



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese de Polímeros e Redes de Coordenação do Tipo MOF Utilizando
Ácido Trimésico, Diimidazóis Naftálicos e Metais de Transição *d*”.**

João Manoel Rocha Gonçalves

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2020



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese de Polímeros e Redes de Coordenação do Tipo MOF Utilizando
Ácido Trimésico, Diimidaz Naftálicas e Metais de Transição *d*”**

João Manoel Rocha Gonçalves

Orientador: Grégoire Jean-François Demets

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Gonçalves, João Manoel Rocha

Síntese de Polímeros e Redes de Coordenação do Tipo MOF Utilizando Ácido Trimésico, Diimidaz Naftálicas e Metais d^n . / João Manoel Rocha Gonçalves. Orientador Grégoire Jean-François Demets. Ribeirão Preto – SP, 2020.

173 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de Concentração: Química.

Palavras-chave 1. Polímeros de Coordenação; 2. Metal-Organic Framework; 3. Ácido Trimésico. 4. Naftaleno Diimidaz.

Folha de Aprovação

Nome: João Manoel Rocha Gonçalves

Título: Síntese de Polímeros e Redes de Coordenação do Tipo MOF Utilizando Ácido Trimésico, Diimidaz Naftálicas e Metais de Transição *d*.

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Aprovado em: 14/04/2020.

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Benedito dos Santos Lima Neto

Instituição: IQSC USP

Assinatura: _____

Julgamento: **Aprovado**

Profa. Dra.: Sofia Nikolaou

Instituição: Departamento de Química FFCLRP

Assinatura: _____

Julgamento: **Aprovado**

Prof. Dr.: Juliano Alves Bonacim

Instituição: IQ Unicamp

Assinatura: _____

Julgamento: **Aprovado**

Prof. Dr.: Grégoire Jean-François Demets

Instituição: Departamento de Química FFCLRP

Assinatura: _____

Julgamento: **Presidente da banca**

Dedicatória

Dedico esse trabalho a minha mãe Ana Mavelina e ao meu irmão Maurício, fontes de toda minha inspiração e por todo nosso amor incondicional.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelos 24 meses de financiamento do meu projeto.

Agradeço aos companheiros de grupo, Me. Renato Salviato e a Dra. Lilian R. R. Souza, por todo tipo de ajuda, pelo enorme suporte e colaboração para com meu trabalho.

Agradeço a Profa. Dra. Sofia Nikoloau por sempre disponibilizar seu laboratório, seus equipamentos, por todas as aulas, por todas as discussões, ensinamentos e pelas contribuições dadas no meu exame de qualificação.

Agradeço ao Prof. Dr. Herenilton Paulino de Oliveira por disponibilizar seu laboratório e equipamentos e pelas contribuições dadas no meu exame de qualificação.

Agradeço aos químicos do departamento, Vinícius Palaretti, Lourivaldo dos Santos, Rodrigo Silva, por todas as análises realizadas, pelo cuidado com as amostras e por todo suporte dado.

Agradeço aos ICs do LMIM, e também amigos Murilo Mercham, Giovanni Dias, Julio Carvalho e Vitória Maximino por toda ajuda na bancada e também fora dela, pela amizade e por todos os momentos memoráveis.

Agradeço ao Prof. Dr. Eduardo Triboni por todo suporte para com as NDIs, pela doação do ácido trimésico e pelo seu grande apoio ao meu projeto.

Por fim agradeço a todos do Departamento de Química da USP-RP que me ajudaram de alguma forma.

Resumo

MOFs (Metal-Organic Frameworks) são uma classe de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, com estrutura micro porosa e cristalina que tem sido muito pesquisada nos últimos anos por conta de suas propriedades interessantes que permitem inúmeras aplicações como catálise seletiva, adsorção de gases e fotossíntese artificial. Exploramos aqui novas metodologias de síntese, as características espectroscópicas de MOFs formadas com ácido trimésico e metais de transição comuns, assim como combinações de metais de transição com diimidazóis naftálicos como ligantes. O ácido trimésico é um excelente ligante por conta de sua estabilidade térmica e química, e sobretudo por conta de sua alta afinidade química com a maioria dos elementos metálicos existentes, resultando em MOFs diversas e estáveis. Já as diimidazóis naftálicas apresentam propriedades interessantes, como formação de ânions radicais estáveis, grande capacidade de deslocalização eletrônica (e conseqüentemente capacidade de formarem sistemas π estendidos por empilhamento). Essas também exibem grande estabilidade térmica e química, são fotoativas e eletroativas e todas essas propriedades são normalmente mantidas em MOFs e polímeros de coordenação. Além de desenvolvermos metodologia de síntese alternativa, procuramos entender e sistematizar a formação de MOFs bimetalicas com ácido trimésico e MOFs monometálicas com as diimidazóis naftálicas, com estudos cristalográficos, e espectroscópicos entre outros.

Palavras-chave: 1. Metal-Organic Framework; 2. Polímeros de Coordenação; 3. Ácido Trimésico. 4. Naftaleno Diimidazóis

Abstract

MOFs (Metal-Organic Frameworks) are a class of hybrid organic-inorganic materials, with a micro-porous and crystalline structure that has been extensively researched in recent years due to their interesting properties that allow for numerous applications such as selective catalysis, gas adsorption and photosynthesis artificial. We explore here new synthesis methodologies, the spectroscopic characteristics of MOFs formed with trimesic acid and common transition metals, as well as combinations of transition metals with naphthalene diimides as linkers. Trimesic acid is an excellent linker because of its thermal and chemical stability, and above all because of its high chemical affinity with most of the existing metallic elements, resulting in diverse and stable MOFs. Naphthalene diimides, on the other hand, have interesting properties, such as the formation of stable radical anions, great capacity for electronic relocation (and consequently the ability to form π systems extended by stacking). These also exhibit great thermal and chemical stability, are photoactive and electroactive and all of these properties are normally maintained in MOFs and coordinating polymers. In addition to developing alternative synthesis methodology, we seek to understand and systematize the formation of bimetallic MOFs with trimesic acid and monometallic MOFs with naphthalene diimides, with crystallographic and spectroscopic studies, among others.

Keywords: 1. Metal-Organic Framework; 2. Coordination Polymers; 3. Trimesic Acid.
4. Naphthalene Diimides.

Sumário

Folha de Aprovação	ii
Dedicatória	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Símbolos, Acrônimos e Abreviaturas	ix
Capítulo 1- Introdução	1
1.1 Polímeros de Coordenação.....	2
1.2 MOFs com Ácido Trimésico.....	11
1.3 Diimidaz Aromáticas e Naftálicas.....	15
1.4 NDIs em Complexos Metálicos.....	18
1.5 Justificativa e Objetivos.....	47
Capítulo 2 - Procedimento Experimental	49
2.1 Sínteses de Polímeros de Coordenação com Ácido Trimésico.....	50
Síntese CoTMA.....	50
Síntese NiTMA.....	51
Síntese CuTMA.....	52
Síntese FeTMA.....	53
Síntese FeCo TMA.....	54
Síntese FeNi TMA.....	55
Síntese FeCu TMA.....	56
Síntese CoNi TMA.....	57
Síntese CoCu TMA.....	58
Síntese NiCu TMA.....	59
2.2 Síntese das NDIs.....	60
NDI-gli.....	61
NDI-carboxi.....	62
NDI-py.....	63
2.3 Síntese dos Polímeros de Coordenação com NDIs.....	64
Sínteses Utilizando os Frascos Ace Pressure Tube®.....	65
Sínteses Utilizando o Reator Solvotérmico Inserido em um Forno Cerâmico.....	66
Sínteses Solvotérmicas Tentativas Utilizando Fe ³⁺	66
Sínteses Fe NDI-py TPA e Fe NDI-gli TPA.....	67
Sínteses Fe NDI-py bipy e Fe NDI-gli Bipy.....	67
Síntese Tentativa Utilizando Ni ²⁺ (Ni NDI-py TPA).....	68
Sínteses Solvotérmicas Tentativas Utilizando Co ²⁺	69
Sínteses Utilizando o Ligante de Suporte Ácido Tereftálico (TPA).....	70
Síntese CoNDI-py-TPA (MOF CoNDI-py-2).....	70
Síntese CoNDI-gli-TPA.....	71
Sínteses Utilizando o Ligante de Suporte Ácido Trimésico (TMA).....	72
Síntese CoNDI-gli-TMA.....	72
Síntese CoNDI-py-TMA.....	73

Capítulo 3 - Resultados e Discussão	74
3.1 MOFs com Ácido Trimésico	75
Espectroscopia de Absorção na região do Visível.....	76
Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	81
Análise Termogravimétrica (TGA)	85
Difração de Raios-X no Pó (PDRX).....	89
Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	92
3.2 MOFs Bimetálicos com Ácido Trimésico	97
Espectroscopia de Absorção na região do Visível.....	97
Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	106
Difração de Raios-X no Pó (PDRX).....	110
Espectroscopia de raios-X por dispersão em Energia (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	115
Comportamento Eletroquímico	123
MOFs Monometálicos	123
MOFs Bimetálicos	124
3.3 Caracterização das NDIs	131
Espectroscopia de RMN de ¹ H NDI-gli.....	132
Espectroscopia de RMN de ¹ H NDI-carboxi	133
Espectroscopia de RMN de ¹ H NDI-py	134
Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis	135
Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	136
3.4 Caracterização dos MOFs com NDIs	137
3.4.1 Sínteses com ligantes 4,4'-Bipiridina e Ácido Tereftálico + Metais (Fe ³⁺ , Ni ²⁺ e Co ²⁺).....	138
3.4.2 Síntese CoNDI-py TPA (MOF CoNDI-py-2)	139
Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis.....	139
Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	141
Difração de Raios-x no Pó (PDRX).....	142
3.4.3 Síntese CoNDI-gli TPA.....	143
Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	143
Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis.....	147
Difração de Raios-X no Pó (PDRX).....	148
3.4.4 Sínteses Utilizando Ácido Trimésico	149
Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	149
Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis.....	152
Difração de Raios-x no Pó (PDRX).....	153
Capítulo 4- Conclusões e Perspectivas	156
Referências Bibliográficas	158
Materiais Anexos	163
Lista de Figuras	170
Lista de Tabelas	173

Lista de Símbolos, Acrônimos e Abreviaturas

λ_{max} : Comprimento de onda de máxima absorção	HS: do inglês “High Spin” (spin alto)
ϵ : Coeficiente de Extinção Molar	IV: Infravermelho
ν : Vibração de Estiramento	LAG: do inglês “Liquid-Assisted Grinding” (moagem com líquido)
δ : Vibração de Dobramento	LS: do inglês “Low Spin” (spin baixo)
2,6-NDC: Ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico	LUMO: do inglês “Lowest Unoccupied Molecular Orbital” (orbital molecular desocupado de mais baixa energia)
BDC: Benzeno-dicarboxilato	MC: do inglês “Mechanochemistry Synthesis” (síntese mecanoquímica)
BET: sigla de “Brunauer-Emmett-Teller” para descrever adsorção de gases sobre uma superfície sólida.	MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
Bipy: 4,4'-bipiridina	MLCT: do inglês “Metal-Ligand Charge Transfer” (transição de transferência de carga do tipo metal-ligante)
BTC: Benzeno-tricarboxilato	MOF: do inglês “Metal Organic Framework” (rede metalorgânica)
cNDI: do inglês “core-Naphtalene diimide” (naftaleno diimida substituída no núcleo)	MW: do inglês “Microwave synthesis” (síntese por micro-ondas)
CV: do inglês “cyclic voltammetry” (Voltametria Cíclica)	NDA: Naftaleno Dianidrido
DCB: Diclorobenzeno	NDI: Naftaleno Diimida
DEF: N,N'-dietilformamida	NH ₂ BDC: Ácido 2-aminotereftálico
DMA: N,N'-dimetilacetamida	NMP: N-metil-pirrolidin-2-ona
DMF: N,N'-dimetilformamida	PCP: Polímero de Coordenação Poroso
DMSO: Dimetilsulfóxido	PDI: Perileno Diimida
DRX: Difração de Raios-X	PMI: Piromelítico Diimida
EC: do inglês “Electrochemistry Synthesis” (síntese eletroquímica)	PDRX: Difração de Raios-X de Pó
EDX: Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia	PMI: Piromelítico Diimida
ESI-MS: do inglês “Electrospray Ionization Mass Spectroscopy” (espectrometria de massas de ionização por jato eletrolítico)	POM: Polioxometalato
FTIR: do inglês “Fourier-Transform Infrared Spectroscopy” (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)	RMN: Ressonância Magnética Nuclear
FTO: do inglês “Fluorine doped Tin Oxide Glass” (vidro de óxido de estanho dopado com flúor)	TGA: do inglês “Thermogravimetric Analysis” (Análise Termogravimétrica)
H ₂ BDC: Ácido Benzeno-1,4-dicarboxílico	TMA: do inglês “Trimesic Acid” (Ácido Trimésico)
H ₃ BTC: Ácido Benzeno-1,3,5-tricarboxílico	TPA: do inglês “Terephthalic Acid” (Ácido Tereftálico)
HKUST-1: Hong Kong University of Science and Technology-1	US: do inglês “Ultrasound Synthesis” (síntese por ultrassom)
HOMO: do inglês “Highest Occupied Molecular Orbital” (Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia).	UV-Vis: Ultravioleta-Visível

O trabalho foi dividido em quatro capítulos e antes de cada um será apresentada uma breve descrição do que virá a ser mostrado.

Capítulo 1- Introdução

Nesse capítulo 1 serão apresentados os conceitos e definições do que são polímeros de coordenação e MOFs, seus métodos de síntese principais e alternativos e um fluxograma de suas classificações. Também serão mostrados alguns aspectos e características de MOFs contendo o ácido trimésico, ligante que foi utilizado nesse trabalho. Em seguida serão apresentadas algumas características espectroscópicas das diimidazóis naftálicas seguida dos produtos publicados até o momento proveniente da combinação dessas moléculas com metais, formando desde polímeros de coordenação 1D até estruturas do tipo MOF, com muita ênfase nessa parte. Por fim serão apresentados os objetivos propostos para esse trabalho.

1.1 Polímeros de Coordenação

Polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores chamadas de meros que são ligadas entre si de uma forma repetitiva e ordenada. A palavra “Polímero” tem origem grega e é a combinação das palavras “Poli” (muitos) e “Meros” (partes) e literalmente significa “algo composto de muitas partes”. Essas unidades chamadas de monômeros combinam-se entre si por meio de ligações químicas, sobretudo do tipo covalente, para formar uma estrutura estendida. Polímeros são encontrados com frequência na natureza e no nosso cotidiano, dos quais podemos citar os diversos tipos de materiais plásticos, macromoléculas como as proteínas e o DNA. Esses, porém essas são compostos por moléculas orgânicas sendo conhecidos como polímeros orgânicos, o que não exclui a existência de polímeros totalmente inorgânicos, como alguns óxidos, sulfetos, fosfatos e etc. Os chamados polímeros de coordenação seguem essa mesma ideia, onde as unidades “monoméricas” são formadas basicamente por ligações de coordenação e iônica, podendo ser imaginados como compostos de coordenação, onde os íons metálicos (normalmente um íon metálico de transição) estão ligados a ligantes multidentados, sendo que para a formação desse tipo de polímero em específico alguns ligantes devem formar “pontes” entre 2 ou mais centros metálicos permitindo assim a formação de unidades de repetição e a consequente estrutura estendida.

Estes constituem uma classe de materiais de aparência frequentemente cristalinas, conectados por diversos tipos de ligantes, sendo alguns multifuncionalizados, onde as estruturas resultantes pela formação do par metal-ligante vão desde discretos complexos moleculares de dimensão zero (0-D), até infinitas redes com uma, duas ou três dimensões (1D, 2D ou 3D). No início do século XVIII, o químico alemão Johann Jacob Diesbach sintetizou o corante conhecido como azul da Prússia, entretanto somente 273 anos depois, em 1977, sua estrutura pôde ser determinada, onde observou-se o centro metálico ferro nos estados de oxidação variáveis +2/+3 unidos por ligantes cianeto (CN^-) que formavam uma espécie de ponte entre os centros metálicos.¹ Este foi o primeiro relato de um composto sintético que pôde ser considerado como polímero de coordenação. Com a publicação do chamado MOF-5, composto basicamente pelo centro polióxido Zn_4O ligados pelo ligante 1,4-BDC²⁻ (benzeno 1,4-dicarboxilato ou íon tereftalato) e subsequentemente da IRMOF, Yaghi e seu grupo iniciaram uma nova área a ser pesquisada, e também conseguiu comprovar a hipótese de que em condições experimentais as quais preservam os aspectos geométricos e direcionais de centros metálicos e ligantes orgânicos é possível a formação de arquiteturas

moleculares específicas. Mais recentemente esses polímeros híbridos orgânico-inorgânico passaram a ser chamados de MOFs.²

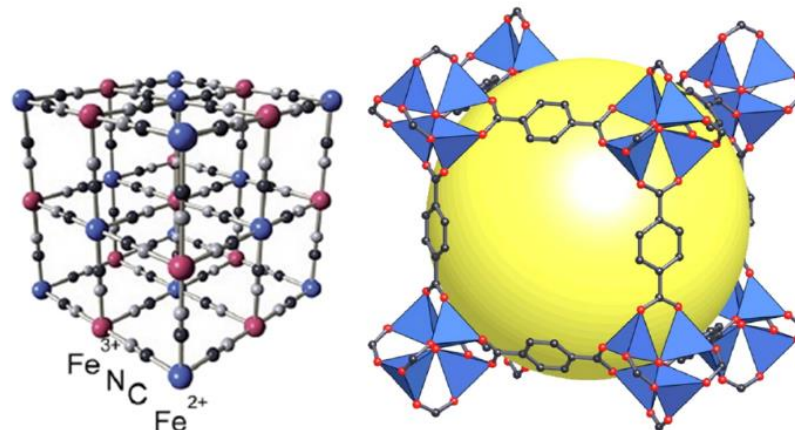


Figura 1. Polímeros de Coordenação Azul da Prússia³ e MOF-5.⁴

Polímeros de coordenação possuem basicamente dois componentes estruturais: conectores e ligantes; utilizados como os reagentes de partida para a construção da estrutura polimérica. Íons de metais de transição são versáteis conectores na construção desses polímeros, pois podem assumir diferentes números de coordenação e estados de oxidação, viabilizando assim distintas geometrias de coordenação que direcionarão a estrutura final do polímero. Os ligantes por sua vez, também podem apresentar geometrias distintas que se adaptam diferentemente ao número de coordenação dos metais. Haletos por exemplo são os mais simples ligantes pois são monoatômicos e em poucos casos formam pontes entre diferentes centros metálicos. Outros exemplos de ligantes simples são CN^- e SCN^- , que são ligantes multidentados e podem oferecer ligações em diferentes pontos na mesma estrutura, podendo também unir centros metálicos e servindo como ligantes de ponte. Moléculas orgânicas neutras também são utilizadas, como por exemplo a pirazina (pyz) e a 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy). Moléculas di, tri, tetra e hexacarboxilato também são ligantes típicos bastante utilizados na construção de polímeros de coordenação pois esses podem oferecer um certo tipo de versatilidade em suas formas de ligação, e sobretudo podem também servir como ligantes aniônicos contrabalanceando as cargas catiônicas dos centros metálicos. Existem também alguns exemplos de polímeros de coordenação com ligantes orgânicos catiônicos, mas é dito que esses possuem uma baixa afinidade por íons metálicos também catiônicos. Metais e ligantes podem exibir certo sinergismo e assim e dar origem a novas funcionalidades e propriedades nos polímeros resultantes.⁵

As redes metalorgânicas ou MOFs, terminologia em inglês para “Metal-Organic Frameworks” são polímeros de coordenação constituídos de íons metálicos ou em alguns casos clusters inorgânicos ou mesmo polióxidos, e ligantes orgânicos que servem como “suportes” formando redes de coordenação que se estende por duas ou três dimensões (2D ou 3D). Esses materiais são conhecidos por ter uma estrutura cristalina e porosa, o que viabiliza várias aplicações em áreas como catálise heterogênea, adsorção seletiva e separação de gases, adsorção de outras moléculas e espécies químicas específicas.⁶ Esse é um campo relativamente jovem e seu desenvolvimento tem início por volta de 1990 a partir da área de química de coordenação e da química do estado sólido, sobretudo a das Zeólitas.

A síntese de MOFs se dá atualmente por diversas formas e rotas, geralmente por meio de tentativa e erro, sendo a forma mais comum a síntese por aquecimento ou muitas vezes citadas como síntese solvotérmica, onde basicamente os reagentes precursores como sais de metais de transição e os ligantes orgânicos são misturados em um solvente específico ou mesmo mistura de solventes e esses são levados a um recipiente hermeticamente fechado e lá são deixados ao aquecimento por um tempo que pode variar de algumas horas até mesmo dias. A temperatura é um dos principais parâmetros de síntese e normalmente dita a morfologia da estrutura a ser formada. Embora utilizemos o termo “síntese solvotérmica” de forma corriqueira, apenas relacionando o meio reacional em frascos fechados submetidos ao aquecimento, é necessário distinguir ambas reações solvotérmica e não-solvotérmica, pois, a primeira ocorre sob pressão autógena acima do ponto de ebulição do solvente e a segunda ocorre sob pressão ambiente abaixo do ponto de ebulição do solvente. Os solventes utilizados nesse método sintético normalmente são os orgânicos como as N,N'-alquil-N-amidas como DMF, DEF ou DMA, Dimetilsulfóxido (DMSO), álcoois como Metanol e Etanol e também muitas vezes mistura de solventes. Nessa categoria também podemos encaixar as sínteses hidrotérmicas.⁷

Poucas referências em língua portuguesa são encontradas para MOFs, dentre os quais podemos destacar estão o livro do professor Severino Alves Júnior de 2016⁷, um artigo de revisão sobre LOFs (lanthanide-Organic Framework) publicado pelo grupo do professor Osvaldo Serra⁸ e outro artigo de revisão publicado pelo grupo da professora Regina Frem⁹, ambos de publicando no ano de 2018, mostrando que essa ainda é uma área de ascensão em nosso país.

Sínteses sem aquecimento também são métodos utilizados para obter-se e controlar o crescimento de cristais, seja por meio de evaporação lenta do solvente, o que ajusta a taxa de nucleação e promove o crescimento de cristais, ou mesmo por meio de difusão dos reagentes por meio do contato entre seus solventes.⁷ Esses métodos têm como principal desvantagem o tempo demandado, geralmente da ordem de alguns dias até semanas. Alguns MOFs também foram obtidos a temperatura ambiente, pelo método chamado de reação de precipitação direta, onde simplesmente misturando-se alguns reagentes de partida estes cristalizam-se em um curto período, e possuindo as mesmas estabilidades térmica e química. Como exemplo disso temos o já conhecido MOF-5.

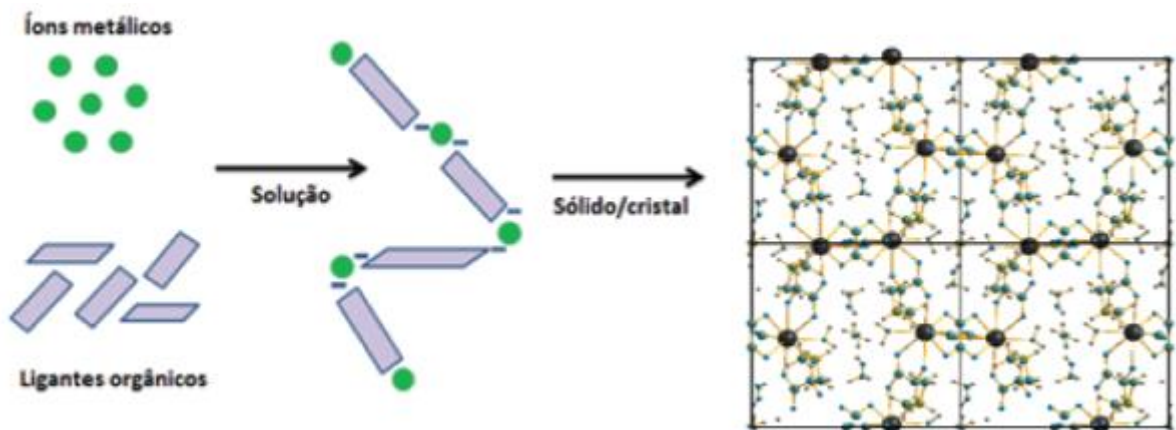


Figura 2. Processo esquemático de formação de MOFs a partir de precursores em solução. Fonte: Ref.⁸

Métodos alternativos de síntese também tem sido bastante empregados, dentre os quais podemos destacar 4 métodos: Síntese por Micro-ondas (MW), Síntese Eletroquímica (EC), Síntese Sonoquímica (US) e síntese Mecanoquímica (MC).¹⁰

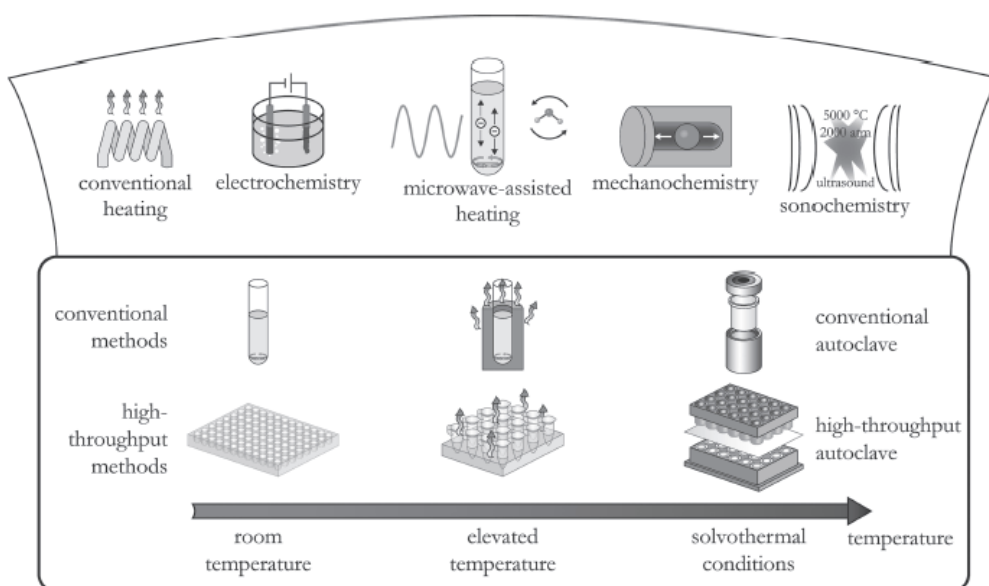


Figura 3. Métodos experimentais de síntese de MOFs. Fonte: Ref.¹⁰

Síntese por Micro-Ondas (MW)

A técnica de síntese por micro-ondas (microwave synthesis) é bastante utilizada na síntese orgânica por contar com algumas vantagens como aquecimento mais homogêneo e controlado, monitoramento da pressão (caso a síntese seja realizada sob pressão) e sobretudo o tempo da reação. Essas vantagens se mostraram relevantes na síntese de MOFs, pois é possível realizar sínteses em que o tempo de reação normalmente não ultrapassa 1 hora por síntese e dessa forma fornecendo produtos de qualidade e com rendimentos comparáveis as sínteses solvotérmica e as sínteses por aquecimento convencional. Essa vantagem faz com que esse método seja bastante utilizado nas sínteses de alguns MOFs. As sínteses por micro-ondas dependem da interação dessas ondas eletromagnéticas com cargas elétricas como íons ou dipolos. O campo elétrico oscilante induz movimento translacional e rotacional que é dissipado na forma de calor por meio de colisões intermoleculares o que acarreta o aumento da temperatura. Esse método de síntese também fornece produtos em nanoescala e em alguns casos com alto grau de pureza. É dito que isso ocorre por conta do aquecimento direto do solvente e da alta taxa de nucleação que esse método promove.¹¹

Síntese Eletroquímica (EC)

É dito que essa rota de síntese foi tentada com o objetivo de excluir ânions como NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- , que prejudicavam o processo de produção de MOFs em larga escala. Por essa rota ao invés de se utilizar sais de metais, os íons de metais são continuamente introduzidos no meio reacional por meio de dissolução anódica, meio esse que já contém as moléculas do ligante e um sal condutor. É dito também que a deposição de metal no cátodo é evitada utilizando-se solventes próticos, porém nesse processo H_2 também é formado. Algumas vantagens são a possibilidade de se executar um processo contínuo, a formação de um maior teor de sólidos comparado a rota convencional e muitas vezes o tempo de reação, onde em alguns casos é da ordem de alguns minutos. Um estudo comparativo sobre a influência do método de síntese sobre as propriedades dos produtos obtidos comparou os produtos formados por rota convencional (aquecimento) e rota eletroquímica e as análises por DRX no pó, TG e Análise Elementar mostraram qualidade inferior do produto sintetizado eletroquimicamente e isso foi explicado devido a incorporação de moléculas do ligante e/ou do sal condutor nos poros durante o processo de cristalização.⁶

Síntese Mecanoquímica (MC)

Essa rota de síntese já é conhecida há bastante tempo, porém recentemente tem sido aplicada na síntese de alguns MOFs. O princípio dessa técnica é basicamente a aplicação de força mecânica para a quebra de ligações intramoleculares e uma consequente transformação química. Uma vantagem dessa técnica é a não utilização de solventes orgânicos que diminui a formação de resíduos, além de que em alguns casos poder se utilizar óxidos de metais como reagentes precursores (muitas vezes formando-se água como subproduto) algo dificilmente de ser utilizado por outras rotas por conta da baixíssima solubilidade desses óxidos em diversos solventes. Além disso também o tempo de reação é geralmente curto, da ordem de 10 a 60 minutos.¹² Pequena adição de solvente, ou LAG (liquid-assisted grinding) ou moagem com líquido, demonstrou poder acelerar reações mecanoquímicas, provavelmente devido ao aumento da mobilidade dos reagentes ao nível molecular. Por esse método foi estudado a síntese do MOF HKUST-1, onde partindo-se do Cu^{2+} proveniente do $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do H_3BTC (TMA) (3:2) a moagem seguida do LAG resultaram no produto desejado com alta cristalinidade e boa capacidade de sorção. Moléculas hóspedes como H_2O ou CH_3COOH presentes nos poros do produto foram removidas por lavagem seguida de tratamento térmico.¹³

Síntese Sonoquímica (US)

O ultrassom é uma vibração mecânica cíclica com frequência superior ao limite de audição humana, entre 20 kHz e 10 MHz. O comprimento de onda de uma radiação de ultrassom é muito maior do que as dimensões moleculares, e com isso nenhuma interação direta entre o ultrassom e as moléculas pode ser responsável por reações químicas, porém quando o ultrassom de alta energia interage com líquidos, áreas alternadas cíclicas de compressão e rarefação (alta e baixa pressões respectivamente) são formadas. Na região de rarefação a pressão cai abaixo da pressão de vapor do solvente e/ou dos reagentes e pequenas bolhas, isto é, cavidades, são formadas. As bolhas crescem (dezenas de micrômetros) sob a pressão alternada pela difusão do vapor de soluto no volume da bolha. Assim, a energia ultrassônica é acumulada. Quando as bolhas atingem seu tamanho máximo, elas se tornam instáveis e colapsam. Esse processo de formação, crescimento e colapso de bolhas é chamado cavitação e leva à rápida liberação de energia com taxas de aquecimento e resfriamento de $> 10^{10}$ K/s, temperaturas de ± 5.000 K e pressões de ± 1.000 bar. Assim, esses “pontos quentes” apresentam condições bastante incomuns de curta duração de temperatura e pressões extremamente altas dentro da bolha em colapso, bem como nas proximidades (diâmetro de ~ 200 nm). A uma distância um pouco maior, intensas forças de cisalhamento são observadas. Existem uma grande quantidade de parâmetros que governam a formação de cavidades e a intensidade de seu colapso, e apenas uma fração da energia de entrada é transformada em cavitação. Além da frequência e intensidade acústica (com base no equipamento usado), parâmetros como a escolha do líquido (pressão de vapor, viscosidade e reatividade química), a temperatura ou a atmosfera do gás desempenham um papel importante. Os solventes orgânicos voláteis geralmente não são um meio eficaz para a sonoquímica, porque a alta pressão de vapor reduz a intensidade do colapso cavitacional e, conseqüentemente, as temperaturas e pressões resultantes. As condições extremas e as intensas forças de cisalhamento podem levar à formação de moléculas em um estado excitado, à quebra de ligações e à formação de radicais que reagirão ainda mais.¹⁴ Essa técnica começou a ser aplicada a síntese de MOFs em 2008 na produção do $[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2]$, obtido pelo $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e do H_3BTC em uma mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ à temperatura ambiente em um banho ultrassônico. A única variável investigada foi o tempo de reação. Comparado com a síntese solvotérmica, que foi realizada a 140 °C por 24 h, onde após 30 minutos o produto foi formado.¹⁵

Com o crescente interesse nas sínteses e aplicações desses materiais e a necessidade de defini-los com maior clareza e de forma a evitar ambiguidades, a IUPAC em 2013 decidiu sugerir a padronização da nomenclatura e classificação desses compostos. Ficou definido que polímeros de coordenação de redes 2D e 3D porosos e com ligantes orgânicos deveriam ser nomeadas como MOFs, sendo essa uma subclasse dentro dos polímeros de coordenação.¹⁶

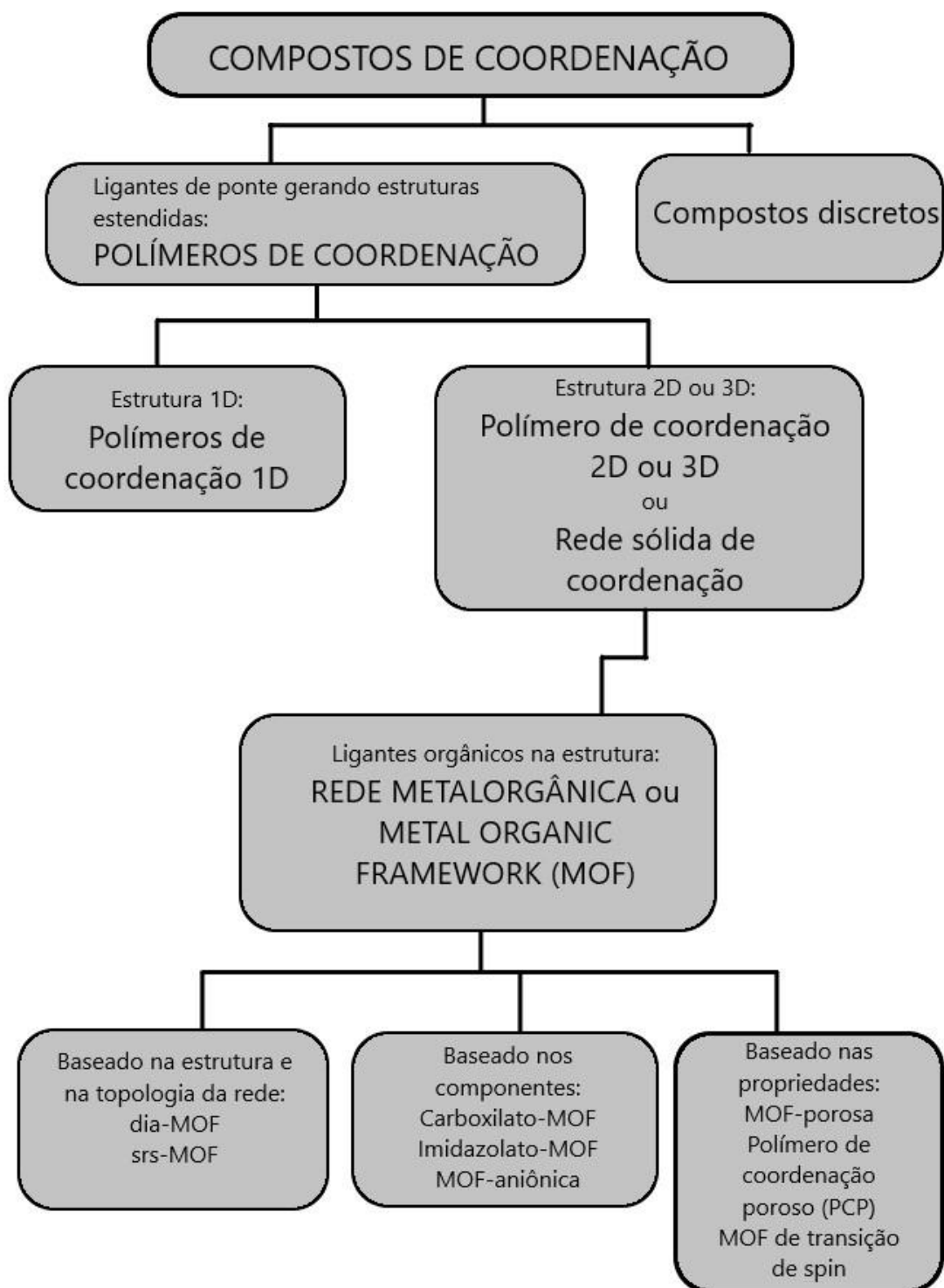
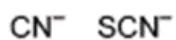


Figura 4. Fluxograma de classificação de polímeros de coordenação. Adaptado da ref. ¹⁶.

