H}_2-\text{CO}_2)_3 \cdot (\text{CH}_2\text{CO}^-)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e descobriram o interessante fato de que somente a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas deu origem às desejadas pequenas partículas monodispersas de dimensão menor que 100 nm. Além disso, os autores notaram que o tamanho dos cristais aumentou conforme maiores temperaturas foram utilizadas e eles foram adquirindo um formato do tipo agulha. Esse fenômeno é demonstrado pelas imagens de microscopia de transmissão eletrônica nas Figuras 7a 7b e 7c dos produtos obtidos em incríveis apenas dois minutos à 50 °C, 80 °C e 100 °C respectivamente. (STOCK; BISWAS, 2012)

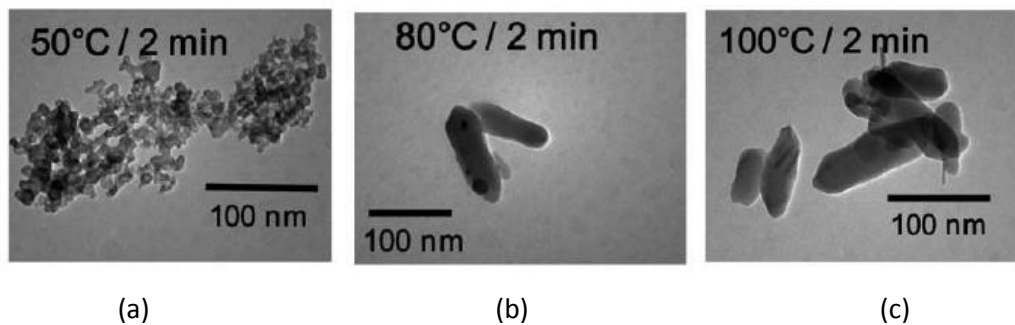


Figura 7. Imagens de MEV obtidas para os produtos à a) 50°C; b) 80 °C e c) 100 °C.

Fonte: Chalati et al. (2011).

Outro método alternativo consiste em reações eletroquímicas, as quais utilizam soluções anódicas de íons metálicos ao invés de seus respectivos sais. O primeiro composto obtido desta maneira foi sintetizado por pesquisadores da BASF. Mueller, Puetter e Hesse (2005) obtiveram quatro compostos porosos de zinco ou cobre que podem ser utilizados para armazenamento de H_2 , separação de misturas Kr-Xe e aprisionamento de tetrahidrotiofeno contido no gás natural. Reações eletroquímicas são muito utilizadas no meio industrial, pois visam a exclusão do meio reacional de íons como nitrato, perclorato e clorato, os quais são indesejados para a produção de MOFs em larga escala. (STOCK; BISWAS, 2012) (BASF, 2005)

O uso de reações sem solventes vem sendo estudada devido à suas enormes vantagens ambientais. A mecanoquímica consiste na reação entre dois sólidos através de sua moagem em, por exemplo, pistões ou moinhos de bolas. Neste caso, a energia transferida ao meio reacional é a cinética. De modo geral, metais lábeis e

bons agentes quelantes apresentam bons resultados nesta química, reagindo rapidamente. Um exemplo de MOF obtido de forma mecânica é o composto de cobre $[\text{Cu}(\text{INA})_2]$ (INA = ácido isonicotínico) sintetizado por Pichon, Luzen-Garay e James (2006), obtido em apenas alguns minutos de moagem. É necessário tomar cuidado com esta técnica, pois alguns metais podem sofrer mudanças de fase quando moídos. O vanádio, laranja e monomérico, se transforma em um composto polimérico verde devido ao surgimento de uma estrutura $\text{V}=\text{O}\cdots\text{V}=\text{O}$. (GARAY; PICHON; JAMES, 2007) (PICHON; GARAY; JAMES, 2006)

Outra técnica que pode ser utilizada na síntese de MOFs é a sonoquímica. Neste caso, a fonte de energia é a radiação ultrassônica. O que é interessante sobre tal processo é que não há transferência de energia diretamente aos reagentes químicos, pois o comprimento de onda desta radiação é muito superior às dimensões moleculares. O que ocorre é a formação de bolhas no líquido do meio reacional que se rompem muito rapidamente com uma taxa de aquecimento e resfriamento incrivelmente maiores do que 10^{10} K s^{-1} . Tal fato faz com que haja temperaturas e pressões extremamente altas em um curto período de tempo, o que não pode ser fornecido por nenhuma outra técnica. Sua aplicação para MOFs ainda é recente, com o primeiro trabalho publicado por Son et al. (2008). Os pesquisadores sintetizaram o MOF $\text{Zn}_4\text{O}(\text{DBC})_3(\text{DMF})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$, já reportado na discussão acerca de síntese à temperatura ambiente. A sonoquímica para MOFs ainda é muito inexplorada, não havendo relatos de compostos inéditos obtidos por esta técnica. (BANG; SUSLICK, 2010)

A Figura 8 apresenta um esquema das estratégias sintéticas descritas, sua relação com a temperatura e produtos obtidos.

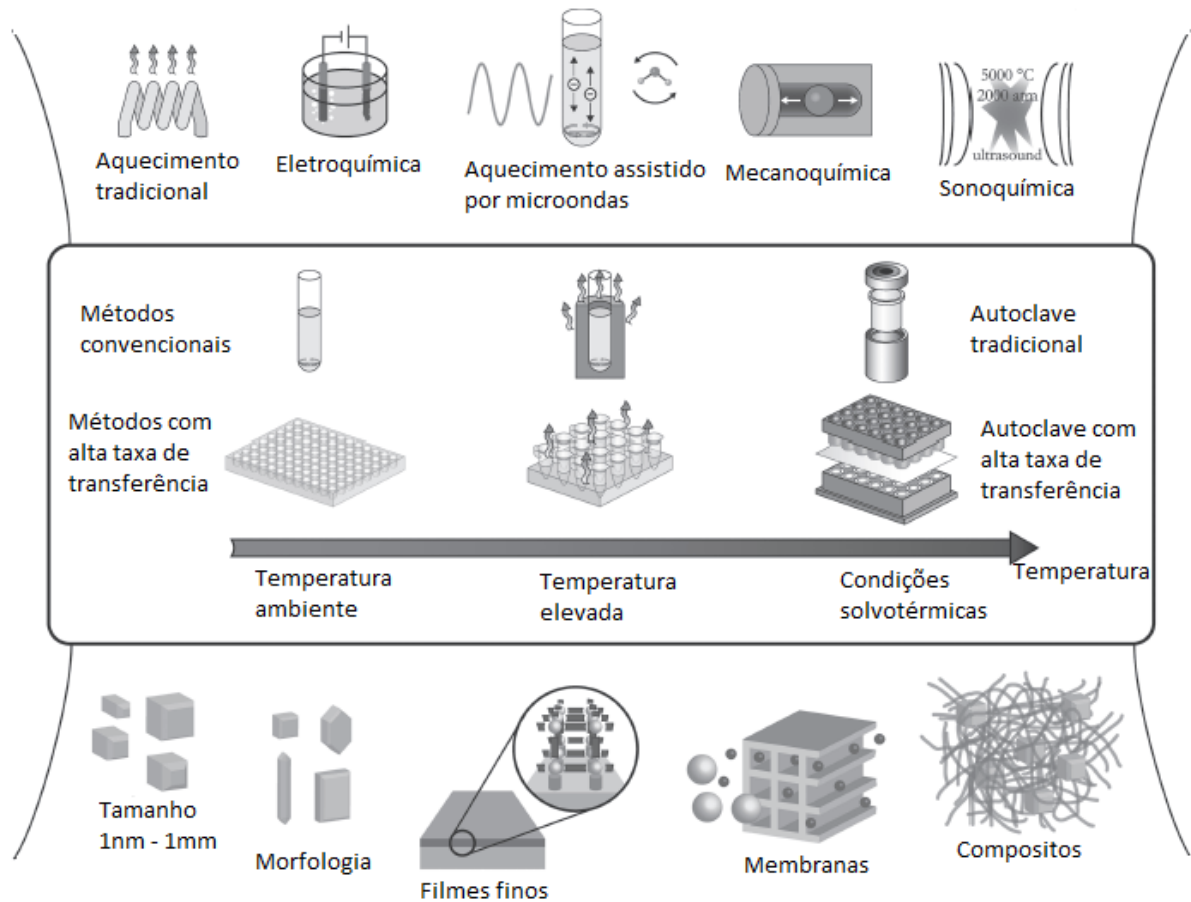


Figura 8. Estratégias sintéticas descritas na seção 3.1.3.

Fonte: Adaptado de Stock e Biswas (2012).

3.1.4 Aplicações

3.1.4.1 Separação

Devido principalmente à sua porosidade, existem inúmeras aplicações para os MOFs. Uma das áreas que se destaca é a separação e purificação de químicos. Neste contexto, temos a separação por adsorção, caracterizada pela separação de um químico devido a diferentes comportamentos de adsorção/desorção dos componentes de uma mistura. Para estudar os fenômenos de separação, é necessário entender processos de partição, além de aspectos energéticos. Por exemplo, o baixo estado energético atingido pelo sistema quando o íon se encontra na nova fase após a

separação (neste contexto, o MOF) é suficiente para superar a alta energia de desidratação necessária para que haja tal mudança de fase? Em 2009, Cui *et al.* estudaram o mecanismo da troca aniônica e demonstraram que estas reações dependem fortemente da solubilização dos compostos, o processo não ocorrendo por transferência em estado sólido. Ou seja, a troca só ocorre se o composto inicial está adequadamente solubilizado. Portanto, escolher corretamente o solvente é fundamental para a eficiência deste processo. Solventes mais polares normalmente são melhores, pois solvatam mais facilmente as espécies envolvidas. Além disso, as características do metal são muito importantes: metais que são ácidos de Lewis duros (Zn^{II} , Cd^{II}) são melhores solvatados por solventes que possuem oxigênios como átomos doadores (água, álcoois) enquanto que ácido de Lewis moles (Ag^I) são melhores solvatados por solventes que possuem nitrogênios como átomos doadores (CH_3CN). (CULTELCEAN; MOYER, 2007)

Dois principais pontos são fundamentais para esta técnica: a capacidade de adsorção e a seletividade, as quais dependem da natureza do material e de seus poros além das condições de trabalho, como temperatura e pressão, no caso de gases; e solvente, no caso de líquidos. Tão importante quanto esses dois pontos é a capacidade do material de desorver os químicos, ou seja, se regenerar. Isso permite o reuso do material e, conseqüentemente, o processo se torna mais barato. (LI; SCULLEY; ZHOU, 2012)

Quando se tratando da separação de gases, os MOFs já demonstraram sua aplicabilidade para as mais diversas espécies. Gases mais leves, como H_2 , CO_2 , N_2 e CH_4 , importantes no contexto ambiental, já foram estudados nesta química. Bae *et al.* (2008) sintetizaram o MOF $Zn_2(NDC)_2(DPNI)$ ($NDC = 2,6$ -naftalenodicarboxilato; $DPNI = N,N'$ -di-(4-piridil)-1,4,5,8,-naftaleno tetracarboxildiimida), capaz de adsorver CO_2 e CH_4 . Devido à sua alta seletividade para o CO_2 , uma das maiores já registradas até a publicação do trabalho, esse composto pode ser utilizado para separar CO_2 e CH_4 . (LI; SCULLEY; ZHOU, 2012)

Os MOFs também se mostraram úteis para a petroquímica, uma vez que são capazes de separar os gases orgânicos alcanos e alcenos. Tal separação é difícil principalmente quando os dois tipos de gases contêm o mesmo número de carbonos, o que confere a eles propriedades muito semelhantes. Wang *et al.* (2002) conseguiu obter um composto capaz de separar etano e eteno, o MOF $[Cu_3(BTC)(H_2O)_x]_n$. A

separação desses dois gases é importante no processo de obtenção do etileno. (LI; SCULLEY; ZHOU, 2012)

A retirada de gases tóxicos e/ou perigosos do meio ambiente, como Cl_2 , H_2S , SO_2 , NO_x e CO , também pode ser realizada por MOFs. Hamon *et al.* (2011) estudaram a aplicação do já conhecido MIL-47(V), $\text{V}(\text{O})\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}$, e descobriram sua capacidade para adsorção de H_2S . Mueller *et al.* (2006) estudaram o composto $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (TMA = benzeno-1,3,5,-tricarboxilato) e provaram sua aplicabilidade para remoção de compostos sulfonados do gás natural. (LI; SCULLEY; ZHOU, 2012)

Existem ainda os chamados MOFs ultraporosos, como o sintetizado por Furukawa *et al.* (2010). Ele e seu grupo obtiveram quatro compostos de zinco com diferentes ligantes benzoato volumosos. Um deles, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTE})_{4/3}(\text{BPDC})$ (BTE = Trimethyl 4,4',4''-(benzene-1,3,5-triyltris(ethyne-2,1-diyl))tribenzoate; H_2BPDC = ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico) nomeado de MOF-210, possuía as maiores áreas superficiais de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Langmuir, 6240 e 10.400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivamente, e volume de poro, 3.60 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, já reportadas para MOFs até então. Este valor de BET é extremamente alto, sendo o maior já reportado para qualquer sólido cristalino até a publicação do trabalho. O MOF-210 apresentou ótimas capacidades de adsorção de hidrogênio, metano e dióxido de carbono.

Os MOFs também podem ser utilizados para separações em fase líquida. Neste contexto, destaca-se a separação de moléculas orgânicas, as quais podem interagir com a *framework* através de ligações de hidrogênio, π -*stacking* ou, ainda, se coordenando com o íon metálico. Outro fenômeno interessante é a seletividade alcançada devido ao tamanho ou forma das moléculas. Kosal *et al.* (2012) sintetizou o composto $\text{CoT}(\text{p}-\text{CO}_2)\text{PPCo}_{1.5}$ ($\text{H}_4\text{T}(\text{p}-\text{CO}_2)\text{PP}$ = meso-tetra(4-carboxifenil)porfina) (PIZA-1), o qual retrata bem esse fenômeno. A Figura 9 apresenta os resultados obtidos para o PIZA-1 quanto à adsorção de diferentes espécies química. Quanto aos álcoois, nota-se que quanto maior a cadeia carbônica, menor a adsorção. Além disso, observa-se o efeito do impedimento estérico devido à maior adsorção de, por exemplo, 1-butanol do que *t*-butanol. É observado pelas aminas cíclicas, novamente, que quanto mais impedido estericamente, menor é a adsorção do composto: a 4-metilpiridina foi mais adsorvida que a 3-metilpiridina, a qual foi mais adsorvida que a 2-metilpiridina.

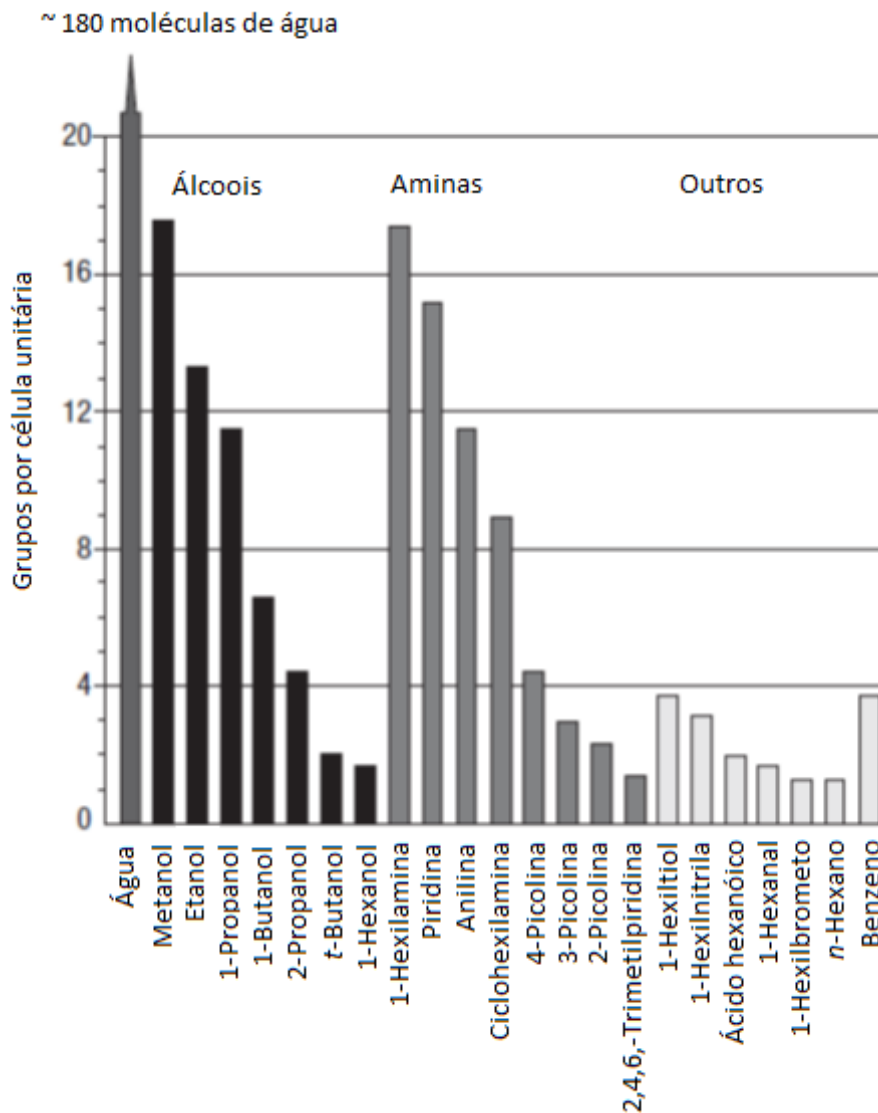


Figura 9. Resultados de adsorção de moléculas orgânicas pelo PIZA-1.

Fonte: Adaptado de Kosal et al. (2012)

Por fim, os MOFs também podem ser utilizados em membranas de separação como filmes finos. Um exemplo é o trabalho de Venna e Carreon (2010) que sintetizaram uma membrana de $Zn(MeIM)_2$ (MeIM = 2-metilimidazolato) em um suporte de Al_2O_3 . Tal membrana se mostrou capaz de adsorver CO_2 e CH_4 com uma seletividade maior para o primeiro, o que permite seu uso para a separação de uma mistura desses gases.

Com uma variedade tão grande de aplicações na área de separação, é fácil deduzir que os MOFs podem ser utilizados também na cromatografia. Chen *et al.* (2006) sintetizaram o composto $Zn(BDC(bypi))$ (BDC = ácido 1,4-benzenodicarboxílico) e testaram sua aplicação para a separação de diversos alcanos importantes no

processo de refinamento de petróleo. Dentre outros, demonstrou-se uma separação eficiente de *n*-pentano e *n*-hexano, com tempos de retenção de 6,49 e 12,06 minutos respectivamente. Os canais da estrutura do MOF, de dimensões 4,0 x 4,0 Å, são disponíveis para porções lineares dos alcanos. Como nesse caso, ambos são lineares, o *n*-pentano eluiu antes por ser menor e, portanto, apresentar menos interações de van der Waals com as paredes dos canais.

A crescente demanda nos últimos tempos por materiais de alta pureza em indústrias como a farmacêutica e a de dispositivos eletrônicos vem aumentando a importância de estudo sobre seletividade de técnicas de separação. Esta propriedade pode ser alcançada através de diferentes mecanismos. A seletividade monotópica (bias) se traduz por uma tendência crescente ou decrescente de certo grupo devido a uma determinada característica. Já o fenômeno *thresholds* é governado por limites de separação e descontinuidade. Outro tipo de seletividade é a de pico, a qual consiste na preferência por certo composto devido à interações com caráter de ligação. (CULTELCEAN; MOYER, 2007)

3.1.4.2 Catálise

As zeólitas são, sem dúvida, uma das classes de compostos mais importantes em catálise. Quando os MOFs são comparados a elas, existem tanto vantagens quanto desvantagens. O ponto forte dos MOFs é justamente a sua grande variedade de estruturas e formas porosas. Já as zeólitas apresentam uma maior estabilidade térmica, o que faz com que elas sejam melhores para catálises em condições extremas de temperatura. Além disso, muitos MOFs se desintegram quando seu solvente é retirado, o que faz com que as zeólitas sejam mais utilizadas para catálises em fase gasosa. Mesmo com estas desvantagens, a catálise foi uma das primeiras aplicações demonstradas para os MOFs, e algumas dúzias de compostos para este fim haviam sido sintetizada até 2009. (LEE et al., 2009)

O primeiro trabalho publicado sobre MOFs como catalisadores foi realizado por Fujita *et al.* (1994). Eles sintetizaram o composto $\{[\text{Cd}(4\text{-}4'\text{-bipy})_2](\text{NO}_3)_2\}_\infty$ e mostraram sua eficiência para a catálise de ciano silinização de aldeídos. Para esta mesma reação, Schlichte, Kratzke e Kaskel (2004) estudaram o composto

$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (BTC= benzeno 1,3,5-tricarboxilato) e descobriram que quando as águas ligadas aos centros metálicos são removidas há o surgimento de três sítios ácidos de Lewis que são utilizados na catálise.

Uma estratégia interessante é a utilização de MOFs para encapsular catalisadores moleculares. Alkordi *et al.* (2008) demonstrou o encapsulamento de uma porfirina catiônica no MOF aniônico $\text{In}_{48}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)_{96}(\text{C}_7\text{N}_3\text{H}_{15})(\text{DMF})_{36}(\text{H}_2\text{O})_{192}$. A porfirina e o MOF apresentam interações eletrostáticas. Um esquema mostrando o encapsulamento é apresentado na Figura 10.

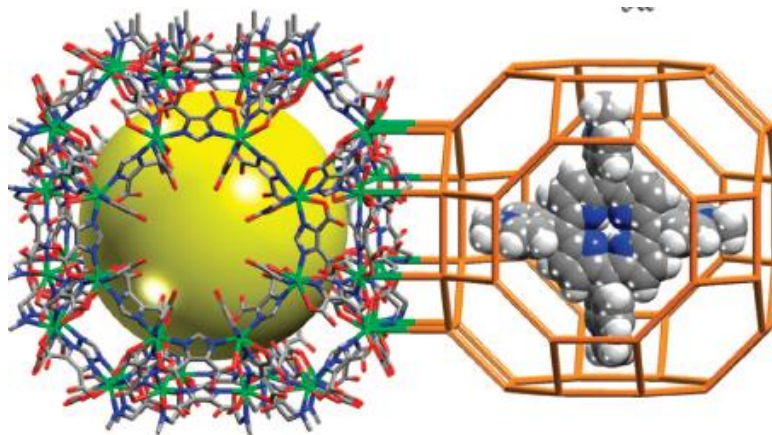


Figura 10. Esquema da incorporação de uma porfirina pelo MOF $\text{In}_{48}(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_2)_{96}(\text{C}_7\text{N}_3\text{H}_{15})(\text{DMF})_{36}(\text{H}_2\text{O})_{192}$.

Fonte: Alkordi *et al.* (2008).

Por mais que na grande maioria dos casos os íons metálicos nas estruturas dos MOFs sejam os responsáveis pela ação catalítica do composto, em alguns casos essa característica é promovida pelos ligantes orgânicos. Um exemplo é o composto sintetizado por Ingleson *et al.* (2008) $\text{Cu}(\text{L-asp})\text{bpe}_{0,5}(\text{HCl})(\text{H}_2\text{O})$ (L-asp = L-aspartato), onde é o grupamento aspartame que permite a catálise da reação de metanólise do óxido de propileno. (LEE *et al.*, 2009)

3.1.4.3 Luminescência

A luminescência consiste na produção de luz através da absorção de energia e engloba os fenômenos de fluorescência e de fosforescência. Quando a luz é emitida durante o relaxamento através de níveis energéticos com mesma multiplicidade de spin ocorre a fluorescência, onde a emissão dura cerca de 10 nanosegundos. Por outro lado, se a transição ocorrer entre níveis energéticos com diferentes multiplicidades de spin ocorre a fosforescência, cuja duração de emissão é na casa de alguns microsegundos. (CUI *et al.*, 2012)

O fato de MOFs apresentarem tanto porções inorgânicas quanto orgânicas é muito interessante uma vez que ambas podem contribuir com a geração de luminescência independentemente e por diferentes mecanismos e, devido à transferência de carga metal-ligante, também em conjunto. Além disso, moléculas contidas nos poros do material também podem servir como fonte de luminescência. Até 2012, cerca de 10 % dos 12.717 MOFs reportados na literatura apresentavam propriedades luminescentes. Algumas características destes compostos fazem com que sua aplicação nesta química seja vantajosa diante de materiais luminescentes tradicionais. A primeira delas é que a síntese de MOFs é feita de maneira direta e simples e, como reportado na seção 3.1.3, muitos complexos são obtidos em questões de minutos. Além disso, o fato de sua estrutura 3D ser previsível, devido principalmente à tendência que os metais têm em adotar certas geometrias e coordenações, é muito importante uma vez que as propriedades luminescentes estão intimamente ligadas à estrutura e ao empacotamento intermolecular. Por fim, sua processabilidade em nanoescala aumenta ainda mais a aplicabilidade. (CUI *et al.*, 2012)

Diversas são as aplicações de MOFs luminescentes. Uma delas é em equipamentos de emissão de radiação infravermelha próxima, como dispositivos militares, de análise espectroscópica e fontes de iluminação com visão noturna. Os lantanídeos são os metais mais utilizados nesta área, sendo exemplos os compostos obtidos por Bo, Sun e Geng (2010), $[\text{Nd}(\text{pydc})_3\text{Cu}_3(\text{bipy})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ e $[\text{Yb}(\text{pydc})_3\text{Cu}_3(\text{bipy})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (pydc = anion 2,6-piridinadicarboxilato). Neste mesmo trabalho, foram obtidos outros três MOFs isoestruturais aos anteriores, $[\text{Sm}(\text{pydc})_3\text{Cu}_3(\text{bipy})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$, $[\text{Eu}(\text{pydc})_3\text{Cu}_3(\text{bipy})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ e

$[\text{Tb}(\text{pydc})_3\text{Cu}_3(\text{bipy})_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}]_n$, os quais emitem luz na região visível. Compostos com estas características podem ser utilizados para iluminação em geral e em *displays*. Existem ainda aplicações em sensores químicos, e biomedicina, as quais serão melhores detalhadas nas sessões seguintes. (CUI *et al.*, 2012)

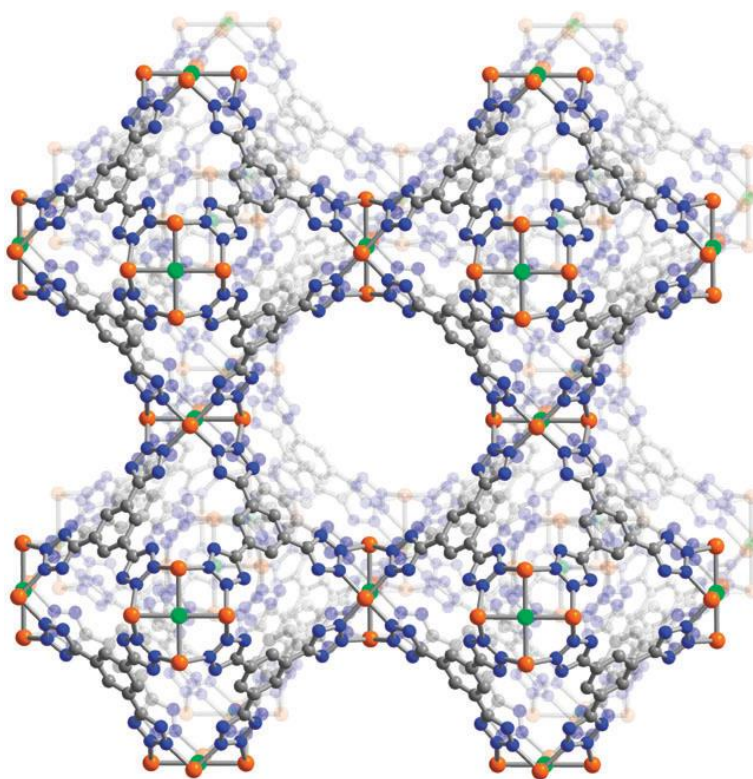
3.1.4.4 Armazenamento de Hidrogênio

Na busca por combustíveis limpos, o H_2 destaca-se por ser altamente disponível a partir da água, não ter carbonos e possuir uma grande densidade energética mássica. Mesmo assim, seu uso em meios de locomoção é complicado uma vez que para tal é necessária sua compressão, o que acarreta em um custo energético e um aumento considerável do peso do veículo. Assim sendo, materiais que possam armazenar reversivelmente o hidrogênio a condições próximas às ambientais de pressão e temperatura vem sendo estudados. Quando MOFs são utilizados para este fim, objetiva-se a obtenção de estruturas com um alto volume de poros pequenos. Quando os poros são muito grandes, as moléculas do gás contidas em seus centros interagem menos com a *framework*. (MURRAY; DINCA; LONG, 2009)

De maneira geral, o H_2 e as *frameworks* se relacionam somente por fracas interações de van der Waals. Uma estratégia para superar este problema está na construção de MOFs onde o centro metálico encontra-se desimpedido estericamente de modo a promover interações mais fortes entre o MOF e o gás. Um exemplo é o composto $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8]_2$ (H_3BTT = benzeno-1,3,5,-tris(1Htetrazol)), que apresenta interações de Coulomb entre o íon metálico e o H_2 . (ZHOU; YILDIRIM, 2008)

Uma estratégia interessante para aumentar a adsorção de hidrogênio é a técnica de *spillover*, que consiste na transformação reversível de H_2 em $\text{H}\cdot$ em uma superfície metálica e na posterior migração dessas espécies para os poros dos MOFs. Li e Yang (2007) demonstraram o sucesso dessa técnica ao mostrar que a adsorção de H_2 aumentou no MOF $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2 \cdot (\text{DEF})_{15} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (BTB = 1,3,5 – bezenotribenzoato; DEF = N.N'-dietilformamida) com a utilização do *spillover* quando comparada com a adsorção usual. (MURRAY; DINCA; LONG, 2009)

Um composto interessante de manganês foi obtido por Dinca *et al.* (2006). O MOF $[\text{Mn}(\text{DMF})_6]_3[\text{Mn}_4\text{Cl}]_3(\text{BTT})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2 \cdot 42\text{DMF} \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 20\text{CH}_3\text{OH}$ (BTT = 1,3,5 – benzenotristetrazolato), primeiro *metal-organic framework* obtido com uma topologia cúbica, apresentou alta adsorção de H_2 . Sua estrutura aniônica, apresentada na Figura 11a, consiste em centros quadrado-planares de $[\text{Mn}_4\text{Cl}]^{7+}$ unidos uns aos outros por ligantes BTT^{3-} e moléculas de águas ligadas ao centro metálico. A *framework* consiste em $[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{13-}$ e o balanço de carga é feito pelos cátions $[\text{Mn}(\text{DMF})_6]^{2+}$ contidos nos poros da estrutura. Esse encapsulamento é demonstrado na Figura 11b. Os autores decidiram realizar a troca do solvente DMF por metanol e obtiveram um composto semelhante, com a mesma estrutura da *framework*. O interessante é que ele demonstrou um maior calor de adsorção isoestérico (10,1 kJ/mol). Na verdade, este é o maior valor já obtido para um MOF. Atribui-se a ele a ligação do H_2 aos centros de Mn^{2+} de coordenação insaturada. Ou seja, o complexo de metanol apresentou um centro metálico com sítios de ligação não existentes para o composto com DMF.