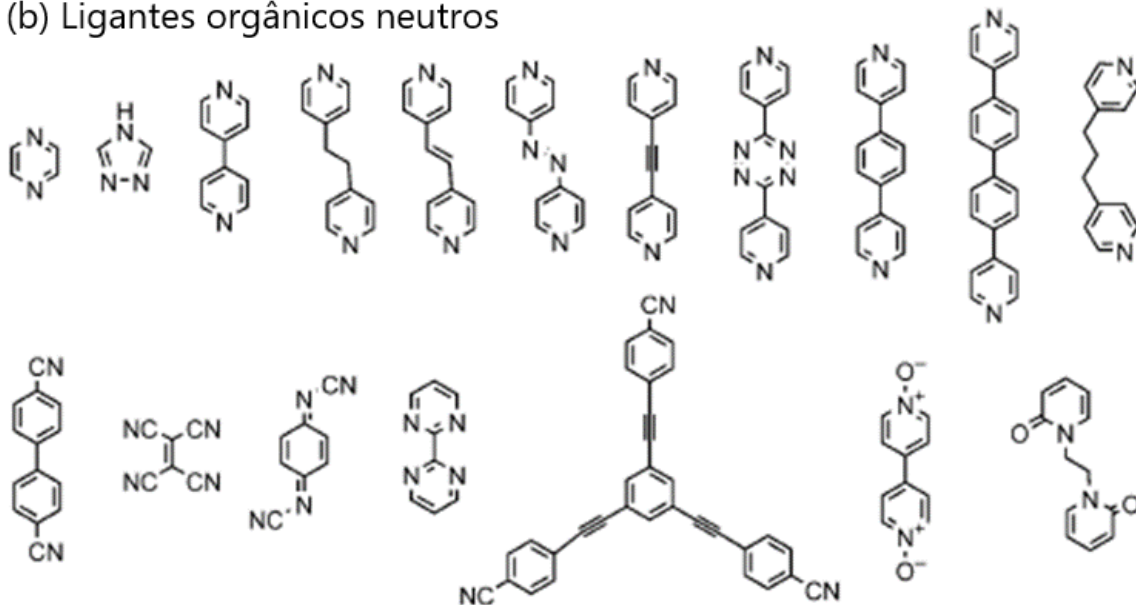
(a) Ligantes Inorgânicos

Haletos (F, Cl, Br e I)

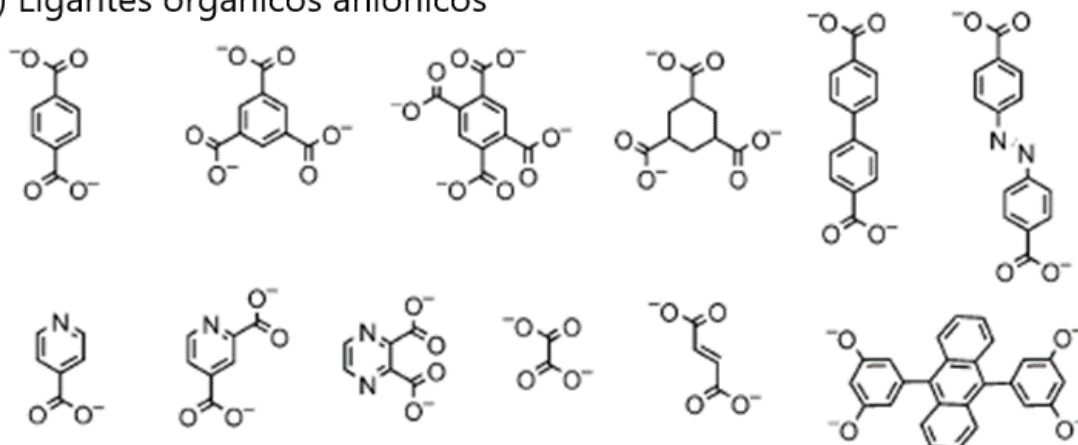
Cyanometalate ($[M(CN)_x]^{n-}$)



(b) Ligantes orgânicos neutros



(c) Ligantes orgânicos aniônicos



(d) Ligantes orgânicos catiônicos

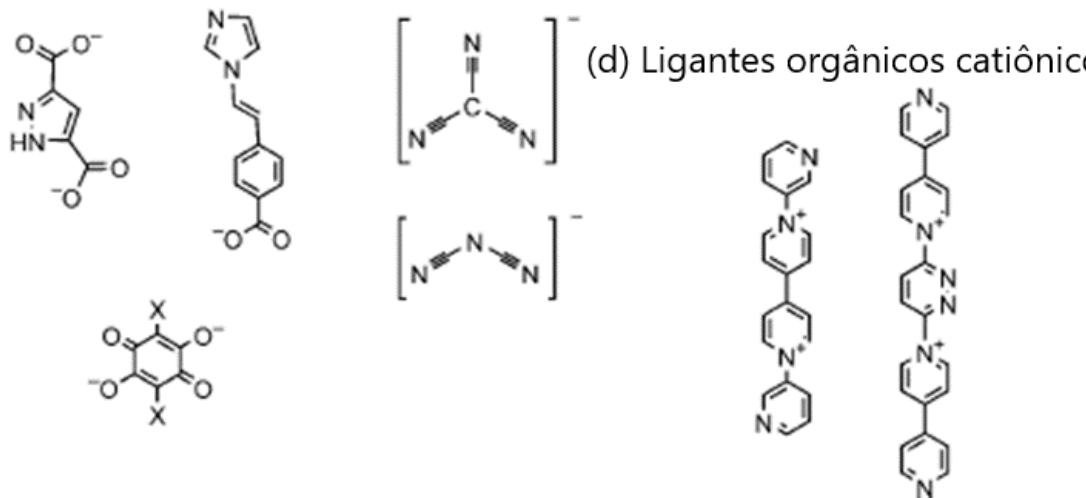


Figura 5. Ligantes utilizados na construção de Polímeros de coordenação. Adaptado da ref. 17.

1.2 MOFs com Ácido Trimésico

O ligante orgânico ácido trimésico, também conhecido na literatura como BTC (sigla para benzene tricarboxilate) é extensamente utilizado na construção de MOFs com os mais variados centros metálicos.

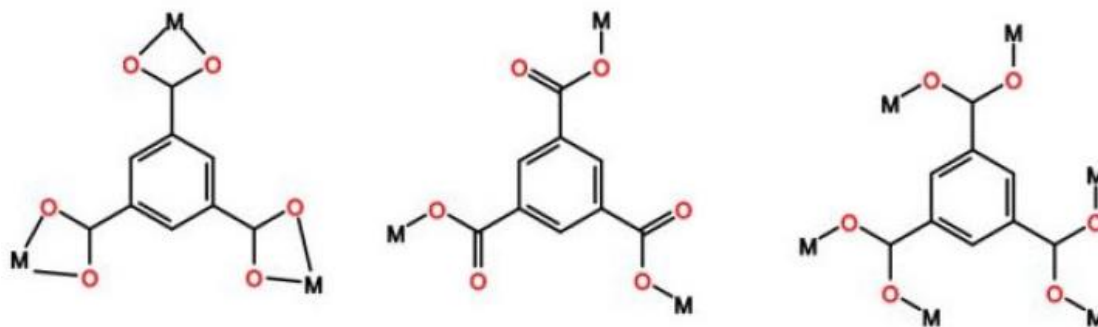


Figura 6. Modos de coordenação mais comuns do ácido trimésico a partir de seus carboxilatos. Fonte: ref. 40.

Em 1996, Yaghi e colaboradores relataram a síntese de três redes metalorgânicas, utilizando essa molécula como ligante e sais M^{II} acetatos hidratados, onde $M^{II} = Co^{2+}, Ni^{2+}$ e Zn^{2+} . A partir da reação desses observava-se a formação de sólidos porosos e poliméricos 3D contendo o ligante BTC^{3-} coordenado diretamente os centros aqua-metálicos, assim chamados pois esses ainda possuíam moléculas de H_2O coordenadas, formando as redes de fórmula geral $[M_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O]$.¹⁸ A partir desse trabalho muitos outros foram publicados, onde utilizando o ligante ácido trimésico e diversos centros metálicos diferentes como V^{3+} ,¹⁹ Cr^{3+} ,²⁰ Mn^{2+} ,²¹ Mo^{3+} ,²² Ru^{2+} ,²³ Mg^{2+} ,²⁴ Al^{3+} ,²⁵ Ga^{3+} ,²⁶ In^{3+} ,²⁷ Sc^{3+} ,²⁸ Y^{3+} ,²⁹ La^{3+} , Ce^{3+} ,³⁰ Pr^{3+} ,³¹ Nd^{3+} ,³² Sm^{3+} ,³³ Eu^{3+} ,³⁴ Gd^{3+} ,³⁵ Tb^{3+} ,³⁶ Dy^{3+} ,³⁷ Ho^{3+} e Tm^{3+} ,³⁸ Er^{3+} ,³⁹ Yb^{3+} .⁴⁰ Diversos tipos de aplicações têm sido dados a esses diversos MOFs como catálise, adsorção de gases como H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 ; exploração de propriedades eletroquímicas e de propriedades luminescentes, nesse caso para os MOFs de Ln^{3+} . Percebe-se que o ligante ácido trimésico tem uma boa afinidade com praticamente todos os metais de transição e também com alguns metais representativos, sempre formando redes de coordenação devido a presença de três grupos ácidos carboxílicos, grupos esses que nas sínteses são desprotonados formando carboxilatos. Vale lembrar que o grupo carboxilato possui modos diferentes de coordenação, podendo atuar como um ligante quelante, no qual ambos oxigênios se encontram coordenados ao mesmo metal, como ligar-se a dois centros metálicos diferentes, sendo esta última a habilidade que o torna um importante grupo funcional para a síntese de MOFs. É comum encontrar a mesma molécula de ácido trimésico coordenada de ambas as formas a centros metálicos diferentes na mesma estrutura.

Entre as rotas sintéticas de MOFs contendo esse ligante, podemos citar as rotas convencionais como aquecimento prolongado ou solvotérmico, ou também os métodos alternativos citados acima, de onde podemos destacar alguns trabalhos.

O composto Cu-BTC, ou também conhecido como HKUST-1, foi sintetizado a primeira vez pelo grupo da Universidade de Hong Kong, em 1999, sob a fórmula geral $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, onde no trabalho é relatada a síntese por aquecimento de uma solução de ácido trimésico e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ como solvente.⁴¹ A estrutura formada foi um polímero de coordenação poroso contendo o centro metálico Cu^{2+} , onde na verdade esse centro consistia de um dímero Cu-Cu, onde ambos átomos estão sob uma coordenação chamada de pseudo-octaédrica, e no composto formado cada dímero estava ligado ao ácido trimésico por átomos de O carboxílicos e uma molécula de H_2O axial fechando a esfera de coordenação. Esse composto é um dos mais difundidos na literatura com diversos trabalhos publicados, onde muitas vezes esse é aplicado em testes de adsorção de gases como CO_2 e H_2 ,⁴² adsorção de moléculas como H_2O , MeOH e EtOH,⁴³ do corante azul de metileno em solução,⁴⁴ e também aplicado na área de catálise, como mostra o trabalho de Peng et al, que aplica MOFs de ácido trimésico na oxidação de álcool benzílico.⁴⁵ Alguns trabalhos também relatam a síntese do mesmo composto por métodos diferentes e por variações em parâmetros como temperatura, tipo de solvente ou de misturas utilizadas e também métodos alternativos de síntese, como síntese por ultrassom,⁴⁶ por microondas⁴⁷ e por eletroquímica.⁴⁸ Esse MOF é vendido comercialmente pelo nome de *Basolite*[®] C300.

O composto Ni-BTC foi sintetizado pela primeira vez em 1996 por Yaghi e desde então esse tem sido estudado e novas rotas sintéticas propostas além da otimização das rotas convencionais,⁴⁹ dentre as quais podemos destacar o trabalho de Stock de 2011 que investiga fatores envolvidos nas rotas convencionais de aquecimento,⁵⁰ além de alguns trabalhos que investigam a rotas alternativas como irradiação por ultrassom,⁵¹ o interessante trabalho de Zhang que cita a síntese do Ni-MOF em apenas 1 minuto por rota mecanoquímica,⁵² e de sínteses por rota eletroquímica.^{53 54}

Para o composto Co-TMA não foram encontradas muitas referências, onde a primeira é o já citado trabalho de Yaghi de 1996, e em seguida temos o trabalho de Haiyan de 2015 que relata a síntese solvotérmica do $[\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ e sua aplicação em oxidação catalítica de CO;⁵⁵ o trabalho de Wu de 2017 que utiliza três M-BTC MOFs (onde M = Mn, Co e Ni) como catalisadores para a cicloadição de CO_2 em epóxidos;⁵⁶ além disso estudos eletroquímicos têm sido realizados com esses compostos,⁵⁷ donde podemos destacar o trabalho de Punde de 2018 que relata a incorporação de um Co-BTC MOF em nanofolhas de grafeno para formar um material híbrido que atua como eletrodo para supercapacitor;⁵⁸ o

trabalho de Triparthy de 2019 que aplica um Co-BTC MOF como material eletroativos para reações de evolução e redução de oxigênio;⁵⁹ e o trabalho de Qiang-Du de 2019 que relata a síntese de um Li-Co-BTC MOF para aplicação como material de cátodo para baterias de íons lítio.⁶⁰

Por fim temos o composto Fe-BTC, sendo esse bastante conhecido na literatura e tendo diversas aplicações, sobretudo na área de catálise.^{61 62} Esse é vendido comercialmente sob o nome de *Basolite® F300*.⁶³ Como destacado pelo trabalho de Sanchez-Sanchez de 2015,⁶⁴ que diz: “...é um dos catalisadores baseados em estruturas metalorgânicas mais amplamente testados e bem-sucedidos, ou seja, o material Fe-BTC comercializado como *Basolite® F300*, envolve um certo "mistério" e sua estrutura é desconhecida...”. O autor relata isso pois o Fe-BTC é conhecido por ser um composto semi-cristalino e por não ter sua estrutura de fato resolvida. Suas principais aplicações estão na área de catálise, onde temos como exemplo o trabalho de Oveisi et al que utiliza o Fe-BTC na ciclização oxidativa de bisnaftóis;⁶⁵ a aplicação direta desse MOF como catalisador em reações de condensação de Claisen-Schmidt como publicado por Dhakshinamoorthy;⁶⁶ a degradação de pigmentos orgânicos como a Rhodamina B por meio de uma resina modificada com Fe-BTC;⁶⁷ além de muitos outros exemplos.^{68 69}

Existem também os chamados MOFs de metais mistos, ou “mixed-metals MOFs”, termo que se refere a um MOF que contém mais de um centro metálico em sua composição. Dentre os trabalhos encontrados nessa categoria que utilizam o ácido trimésico como ligante podemos destacar o trabalho de Sahiner et al, de 2016, que sintetizou uma série de MOFs de metais mistos utilizando os centros metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , sendo MOFs bimetálicos CoNi, CoCu e NiCu nas proporções de 75%:25%, 50%:50% e 25%:75%, e um MOF trimetálico CoNiCu sintetizado na proporção molar de 1:1:1.⁷⁰ Além disso em 2017 Peedikakkal et al publicaram um trabalho relatando a síntese dos MOFs Zn-BTC, Cu-BTC e Fe-BTC, além de MOFs bimetálicos M-Zn-BTC, onde M = Fe ou Cu, pelo método chamado de troca pós-sintética, onde basicamente o “MOF base”, nesse caso o Zn-BTC, é mergulhado numa solução contendo um sal do outro centro metálico de interesse permanecendo lá por 72 horas e assim ocorrendo troca de centros metálicos no MOF com os cátions metálicos de interesse, gerando assim um MOF de metais mistos, sendo esses aplicados na oxidação catalítica de tolueno.⁷¹

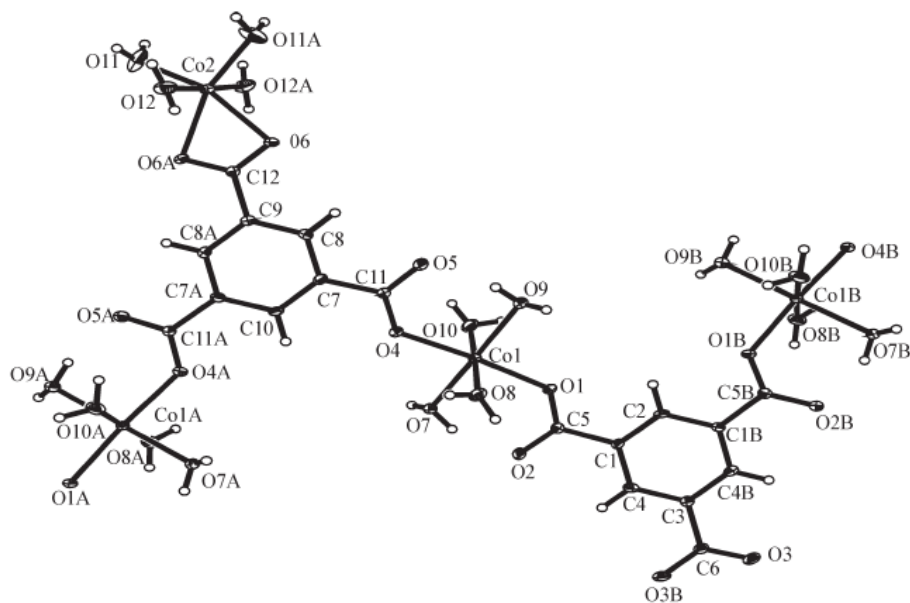


Figura 6. Coordenação do ácido trimésico ao centro Co^{2+} no $[\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$. Fonte: Ref⁵⁵.

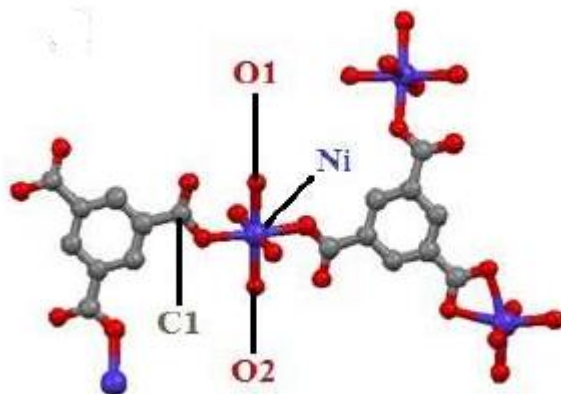


Figura 7. Coordenação do ácido trimésico ao centro Ni^{2+} no $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2]$. Fonte: Ref⁵³.

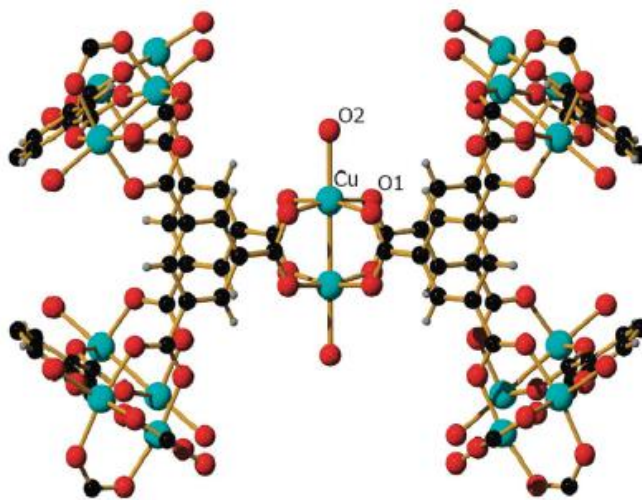


Figura 8. Coordenação do ácido trimésico ao centro Cu^{2+} no HKUST-1. Fonte: Ref⁷².

1.3 Diimidas Aromáticas e Naftálicas

Diimidas aromáticas são uma classe de moléculas orgânicas homólogas que contém alguns membros como as naftalenodiimidas (NDIs), as rilenodiimidas (RDIs) e as piromelíticodiimidas (PMIs). Esse grupo de moléculas possui como estrutura um núcleo aromático como um anel benzênico ou naftalênico ligados a dois grupos imida (OC-NR-CO).

Essas são moléculas que possuem características interessantes e atraentes como alta afinidade eletrônica, boa mobilidade de carga devido a suas conjugações estendidas, e uma excelente estabilidade térmica e química, fazendo dessas promissoras candidatas a aplicações para dispositivos fotovoltaicos, materiais condutores e montagem de estruturas supramoleculares.⁷³

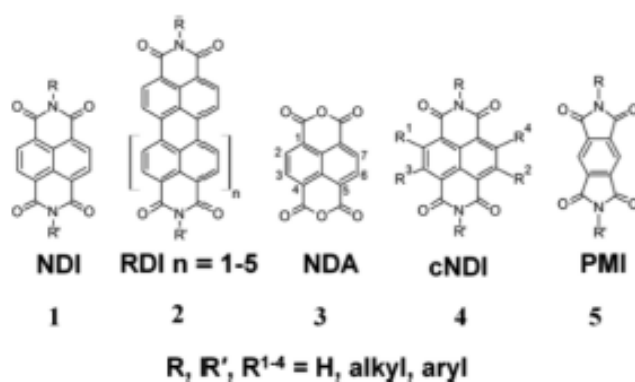


Figura 9. Membros da família das Diimidas Aromáticas. Fonte: Ref. ⁷³.

NDIs são eletronicamente deficientes possuindo uma acidez- π no núcleo naftalênico, acidez essa que permite que essas moléculas sejam capazes de formar ânions radicais estáveis por transferência de um elétron, ou até mesmo de um segundo elétron e consequente formação de um diânion, elétrons esses que estarão deslocalizados no núcleo aromático das NDIs.⁷⁴ Essas reduções das NDIs se dão por conta do baixo valor de energia de LUMO dessas moléculas (cerca de -3,7 eV), com isso a formação do primeiro ânion radical pode ser feita quimicamente por adição de ânions que funcionam como bases de Lewis,⁷⁵ pode ser feita fotoquimicamente por exposição ao sol por um curto período de tempo, e também eletroquimicamente por aplicação de um potencial elétrico específico. As NDIs simétricas são sintetizadas a partir da reação entre o 1,4,5,8-naftaleno dianidrido (NDA) com uma amina primária, em uma estequiometria 1:2 (NDA: amina) ou muitas vezes utiliza-se um excesso dessa amina para evitar formação de subprodutos e garantir a reação de imidação dos dois lados da molécula. Existem também as NDIs assimétricas, onde os grupos substituintes R ligados aos N dos grupos imida são diferentes e essas são sintetizadas também a partir de aminas primárias, porém existem mais passos no processo de síntese e uma maior dificuldade na obtenção e purificação dessas. Essas moléculas possuem um perfil espectral de absorção e

emissão bem característico, onde na maioria das vezes esses produtos são sólidos brancos, ou com uma cor leve que pode variar de bege até um branco-acinzentado, e seus espectros possuem três bandas intensas de absorção no UV abaixo de 400 nm, bandas essas referentes a progressões vibrônicas de transições $\pi-\pi^*$ que ocorrem entre 190 nm e 250 nm. Os espectros de emissão dessas moléculas normalmente são imagens espelhadas dos espectros de absorção e possuem pequeno valor de deslocamento de Stokes, da ordem de 10 nm.⁷⁶ Além disso os espectros de absorção das espécies reduzidas NDI⁻ e NDI²⁻ são diferentes, mostrando bandas de absorção acima de 400 nm e podem ser utilizados para identificar essas espécies.

Existem também as chamadas cNDIs, que são moléculas onde os átomos de H do núcleo naftalênico são substituídos por outros grupos, tais como haletos, cadeias alquílicas ou arílicas, onde essas moléculas tem um menor diferença entre os níveis de HOMO e LUMO em relação as NDIs comuns, resultando também em absorções em energias mais baixas ou em maiores comprimentos de onda do espectro eletromagnético.⁷⁷

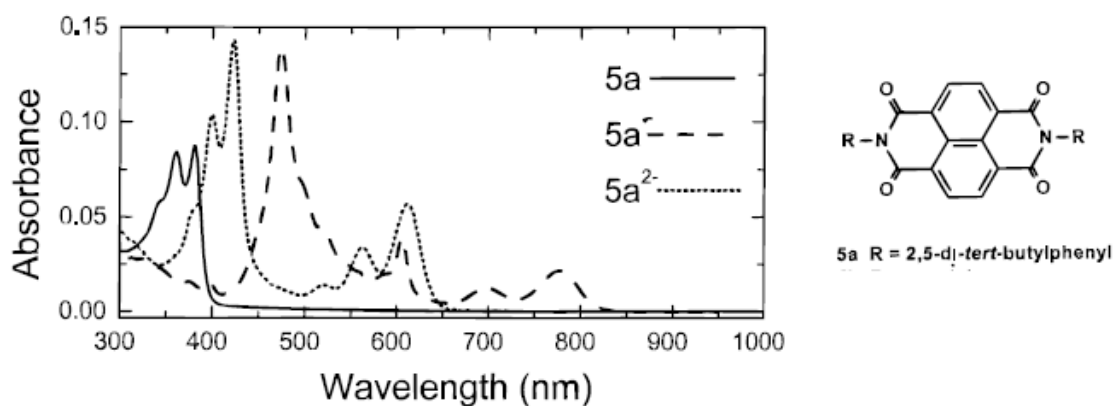


Figura 10. Espectro de absorção no UV-Vis de uma NDI e de suas espécies reduzidas. Fonte :Ref.⁷⁸.

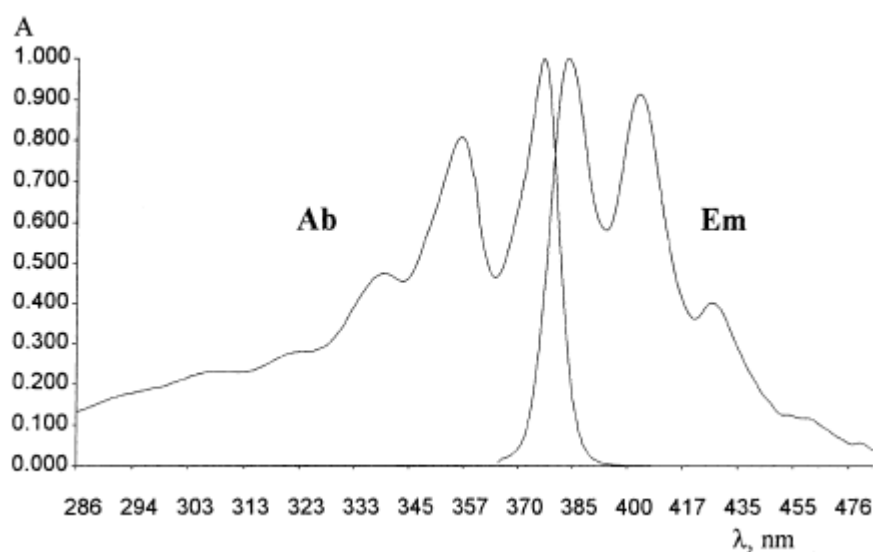


Figura 11. Espectro de absorção e de emissão de uma NDI na região do UV-Vis. Fonte: Ref.⁷⁹.

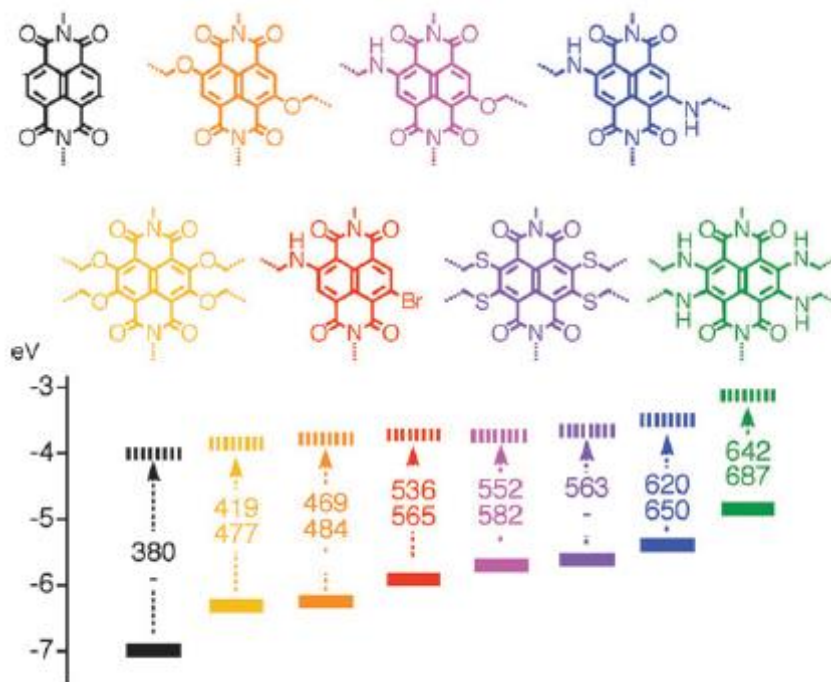


Figura 12. NDI comum e algumas cNDIs e suas diferenças energéticas de HOMO e LUMO. Fonte: Ref. ⁸⁰.

NDIs são utilizadas na construção de estruturas supramoleculares por conta de suas propriedades ópticas e eletrônicas particulares. A química supramolecular ou “química além da molécula” é o ramo da química que estuda entre outras coisas a formação de agregados macromoleculares governada por mecanismos de automontagem e reconhecimento molecular. A manutenção desses agregados se dá por interações preferencialmente não covalentes e envolve sub-unidades menores como “blocos de construção” para a formação de arquiteturas mais complexas. Esses agregados resultantes possuem propriedades distintas de seus componentes constitucionais.

As NDIs são blocos de montagem interessantes para a preparação de MOFs com propriedades especiais como atividade fotofísica e eletroquímica. A grande vantagem que oferecem também é que podem se apresentar também na forma de ligantes multidentados.