(a)

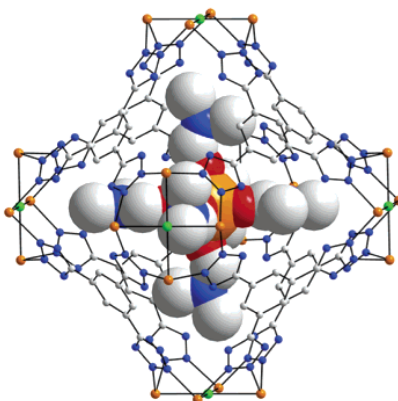


Figura 11. a) Estrutura do MOF $[\text{Mn}(\text{DMF})_6]_3[\text{Mn}_4\text{Cl}]_3(\text{BTT})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2 \cdot 42\text{DMF} \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 20\text{CH}_3\text{OH}$. b) Encapsulamento do cátion $[\text{Mn}(\text{DMF})_6]^{2+}$. Esquema de cores: esferas laranjas – Mn, esferas verdes – Cl, esferas azuis – N, esferas cinzas – C e esferas vermelhas – O.

Fonte: a) Murray *et al.* (2009) e b) Dinca *et al.* (2006).

3.1.4.5 Sensores Químicos

A grande maioria dos sensores utilizados hoje em dia consiste em polímeros orgânicos ou em estruturas totalmente inorgânicas, como filmes semicondutores. Os *metal-organic frameworks* podem apresentar uma seletividade maior para certos analitos, além de serem, na maioria das vezes, estáveis à temperaturas de até 300 °C. (KRENO *et al.*, 2012)

Além desta estabilidade, um bom sensor químico deve apresentar cinco características: seletividade, sensibilidade, tempo de resposta e possibilidade de reuso. Os MOFs são seletivos devido ao mecanismo de exclusão por tamanho, onde apenas certas moléculas são comportadas nos poros. Além disso, os adsorvatos de interesse podem interagir com a porção interna da *framework* através de ligações de hidrogênio ou formação de ligações de coordenação covalentes, entre outros. Em alguns casos, pode-se fazer a funcionalização do complexo a fim de que ele seja seletivo para determinado adsorvato. (KRENO *et al.*, 2013)

Os MOFs são naturalmente sensíveis à diversos analitos pelo fato de que eles normalmente possuem mais moléculas de uma certa espécie em seus poros do que a quantidade existente no meio externo. Enquanto o fator de tempo de resposta pode variar para cada complexo uma vez que ele é dependente da cinética de sorção e da termodinâmica, a regeneração é comum para a grande maioria de MOFs e analitos.

Isso ocorre pois normalmente a adsorção se dá somente por processos físicos, podendo ser revertida com uma simples aplicação de vácuo ou aumento de temperatura. (KRENO *et al.*, 2013)

A transdução de um sinal por um MOF pode ser obtida por qualquer propriedade que seja modificada nele quando na presença de um analito. Talvez a mudança mais simples de se imaginar seja a cor. Neste contexto, existe o interessante fenômeno do solvatocromismo, onde há a mudança de coloração devido à presença de diferentes solventes. Lu *et al.* (2011) demonstrou esta técnica ao sintetizar o MOF $\{[WS_4Cu_4]_2(dptz)_3\}DMF$ (dptz = 3,6-di-piridina-4-yl)-1,2,4,5-tetrazina), onde o responsável pelo solvatocromismo é o ligante dptz. Os *band gaps* deste complexo variam com a inclusão de diferentes solventes na estrutura. Além disso, obteve-se uma relação linear entre tais *band gaps* e a polaridade dos solventes: quanto mais polar, mais azul e; quanto menos polar, mais vermelho. Essa tendência é apresentada no espectro visível e na foto do composto com diferentes solventes incorporados na Figura 12. (KRENO *et al.*, 2013)

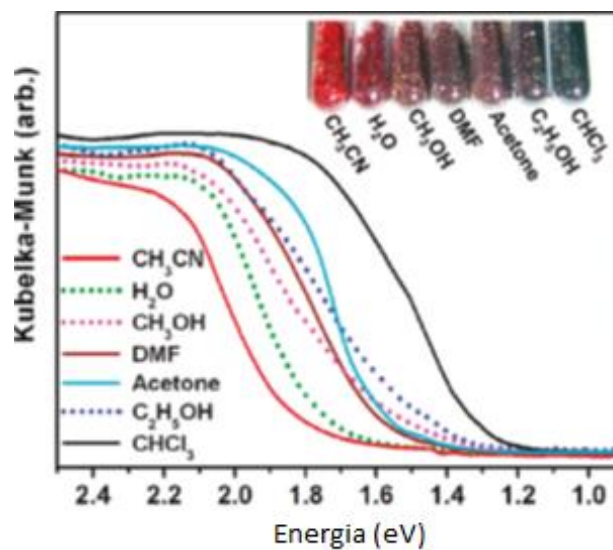


Figura 12. Espectros na região do visível e fotos dos MOFs com diferentes solventes incorporados.

Fonte: Adaptado de Lu *et al.* (2012).

3.1.4.6 Drug-delivery

Ainda não se obteve sucesso para o transporte de muitas drogas fortes e, neste contexto, os MOFs podem ser uma alternativa interessante para resolver tal problema, uma vez que eles apresentam uma alta, regular e volumosa porosidade além de uma grande área superficial. Um dos primeiros estudos sobre a aplicação de MOFs nesta química foi publicado por Horcajada *et al.* (2006). Eles demonstraram a capacidade de encapsular ibuprofeno nos complexos $\text{Cr}_3\text{OC}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BTC}_2$ (BTC = ácido 1,3,5-benzeno tricarboxílico) e $\text{Cr}_3\text{OC}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}_3$ (BDC = 1,4-benzenodicarboxílico), os quais possuem poros incrivelmente grandes de diâmetro entre 25 e 35 Å e áreas superficiais também muito elevadas entre 3100 e 5900 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. (HORCAJADA *et al.*, 2012)

Outro trabalho interessante foi publicado por Fei *et al.*, (2011) que obtiveram sucesso ao encapsular a droga anti-cancer nimesulide em um complexo que contém *nanorods* de Fe_3O_4 combinados com o MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})$ (btc = benzeno-1,3,5-tricarboxilato). Após os estudos de adsorção da droga, constatou-se que houve uma redução de 95 % da área superficial do complexo, o que demonstra sua alta capacidade de adsorção de nimesulide.

3.2 Grupo de Pesquisa do Prof. Dr. Scott Oliver

Localizado na University of California - Santa Cruz, o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Scott Oliver tem como foco a área de química de materiais com aplicações ambientais. Fundada em 1965, a UCSC é uma universidade reconhecida internacionalmente por sua excelência, sendo um dos 10 *campi* do respeitado sistema UC, fundado 1869. Com números expressivos de 15.730 aluno de graduação e 1.564 alunos de pós-graduação, ela é conhecida por sua grande produção acadêmica. A escala 2015-2016 do *Times Higher Education* classificou a instituição como a segunda mais influente no mundo no que diz respeito a pesquisas acadêmicas, levando em conta o quanto as publicações de seus professores são citadas. (University of California – Santa Cruz, 2016)

O grupo de pesquisa em questão vem realizando a síntese de MOFs inéditos há mais de uma década. Possuindo diversas patentes, tais materiais foram nomeados de BING, em referência à State University of New York –Binghamton e SLUG, ao mascote da UCSC. O primeiro composto sintetizado, BING-1 (Figura 13), consiste em uma *framework* de estanho com fórmula geral $\text{Na}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{F}_6$. Obtido a partir de uma reação solvotérmica entre $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)$, HF e NaBF_4 , sua estrutura apresenta os átomos de estanho tetracoordenados a dois oxigênios do ânion oxalato e a dois átomos de flúor. O sódio é o responsável pela formação da *framework*, uma vez que ele se coordena covalentemente aos átomos de flúor e oxigênio e permite que as cadeias se liguem na direção do eixo *c*. O segundo MOF obtido, BING-2, também se trata de um composto de estanho. De fórmula $\text{KSn}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}$, ele foi sintetizado de maneira semelhante ao seu antecessor e sua estrutura consiste em três camadas distintas de KF, oxalato e oxalato-Sn. (SALAMI; ZAVALIJ; OLIVER, 2001) (SALAMI; ZAVALIJ; OLIVER, 2001)

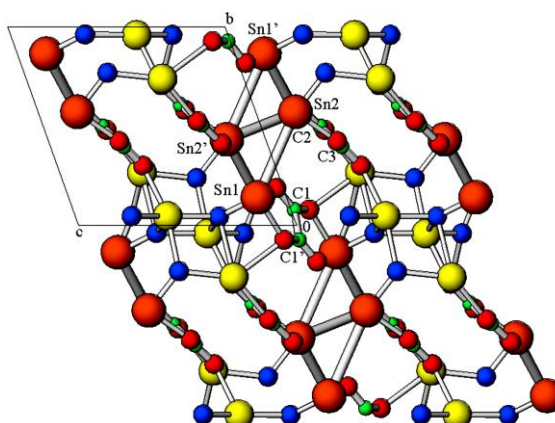


Figura 13. Estrutura do composto BING-1. Esquema de cores: esferas laranjas –Sn, esferas amarelas – Na, esferas azuis – F, esferas verdes – C, esferas vermelhas – O.

Fonte: Salami, Zavalij e Oliver, 2001.

Outros cinco compostos de estanho foram sintetizados, também através de reações solvotérmica. O BING-3, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{P})]_n$, possui uma camada estanho-fosfonato onde os átomos de Sn piramidal e P tetraédrico estão conectados por pontes de oxigênio. O Bing-4, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$, foi o primeiro composto de estanho-oxalato com uma estrutura unidimensional estendida reportado na literatura, consistindo em uma camada que alterna grupos estanho e oxalato (Figura 14). Os MOFs BING-7, $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}][\text{NH}_4^+]$, e BING-8, $[\text{Sn}(\text{PO}_4\text{H})\text{F}][\text{NH}_4^+]$, possuem uma estrutura

semelhante entre si que se resume a camadas estanho-oxalato ou estanho-fosfato contendo íons amônio para o balanço de carga entre as camadas. Um composto diferenciado por não ser um MOF uma vez que a porção orgânica está ausente, também foi patenteado pelo grupo. O BING-12, NaSnF_3 , contém centros de estanho tricoordenados de maneira piramidal a átomos de flúor, os quais por sua vez se ligam aos átomos de sódio. (SALAMI *et al.*, 2002) (SALAMI; ZAVALIJ; OLIVER, 2004) (LANSKY; ZAVALIJ; OLIVER, 2001)

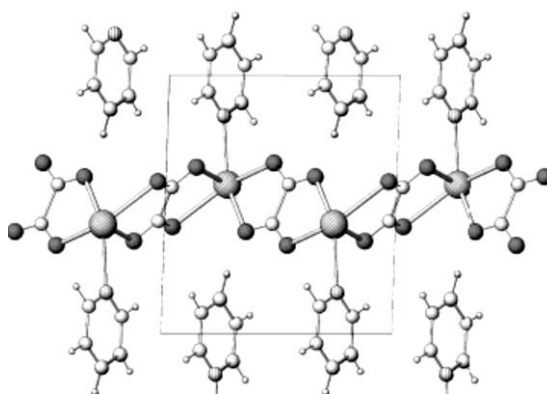


Figura 14. Estrutura do composto BING-4. Esquema de cores: esferas grandes cinza claras – Sn, esferas médias cinza escuras – O, esferas médias cinza claras – N, esferas médias brancas – C e esferas pequenas brancas-H.

Fonte: Salami *et al.*, (2002).

Dois compostos de fenilfosfonato e chumbo foram sintetizados solvotermicamente por Tran, Zavalij e Oliver (2002). O primeiro deles, BING-6, de fórmula $\text{Pb}(\text{PO}_4\text{C}_6\text{H}_5) \cdot 0,25\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, é formado por uma camada de dímeros de chumbo ligados por duas pontes de oxigênio e com íons fosfato entre os dímeros. O outro, BING-9, $[\text{Pb}(\text{PO}_3\text{HC}_6\text{H}_5)(\text{PO}_3\text{HC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ também consiste em camadas de chumbo, porém neste caso os metais são octacoordenados, dando origem a uma cadeia de cubos. Tais cadeias estão ligadas umas às outras através de íons fosfonato. As estruturas dos BINGs 6 e 9 são apresentadas nas Figura 15a e 15b respectivamente. Um terceiro MOF de chumbo BING-5, $\text{Pb}_3\text{F}_5\text{NO}_3$, possui camadas catiônica de $[\text{Pb}_3\text{F}_5]^+$ com íons nitrato em suas regiões interlamelares. (TRAN; ZAVALIJ; OLIVER, 2001)

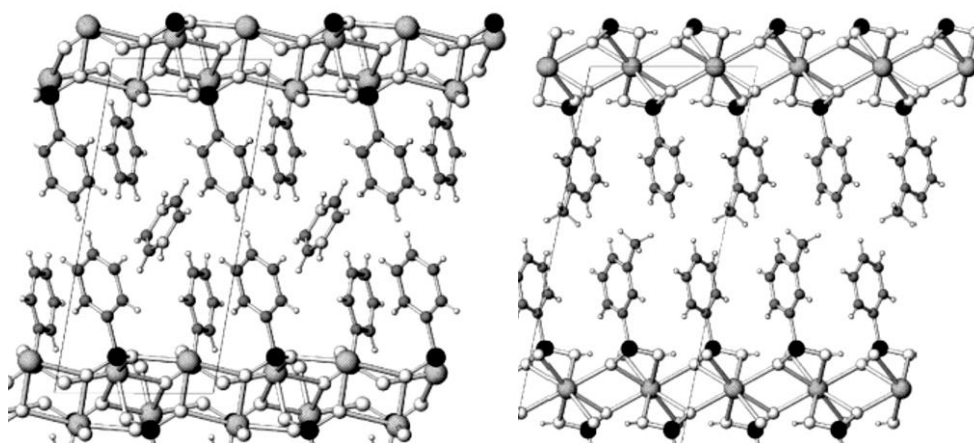


Figura 15. Estrutura do composto a) BING-6 e b) BING-9. Esquema de cores: esferas grandes pretas –P, esferas grandes cinzas – Pb, esferas médias brancas – O, esferas médias cinzas –C e esferas pequenas brancas –H.

Fonte: Tran, Zavalij e Oliver, 2002.

Um composto de germânio foi obtido por reação solvotérmica. O BING-10 $[\text{GeF}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ tem simetria octaédrica e consiste em um sólido neutro graças à presença de átomos de flúor terminais que não formam pontes. O centro metálico de germânio se liga a quatro átomos de flúor e aos átomos de nitrogênio do ligante piridina, conforme apresentado na Figura 16. (TRAN; ZAVALIJ; OLIVER, 2002).

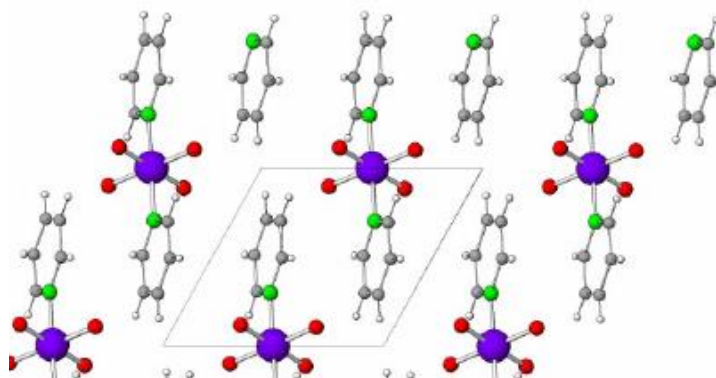


Figura 16. Estrutura do composto BING-10. Esquema de cores: roxo - Ge, vermelho - F, verde - N, cinza - C e branco -H.

Fonte: Tran, Zavalij e Oliver (2002).

Primeiro de uma série de compostos desenvolvidos na UCSC, o SLUG-1 se trata do MOF de zircônio $[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{F}_3][\text{enH}]$ (enH = etilenodiamina). Sua estrutura pode

ser descrita como bipiramides trigonais de $Zr(OH)_4F_3$ que compartilham uma de suas extremidades. A estrutura deste composto, a primeira cadeia de zircônio-hidroxifluoreto 1D descrita na literatura, é apresentada na Figura 17. (BRENNAN; ZAVALIJ; OLIVER, 2006)

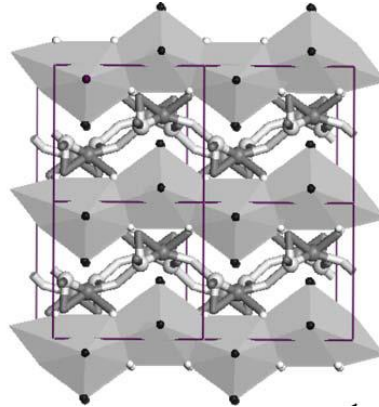


Figura 17. Estrutura do composto SLUG-1.

Fonte: Brenna, Zavalij e Oliver (2006).

Complexos heteronucleares também foram sintetizados pelo grupo. Um exemplo deles é o composto de estanho e cobalto SLUG-2, $SnCo_2(H_2O)_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$, obtido por reação hidrotérmica (Figura 18). Ele apresenta uma estrutura tridimensional de camadas de cobalto interligadas por camadas de fosfato de estanho e foi estudado principalmente quanto às suas propriedades magnéticas. Outro exemplo é a solução sólida de cobalto e ferro, $Zn_{1-x}Co_x$ -SLUG35, a primeira solução organometálica catiônica de Co(II) e Zn(II) e alcanodissulfonato a apresentar capacidade de troca aniônica. (SALAMI *et al.*, 2006) (FEI *et al.*, 2013)

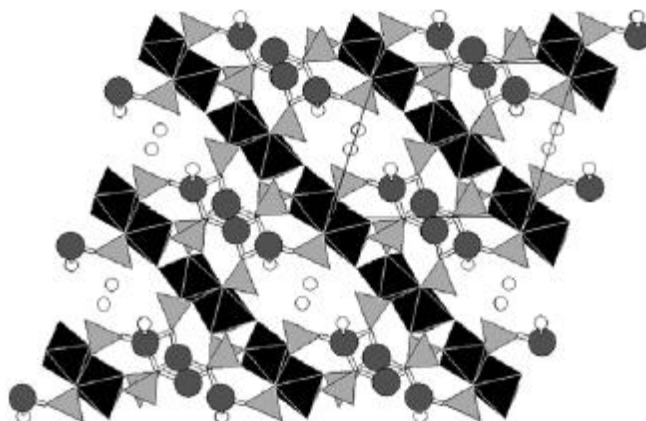


Figura 18. Estrutura do composto SLUG-2. Esquema de cores: triângulos pretos - Co, triângulos cinzas - P, esferas cinzas - Sn e esferas brancas - O.

Fonte: Salami *et al.*, (2006).

Complexos com os mais diversos metais já foram obtidos. Os compostos de gadolínio SLUG 7, $[\text{Gd}(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}][\text{NH}_4]$ e SLUG 8, $[\text{Gd}(\text{CO}_3)_2\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]$ foram sintetizados por Rogow *et al.*, (2009) através de reações hidrotérmicas e estudados quanto às suas propriedades de fotoluminescência e paramagnetismo. Também foram sintetizados hidrotérmicamente por Rogow *et al.*, (2010) os complexos de bismuto SLUG-9, $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{CH}_2)_2(\text{SO}_3)_2]_3$ e SLUG-16 $[\text{BiO}_8(\text{OH})_6][\text{CF}_3\text{SO}_3]_5$, os quais são empregados como catalisadores de reações orgânicas. Swanson *et al.*, (2008) também sintetizou um catalisador de reações orgânicas, o SLUG-5 $[\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2](\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Outro composto de antimônio foi sintetizado por Fei *et al.*, (2012) também por reações hidrotérmicas, o SLUG-34 $[\text{Sb}_6\text{O}_7^{4+}][(\text{SO}_4^{2-})]$, que consiste em uma cadeia unidimensional de $[\text{Sb}_6\text{O}_7^{4+}]$ rodeada por íons sulfato. Síntese hidrotérmica também foi utilizada por Sergo *et al.*, (2016) para a obtenção do SLUG-27, um composto de érbio $[\text{Er}_{12}(\text{OH})_{29}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3]_{3,5}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que apresenta capacidade de troca aniônica com diversos íons orgânicos. Em parceria com o *U.S. Army Research Laboratory*, foi obtido o MOF incomum de lantânio ARL-4 $\text{La}_2[\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO}_2)_2]_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sua estrutura consiste em dois centros lantânio nonacoordenados distintos, estando um deles ligado a duas moléculas de águas terminais e sete oxigênios de grupos carboxilato e o outro a duas moléculas de águas em ponte e sete oxigênios de grupos carboxilato. Foi obtido ainda o composto de estrôncio ARL-1 $[\text{Sr}_3((\text{OOC})_3\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, o que também é raro na área de MOFs. Sua estrutura

consiste em: um centro de estrôncio decacoordenado a duas moléculas de águas terminais, uma molécula de água em ponte e sete oxigênios; um centro de estrôncio nonacoordenado a uma molécula de água terminal e a oxigênios de grupo carboxilatos e; um estrôncio nonacoordenado a uma molécula de água em ponte do primeiro estrôncio e a oxigênios dos grupos carboxilato. As estruturas dos dois raros ARL são mostradas na Figura 19. (TRAN *et al.*, 2010) (TRAN *et al.*, 2009)

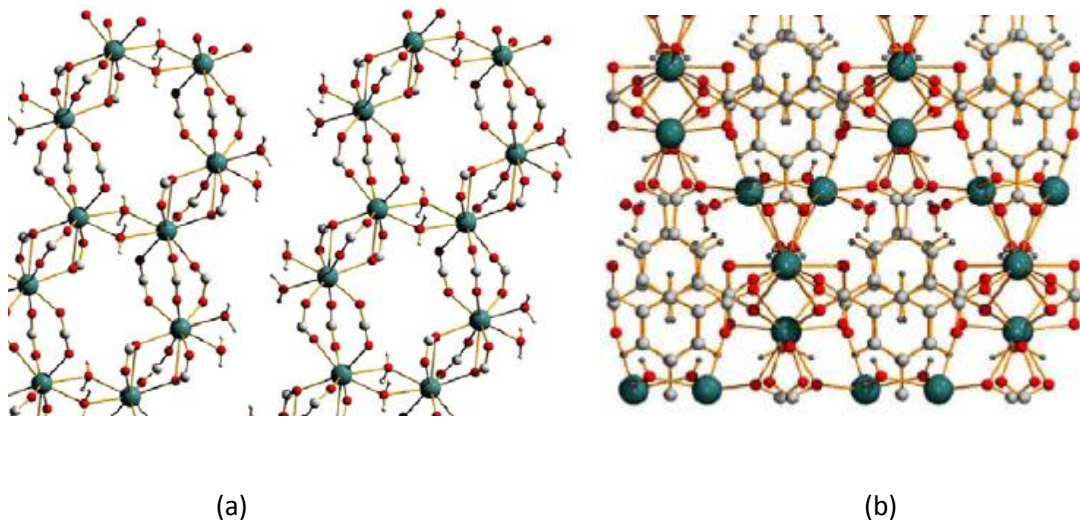


Figura 19. Estrutura do a) ARL-4 e b) ARL-1. Esquema de cores: esferas cinzas - La (a) ou Sr (b), esferas vermelhas - O, esferas cinzas - C, pequenas esferas cinzas - H.

Fonte: a) Tran *et al.*, (2010); b) Tran *et al.*, (2009).

Uma série de SLUGs de chumbo foi obtida hidrotermicamente. O primeiro deles, SLUG-10 $\text{Pb}_9\text{F}_{16} \cdot (\text{ClO}_4)_2$ possui uma estrutura simples (Figura 20) que contém uma tricamada de Pb_9F_{16} com íons perclorato nas regiões intralamelares. Os compostos SLUG-6, $\text{Pb}_2\text{F}_2[(\text{CH}_2)_2(\text{SO}_3)_2]$, SLUG-11, $\text{Pb}_2\text{F}_2[(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3)_2]$ e SLUG-12, $\text{Pb}_2\text{F}_2[(\text{CH}_2)_4(\text{SO}_3)_2]$ são similares, variando apenas o comprimento de suas cadeias carbônicas. Eles são formados por cadeias de Pb_2F_2 conectadas através de ânions dissulfonatos. Por fim, o SLUG-32, $[\text{Pb}_2\text{F}_2][\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$, e o SLUG-33, $[\text{Pb}_2\text{F}_2][\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2]$, foram sintetizados a partir do SLUG-6 através de reações de troca aniônica, onde ânions α - ω -alcanodissulfonatos foram substituídos por α - ω -alcanodicarboxilatos. (ROGOW *et al.*, 2009) (FEI; PHAM; SCOT, 2012)

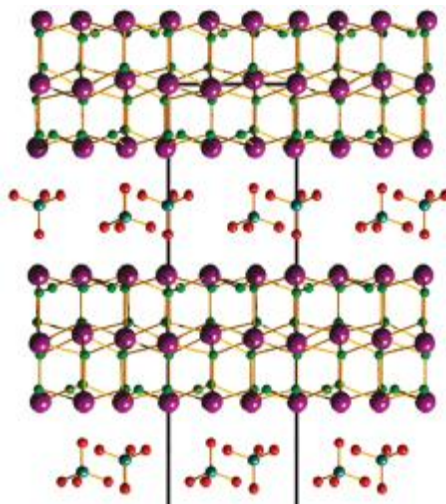


Figura 20. Estrutura do composto SLUG-10. Esquema de cores: esferas roxas - Pb, esferas cinzas - F, esferas azuis - Cl e esferas vermelhas - O.

Fonte: ROGOW *et al.*, (2009)

A troca aniônica é uma das principais aplicações dos compostos sintetizados pelo grupo. Dentro deste contexto, destacam-se o SLUG-26 $[\text{Cu}_4(\text{OH})_6][\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com capacidade de reter cinco vez mais íons permanganato do que os compostos reportados anteriormente; o composto SLUG-21 $\text{Ag}_2(4,4'\text{-bipy})_2(\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e o similar, porém de cobre, SLUG-22, $\text{Cu}_2(4,4'\text{-bipy})_2(\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que são utilizados para retenção de nitrato e perclorato e; os compostos Zn-SLUG-35, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2](\text{O}_3\text{S-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e Co-SLUG-35, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2](\text{O}_3\text{S-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (bipy = bipyridina), capazes de reter íons cromato. (FEI; ROGOW; OLIVER, 2010) (FEI; OLIVER, 2011) (FEI, *et al.*; 2013)

3.3 Ligante Pirazina

A pirazina (1,4-diazina) (pyz) é um composto cíclico pertencente à classe das diazinas, que também engloba a piradiazina (1,2-diazina) e a pirimidina (1,3-diazina). Sua estrutura é apresentada na Figura 21. A pyz e seus derivados são muito estudados por estarem presentes na natureza e também em diversos compostos sintéticos, sendo amplamente utilizados na química supramolecular. Dentre outras

aplicações destacam-se seu uso como aromatizante na indústria alimentícia, além de propriedades fitossanitárias e farmacêuticas. (ACHELLE; BAUDEQUIN; PLÉ, 2013).