1.4 NDIs em Complexos Metálicos

A combinação de moléculas NDIs com íons metálicos, sobretudo de metais de transição, pode levar a formação de estruturas supramoleculares estendidas como polímeros de coordenação 0-D ou 1D, complexos metálicos multinucleares ou mesmo a formação de MOFs. Para essas aplicações algumas NDIs se destacam pois os grupos R derivados da amina utilizada na síntese podem ser escolhidos com base na sua capacidade de coordenação com centros metálicos, além da capacidade de formação de empilhamento π - π devido à nuvem eletrônica π presente no núcleo naftalênico das NDIs. Temos alguns exemplos na literatura de NDIs com grupos substituintes R contendo piridinas, carboxilas, imidazolatos, sendo esses grupos bastante coordenantes e ligando-se diretamente ao centro metálico de interesse e assim formando a ligação metal-NDI. Algumas NDIs possuem grupos R com mais de um substituinte coordenante e com estruturas capazes de formar até mesmo MOFs pela ligação dessa com o centro metálico, mas também é muito comum encontrar MOFs que utilizam as NDIs como ligantes principais, além de mais um ligante de suporte multidentado como ácidos carboxílicos ou 4,4'-bipiridina, capazes de estender e sustentar a rede de coordenação. Os métodos de síntese desses MOF e complexos com NDIs não seguem um padrão, onde muitas vezes é relatada a síntese por cristalização a partir da mistura de soluções contendo os precursores, ou simplesmente síntese por aquecimento do meio reacional contendo os precursores misturados em solução, na maioria delas chamadas de síntese solvotérmica, onde praticamente todas são realizadas em longos tempos de síntese, da ordem de alguns dias. Apenas um MOF sintetizado pelo método eletroquímico foi relatado até o momento na literatura, publicação essa do ano de 2019,⁸¹ o que indica que métodos alternativos não são muito eficientes na síntese de complexos ou MOFs com NDIs. Na literatura, praticamente não existe uma discussão da formação termodinâmica e cinética desse tipo de complexo, com isso nenhuma constante de formação (K_f) ou constante de velocidade fora até então medida e publicada, talvez por conta da dificuldade em se monitorar concentrações em um sistema fechado e com tempo de síntese muito longo. Alguns centros metálicos como Zn^{2+} , Cd^{2+} e Co^{2+} parecem ter uma afinidade química maior pelas NDIs tendo em vista a quantidade de trabalhos publicados que contêm esses centros em complexos, mas por outro lado existe um número crescente de trabalhos sendo publicados contendo centros metálicos diferentes ligados a NDIs, como Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} ; e outros menos comuns como Zr^{4+} , Cu^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} . Muitas vezes os complexos e MOFs formados mantêm as propriedades espectroscópicas e eletrônicas das NDIs como a redução e formação de ânion radical, além das características bandas de absorção no UV que muitas vezes podem ser reconhecidas, mesmo essas estando deslocadas ou distorcidas, uma fraca fluorescência mas ainda assim

presente e bandas de absorção no IV, sobretudo as bandas de estiramento de C=O de imida, estando essas deslocadas ou menos intensas, mas ainda assim presentes, o que indica a presença dessas moléculas nas estruturas. Costumam também ser foto e eletroquimicamente ativos. Abaixo serão descritos os produtos publicados até o momento provenientes de NDI com centros metálicos, suas sínteses e algumas de suas características de coordenação e aplicações.

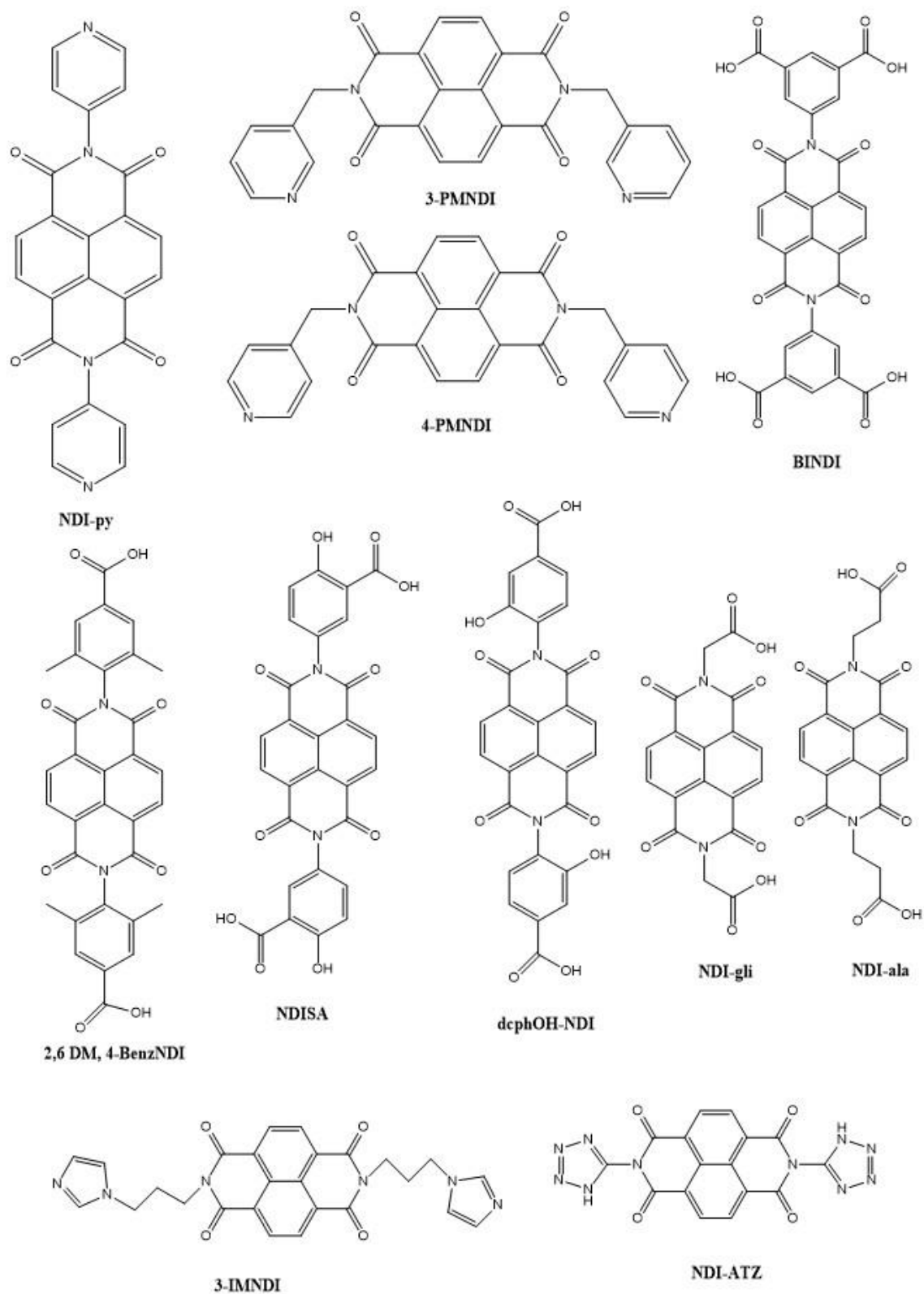


Figura 13. NDIs utilizadas na síntese e construção de polímeros de coordenação e MOFs.

Os complexos/polímeros de coordenação/MOFs contendo NDIs foram classificados por tipo de NDI, como NDIs-piridínicas, NDIs-carboxiladas e NDIs N-heterocíclicas como as NDI-imidazólicas ou tetrazólicas.

NDIs-piridínicas

Nessa classe contamos com a NDI-py ou também como é conhecida na literatura como DPNDI, com a 3-PMNDI e 4-PMNDI. Os dois anéis piridínicos da NDI-py são altamente coordenantes e estão em uma posição muito boa para que ocorra a sobreposição com orbitais de centros metálicos e assim ocorra a ligação de coordenação. Quanto as PMNDIs, essas duas NDIs são muito parecidas entre si e análogas a NDI-py por contarem também com um anel piridínico como grupo coordenante. A diferença dessas duas é que ambas estão ligadas a um grupo metil, grupo que permite um grau de rotação C_2 desse grupo que resulta em modos conformacionais diferentes, algo que a NDI-py não tem. Abaixo serão descritos os produtos de coordenação que utilizam essas NDIs.

No trabalho publicado em 2005 por Ma et Al, o grupo realizou a síntese e caracterização de 5 complexos do tipo MOF partindo do centro metálico Zn^{2+} e utilizando uma série de ligantes como o ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico (2,6-NDC), ácido tereftálico (TPA ou H_2BDC), 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy), ácido 1,4-bifenildicarboxílico (H_2BPDC), além da NDI-py. Dois complexos obtidos foram formados com a NDI-py na estrutura, onde o primeiro era uma combinação do centro Zn^{2+} , do ligante de suporte 1,4-BPDC com a NDI-py e o segundo uma combinação do centro Zn^{2+} , do ligante de suporte 2,6-NDC e da NDI-py.

Ambos complexos foram sintetizados por aquecimento em DMF por 2 dias a temperatura de $80^\circ C$ para o $\{[Zn_2(BPDC)_2(DPNI)] \cdot nDMF\}$ e de $100^\circ C$ para o $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)] \cdot nDMF\}$.⁸²

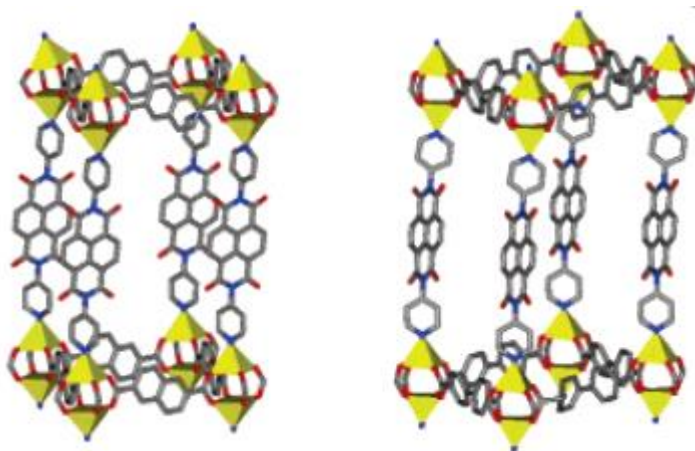


Figura 14. MOFs contendo o centro Zn^{2+} e ligantes NDI-py e ácidos carboxílicos NDC e BPDC.

Em 2013 o grupo de Lei Han et al publicou um trabalho que relata a síntese e caracterização de duas estruturas do tipo MOF utilizando a NDI-py como ligante e os centros metálicos Co^{2+} e Zn^{2+} . Para o centro metálico Co^{2+} a síntese foi realizada partindo-se do $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, NDI-py e do ligante de suporte ácido tereftálico (também conhecido como H_2BDC), em uma síntese por aquecimento a 80°C com duração de 5 dias, utilizando como solvente uma mistura de DMF/MeCN (3:1). A estrutura resultante e de fórmula geral $\{[\text{Co}_3(\text{BDC})_3(\text{NDI-py})(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{MeCN}\}_n$ mostra um composto contendo os centros Co^{2+} hexacoordenados e ligados entre si por ligantes tereftalato (BDC^{2-}), moléculas NDI-py, e com moléculas de DMF também coordenadas a estrutura.⁸³

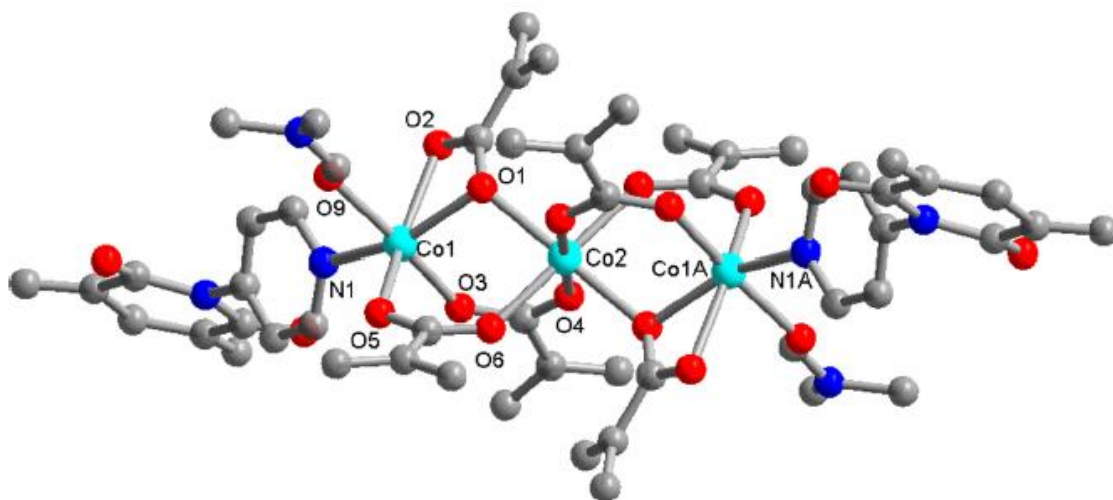


Figura 15. MOF contendo o centro Co^{2+} com ligantes NDI-py e tereftalatos.

Para centro metálico Cr^{3+} a única estrutura publicada até o momento é o trabalho de Jian- Jun Liu et al de 2014, que mostra um composto supramolecular com rede tridimensional constituído de núcleos octaédricos $[\text{Cr}(\text{H}_3\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})]^{6+}$ ligados por ligações de hidrogênio a moléculas de NDI-py. Esse composto preparado a partir de cristalização lenta entre os precursores $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e NDI-py em DMA/MeCN (1:1) forma uma rede porosa tridimensional capaz de hospedar espécies químicas como moléculas do próprio solvente da síntese ou mesmo ânions. No referido trabalho o grupo mostrou como essa estrutura comportava espécies polioxometalatos (POMs), especificamente o $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, espécie que faz parte de estruturas do tipo poliânion Keggin, e como esses polioxometalatos interagem com moléculas NDI-py da estrutura por meio de interações ânion- π , além da formação de ânions radicais fotoinduzidos nas unidades NDIs por exposição a luz solar.⁸⁴

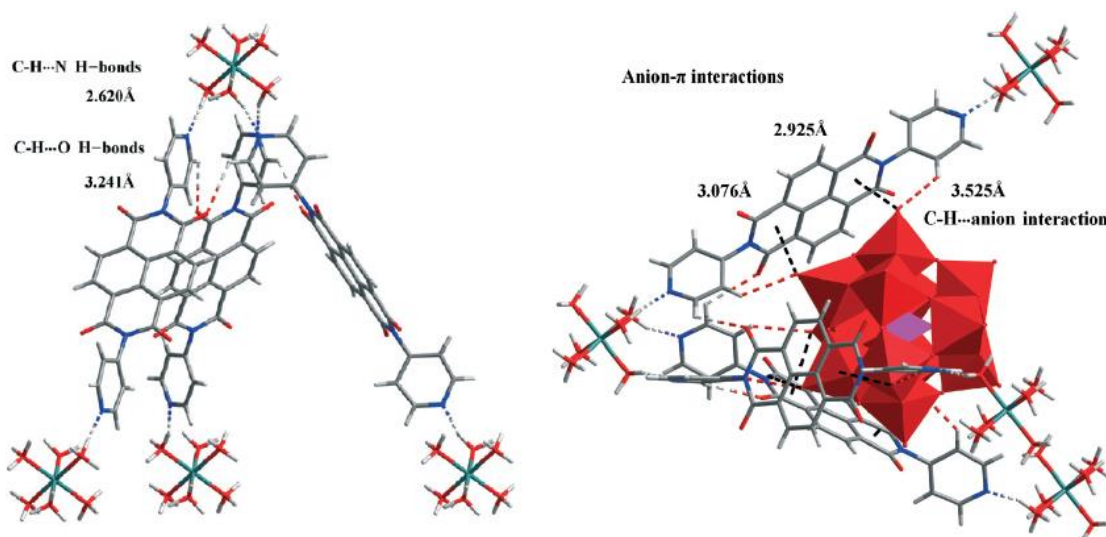


Figura 16. Composto supramolecular contendo o centro $[Cr(H_2O)_3(H_3O)]^{3+}$ interagindo com a NDI-py e com um POM.

Em 2014 o grupo de Fang et al publicou um trabalho relatando a síntese de uma série de 6 polímeros de coordenação 1D contendo a NDI-py e os centros metálicos Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , sendo 2 polímeros para cada centro metálico. Em todas as sínteses utilizou-se sais nitratos e observou-se como esses ânions se coordenam aos centros metálicos completando suas esferas de coordenação, neutralizando suas cargas catiônicas, além do principal que é fornecer pares eletrônicos solitários que se interconectarão com os ligantes NDI-py π -ácidos formando interações do tipo par solitário- π que tem um efeito sinérgico nas interações de coordenação dos centros metálicos com as NDIs, nesse caso a NDI-py. Dessa forma os autores sugerem que a automontagem de ligantes NDIs direcionada a íons metálicos seja conduzida por interações de pares solitários cooperativos π e de interações de coordenação. A estratégia de síntese utilizada nesse trabalho foi a adição de uma espécie eletronicamente rica como o ânion NO_3^- , que interage com o núcleo π -ácido da NDI-py por meio de interações do tipo ânion- π que melhoram as habilidades de coordenação da NDI-py.

Nesse trabalho, dos 6 polímeros descritos, 3 foram sintetizados utilizando DMA como solvente e 3 utilizando N-metilpirrolidin-2-ona (NMP), e todos os polímeros foram resultado da síntese por difusão em éter etílico. Para o centro Co^{2+} o primeiro complexo contém o centro Co^{2+} heptacoordenado e ligado a duas moléculas NDI-py, dois ânions NO_3^- e uma molécula de DMA; e o segundo complexo é hexacoordenado contendo duas moléculas NDI-py, duas moléculas NMP e dois ânions NO_3^- . Para o centro metálico Cu^{2+} , em ambos complexos o centro Cu^{2+} é hexacoordenado, onde no primeiro complexo o centro Cu^{2+} está ligado a duas moléculas NDI-py, dois ânions NO_3^- por meio de um quelato; e no segundo complexo o centro Cu^{2+} está ligado a duas moléculas NDI-py, duas moléculas NMP e dois ânions NO_3^- . Já para o centro metálico Zn^{2+} , ambos os complexos são heptacoordenados, onde

no primeiro complexo, este está ligado a duas moléculas NDI-py, dois ânions NO_3^- por um quelato e a uma molécula de H_2O , onde essa faz duas ligações de hidrogênio com duas moléculas de DMA; e no segundo complexo, é igualmente como no primeiro, porém no lugar da molécula de H_2O está uma NMP. No caso dos centros Co^{2+} e Zn^{2+} , os complexos ditos heptacoordenados na verdade podem ser vistos mais como uma coordenação deslocalizada do ânion NO_3^- já que esse possui uma carga formal negativa distribuída em sua estrutura sobre os átomos de O, sendo esses átomos os que de fato se ligam ao centro metálico.⁸⁵

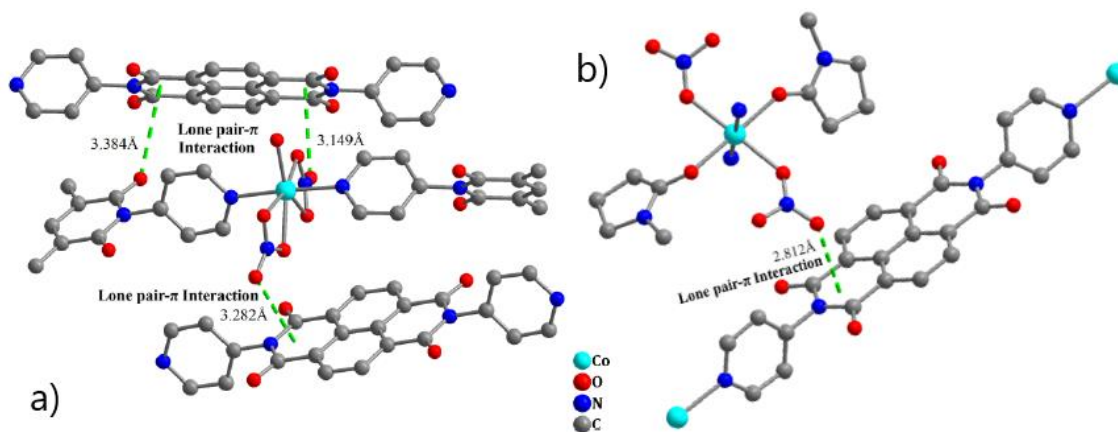


Figura 17. Polímeros de coordenação 1D de Co^{2+} com ligantes NDI-py e DMA (a) e NMP (b).

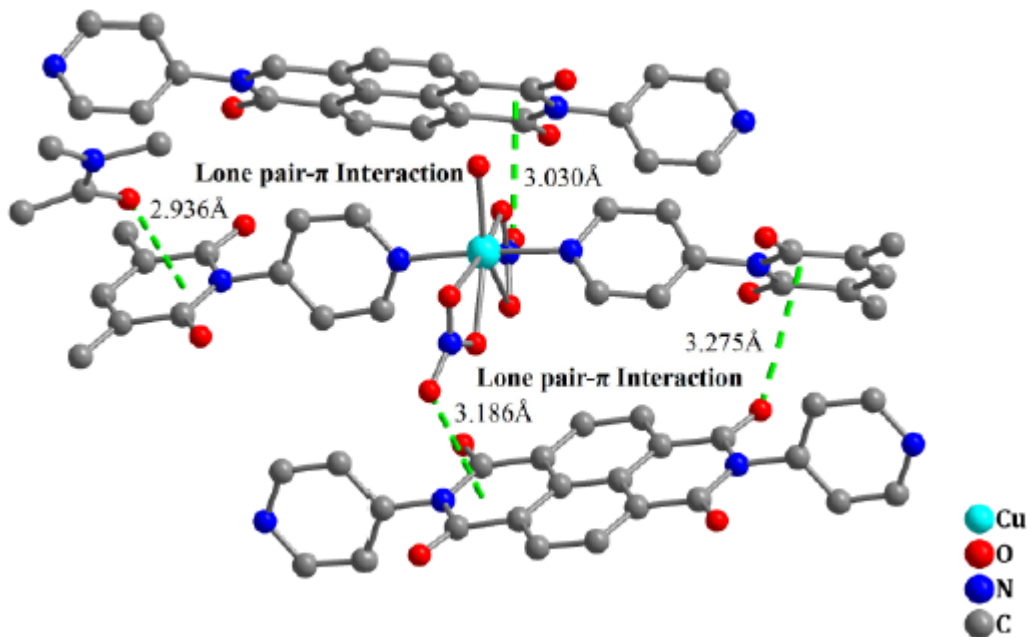


Figura 18. Polímero de coordenação 1D de Cu^{2+} com ligantes NDI-py e DMA.

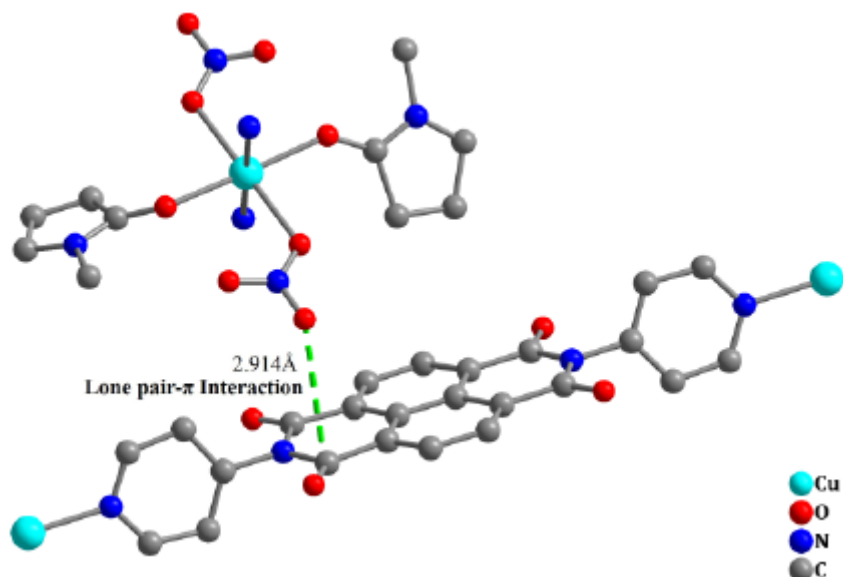


Figura 19. Polímero de coordenação 1D de Cu^{2+} com ligantes NDI-py e NMP.

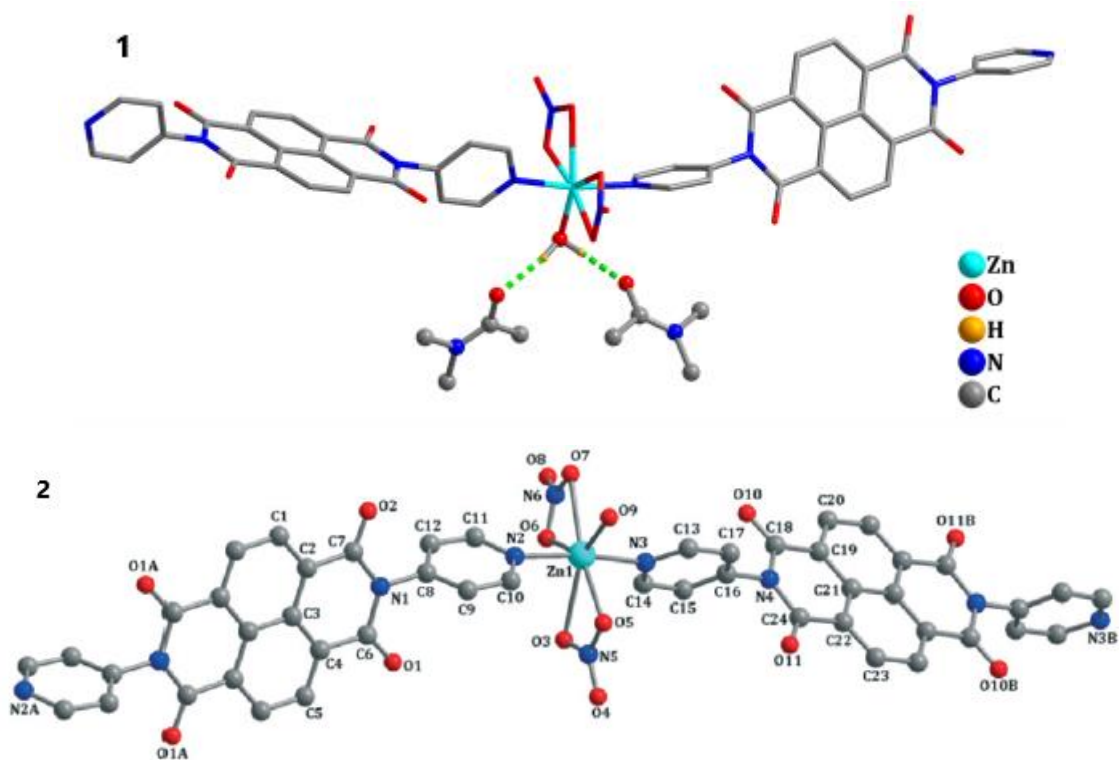


Figura 20. Polímeros de coordenação 1D de Zn^{2+} com ligantes NDI-py e DMA (1) e NMP (2).

O grupo de Jian-Jun Liu et al publicou um trabalho em 2015 relatando a síntese de 3 polímeros de coordenação 1D a partir da NDI-py e de sais ZnX_2 , onde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I , onde avaliavam a capacidade de doação- π dessas espécies e os consequentes comportamento fotocromico nos polímeros contendo essas espécies. Os polímeros foram sintetizados por cristalização após vários dias em uma mistura de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NMP}$ (1:1), contendo a NDI-py e o sal ZnX_2 . A estrutura dos complexos mostram um centro Zn^{2+} com número de coordenação 4 sob uma geometria tetraédrica e ligado a duas moléculas NDI-py e dois íons X^- por centro

metálico, resultando em uma estrutura 1D em formato de zigue-zague. Os polímeros 1 e 2 apresentaram efeito fotocrômico, porém o polímero 3 não apresentou (sendo 1 = Cl⁻, 2 = Br⁻ e 3 = I⁻) onde ficou explicado que baseada na doação- π mais eficiente por parte do I⁻ que além de possuir maior raio iônico tem também menor capacidade de remover elétrons das porções NDI-py da estrutura, o que acaba diminuindo a acidez- π dessas porções e assim não tendo a capacidade de formar radicais fotoinduzidos após irradiação, ao contrário dos polímeros 1 e 2.⁸⁶

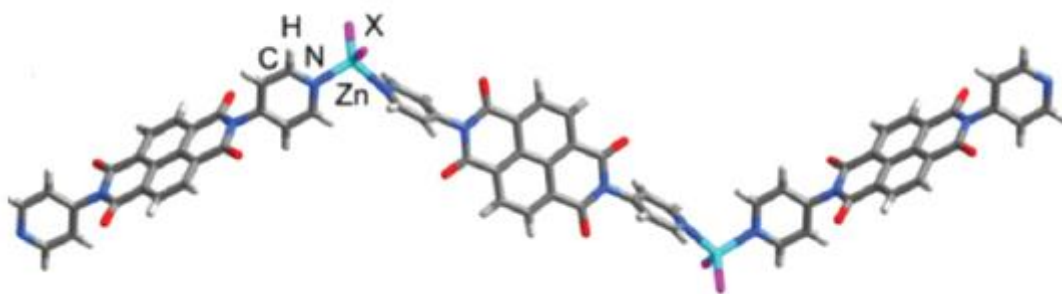


Figura 21. Polímero de coordenação 1D contendo NDI-py e X⁻ como ligantes (X⁻ = Cl⁻, Br⁻ ou I⁻)

Já em 2016 o grupo de Tian, Ning e Gao publicou um trabalho relatando a síntese de mais dois MOFs contendo o centro Cd²⁺, dessa vez em uma síntese de cristalização por difusão lenta por 3 dias em uma mistura de DMA/DCB (DCB= diclorobenzeno) (4:1), onde o primeiro complexo de Cd²⁺ chamado no trabalho de MOF-1 possui fórmula geral $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{DPNDI})] \cdot (\text{DMA})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}\}_n$ com o centro Cd²⁺ pentacoordenado sob uma geometria bipirâmide trigonal distorcida e ligado a dois ânions NO₃⁻ bidentados, além de uma molécula de DMA e uma de NDI-py. Já no complexo chamado de MOF-2, de fórmula geral $\{[\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2(\text{DPNDI})_2] \cdot (\text{DMA})_{4.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$, o centro Cd²⁺ está hexacoordenado em uma geometria octaédrica distorcida e ligado a quatro moléculas de NDI-py equatoriais e a duas de DMA axiais, onde diferentemente do MOF-1 em que o contra-ânion NO₃⁻ está coordenado, o contra-ânion ClO₄⁻ está presente apenas nas cavidades do MOF, já que é dito que este não é um bom ânion coordenante.⁸⁷

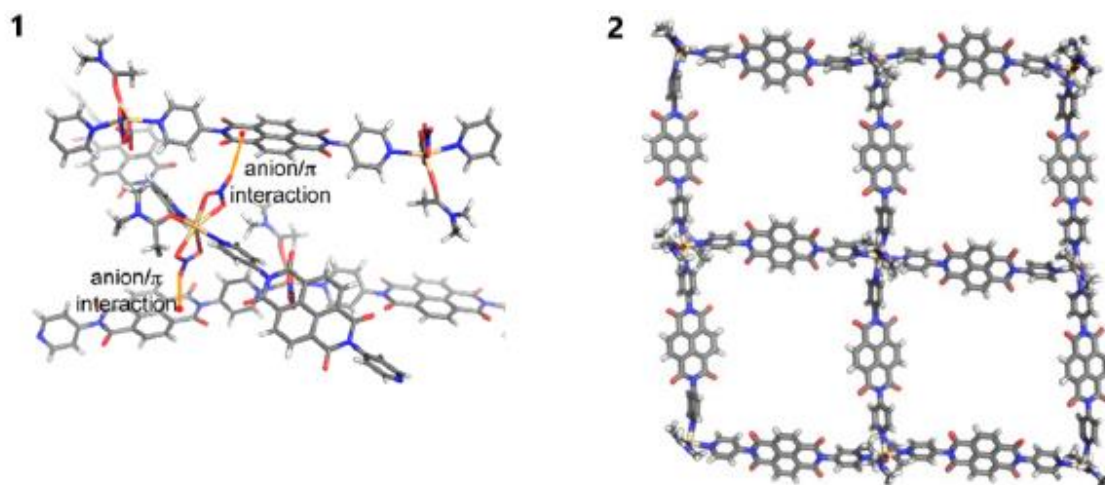


Figura 22. MOFs 1 e 2 contendo o centro Cd^{2+} e ligante NDI-py.