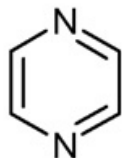


Figura 21. Estrutura da pirazina.

Seus dois átomos de nitrogênio doadores permitem principalmente a obtenção de diversos compostos binucleares das mais variadas geometrias. Nesse contexto, um dos metais mais populares é a prata, muito versátil quanto a possíveis números de coordenação e geometria. Ela se mostra muito interessante também por apresentar diversas interações não somente com os nitrogênios da pirazina, mas também com os solventes e ânions contidos nas estruturas. (STELL; FITCHETT, 2008). Um maior detalhamento sobre os complexos de prata e pirazina será apresentado na seção 3.3.1.

Além das propriedades interessantes da pyz por si só, a funcionalização das diazinas em geral pode abrir um grande leque de novas aplicações. As metodologias para a obtenção desses derivados já foram amplamente estudadas. Uma das reações de maior sucesso é a chamada orto-metalacão direta (DoM), a qual emprega alquilamidas, principalmente lítio di-*i*-propilamida e lítio 2,2,6,6-tetrametilpiperidida. (TURCK *et al.*, 2001)

3.3.1 Composto [Ag(pyz)]NO₃ e seus Derivados

Reportado na literatura pela primeira vez por Vranka e Amma (1966), o composto AgNO₃·N₂C₄H₄, [Ag(pyz)]NO₃ (Figura 2), consiste em centros metálicos de prata(I) conectados entre si através de ligantes pirazina, nos quais os nitrogênios formam ligações covalentes com os centros metálicos. Os íons nitrato se apresentam entre os planos Ag-pyz-Ag e se relacionam a eles somente por interações eletrostáticas.

Compostos similares, porém com diferentes ânions entre as camadas de metal-ligante, foram sintetizados posteriormente. Carlucci *et al.*, (1995) obteve os compostos $[\text{Ag}(\text{pyz})_2][\text{Ag}_2(\text{pyz})_5](\text{PF}_6)_3 \cdot 2\text{G}$ ($\text{G} = \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CH}_3\text{Cl}$ ou CCl_4) e $[\text{Ag}(\text{pyz})] \cdot (\text{SbF}_6)$, cujas estruturas são apresentadas nas Figuras 22a e 22b, respectivamente.

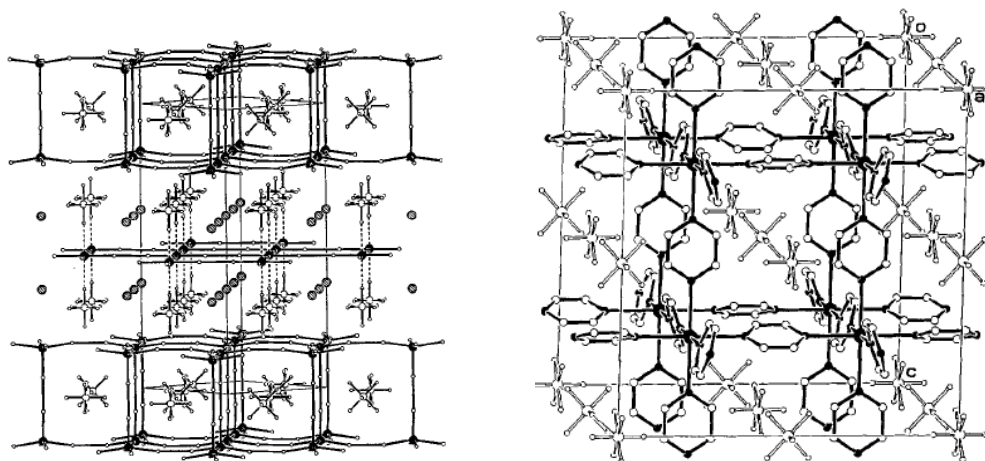


Figura 22. Estrutura do a) $[\text{Ag}(\text{pyz})_2][\text{Ag}_2(\text{pyz})_5](\text{PF}_6)_3 \cdot 2\text{G}$ ($\text{G} = \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CH}_3\text{Cl}$ ou CCl_4). Esquema de cores: esferas sólidas pretas - Ag, esferas brancas - P e esferas cinzas - G e b) $[\text{Ag}(\text{pyz})] \cdot (\text{SbF}_6)$. Esquema de cores: esferas pretas grandes - Ag, esferas médias pretas - N, esferas grandes brancas - Sb, esferas médias brancas - C e esferas pequenas brancas - F.

Fonte: Carlucci *et al.*, (1995).

Para os compostos contendo o PF_6 , existem duas diferentes camadas de Ag-pyz, sendo que a primeira consiste em cubos de íons prata com ligantes pyz nas extremidades e a segunda em quadrados de prata ligados pela pyz. Os poros da estrutura contêm os ânions PF_6 , além de moléculas dos diferentes solventes G. O segundo composto apresenta átomos de prata coordenados octaedricamente a seis ligantes pyz, formando um agregado supramolecular cúbico contendo íons SbF_4 em seus poros. Mais tarde, os mesmos pesquisadores sintetizaram ainda o composto $[\text{Ag}(\text{pyz})_2](\text{PF}_6)$, de estrutura mais simples do que o complexo com PF_6 reportado anteriormente. Conforme apresentado na Figura 23, ele consiste em camadas em zig-zag de Ag-pyz e contém os ânions PF_6 entre elas. (CARLUCII *et al.*, 1995)

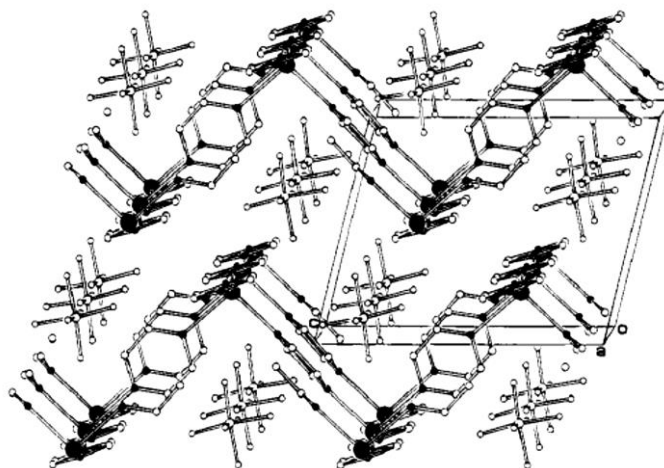


Figura 23. Estrutura do composto $[Ag(pyrazine)_2](PF_6)$. Esquema de cores: Camadas: esferas grandes pretas - Ag, esferas pequenas pretas - N. Ânions: esferas grandes brancas - P e esferas pequenas brancas - F.

Fonte: Carlucci *et al.*, (1995).

Tão diversos são os compostos contendo Ag-pyz descritos na literatura com diferentes íons quanto suas aplicações. Venkatamaram *et al.*, (1995) sintetizou os complexos $[Ag(pyrazine)_{1.5}CF_3SO_3]$ e $[Ag(pyrazine)](PF_6)_{0.5}(OH)_{0.5}$ e estudou a influência de diferentes contra-íons na estrutura do composto final. Li *et al.*, (2005) obteve compostos com ânions sulfonados $[Ag(L1)(pyrazine)] \cdot H_2O$, $Ag(L2)(pyrazine)$ e $Ag_4(L3)(pyrazine)_4(H_2O)_2$ ($L1 = 1$ -naftalenosulfonato; $L2 = p$ -toluenosulfonato e $L3 = 1,3,6,8$ -pirenotetrasulfonato) e estudou suas propriedades luminescentes. Brammer *et al.*, 2002 sintetizou, entre outros, o $Ag(CF_3CO_2)pyrazine$ e estudou como o uso de diferentes contra-íons pode garantir um maior controle da estrutura final desejada. Complexos com ânions volumosos, como carborano, também são reportados na literatura. Cunha-Silva *et al.*, (2006) sintetizaram os compostos $[Ag(pyrazine)](CB_{11}H_{12})$ e $[Ag(pyrazine)(CH_3CN)_2][Co(C_2B_9H_{11})_2]$. Complexos contendo polioxometalatos (POM) como contra-íons foram estudados por Ren *et al.*, (2006) ao sintetizar, entre outros, o $[Ag_3(pyrazine)(PW_{12}O_{40})] \cdot 0,5H_2O$. Esses tipos de POM, conhecidos com Keggin, são amplamente utilizados como blocos construtores de polímeros de coordenação e tem aplicações catalíticas e fotoquímicas. Blake *et al.*, (1998) sintetizou o composto $[Ag(pyrazine)NO_2]$ e estudou sua aplicação como bloco construtor de polímeros de coordenação com o ânion nitrito funcionando como bloqueador de sites de coordenação com configuração *cis*. O ânion $C(CN)_3^-$ (tcm) foi estudado nessa química

por Batten, Roskins e Robson (1998) que descreveram a síntese e estrutura do composto $[Ag(tcm)(pyz)]$.

Além desses complexos exclusivamente de prata, alguns exemplos heterometálicos também são descritos na literatura. Lin *et al.*, (2006) reportou a síntese de $AgReO_4(pyz)$ e $Ag_3Mo_2O_4F_7(pyz)$ e estudou suas aplicações fotoquímicas. Willermann *et al.*, (2006) sintetizou o MOF de prata e platina $[(tmeda)Pt(pyz)_2]_2Ag](ClO_4)_5 \cdot 2H_2O$ (tmeda = N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina). Bing, Dong e Wenxia (1991) sintetizou o primeiro complexo heterotrinuclear com pontes de pirazina, o $[(NH_3)_5Co(pyz)Ag(H_2O)_2(pyz)Co(NH_3)_5]^{7+}$. Utilizando um bloco construtor de rutênio, Carlucci *et al.*, (2002), obteve três diferentes composto: $[RuCl_2(pyz)_4Ag](SO_3CF_3)$, $[RuCl_2(pyz)_4Ag_2(SO_3CF_3)_2] \cdot C_2H_2Cl_4 \cdot 0,5n-CH_3(CH_2)_3OH$ e $[RuCl_2(pyz)_4Ag]NO_3$.

Também foram sintetizados complexos utilizando ligantes derivados da pirazina. Liu *et al.*, (2007), descreveu onze complexos de prata contendo diferentes combinações dos ligantes 2-metilpirazina (2-Pyr), 2,3-dimetilpirazina (2,3-Pyr), 2-etil-3-metilpirazina (2Et,3Me-Pyr), 2,6-dimetilpirazina (2,6-Pyr) e 2,5-dimetilpirazina (2,5-Pyr), cujas estruturas são mostradas na Figura 24. Este estudo se mostrou interessante por demonstrar que há uma grande influência na formação de estrutura macromolecular dos MOFs quando há grupos substituintes inseridos na pirazina, tendo sido obtidas as mais diversas geometrias. Além disso, demonstrou-se que tais modificações no ligante também influenciaram a maneira pela qual se deu a interação dos ânions na estrutura, nesse caso sulfonados, nos complexos sintetizados.

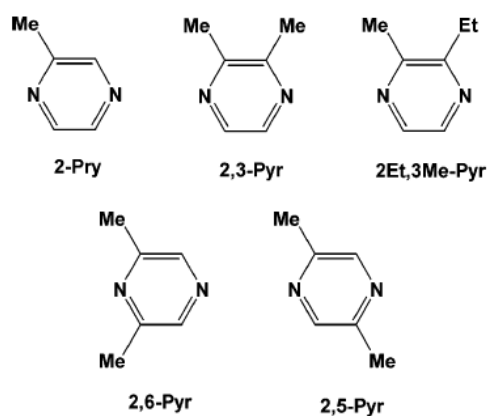


Figura 24. Representação esquemática da estrutura dos ligantes modificados de pirazina: 2-metilpirazina (2-Pyr), 2,3-dimetilpirazina (2,3-Pyr), 2-etil-3-metilpirazina (2Et,3Me-Pyr), 2,6-dimetilpirazina (2,6-Pyr) e 2,5-dimetilpirazina (2,5-Pyr).

Fonte: Liu *et al.*, (2007).

3.4 Ligante TIPA

Sintetizado pela primeira vez por Yao *et al.*, (2011), o ligante *tri(4-imidazolyphenyl)amine* (TIPA), apresentado na Figura 25, vem sendo utilizado extensivamente da química de MOFs. Sua estrutura tripédica contendo um átomo central de nitrogênio se mostra inovadora e útil uma vez que permite à molécula uma maior distorção do que a apresentada por ligantes similares contendo grupos centrais benzeno ou triazina. Tal fato faz com que a geometria exigida por certos metais nos complexos seja mais fácil de ser alcançada.

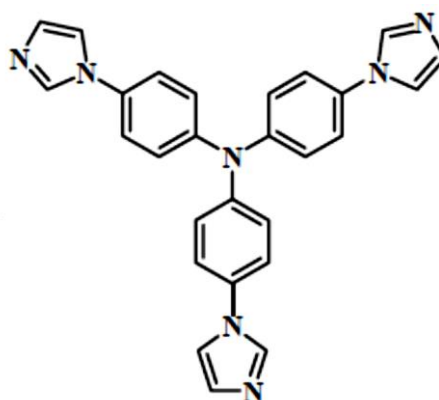


Figura 25. Representação esquemática da estrutura do ligante TIPA.

Fonte: Fu, Xu e Zhang (2015).

Uma das rotas sintéticas mais recentes para obtenção do TIPA, descrita por Liu *et al.*, (2014), consiste na reação solvotérmica entre tri(4-iodofenil)amina e imidazol. São utilizados como catalisadores CuO_2 e K_2CO_3 . Um esquema desta síntese é apresentado na Figura 26. Fu *et al.*, (2015) reporta ainda uma rota semelhante porém utilizando tri(4-bromofenil)amina ao invés do composto de iodo e CuSO_2 no lugar de CuO_2 .

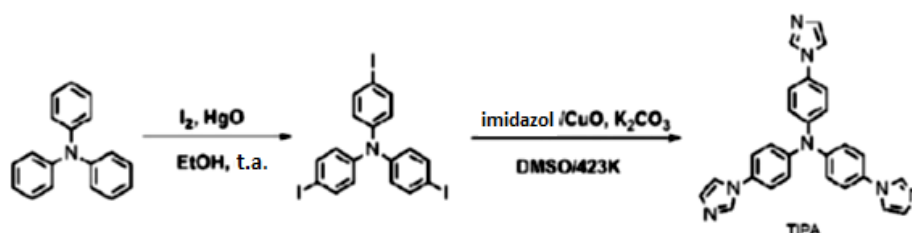


Figura 26. Rota sintética para a obtenção do ligante TIPA.

Fonte: Adaptado de Liu *et al.*, (2014).

Muitos MOFs foram sintetizados com o TIPA recentemente. Os primeiros, obtido por Yao *et al.*, (2011), consistem em uma série de compostos de cádmio e cobalto: $[\text{Cd}(\text{TIPA})\cdot(\text{NO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$, $[\text{Co}(\text{TIPA})_{1/3}\cdot\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (Figura 27); $[\text{Co}(\text{TIPA})\cdot(5\text{-OH-bdc})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (5-OH-H₂bdc = ácido 5-hidroxisoftálico) e; $[\text{Cd}_2(\text{TIPA})_2(5\text{-OH-bdc})_2\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}]_n$. Todos apresentam estruturas bem diferentes, o que indica que o íon metálico e o uso de coligantes tem grande interferência no composto final.

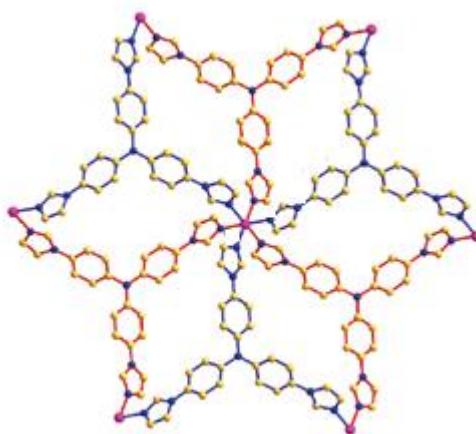


Figura 27. Representação esquemática da estrutura do composto $[\text{Co}(\text{TIPA})_{1/3}\cdot\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$. Esquema de cores: Esferas rosas- Co; esferas azuis – N e; esferas amarelas –C.

Fonte: Adaptado de Yao *et al.*, 2011.

Nos anos subsequentes, diferentes metais foram combinados com este ligante. Wu *et al.*, (2011) obteve uma série de compostos de zinco, cobalto, níquel e manganês combinados com coligantes benzenocarboxílicos. O composto heterometálico $\{[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{Br}(\text{TIPA})]\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})\}_n$ foi obtido e estudado quanto à sua estrutura por Yao *et al.*, (2011). Dois MOFs de zinco contendo ácido glutárico ou malônico foram obtidos por Yao *et al.*, (2011) e elucidados quanto às suas estruturas e propriedades fotoquímicas. Fu, Xu e Zhang (2015) reportou a descoberta de dois complexos de zinco que apresentam estruturas nanotubulares e demonstrou sua aplicação para o aprisionamento reversível de íons dicromato. Liu *et al.*, (2014) sintetizou o MOF fotoluminescente $[(\text{Cu}_4\text{I}_4)_3(\text{TIPA})_4]\cdot 7\text{DMA}$ (DMA = N,N'-dimetilacetoamida). Compostos quirais de cobalto, níquel e zinco foram obtidos por Yao *et al.*, (2013) e estudados quanto à sua estrutura, propriedades fotoluminescentes e estabilidade térmica. Fu, Kang e Zhang (2014) reportaram a síntese de MOFs de zinco, cádmio e cobalto, os quais apresentam aplicações em fotocatalise e separação gasosa.

3.5 Cristalografia de Raios X

A análise estrutural por raios X é uma técnica que utiliza a energia na região de raios X para determinar a posição exata, assim como ao ângulos e comprimentos de ligação, dos átomos em um retículo cristalino. Além disso, esta técnica pode oferecer informação quanto à densidade, estequiometria, simetria e o empacotamento tridimensional da molécula. (MASSA, 2004)

Quando raios X incidem em um composto, os elétrons das camadas mais internas (normalmente a camada K) são expelidos, criando uma vacância. Os elétrons das camadas um pouco mais externas (normalmente a camada L) então migram para essa vacância que se encontra em um menor estado energético. Há, portanto, a emissão de energia durante esse deslocamento, a qual possui o comprimento de onda bem definido pela diferença energética entre as duas camadas. A Figura 28 mostra o espectro de emissão desses fótons em um exemplo com uma fonte de molibdênio. As emissões $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ corresponde à transição do elétron da camada L para a K. Existe um dubleto devido às possibilidades de números quânticos para essa camada combinadas com a regra de restrição para essa transição ($\Delta l = \pm 1$). A emissão $K\beta$, em menor comprimento de onda, se refere à migração do elétron da camada M para L. As transições em camadas mais externas são fracas e irrelevantes para a técnica. (MASSA, 2004)

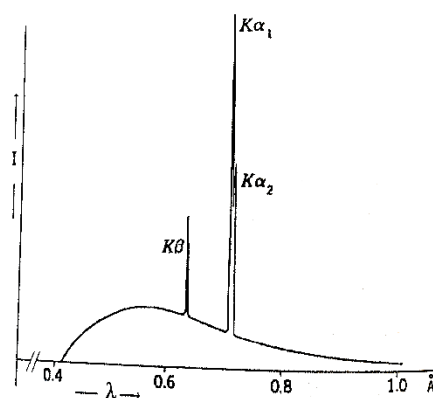


Figura 28. Espectro de emissão de raios X para uma fonte de Molibdênio.

Fonte: Massa, 2014.

Para demonstrar como ocorre a interação da luz com a matéria, um esquema mostrando uma situação unidimensional é apresentado na Figura 29. Quando a luz

incide nos pontos do retículo, há uma colisão inelástica, uma reflexão. Ou seja, assume-se que toda a luz incidente foi refletida esfericamente em um comprimento de onda inalterado. (MASSA, 2004)

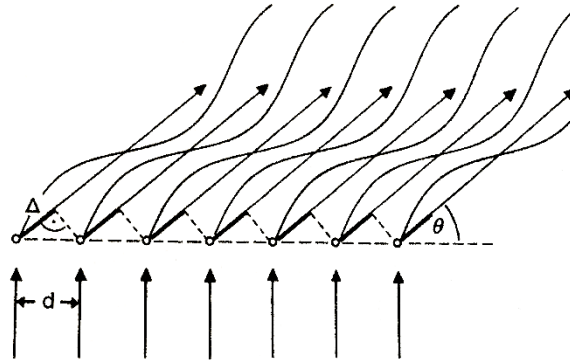


Figura 29. Esquemática dos diferentes caminhos de reflexão para um látice unidimensional.

Fonte: Massa, 2014.

Dependendo do ângulo de espalhamento θ e da distância d , diferentes caminhos de reflexão são observados para pontos vizinhos. Se escolhe o ângulo θ tal que esses diferentes caminhos sejam sempre um múltiplo inteiro do comprimento de onda ($n\lambda$, n = ordem de difração), permitindo haver uma interferência construtiva entre as radiações e originando assim uma emissão mensurável. A equação matemática que define quais ângulos θ são permitidos para que haja somente interferências construtivas é conhecida com a Lei de Bragg (Equação 1). (MASSA, 2004)

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

A esquematização da Equação 1 é apresentada na Figura 30.

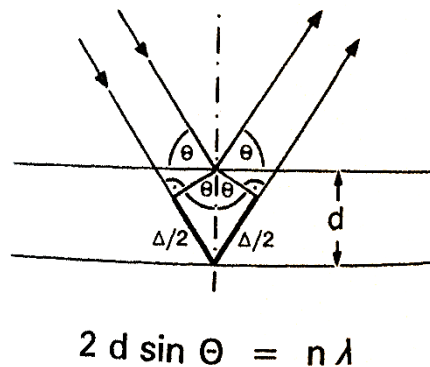


Figura 30. Esquematização da Lei de Bragg.

Fonte: Massa, 2014.

Um sólido cristalino é aquele em que há um padrão de repetição dos átomos no espaço de maneira uniforme em todas as três dimensões. A menor porção capaz de representar esse padrão é conhecida como célula unitária. Ela é o bloco construtor do cristal e deve se relacionar uma com as outras por translação. Podemos dizer que a estrutura dos compostos foi resolvida quando todos os átomos da célula unitária são identificados e posicionados. Ela é definida por três constantes a , b e c que determinam o comprimento de suas dimensões e pelos ângulos α , β e γ . A posição dos átomos pode ser descrita com base nesses parâmetros. Por exemplo, um átomo que se encontre exatamente no meio da célula unitária terá coordenadas $(a, b, c = \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. (MASSA, 2004)

Esses seis parâmetros também permitem enquadrar o cristal em sete diferentes grupos, conhecidos como sistemas cristalinos. Eles representam formas geométricas que apresentam diferentes operações de simetria. Suas dimensões e ângulos são apresentados na Tabela 1. (MASSA, 2004)

Tabela 1. Os sete sistemas cristalinos. Fonte: Massa (2004).

Sistema Cristalino	Dimensões da célula	Ângulos da Célula
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal, hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cúbica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Quando se trata da escolha da célula unitária, é fácil imaginar que pode haver mais de uma opção que represente o cristal como um todo. Assim, de maneira geral, procura-se escolher a opção que apresenta uma maior simetria. Quando a célula unitária é a menor porção possível, ela recebe o nome de célula primitiva. Em alguns casos, a melhor condição de simetria é alcançada quando uma célula unitária maior é escolhida. Existem então pontos de reflexão adicionais, os quais podem estar no centro da célula ou no centro das faces da célula. No total, existem 14 possibilidades diferentes, as quais são conhecidas como Redes de Bravais. Para células primitivas, utiliza-se a letra *P*. Quando há pontos no centro das faces, tem-se a célula de face centrada e utiliza-se as letras *A*, *B* ou *C* para representar qual face contém o ponto ou *F* se todas as faces contiverem um ponto. Quando o ponto está no meio em todas as três dimensões, tem-se uma célula de corpo centrado e a letra utilizada para representá-la é *I*. (MASSA, 2004)

Existe ainda outra classificação importante na cristalografia, a simetria Laue. Ela representa a simetria da forma geométrica dos sete sistemas cristalinos e permite identificar por quais operações de simetria os conjuntos de reflexão estão relacionados. Para poder entender tal classificação, é necessário primeiramente entender quais são estas operações. (MASSA, 2004)

A primeira delas, denominada centro de inversão ($\bar{1}$), é uma operação que quando aplicada inverte todas as coordenadas do ponto $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$. Quando essa, ou qualquer outra operação de simetria é aplicada, temos uma molécula diferente, porém indistinguível da anterior. Outras operações são os eixos rotacionais (*C*), onde há uma rotação em certo ângulo que faz a molécula girar. A ordem da rotação é definida por $360/x$, onde x é o ângulo de rotação. Logo, se houver, por exemplo, uma rotação de 180° , temos uma operação C_2 . Em sistemas cristalinos, somente ocorrem as operações de ordem 2, 3, 4 ou 6. Outra operação é a de reflexão (*m*), que gera uma imagem especular da molécula original. A combinação da reflexão com a translação gera uma operação chamada “Plano Glide”. Se a translação se der no eixo *a*, temos a operação $a/2$, se for no eixo *b*, $b/2$ e se for no eixo *c*, $c/2$. Por fim, tem-se o “Eixo Screw”, o qual representa um acoplamento de rotação e translação. Para simbolizá-lo são necessários dois números. O primeiro, representa a ordem de rotação (*n*) e o segundo, subscrito, representa a translação (m/n). Por exemplo, 3_2 significa uma rotação de 120° e uma translação de $1,5$. ((MASSA, 2004) (WALTON, 2004)

Os grupos Laue para os diferentes sistemas cristalinos são dados na Tabela 2.

Tabela 2. Grupos Laue. Fonte: Massa (2004).