O grupo de Jian-Jun Liu et al, publicou outro trabalho em 2016, dessa vez relatando a síntese de dois polímeros de coordenação com os centros metálicos Cu^+ e Pb^{2+} combinados a NDI-py. Os autores disseram ter escolhido esses centros metálicos por conta da forte habilidade de coordenação com átomos de N e de suas inúmeras geometrias de coordenação possíveis. Os complexos foram sintetizados por cristalização após vários dias, por difusão de solução contendo HI e o sal metálico, sendo CuI ou PbI_2 , em MeOH em uma outra solução de NDI-py em DMF, obtendo os cristais dos polímeros. Os polímeros de fórmula geral $[Cu_2I_2(NDI-py)]_n$ e $[PbI_2(NDI-py)]_n$ mostraram ter propriedades de transferência eletrônica fotoinduzida. Em ambos os ânions I^- se ligam aos cátions metálicos levando a formação de uma cadeia 1D por meio de ligações metal-haleto, além de ainda existir as ligações metal-N ou metal-NDI-py, onde esses formam uma espécie de ponte entre essas cadeias 1D metal-haleto e assim gerando a rede 2D final. Nesse trabalho o grupo revelou a presença de espécies NDI-py radiculares por meio de ESR, onde antes e após irradiar as amostras com luz visível com uma lâmpada de xenônio por 10 minutos os espectros de ESR das amostras mostraram um forte sinal que foi intensificado após a irradiação, demonstrando assim a formação fotoinduzidas da espécie NDI. O trabalho explica a transferência eletrônica das cadeias inorgânicas metal-haleto para as porções NDI-py, formando no caso das cadeias $[Cu_2I_2]_n$ espécies Cu^{2+} e NDI.⁸⁸

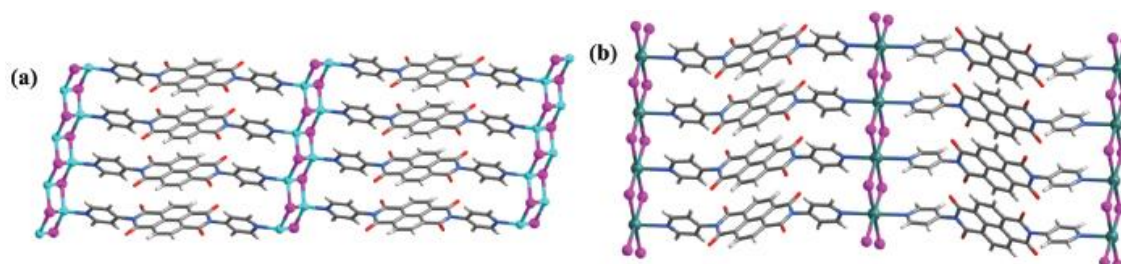


Figura 23. Polímeros de Cu^{2+} (a) e Pb^{2+} (b) contendo ligantes NDI-py e I^- .

O grupo de Dhankhar et al, publicou um trabalho em 2017 que relatou a síntese de um MOF a base de Zn^{2+} e da NDI-py. No artigo é descrito que o MOF formado tem propriedades de adsorção seletiva de gás CO_2 e que em meio aquoso tem a capacidade de adsorver nitroanalitos como TNP, TNT, DNT e NT, detecção essa realizada por variações na luminescência do MOF. O referido MOF foi sintetizado por aquecimento partindo-se do sal $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, da NDI-py e do ácido 2-aminotereftálico (NH_2BDC) a $80^\circ C$ por 3 dias. A estrutura mostra os átomos de Zn^{2+} tetracoordenados com o ligante de suporte ácido 2-aminotereftálico conectando os centros metálicos e por fim as moléculas de NDI-py ligadas aos centros metálicos fechando a rede de coordenação.⁸⁹

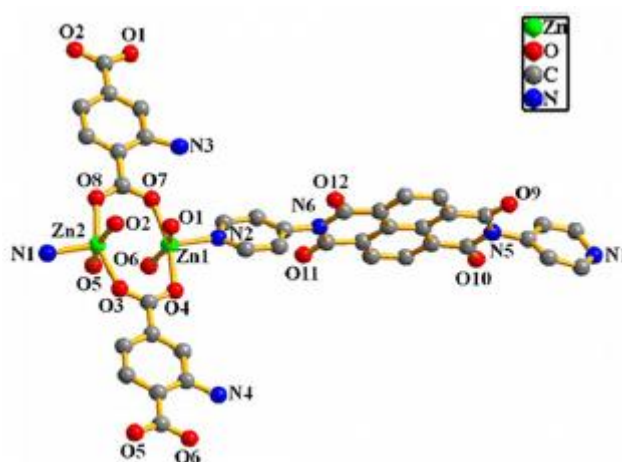


Figura 24. MOF de Zn^{2+} com ligantes NDI-py e NH_2BDC .

Em 2017 um trabalho publicado pelo nosso grupo, de autoria de Castaldelli, relatou a síntese e caracterização de um MOF eletroquimicamente ativo contendo o centro metálico Co^{2+} ligado a NDI-py e utilizando o ligante de suporte ácido tereftálico (TPA). Para esse MOF a síntese foi realizada por aquecimento a $80^\circ C$ por 48 horas utilizando DMF como solvente, e partindo-se desses ligantes precursores e do sal $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, e assim obteve-se uma estrutura 3D, que mostrou ter propriedades fotoelétricas e ser eletroquimicamente ativo. Nessa estrutura de fórmula geral $[Co_3(BDC)_3(NDI-py)(DMF)_2]_n$ os centros metálicos Co^{2+} são hexacoordenados e ligados entre si por ânions tereftalato (BDC^{2-}) que servem como ligantes de ponte, por duas moléculas NDI-py e por moléculas de DMF utilizadas como solvente e que servem para fechar a esfera de coordenação dos centros Co^{2+} .⁹⁰

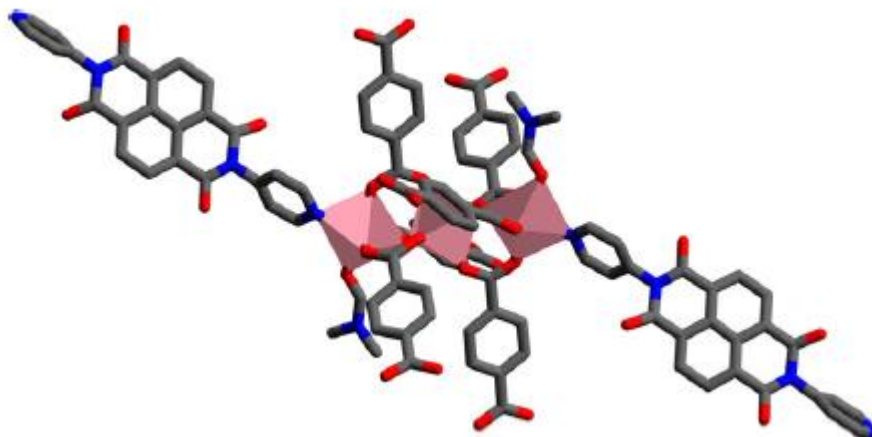


Figura 25. MOF CoNDI-py-2 contendo o centro Co^{2+} com ligantes NDI-py e tereftalatos.

Nesse mesmo ano o grupo de Pfeiffer et al publicou um artigo interessante relatando a síntese de três complexos contendo a NDI-py ligada ao centro Ni^{2+} , donde um deles era um polímero de coordenação 1D e os outros dois eram MOFs, que utilizaram o ácido tereftálico (TPA ou H_2BDC) e o ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico (H_2NDC) como ligantes de suporte. Todas as sínteses foram realizadas por aquecimento utilizando DMF como solvente, onde para o complexo 1 a temperatura foi de $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 dia, para o complexo 2 foi de $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 dia e para o complexo 3 foi de $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 dias. Em todos os complexos o centro metálico Ni^{2+} é hexacoordenado. No complexo 1 o centro Ni^{2+} está ligado a duas moléculas NDI-py e a dois ânions NO_3^- e duas moléculas de DMF. No complexo 2 cada centro Ni^{2+} está ligado a duas moléculas NDI-py, um ânion NO_3^- por um quelato e dois ânions BDC^{2-} unem dois centros metálicos. Por fim no complexo 3 o centro Ni^{2+} é coordenado a duas moléculas NDI-py, um ânion NO_3^- e um ânion NDC^{2-} que por meio de um quelato une dois centros Ni^{2+} adjacentes e por uma ponte se liga a outros dois centros Ni^{2+} e assim permite a extensão da rede de coordenação.⁹¹

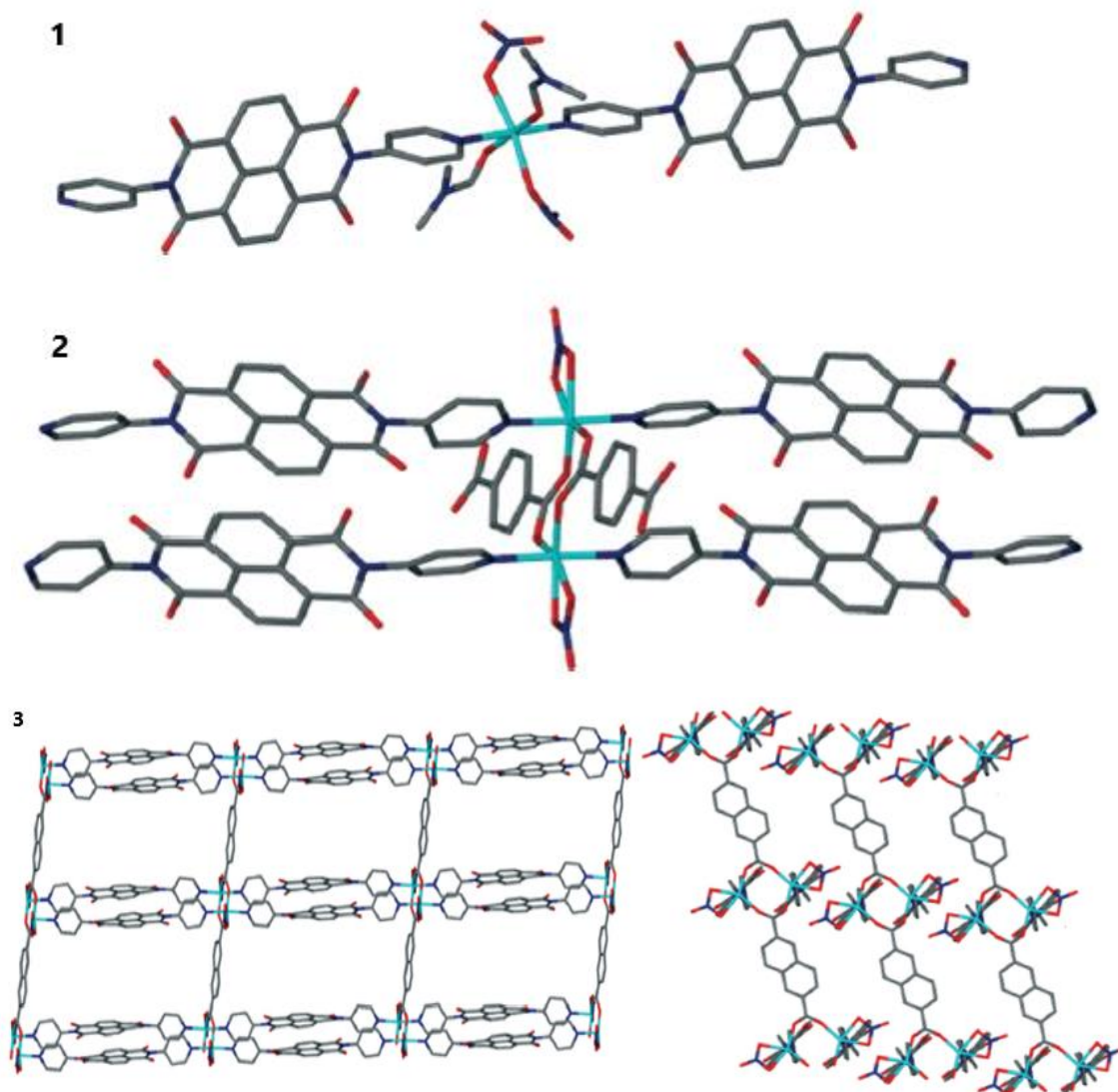


Figura 26. Polímero de coordenação e MOFs de Ni²⁺ contendo ligantes NDI-py e ligantes NO₃⁻ (1); tereftalato e NO₃⁻; e NDC²⁻ e NO₃⁻ (3).

Em 2018 o grupo de Meng et al publicou um trabalho relatando a síntese de um polímero de coordenação poroso (PCP) contendo o centro metálico Fe²⁺ ligado a NDI-py, e contendo também como ligantes de suporte complexos [Ag(CN)₂]⁻, estrutura essa que forma uma rede 2D de fórmula geral {[Fe(NDI-py){Ag(CN)₂]₂·4CH₃CN}, sendo essa rede magneticamente sensível devido a presença de espécies Fe²⁺ em sua estrutura. Nesse trabalho o grupo demonstrou que o cruzamento de estados de spin das espécies varia de alto spin (HS) até baixo spin (LS), sendo esses estados dependentes da temperatura e também da presença de espécies hóspedes dentro da rede. Esse foi o único produto encontrado até o momento na literatura que mostra a combinação do centro Fe²⁺ com uma NDI.⁹²

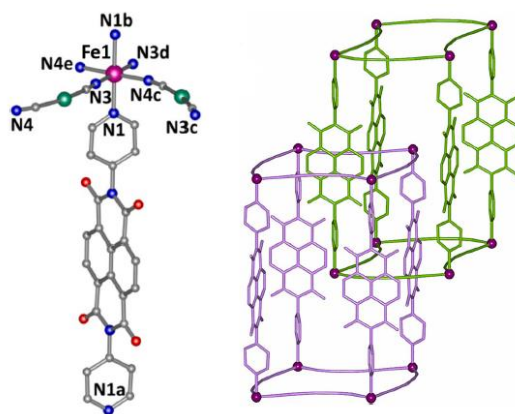
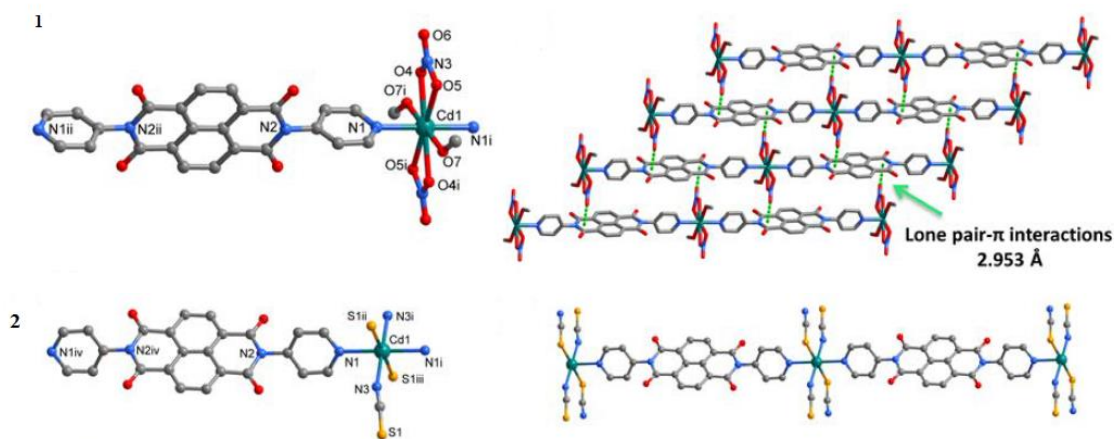


Figura 27. Polímero de coordenação poroso de Fe^{2+} contendo ligantes NDI-py e $[Ag(CN)_2]$.

Nesse mesmo ano o grupo de Liu, Xia e Duan publicou um trabalho descrevendo a síntese de 3 polímeros de coordenação derivados do centro Cd^{2+} e a influência do contra-ânion do sal precursor na formação da estrutura. Os três complexos formados foram: $\{[Cd(NO_3)_2(NDI-py)(CH_3OH)] \cdot CH_3OH\}$ (1), $[Cd(SCN)_2(NDI-py)]$ (2) e $\{[Cd(NDI-py)_2(DMF)_2] \cdot 2ClO_4\}$ (3). Todos foram sintetizados por cristalização após vários dias utilizando uma mistura de MeOH/DMA como solvente, formando duas redes de coordenação 1D (complexos 1 e 3) e uma rede 2D (complexo 2), mostrando a habilidade de coordenação dos diferentes contra-ânions, onde o ânion NO_3^- se coordena ao centro Cd^{2+} por meio de um quelato, porém quando esse é trocado pelo ânion SCN^- observa-se a formação de uma rede 2D devido a possibilidade de formação de pontes entre as redes 1D por meio deste contra-ânion bidentado. Por fim quando utilizado o ClO_4^- forma-se uma rede 1D pois esse não possui uma boa capacidade de coordenação, ficando na estrutura apenas como um contra-ânion balanceando cargas. Além disso todos as três redes mostraram ter comportamento fotocromico devido a presença do ligante NDI-py e sua capacidade de formação de ânions-radicaís⁹³



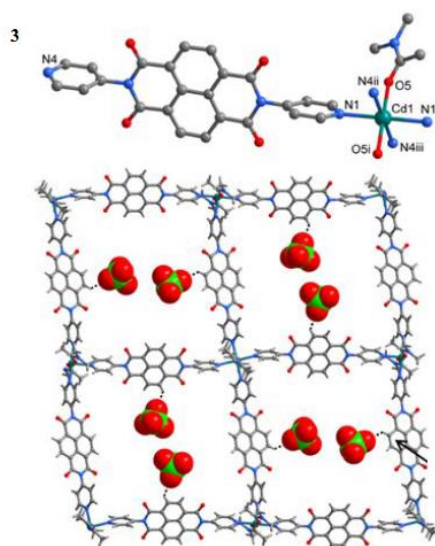


Figura 28. Polímeros de coordenação contendo Cd^{2+} com ligantes NDI-py e NO_3^- (1), SCN^- (2) e contra-ânion ClO_4^- (3).

Em 2019 o grupo de Qu, Iguchi e Takaishi publicou um trabalho relatando a síntese de um polímero de coordenação condutor contendo o centro Cd^{2+} ligado a NDI-py formando uma rede de coordenação 1D, sendo que esse polímero (chamado no trabalho de PCM-1) foi o primeiro polímero de coordenação contendo alguma NDI encontrado na literatura a ser sintetizado por rota eletroquímica. A síntese desse polímero foi realizada por meio da aplicação direta de uma corrente constante de intensidade de $30 \mu\text{A}$ em uma solução de NDI-py e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ em DMA a temperatura ambiente, onde após 2 dias observou-se a formação de cristais no cátodo da célula, um fio composto de liga PtIr. O polímero de fórmula geral $\{[\text{Cd}(\text{NDI-py})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_x \cdot n\text{DMA}\}$, ou PCM-1, possui o íon $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ligado a moléculas NDI-py em ponte e assim forma uma rede 1D estendida e ligadas adjacente entre si por empilhamento π entre os núcleos da NDI-py. O PCM-1 demonstrou manter a propriedade de formação do ânion radical NDI \cdot . Foi relatado que após aquecimento a 210°C por cerca de 30 minutos, com o objetivo de remover as moléculas de DMA adsorvidas e as moléculas de H_2O coordenadas, o complexo PCM-1 passou a ter a fórmula geral $\{[\text{Cd}(\text{NDI-py})](\text{NO}_3)_x \cdot m\text{H}_2\text{O}\}$, chamado de PCM-1h e mantendo as mesmas propriedades do PCM-1.⁸¹

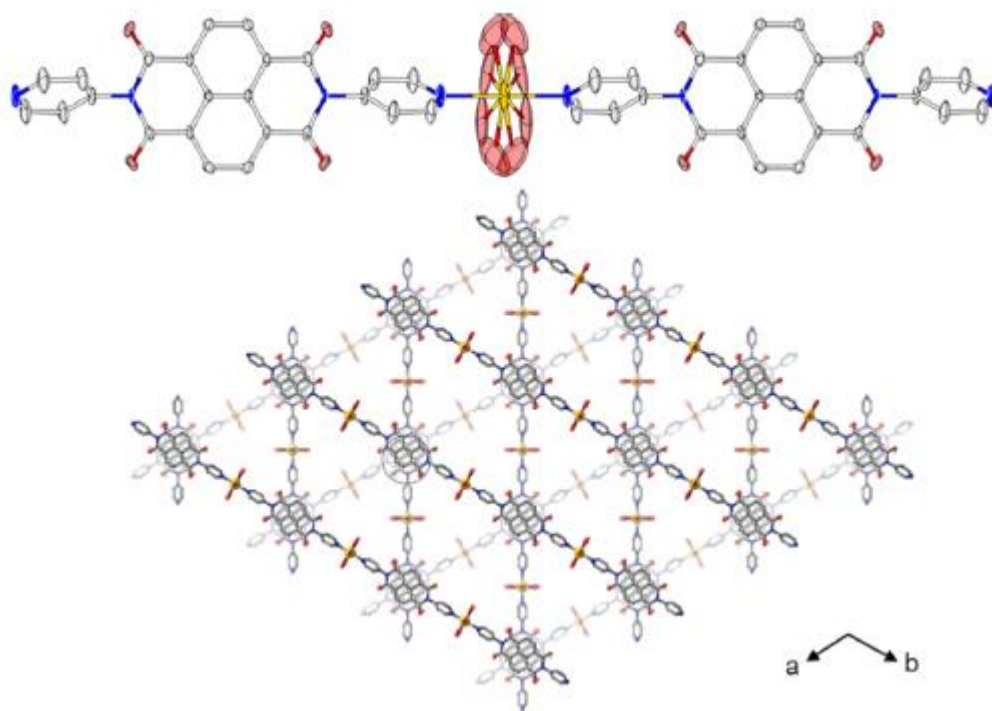


Figura 29. Polímero de coordenação de Cd^{2+} e NDI-py sintetizado por rota eletroquímica.

Também em 2019, o grupo Qin et al publicou um artigo relatando a síntese e caracterização de um MOF contendo o centro Co^{2+} , o ligante NDI-py e o ligante de suporte 2,6- naftaleno-dicarboxílico (H_2NDC). A síntese desse composto foi realizada por rota de aquecimento a 80°C por 5 dias e utilizando uma mistura de DMF/ CH_3OH (3:1) como solvente, o sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e as referidas moléculas NDI-py e H_2NDC como precursores. A estrutura de fórmula geral $\{[\text{Co}_2(\text{DPNDI})(2,6\text{-NDC})_2] \cdot 7(\text{DMF})\}_n$ possui como centro metálico um cluster de fórmula Co_2 hexacoordenado, onde cada unidade cluster é ligada entre si por 4 unidades NDC^{2-} e duas moléculas NDI-py. Nesse trabalho o grupo aplica o produto como um sensor colorimétrico de umidade a olho nu, visto que esse muda drasticamente de cor quando é colocado em diferentes solventes como H_2O , CH_3OH e DMF. Vale notar que esse produto descrito possui uma cor verde, diferentemente de todos os outros produtos que contém o centro Co^{2+} , ditos tendo uma cor avermelhada ou até violeta, possivelmente devido a formação do cluster Co_2 .⁹⁴

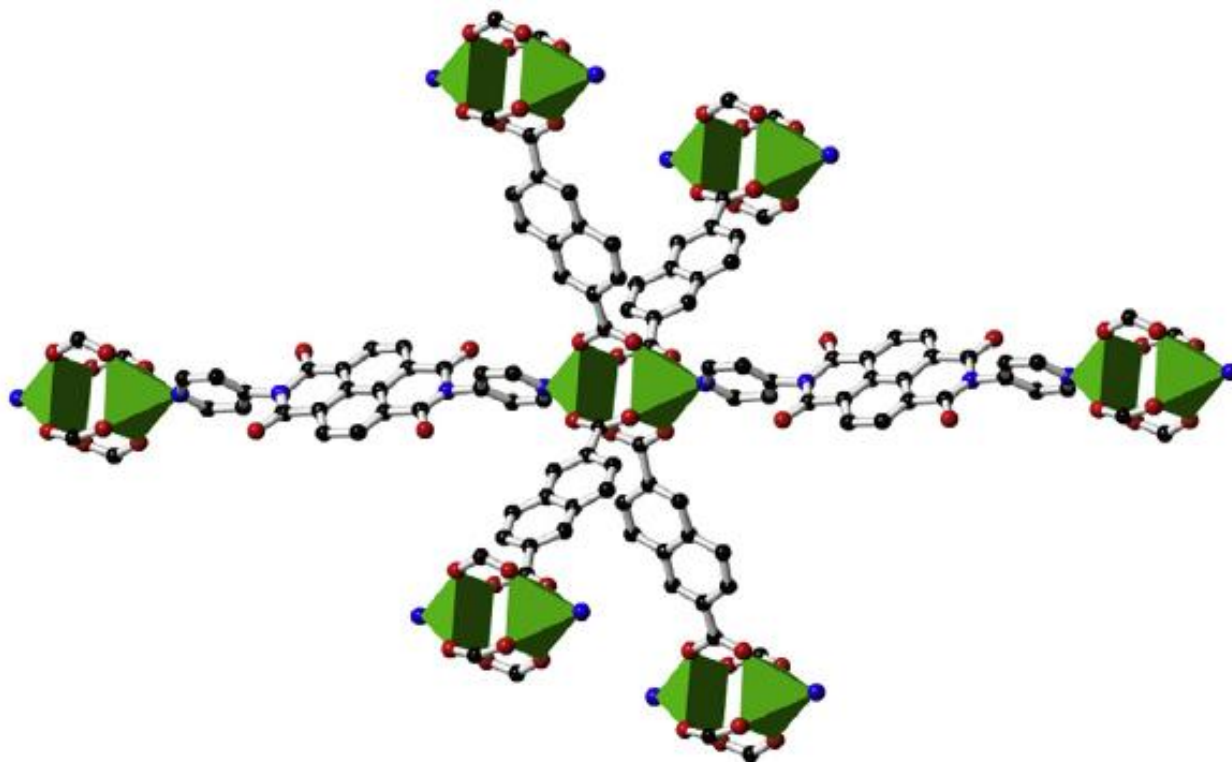


Figura 30. MOF contendo como centro metálico clusters Co_2 e ligantes NDI-py e NDC^{2-} .

No ano de 2009 o grupo de Deng et al publicou um trabalho que envolvia o uso da 3-PMNDI na coordenação de alguns centros metálicos, entre eles Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Co^{2+} . Para os centros metálicos Zn^{2+} , Hg^{2+} para uma das estruturas de Cd^{2+} todos foram provenientes da combinação da 3-PMNDI com os sais dos metais $Zn(ClO_4)_2$, $HgCl_2$ e $Cd(NO_3)_2$ utilizando como solvente uma mistura $MeOH/CHCl_3$ (1:2). Já para o centro Co^{2+} e para a outra estrutura de Cd^{2+} utilizou-se uma mistura de $EtOH/CHCl_3$ (1:2). Todas as sínteses foram realizadas por cristalização dos precursores a temperatura ambiente por cerca de duas semanas. Para o Co^{2+} , a estrutura formada de fórmula geral $\{[Co_2(3-PMNDI)_3(NO_3)_4] \cdot 2EtOH\}_n$ mostra o centro metálico heptacoordenado a três moléculas 3-PMNDI e a dois ânions NO_3^- por um quelato. Já para o centro Cd^{2+} duas estruturas diferentes foram formadas, sendo um complexo discreto binuclear de fórmula $\{[Cd_2(3-PMNDI)_2I_4] \cdot 2CHCl_3\}$ que resultou em uma estrutura chamada de metalocíclica contendo os centros Cd^{2+} tetracoordenados. O segundo complexo formado, de fórmula geral $[Cd(3-PMNDI)_2(NO_3)_2]_n$ formado a partir do $Cd(NO_3)_2$ que resultou em uma rede de coordenação 2D com o centro Cd^{2+} hexacoordenado e ligado a quatro moléculas 3-PMNDI e a dois ânions NO_3^- por centro Cd^{2+} . Para o centro Zn^{2+} formou-se um complexo polimérico de fórmula geral $[Zn(3-PMNDI)_2(SCN)_2]_n$ onde o centro metálico Zn^{2+} hexacoordenado está ligado a quatro moléculas 3-PMNDI pelos N piridínicos e a dois ânions SCN^- também pelos átomos de N. Por fim para o centro Hg^{2+} um complexo polimérico de fórmula $[Hg(3-PMNDI)Cl_2]_n$ que forma uma rede 1D com possui o centro Hg^{2+}

tetracoordenado. Esse trabalho visou comparar os efeitos que contra-ânions I^- e NO_3^- desempenham na estrutura final, no caso do centro Cd^{2+} , onde além da diferença no número de coordenação, observou-se a formação de diferentes tipos de redes de coordenação. Além disso no trabalho o grupo discute-se a influência de contra-íons e de aspectos conformacionais dos ligantes na formação das estruturas, visto que essa NDI tem dois modos conformacionais principais.⁹⁵

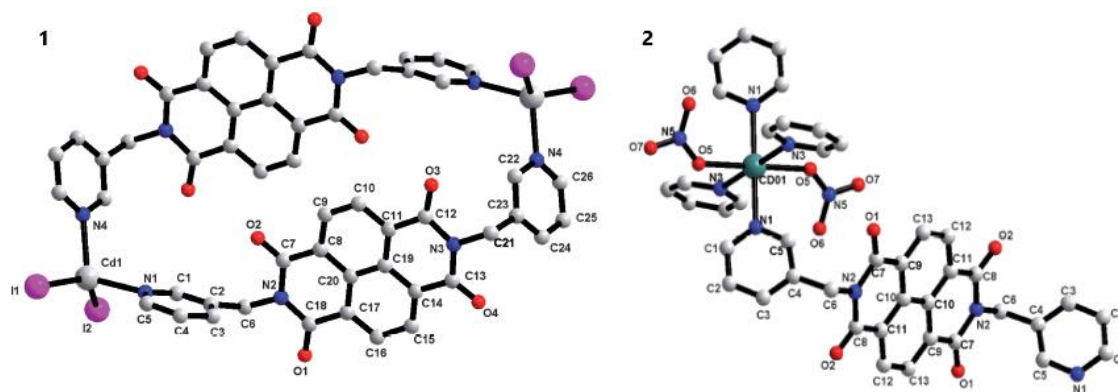


Figura 31. Polímeros de coordenação de Cd^{2+} contendo ligantes 3-PMNDI e I^- (1) e NO_3^- (2).

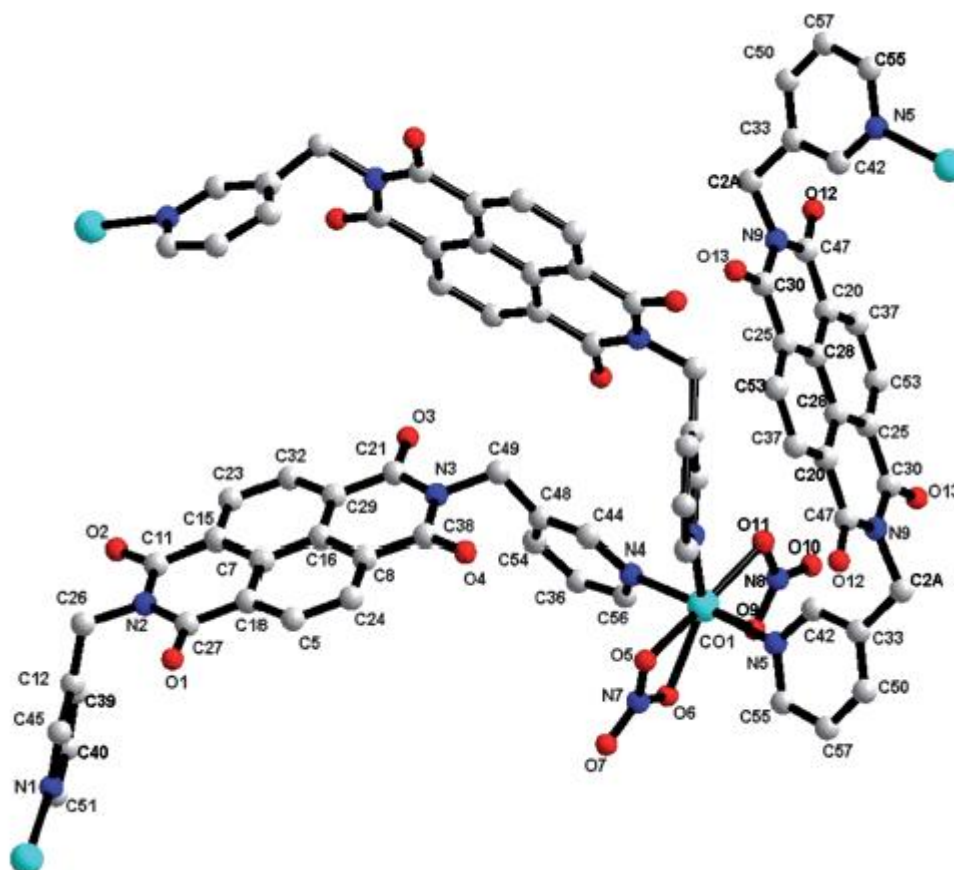


Figura 32. Polímero de coordenação de Co^{2+} contendo ligantes 3-PMNDI e NO_3^- .

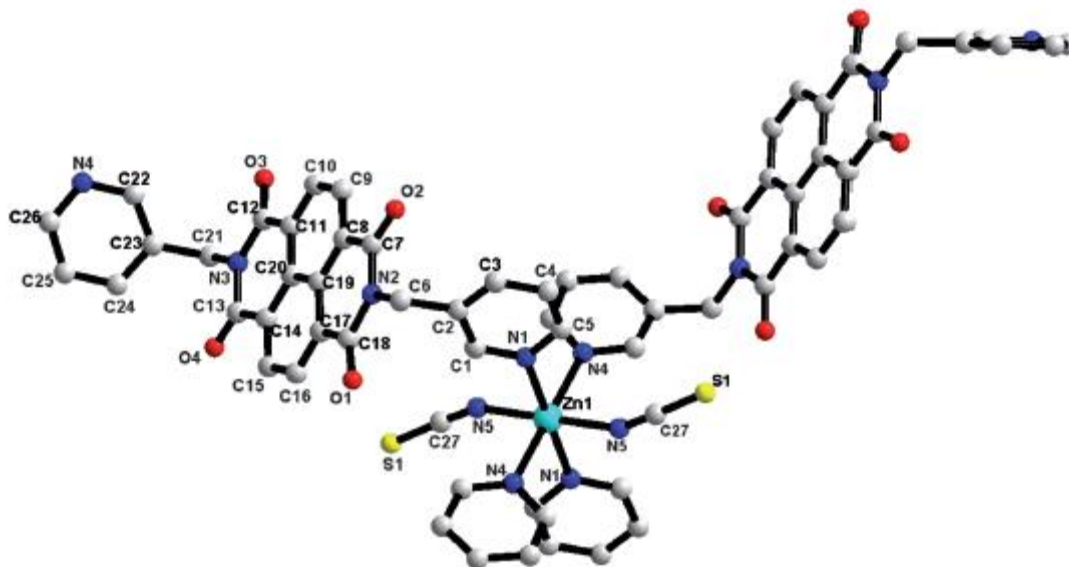


Figura 33. Polímero de coordenação de Zn^{2+} contendo ligantes 3-PMNDI e SCN^- .