Sistema Cristalino	Simetria Laue
Triclínico	$\bar{1}$
Monoclínico	2/m
Ortorrômbico	mmm
Tetragonal	4/m, 4/mmm
Trigonal, hexagonal	-3, -3m1, -31m
Hexagonal	6/m, 6/mmm
Cúbica	m-3, m-3m

Existem duas principais técnicas de espectroscopia de raios X: difração de raios X de monocristal (SCXRD) e difração de raios X de pó (PXRD). Ambas estão associadas principalmente a dois fatores: a localização dos picos de difração depende da periodicidade da estrutura, ou seja, dos parâmetros da célula unitária e; a intensidade da difração depende de como a matéria que reflete a luz (átomos, porções da molécula) está distribuída na célula unitária. De maneira geral, são três os estágios realizados durante uma análise: determinação da célula unitária e determinação do grupo espacial; solução da estrutura e; refinamento da estrutura. (HARRIS; TREMAYNE; KARIUKI, 2001)

3.5.1 Difração de Raios X de Monocristal

Para que seja possível realizar uma difração de raios X de monocristal é necessária a obtenção de um cristal de tamanho e qualidade adequados. Tal obtenção é uma das mais complicadas limitações desta técnica. Ela depende principalmente de um equilíbrio entre os fatores de nucleação e crescimento. Caso a nucleação ocorra em uma taxa muito superior ao crescimento, tem-se como resultado aglomerados de pequenos cristais. Se o oposto ocorre, tem-se um complexo cristalino com muitas falhas. Dentre as estratégias para a obtenção de um cristal de qualidade pode-se citar:

sínteses hidrotérmicas, utilização de sobrecamadas de solventes, evaporação, resfriamento, difusão de vapor e difusão líquido-líquido. (MASSA, 2004)

Com o cristal ideal selecionado e cortado, ele é colocado em um porta amostra denominado goniômetro. São realizadas diversas rotações e translações para posicionar adequadamente o cristal e a aquisição das reflexões pode então ser iniciada. Em um experimento padrão, normalmente há a obtenção de 1.000 a 50.000 reflexões. Para que isso seja possível, o cristal é constantemente reajustado durante a análise a fim de que o feixe de incidência de luz atinja os diferentes planos de difração. (MASSA, 2004)

Uma vez iniciado o experimento, existe um procedimento inicial denominado *indexing* o qual leva cerca de dez a vinte minutos. Ele consiste em, a partir dos primeiros dados coletados, fornecer informações básicas sobre o cristal, como seu possível grupo espacial, parâmetros de célula unitária, entre outros. Isso é necessário para que os parâmetros de medida selecionados na etapa seguinte estejam de acordo. Tais parâmetros são: tempo de exposição, variação do ângulo de rotação; distância entre o cristal e o detector e; incremento do ângulo. Com os ajustes corretamente selecionados, é feita enfim a obtenção dos dados de reflexão, os quais são em seguida integrados. Por fim, há a etapa de redução dos dados, onde diversas correções são aplicadas devido à fenômenos de polarização e absorção. (MASSA, 2004)

Com toda a informação sobre a reflexão do cristal, inicia-se a etapa fundamental da cristalografia: a resolução estrutural, ou seja, a determinação da posição dos átomos do composto. Para tal, existem quatro principais métodos: *Patterson methods*; *direct methods*; *intrinsic phasing methods* e; *charge flipping*. (MASSA, 2004)

Por fim, tem-se a etapa de refinamento, onde alguns erros finais são corrigidos. Eles ocorrem tanto por problemas durante a obtenção dos dados quanto por imprecisões surgidas devido a aproximação de modelos teóricos durante a etapa de resolução da estrutura. Após essa etapa, pode-se finalmente dizer que a estrutura cristalina foi obtida. (MASSA, 2004)

3.5.2 Difração de Raios X de Pó

A difração de raios X de pó (PXRD) é uma técnica de caracterização extremamente útil pois muitas vezes conseguir um cristal de qualidade e tamanho suficientes para a análise de monocristal é complicada. Para o PXRD, não existe uma regra geral para dizer se um material é susceptível ou não à técnica. É apenas desejado que o pó seja monofásico e de boa cristalinidade. As mais diversas classes de compostos já foram resolvidas por difração de pó, porém a grande maioria são materiais inorgânicos e *frameworks*. Dentre as áreas de aplicação desta técnica destacam-se: estudo de interações intermoleculares e engenharia de cristais; reações de estado sólido; complexos organometálicos, materiais farmacêuticos; polímeros; zeólitas e corantes. (HARRIS; TREMAYNE; KARIUKI, 2001)

Um difratograma de PRXD conta com quatro principais informações: a posição dos picos, dependentes da célula unitária; intensidade dos picos, relacionada à posição dos átomos na célula unitária e a parâmetros de deslocamento atômicos; forma e espessura dos picos e; distribuição de intensidade de fundo. Muitas dessas informações dependem não somente da amostra, mas também do equipamento utilizado. Um exemplo de espectro para o composto SLUG-9 é apresentado na Figura 31. (HARRIS; TREMAYNE; KARIUKI, 2001)

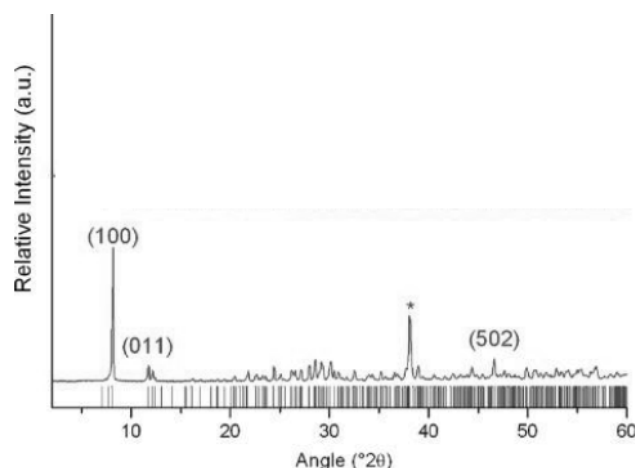


Figura 31. Difratograma de raios X de pó registrado para o composto SLUG-9.

Fonte: Oliver (2010).

Resolver estruturas por PXRD é consideravelmente mais difícil, pois por mais que toda informação seja a mesma, ela é dada de maneira unidimensional enquanto que na análise de monocristal ela é dada em três dimensões. Por causa disso, há sobreposição de picos e, conseqüentemente, as intensidades individuais são difíceis de serem determinadas. Mesmo assim, essa técnica se mostra muito útil devido à grande quantidade de estruturas já descritas em bases de dados, fato que permite comprovar e acompanhar a síntese de produtos em laboratório. Ela pode ser realizada de maneira bem direta para determinar mudanças no estado sólido conforme variam-se parâmetros de temperatura, pressão e atmosfera, por exemplo. Sua aplicação industrial também é importante, pois ao contrário da análise de monocristal, o PXRD pode ser feito em condições idênticas àquelas em que um material será utilizado. (HARRIS; TREMAYNE; KARIUKI, 2001)

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar MOFs catiônicos, inéditos ou não, e estudar suas aplicações em troca aniônica para a remediação de águas poluídas.

4.2 Objetivos Específicos

- Otimizar a reação já descrita de preparação do MOF [Ag(py_z)]NO₃;
- Empregar o MOF [Ag(py_z)]NO₃ em reações de troca aniônica com diversos tipos de ânions;
- Estudar a seletividade de troca aniônica entre dois ou mais ânions empregando o MOF [Ag(py_z)]NO₃;
- Estudar a viabilidade de recuperação do MOF [Ag(py_z)]NO₃ após as reações de troca aniônica;
- Preparar MOFs do tipo [M(py_z)]Y (M = Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ ou Co²⁺ e Y diferente de nitrato) em reações envolvendo o ligante pirazina e sais de metais de transição;
- Preparar MOFs do tipo [Ag(py_z)]X (X = cloreto, brometo, permanganato ou succinato) *in situ*;
- Preparar o ligante TIPA;
- Preparar MOFs empregando o ligante TIPA;
- Caracterizar todos os produtos de síntese, de troca aniônica e das reações de recuperação através de difratometria de raios X de pó e de monocristal.

5. METODOLOGIA

5.1 Reagentes

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

Tabela 3. Lista de reagentes e suas respectivas marcas.

Reagente	Marca
AgNO ₃	Alfa-Aesar
Pyrazine	Acros-Organics
Cu(CH ₃ COO)NO ₃	Alfa-Aesar
Cu(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O	Alfa-Aesar
Cu(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	Alfa-Aesar
Ag(CH ₃ COO)	Alfa-Aesar
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Alfa-Aesar
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Alfa-Aesar
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Alfa-Aesar
K ₂ CrO ₄	Fischer Science
KMnO ₄	Fischer Science
NaBF ₄	Fischer Science
KCl	Fischer Science
KBr	Fischer Science
KI	Fischer Science
NaClO ₄ .H ₂ O	Sigma-Aldrich
KReO ₄	Sigma-Aldrich
Malonato dissódico	Sigma-Aldrich
Succinato dissódico	Sigma-Aldrich
Glutarato dissódico	Sigma-Aldrich
Sebaçato dissódico	Sigma-Aldrich
Ácido adípico	TCI America
Ácido ascórbico	TCI America
Ácido salicílico	TCI America
Ácido tereftálico	TCI America
Ácido 2,6 – naftalenodicarboxílico	TCI America
Lauril sulfato de sódio	Sigma-Aldrich
HCl	Fischer Science
Etanol	Fischer Science

5.2 Materiais

Os equipamentos utilizados foram agitadores magnéticos com aquecimento, barras de agitação magnética, autoclaves de aço revestidas com Teflon, balança analítica e fornos.

Os difratogramas de raios X de pó (PXRD) foram obtidos em um difratômetro Rigaku Americas Miniflex Plus. As amostras foram varridas de 2° a 40° (em 2θ) a uma taxa de 2° por minuto (em 2θ) com um incremento de $0,02^\circ$ sob radiação Cu- K_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

As análises por difratometria de raios X de monocristal (SCXRD) foram realizadas em um difratômetro de raios X Bruker SMART APEX II CCD com detector de área sob radiação Mo- K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

O equipamento utilizado para as análises por MEV foi um microscópio FEI Quanta 3D Dualbeam.

Os espectros de ^1H RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker DPX-400 ^1H (300 MHz) usando CDCl_3 .

As vidrarias e outros materiais gerais incluem balões volumétricos, bastões de vidro, pipetas graduadas, pipetas volumétricas, pistilos, funis de Büchner, funis de separação, vidros de relógio, espátulas de metal e de plásticos, papéis indicadores de pH, papéis filtros Whatman nº 1 e pinças.

5.3 Estudos Envolvendo o MOF $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$

5.3.1 Síntese de $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (R1)

Uma solução aquosa (10 mL) de AgNO_3 (0,1677 g, 0,9872 mmol) foi adicionada à uma solução também aquosa (10 mL) de pirazina (0,0795 g, 0,9926 mmol). A mistura resultante foi mantida sobre agitação magnética a 70°C por 1 hora. Em seguida, ela foi colocada em um banho de gelo por 10 minutos e então filtrada. O produto obtido, um sólido branco, foi lavado com água fria.

5.3.2 Ensaios de Troca Aniônica Envolvendo o MOF [Ag(py_z)]NO₃ (T1 – T18)

Os ensaios de troca aniônica foram realizados pela adição de uma solução aquosa do composto contendo o ânion de interesse a uma solução, também aquosa, de [Ag(py_z)]NO₃, sendo a mistura resultante mantida sob agitação magnética por 24 horas e os produtos isolados por filtração a vácuo. Como exemplo, descreve-se detalhadamente o ensaio com K₂CrO₄:

Uma solução aquosa (10 mL) de K₂CrO₄ (0,0388 g, 0,1998 mmol) foi adicionada à uma solução também aquosa (10 mL) de [Ag(py_z)]NO₃ (0,1001 g, 0,4008 mmol) e o sistema foi mantido sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente levando à obtenção de um sólido marrom arroxeadado, o qual foi isolado por filtração à vácuo. Produto: T1.

Todos os ensaios de troca são descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Ensaio de troca aniônica envolvendo o MOF [Ag(py_z)]NO₃.

Composto contendo o ânion de interesse / Quantidade (mmol)	Quantidade de [Ag(py _z)NO ₃] (mmol)	Código	Produto
K ₂ CrO ₄ / 0,1998	0,4008	T1	Sólido marrom arroxeado
KMnO ₄ / 0,0987	0,0985	T2	Sólido roxo
NaBF ₄ / 0,6000	0,6000	T3	Sólido branco
KCl / 0,2140	0,2146	T4	Sólido violeta
KBr / 0,6000	0,6253	T5	Sólido esverdeado
KI / 0,2928	0,2926	T6	Sólido amarelado
NaClO ₄ ·H ₂ O / 0,2072	0,1968	T7	NS
KReO ₄ / 0,0992	0,1748	T8	Sólido rosado
Malonato dissódico / 0,1000	0,2000	T9	Sólido branco
Succinato dissódico / 0,1000	0,2000	T10	Sólido branco
Glutarato dissódico / 0,1000	0,2000	T11	Sólido branco
Sebaçato dissódico / 0,1000	0,2000	T12	Sólido branco
Ácido adípico / 0,2196	0,2217	T13	Sólido branco
Ácido ascórbico / 0,2215	0,2172	T14	NS
Ácido salicílico / 0,0308	0,2192	T15	Sólido cinza
Ácido tereftálico / 0,2215	0,2172	T16	Sólido branco
Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico / 0,2164	0,2204	T17	Sólido branco
Lauril sulfato de sódio / 0,0997	0,0982	T18	Sólido branco

5.3.3 Ensaio de Seletividade Envolvendo o MOF [Ag(py_z)]NO₃ (S1 – S5)

Os ensaios de seletividade foram realizados pela adição de [Ag(py_z)]NO₃ a uma solução aquosa contendo os ânions de interesse. Os sistemas foram mantidos sobre agitação magnética por 24 horas e os produtos isolados por filtração a vácuo. Como exemplo, descreve-se detalhadamente o ensaio empregando-se NaBF₄, KMnO₄ e KReO₄:

Preparou-se uma solução aquosa (10 mL) contendo NaBF₄ (0,0156 g, 0,1421 mmol), KMnO₄ (0,0225 g, 0,1424 mmol) e KReO₄ (0,0418 g, 0,1445 mmol), a qual

foi mantida sobre agitação magnética por 10 min e, em seguida, recebeu a adição de uma solução aquosa (10 mL) de $[Ag(pyz)]NO_3$ (0,1087 g, 0,4374 mmol) O sistema foi mantido sobre agitação magnética por 24 horas e um sólido roxo escuro foi obtido e então isolado através de filtração a vácuo. Produto: **S1**.

Todos os ensaios de seletividade são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Estudos de seletividade realizados com o MOF $[Ag(pyz)]NO_3$.

Compostos contendo os ânions de interesse / Quantidades (mmol)	Quantidade de $[Ag(pyz)NO_3]$ (mmol)	Código	Produto
Malonato dissódico / 0,1425 Glutarato dissódico / 0,1471 Sebaçato dissódico / 0,1466	0,4395	S2	Sólido branco
KCl / 0,1730 KBr / 0,1403 KI / 0,1512	0,4427	S3	Sólido verde
Sebaçato dissódico / 0,2201 Lauril sulfato de sódio / 0,2170	0,4387	S4	Sólido branco
Sebaçato dissódico / 0,2197 $KMnO_4$ / 0,2246	0,443	S5	Sólido roxo escuro

5.3.4 Reações de Recuperação

5.3.4.1 Recuperação do Produto da Troca Aniônica com Permanganato (**RP1**)

O produto da troca com permanganato (**T2**) foi dissolvido em 10 mL de água. $NaNO_3$ foi então adicionado à solução com um excesso de 200 vezes em nitrato. O sistema foi mantido sobre agitação magnética à temperatura ambiente por 24 horas. Nenhum sólido foi obtido.

5.3.4.2 Recuperação do Produto da Troca Aniônica com salicilato (**RP2**)

O produto da troca com salicilato (**T15**) foi dissolvido em 10 mL de água. NaNO_3 foi então adicionado à solução com um excesso de 200 vezes em nitrato. O sistema foi mantido sobre agitação magnética à temperatura ambiente por 24 horas. Nenhum sólido foi obtido.

5.4 Preparação de MOFs do tipo $[\text{M}(\text{pyz})]\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ou Co^{2+} e Y diferente de nitrato) em Reações Envolvendo o Ligante Pirazina e Sais de Metais de Transição (**R2a – R8**)

Diversas metodologias hidrotérmicas envolvendo o ligante pirazina e diferentes precursores contendo íons de metais de transição foram desenvolvidas. Quase todas envolvem a adição de uma solução aquosa contendo o íon metálico à uma solução, também aquosa, do ligante, sendo a mistura resultante transferida para uma autoclave de aço inox revestida com Teflon e os produtos isolados por filtração a vácuo. Para exemplificar detalhadamente o processo, descreve-se a seguir a metodologia adotada para a reação envolvendo o precursor de cobre:

*Uma solução aquosa (10 mL) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})\text{NO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,1812 g, 0,9976 mmol) foi adicionada à uma solução também aquosa (10 ml) de pirazina (0,0790 g, 0,9864 mmol). Em seguida, ajustou-se o pH para 4 através da adição de 6 gotas de HCl concentrado. A mistura resultante foi transferida para uma autoclave de aço revestida com Teflon e o sistema foi mantido à 125 °C por 72 horas, levando à obtenção de um sólido verde que foi isolado por filtração à vácuo. Produto: **R2a**.*

Todas as reações realizadas são descritas na Tabela 6. Diverge do exemplo apresentado a reação **R5**, onde empregou-se etanol como solvente.

Tabela 6. Reações de preparação de novos MOFs envolvendo o ligante pirazina e diferentes sais de metais de transição.

Sal de metal de transição / Quantidade (mmol)	Quantidade de pirazina (mmol)	Condições	Código	Produto
[Cu(CH ₃ COO)NO ₃].H ₂ O / 0,9976	0,9864	125 °C / 72 h	R2a	Sólido verde
[Cu(CH ₃ COO)NO ₃].H ₂ O / 0,9960	0,9889	175 °C / 72 h	R2b	Cristais vermelhos
[Cu(CH ₃ COO)NO ₃].H ₂ O / 0,9965	1,003	175 °C / 72 h (pH 4) *	R2c	Cristais vermelhos
[Cu(ClO ₄) ₂].6H ₂ O / 1,000	1,004	125 °C / 72 h (pH 3) *	R3a	Sólido azul
[Cu(ClO ₄) ₂].6H ₂ O / 0,9911	1,006	175 °C / 72 h (pH 3) *	R3b	Cristais vermelhos
[CuNO ₃].2,5H ₂ O / 0,9979	0,9963	200 °C / 48 h (pH 3) *	R4	Sólidos laranja e verde
[Ag(CH ₃ COO)] / 1,000	1,0000	100 °C / 72 h; 125° C / 48 h; 150 °C / 48 h (água); 170 °C / 72 h; 200 °C / 72 h (etanol)	R5	NS**
[Zn(NO ₃) ₂].6H ₂ O / 1,0002	1,0015	175 °C / 72 h	R6	NS**
[Ni(NO ₃) ₂].6H ₂ O / 1,0003	1,0003	125 °C / 72 h	R7a	NS**
[Ni(NO ₃) ₂].6H ₂ O / 1,0003	1,0006	175 °C / 72 h	R7b	Sólido vermelho escuro
[Co(NO ₃) ₂].6H ₂ O / 0,9992	1,0000	125 °C / 72 h	R8	NS**

* pH ajustado com HCl concentrado.

** Nenhum Sólido.

5.5 Tentativas de Preparação de MOFs do tipo [Ag(py_z)]X (X = cloreto, brometo, permanganato ou succinato) *in situ*

5.5.1 Tentativa de Preparação de [Ag(py_z)]Br à Temperatura Ambiente (**R9a**)

Uma solução aquosa (10 mL) de AgNO₃ (0,1708 g, 1,0005 mmol) foi adicionada à uma solução também aquosa (10 mL) de pirazina (0,0802 g, 1,0001 mmol). Em

seguida, uma solução aquosa (10 mL) de KBr (0,1200 g, 1,0008 mmol) foi adicionada ao meio reacional. O sistema foi mantido sobre agitação à temperatura ambiente por 24 horas e, então, um pó amarelo esverdeado foi filtrado.

5.5.2 Tentativas de Preparação de $[Ag(pyz)]X$ (X = cloreto, brometo, permanganato ou succinato) em Condições Hidrotérmicas (**R9b** – **R12**)

Diversas reações hidrotérmicas foram realizadas através da dissolução simultânea dos reagentes $AgNO_3$, pirazina e AX, onde AX = KBr, KCl, $KMnO_4$ ou succinato dissódico, em água seguida pela transferência da mistura resultante para uma autoclave de aço revestida por Teflon. Os sistemas foram mantidos à 150 °C por 24 horas e os produtos isolados por filtração a vácuo. Para exemplificar as metodologias empregadas, utiliza-se a reação entre $AgNO_3$, pirazina e KBr:

*Uma reação entre pirazina (0,1 mmol), $AgNO_3$ (0,1 mmol) e KBr (0,1 mmol) foi realizada através da dissolução destes três reagentes em 10 mL de água. A mistura resultante foi transferida para uma autoclave de aço revestida com Teflon e o sistema foi aquecido à 150 °C por 24 horas. Um sólido amarelo esverdeado foi obtido e isolado através de uma filtração a vácuo. Produto: **R9b**.*

Todas as sínteses desta seção são descritas na Tabela 7.

Tabela 7. Reações hidrotérmicas entre $AgNO_3$, pirazina e AX, onde: AX = KBr, KCl, $KMnO_4$ ou succinato dissódico. A quantidade de matéria empregada para todos os reagentes foi de 1,000 mmol.

AX	Código	Produto
KBr	R9b	Sólido amarelo esverdeado
KCl	R10	Sólido violeta
$KMnO_4$	R11	Cristais escuros e incolores
Succinato dissódico	R12	Sólido verde acinzentado

5.6 Preparação de MOFs Empregando o Ligante TIPA

5.6.1 Síntese do Ligante TIPA (**R13**)

O ligante TIPA foi sintetizado conforme a metodologia de Wu *et al.*, (2011).

5.6.2 Reação entre $\text{CuNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e TIPA (**R14a**)

Uma solução em DMF/ H_2O 2:1 v/v de $\text{CuNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,0470 g, 0,2012 mmol) foi adicionada à uma solução também em DMF/ H_2O 2:1 v/v de TIPA (0,0222 g, 0,5005 mmol). O pH foi então ajustado para 5 através da adição de acetileno (0,011 g, 0,0964 mmol). A mistura resultante foi transferida para uma autoclave de aço revestida com Teflon e o sistema foi mantido à 150 °C por 72 horas. Um sólido verde foi obtido e isolado através de filtração a vácuo.

5.6.3 Reação entre $\text{CuNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e TIPA (**R14b**)

Uma metodologia semelhante à **R14a** foi adotada, porém utilizando 3 gotas de HCl concentrado ao invés do acetileno, resultando em um pH igual a 3. Um sólido verde foi obtido e isolado através de filtração a vácuo.

5.6.4 Reação entre $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e TIPA (**R15**)

Uma solução em DMF/ H_2O 2:1 v/v de $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0546 g, 0,1835 mmol) foi adicionada à uma solução também em DMF/ H_2O 2:1 v/v de TIPA (0,0225 g, 0,5073 mmol). Em seguida, o L-proline (0,0114 g, 0,0990 mmol) foi adicionado à mistura. Um sólido rosado foi obtido e isolado através de filtração a vácuo.

5.6.5 Reação entre $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e TIPA (**R16a**)

Uma solução aquosa (4 mL) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0878 g, 0,3017 mmol) foi adicionada à uma solução em DMF (2 mL) de TIPA (0,0440 g, 0,0992 mmol). Em seguida, a mistura foi transferida para uma autoclave de Teflon e o sistema foi mantido à 100 °C por 72 horas. Um sólido alaranjado foi obtido e isolado por filtração a vácuo.

5.6.6 Reação entre $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e TIPA (**R16b**)

Uma metodologia semelhante à **R16a** foi adotada, porém à 150 °C. Um sólido rosa foi obtido e isolado através de filtração a vácuo.

5.6.7 Reação entre $\text{CuClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e TIPA (**R17**)

Uma solução aquosa (4 mL) de $\text{CuClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0796g, 0,3033 mmol) foi adicionada a uma solução em DMF (2 mL) de TIPA (0,0446 g, 0,1006 mmol). Em seguida, a mistura foi transferida para uma autoclave de Teflon e o sistema foi mantido à 150 °C por 72 horas, dando origem a uma quantidade muito pequena de sólido marrom, o qual foi descartado.

5.6.8 Reação entre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e TIPA (**R18**)

Uma solução aquosa (4 mL) de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,0550 g, 0,3028 mmol) foi adicionada a uma solução em DMF (2 mL) de TIPA (0,0446 g, 0,1006 mmol). Em seguida, a mistura foi transferida para uma autoclave de Teflon e o sistema foi

mantido à 150 °C por 72 horas, dando origem a uma quantidade muito pequena de sólido marrom avermelhado, o qual foi descartado.

Um resumo de todas as reações realizadas neste trabalho é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Resumo das reações realizadas. NS = nenhum sólido; TA= temperatura ambiente.

Reações com pirazina				
Reagentes	Condições	Código	Produto	Análise
AgNO ₃ (síntese do [Ag(py _z)]NO ₃)	70 °C / 1 h	R1	Pequenos cristais brancos	PXRD
[Cu(CH ₃ COO)NO ₃].H ₂ O	125 °C / 72 h	R2a	Sólido verde	PXRD
[Cu(CH ₃ COO)NO ₃].H ₂ O	175 °C / 72 h	R2b	Cristais vermelhos	PXRD
[Cu(CH ₃ COO)NO ₃].H ₂ O	175 °C / 72 h (pH 4)	R2c	Cristais vermelhos	SCXRD
[Cu(ClO ₄) ₂].6H ₂ O	125 °C / 72 h (pH 3)	R3a	Sólido azul	Pouco sólido para PXRD
[Cu(ClO ₄) ₂].6H ₂ O	175 °C / 72 h (pH 3)	R3b	Cristais vermelhos	SCXRD
CuNO ₃ .2,5H ₂ O	200 °C / 48 h (pH 3)	R4	Sólidos laranja e verde	PXRD
[Ag(CH ₃ COO)]	100 °C / 72 h, 125 °C / 48 h, 150 °C / 48 h (água); 170 °C / 72 h 200 °C / 72 h (etanol)	R5	NS	-
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	175 °C / 72 h	R6	NS	-
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	125 °C / 72 h	R7a	NS	-
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	175 °C / 72 h	R7b	Sólido vermelho escuro	PXRD
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	125 °C / 72 h	R8	NS	-
AgNO ₃ e KBr	TA / 24 h	R9a	Sólido amarelo esverdeado	PXRD
AgNO ₃ e KBr	150 °C / 24 h	R9b	Sólido amarelo esverdeado	PXRD

AgNO ₃ e KCl	150 °C / 24 h	R10	Sólido violeta	PXRD
AgNO ₃ e KMnO ₄	150 °C / 24 h	R11	Cristais escuros e incolores	PXRD
AgNO ₃ e succinato	150 °C / 24 h	R12	Sólido verde acinzentado	PXRD
NaNO ₃ e produto da troca com permanganato	TA / 24 h	RP1	NS	-
NaNO ₃ e produto da troca com salicilato	TA / 24 h	RP2	NS	-
Trocas aniônicas com [Ag(py_z)]NO₃				
Reagentes	Condições	Código	Produto	Análise
K ₂ CrO ₄	TA / 24 h	T1	Sólido marom arroxeadado	PXRD
KMnO ₄	TA / 24 h	T2	Sólido roxo	PXRD
NaBF ₄	TA / 24 h	T3	Sólido branco	PXRD
KCl	TA / 24 h	T4	Sólido violeta	PXRD
KBr	TA / 24 h	T5	Sólido esverdeado	PXRD
KI	TA / 24 h	T6	Sólido amarelado	PXRD
NaClO ₄ ·H ₂ O	TA / 24 h	T7	NS	-
KReO ₄	TA / 24 h	T8	Sólido rosado	PXRD
Malonato dissódico	TA / 24 h	T9	Sólido branco	PXRD
Succinato dissódico	TA / 24 h	T10	Sólido branco	PXRD
Glutarato dissódico	TA / 24 h	T11	Sólido branco	PXRD
Sebaçato dissódico	TA / 24 h	T12	Sólido branco	PXRD
Ácido adípico	TA / 24 h	T13	Sólido branco	PXRD
Ácido ascórbico	TA / 24 h	T14	NS	-
Ácido salicílico	TA / 24 h	T15	Sólido Cinza	PXRD
Ácido tereftálico	TA / 24 h	T16	Sólido branco	PXRD
Ácido 2,6- naftalenodicarboxílico	TA / 24 h	T17	Sólido branco	PXRD
Lauril sulfato de sódio	TA / 24 h	T18	Sólido branco	PXRD
Estudos de seletividade com [Ag(py_z)]NO₃				
Reagentes	Condições	Código	Produto	Análise
NaBF ₄ , KMnO ₄ , KReO ₄	TA / 24 h	S1	Sólido roxo escuro	PXRD

Malonato, glutarato e sabaçato dissódicos	TA / 24 h	S2	Sólido branco	PXRD
KCl, KBr, KI	TA / 24 h	S3	Sólido verde	PXRD
Sebaçato dissódico e Lauril sulfato de sódio	TA / 24 h	S4	Sólido branco	PXRD
Sebaçato dissódico e KMnO_4	TA / 24 h	S5	Sólido roxo escuro	PXRD
Reações com TIPA				
Reagentes	Condições	Código	Produto	Análise
Síntese do TIPA		R13		H^1 NMR
$\text{CuNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150 °C / 72 h (pH 5)	R14a	Sólido verde	Pouco sólido para PXRD
$\text{CuNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150 °C / 72 h (pH 3)	R14b	Sólido cinza	Pouco sólido para PXRD
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 °C / 72 h	R15	Sólido Rosa	PXRD
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 °C / 72 h	R16a	Sólido Laranja	Pouco sólido para PXRD
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 °C / 72 h	R16b	Sólido Rosa	Pouco sólido para PXRD
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 °C / 72 h	R17	Sólido marrom escuro	PXRD
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	150 °C / 72 h	R18	Sólido marrom avermelhado	PXRD

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Estudos Envolvendo o MOF [Ag(pyzy)]NO₃

6.1.1 Caracterização de [Ag(pyzy)]NO₃

Diversas metodologias sintéticas foram realizadas a fim de se determinar qual o melhor processo para a obtenção do composto [Ag(pyzy)]NO₃, dentre elas sínteses à temperatura ambiente, com excesso do precursor metálico e reação hidrotérmica à 150 °C por cinco dias. O mesmo produto foi obtido em todos os casos, mas o maior rendimento foi observado para a metodologia descrita no item 5.3.1 (**R1**), realizada a 70 °C por 1 hora. Este método foi, portanto, adotado como padrão para a obtenção do complexo. A imagem do cristal, obtida por microscopia de varredura eletrônica (MEV) é apresentada na Figura 32.



Figura 32. Imagem de MEV do cristal [Ag(pyzy)]NO₃.

O padrão de difração de pó do produto obtido é apresentado na Figura 33. O pico de difração em 38° (em 2θ) refere-se ao porta amostra utilizado no equipamento e está contido em todos os espectros apresentados na seção de discussão. Ele não deve ser levado em conta para interpretação dos resultados.