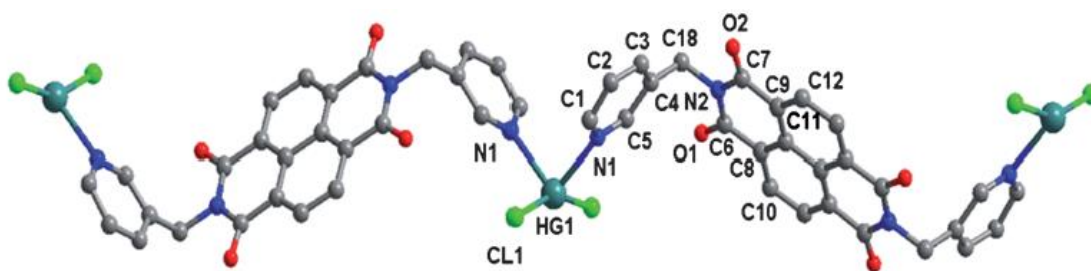


Figura 34. Polímero de coordenação de Hg^{2+} contendo ligantes 3-PMNDI e Cl^- .

Em 2009 o grupo de Li et al, publicou um trabalho que mostra a formação de um polímero de coordenação de rede 1D, de fórmula geral $\{[Mn(SCN)(4)] \cdot 2,5 H_2O\}_n$, onde 4 é uma espécie formada in situ na reação, essa sendo derivada da conjugação de duas NDIs 4-PMNDI.⁹⁶

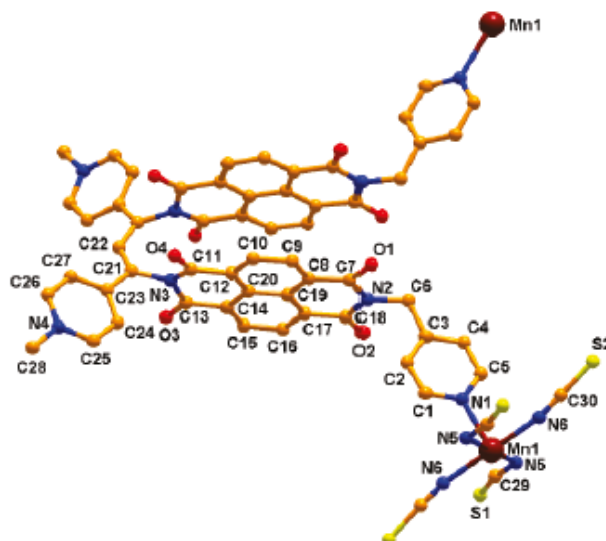


Figura 35. Polímero de coordenação 1D contendo Mn^{2+} , SCN^- e um derivado da 4-PMNDI.

Em 2011 o grupo de Guo-Bi Li et al publicou um trabalho relatando a síntese de 9 MOFs utilizando os centros metálicos Mn^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+} e utilizando como ligantes moléculas diimidadas, entre elas uma PMI e também a 4-PMNDI. Para esse ligante de interesse três MOFs foram formadas, uma para cada centro metálico utilizado. Para os três MOFs contendo a citada NDI, estes foram preparados partindo-se dos sais precursores ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 4H_2O$, CdI_2), do sal NaSCN para ser utilizado como ligante de suporte, além da 4-PMNDI, todos em uma síntese com aquecimento a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 7 dias e utilizando como solvente uma mistura de $CH_3OH/CHCl_3$ (1:2), gerando assim as redes de fórmula geral $\{[Mn(4-PMNDI)_2(NCS)_2] \cdot 0.5CH_3OH \cdot 4.5H_2O\}_n$, $\{[Co(4-PMNDI)_2(NCS)_2] \cdot 3(H_2O)\}_n$ e $\{[Cd(4-PMNDI)(NCS)_2] \cdot 2,5(H_2O)\}_n$. É dito que as estruturas formadas pelos centros Mn^{2+} e Co^{2+} são análogas e ambas possuem o centro metálico hexacoordenado com uma geometria octaédrica distorcida, onde cada centro metálico é ligado a 2 ânions SCN^- e a 4 grupos piridina de moléculas 4-PMNDI. Já no caso do centro Cd^{2+} esse é hexacoordenado e está ligado a duas moléculas 4-PMNDI e a quatro ânions SCN^- , sendo dois desses ligados pelos átomos de N e dois ligados pelos átomos de S.⁹⁷

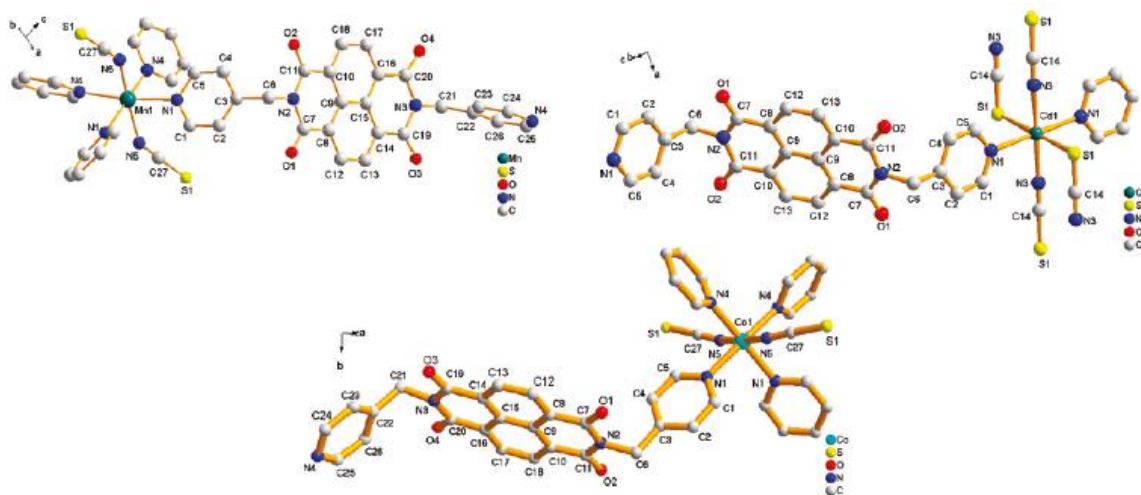


Figura 36. MOFs contendo os centros Mn^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} e ligantes 4-PMNDI e SCN^- .

Em 2015 o grupo de Li et al publicou um trabalho relatando a síntese de três polímeros de coordenação fluorescentes envolvendo o centro metálico Co^{2+} e a 4-PMNDI. Todos foram sintetizados por método de cristalização utilizando uma mistura de $CHCl_3/MeOH$ ou $CHCl_3/EtOH$. Para cada complexo formado um contra-íon de Co^{2+} foi utilizado, sendo que no primeiro complexo utilizou-se o sal $Co(CF_3SO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ e a 4-PMNDI, resultando em uma rede 1D de coordenação contendo o centro Co^{2+} hexacoordenado e ligado a quatro moléculas 4-PMNDI ligadas pelos N piridínicos e a dois contra-íons $CF_3SO_3^-$ ligados pelos átomos de O. O segundo complexo formado consistiu na combinação dos sal $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ e da 4-

PMNDI, resultando em uma rede 1D contendo o centro Co^{2+} hexacoordenado e ligado a duas moléculas 4-PMNDI e a dois ânions NO_3^- . Por fim o terceiro complexo consistiu na combinação do sal CoBDC (BDC = ânion tereftalato) com a 4-PMNDI formando uma rede de coordenação 2D contendo o centro Co^{2+} hexacoordenado e ligados em ponte pelos ânions BDC^{2-} e pela 4-PMNDI. Por esse trabalho pôde-se ver a influência do contra-íon na dimensão da rede de coordenação formada.⁹⁸

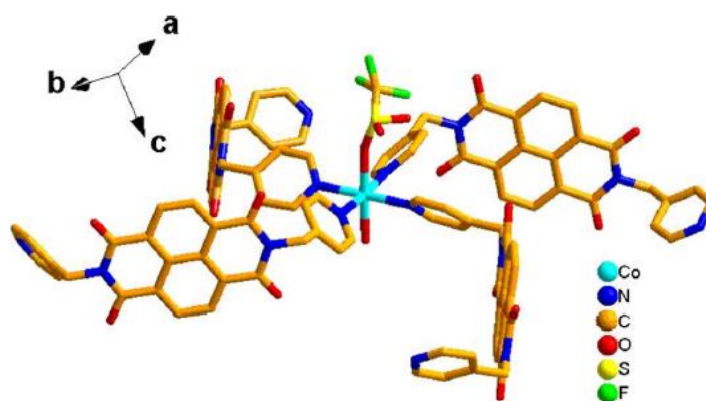


Figura 37. Polímero de coordenação 1D contendo o centro Co^{2+} coordenado aos ligantes 4-PMNDI e CF_3SO_3^- .

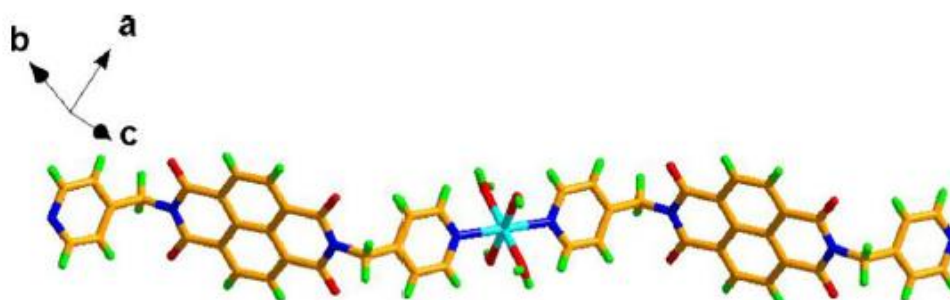


Figura 38. Polímero de coordenação 1D contendo o centro Co^{2+} coordenado aos ligantes 4-PMNDI e NO_3^- .

NDIs Carboxiladas

Nesse grupo estão as NDIs que possuem grupos ácidos carboxílicos em suas estruturas, grupo esse que serve como um bom coordenante dinâmico, podendo se ligar aos centros metálicos por meio de um quelato pela formação de um carboxilato ou por uma simples ligação, normalmente pelo O carbonílico. Nesse grupo está a BINDI, que mostrou se ligar a muitos centros metálicos, sobretudo de metais alcalino-terrosos. Também temos a NDI-gli que foi utilizada nesse trabalho; a NDI-ala, e algumas análogas a NDI-carboxi como a 2,6-DM,4-benzNDI, dcphOH-NDI e NDISA.

O grupo de Qin et al publicou em 2013 a síntese e caracterização de um MOF proveniente da combinação do sal $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ com a NDI-gli, onde pela síntese por aquecimento em DMF a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 dias formou-se o MOF de fórmula geral $[\text{Zn}(\text{NDI-gli})_2(\text{DMF})_2]_n$. Esse MOF foi analisado por difração de raios-x de monocristal, TGA e emissão por fluorescência no estado sólido. Nesse MOF o centro Zn^{2+} possui número de coordenação 5 e está ligado a duas moléculas NDI-gli por centro, onde uma está ligada por um grupo carboxilato quelato e na segunda por um átomo de O carbonílico, além de duas moléculas de DMF ligado pelo átomo de O carbonílico. Tentamos reproduzir essa síntese nos mesmos parâmetros descritos no trabalho, porém nenhum cristal ou sólido foi obtido.⁹⁹

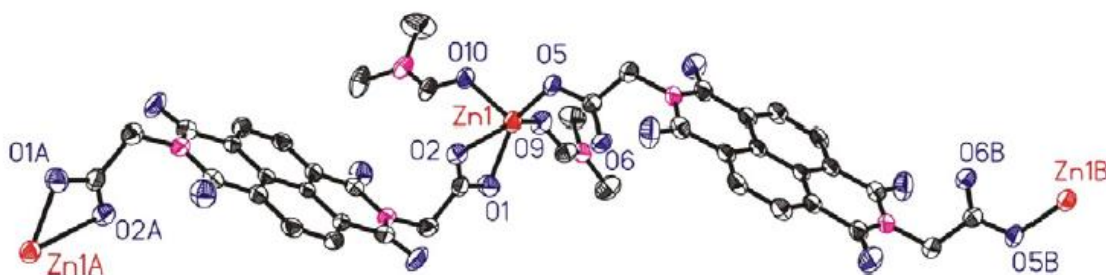


Figura 39. MOF contendo o centro Zn^{2+} coordenado a NDI-gli e moléculas de DMF.

O primeiro produto encontrado proveniente da combinação da BINDI com um centro metálico, nesse caso Co^{2+} , foi publicado em 2008, onde o grupo de Carins et. al, relataram a síntese por cristalização de um MOF, formando uma estrutura do tipo hemicuboctaédrica.¹⁰⁰

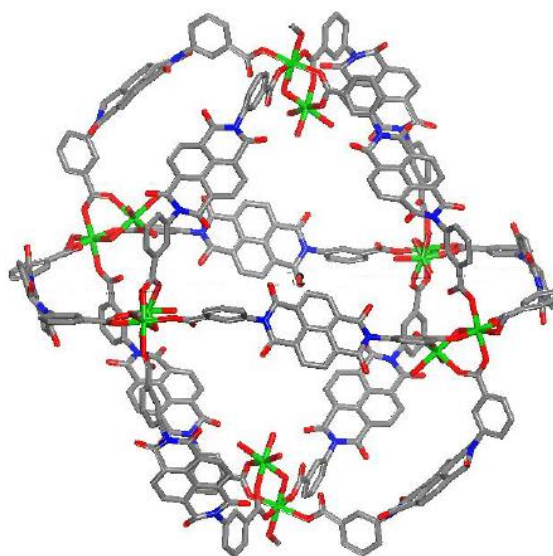


Figura 40. MOF de estrutura hemicuboctaédrica proveniente da combinação do centro Co^{2+} com a BINDI.

Em 2012 o grupo de Han et al publicou um MOF que utiliza como precursores o sal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ e a BINDI em uma síntese por aquecimento em DMF a 100°C por 72h, MOF essa que além de ser a primeira e única encontrada até o momento que utiliza o íon metálico Ca^{2+} mostrou ter propriedades fotocromicas.¹⁰¹ Em 2015 o grupo de Mallick e Garai sintetizou um composto que foi o chamado Mg-NDI MOF, que utilizou como precursores a BINDI e o sal $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, em uma reação por aquecimento a 90°C por 24h, utilizando o DMF como solvente, MOF esse que possui propriedades fotocromicas e foi aplicado como uma espécie de sensor de aminas orgânicas.¹⁰² Esse mesmo grupo publicou em 2016 um trabalho que utilizou-se do MOF Mg-NDI anteriormente sintetizado e publicado, do MOF Ca-NDI publicado em 2012, além de divulgar a síntese do então inédito MOF Sr-NDI que utilizou-se dos precursores $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ e da BINDI, síntese realizada por aquecimento em DMF a 90°C por 24h. Esse trabalho focou na aplicação desses três MOFs fotocromicos em impressões apagáveis e sem tinta.¹⁰³

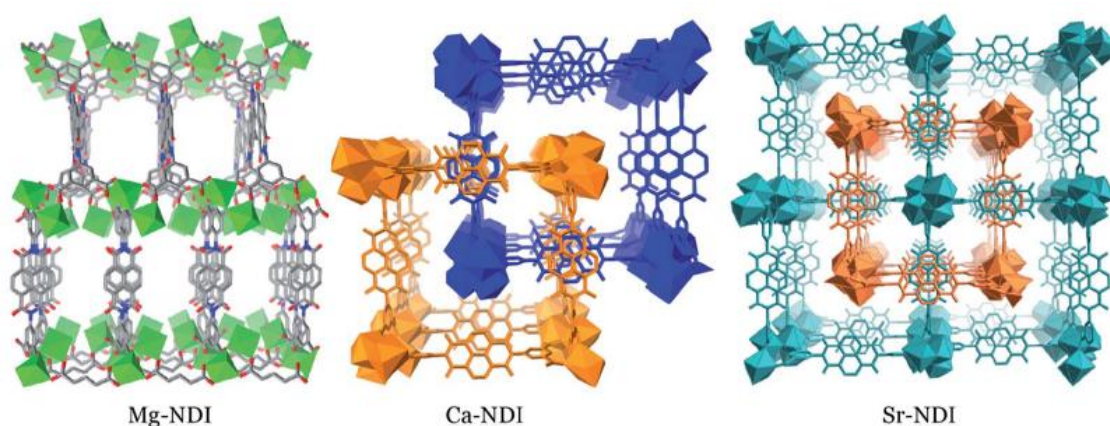


Figura 41. MOFs de metais alcalino-terrosos Mg^{2+} , Ca^{2+} e Sr^{2+} contendo BINDI como ligante.

Em 2018 um MOFs contendo o centro metálico Zn^{2+} foi publicado por Wei e Ye do Laboratório de Materiais Poliméricos da China, que relataram um MOF proveniente da combinação da BINDI e do ligante de suporte 4,4'-bipiridina, formando assim uma rede que possui propriedades fotocromicas. Este foi sintetizado por aquecimento em uma mistura DMF/ H_2O a 80°C por 2 dias. O produto formado possui o centro Zn^{2+} pentacoordenado sob uma geometria bipirâmide trigonal distorcida e ligado a três átomos de O proveniente dos carboxilatos da BINDI, a um átomo do O de H_2O e a dois átomos de N proveniente do ligante de suporte 4,4'-bipy.¹⁰⁴

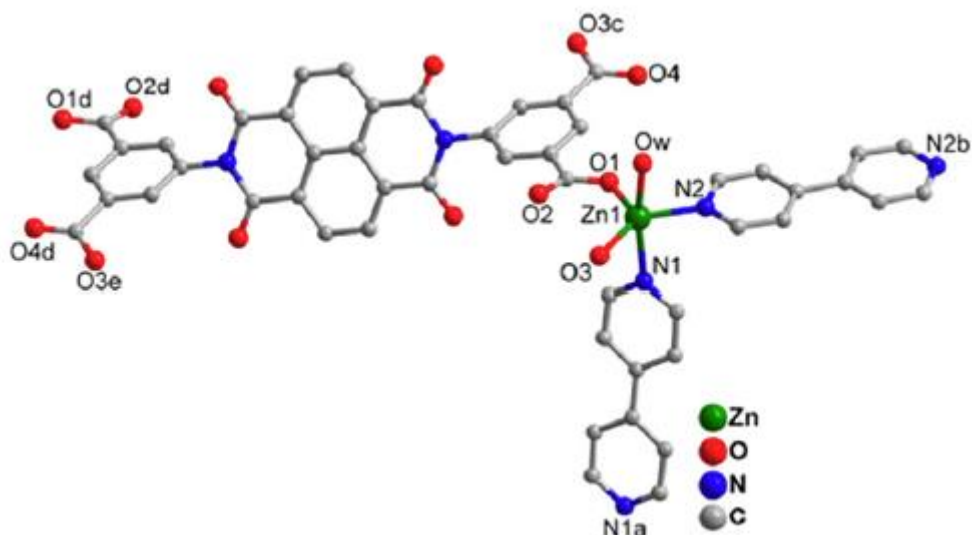


Figura 42. MOF contendo o centro Zn^{2+} e ligantes BINDI e 4,4'-bipy.

Também em 2018, o grupo de Zhou et al publicou mais um MOF contendo o centro Cd^{2+} , porém dessa vez hexacoordenado a BINDI, onde partindo-se do sal $CdCl_2 \cdot 2,5 H_2O$ e da BINDI em uma reação por aquecimento a $120^\circ C$ por 3 dias em DMF, e obteve-se cristais do MOF de fórmula geral $\{[(CH_3)_2NH_2]_2[Cd(H_2BINDI)_2] \cdot 5(DMF)}_n$, onde H_2BINDI^{2-} mostra que essa NDI está parcialmente desprotonada e a espécie $[(CH_3)_2NH_2]^+$ proveniente da decomposição térmica do DMF contrabalança cargas na estrutura. O trabalho mostrou além da síntese desse MOF aniônico sua capacidade fotocromica reversível e adsorção seletiva do corante azul-de-metileno.¹⁰⁵

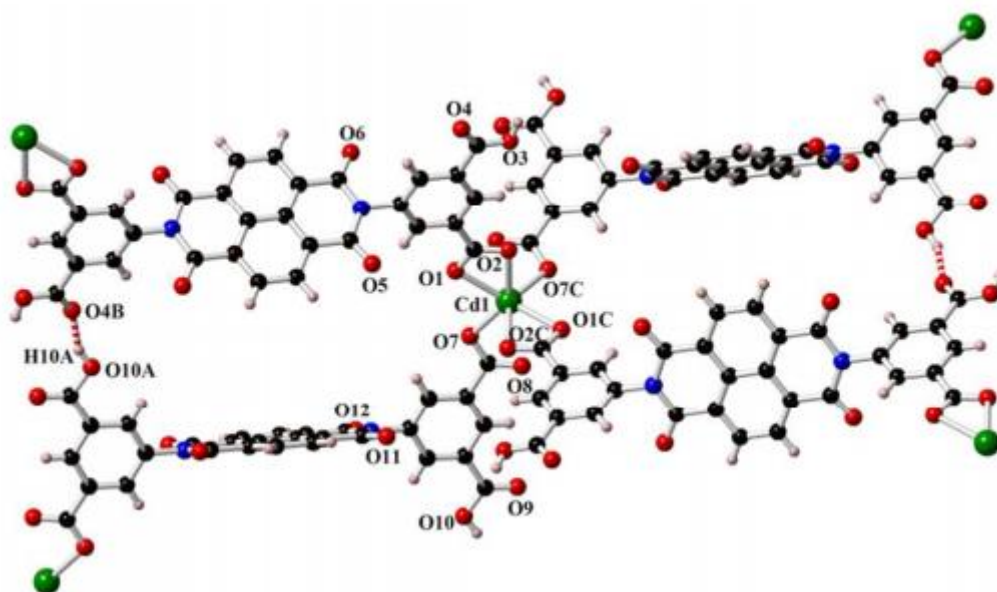


Figura 43. MOF contendo o centro Cd^{2+} e ligante BINDI.

Em 2016 o grupo de Alkaabi e Dincã sintetizaram dois MOFs utilizando os centros metálico Mg^{2+} e Ni^{2+} utilizando a NDISA, em uma síntese por aquecimento, a $120^{\circ}C$ por 24h, mas utilizando como solvente uma mistura DMF:EtOH:H₂O (15:1:1) formando os MOFs de fórmula geral $\{[Mg_2(NDISA)(H_2O)_2] \cdot 2,4H_2O\}$ e $\{[Ni_2(NDISA)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O\}_n$. Esse trabalho visou a formação de MOFs eletrocromicas baseadas na redução das NDIs, além de suas caracterizações eletroquímicas. Os MOFs foram depositados como filmes finos em FTOs e por meio de análises de voltametria cíclica (CV) e espectroeletroquímica conseguiu-se identificar os estados reduzidos da NDISA nos MOFs observando a presença dos pares redox NDI/NDI⁻ e NDI/NDI²⁻, pares esses responsáveis pelo comportamento eletrocromico do material.¹⁰⁶

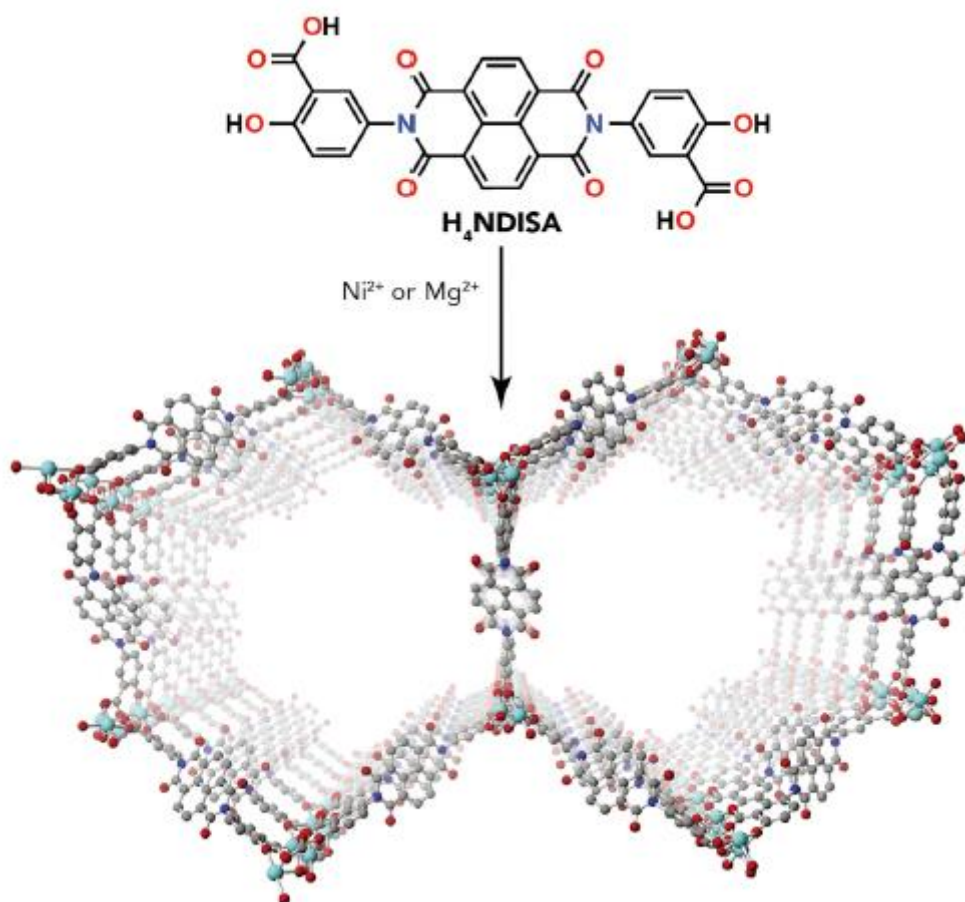


Figura 44. Estrutura geral dos MOFs contendo a NDISA e os centros Mg^{2+} e Ni^{2+} .

Mais dois MOFs ou simplesmente complexos ligados a NDIs foram encontrados até o momento, dessa vez com NDIs ligadas ao centro metálico Zr^{4+} , sendo que esses foram publicados em 2018, e ambos utilizam NDIs carboxiladas para a formação da estrutura. No primeiro trabalho, publicado pelo grupo de Johnson et al da Universidade Uppsala na Suécia e da Universidade da Califórnia, sintetizaram um MOF eletroquimicamente ativo utilizando $ZrCl_4$ e a N,N'-bis(3-hidroxi,1-carboxifenil)NDI ou simplesmente dcphOH-NDI, formando

um MOF eletroquimicamente ativo, de fórmula geral $[\text{Zr}(\text{dcpHNDI})]_n$ que aproveita as propriedades redox da NDI.¹⁰⁷ No mesmo ano o grupo de Goswami et al, da Northwestern University de Illinois, publicaram um artigo relatando a síntese de um MOF utilizando também o ZrCl_4 e a N,N' -bis(2,6-dimethyl-1,4-benzoic acid)-NDI, formando o UiO-NDI, e a fotoexcitação da mesma com o objetivo de formar uma espécie ânion radical (derivada da formação dessa espécie no núcleo NDI).¹⁰⁸ Ambos MOFs foram sintetizados por aquecimento em DMF por 48 horas a 100 °C no caso da UiO-NDI e 120°C no caso da dcpHNDI.

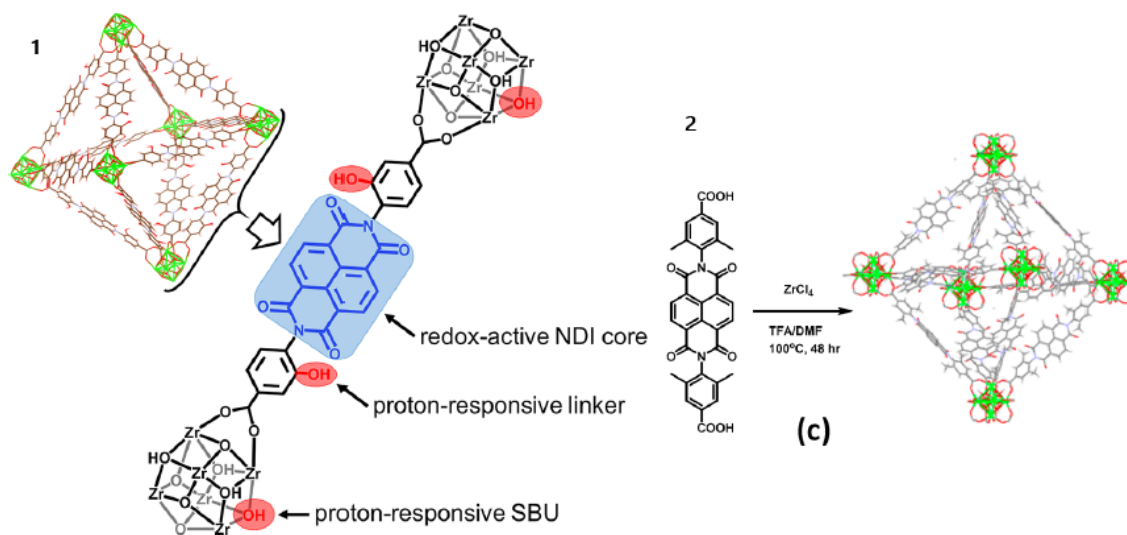


Figura 45. MOFs contendo o centro Zr e ligantes dcpHNDI (1) e 2,6-DM(1,4benzoic acid)-NDI.

Em 2009 o grupo de Lee et al sintetizou um complexo contendo o centro metálico Ni^{2+} combinada a NDI-ala. O composto resultante foi chamado de 3^{2+} resultou em um complexo binuclear com 2 clusteres Ni_2^{2+} ligados entre si por grupos carboxilatos da NDI-ala. Por se tratar de um complexo discreto, esse pôde ser caracterizado por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis em solução, por FTIR, ESI-MS, CV, além de DRX de monocristal. Os espectros de absorção mostravam bandas referentes a presença de NDI, como bandas de progressões vibrônicas em 380 e 360 nm, e bandas de estiramento de carbonila de imida em 1706 e 1669 cm^{-1} . No trabalho também ficou demonstrado que ocorre uma diminuição de 95% na fluorescência do complexo em comparação a NDI livre, sendo essa diminuição atribuída ao efeito de coordenação da NDI.¹⁰⁹

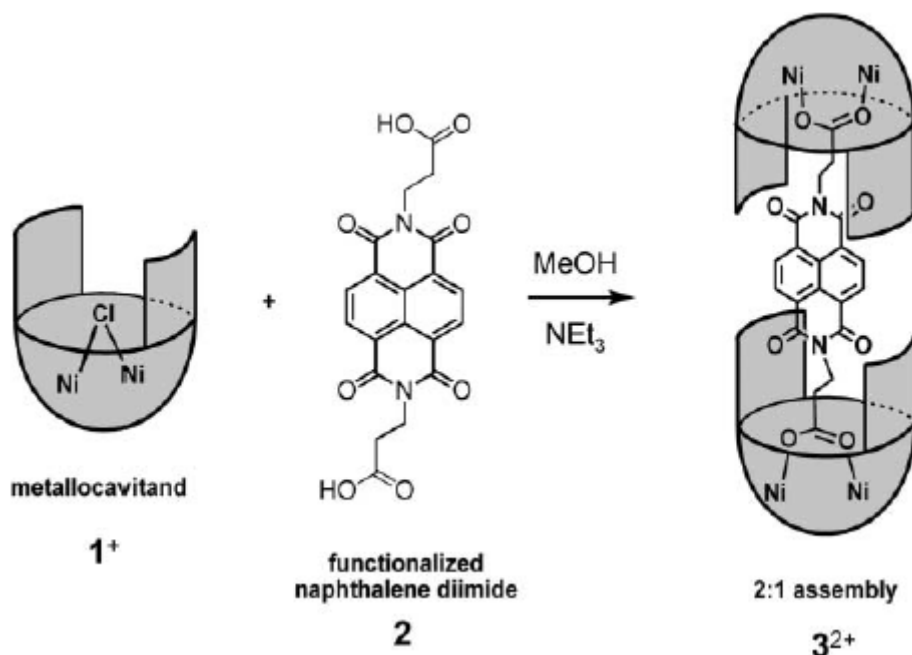


Figura 46. Estrutura do complexo binuclear 3^{2+} contendo Ni^{2+} e NDI-ala.

NDIs- N-heterocíclicas

Por fim temos também as NDIs imidazolicas como a 3-IMNDI e a tetrazoláticas como a NDI-ATZ que podem se ligar a centros metálicos por átomos de N de anéis N-heterocíclicos.

Em 2009 o grupo de Zhiqiang et al, publicou um trabalho relatando a síntese de um complexo binuclear de Ru^{2+} com a 3-IMNDI (N,N'-bis(3-imidazol-1-iy-propyl)-naphtalenediimide). No referido trabalho o complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ foi combinado com a 3-IMNDI em uma reação de troca de ligantes, onde o precursor de Ru e a NDI foram colocados em refluxo utilizando etilenoglicol como solvente e precipitado por adição de KCl, formando o complexo $[\text{Ru}_2(\text{bpy})_4(3\text{-IMNDI})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, que mostrou ter um papel como sensor de DNA por meio de oxidação eletrocatalítica.¹¹⁰

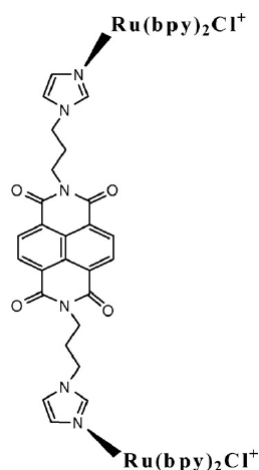


Figura 47. Complexo binuclear contendo o centro Ru^{2+} e a 3-IMNDI.