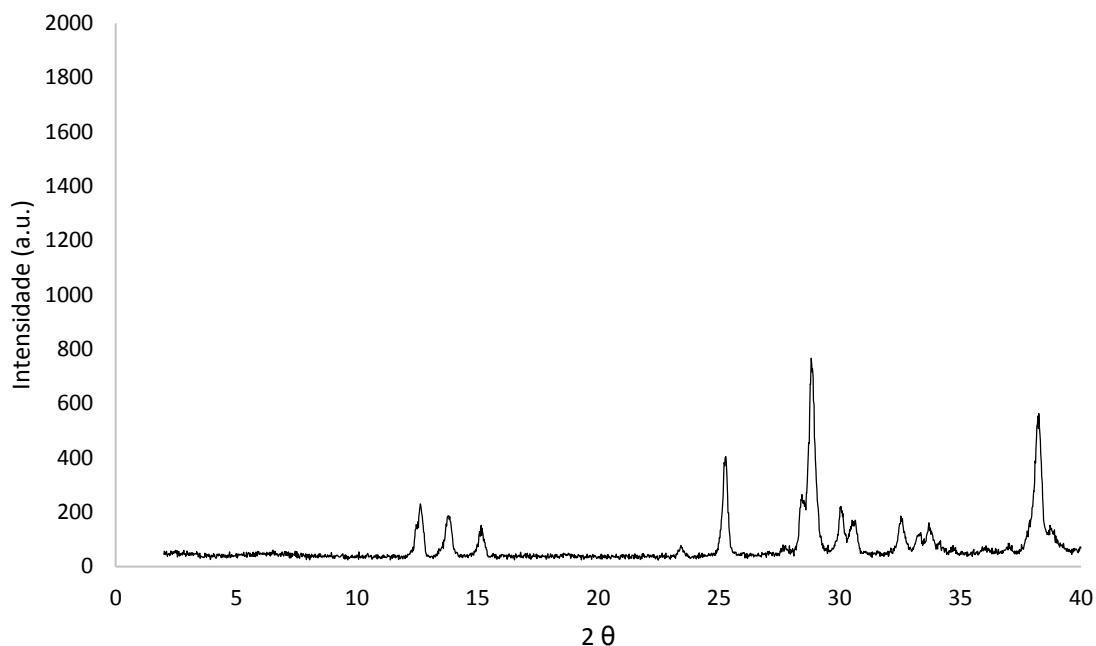


Figura 33. Difratoograma de raios X de pó do produto da reação **R1**.

Para fins de comprovação da obtenção do composto, os resultados foram comparados àqueles reportados por Vranka e Amma (1966). O padrão de pó foi calculado pelo programa Mercury através do arquivo CIF obtido na Chemical Crystallographic Database (CCD). Tal padrão é mostrado na Figura 34.

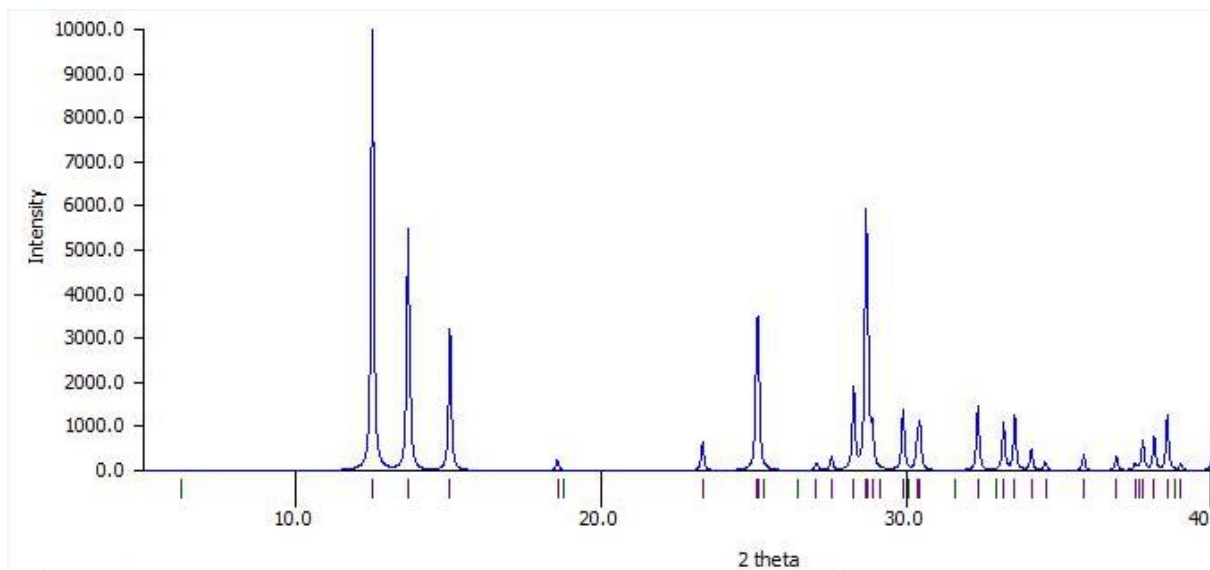


Figura 34. Padrão de difração de raios X de pó teórico para o composto $[Ag(pyzy)]NO_3$.

Fonte: Obtido no programa Mercury a partir dos dados publicados por Vranka e Amma (1966).

Não foram obtidos cristais de qualidade suficiente para a análise por SCXRD. Mesmo assim, devido à semelhança do padrão de pó, conclui-se que o composto obtido era de fato o complexo $[Ag(pyzy)]NO_3$. A estrutura apresentada por Vranka e Amma (1966), da qual foi calculado o padrão de pó teórico da Figura 34, é mostrado na Figura 35.

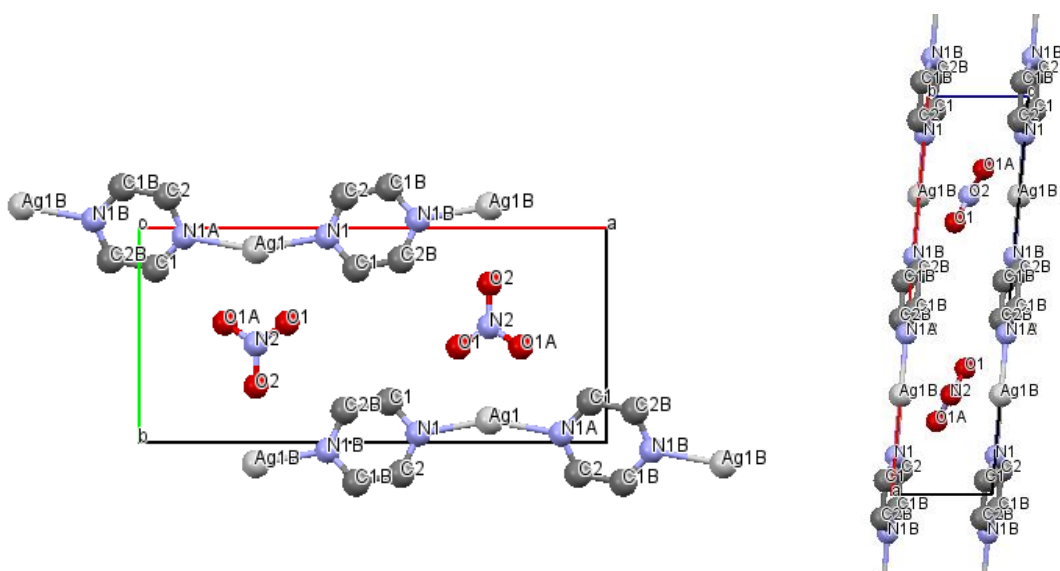


Figura 35. Representação da estrutura e distribuição espacial do MOF $[Ag(pyzy)]NO_3$ a) ao longo do eixo c ; b) ao longo do eixo b .

Fonte: Obtidos no programa Mercury a partir dos dados publicados por Vranka e Amma (1966).

A estrutura do complexo consiste em cadeias planares alternando átomos de prata e ligantes pirazina com os ângulos Ag-pyz em direções alternadas (“para cima e para baixo”). (Vranka e Amma, 1966) A *framework* consiste em $\text{Ag}(\text{pyz})^+$ e os íons nitrato contidos nos canais entre as cadeias formam a *extraframework* aniônica responsável pelo balanço de carga. Devido a longa distância Ag-O, $2,720 \pm 0,021 \text{ \AA}$, maior que a reportada para ligações covalentes entre esses átomos - 2,3 - 2,5 \AA (Helmholtz et al., 1942), deduz-se que tal interação tem um caráter eletrostático.

O MOF $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ foi obtido há mais de cinquenta anos, porém ainda não há estudos publicados sobre seu uso em reações de troca aniônica. Tal aplicação é promissora devido às longas ligações entre o metal e o contra-íon, o que, a princípio, significa que ele pode ser trocado facilmente. Além disso, o fato deste composto ser obtido de forma simples e barata faz com que um estudo aprofundado acerca de suas propriedades para separação de ânions seja ainda mais interessante.

6.1.2 Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaio de Troca Aniônica Empregando Íons Tetraédricos

As trocas com íons tetraédricos consistem nas reações com cromato (**T1**), permanganato (**T2**), perclorato (**T7**) e perrenato (**T8**). A reação **T7**, com o perclorato, não originou nenhum sólido e a reação **T1** rendeu apenas uma quantidade muito pequena de sólido, a qual não foi suficiente para originar bons dados de difração. As estruturas dos íons tetraédricos empregados nas reações de sucesso, **T2** e **T8**, são apresentadas na Figura 36 e os padrões de difração de raios X de pó para **T2** e **T8** são mostrados na Figura 37, juntamente com o padrão para o $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$.



Figura 36. Estrutura dos íons tetraédricos: a) permanganato, empregado na reação **T2** e b) perrenato, empregado na reação **T8**.

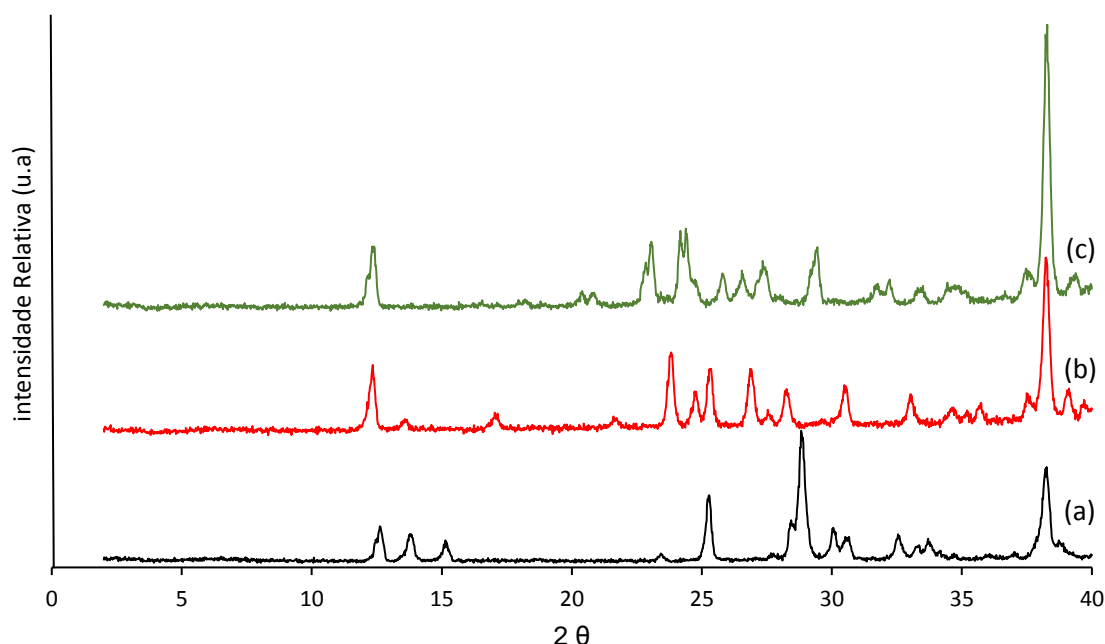


Figura 37. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto - $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (**R1**); vermelho (b) – produto toda troca com permanganato (**T2**); (c) verde – produto da troca com perrenato (**T8**).

Ambos os materiais são definitivamente cristalinos, além de possuírem um padrão de difração diferente daquele observado para o complexo inicial. Tal diferença é um forte indício de que a troca aniônica de fato ocorreu. A comparação entre os três padrões de difração também sugerem que a troca aniônica em $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ ocorreu de forma completa nos dois casos, uma vez que não se observa o padrão de difração de $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ em nenhum dos dois difratogramas dos produtos pós troca. A comparação entre os picos de difração de **T2** e **T8** também sugere que as estruturas

formadas são distintas entre si e que possuem uma maior quantidade de picos de difração do que o observado para $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$. Embora os ânions empregados nas duas reações de troca apresentem estruturas semelhantes, tetraédricas, a análise por difratometria de raios X de pó sugere que a intercalação destes ânions na rede está ocorrendo de forma diferente nos dois casos, levando à formação de estruturas cristalinas distintas. O fato dos difratogramas para **T2** e **T8** apresentarem um maior número de picos de difração do que aquele observado para $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ pode estar relacionado ao fato de que as estruturas presentes em **T2** e **T8** tenham uma simetria mais baixa do que aquela presente no complexo de partida.

Mesmo que as soluções pós troca de **T1** e **T7** pudessem ser analisadas por outras técnicas, o fato de sólidos não serem obtidos por si só já sugere que a troca não ocorreu. De acordo com CUI *et al.*, (2009), as trocas aniônicas são conduzidas do composto mais solúvel para o composto menos solúvel. O caminho inverso pode ocorrer se um excesso de um dos íons é empregado, porém este não é o caso das sínteses aqui descritas. Outra informação importante relatada por estes autores é que a troca aniônica só irá acontecer caso o composto final seja mais estável que o inicial. Isso significa que o $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ provavelmente é mais estável do que compostos análogos contendo íons cromato ou perclorato ao invés de nitrato.

O complexo de prata e pirazina contendo íons cromato não é descrito na literatura, mas aquele com perclorato é. Song *et al.*, 2007 foram os primeiros a reportar a estrutura $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{ClO}_4$, obtida hidrotermicamente. Para uma melhor investigação do processo de troca aniônica com este íon, a metodologia de Song poderá ser reproduzida no laboratório no futuro e um caminho reverso de troca – perclorato por nitrato – poderá ser feito para verificar se o $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ é obtido.

6.1.3 Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaio de Troca Aniônica Empregando Haletos

Os padrões de difração de raios X de pó obtidos para os produtos das trocas aniônicas com KBF_4 (**T3**), KCl (**T4**), KBr (**T5**) e KI (**T6**) são apresentados na Figura 38 juntamente com o padrão para o material de partida, $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$, **R1**.

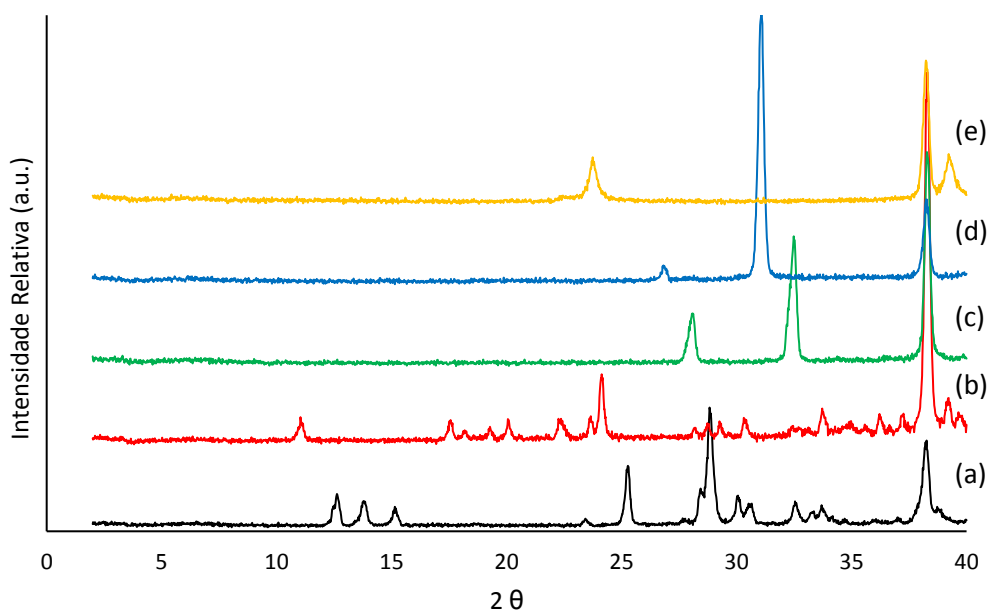


Figura 38. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para (a) preto – $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (**R1**); (b) vermelho – produto da troca com NaBF_4 (**T3**); (c) verde – produto da troca com KCl (**T4**); (d) azul – produto da troca com KBr (**T5**) e (e) amarelo – produto da troca com KI (**T6**).

Por mais que o BF_4^- tenha sido agrupado com os outros haletos para propósitos de apresentação de resultados, ele também apresenta uma geometria tetraédrica como os íons apresentados na secção 6.1.2. O padrão de difração do sólido **T3** se assemelha mais com aqueles apresentados na Figura 37 do que com aqueles registrados para os outros haletos (Figura 38). O complexo $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{BF}_4$ já foi reportado por Carlucci *et al.*, (1995), e o difratograma de raios X de pó teórico para este complexo foi gerado por nós empregando o programa Mercury a partir do arquivo CIF obtido na base de dados CSD, mas ele não é similar ao obtido experimentalmente para **T3** e mostrado na Figura 38. Estes dados sugerem que talvez a *framework* catiônica $[\text{Ag}(\text{pyz})]^+$ esteja sofrendo mudanças pronunciadas durante a reação com NaBF_4 e talvez o que esteja ocorrendo não seja somente uma troca aniônica entre NO_3^- e BF_4^- mas sim uma reação mais íntima entre as espécies envolvidas. Uma estratégia futura será a tentativa de recristalização do produto de troca **T3** para a obtenção de um monocristal de qualidade, permitindo assim a análise por SCXRD.

A análise por PXRD do composto obtido através da reação entre $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ e KBr (**T5**) foi inesperada uma vez que o composto inicialmente amarelo esverdeado apresentou uma aparência queimada ao ser removido do equipamento, conforme mostrado na Figura 39.

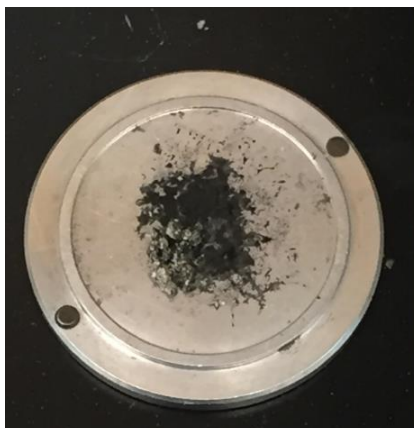


Figura 39. Amostra do produto da troca aniônica entre $\text{Ag}(\text{pyz})\text{NO}_3$ e KBr (**T5**) com aspecto queimado após análise por PXRD.

Apesar do produto de **T5** apresentar picos de difração característicos de compostos cristalinos, eles não poderiam ser analisados de forma confiável uma vez que claramente houve uma degradação durante a análise. Não foi observado para nenhum outro produto de reação com haletos evidências visuais de degradação das amostras. No entanto, os padrões de difração observados para as reações de troca com KCl (**T4**) e com KI (**T6**) também são intrigantes, assim como aquele observado para **T5**. Os três padrões de difração mostram poucos picos de difração, um padrão muito diferente daquele observado para o complexo de partida (**R1**) ou para qualquer um dos outros produtos de reação de substituição aniônica já discutidos (Figuras 37 e 38, difratograma b). Os dados sugerem que em todas as reações com os ânions do Grupo 17 (cloreto, brometo e iodeto) e **R1** está ocorrendo um grau de interação entre as espécies no meio reacional que vai além de uma simples reação de troca aniônica, o que estaria levando à formação de compostos com estruturas muito distintas daquela de $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$.

Como difratogramas com poucos picos de difração estão relacionados com composto mais simétricos, desconfiou-se da formação de haletos de prata. Corrobora para esta hipótese o fato de tais haletos apresentarem sensibilidade a luz, o que explicaria a degradação observada durante a análise de PXRD para o produto da reação com KBr . A Figura 40 apresenta os difratogramas de pó descritos na literatura para AgBr , AgCl e AgI .

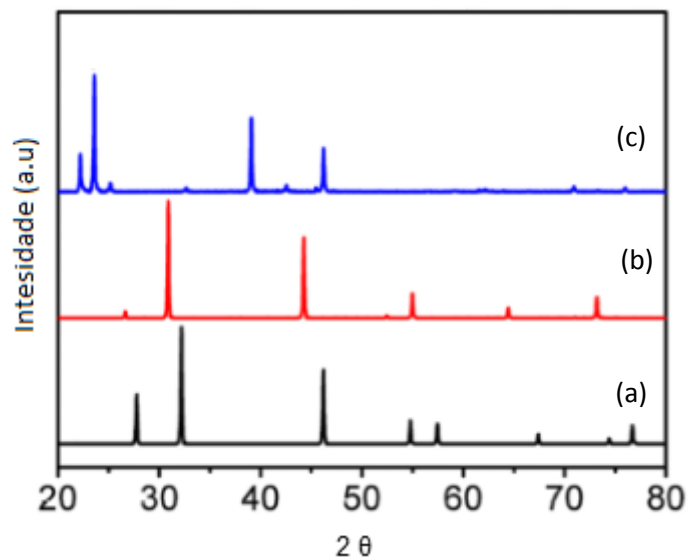


Figura 40. Difratoogramas de raios X de pó descritos na literatura para (a) preto – AgCl; (b) vermelho – AgBr e; (c) azul – AgI.

Fonte: Adaptado de Cui *et al.* (2015)

Apesar dos difratogramas das Figuras 39 e 40 terem sido obtidos em faixas de ângulos diferentes, nas posições às quais eles são comuns percebe-se que os picos de difração são idênticos, o que demonstra que haletos de prata foram de fato obtidos nas reações **T4**, **T5** e **T6**.

6.1.4 Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaio de Troca Aniônica Empregando Sais Sódicos

Diversos ânions orgânicos lineares de estruturas similares, variando somente o número de átomos de carbonos, foram utilizados para testar a influência do tamanho de íons no processo de troca. A estrutura dos ânions utilizados – malonato, succinato, glutarato e sebaçato – são apresentadas na Figura 41. Os padrões de difração de raios X de pó das reações de trocas, juntamente com o do material de partida **R1**, são dados na Figura 42.

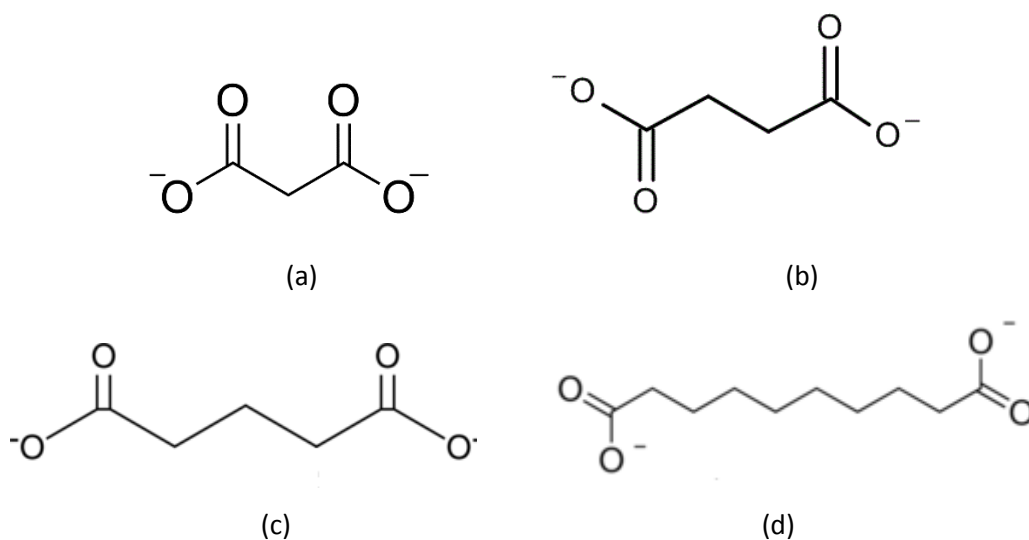


Figura 41. Estrutura dos sais dissódicos. (a) malonato dissódico; (b) succinato dissódico (c) glutarato dissódico; (d) sebaçato dissódico.

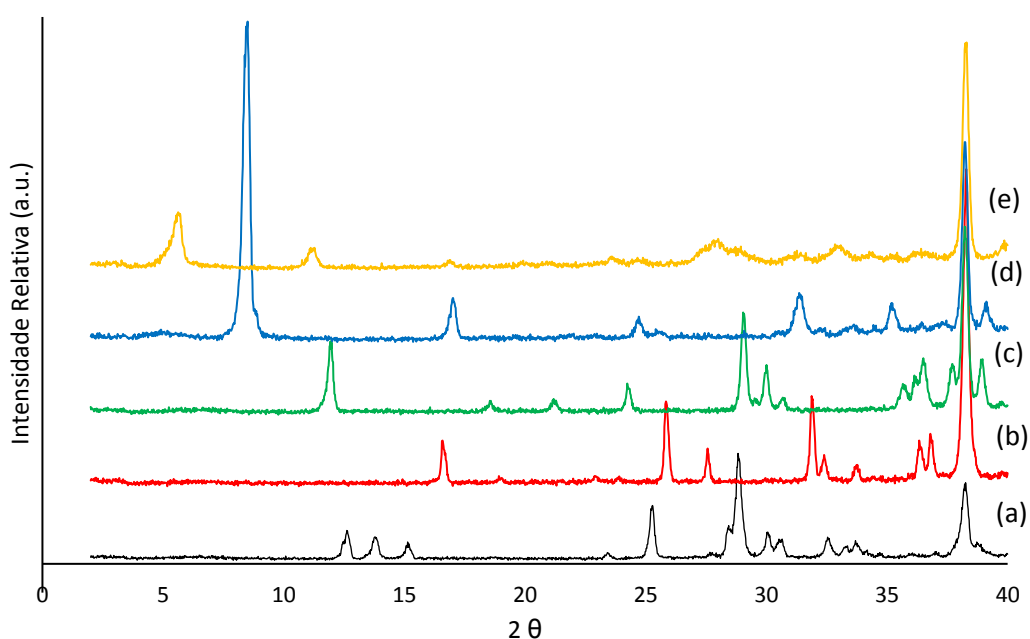


Figura 42. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (**R1**); (b) vermelho – produto da troca com malonato dissódico (**T9**); (c) verde – produto da troca com succinato dissódico (**T10**); (d) azul – produto da troca com glutarato dissódico (**T11**) e; (e) amarelo – produto da troca com sebaçato dissódico (**E12**).

O primeiro aspecto a se notar pela comparação entre os difratogramas apresentados na Figura 43 é que os íons nitrato foram trocados com sucesso em **R1**, até mesmo com o maior ânion, o sebaçato (10 átomos de carbonos). É necessário

destacar que picos de difração em ângulos menores foram obtidos conforme o tamanho do ânion a ser incorporado aumentou. Tal tendência evidencia a troca aniônica pois, segundo a lei de Bragg (Equação 1), ângulos maiores relacionam-se com maiores espaçamentos d , esperados na inserção de ânions maiores. Corroborando ainda para o sucesso da troca aniônica os aspectos dos picos de difração. É possível perceber que para ânions maiores foram obtidos picos mais alargados, o que sugere um menor tamanho de cristalito. Tal dificuldade de boa cristalização era esperada para o MOF contendo maiores ânions uma vez que tais grupos volumosos dificultam a ordenação tridimensional do MOF de forma regular, impossibilitando um crescimento cristalino adequado.

A princípio, pode parecer estranho que o composto foi capaz de trocar seus grupos nitrato por ânions de tamanhos tão variados, principalmente com o sebaçato, muito maior do que o nitrato. Novamente, é importante citar as observações feitas por Cui *et al.*, as quais demonstram não haver uma tendência em relação ao tamanho do ânions para o processo de troca. Em outras palavras, o fato de que ânions menores podem entrar nos poros mais facilmente não significa que a troca será mais significativa com eles. Mais uma vez, vale lembrar que essas reações são conduzidas do composto menos estável (mais solúvel) para o mais estável (menos solúvel).

A capacidade do complexo de hospedar ânions volumosos foi também estudada ao empregar-se lauril sulfato de sódio (Figura 43). O padrão de difração de raios X de pó para esta reação (**T18**) é apresentado na Figura 44 juntamente com **R1** e sugere que a troca aniônica foi alcançada.

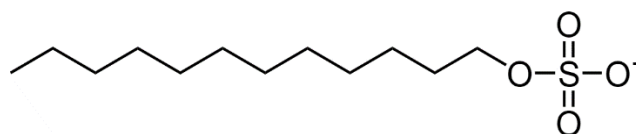


Figura 43. Estrutura do ânion lauril sulfato.