Em 2012 o grupo de Jiang et al publicou um trabalho envolvendo a síntese de 5 complexos contendo a 3-IMNDI, combinando essa com os centros metálicos Hg^{2+} , Cd^{2+} e Cu^+ . Para o centro Cu^+ formou-se o complexo metalociclo $[\text{Cu}(\text{3-IMNDI})\text{Cl}_2]$, partindo-se do CuCl em uma síntese por aquecimento a 110°C por 4 dias utilizando uma mistura $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ (1:2). Para o centro Cd^{2+} formou-se o complexo de fórmula geral $\{[\text{Cd}(\text{3-IMNDI})_2\text{I}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$, sintetizado por cristalização após duas semanas utilizando uma mistura $\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$ (1:2) como solvente, formando uma estrutura metalocíclica análoga ao complexo $\{[\text{Cd}_2(\text{3-PMNDI})_2\text{I}_4] \cdot 2\text{CHCl}_3\}$ descrito anteriormente.¹¹¹

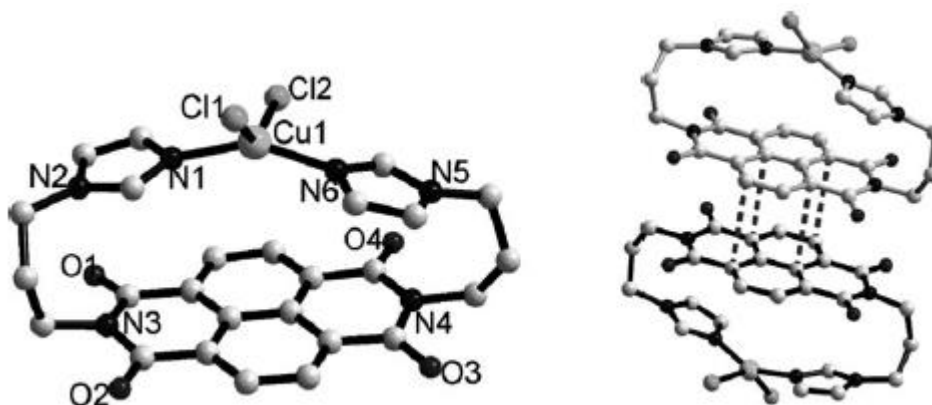


Figura 48. Complexo metalocíclico $[\text{Cu}_2(\text{3-IMNDI})\text{Cl}_2]$.

Já para o centro Hg^{2+} três complexos foram formados a partir de sais haletos e da 3-IMNDI. Os complexos formados foram: $\{[\text{Hg}_2(\text{3-IMNDI})_2\text{I}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (1), $\{[\text{Hg}_2(\text{3-IMNDI})_2\text{I}_4] \cdot \text{FeCp}_2\}$ (FeCp_2 = ferroceno) (2), formados a partir do HgI_2 em $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ (1:2) e o polímero de coordenação $\{[\text{Hg}(\text{3-IMNDI})\text{Cl}_2] \cdot \text{CHCl}_3\}_n$ (3) formado a partir do sal HgCl_2 em $\text{Acetona}/\text{CHCl}_3$ (1:2).

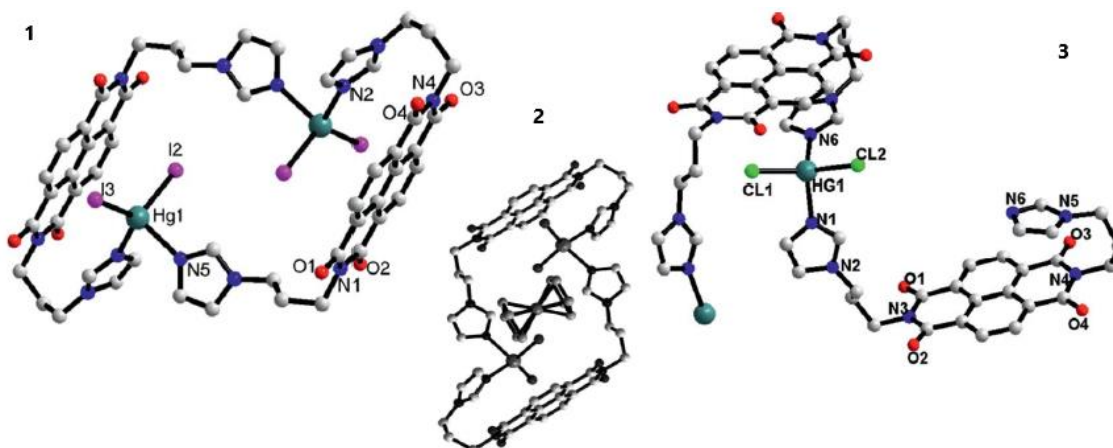


Figura 49. Complexos contendo o centro Hg^{2+} e ligante 3-IMNDI.

Em 2015 o grupo de Xie et al publicou a síntese de um MOF contendo o Centro Zn^{2+} e a NDI-ATZ. Nessa estrutura do tipo MOF de fórmula geral $[Zn(NDI-ATZ)(DMF)_2]_n$ cada centro Zn^{2+} possui número de coordenação 5 e sendo ligado a três moléculas NDI-ATZ pelos átomos de N de tetrazolatos e a duas moléculas de DMF pelo átomo de O. A síntese desse produto foi realizada por aquecimento a $80^\circ C$ por 72 horas utilizando DMF como solvente. O referido MOF possui propriedades fotocromicas e electrocromicas, sendo essas atribuídas a presença dos ligantes NDI-ATZ e sua capacidade de formação de ânion radicais.¹¹²

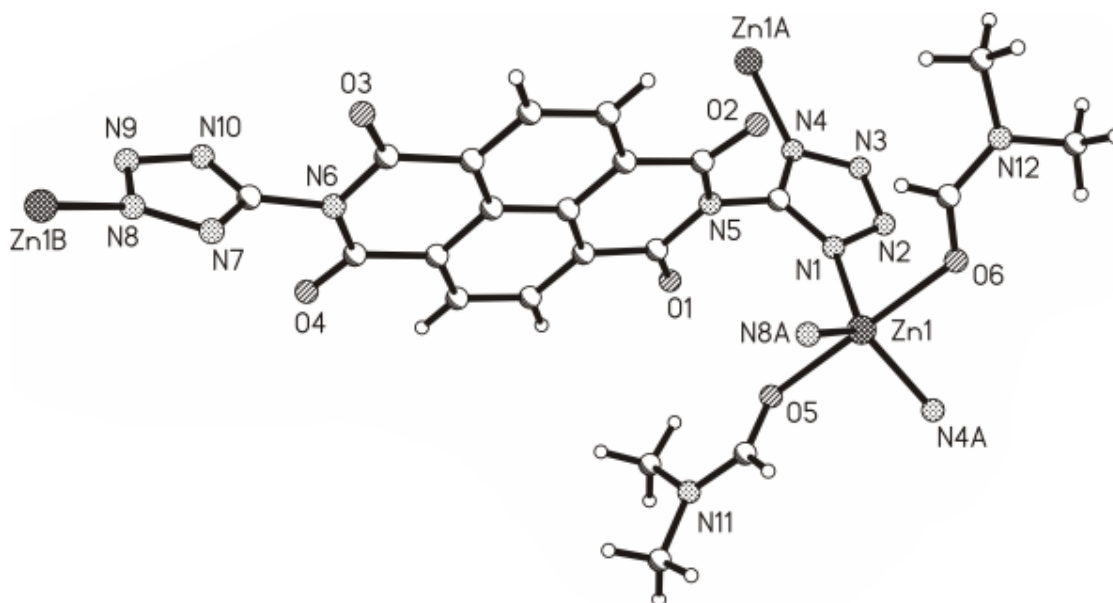


Figura 50. MOF contendo o centro Zn^{2+} e ligante NDI-ATZ.

Como pôde-se observar, diversos produtos derivados da coordenação de NDIs com centros metálicos na forma de polímeros de coordenação e MOFs foram e continuam sendo publicados. A forma mais comum de síntese desses é pelo aquecimento de soluções contendo os precursores por alguns dias. Esses produtos derivados de NDIs normalmente preservam as propriedades eletrônicas das NDI sendo na maioria das vezes fotoativos e eletroquimicamente ativos. No caso de polímeros de coordenação do tipo MOF, por serem materiais cristalinos e porosos, esses parecem ter também a capacidade de adsorção de espécies químicas podendo ser utilizado em catálise e separações seletivas de gases ou até mesmo em sistemas de fotossíntese artificial.

1.5 Justificativa e Objetivos

Nosso grupo já vem trabalhando com MOFs há alguns anos e desenvolveu a primeira MOF fotocondutora de que se tem notícia. Isso foi possível aliando as propriedades das imidas naftálicas aos íons de Co^{2+} que podem assumir duas valências estáveis ($2+/3+$). Surgiu o desejo de expandir o know-how do grupo sobre MOFs de imidas de piridinas com outros metais como por exemplo VO^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} . Para se entender o impacto dos metais nas propriedades químicas e físicas das MOFs. Fez sentido também utilizar grupos outros coordenantes além da piridina para funcionalizar os grupos imida, como por exemplo metil e fenil carboxilatos. Dessa forma poderíamos expandir a lista de metais elegíveis sem, no entanto, comprometer a comunicação eletrônica ao longo da estrutura, dessa forma procuraríamos compreender e otimizar o comportamento elétrico e fotoelétrico do MOF CoNDI-py-2. Nossa experiência também mostrou que MOFs multidimensionais com NDI-py só poderiam ser obtidas na presença de um ligante auxiliar, no caso o ácido tereftálico. Nesse sentido decidimos, e para a mesma finalidade, utilizar outro ácido mais difundido na literatura: o ácido trimésico.

Como apresentado na introdução, as MOFs contendo ácido trimésico são relativamente simples de serem preparadas e permitem de acordo com sua estrutura a intercalação de íons de lítio, propriedade que tem sido muito pouco explorada na literatura, tanto em MOFs de um único metal quanto em MOFs com mais de um metal. Surgiu então o desejo de se entender o comportamento eletroquímico das MOFs com ácido trimésico, já que nosso grupo também tem grande interesse em matrizes de intercalação para íons de lítio para baterias.

Dessa forma os objetivos específicos do trabalho foram:

- Sintetizar as três NDIs escolhidas e caracterizá-las por métodos espectroscópicos (RMN de ^1H , absorção no UV-Vis e no IV).
 - Preparar por via solvotérmica os polímeros de coordenação de NDIs com os metais de transição VO^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} .
 - Sintetizar os polímeros do tipo MOF utilizando os metais de transição Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} com o ligante ácido trimésico.
 - Sintetizar os MOFs bimetálicos utilizando combinação dos íons de transição acima e ácido trimésico na proporção de 1:1:1.
 - Caracterizar os polímeros ou MOFs sintetizados por métodos espectroscópicos como absorção na região do UV-Vis e IV, difração de raios-X, termogravimetria (TGA), e métodos eletroanalíticos.
 - Explorar possíveis aplicações dos polímeros formados em acumuladores de lítio, avaliando seu potencial como condutores redox.
-

Capítulo 2 - Procedimento Experimental

Nesse capítulo serão apresentados os procedimentos realizados para a síntese e purificação dos MOFs com ácido trimésico e com NDIs, além das três moléculas NDIs inicialmente propostas. Será mostrada também a procedência dos reagentes e solventes utilizados nas sínteses e em algumas análises.

Reagentes e Solventes Utilizados

<i>Reagentes e Solventes</i>	<i>Grau de Pureza</i>	<i>Procedência</i>
<i>1,4,5,8-Naphtalenetetracarboxilic dianhydride</i>	<i>P.A</i>	<i>Sigma-Aldrich®</i>
<i>Ácido Aminoacético</i>	<i>99%</i>	<i>Nuclear®</i>
<i>4-Aminopyridine</i>	<i>98%</i>	<i>Aldrich®</i>
<i>4-Aminobenzoic Acid</i>	<i>99%</i>	<i>Sigma-Aldrich®</i>
<i>Imidazole</i>	<i>99%</i>	<i>Sigma-Aldrich®</i>
<i>N,N'-Dimetilformamida</i>	<i>99,8%</i>	<i>Êxodo Científica®</i>
<i>Álcool Etílico</i>	<i>99,5%</i>	<i>Dinâmica Química Contemporânea Ltda®.</i>
<i>Terephthalic Acid</i>	<i>98%</i>	<i>Aldrich®</i>
<i>Trimesic Acid</i>	<i>95%</i>	<i>Aldrich®</i>
<i>Nitrato de Cobalto (OSO) Hexaidratado</i>	<i>98%</i>	<i>Synth®</i>
<i>Nickel (II) Chloride Hexahydrate</i>	<i>98%</i>	<i>Merck®</i>
<i>Acetato Cúprico Mono-Hidratado</i>	<i>98%</i>	<i>J.T. Baker®</i>
<i>Iron (III) Nitrate Nonahidrate</i>	<i>99%</i>	<i>Merck®</i>
<i>Vanadyl (IV) Sulfate</i>	<i>98%</i>	<i>Acros Organics®</i>
<i>Dimethyl Sulfoxide-d₆</i>	<i>99,9%</i>	<i>Aldrich®</i>

Tabela 1. Procedência e pureza dos solventes e reagentes utilizados no trabalho

2.1 Sínteses de Polímeros de Coordenação com Ácido Trimésico

Síntese CoTMA

Para essa síntese adicionou-se 581,2 mg (2 mmol) do sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (seco em dessecador por pelo menos 7 dias) em 5 mL de DMF aquecido a 100°C , 420,3 mg (2 mmol) de ácido trimésico (TMA) em 10 mL de DMF aquecido também a 100°C , e após prontas as soluções foram lentamente misturadas e levadas ao banho ultrassônico por 5 minutos e em seguida levada ao reator solvotérmico e ao forno onde permaneceu por 48 horas a uma temperatura de 80°C . Após decorrido o tempo observou-se a formação dos cristais de cor violeta aderidos as paredes do copo de Teflon[®], que foram então recolhidos com uma espátula, lavados com cerca de 30 mL de DMF e em seguida com 10 mL de etanol e deixados para secar sobre uma chapa de aquecimento por 1 hora a uma temperatura de cerca de 90°C .

Essa síntese foi primeiramente realizada por método parecido a esse, porém utilizamos os reagentes precursores na quantidade de 0,1 mmol e o produto formado foi levado para caracterização e comparado com as sínteses onde se utilizou as NDIs.



Figura 51. Antes e depois da síntese mostrando a formação dos cristais de cor violeta.

Síntese NiTMA

Para essa síntese adicionou-se em um béquer 173,3 mg (0,73 mmol) do sal $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (seco em dessecador por pelo menos 7 dias) e o dissolveu em 5 mL de DMF aquecido a 100°C , e em outro béquer adicionou-se 420,3 mg (2mmol) de ácido trimésico (TMA) e o dissolveu em 10 mL de DMF aquecido a 100°C ; então ambas soluções foram misturadas lentamente, levadas ao banho ultrassônico por 5 minutos e deste ao reator solvotérmico e para o forno a temperatura de 120°C . Na primeira síntese o tempo de permanência foi de 16 horas e na segunda síntese o tempo de permanência foi de 48 horas. Em ambas se observou a formação de cristais de cor verde-clara, porém na segunda síntese esses estavam em maior quantidade, além da solução-mãe estar menos concentrada, indicando que a reação procede após o tempo de 16 horas. Os cristais foram coletados com uma espátula, lavado com cerca de 30mL de DMF e com 15 mL de etanol e colocados para secar sobre uma chapa de aquecimento por 1 hora a uma temperatura de cerca de 90°C . Essa síntese foi baseada na síntese de um MOF que utilizou o sal $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ e o ligante ácido tereftálico, onde basicamente o único fator mudado foi a troca pelo ligante ácido trimésico.¹¹³



Figura 52. Antes e depois da síntese mostrando a formação de cristais de cor verde.

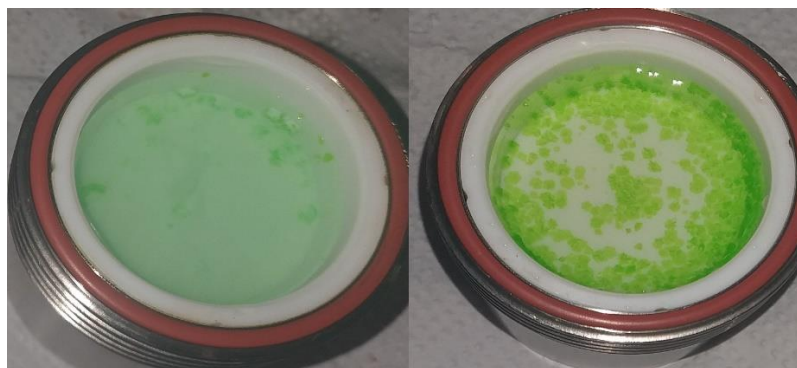


Figura 53. Pós-sínteses NiTMA 16 horas (esquerda) e 48 horas (direita) mostrando a dependência do tempo na formação do produto.

Síntese CuTMA

Para essa síntese adicionou-se 399,5 mg (2 mmol) do sal $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em um béquer contendo 5 mL de DMF aquecido a 100°C , e em outro béquer contendo 10 mL de DMF aquecido a 100°C dissolveu-se 420,3 mg (2 mmol) de ácido trimésico (TMA), em seguida ambas soluções foram misturadas lentamente e esse levado ao banho ultrassônico por 5 minutos e deste para o reator solvotérmico e ao forno onde permaneceu por 48 horas a uma temperatura de 120°C . Após decorrido o tempo observou-se a formação de um sólido aglomerado pastoso de cor azul, que foi lavado com 50 mL de DMF seguido de 30 mL de etanol, e após isso foi deixado para secar sobre uma chapa de aquecimento por 2 horas onde após a saída do excesso de solvente formou-se um sólido cristalino de cor azul que foi raspado com uma espátula.

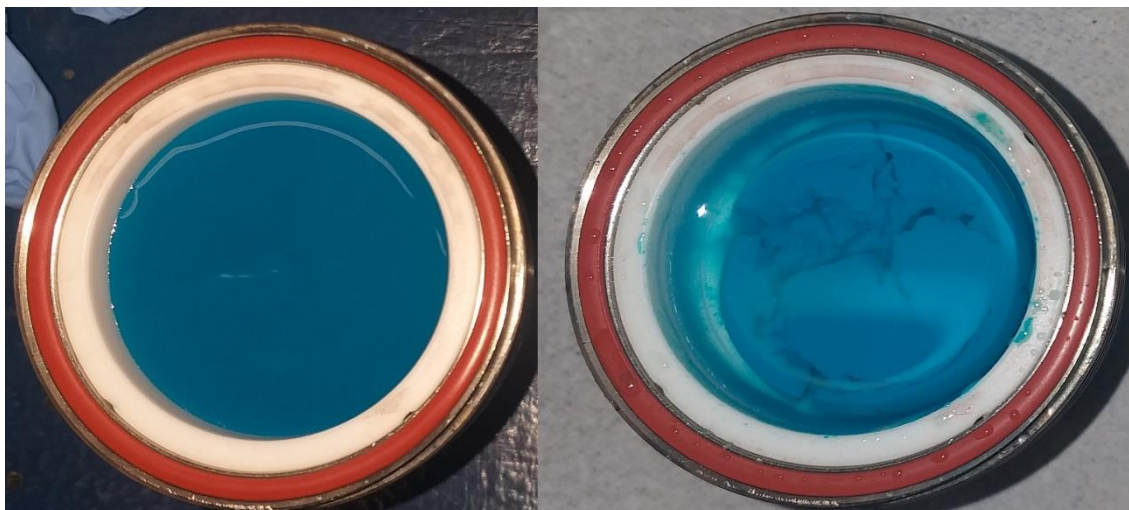


Figura 54. Antes e depois da síntese CuTMA mostrando o sólido aglomerado de cor azul formado.



Figura 55. Sólido cristalino azul após lavagem e secagem.

Síntese FeTMA

Para essa síntese adicionou-se 808,1 mg (2 mmol) do sal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ em um béquer contendo 5 mL de DMF aquecido a 100°C , e em outro béquer contendo 10 mL de DMF aquecido a 100°C dissolveu-se 420,3 mg (2 mmol) de ácido trimésico (TMA), em seguida ambas soluções foram misturadas lentamente, levado ao banho ultrassônico por 5 minutos e deste para o reator solvotérmico e ao forno onde permaneceu por 48 horas a uma temperatura de 120°C . Após decorrido o tempo observou-se a formação de um sólido aglomerado pastoso de cor marrom-avermelhado, que foi coletado e lavado com 50 mL de DMF seguido de 30 mL de etanol, e após isso foi deixado para secar sobre uma chapa de aquecimento por 3 horas onde após a saída do excesso de solvente formou-se um sólido cristalino de cor vermelha escura, que foi então coletado com uma espátula.



Figura 56. Síntese FeTMA antes (esquerda) e depois (centro e direita) mostrando o produto formado no pós-síntese, e o mesmo após a lavagem e secagem.

Síntese FeCo TMA

Para essa síntese adicionamos 400,0 mg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), 290,7 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) e 420,3 mg de ácido trimésico. Em um béquer dissolveu-se o sal de ferro em 5 mL de DMF, em outro béquer contendo 5 mL de DMF dissolveu-se o sal de cobalto, e após isso as soluções foram misturadas. Em um outro béquer contendo 5 mL de DMF aquecido a 100 °C dissolveu-se o ácido trimésico e essa solução foi adicionada a solução dos sais metálicos, e em seguida levada ao banho ultrassônico por 5 minutos e dessa para o reator solvotérmico e ao forno onde permaneceu a 120 °C por 48 horas. Após o tempo decorrido formou-se um sólido castanho e pastoso que foi lavado com 50 mL de DMF seguido de 30 mL de etanol e colocado para secar sobre um chapa de aquecimento a 90°C por duas horas.



Figura 57. Antes e depois da síntese FeCo TMA.



Figura 58. MOF FeCo TMA após lavagem e secagem.

Síntese FeNi TMA

Para essa síntese adicionamos 400,0 mg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), 237,7 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) e 420,3 mg de ácido trimésico. Em um béquer dissolveu-se o sal de ferro em 5 mL de DMF, em outro béquer contendo 5 mL de DMF dissolveu-se o sal de níquel, e após isso as soluções foram misturadas. Em um outro béquer contendo 5 mL de DMF aquecido a 100 °C dissolveu-se o ácido trimésico e essa solução foi adicionada a solução dos sais metálicos, e em seguida levada ao banho ultrassônico por 5 minutos e dessa para o reator solvotérmico e ao forno onde permaneceu a 120 °C por 48 horas. Após o tempo decorrido formou-se um sólido misto e pastoso de cor castanho com verde, que foi lavado com 50 mL de DMF seguido de 30 mL de etanol e colocado para secar sobre um chapa de aquecimento a 90°C por duas horas.



Figura 59. Antes e depois da síntese FeNi TMA.



Figura 60. MOF FeNi TMA após lavagem e secagem.

Síntese FeCu TMA

Para essa síntese adicionamos 400,0 mg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), 199,5 mg de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) e 420,3 mg de ácido trimésico. Em um béquer dissolveu-se o sal de ferro em 5 mL de DMF, em outro béquer contendo 5 mL de DMF dissolveu-se o sal de cobre, e após isso as soluções foram misturadas. Em um outro béquer contendo 5 mL de DMF aquecido a 100 °C dissolveu-se o ácido trimésico e essa solução foi adicionada a solução dos sais metálicos, e em seguida levada ao banho ultrassônico por 5 minutos e dessa para o reator solvotérmico e ao forno onde permaneceu a 120 °C por 48 horas. Após o tempo decorrido formou-se um sólido pastoso de cor azul-esverdeado, que foi lavado com 50 mL de DMF seguido de 30 mL de etanol e colocado para secar sobre um chapa de aquecimento a 90°C por duas horas.



Figura 61. Antes e depois da síntese FeCu TMA.

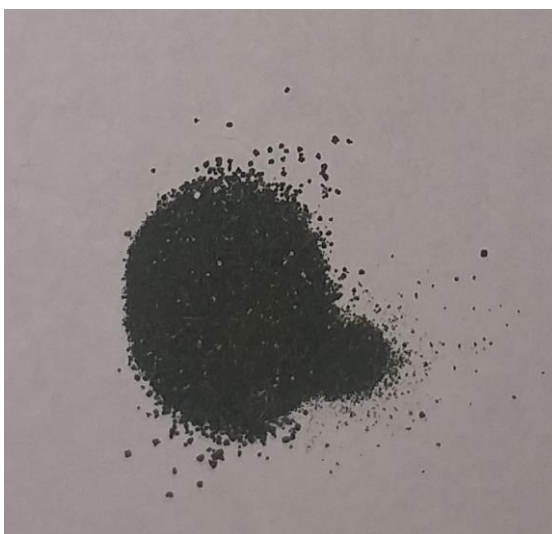


Figura 62. MOF FeCu TMA após lavagem e secagem.

Síntese CoNi TMA

Para essa síntese adicionamos 290,7 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), 237,7 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) e 420,3 mg de ácido trimésico. Em um béquer dissolveu-se o sal de cobalto em 5 mL de DMF, em outro béquer contendo 5 mL de DMF dissolveu-se o sal de níquel, e após isso as soluções foram misturadas. Em um outro béquer contendo 5 mL de DMF aquecido a 100 °C dissolveu-se o ácido trimésico e essa solução foi adicionada a solução dos sais metálicos, e em seguida levada ao banho ultrassônico por 5 minutos e dessa para o reator solvotérmico e ao forno onde permaneceu a 120 °C por 48 horas. Após o tempo decorrido formou-se no fundo do copo do reator um sólido gelatinoso de cor rosada, que foi lavado com 50 mL de DMF seguido de 30 mL de etanol e colocado para secar sobre um chapa de aquecimento a 90°C por duas horas.

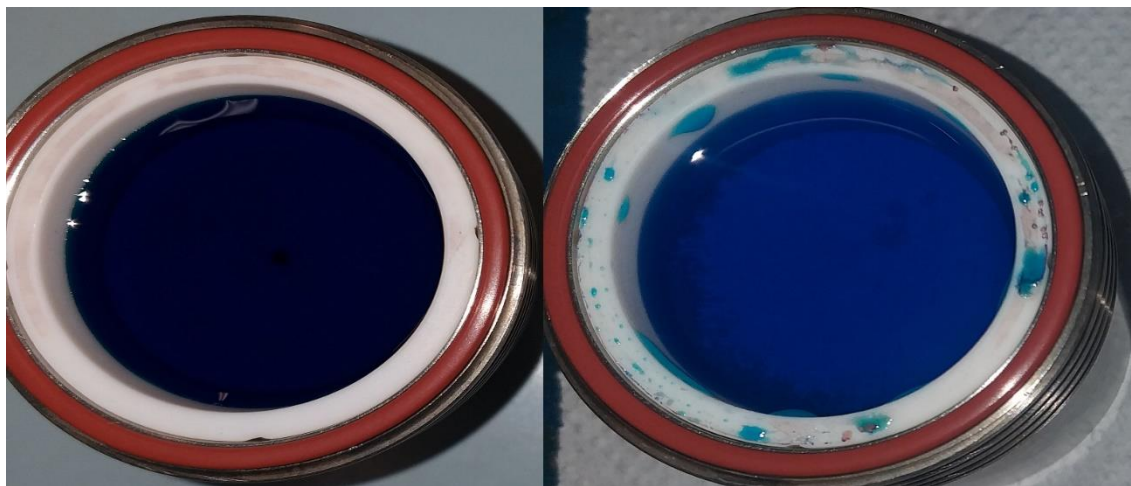


Figura 63. Antes e depois da síntese CoNi TMA.

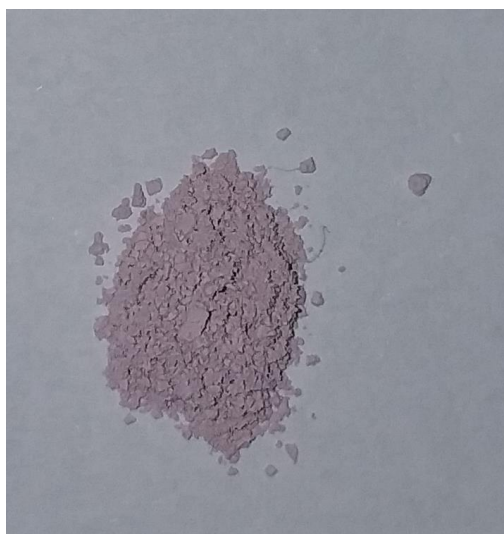


Figura 64. MOF CoNi TMA após lavagem e secagem.

Síntese CoCu TMA

Para essa síntese adicionamos 290,7 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), 199,5 mg de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) e 420,3 mg de ácido trimésico. Em um béquer dissolveu-se o sal de cobalto em 5 mL de DMF, em outro béquer contendo 5 mL de DMF dissolveu-se o sal de cobre, e após isso as soluções foram misturadas. Em um outro béquer contendo 5 mL de DMF aquecido a 100 °C dissolveu-se o ácido trimésico e essa solução foi adicionada a solução dos sais metálicos, e em seguida levada ao banho ultrassônico por 5 minutos e dessa para o reator solvotérmico e ao forno onde permaneceu a 120 °C por 48 horas. Após o tempo decorrido formou-se um sólido de cor azul, que foi lavado com 50 mL de DMF seguido de 30 mL de etanol e colocado para secar sobre um chapa de aquecimento a 90°C por duas horas.

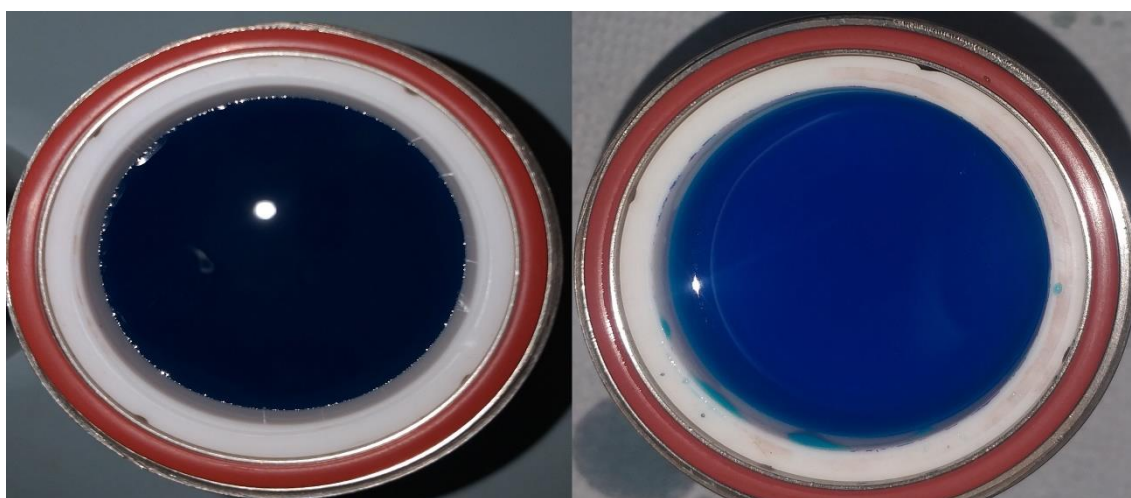


Figura 65. Antes e depois da síntese CoCu TMA.



Figura 66. MOF CoCu TMA após lavagem e secagem.

Síntese NiCu TMA

Para essa síntese adicionamos 237,7 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), 199,5 mg de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 420,3 mg de ácido trimésico. Em um béquer dissolveu-se o sal de níquel em 5 mL de DMF, em outro béquer contendo 5 mL de DMF dissolveu-se o sal de cobre, e após isso as soluções foram misturadas. Em um outro béquer contendo 5 mL de DMF aquecido a 100 °C dissolveu-se o ácido trimésico e essa solução foi adicionada a solução dos sais metálicos, e em seguida levada ao banho ultrassônico por 5 minutos e dessa para o reator solvotérmico e ao forno onde permaneceu a 120 °C por 48 horas. Após o tempo decorrido formou-se um sólido cristalino de cor verde, que foi lavado com 50 mL de DMF seguido de 30 mL de etanol e colocado para secar sobre um chapa de aquecimento a 90°C por duas horas.

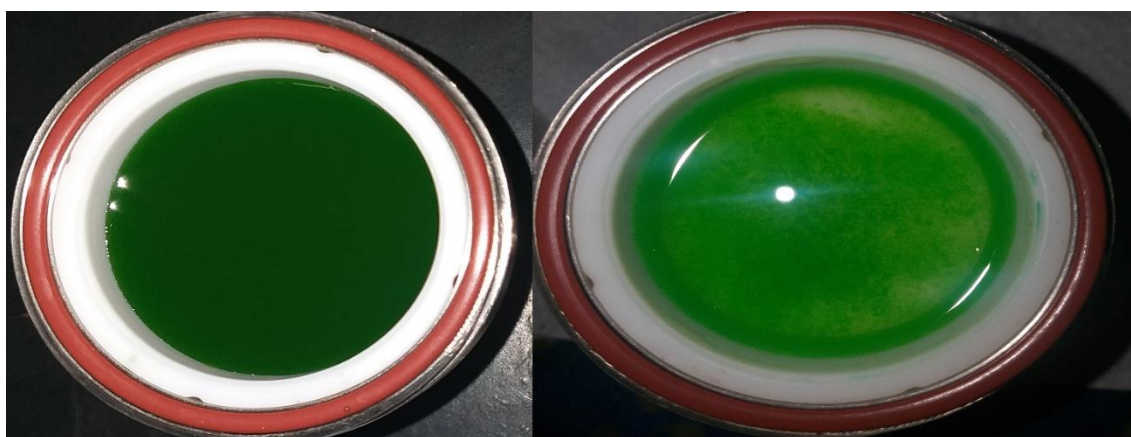


Figura 67. Antes e depois da Síntese NiCu TMA.