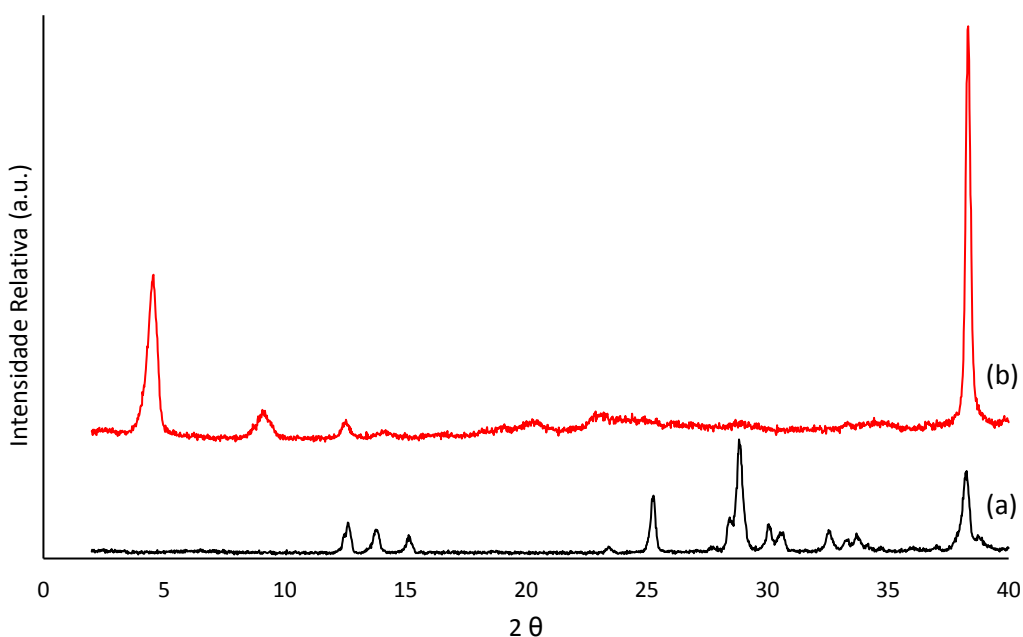


Figura 44. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para (a) preto – [Ag(pyz)]NO₃ (**R1**) e (b) vermelho – produto da troca com lauril sulfato de sódio (**T18**).

Estudos futuros para esse conjunto de reações novamente incluem a tentativa de recristalização destes materiais com o objetivo de se obter monocristais de qualidade adequada à análise por SCXRD. Se confirmada a manutenção do *framework* catiônico [Ag(pyz)]⁺ com a troca do íon nitrato por estes ânions orgânicos mais volumosos e lineares, estes materiais seriam os primeiros compostos com tais características já reportados.

6.1.5 Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaio de Troca Aniônica Empregando Ácidos Dicarboxílicos

O trabalho de *Liu et. al.*, 2012 que descreve o complexo de prata e pirazina contendo um derivado do ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico demonstra que a as trocas empregando ácidos dicarboxílicos volumosos são promissoras. Neste trabalho foram realizadas trocas com os ácidos adípico, salicílico, tereftálico e 2,6-naftalenodicarboxílico, cujas estruturas são mostradas na Figura 45. Os difratogramas

de raios X de pó registrados para este conjunto de materiais são apresentados na Figura 46 juntamente com aquele para **R1**.

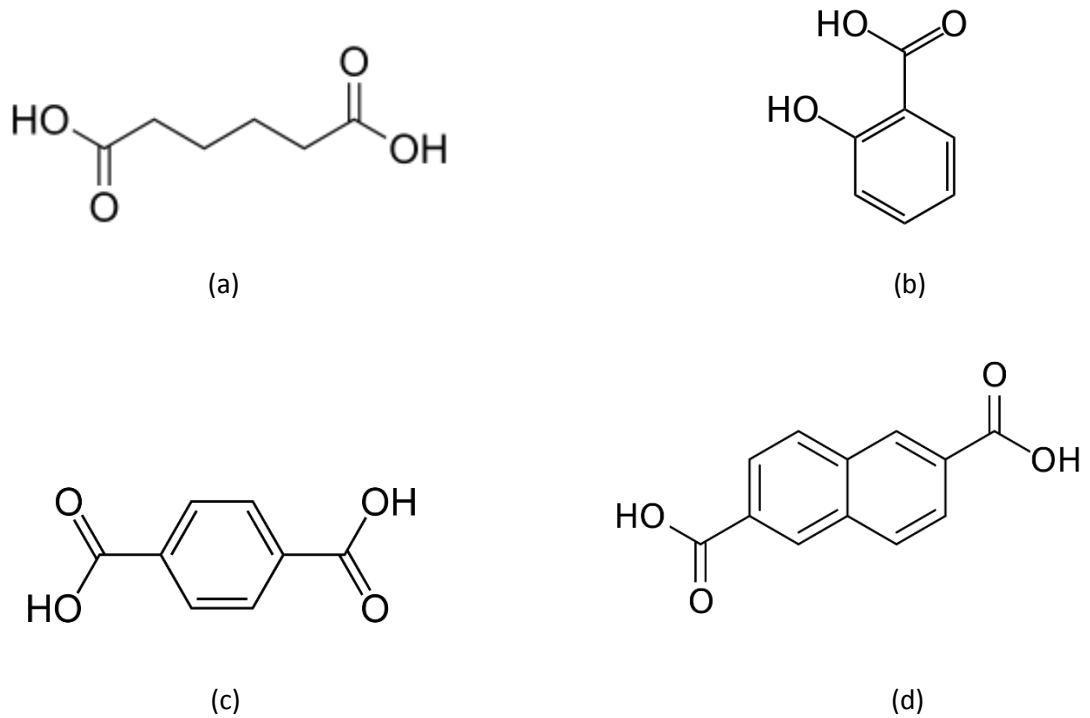


Figura 45. Estrutura dos ácidos dicarboxílicos: (a) ácido adípico; (b) ácido salicílico; (c) ácido tereftálico e (d) 2,6-ácido naftalenodicarboxílico.

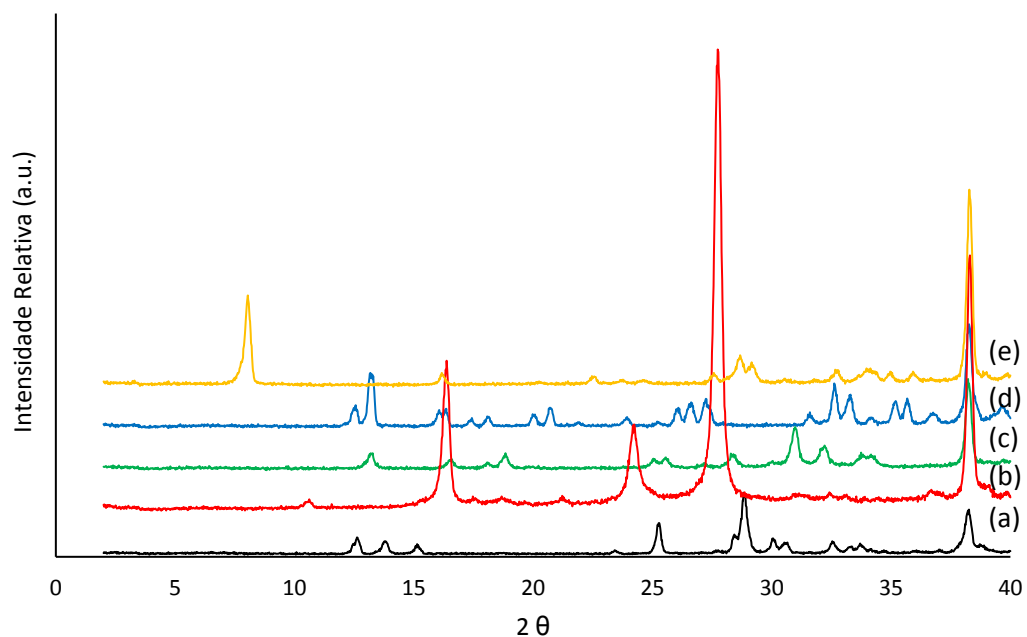


Figura 46. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – [Ag(pyrazine)]NO₃ (**R1**); (b) vermelho – ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (**T17**); (c) verde – ácido tereftálico (**T16**); (d) azul- ácido salicílico (**T15**) e; (e) amarelo – ácido adípico (**T13**).

Em geral, esses ânions são muito maiores do que aqueles testados anteriormente e, mais uma vez, todos os produtos apresentaram padrões de difração de pó diferentes de **R1**. Também é importante observar para este conjunto de dados que o padrão de **R1** não é observado em sobreposição a novos picos em nenhum dos outros difratogramas, evidenciando que a reação foi completa. O produto de **T17**, especialmente, mostrou picos muito intensos e distintos. Se as trocas forem confirmadas por SCXRD, compostos inéditos serão novamente reportados.

6.1.6 Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaio de Seletividade Entre Sais Dissódicos

Um material é considerado adequado para separações não somente pela sua capacidade de reter íons, mas também pela sua seletividade para íons específicos. Uma vez que a maioria dos ânions apresentaram bons resultados de troca, os resultados dos estudos de seletividade serão apresentados.

Conforme mostrados na seção 6.1.4 o composto $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ demonstrou capacidade de troca com malonato, sebaçato e glutarato. A fim de se determinar se há uma maior seletividade para algum deles, todos foram adicionados ao mesmo tempo à solução do MOF. Os padrões de difração de raios X de pó do produto obtido na reação de seletividade (**S2**) é mostrado na Figura 47 juntamente com os difratogramas para os produtos das reações individuais com cada um dos ânions (**T9**, **T11** e **T12**) e também para o material de partida **R1**.

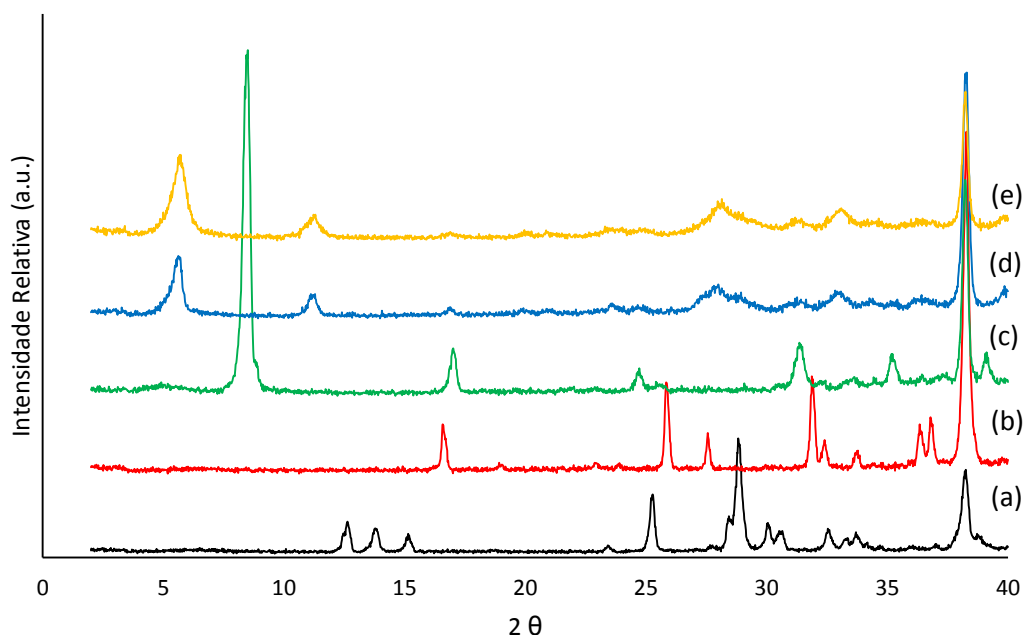


Figura 47. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto - $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (**R1**); (b) vermelho – malonato dissódico (**T9**); (c) verde- glutarato dissódico (**T11**); (d) azul – sebaçato dissódico (**T12**) e (e) amarelo – produto do estudo de seletividade (**S2**).

Os resultados demonstram que o produto da reação **T12** é o mesmo observado em **S2** uma vez que o padrão de difração é o mesmo. A se destacar é o pico de difração em 5 graus (em 2θ), pois nesta região não é observado nenhum pico de difração nos outros difratogramas. Portanto, é possível concluir que o complexo $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ é seletivo para o ânion sebaçato quando na presença também de malonato e glutarato.

Este resultado é extremamente importante para aplicações futuras, pois ele mostra que o complexo irá trocar seus grupos nitratos preferencialmente por ânions mais volumosos. Conforme já foi discutido, isso significa que o composto contendo

sebaçato é mais estável do que todos os outros. Em outras palavras, ânions maiores estabilizam melhor a *framework* de prata e pirazina.

6.1.7 Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaio de Seletividade Entre Haletos

A seletividade entre haletos foi estudada empregando-se os sais KCl, KBr e KI. O difratograma de raios X de pó obtido para o produto da reação de seletividade (**S3**) é apresentado na Figura 48 juntamente com aqueles obtidos nas trocas aniônicas individuais (**E4**, **E5** e **E6**) e para o material de partida **R1**.

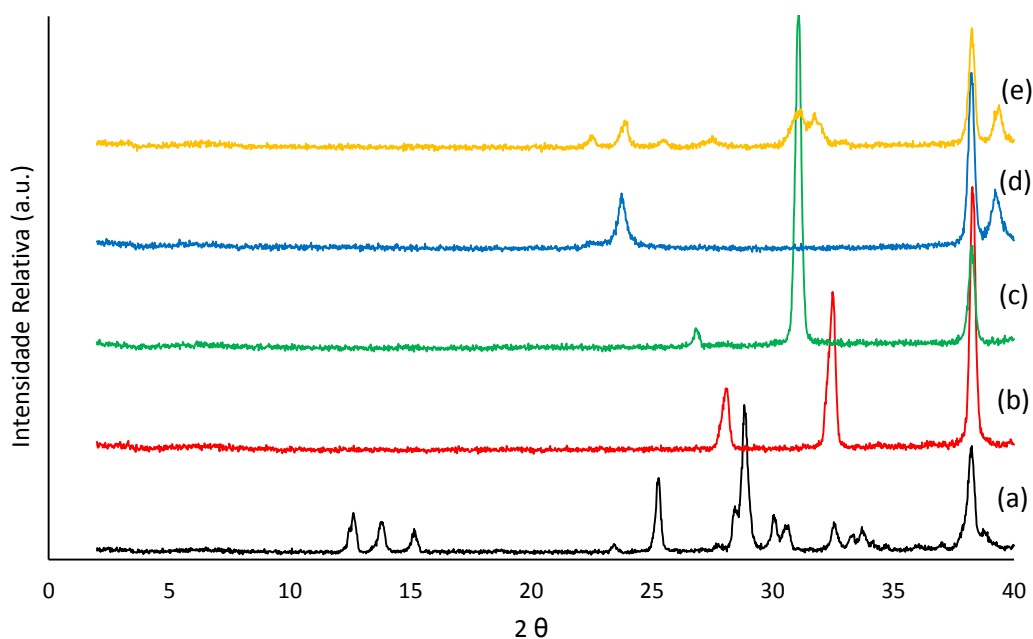


Figura 48. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto - [Ag(pyrazine)]NO₃ (**R1**); (b) vermelho – produto da troca com KCl (**T4**); (c) verde – produto da troca com KBr (**T5**); (d) azul - produto da troca com KI (**T6**) e (e) amarelo – produto de seletividade (**S3**).

A comparação entre os difratogramas mostrados na Figura 48 mostra que o produto **S3** possui um padrão de difração muito distinto dos outros apresentados neste trabalho. Este resultado vem de encontro ao que foi discutido na seção 6.1.2, indicando que houve a formação de haletos de prata.

6.1.8 Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaio de Seletividade Entre Ânions Tetraédricos

A seletividade entre ânions tetraédricos foi estudada em reação de **R1** com KMnO_4 (**T2**), KReO_4 (**T8**) e BF_4 (**T3**). O difratograma de raios X de pó do sólido obtido deste estudo de seletividade (**S1**) é apresentado juntamente com os difratogramas para os sólidos **T2**, **T3** e **T8** na Figura 49.

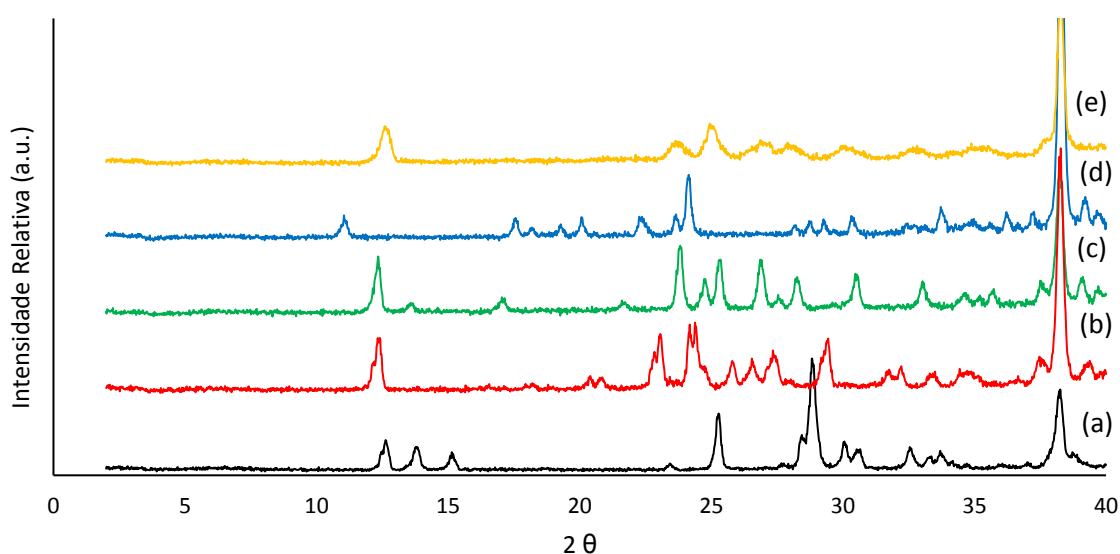


Figura 49. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (**R1**); (b) vermelho – produto da troca com KReO_4 (**T8**); (c) verde – produto da troca com KMnO_4 (**T2**), (d) azul – produto da troca com NaBF_4 (**T3**) e (e) amarelo – estudo de seletividade **S1**.

O padrão de difração de **S1**, com picos alargados, sugere que o tamanho de partícula presente neste sólido é menor do que aquele observado para os outros materiais utilizados para comparação de dados, cujos difratogramas são mostrados na Figura 49. Este alargamento dos picos prejudicou a comparação entre os difratogramas, mas é possível observar que o padrão de difração de **S1** não é visto em nenhuma outro difratograma apresentado na Figura 49. Sendo assim, não foi possível concluir, só com os resultados obtidos até o momento, se o composto $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ apresenta seletividade para um dos ânions tetraédricos testados.

6.1.9 Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaio de Seletividade Entre Sebaçato Dissódico e Lauril Sulfato de Sódio

Uma vez que o $[Ag(pyiz)]NO_3$ mostrou evidência de troca aniônica com lauril sulfato e sebaçato, também foi realizado um estudo para averiguar se há uma maior seletividade para algum destes dois ânions volumosos. O difratograma de raios X de pó para o produto obtido do ensaio de seletividade (**S4**) é apresentado na Figura 50 juntamente com os difratogramas para **R1**, **T12** e **T18**.

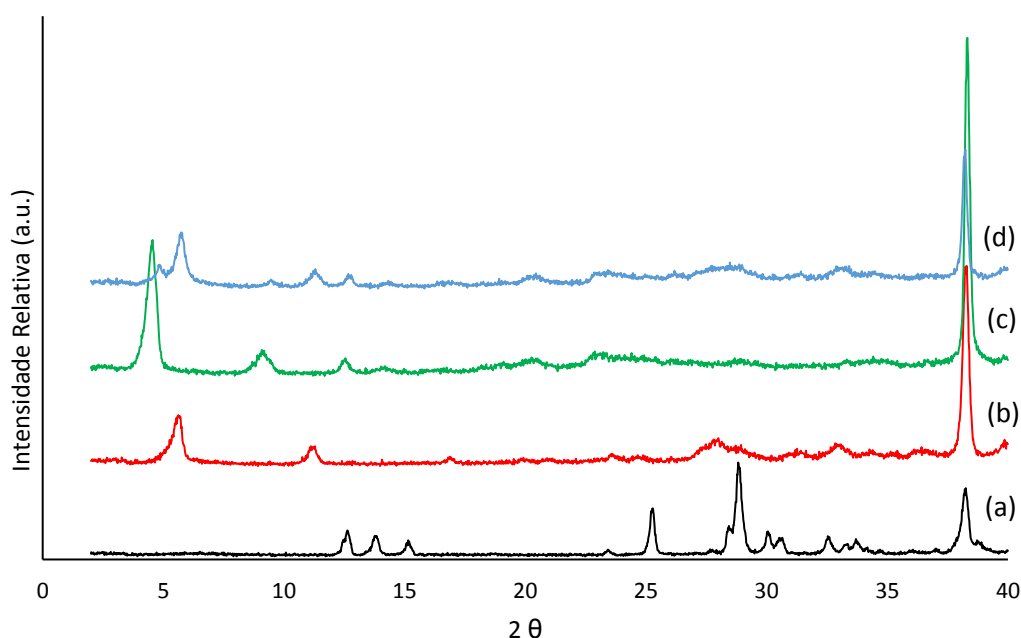


Figura 50. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – $[Ag(pyiz)]NO_3$ (**R1**); (b) vermelho – produto da troca com sebaçato dissódico (**T12**); (c) verde – produto da troca com lauril sulfato de sódio (**T18**) e (d) azul – produto do estudo de seletividade **S4**.

Novamente observa-se que o padrão de difração para o produto obtido do estudo de seletividade, **S4**, não se assemelha a nenhum dos difratogramas separadamente. Porém, um olhar atencioso ao padrão de difração de **S4** mostra que o mesmo contém os picos de difração tanto de **T12** quanto de **T18**, o que pode ser um indicativo de que **S4** é uma mistura de reação que contém os produtos de troca aniônica contendo tanto os íons sebaçato quanto os íons lauril sulfato. Sendo assim, com os dados obtidos até então, pode-se afirmar que a *framework* catiônica $[Ag(pyiz)]^+$

não mostra seletividade frente a estes dois ânions nas condições de reação empregadas.

6.1.10 Caracterização dos Produtos Obtidos nos Ensaio de Seletividade Entre KMnO_4 e Sebaçato Dissódico

Para investigar se o MOF $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ apresenta seletividade para um certa geometria do ânion a ser incorporado, um estudo empregando permanganato (tetraédrico) e sebaçato (linear) foi feito. O difratograma de raios X de pó obtido para o produto de reação deste estudo (**S5**), juntamente com os difratogramas para **R1**, **T2** e **T12**, são apresentados na Figura 51.

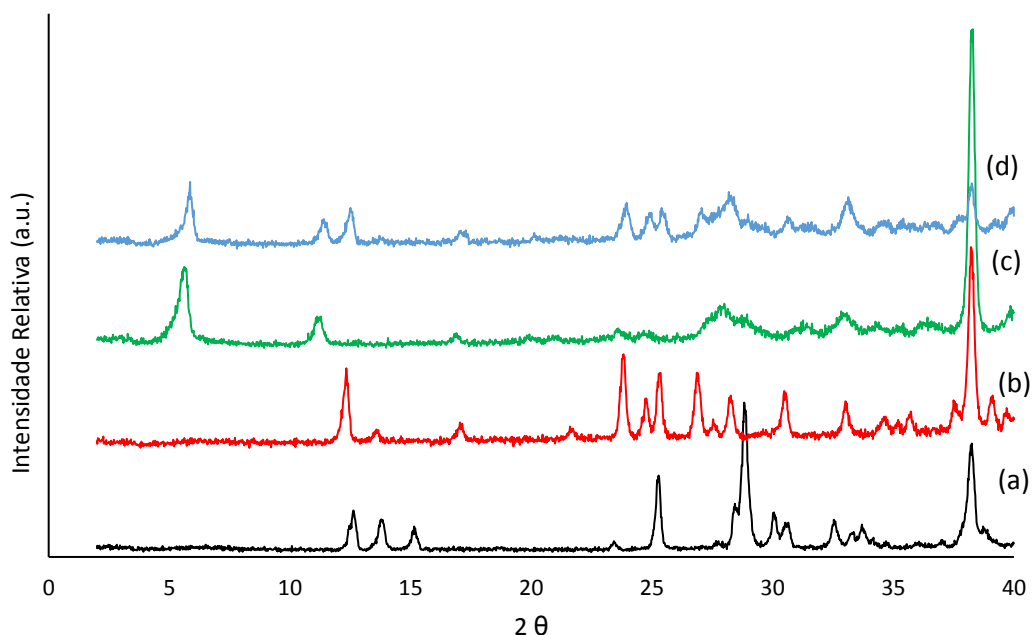


Figura 51. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (**R1**); (b) vermelho – produto da troca com KMnO_4 (**T2**); (c) verde – produto da troca com sebaçato dissódico (**T12**) e (d) azul – produto do estudo de seletividade **S5**.

O produto de **S5** claramente apresenta tanto os picos de difração de **T2** quanto de **T12**, indicando novamente a formação de uma mistura de produtos, assim como

foi observado para **S4**. Sendo assim, este estudo mostra que a *framework* catiônica $[\text{Ag}(\text{pyz})]^+$ não é seletiva à incorporação de um destes ânions nas condições de reação utilizadas.

6.1.11 Caracterização dos Produtos das Reações de Recuperação

Ambas as recuperações **RP1** e **RP2** falharam. Para que a recuperação seja possível, dois principais aspectos devem ser levados em conta: ambos os ânions devem apresentar solubilidades similares em certo solvente e quantidades molares suficientes devem ser empregadas. Por exemplo: no MOF aqui discutido, é necessário um excesso considerável de íons nitrato para a recuperação do material inicial. Uma vez que nós utilizamos um grande excesso de nitrato (200 vezes), uma alternativa para a recuperação seria utilizar solventes diferentes. Este processo será melhor investigado em trabalhos futuros.

6.2 Caracterização dos Produtos das Reações de Preparação de MOFs do tipo $[\text{M}(\text{pyz})]\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} ou Co^{2+} e Y diferente de nitrato) em reações envolvendo o ligante pirazina e sais de metais de transição.

Os resultados obtidos para sais de cobre foram muito interessantes, pois a maioria das reações originou produtos cristalinos. Foi observada uma dependência significativa da formação de produtos cristalinos com a temperatura, uma vez que diferentes cristais foram obtidos quando esta variável foi modificada. Para a metodologia empregando acetato de cobre, cristais verdes foram isolados à 125 °C (**R2a**) e cristais vermelhos à 175 °C (**R2b/R2c**). Os padrões de difração de raios X de pó para estas duas reações – mostrados na Figura 52 – corroboram para o fato de que compostos diferentes foram obtidos, uma vez que os dois padrões são distintos.

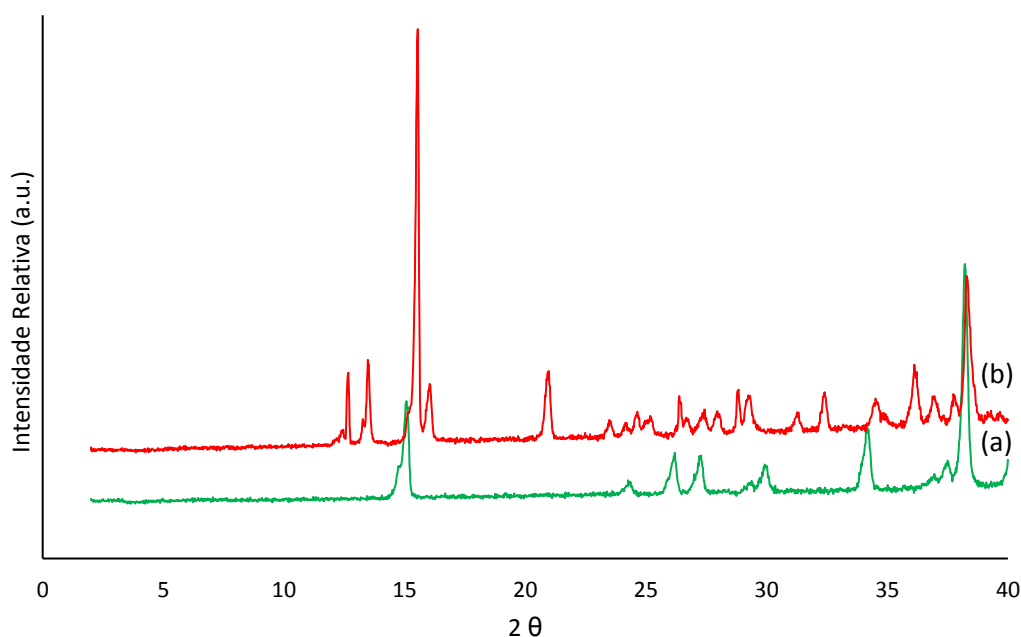


Figura 52. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para:; (a) verde – produto da reação entre pirazina e acetato de cobre à 125 °C (**R2a**) e (b) vermelho – reação entre pirazina e acetato de cobre à 175 °C (**R2b**).