Figura 68. MOF NiCu TMA após lavagem e secagem.

2.2 Síntese das NDIs

Como dito inicialmente, os objetivos iniciais do projeto se resumiram a sintetizar e caracterizar as três moléculas NDIs a serem utilizadas como ligantes na construção dos polímeros de coordenação. Por se tratar de moléculas orgânicas, após sintetizadas as três foram caracterizadas por 3 técnicas analíticas: Espectroscopia de absorção no UV-Vis; Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); Ressonância magnética nuclear de ^1H . A espectrometria de massas de ionização por spray eletrolítico (ESI-MS) foi feita mas não detectou os íons moleculares de interesse por conta da baixa solubilidades dessas moléculas nos diversos solventes, incluindo em Metanol, solvente esse utilizado para a injeção da amostra no equipamento, porém já é relatada na literatura a caracterização dessas moléculas por essa técnica. Abaixo serão descritos os procedimentos realizados nas sínteses das três NDIs propostas.

NDI-gli

Para a síntese da **N,N'-Bis(carboximetil)-1,4,5,8-naftalenotetracarboxidiimida** ou (**NDI-gli**): adicionamos 265,3 mg (1,00 mmol) de dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (NDA), e 370,8 mg (4,93 mmol) de ácido aminoacético, ou simplesmente glicina, e 2,5 g de imidazol em um balão de fundo redondo. O meio reacional foi mantido em refluxo com o auxílio de uma coluna de Vigreux e o sistema foi mantido imerso em um banho de óleo de silicone sob agitação magnética. Elevou-se a temperatura até 90 °C a 100 °C por 5 minutos até que todo solvente imidazol fundisse, e em seguida elevou-se rapidamente a temperatura mantendo-a entre 130 °C e 140 °C por 20 minutos, e após decorrido o tempo a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente. Após esfriado, adicionou-se ao sistema reacional 30 mL de uma mistura H₂O, EtOH, HCl (10:10:1 v/v) seguida de banho ultrassônico para desprender o sólido formado no fundo do balão. A suspensão formada foi filtrada à pressão reduzida, lavada com 10 mL da mistura H₂O, EtOH, HCl (10:10:1, v/v) e com 10 mL de acetona. Colheu-se o produto formado e este foi levado para secar em estufa a 70 °C por 3 h. Obteve-se 277 mg de produto na forma de um sólido branco-acinzentado com um rendimento de 72%.

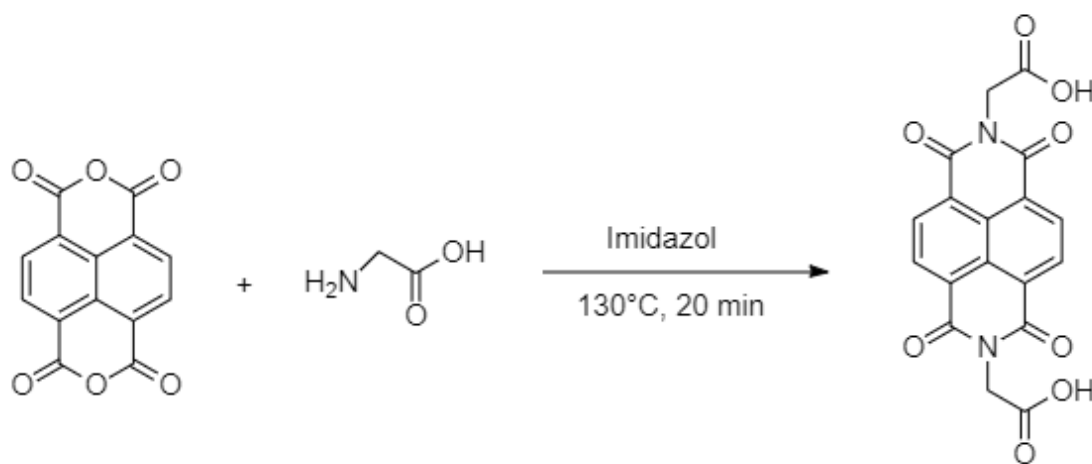


Figura 69. Síntese da NDI-gli partindo-se do NDA com o aminoácido glicina.

NDI-carboxi

Para a síntese da **N,N'-Bis(4-carboxifenil)-1,4,5,8-naftalenotetracarboxidiimida** ou (**NDI-carboxi**), adicionamos em um balão de fundo redondo de 100mL 268,3 mg (1,00 mmol) de dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (NDA), 686,5 mg (5,00 mmol) de ácido *p*-amino-benzóico (PABA) em 15 mL de DMF. O meio reacional foi mantido em refluxo com o auxílio de uma coluna de Vigreux e o sistema foi mantido imerso em um banho de óleo de silicone sob agitação magnética. Elevou-se a temperatura entre 130 °C e 140 °C e a manteve assim por 12 horas, e após decorrido o tempo a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente. Após esfriado, adicionou-se ao sistema reacional 30 mL de uma mistura H₂O, EtOH (1:1 v/v). A suspensão formada foi filtrada à pressão reduzida, lavada com 30 mL da mistura H₂O, EtOH (1:1 v/v) e com 10 mL de acetona. Colheu-se o produto formado e este foi levado para secar em estufa a 70 °C por 3 h. Obteve-se 379,2 mg de produto na forma de um sólido acinzentado com um rendimento inicial de 75%. Essa NDI foi pouco utilizada nas sínteses tentativas com metais de transição pois observamos que sua solubilidade é extremamente baixa sempre formando misturas muito turvas.

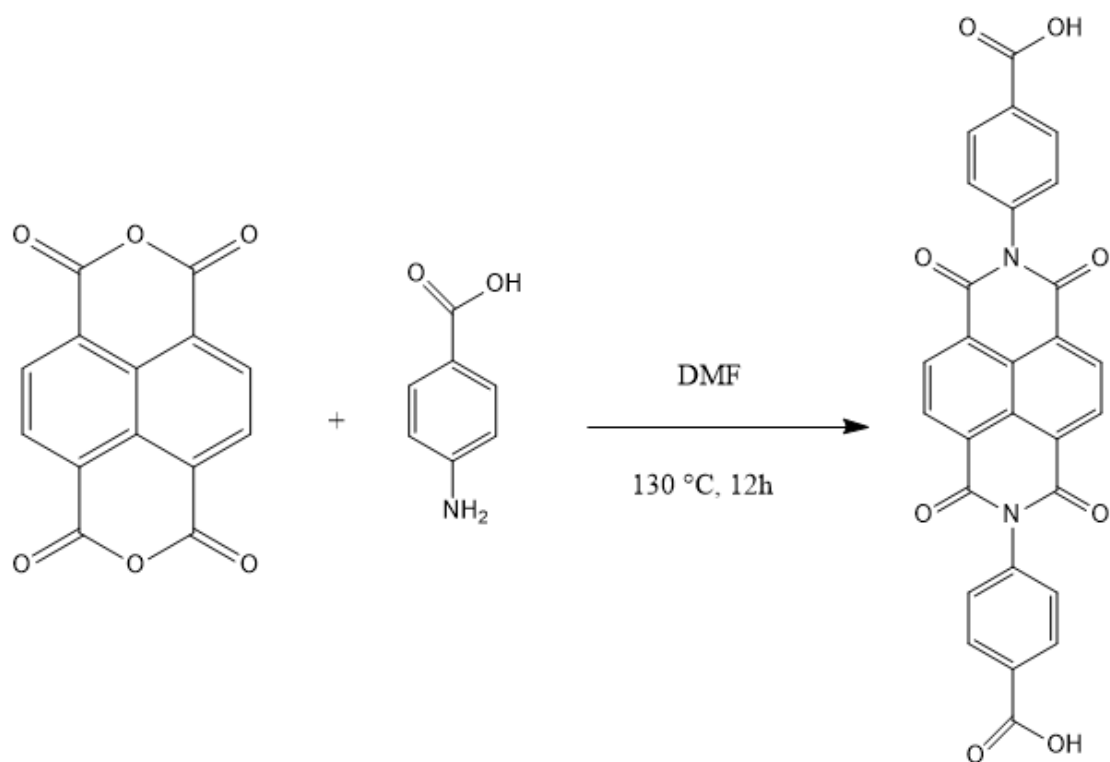


Figura 70. Síntese da NDI-carboxi partindo-se do NDA com PABA.

NDI-py

Para a síntese da **N,N-bis(4-piridil)-1,4,5,8-naftalenotetracarboxidiimida** ou **NDI-py**, adicionamos em um balão de fundo redondo 268,3 mg (1,00 mmol) de dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (**NDA**), 376,5 mg (4,00 mmol) de 4-aminopiridina e 15 mL de DMF. O meio reacional foi mantido em refluxo com o auxílio de uma coluna de Vigreux e o sistema foi mantido imerso em um banho de óleo de silicone sob agitação magnética. Elevou-se a temperatura até entre 130 °C e 140 °C e a manteve assim por 12 horas, e após decorrido o tempo a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente. Após esfriado, adicionou-se ao sistema reacional 30 mL de uma mistura H₂O, EtOH (1:1 v/v). A suspensão formada foi filtrada à pressão reduzida, lavada com 30 mL da mistura H₂O, EtOH (1:1 v/v) e com 10 mL de acetona. Colheu-se o produto formado e este foi levado para secar em estufa a 70 °C por 3 h. Obteve-se 340 mg de produto na forma de um sólido bege com um rendimento de 81%.

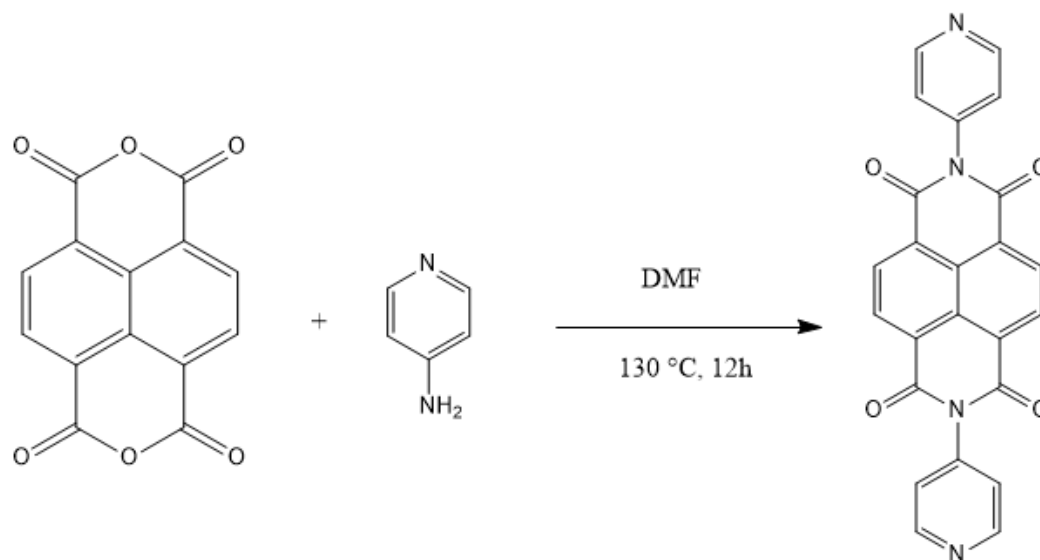


Figura 71. Síntese da NDI-py partindo-se do NDA e da 4-aminopiridina.

2.3 Síntese dos Polímeros de Coordenação com NDIs

O foco inicial deste trabalho se resumia a sintetizar os polímeros de coordenação, de forma a tentar ligar as três NDIs escolhidas a alguns metais de transição por meio de síntese solvotérmica, e se obtidos esses polímeros seriam caracterizados e teriam suas propriedades exploradas por métodos espectroscópicos e eletroquímicos.

Esperava-se obter esses polímeros na forma de monocristais, como descrito em diversos trabalhos da literatura. Inicialmente algumas sínteses tentativas foram realizadas em frascos de síntese solvotérmica *Ace Pressure Tube*[®] da Aldrich, onde os reagentes são misturados e submetidos ao aquecimento em banho de óleo de silicone e permanecem assim por um longo período, cerca de 18 a 72 horas. Nenhuma das sínteses tentativas utilizando esse método gerou resultado positivo, onde após decorrido o tempo de cada síntese a caracterização por espectroscopia de absorção no UV-Vis mostrou que não houve nenhuma formação de produtos, estando presente apenas os reagentes precursores.

Outras sínteses solvotérmicas tentativas foram realizadas novamente, desta vez utilizando um reator solvotérmico que consiste em um frasco de Teflon[®] inserido em uma carcaça de aço inox que é levada a um forno cerâmico que possui aquecimento programado, garantindo assim maior homogeneidade na distribuição do calor, maior precisão no tempo de síntese e maior controle no resfriamento do meio reacional, fator que não é possível de controlar utilizando os frascos *Ace Pressure Tube*[®].



Figura 72. Reatores utilizados nas sínteses solvotérmicas.

Sínteses Utilizando os Frascos Ace Pressure Tube®

Realizou-se algumas sínteses tentativas utilizando esse método, porém nenhuma resultou na formação de algum polímero de coordenação. Inicialmente focou-se na combinação do íon metálico VO^{2+} com a NDI-gli e a NDI-py. Também tentamos sínteses utilizando os íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} . Esse método tem a vantagem de não necessitar de um forno cerâmico para o aquecimento, porém a desvantagem está na falta de controle da taxa de aquecimento e resfriamento e do tempo de permanência da síntese. Todas as sínteses tentativas estavam focadas na obtenção de algum sólido ou produto cristalino, e para isso nas diversas tentativas utilizou-se variados solvente e também misturas, entre eles DMF, DMSO, $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$, até mesmo uma solução tampão de $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ de $\text{pH} = 7,0$ (solução essa capaz de dissolver razoavelmente a NDI-gli em H_2O), de forma a conseguir algum que fosse capaz de colocar todos os reagentes em solução e também permitir a reação entre eles. Trabalhou-se com diversas temperaturas variando-as de cerca de 70°C até 150°C pois não se sabia a faixa de temperatura que os produtos poderiam se formar, fator esse que teria que ser descoberto por meio de tentativas. De forma resumida pode-se dizer que nenhum produto foi formado por esse método de síntese pois após cada síntese tentativa o que restava era apenas uma mistura clara dos reagentes precursores.



Figura 73. Produtos das sínteses tentativas utilizando os frascos Ace Pressure Tube®.

Sínteses Utilizando o Reator Solvotérmico Inserido em um Forno Cerâmico

Por esse método realizou-se também sínteses tentativas, porém inicialmente nenhuma resultou na formação de algum polímero de coordenação. No início o foco estava novamente na combinação do íon metálico VO^{2+} com as três NDIs escolhidas. Também tentamos sínteses utilizando os íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} e Zn^{2+} , sendo esse último de forma a reproduzir um produto descrito na literatura proveniente da combinação com a NDI-gli. O solvente utilizado em todas as sínteses tentativas foi a N,N'-dimetilformamida, DMF, por conta de seu alto ponto de ebulição ($153^{\circ}C$) e alta polaridade, além de ser praticamente o único conhecido até o momento que é capaz de solubilizar as NDIs junto aos sais dos metais de transição, sendo esses sais aqueles que possuíam uma estequiometria diferente de 1:1 (como por exemplo os nitratos e cloretos), e além disso muitas sínteses descritas na literatura utilizam esse solvente.

Sínteses Solvotérmicas Tentativas Utilizando Fe^{3+}

Ao todo realizou-se 4 sínteses tentativas utilizando Fe^{3+} proveniente do sal $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (previamente seco em dessecador por cerca de 10 dias) de forma a obter-se algum polímero de coordenação. Nessas sínteses variou-se os ligantes de suporte, utilizando o ácido tereftálico e a 4,4'-bipiridina, além das duas NDIs, a NDI-gli e a NDI-py. Nas 4 sínteses realizadas utilizou-se a proporção molar aproximada de (1:2:2) (NDI:metal:ligante), onde o limitante das reações eram as NDIs, com quantidade de $1 \cdot 10^{-4}$ mol.

Sínteses Fe NDI-py TPA e Fe NDI-gli TPA

Para essas sínteses utilizou-se cerca de 54,10 mg (0,2 mmol) do sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 33,41 mg (0,2 mmol) do ligante de suporte ácido tereftálico (TPA) e 0,1 mmol dos ligantes principais NDI (43,10 mg para NDI-py, e 41,40 mg para NDI-gli). Em um béquer aqueceu-se 20 mL de DMF a 100 °C e dissolveu-se as NDIs seguida do ácido tereftálico, e em outro béquer dissolveu-se o sal de ferro em 10 mL de DMF. Ambas as soluções foram misturadas e levadas ao reator solvotérmico, e este levado ao forno onde foi aquecido a 95 °C e permaneceu nessa temperatura por 48 horas. Em seguida a temperatura foi abaixada para 50 °C onde permaneceu por mais 24 horas. Ao final da síntese observou-se que nenhum sólido ou produto tinha se formado, estando a mistura reacional com a mesma aparência da hora de sua preparação. Um espectro de absorção no UV-Vis foi tirado e confirmou que a mistura não reagiu.

Sínteses Fe NDI-py bipy e Fe NDI-gli Bipy

Para essas sínteses utilizou-se 59,40 mg (0,2 mmol) do sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 31,90 mg (0,2 mmol) do ligante de suporte 4,4'-bipiridina (Bipy) e 0,1 mmol dos ligantes principais NDI (46,20 mg para NDI-py e 42,02 mg de NDI-gli). Em um béquer aqueceu-se 20 mL de DMF a 100°C e dissolveu-se as NDIs seguidas do ligante 4,4'-bipiridina, e em outro béquer dissolveu-se o sal de ferro em 10 mL de DMF. Ambas as soluções foram misturadas e levadas ao reator solvotérmico, e este levado ao forno onde foi aquecido a 95°C e permaneceu nessa temperatura por 48 horas. Em seguida a temperatura foi abaixada para 50°C onde permaneceu por mais 24 horas. Ao final da síntese observou-se que nenhum sólido ou produto tinha se formado. Um espectro de absorção no UV-Vis foi tirado e confirmou que essas misturas não reagiram.

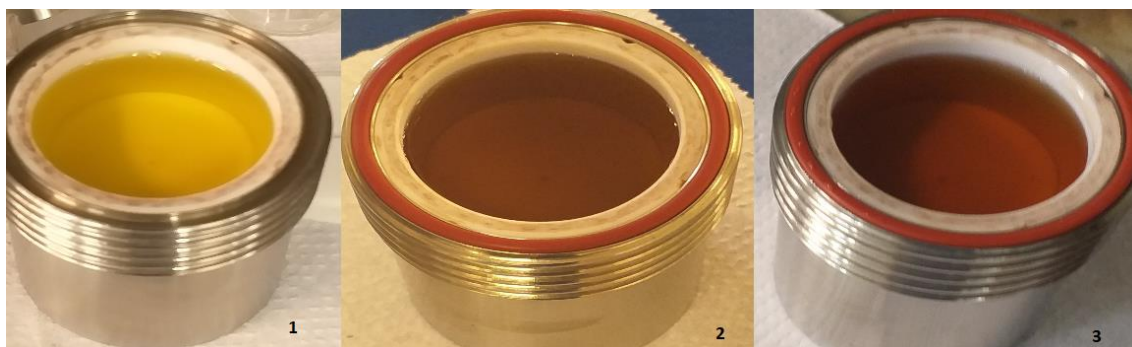


Figura 74. Antes (figuras 1 e 2) e depois (figura 3) das sínteses tentativas descritas.

Síntese Tentativa Utilizando Ni²⁺ (Ni NDI-py TPA)

Para essa síntese destacada utilizou-se o centro metálico Ni²⁺ proveniente do sal NiCl₂·6 H₂O, de onde adicionou-se 47,84 mg (0,2 mmol), 33,30 mg (0,2 mmol) do ligante de suporte ácido tereftálico e 42,85 mg (0,1 mmol) do ligante principal NDI-py, em 30 mL de DMF, de onde 20 mL foram aquecidos a 100°C para dissolver a NDI-py seguida do ácido tereftálico e 10 mL para dissolver o sal NiCl₂·6 H₂O, e com as soluções misturadas essa foi levada ao reator solvotérmico e deixada para permanecer a 100°C por 72 horas. Após decorrido o tempo se observou que nenhum sólido de interesse havia se formado, estando apenas os reagentes precursores. A aparência da mistura inicial se difere da final pois ao misturar as duas soluções de NiCl₂·6 H₂O e dos ligantes uma mistura turva se formou, e após decorrido o tempo de permanência esse excesso precipitou no fundo do reator. Um espectro de absorção no UV-Vis confirmou que essa mistura não reagiu.

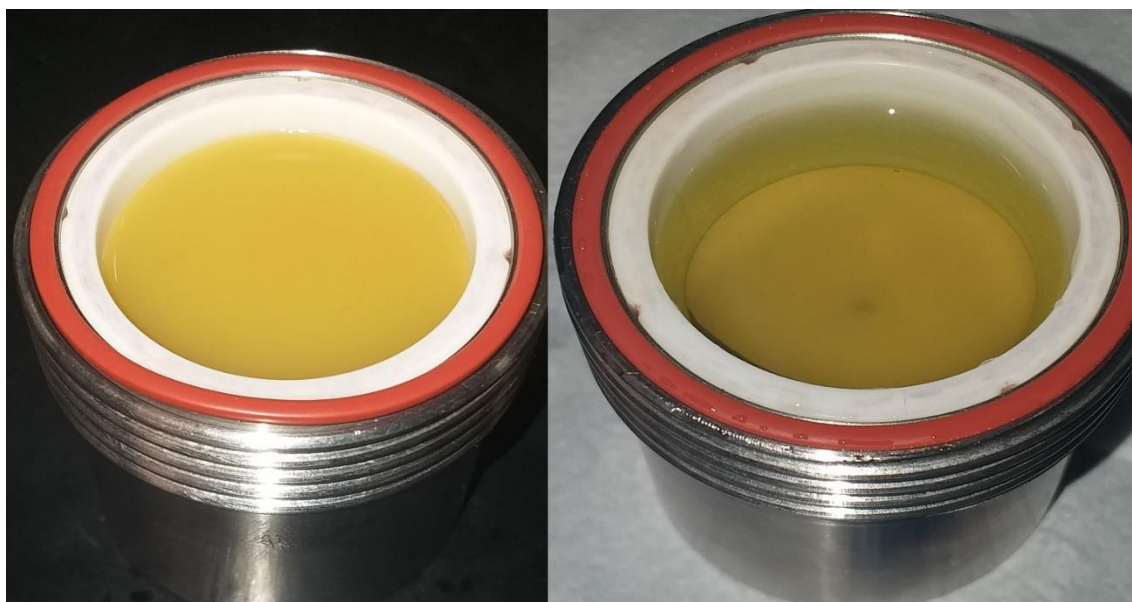


Figura 75. Antes e depois da síntese Ni NDI-py TPA.

Sínteses Solvotérmicas Tentativas Utilizando Co^{2+}

Tendo em vista as falhas em obter-se algum composto com os centros metálicos Fe^{3+} e Ni^{2+} , resolveu-se partir para as sínteses utilizando o centro metálico Co^{2+} , assim como descrito no projeto inicial, e dessa forma como no caso anterior, tentou-se sínteses variando-se os ligantes de suporte ácido tereftálico e 4,4'-bipiridina e as NDIs, NDI-gli e NDI-py. Realizou-se algumas tentativas, onde a partir do momento que passou a se utilizar o ácido tereftálico como ligante de suporte começou a se obter um sólido de cor violeta indicando um possível produto de interesse formado. Nas sínteses que utilizaram a 4,4'-bipiridina como ligante de suporte nenhum produto foi obtido, assim como descrito nas sínteses com Fe^{3+} .

Conforme o andamento do projeto verificamos a importância dos ligantes de suporte na formação das MOFs, sobretudo tomando como referência alguns exemplos da literatura, e os produtos que utilizam ligantes contendo grupos ácidos carboxílicos, com isso resolveu-se substituir o ligante ácido tereftálico (TPA), que contém dois grupos ácidos carboxílicos por um ligante análogo chamado ácido trimésico (TMA) que contém três grupos ácidos carboxílicos. Esse foi escolhido pois já é bastante conhecido na literatura e utilizado na construção de diversas MOFs com os mais variados centros metálicos, além de que nenhum produto contendo alguma NDI e esse ligante na mesma estrutura fora até então publicado, o que levaria a combinação desse ligante com as NDIs e sobretudo ao centro Co^{2+} a formação de produtos inéditos. Conforme as sínteses foram sendo realizadas vimos que o ácido trimésico é um excelente ligante pois em praticamente todas as sínteses onde esse foi aplicado algum produto foi formado, sobretudo quando se utilizou centros metálicos diferentes como Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} .

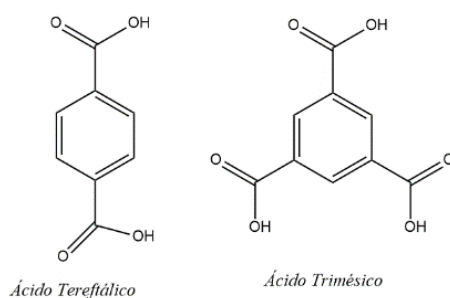


Figura 76. Estrutura dos ligantes de suporte utilizados nas sínteses.

Sínteses Utilizando o Ligante de Suporte Ácido Tereftálico (TPA)

Síntese CoNDI-py-TPA (MOF CoNDI-py-2)

Esse produto foi sintetizado pela primeira vez em nosso grupo utilizando como reagentes precursores o sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, o ligante NDI-py e o ligante de suporte ácido tereftálico (TPA). Essa síntese foi realizada com o objetivo de reproduzir o produto aplicado e de se entender o método de síntese, purificação e caracterização do mesmo. Essa síntese foi realizada ao todo três vezes e em todas elas utilizou-se o método descrito no trabalho de Castaldelli,¹¹⁴ onde 58,15 mg do sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,2 mmol) são dissolvidos em 10 mL de DMF, e 42,10 mg (0,1 mmol) de NDI-py e 33,20 mg (0,2 mmol) de ácido tereftálico são dissolvidos em 20 mL de DMF aquecido a 100°C, onde essa solução é misturada a solução do sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ e então levada para o banho ultrassônico por 5 minutos, e deste para o reator solvotérmico e ao forno onde permanecem por 48 horas a uma temperatura de 80°C. Após decorrido o tempo a mistura permanece por cerca de mais 12 horas a 50°C, onde então o reator é aberto e observa-se a formação de cristais de cor violeta aderidos as paredes do copo de Teflon[®], igualmente descrito no trabalho da referência. Esses então são recolhidos com uma espátula e lavados com cerca de 50 mL de DMF e colocados para secar sobre uma chapa de aquecimento por cerca de 1 hora a 90°C.



Figura 77. Produtos obtidos após sínteses tentativas utilizando Co^{2+} e ligantes NDI-py e ácido tereftálico.

Síntese CoNDI-gli-TPA

Essa síntese foi o foco do trabalho por bastante tempo, pois em sua primeira tentativa observou-se a formação de um sólido de cor violeta aderido as paredes do copo de Teflon®, indicando que um possível produto de coordenação tinha se formado. No total 16 sínteses tentativas foram realizadas, onde tentamos desenvolver uma metodologia adequada e otimizada da síntese e de sua purificação, além de conseguir obter-se uma quantidade razoável de produto e dessa forma poder caracterizá-lo.

Essa síntese segue basicamente a metodologia utilizada na síntese anterior, onde cerca de 58,15 mg (0,2 mmol) do sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (seco em dessecador por pelo menos 7 dias) é dissolvido em um béquer contendo 10 mL de DMF, e em outro béquer contendo 20 mL de DMF aquecido a 100 °C e dissolve-se cerca de 38,20 mg (0,1 mmol) de NDI-gli (0,2 mmol) seguida de cerca de 33,20 mg de ácido tereftálico. Ambas as soluções são misturadas e levadas ao reator solvotérmico, e este levado ao forno onde é aquecido até a temperatura de 80°C e permanece lá pelo tempo de 60 horas. Em seguida a temperatura é abaixada para cerca de 50 °C onde permanece por mais 12 horas. Após aberto o reator solvotérmico observamos formação de um sólido de cor violeta. Esse sólido é então coletado com uma espátula, lavado com bastante DMF (cerca de 50 mL) e colocado para secar sobre uma chapa de aquecimento a cerca de 90°C por 1 hora. Uma síntese igualmente a essa descrita foi realizada, síntese essa chamada de CoTPA onde não se adicionou o ligante NDI-gli e observou-se a formação se um sólido de cor violeta. Seus dados de caracterização foram obtidos para serem comparados com os produtos das sínteses onde se utilizou os ligantes NDIs.

Para o procedimento dessa síntese observamos a presença de 4 variáveis importantes, onde a variação de cada uma delas dita a formação ou não do produto de interesse e sua quantidade. As 4 variáveis descritas são: tempo de permanência da síntese, temperatura da síntese, proporção molar dos reagentes precursores e concentração, onde essa última é baseada na concentração molar da NDI-gli que é o reagente limitante na reação.

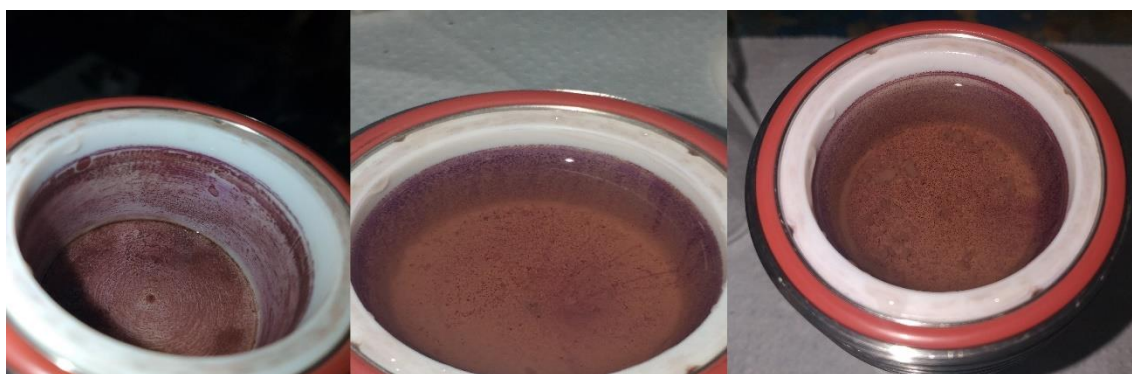


Figura 78. Formação do sólido violeta após o tempo de permanência decorrido em algumas sínteses.

Sínteses Utilizando o Ligante de Suporte Ácido Trimésico (TMA)

Síntese CoNDI-gli-TMA

Essa síntese segue basicamente a metodologia utilizada no caso anterior, onde cerca de 58,15 mg (0,2 mmol) do sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ seco é dissolvido em um béquer contendo 10 mL de DMF, e em outro béquer contendo 20 mL de DMF aquecido a 100 °C e dissolve-se 38,30 mg (0,1 mmol) de NDI-gli seguido de 42,05 mg (0,2 mmol) de ácido trimésico (TMA). Ambas as soluções são misturadas, deixadas em banho ultrassônico por 5 minutos e levadas ao reator solvotérmico, e este levado ao forno onde é aquecido até a temperatura de 80°C e permanece lá por 72 horas. Em seguida a temperatura é abaixada para 50 °C onde permanece por cerca de 12 horas. Após aberto o reator solvotérmico observou-se a formação de um sólido de cor violeta, que foi coletado com uma espátula, lavado com DMF e deixado para secar sobre uma chapa de aquecimento a cerca de 90°C por uma hora.

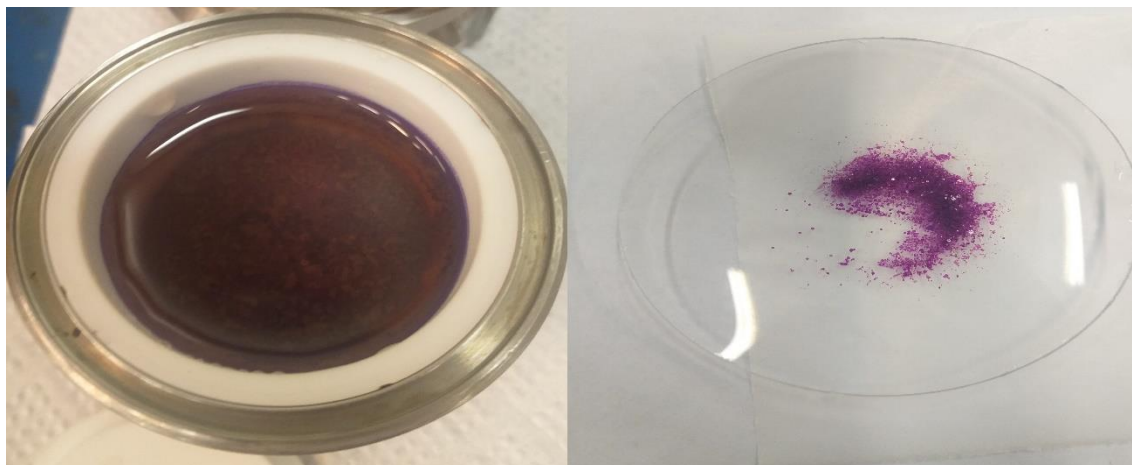


Figura 79. Pós-síntese mostrando a formação do sólido violeta e o mesmo após lavagem e secagem.