Os cristais de **R2c** foram analisados por SCXRD, mas não foram obtidos bons resultados. A reação com nitrato de cobre foi realizada a 200 °C (**R4**) e originou uma mistura de cristais verdes e alaranjados, os quais não apresentaram bons resultados na análise por PXRD. A reação com perclorato de cobre à 125 °C (**R3a**) levou à obtenção de apenas uma pequena quantidade de sólido azul porém, uma reação similar à 175 °C (**R3b**) originou uma mistura de cristais vermelhos e amarelos. Eles foram analisados por SCXRD, mas, novamente, a estrutura não pôde ser resolvida.

Reações hidrotérmicas envolvendo nitrato de zinco(II) (**R6**) e nitrato de cobalto(II) (**R8**) não renderam sólidos nas condições de síntese empregadas. A reação com nitrato de níquel(II) originou sólidos à 175 °C (**R7b**) mas não à 125 °C (**R7a**). O sólido de **R7b** foi analisado por PXRD porém os resultados não foram satisfatórios.

Devido ao fato do MOF $[Ag(pyridazine)]NO_3$ ter sido sintetizado de maneira relativamente fácil, decidiu-se explorar outros sais de prata visando à modificação do contra-íon. O acetato de prata foi escolhido uma vez que o grupo de pesquisa em questão já havia sintetizado complexos utilizando este sal e outros ligantes nitrogenados. Diversas metodologias aquosas foram testadas e o problema em comum a todas elas foi a não solubilização do acetato de prata, mesmo quando foram

utilizadas altas temperaturas. Como alternativa, uma mistura de água/etanol foi empregada como solvente. Como reportado na seção 5.4, todas as reações solvotérmicas **R5** falharam.

Estudos futuros deverão ser conduzidos a fim de modificar os parâmetros destas reações nos processos solvotérmicos e também serão investidos esforços na tentativa de se descobrir métodos eficazes de cristalização destas soluções de reação.

6.3 Caracterização dos Produtos das Tentativas de Preparação de MOFs do tipo [Ag(py_z)]X (X = cloreto, brometo, permanganato ou succinato) *in situ*

A reação entre AgNO₃, pirazina e KMnO₄ foi realizada com o intuito de se comparar o material formado (**R11**) com aquele obtido através da reação de troca aniônica entre o MOF [Ag(py_z)]NO₃ e permanganato de potássio (**T2**). O difratograma de raios X de pó para **R11** é mostrado em comparação com aquele para **R1** na Figura 53.

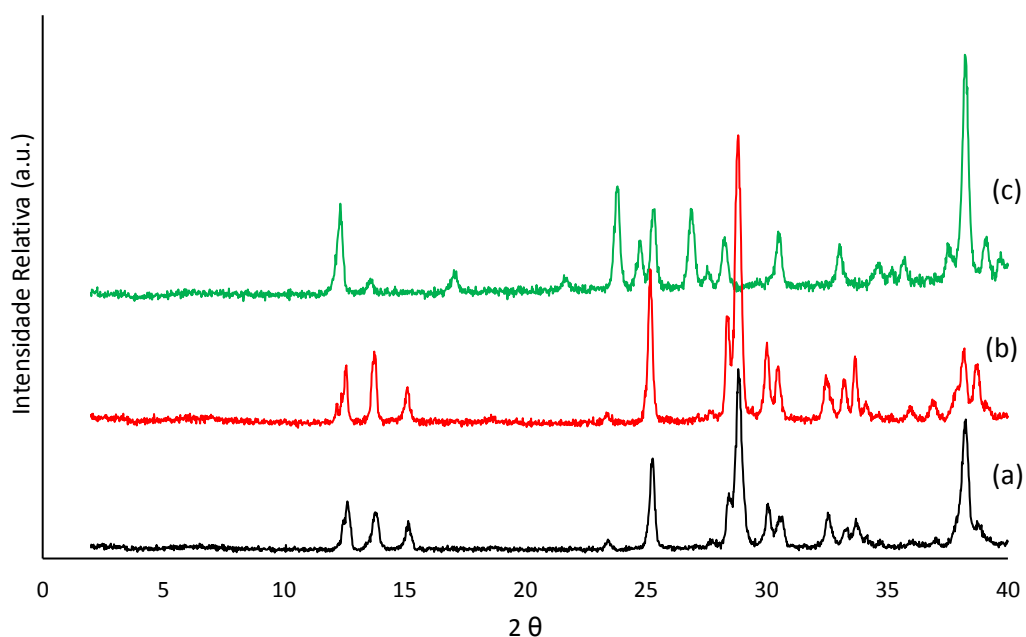


Figura 53. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (**R1**), (b) vermelho – reação hidrotérmica entre AgNO_3 , pirazina e KMnO_4 (**R11**) e (c) verde – reação de troca aniônica com KMnO_4 (**T2**).

Os dois produtos **R11** e **T2** definitivamente não são os mesmos, uma vez que seus padrões de difração de pó são distintos. O produto da síntese hidrotérmica apresenta o mesmo padrão de difração do $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$, mostrando que da forma como a reação foi conduzida, não houve sucesso na formação da *framework* catiônica $[\text{Ag}(\text{pyz})]^+$ contendo ânions permanganato como contra íons. Por outro lado, o padrão de difração de **T2** sugere que a troca teve sucesso.

De modo semelhante, a reação hidrotérmica entre AgNO_3 , pirazina e succinato dissódico (**R12**) foi realizada para que se pudesse comparar o resultado obtido com aquele observado na reação de troca aniônica com o succinato dissódico (**T10**). Os difratogramas de raios X de pó para **R12** e **T10** são mostrados na Figura 54 juntamente com o padrão de difração de **R1**.

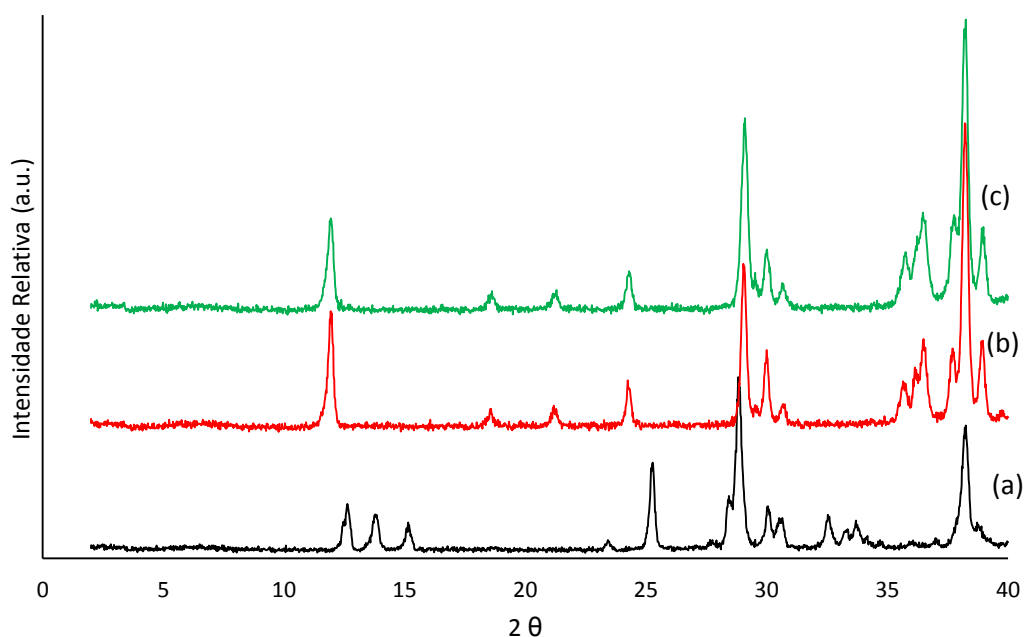


Figura 54. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (**R1**); (b) vermelho – produto da reação de troca aniônica com succinato dissódico (**T10**) e (c) verde – produto da reação hidrotérmica com succinato dissódico (**R12**).

Os padrões de difração para os sólidos obtidos pelas duas rotas sintéticas (**T10** e **R12**) são similares entre si e diferentes do padrão de difração do $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (**R1**). Isto demonstra que, diferentemente do que ocorreu o íon permanganato, o íon succinato foi incorporado na *framework* por qualquer uma das metodologias.

Embora tenha sido observado que o produto da reação de troca aniônica entre $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ e KBr originou somente AgBr (**T5**), duas rotas sintéticas foram empregadas com íons brometo para determinar se metodologias diferentes poderiam alterar o produto final. Os padrões de difração para o produto da síntese à temperatura ambiente (**R9a**) e sob condições solvotérmicas (**R9b**) são mostrados na Figura 55 juntamente com os difratogramas para **T5** e **R1**.

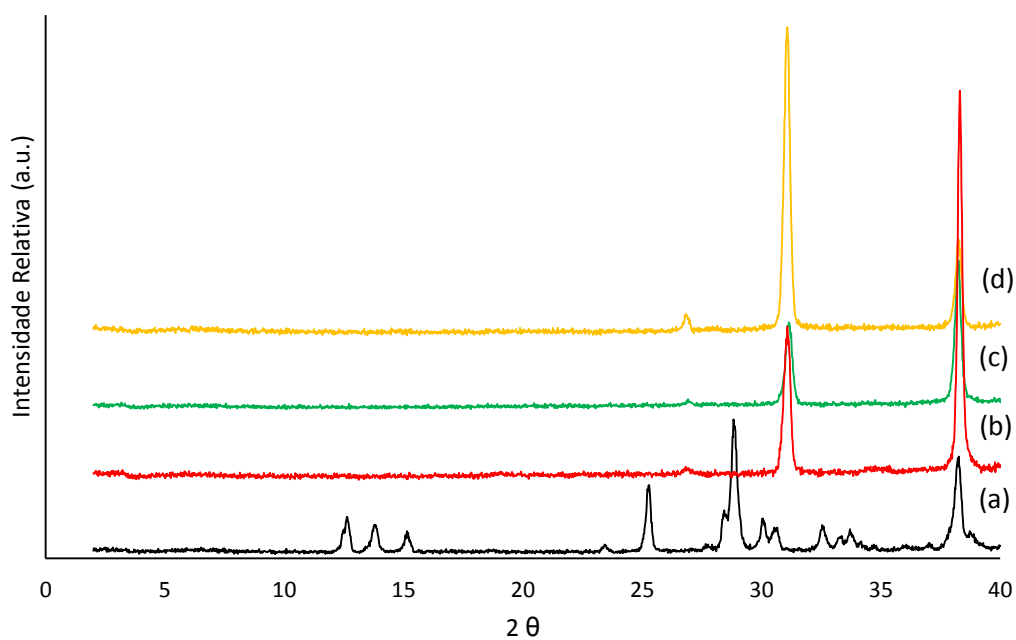


Figura 55. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (**R1**); (b) vermelho – produto da reação hidrotérmica com KBr (**R9b**); (c) verde – produto da reação à temperatura ambiente com KBr (**R9a**) e (d) azul – produto da reação de troca aniônica com KBr (**T5**).

Para íons cloreto, foi testada uma síntese hidrotérmica (**R10**). O difratograma de raios X de pó obtido para o produto é mostrado na Figura 56 juntamente com o do produto da troca aniônica com KCl (**T4**) e de **R1**.

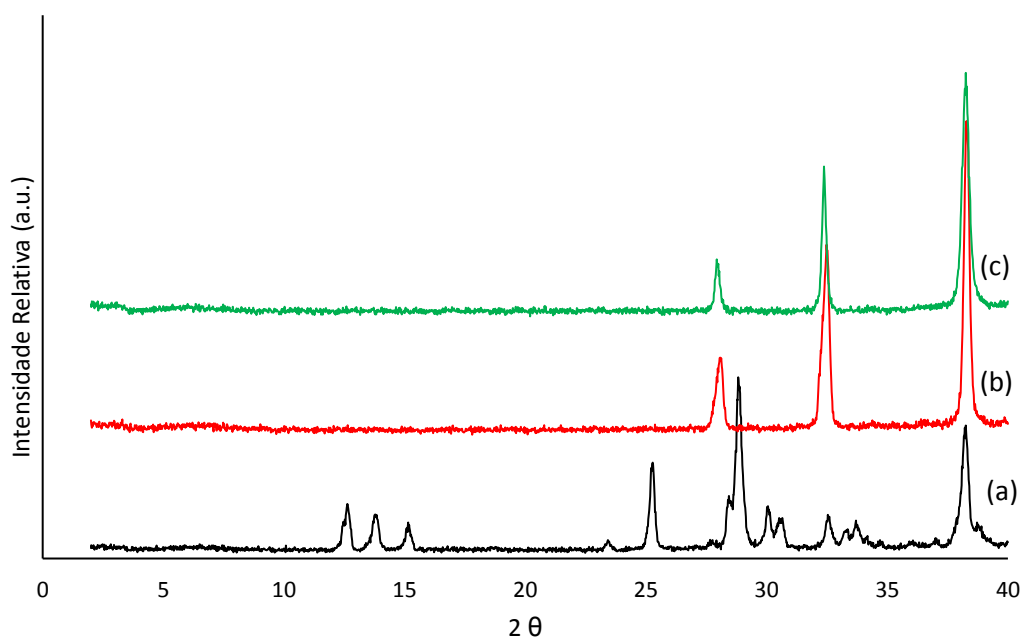


Figura 56. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – $[\text{Ag}(\text{pyz})]\text{NO}_3$ (**R1**); (b) vermelho – produto da reação de troca aniônica com KCl (**T4**) e; (c) verde – produto da reação hidrotérmica com KCl (**R10**).

A comparação dos dados mostra que os mesmos produtos foram obtidos tanto nas reações de troca quando nas reações hidrotérmicas ou a temperatura ambiente para os dois haletos. Portanto, conclui-se que houve a formação dos haletos de prata AgBr ou AgCl por qualquer uma das metodologias testadas.

6.4 Caracterização do Ligante TIPA e dos MOFs Sintetizados com este Ligante

Para o TIPA, o procedimento experimental utilizado foi análogo ao descrito na literatura. Mesmo assim, o produto da síntese foi analisado por ^1H NMR para verificar se o ligante foi de fato sintetizado. O espectro registrado é apresentado na Figura 57.

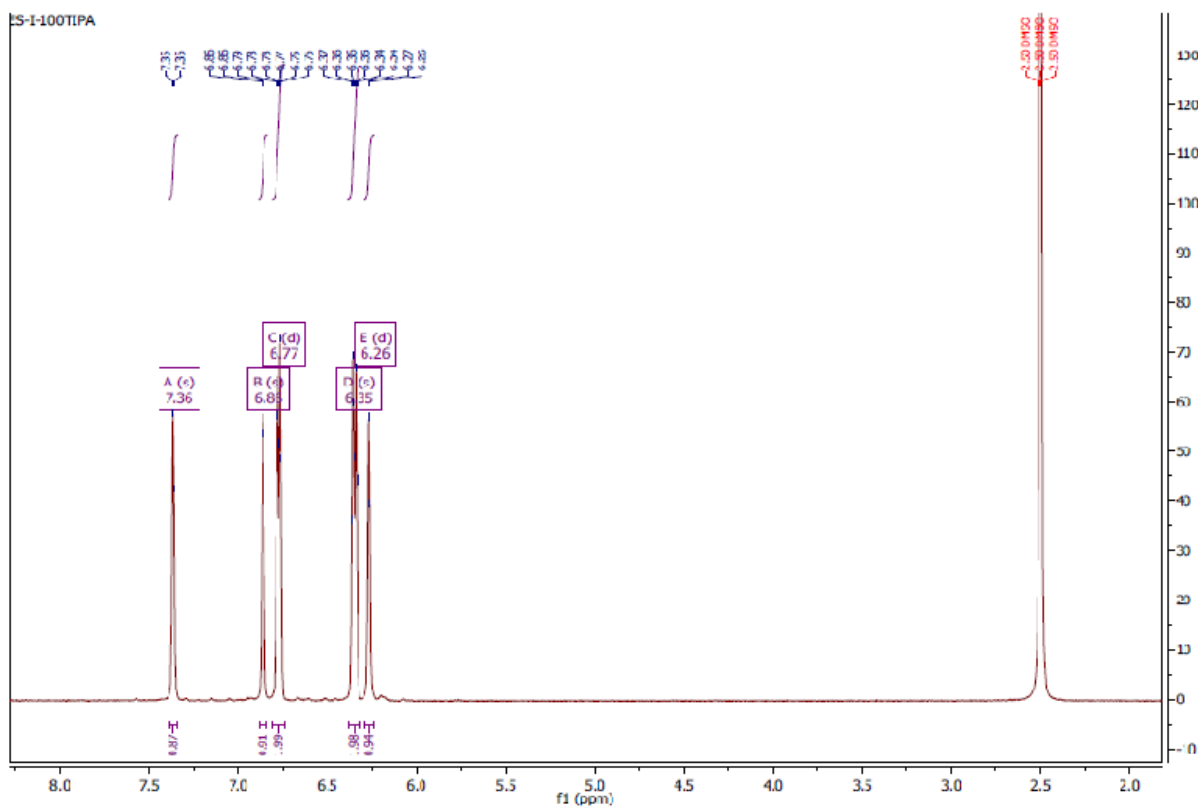


Figura 57. Espectro de ^1H RMN do ligante TIPA.

O resultado está de acordo com o esperado para o TIPA. Os cinco picos mostrados no espectro estão relacionados com os cinco hidrogênios distintos contido na molécula do ligante. Um esquema mostrando os hidrogênios homotópicos é apresentado na Figura 58.

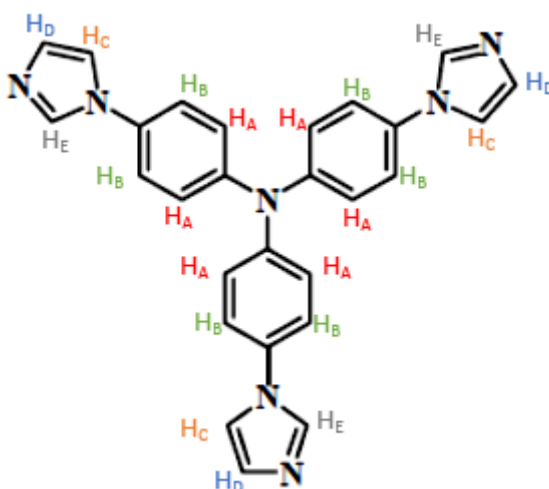


Figura 58. Hidrogênios homotópicos na molécula de TIPA.

Conforme o esperado, há dois picos com uma mesma intensidade mais alta (C e E) e outros três picos com as mesmas intensidades menores (A, B e D). O conjunto com maiores intensidades se refere aos hidrogênios H_A e H_B uma vez que há mais átomos deles na molécula. Os outros picos referem-se aos hidrogênios H_C, H_D e H_E, cada um deles tendo menos átomos que H_A ou H_B na molécula.

A atribuição dos picos é dada na Tabela 9.

Tabela 9. Atribuição dos picos do espectro de ¹H RMN do ligante TIPA.

Hydrogen	Shift (ppm)
H _A	6.35
H _B	6.77
H _C	6.35
H _D	6.86
H _E	7.36

A interpretação foi feita baseada no fato de que o nitrogênio central doa menos carga eletrônica para os átomos H_A individualmente do que o nitrogênio ligado ao grupo benzeno doa para H_B. De forma análoga, o nitrogênio ligado ao benzeno doa menos densidade eletrônica do que aquele contido no anel de cinco membros. O H_E é o hidrogênio mais deslocado, pois está distante de dois nitrogênios somente por um carbono.

As reações com TIPA incluíram diversos metais. Infelizmente, as que empregaram nitrato de cobalto resultaram em somente uma pequena quantidade de sólido, insuficiente para a análise por PXRD.

Os resultados promissores das reações entre cobre e pirazina (muitas gerando produtos cristalinos) nos encorajaram a estudar sistemas empregado diferentes precursores de cobre. As reações com nitrato de cobre originaram pouco sólido para o PXRD, mas aquelas com perclorato (**R17**) e acetato (**R18**) de cobre rederam sólido suficiente para a análise. Os padrões de difração de raios X de pó para seus produtos são apresentados na Figura 59 juntamente com o da reação com nitrato de zinco (**R15**), a qual também apresentou uma boa quantidade de sólido.

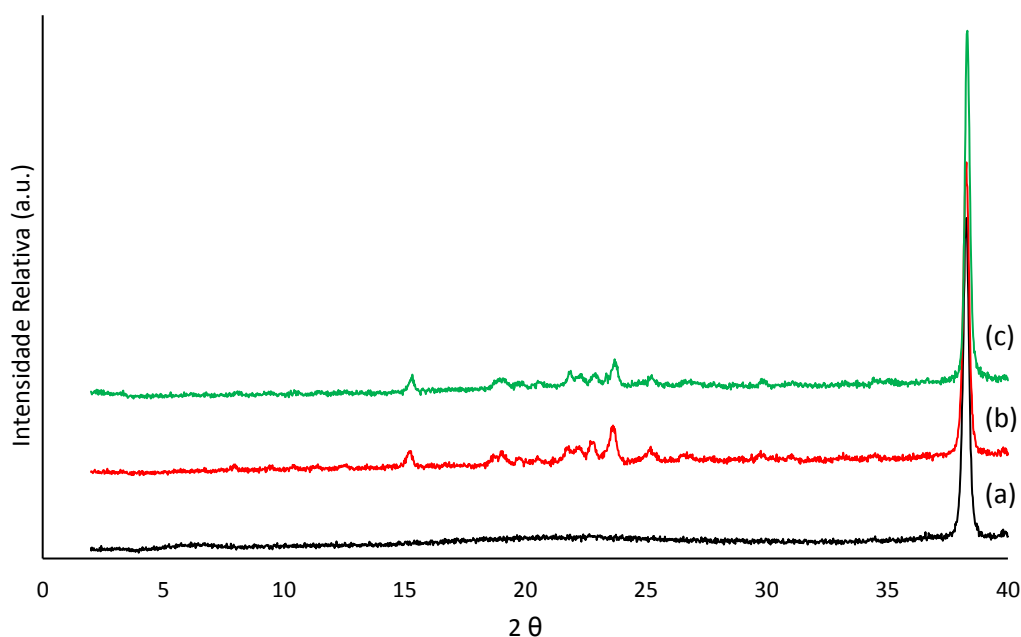


Figura 59. Comparação entre os difratogramas de raios X de pó registrados para: (a) preto – produto da reação de TIPA e nitrato de zinco (**R15**); (b) vermelho – produto da reação entre TIPA e acetato de cobre (**R18**) e (c) verde – produto da reação entre TIPA e perclorato de cobre (**R17**).

A grande semelhança entre os difratogramas de **R18** e **R17** sugere que produtos similares de cobre foram obtidos pelas duas metodologias empregadas. O produto de **R15** não apresentou nenhum pico de difração, indicando que o sólido tem uma baixa cristalinidade. Somente um sistema foi estudado para o zinco – reação hidrotérmica à 150 °C por 72 horas. Trabalhos futuros incluirão uma investigação mais profunda da reação entre zinco e TIPA empregando diferentes condições de temperatura, tempo de reação, pH e solvente. Tal investigação também é almejada para sistemas utilizando precursores de cobalto e cobre. O resultado esperado de tais investigações é a obtenção de MOFs inéditos contendo o ligante TIPA e, posteriormente, a realização de um extenso estudo de suas propriedades de troca aniônica, de maneira similar ao que foi feito com o MOF [Ag(py_z)]NO₃.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O MOF [Ag(py_z)]NO₃ foi sintetizado por uma metodologia inédita e com melhor rendimento do que aquele já descrito. Sua capacidade de troca aniônica foi estudada extensivamente e quinze diferentes ânions foram empregados. A grande maioria das trocas aniônicas apresentou resultados satisfatórios e somente as reações com perclorato, ascorbato e cromato não apresentaram sólidos. Nenhuma restrição quanto ao tamanho dos ânions foi observada, uma vez que os resultados indicam que tanto ânions volumosos como o sebaçato quanto ânions pequenos como o permanganato foram incorporados na *framework*.

Os estudos de seletividade também originaram resultados interessantes. Dentre os ânions orgânicos lineares, o que aparenta maior adsorção foi o sebaçato. Tal seletividade sugere que a *extraframework* formada por ânions maiores originou um composto final mais estável. Por outro lado, quando íons tetraédricos foram comparados, nenhum deles foi exclusivamente adsorvido pelo MOF, uma vez que o difratograma de raios X de pó do produto final não se mostrou similar ao de nenhum dos ânions testados. O mesmo ocorreu quando foi testada a seletividade entre lauril sulfato e sebaçato.

Portanto, o fato do MOF [Ag(py_z)]NO₃ ter apresentado indícios de seletividade para sebaçato quando na presença de outros ânions orgânicos lineares sugere que ele pode ser utilizado para separar esta espécie das outras. Além disso, ele poderia ser utilizado para capturar íons permanganato e perrenato em áreas poluídas. Os estudos também indicam que o MOF é adequado para separar permanganato e perrenato de soluções contendo perclorato. Os primeiros estudos acerca da recuperação do material inicial após os ensaios de troca não obtiveram sucesso. No entanto, eles foram feitos de maneira rápida e exploratória e trabalhos futuros incluem uma maior investigação quanto a este aspecto.

Com relação à comparação entre os resultados das reações de troca aniônica e as reações realizadas *in situ*, resultados interessantes foram obtidos. Para o íon permanganato, a única metodologia que sugere sucesso na incorporação do íon foi aquela empregando a troca aniônica com o [Ag(py_z)]NO₃ como material de partida. Quando a reação foi feita em condições hidrotérmicas na presença de ambos os íons, somente o complexo contendo íons nitrato foi obtido. Por outro lado, para íons

succinato, ambas as metodologias – troca aniônica e reação *in situ* à temperatura ambiente – resultaram na obtenção do mesmo produto, que é diferente de [Ag(py_z)]NO₃, evidenciando que o succinato foi incorporado por ambas as metodologias. O mesmo foi observado para os íons cloreto.

Infelizmente, problemas inesperados ocorreram durante os experimentos empregando KBr, onde observou-se a degradação da amostra durante a análise de PXRD. Os difratogramas de raios X de pó obtidos para estes produtos e para os produtos das reações com outros haletos determinaram que foram obtido os compostos AgBr, AgCl e AgI nas tentativas de troca aniônica com ânions brometo, cloreto e iodeto respectivamente.

Cristais de boa qualidade são almejados para todos os produtos obtidos uma vez que a análise por SCXRD é a técnica que pode confirmar de fato o a natureza do composto obtido. Para este trabalho em particular, tal análise é extremamente importante, pois ela confirmaria a obtenção de diversos compostos inéditos. Alguns deles seriam os primeiros compostos de pirazina e prata contendo ânions orgânicos lineares descritos na literatura.

As reações realizadas com o intuito de obterem-se novos compostos de pirazina e outros íons de metais de transição apresentaram resultados interessantes, especialmente aquelas utilizando o cobre. Para este íon, a maioria das reações renderam produtos cristalinos e trabalhos futuros incluem a obtenção de monocristais.

Os resultados obtidos por ¹H RMN sugerem que o ligante TIPA foi sintetizado com sucesso. Foi reportada a sua reação com cobalto(II), cobre(II) e zinco(II). Infelizmente, aquelas empregando os nitratos de cobre(II) ou de zinco(II) não originaram uma boa quantidade de sólidos. Para as outras, os sólidos obtidos apresentaram baixa qualidade cristalina. Portanto, para o ligante TIPA, trabalhos futuros incluem o estudo de reações em diferentes condições e o estabelecimento de condições ótimas de recristalização para os sólidos já obtidos.

8. REFERÊNCIAS

ACHELLE, Sylvian; BAUDEQUIN, Christine; PLÉ, Nelly. Luminescent materials incorporating pyrazine or quinoxaline moieties. **Dyes pigments**, v.98, p.575-600, 2013.

ALKORDI, Mohamed H.; LIU, Yunling; LARSEN, Randy W.; EUBANK, Jarrod F.; EDDAOUDI, Mohamed. Zeolite-like metal-organic frameworks as platforms of applications: on metalloporphyrin-based catalyst. **J Am Chem Soc**, v. 130, p. 12639-12641, 2008.

BAE, Youn-Sang; MULFORT, Karen L.; FROST, Houston; RYAN, Patrick; PUNNATHANAM, Sudeep; BROADBELT, Linda J.; HUPP, Joseph T.; SNURR, Randall Q. Separation of CO₂ from CH₄ using mixed-ligand metal-organic frameworks. **Langmuir**, v. 24, p. 8592-8598, 2008.

BANG, Jin H.; SUSLICK, Kenneth S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. **Adv Mater**, v. 22, p. 1039-1059, 2010.

BARRER, R. M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties, **J Am Chem Soc**, p. 127-132, 2010.

BASF. MUELLER, U; PUETTER, H.; HESSE, M. Electrochemical preparation of crystalline, porous, organometallic framework materials, useful e.g. for storage of gases, such as methane for use in fuel cells, with generation of metal ions from an anode in the preparation medium. WO2005049892-A1 EP1687462-A1 CN1886334-A CN1886536-A KR2006111618-A IN200601821-P4 MX2006004620-A1 US2007227898-A1 US2007248852-A1 JP2007533846-W US7553352-B2 CN100537414-C IN230435-B CN1886536-B JP2011042881-A JP2011064336-A US2011105776-A1 US7968739-B2 MX294272-B US8163949-B2 JP4970043-B2 KR1166590-B1 CA2544859-C JP5349505-B2.

BATTEN, Stuart R.; HOSKINS, Bernard F.; ROBSON, Richard. Structures of [Ag(tcm)(phz)_{1/2}] and [Ag(tcm)(pyz)] (tcm = tricyanomethanide, C(CN)₃⁻, phz = phenazine, pyz = pyrazine). **New J Chem**, p. 173 – 175, 1998.

BING, Xu; DONG, Chen; WENXIA, Tang. Structures of 1,1,1,1,1,2,2,2,2,2,-decaammine-3,3-diaqua-1,3;2,3-di-(μ-pyrazinato-N,N')-dicobalt(III)silver(I) nitrate tetrahydrate and 1,1,1,1,1,-pentaammine-2-(diethylenetriamine-N,N'.N''-1,2,(μ-pyrazinato,N,N')-cobalt(III)copper(II) perchlorate. **Acta Cryst**, C47, p. 1805-1808, 1991.

BLAKE, Alexander J.; CHAMPNESS, Neil R.; CREW, Marcello; PARSONS, Simon. Sawhorse connections in a Ag(I)-nitrite coordination network {[Ag(pyrazine)]NO₂}. **New J Chem**, p. 13-15, 1999.

BO, Qi-Bing; SUN, Guo-Xin; GENG, Dong-Ling. Novel three-dimensional pillared-layer Ln(II)-Cu(II) coordination polymers featuring spindle-shaped heterometallic building units. **Inorg Chem**, v. 49, p. 561-571.

BRECK, D. W.; EVERSOLE, W.G.; MILTON, R. M.; REED, T. B.; THOMAS, T. L. Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A. **J Am Chem Soc**, v. 78, p. 5963 – 5971, 1956.

BRENNAN, Daniel P.; ZAVALIJ, Peter Y.; OLIVER, Scott R. J. A one-dimensional zirconium hydroxyfluoride, [Zr(OH)₂F₃][enH]. **J Solid State Chem**, v.179, p. 665-670, 2006.

CARLUCII, Lucia; CIANI, Gianfranco, PROSERPIO, Davide M., SIRONI, Angelo. Novel networks of unusually coordinated silver(I) cations: the wafer-like structure of [Ag(py_z)₂][Ag₂(py_z)₅](PF₆)₃.2G and the simple cubic frame of [Ag(py_z)₃](SbF₆). **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 34, n. 17, p. 1895-1898, 1995.

CARLUCII, Lucia; GIANFRANCO, Ciani; PROSERPIO, Davide M.; SIRONI, Angelo. 2D polymeric silver(I) complexes consisting of markedly undulated sheet of squares. X-ray Crystal structure of [Ag(ppz)₂](BF₄) and [Ag(py_z)₂](PF₆) (ppz = piperazine, py_z = pyrazine). **Inorg Chem**, v. 34, p. 5698 – 6700, 1995.

CARLUCII, Lucia; CIANI, Gianfranco; PORTA, Francesca; PROSERPIO, Davide M.; SANTAGOSTINI, Laura. **Angew Chem Int Ed**, v. 41, n. 11, p. 1907-1911, 2002.

CHALATI, T.; HORCAJADA, P.; GREF, R.; COUVREUR, P.; SERRE, C. Optimisation of the synthesis of MOF nanoparticles made of flexible porous fumarate MIL-88^a. **J Mater Chem**, v. 21, p. 2220-2227, 2011.

CHEN, Banglin; LIANG, Chengdu; YANG, Jun; CONTRERAS, Damacio S; CLANCY, Yvette L.; LOBKOVSKY, Emil B.; YAGHI, Omar M.; DAI, Sheng. A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes. **Angew Chem Int Ed**, v. 45, p. 1390-1393, 2006.

CHEN, Xu-Dong; WAN, Chong-Qing; SUNG, Herman H. Y.; WILLIAMS, Ian D.; MAK, Thomas C. W. Control of channel size for selective guest inclusion with inlaid anionic

building blocks in a porous cationic metal-organic host framework. **Chem Eur J**, v. 15, p. 6518-6528, 2009.

CHITRAKAR, Ramesh; MAKITA, Yoji; SONODA, Akinari; HIROTSU, Takahiro. Synthesis of a novel layered double hydroxides $[MgAl_4(OH)_{12}](Cl)_{2.2} \cdot 4H_2O$ and its anion-exchange properties. **J Hazard Mater**, v. 185, p. 1435-1439, 2011.

COOK, Timothy R.; ZHENG, Yao-Rong; STANG, Peter J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials. **Chem Rev**, v. 113, p. 734-777, 2013.

CUI, Linfan; JIAO, Tifeng; ZHANG, Qingrui; ZHOU, Jingxin; PENG, Quiming. Facile preparation of silver nanoparticles as visible light photocatalyst. **J Nacosci Nanotechnol**, v.50, 2015

CUI, Xianjin; NHLOBYSTOV, Andrei N.; CHEN, Xinyong; MARSH, Dan H.; BLAKE, Alexander J.; LEWIS, Williams; CHAMPNESS, Neil R.; ROBERTS, Clive J.; SCHRÖDER, Martin. Dynamic equilibria in solvent-mediated anion, cation and ligand exchange in transition-metal coordination polymers: solid-state transfer or recrystallization? **Chem Eur J**, v. 15, p. 8861-8873, 2009.

CUI, Yuanjing; YUE, Yanfeng; QIAN, Guodong; CHEN, Banglin. Luminescent functional metal-organic frameworks. **Chem Rev**, v. 112, p. 1126-1162, 2012.

CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 82, p. 1-78, 2005.

CUSTELCEAN, Radu; MOYER, Bruce A. Anion separation with metal-organic frameworks. **Eur J Inorg Chem**, p. 1321-1340, 2007.

CUNHA-SILVA, Luís; RUKSANNA, Ahmad; HARDIE, Michael J. Coordination networks with carborane anions: Ag(I) and nitrogen bridging ligands. **Aust J Chem**, v. 59, p. 40-48, 2006.

DEMAZEAU, Gérard. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. **J Mater Sci**, v. 34, p. 2104-2114, 2008.

DINCA, Mircea; DAILLY, Anne; LIU, Yun; BROWN, Craig M.; NEUMANN, Dan A.; LONG, Jeffrey R. Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with exposed Mn^{2+} coordination sites. **J Am Chem Soc**, v. 128, p. 16876-16883, 2006.

FANG-FANG, Li; MA, Jian-Fang; SONG, Shu-Yan; YANG, Jin; LIU, Ying-Ying; SU, Zhong-Min. Influence of neutral ligands on the structure of silver(I) sulfonates. **Inorg Chem**, v. 44, p. 9374-9383, 2005.

FARHA, Omar K.; HUPP, Joseph T. Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials. **Acc Chem Res**, v. 43, p. 1166-1175, 2010.

FEI, Honghan; ROGOW, David L.; OLIVER, Scott R. J. Reversible anion exchange and capacity properties of two cationic metal-organic frameworks based on Cu(I) and Ag(I). **J Am Chem Soc**, v. 132, p. 7202-7209, 2010.

FEI, Honghan; OLIVER, Scott R. J. Copper hydroxide ehtanedisulfonate: a cationic inorganic layered material for high-capacity anion exchanged. **Angew Chem Ed**, v. 50, p. 9066-9070, 2011.

FEI, Honghan; HAN, Cari S.; OLIVER, Scott R. J. A cationic antimonite chain templated by sulfate: $[Sb_6O_7^{4+}][SO_4^{2-}]_2$. **Inorg Chem**, v. 51, p.8655-8657, 2012.

FEI, Honghan; PHAM, Catherine H.; OLIVER, Scott R. J. Anion Exchange of the cationic layered material $[Pb_2F_2]^{2+}$. **J Am Chem Soc**, v. 134, p. 10729-10732, 2012.

FEI, Honghan; HAN, Cari S.; ROBINS, Jeremy C.; OLIVER, Scott R. J. A cationic metal-organic solid solution based on Co(II) and Zn(II) for chromate trapping. **Chem Mater**, v. 25, p. 647-652, 2013.

FEI, KE; YUAN; Yu-Peng; QIU, Ling-Guang; SHEN, Yu-Hua; XIE, An-Jian; ZHU, Jun-Fa; TIAN, Xing-You; ZHANG; Li-De. Facile fabrication of magnetic metal-organic framework nanocomposites for potential targeted drug delivery. **J Mater Chem**, v. 21, p. 3843-3848, 2011.

FU, Hong-Ru; KANG, Yao; ZHANG, Jian. Highly selective sorption of small hydrocarbons and photocatalytic properties of three metal-organic framewroks based on tris(4-1H-imidazol-1-yl)phenyl)amine ligand. **Inorg Chem**, v. 53, p. 4209-4214, 2014.

FU, Hong-Ru; XU, Zhong-Xuan; ZHANG, Jian. Water-stable metal-organic frameworks for fast and high dichromate trapping via single-crystal-to-crystal ion Exchange. **Chem Mater**, v. 27, p. 205 – 210, 2015.

FUJITA, Makoto; KNOW, Yoon Jung; WASHIZU, Satoru; OGURA, Katsuyuki. Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cádmium(II) and 4,4'-bipyridina. **J Am Chem Soc**, v. 116, p. 1151-1152, 1994.

FURUKAWA, Hiroyasu; KO, Naukeun; GO, Yong Bok; ARATANI, Naoki; CHOI, Sang Beom; CHOI, Eunwoo; YAZAYDIN, A. Özgüir; SNURR, Randall Q.; O'KEEFFE, Michael; KIM, Jaheon; YAGHI, Omar M. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. **Science**, v. 329, p. 424-428, 2010.

FURUKAWA, Hiroyasu; CORDOVA, Kyle E.; O'KEEFFE, Michael; YAGHI, Omar M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, v. 34, p. 974-987, 2013.

GARAY, ANA L.; PICHON, ANNE; JAMES, Stuart L. Solvent-free synthesis of metal complexes. **Chem Soc Rev**, v. 36, p. 846-855, 2007.

GOH, Kok-Hui; LIM, Teik-Thye; DONG, Zhili. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. **Water Res**, v. 42, p. 1324-1368, 2008.

HAGGERTY, Grace M.; BOWMAN, Robert S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. **Environ Sci Technol**, v. 28, p. 452-458, 1994.

HAMON, Lomig; LECLERC, Hervé; GHOUFI, Aziz; OLIVEIRO, Laetitia; TRAVERT, Arnaud; LAVALLEY, Jean-Claude; DEVIC, Thomas; SERRE, Christian; FÉREY, Gérard; WEIRELD, Guy De; VIMONT, Alexandre; MAURIN, Guillaume. Molecular insight into the adsorption of H₂S in the flexible MIL-53(Cr) and rigid MIL-47(V) MOFs: infrared spectroscopy combined to molecular simulations. **J Phys Chem**, v. 115, p. 2047-2056, 2011.

HARRIS, Kenneth D. M.; TREMAYNE, Maryjane; KARIUKI, Brenson M. Contemporary advances in the use od poder x-ray diffraction for structure determination. **Angew Chem**, v. 40, p. 1626-1651, 2001.

HORCAJADA, Patricia; SERRE, Christian; RÉGI-VALLET, María; SEBBAN, Muriel; TAULELLE, Francis; FÉREY, GÉRARD. Metal-organic frameworks as eficiente materials for drug delivery. **Angew Chem Int Ed**, v. 45, p. 5974-5978, 2006.

HORCAJADA, Patricia; GREF, Ruxandra; BAATI, TAKER; ALLAN Phoebe K.; MAURIN, Guillaume; COUVREUR, Patrick; FÉREY, Gérard; MORRIS, Russel E.; SERRE, Christian. Metal-organic frameworks in biomedicine. **Chem Rev**, v. 112, p. 1232-1268, 2012.

HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the $Zn(CN)_2$ and $Cd(CN)_2$ structures and the synthesis and structure of the diamond-relate framework $[N(CH_3)_4][Cu^I Zn^I(CN)_4]$ and $Cu^I[4,4',4'',4''''-tetracyanotetraphenylmethane]BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$. **J Am Chem Soc**, v. 112, p. 1546-1554, 1990.

INGLESON, Michael J.; BARRIO, Jorge Perez; BACSA, John; DICKINSON, Calum; PARK, Hyunsoo; ROSSEINSKY, Matthew J. Generation of a solid Bronsted acid site in a chiral framework. **Chem Commun**, p. 1287-1289, 2008.

KE, Fei; YUAN, Yu-Peng; QIU, Ling-Guang; SHEN, Yu-Hua; XIE, An-Jian; ZHU, Jun-Fa; TIAN, Xing-You; ZHANG, Li-De. Facile fabrication of magnetic metal-organic framework nanocomposites for potential targeted drug delivery. **J Mater Chem**, v. 21, p. 3843-3848, 2011.

KOSAL, Maragaret E.; CHOU, Jun-Hong; WILSON, Scott R; SUSLICK, Kenneth S. A functional zeolite analogue assembled from metalloporphyrins. **Nat Mater**, v. 1, p. 118-121, 2002.

KRENO, Lauren E.; LEONG, Kirsty; FARHA, Omar K.; ALLENDORF, Mark; VAN DUYNE, Richard P.; HUPP, Joseph T. Metal-organic frameworks as chemical sensors. **Chem Rev**, v. 112, p. 1105-1125, 2012.

KUPPLER, Ryan J.; TIMMONS, Daren J.; FANG, Qian-Rong; LI, Jian-Rong; MAKAL, Trevor, A.; YOUNG, Mark D.; YUAN, Daqiang; ZHAO, Dan; ZHUANG, Wenjuan; ZHOU, Hong-Cai. Potential applications of metal-organic frameworks. **Coord Chem Rev**, v. 253, p. 3024-2066, 2009.

LANSKY, David E.; ZAVALIJ, Peter Y.; OLIVER, Scott R. J. A layered tin(II) phosphonate $[Sn(C_6H_5O_3P)]_n$. **Acta Cryst**, C57, p. 1051-1052, 2001.

LAYE, Rebecca H.; MCINNES, Eric J.L. Solvothermal synthesis of paramagnetic molecular clusters. **Eur J Inorg Chem**, p. 2811-2818, 2004.

LEE, Brammer; BURGARD, Michael D.; EDDLESTON, Mark D.; RODGER, Colin S.; RATH, Nigam P.; ADAMS, Harry. Designing neutral coordination networks with the aid of hydrogen bond mimicry using silver(I) carboxylates. **Cryst Eng Comm**, v. 4, n. 44, p. 239-248, 2002.

LEE, JeongYoung; FARHA, Omar K.; ROBERTS, John; SCHEIDT, Karl A.; NGUYEN, SonBihn T.; HUPP, Joseph T. Metal-organic frameworks materials as catalysts. **Chem Soc Rev**, v. 38, p. 1450-1459, 2009.

LI, Xinxiong; XU, Hongyan; KONG, Fanzhen; WANG, Ruihu. A cationic metal-organic framework consisting of nanoscale cages: capture, separation, and luminescent probing of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ through a single-crystal to single-crystal process. **Angew Chem Int**, v. 52, p. 13769 – 13773, 2013.

LI, Jian-Rong; SCULLEY, Julian; ZHOU, Hong-Cai. Metal-organic frameworks for separations. **Chem Rev**, v. 112, p. 869-932, 2012.

Li, Yingwei; YANG, Ralph T. Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177. **Langmuir**, v. 23, p. 12937-12944, 2007.

LIN, Haisheng; YAN, Bangbo; BOYLE, Paul D.; MAGGARD, Paul A. Synthesis and properties of pyrazine-pillared $\text{Ag}_3\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_7$ and AgReO_4 layered phases. **J Solid State Chem**, v. 179, p. 217-225, 2006.

LIU, Hai-Yan; WU, Hua; MA, Jian-Fang; SONG, Shu-Yan; YANG, Jin, LIU, Ying-ying; SU, Zhong-Min. Structural study of silver(I) sulfonate complexes with pyrazine derivatives. **Inorg Chem**, v.46, p.7299-7311, 2007.

LIU, Shan-Shan; YUAN, Shuai; HU, Tup-Ping; SUN, Di. A 3D luminescent metal-organic framework constructed from Cu_4I_4 cubane clusters and triangular imidazole ligand. **Z Anorg Allg Chem**, v. 640, p. 2030-2034, 2014.

LIU, Zhaoping; MA, Renzhi; OSADA, Minoru; IYI, Nobuo; EBINA, Yasuo; TAKADA, Kazunori; SASAKI, Takayoshi. Synthesis, anion Exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies. **J Am Chem Soc**, v. 128, p. 4872-4880, 2006.

LU, Zhen-Zhong; ZHANG, Rui; LI, Yi-Zhi; GUO, Zi-Jian; ZHENG, He-Gen. Solvatochromic behavior of a nanotubular metal-organic framework for sensing small molecules. **J Am Chem Soc**, v. 133, p. 4172-4174, 2011.

MASSA, Werner. **Crystal Structure Determination**. 2^a edição. Berlim. Springer-Verlag Berlim Heidelberg New York, 2004.

MANNA, Biplab; CHAUDHARI, Abhijeet K.; JOARDER, Biplab; KARMAKAR, Avishek; GHOSH, Sujit K. Dynamic structural behaviour and anion-responsive tunable luminescence of a flexible cationic metal-organic framework. **Angew Chem Int Ed**, v. 53, p. 998-1002, 2013.

MERCURY 3.3. Copyright CCDC 2001-2013.

MUELLER, U.; TEICH, Schubert, M.; PUETTER, H.; ARNDT-SCHIERLE, K.; PASTRÉ, J. Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. **J Mater Chem**, v. 16, p. 626-636, 2006.

MURRAY, Leslie J; DINCA, Mircea; LONG, Jeffrey R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. **Chem Soc Rev**, v. 38, p. 1294-1314, 2009.

OLIVER, Scott R. J.; Cationic inorganic materials for anionic pollutant trapping and catalysis. **Chem Soc Rev**, v. 38, p. 1868-1881, 2009.

PARNHAN, Emily R.; MORRIS, Russel, E. Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids. **Acc Chem Res**, v. 40, p. 1005-1013, 2007.

PICHON, Anne; LAUZEN-GARAY, Ana; JAMES, Stuart L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. **Cryst Eng Comm**, v. 8, p. 211-214, 2006.

REN, Yan-Ping; KONG, Xiang-Jian; HU, Xiang-Yang; SUN, Meng; LONG, La-Sheng; HUANG, Rong-Bin; ZHENG, Lan-Sun. Influence of steric hindrance of organic ligand on the structure of Keggin-based coordination polymer. **Inorg Chem**, v. 45, p. 4016-4023, 2006.

ROGAN, David L.; SWANSON, Claudia H.; OLIVER, Allen G.; OLIVER, Scott R. J. Two related gadolinium aquo carbonate 2-D and 3-D structures and their thermal, spectroscopic and paramagnetic properties. **Inorg Chem**, v. 48, p. 1533-1541, 2009.

ROGAN, David L.; FEI, Honghan; BRENNAN, Daniel P.; IKEHATA, Mariko; ZAVALIJ, Peter Y.; OLIVER, Allen G.; OLIVER, Scott R. J. Hydrothermal synthesis of two cationic bismuthate clusters: *na* alkylendisulfonate bridged hexamer,

[Bi₆O₄(OH)₄(H₂O)₂][(CH₂)₂(SO₃)₂]₃ and a rare nonamer templated bt triflate, [Bi₉O₈(OH)₆]CF₃SO₃]₅. **Inorg Chem**, v.49, p. 5619-5624, 2010.

ROGOW, David L.; RUSSEL, Matthew P.; WAYMAN, Lora M.; SWANSON, Claudia H.; OLIVER, Allen G; SCOTT, Oliver R. J. Hydrothermal synthesis and characterization of three cationic inorganic-organic hybrid materials based on lead fluoride. **Cyrst Growth Des**, v. 10, p. 823-829, 2010.

ROWSELL, Jesse L. C.; YAGUI, Omar M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Micropor Mesopor Mat**, v. 73, p. 3-14, 2004.

SALAMI, Tolulope O.; ZAVALIJ, Peter Y.; OLIVER, Scott R. J. BING-1: a tin-oxalate-fluoride frameworks Na₄Sn₄(C₂O₄)₃F₆. **Acta Cryst**, E57, p. m111-m113, 2001.

SALAMI, Tolulope O.; ZAVALIJ, Peter Y.; OLIVER, Scott R. J. BING-2: a layered tin-potassium fluoride KSn(C₂O₄)F . **Acta Cryst**, E57, p. i49-i51, 2001.

SALAMI, Tolulope O.; MAROUCHKIN, Kiril; ZAVILIJ, Peter Y; OLIVER, Scott R. J. Three low-dimensional tin oxalate and tin phosphate materials: BING-4, -7 and -8. **Chem Mater**, v.14, p. 4851-4857, 2002.

SALAMI, Tolulope O.; ZAVALIJ, Peter Y.; OLIVER, Scott R. J. Synthesis and Crystal structure of two tin fluoride materials NaSnF₃ (BING-12) and Sn₃F₃PO₄. **J Solid State Chem**, v.177, p.800-805, 2004.

SALAMI, Tolulope O.; FAN, Xiaojuan; ZAVALIJ, Peter Y.; OLIVER, Scott R. J. Synthesis, structure and magnetic properties of a tin cobalt phosphate frameworks, SnCo₂(H₂O)₂(PO₄)₂.H₂O. **Inorg Chem Comm**, v.9, p. 64-67, 2006.

SCHLICHTE, Klaus; KRATZKE, Tobias; KASKEL, Stefan. Improved synthesis, termal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 73, p. 81-89, 2004.

SERGO, Kevin, M.; HAN, Cari S.; BRESLER, Marc R.; CITRAK, Susan C.; ABDOLLAHIAN, Yashar; FEI, Honghan; OLIVER, Scott R. J. Erbium hydroxide ethanedisulfonate: a cationic layered material with organic anion Exchange capability. **Inorg Chem**, v. 54, p. 3883-3888, 2015.

SON, Won-Jin; KIM, Jun; KIM, Jaheon; AHN, Wha-Seung. Sonochemical synthesis of MOF-5. **Chem Commun**, p. 6336-6338, 2008.

STOCK, Norbet; BISWAS, Shyam. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chem Rev**, v. 112, p. 993-969, 2012.

SWANSON, Claudia H.; SHAIKH, Harris, A.; ROGOW, David L.; OLIVER, Allen G.; CAMPANA, Charles F.; OLIVER, Scott R. J. Antimony oxide hydroxide ethanedisulfonate: a cationic layered metal oxide for lewis acid applications. **J Am Chem Soc**, v. 130, p. 11737-11741, 2008.

TRAN, Dat T.; CHU, Deryn; OLIVER, Allen G.; OLIVER, Scott R. J. Synthesis and characterization of strontium 1,3,5-benzenetricarboxylate, $[\text{Sr}_3(1,3,5\text{-BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Inorg Chem Comm**, v.12, p. 351-354, 2009.

TRAN, Dat T.; ZAVALIJ, Peter Y.; OLIVER, Scott R. J. $\text{Pb}_3\text{F}_5\text{NO}_3$, a cationic layered material for anion-exchange. **J Am Chem Soc**, v.124, p. 2966-2969, 2001.

TRAN, Dat T.; ZAVALIJ, Peter Y.; OLIVER, Scott R. J. Tetrafluorodipyridinegermanium. **Acta Cryst**, E58, p. m742-m743, 2002.

TRAN, Dat T.; KAM, Yi-Sheng; ZAVALIJ, Peter Y.; OLIVER, Scott R. J. Structural diversity and polytypism of lead phenylphosphonates: BING-6 and BING-9. **Inorg Chem**, v. 42, p. 2165-2172, 2003.

TRAN, Dat T.; CHU, Deryn; OLIVER, Allen G.; OLIVER, Scott R. J. A 3-D lanthanum-organic framework containing double chains: $\text{La}_2[\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO}_2)_2]_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Inorg Chem Comm**, v. 13, p. 649-652, 2010.

TRANCHEMONTAGNE, David J; HUNT, Joseph R.; YAGHI, Omar M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199 and IRMOF-0. **Tetrahedron**, v. 64, p. 8853-8857, 2008.

TURCK, Alain; PLÉ, Nelly; MONGIN, Florence; QUÉGUINER, Guy. Advances in the directed metallation of azines and diazines (pyridines, pyrimidines, pyrazines, pyridazines, quinolines, benzodiazines and carbolines). Part 2: metallation of pyrimidines, pyrazines, pyridazines and benzodiazines. **Tetrahedron**, v.57, p.4489-4505, 2001.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA – SANTA CRUZ. Disponível em: www.ucsc.edu
Acesso em: 13/04/2016.

VENKATARAMAN, D.; LEE, Stephen; MOORE, Jeffrey S.; ZHANG, Peng; HIRSCH, Keith A.; GARDNER, Geoffrey B.; COVEY, Aaron C.; PRENTICE, Christine L. Coordination networks based on multitopic ligands and silver(I) salts: a study of network connectivity and topology as a function of conformation. **Chem Mater**, v. 8, p. 2030-2040, 1996.

VENNA, Surendar R; CARREON, Moises A. Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation. **J Am Chem Soc**, v. 132, p. 76-78, 2010.

VRANKA, R. G.; AMMA, E. L. Metal ion-aromatic complexes. II. The Crystal structure of the 1:1 silver nitrate-pyrazine Complex. **Inorg Chem**, v. 5, p. 1020-1025, 1966.

WALTON, Paul H. **Beggining group theory for chemistry**. New York. Oxford University Press, 2004.

WALTON, Richard I. Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. **Chem Soc Rev**, v. 31, p. 230-238, 2002.

WANG, Min Qing; SHEN, Dongmin; BÜLOW, Martin; LAU, Mil Lau; DENG, Shuguang; FITCH, Frank R.; LEMCOFF, Norberto O.; SEMANSCIN, Jessica. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 55, p. 217-230, 2002.

WANG, Shaobin; PENG, Yuelian. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chem Eng J**, v. 156, p. 11-24, 2010.

WILLERMANN, Michael, MULCAHY, Clodagh; SIGEL, Roland K. O.; CERDÀ, Marta M.; FREISINGER, Eva; MIGUEL, Pablo J. S.; ROITZSCH, Michael; LIPPERT, Bernhard. Pyrazine as a building block for molecular architectures with Pt^{II}. **Inorg Chem**, v. 45, p. 2093 -2099, 2006.

WU, Hua; MA, Jian-Fang; Liu, Ying-Ying; YANG, Jin; Liu, Hai-Yan. Diverse topologies of six coordination polymers constructed from a tris(4-imidazolylphenyl)amine ligand and different carboxylates. **Cryst Eng Comm**, v. 13, p. 7121-7128, 2011

YAO, Xiao-Qiang; CAO, Da-peng; HU, Jin-Song; LI, Yi-Zhi; GUO, Zi-Jian; ZHENG, He-Gen. Chiral and porous coordination polymers based on a n-centered triangular rigid ligand. **Crys Growth Des**, v. 11, p. 231-239, 2011.

YAO, Xiao-Qiang; PAN, Zhao-Rui; HU, Jin-Song; LI, Yi-Zhi; GUO, Zi-Jian; ZHENG, He-Gen. The rational synthesis of (10,3)-type MOFs based on tetranuclear $[W(Mo)OS_3Cu_3]^+$ secondary building units. **Chem Commun**, v. 47, p. 10049-10051, 2011.

YAO, Xiao-Qiang; ZHANG, Ming-Dao; HU, Jin-Song; LI, Yi-Zhi; GUO, Zi-Jian; ZHENG, He-Gen. Two porous zinc coordination polymers with (10,3) topological features based on a N-centered tripodal ligand and the conversion of a (10,3)-d subnet to a (10,3)-a subnet. **Cryst Growth Des**, v. 11, p. 3039-3044, 2011.

YAO, Xiao-Qiang, HU, Jin-Song; ZHANG, Ming-Dao; QIN, Ling; LI, Yi-Zhi; GUO, Zi-Jian; ZHENG, He-Gen. Chiral and noncentrosymmetric metal-organic frameworks featuring a 2D \rightarrow 3D parallel/parallel inclined subpolycatenation. **Cryst Growth Des**, v. 13, p. 3381-3388, 2013.

YAGHI, O. M.; LI, Hailian. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. **J Am Chem Soc**, v. 117, p. 10401-10402, 1995.

ZHOU, Wei; YILDIRIM, Taner. Nature and tunability of enhanced hydrogen binding in metal-organic frameworks with exposed transition metal sites. **J Phys Chem C**, v. 112, p. 8132-8135, 2008.