Síntese CoNDI-py-TMA

Essa síntese também segue a metodologia utilizada no caso anterior, onde 58,15 mg (0,2 mmol) do sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ seco é dissolvido em um béquer contendo 10 mL de DMF, e em outro béquer contendo 20 mL de DMF aquecido a 100 °C e dissolve-se 42,15 mg de NDI-py (0,1 mmol) seguido de 42,05 mg (0,2 mmol) de ácido trimésico (TMA). Ambas as soluções são misturadas, deixadas em banho ultrassônico por 5 minutos e levadas ao reator solvotérmico, e este levado ao forno onde é aquecido até a temperatura de 80°C e permanece lá por 72 horas. Em seguida a temperatura é abaixada para 50°C onde permanece por cerca de 12 horas. Após aberto o reator solvotérmico observou-se também a formação de um sólido de cor violeta, que foi coletado com uma espátula, lavado com DMF e deixado para secar sobre uma chapa de aquecimento a cerca de 90°C por uma hora. Essa síntese foi baseada na síntese do MOF CoNDI-py-2 onde basicamente substituiu-se o ligante de suporte ácido tereftálico pelo ligante análogo ácido trimésico.



Figura 80. Imagem do pós-síntese mostrando o sólido violeta formado e o mesmo separado após lavagem e secagem.

Capítulo 3 - Resultados e Discussão

Nesse capítulo serão discutidos os resultados obtidos nas sínteses tentativas, além dos resultados das caracterizações.

Os resultados foram divididos em quatro partes onde na primeira serão mostrados os resultados das sínteses de MOFs monometálicos contendo o ligante ácido trimésico (TMA) com os centros metálicos Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , e na segunda parte os MOFs bimetálicos.

Em seguida, terceira parte, serão mostrados os resultados das caracterizações das três NDIs escolhidas (NDI-gli, NDI-carboxi e NDI-py) sendo essas moléculas orgânicas caracterizadas por espectroscopia de RMN de 1H , espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de absorção na região do UV-Vis; e por fim serão apresentados os resultados das sínteses tentativas provenientes da combinação das NDIs com os metais de transição, sobretudo aquelas onde se utilizou o centro metálico Co^{2+} com os ligantes de suporte carboxilados, o ácido tereftálico e o ácido trimésico.

3.1 MOFs com Ácido Trimésico

Primeiramente serão apresentados os dados de caracterização dos produtos resultantes das sínteses descritas onde utilizou-se o ligante ácido trimésico combinado a sais de metais de transição.

Para a caracterização desses produtos utilizamos a espectroscopia de absorção na região do visível por reflectância difusa por uma fibra óptica Ocean Optics®; espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); análise termogravimétrica (TGA); difração de raios X no Pó (PDRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) seguida de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) e voltametria cíclica (CV). Os mesmos métodos de análises foram utilizados para com os MOFs bimetálicos.

O objetivo dessas análises era o de saber se os produtos desejados estavam sendo formados e comparar com produtos já disponíveis na literatura.

Espectroscopia de Absorção na região do Visível

Os espectros de absorção na região do visível dos MOFs contendo centros metálicos 3d e ligantes ácido trimésico exibem algumas bandas bem largas composta de outras bandas de menor intensidade, indicando um certo grau de complexidade na estrutura, o que já é esperado para polímeros do tipo MOF. Por conta da natureza dos compostos, sendo esses sólidos e cristalinos, nós não podemos calcular os valores de ϵ nos λ_{\max} e assim determinar com certeza a natureza das transições eletrônicas, porém podemos supor com base em outros trabalhos e também por conta da distribuição eletrônica dos centros metálicos que essas podem ser transições do tipo d-d, transições de intervalência (Iv), visto que esses compostos formam redes estendidas e transições de transferência de carga do tipo metal-ligante (MLTC) devido à natureza π -receptora do ligante ácido trimésico. As bandas de absorção compostas são provavelmente devidas também à presença de mais de um tipo de ligante na estrutura, onde além do ácido trimésico temos também o solvente DMF, possivelmente H₂O de coordenação ou de cristalização provinda dos aquacomplexos precursores, e além de serem estruturas porosas os MOFs podem acomodar espécies dentro de si, tais como o solvente e também seus produtos de degradação tal como cátions $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^{+115}$, além das espécies anteriores que não reagiram. Também não podemos ainda obter o grau de simetria desses complexos, onde supondo que esses tenham graus mais baixos do que os seus precursores, normalmente de simetria O_h para os centros Fe^{3+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , ou mesmo para o Cu^{2+} vindo do sal $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que possui uma geometria octaédrica distorcida¹¹⁶, sendo assim esse possível abaixamento no grau de simetria resultaria numa quebra de degenerescência de níveis antes degenerados e resultaria em uma maior quantidade de bandas de menor intensidade.

Observando os espectros de absorção dos MOFs, resolvemos desconvoluir os mesmos, de modo a descobrir algumas bandas de menor intensidade que são componentes de cada espectro. Resolvemos montar uma tabela de intensidade relativa para cada composto, tomando como referência a banda de maior intensidade. A tabela abaixo foi montada indicando o comprimento de onda de máxima absorção (λ_{\max}) para cada banda desconvoluída em função de sua intensidade relativa.

Banda Espectral	λ_{max} (nm) FeTMA	Intensidade Relativa	λ_{max} (nm) CoTMA	Intensidade Relativa	λ_{max} (nm) NiTMA	Intensidade Relativa	λ_{max} (nm) CuTMA	Intensidade Relativa
1	399,3	1	448,2	0,153	410,0	1	533,0	0,093
2	467,6	0,339	483,3	0,629	487,3	0,265	590,8	0,547
3	506,4	0,483	548,8	1	598,4	0,080	663,7	0,661
4	556,8	0,510	681,1	0,177	637,1	0,203	731,5	0,381
5	647,5	0,190	686,7	0,210	691,3	0,617	824,6	1
6	987,9* ¹	0,376	-	-	777,2	0,658	-	-
7	-	-	-	-	866,6*	0,414	-	-

Tabela 1. Bandas de absorção dos MOFs após desconvolução dos espectros de absorção.

Observando as bandas geradas após essa análise por desconvolução, resolvemos fazer uma atribuição tentativa dessas transições, com base em suas intensidades relativas. Lembrando novamente que os espectros foram obtidos diretamente através das amostras sólidas, com isso seus coeficientes de absorção molar (ϵ) não puderam ser calculados pela lei de Lambert-Beer. As bandas descritas como MLCT foram atribuídas com base na banda de maior intensidade visto que transições dessa natureza tem altos coeficientes de absorção molar que resultam em bandas intensas, e também com base na estrutura do ligante principal ácido trimésico devido à sua natureza π -receptora. Para o FeTMA e NiTMA essa transição atribuída ocorre por volta de 400 nm, enquanto que para o CoTMA essa ocorre em 548 nm. Para o CuTMA não atribuímos banda MLCT, porém podemos ver pelo seu espectro que existe uma grande banda que começa por volta de 500 nm e que vai até a região do UV, e acreditamos que a banda MLCT desse MOF esteja nessa região do espectro. A grande quantidade de bandas d-d é atribuída a um baixo grau de simetria nos compostos comparados aos seus precursores metálicos, onde a quebra de degenerescência de níveis antes degenerados leva à formação de vários níveis de menor energia e conseqüentemente maior número de bandas de absorção. Atribuímos cerca de três bandas de transição d-d para cada MOF, porém levando em conta a rede de coordenação estendida, essas podem ter centros metálicos sob diferentes ambientes químicos, com diferentes simetrias e conseqüentes desdobramentos, dessa forma, diferentes tipos de transições d-d poderiam acontecer. Essas transições tem como características bandas com absorvidade molar média ou baixa e caem normalmente na região do visível.

Por fim atribuímos algumas bandas como sendo de transição de intervalência (Iv), transições essas que ocorrem em complexos com mais de um centro metálico, algo possível

¹ *Bandas calculadas que extrapolam o espectro experimental obtido.

de ocorrer em estruturas estendidas, tais como em polímeros de coordenação e MOFs. Essas têm como características serem bandas largas que ocorrem em baixa energia, normalmente no final da região do visível e no início da região do infravermelho próximo. Algumas transições intervalência seriam pouco habituais, porém poderíamos pensar na ocorrência dessas se novamente levarmos em conta que pode ter os mesmos centros metálicos sob diferentes ambientes químicos e estados de oxidação, o que poderia levar a algumas transições dessa natureza. Além disso acreditamos que parte dos centros metálicos podem ter sofrido processos redox durante o processo de síntese, sejam eles por conta da presença de O₂ atmosférico, presença do solvente DMF conhecido como redutor ou mesmo por ação de outras espécies geradas no meio reacional. Dessa forma acreditamos que nessas estruturas têm-se centros metálicos em estados redox diferentes, o que acarretaria novas transições eletrônicas. As transições Iv possíveis que acreditamos que podem acontecer são: Fe³⁺/Fe²⁺; Co³⁺/Co²⁺ Ni²⁺/Ni³⁺ e Cu²⁺/Cu⁺. Observando os espectros desconvoluídos, vemos que o NiTMA e CuTMA tem mais perfil de compatível com bandas intervalência. As espécies Fe²⁺, Co³⁺, Cu⁺ são bastante conhecidas e acreditamos que essas podem sim ter sido formadas no meio reacional, entretanto a espécie Ni³⁺ é menos comum mas acreditamos que essa também pode ter sido formada pois o espectro de absorção do NiTMA tem bandas com perfil de bandas Iv.

Levamos em consideração que estados redox diferentes do mesmo metal podem gerar, um número grande de transições eletrônicas observadas, sobretudo transições do tipo d-d e Iv. Além de gerar perfil de Iv, estados redox diferentes podem gerar novas bandas d-d.

<i>Banda Espectral</i>	λ_{max} (nm) FeTMA	<i>Tipo de Transição Eletrônica</i>	λ_{max} (nm) CoTMA	<i>Tipo de Transição Eletrônica</i>	λ_{max} (nm) NiTMA	<i>Tipo de Transição Eletrônica</i>	λ_{max} (nm) CuTMA	<i>Tipo de Transição Eletrônica</i>
1	399,3	MLTC	448,2	d-d	410,0	MLCT	533,0	d-d
2	467,6	d-d	483,3	d-d	487,3	d-d	590,8	d-d
3	506,4	d-d	548,8	MLCT	598,4	d-d	663,7	d-d
4	556,8	d-d	681,1	d-d	637,1	d-d	731,5	Iv
5	647,5	Iv	686,7	d-d ou Iv	691,3	Iv	824,6	Iv
6	987,9*	Iv	-	-	777,2	Iv	-	-
7	-	-	-	-	866,6*	Iv	-	-

Tabela 2. Atribuição tentativa das bandas dos espectros de absorção dos MOFs.

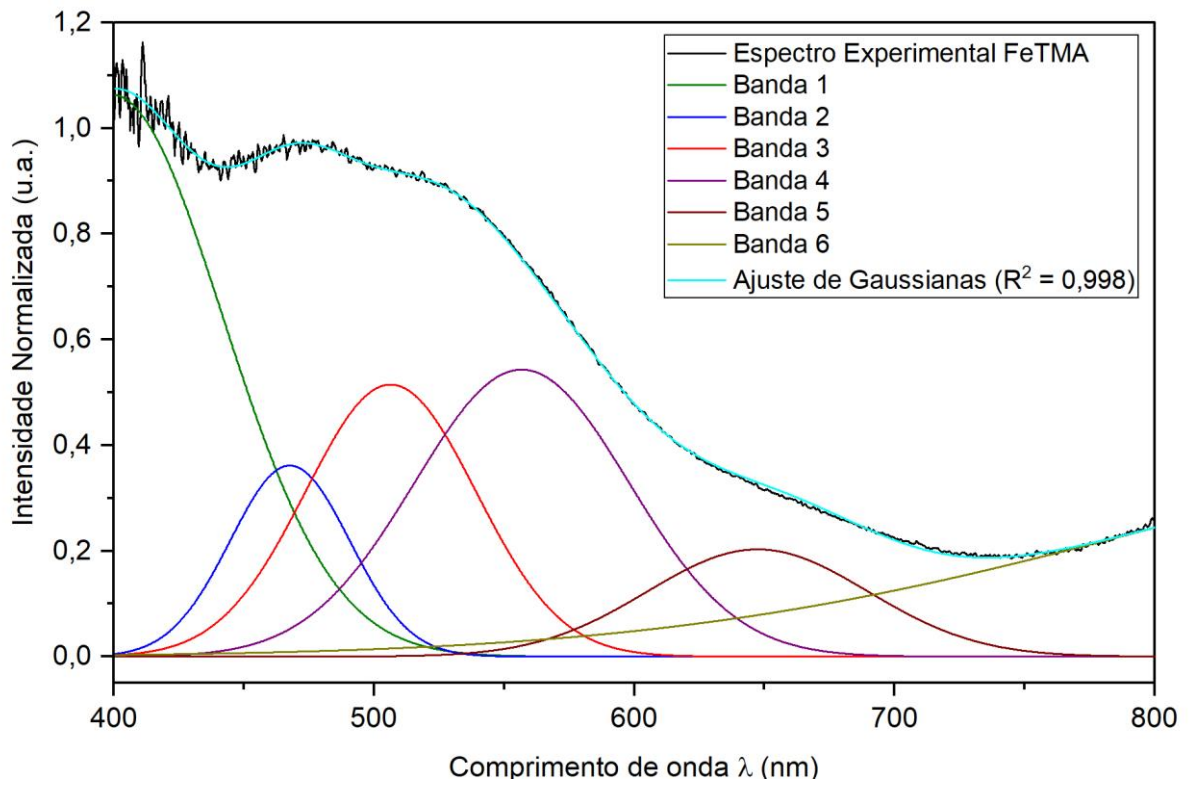


Figura 81. Espectro de absorção na região do Visível do composto FeTMA

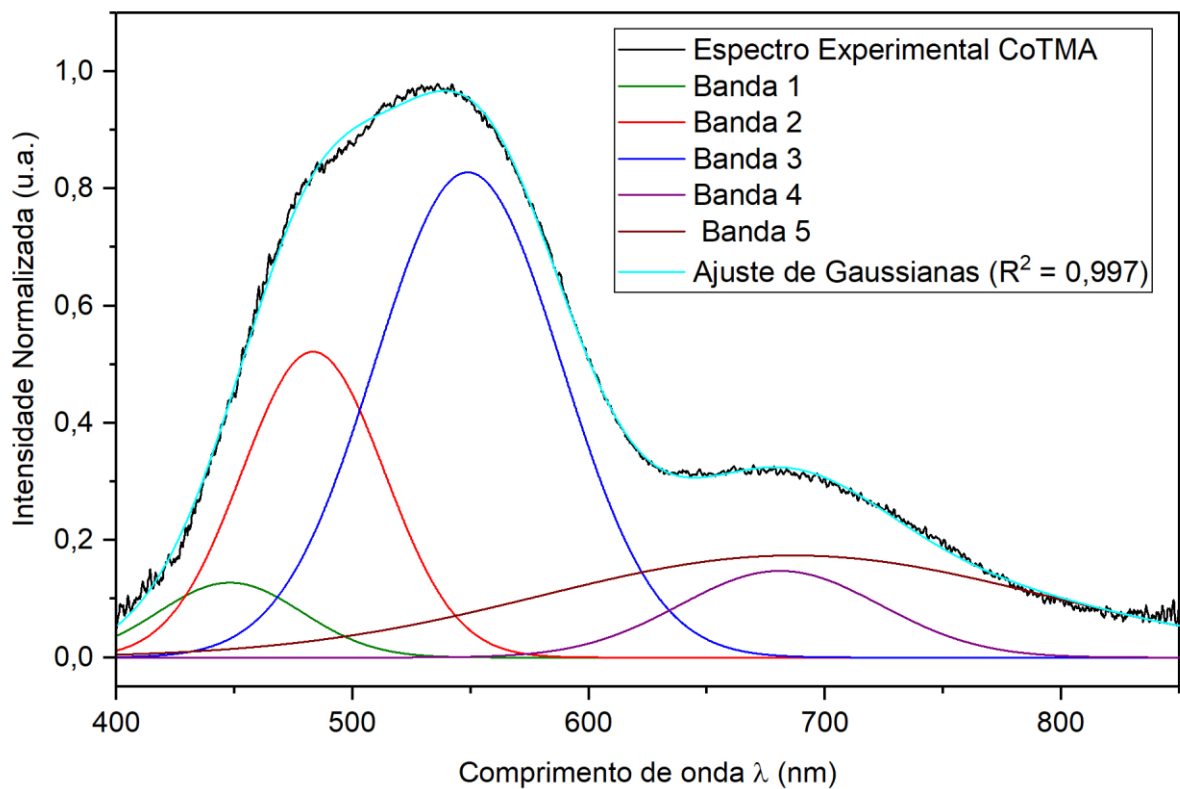


Figura 82. Espectro de absorção na região do Visível do composto CoTMA.

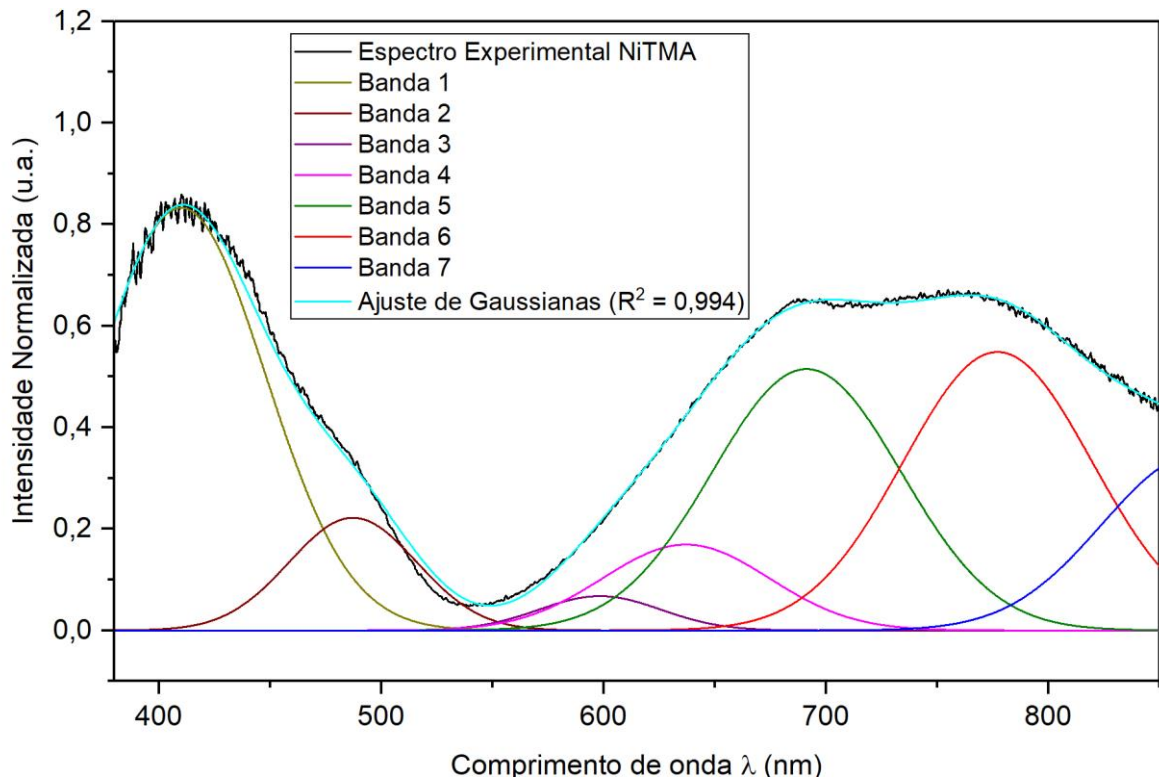


Figura 83. Espectro de absorção na região do Visível do composto NiTMA.

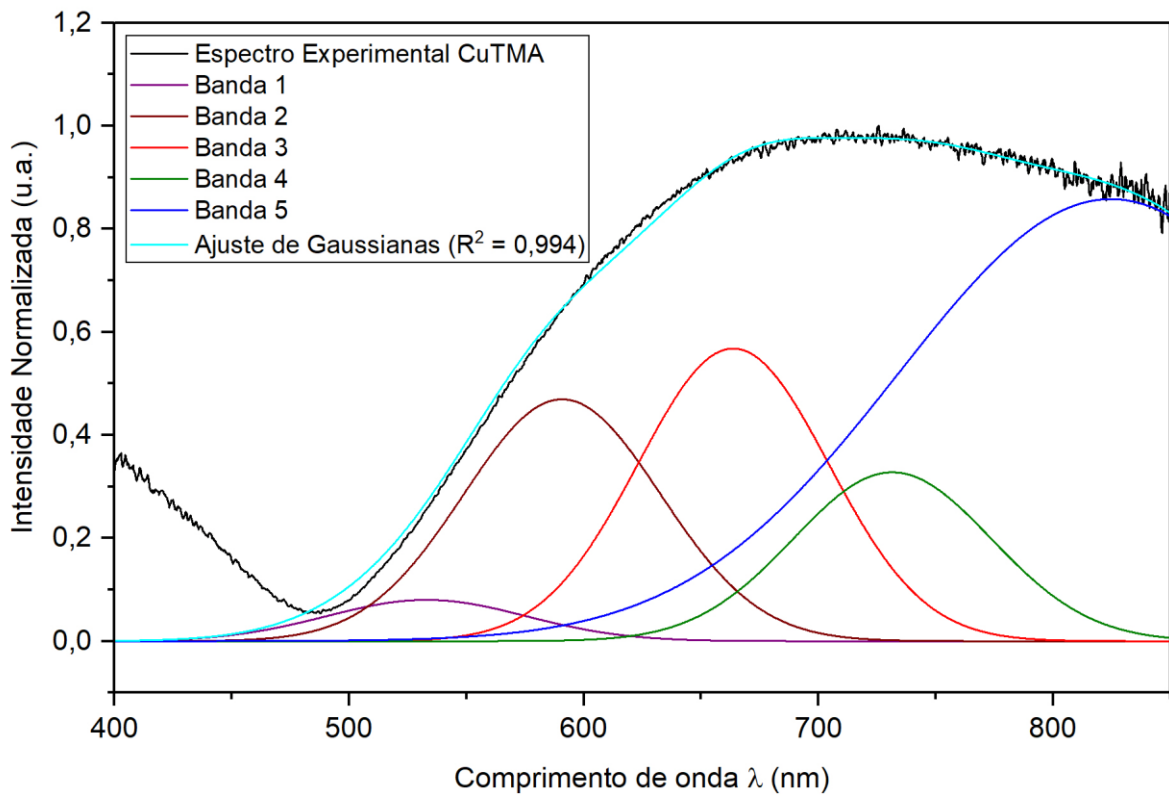


Figura 84. Espectro de absorção na região do Visível do composto CuTMA.

Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

Abaixo estão mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho dos 4 MOFs sintetizados e do ligante ácido trimésico. Em todos os espectros obtidos podemos observar bandas intensas, onde em alguns MOFs temos bandas caindo no mesmo número de onda (ν_{\max}).

Primeiramente observamos no espectro do ácido trimésico livre uma banda bem larga com 2 picos e com ν_{\max} em 1721 cm^{-1} e 1695 cm^{-1} , essa atribuída a estiramento C=O combinado a dobramento OH de grupos ácidos carboxílicos, o que condiz com a estrutura do ácido trimésico.¹¹⁷ Já nos espectros dos MOFs temos em 1610 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} e 1642 cm^{-1} , bandas essas atribuídas a estiramento de grupos carboxilatos, visto que na formação desses esperava-se que esses grupos ácidos estivessem desprotonados, o que é sugerido por conta do aparecimento dessas bandas. Temos também estiramentos C=C de aromáticos, onde no ácido trimésico esses aparecem em 1603 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} e 1327 cm^{-1} e nos MOFs esses aparecem em cerca de 1539 cm^{-1} , 1447 cm^{-1} e 1381 cm^{-1} (considerando os deslocamentos para cada MOF).

Algumas vibrações parecem não mudar muito do ligante livre para os complexos, tais como os dobramentos CH, CC, CO e do anel aromático que aparecem em 1275 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} , 688 cm^{-1} , 611 cm^{-1} , e 538 cm^{-1} , aparecendo nos MOFs quase que nos mesmos números de onda, ou em alguns casos com uma intensidade muito baixa onde não é possível enxergá-las.

Para os compostos CoTMA e NiTMA observamos um padrão muito parecido, com muitas bandas no mesmo número de onda, indicando que além da coordenação ao ácido trimésico ter sido feita, pode ser que ambas as redes possuam um mesmo ambiente de coordenação, provavelmente com o número de coordenação igual a 6 e sob uma geometria octaédrica distorcida ou pseudo-octaédrica, conforme indicam as outras análises.

Por fim é interessante notar que nos espectros dos MOFs temos bandas ao redor de 720 cm^{-1} que não existem no espectro do ácido trimésico livre, bandas essas de intensidade média que na literatura são atribuídas a estiramento Metal-O de grupos carboxilatos,⁵³ e por meio delas podemos ter um forte indício de que a ligação de coordenação com os centros metálicos de fato aconteceu. Observamos que quanto maior a massa molar do metal maior é o deslocamento da banda, com exceção do Co e Ni que têm massas bem próximas, porém a massa molar ponderada do Co é maior do que a do Ni.

Tentamos observar outros modos vibracionais por espalhamento Raman, onde o aparelho utilizado possuía laser com radiação em 1064 nm . Utilizamos potência de 50 mW

que resultou em queima das amostras, e em seguida potência de 25 mW onde observamos que o espectro gerado não tinha intensidade suficiente para ser analisada. Com isso concluímos que o laser utilizado não é adequado para essas amostras, sendo necessário outro de maior energia Os espectros obtidos estão colocados como anexo nesse trabalho.

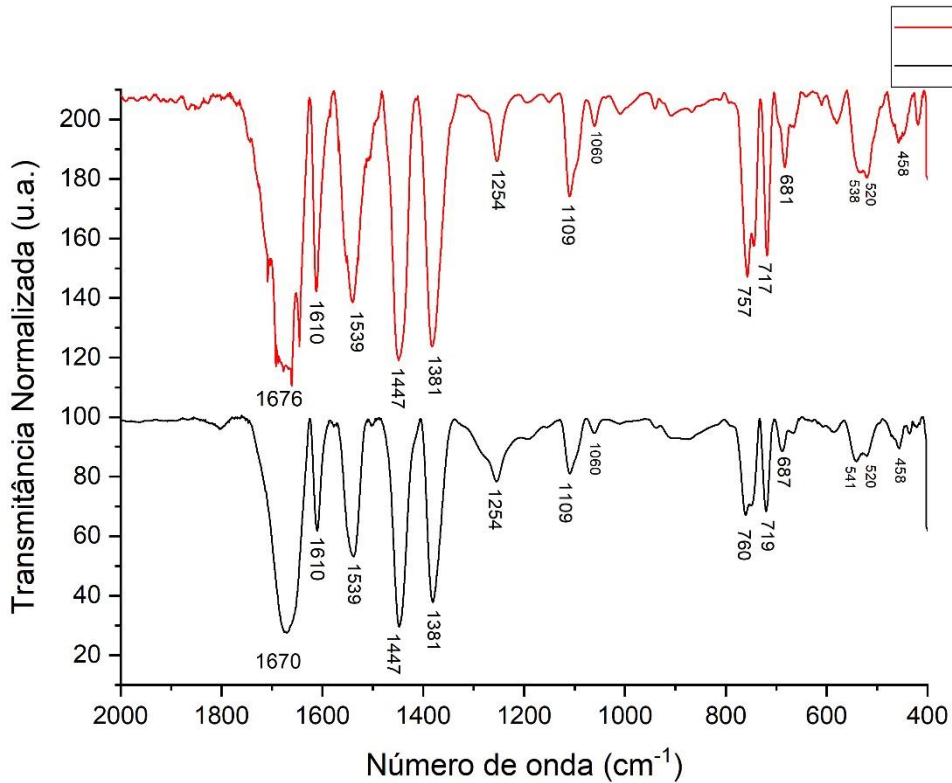


Figura 85. Espectro de absorção na região do Infravermelho dos compostos CoTMA e NiTMA.

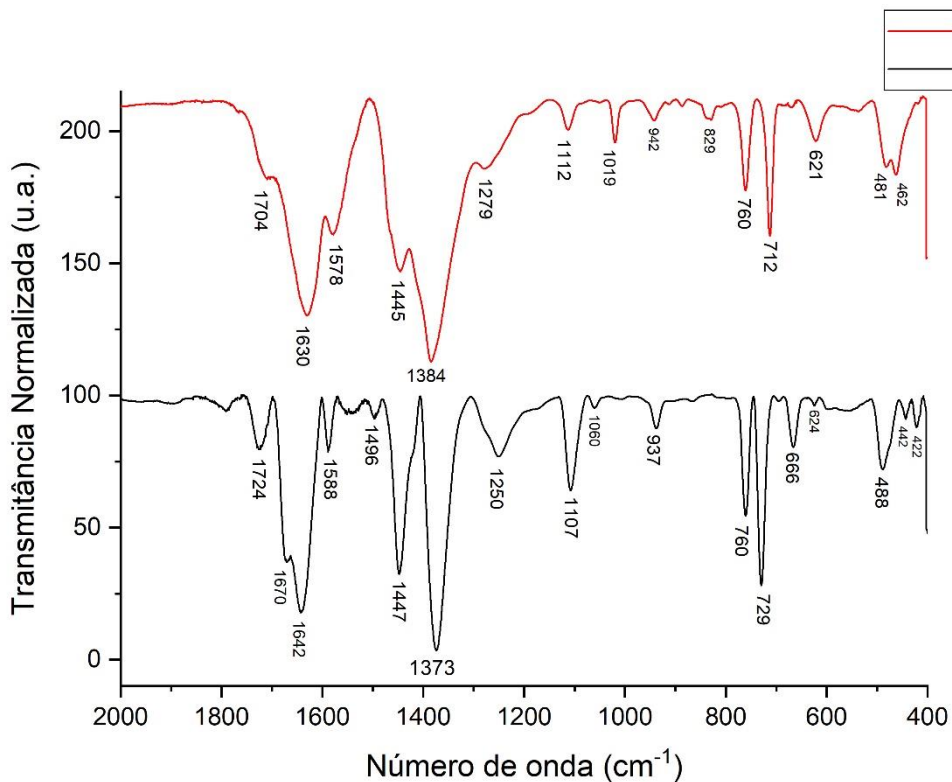


Figura 86. Espectro de absorção na região do Infravermelho dos compostos CuTMA e FeTMA.

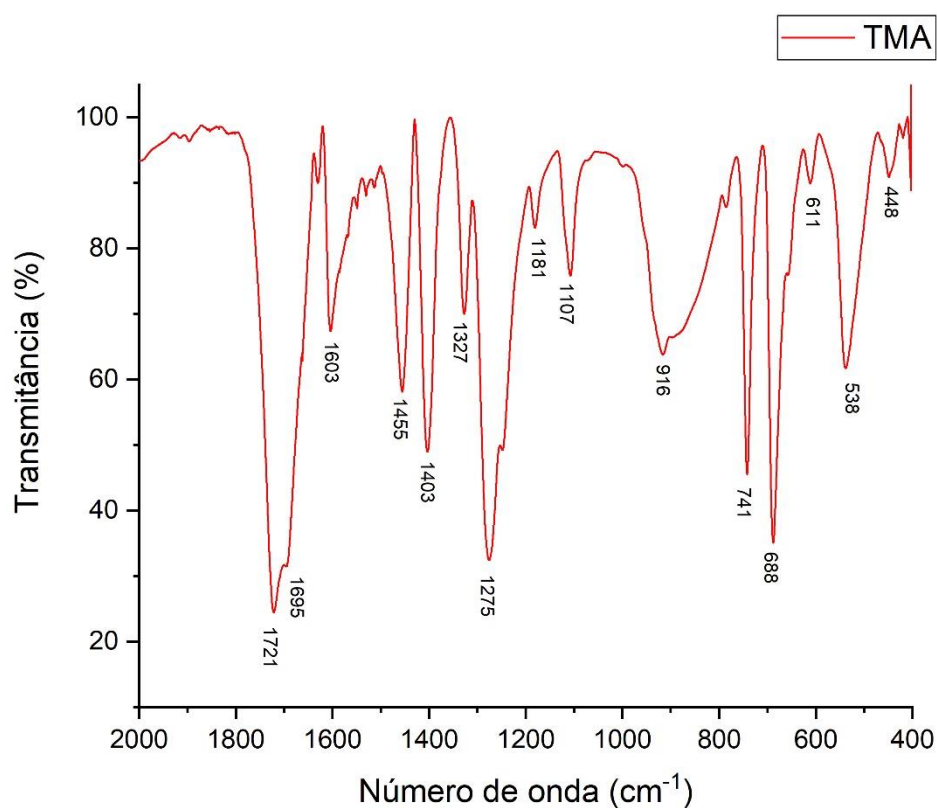


Figura 87. Espectro de absorção na região do Infravermelho do ligante TMA.

A tabela abaixo foi montada para poder comparar a natureza das principais bandas no ligante livre e nos complexos. A atribuição foi feita com base nos trabalhos disponíveis na literatura e sempre considerando possíveis diferenças de número de onda.¹¹⁷

Vibração/ N° de onda (cm ⁻¹)	TMA	CoTMA	NiTMA	CuTMA	FeTMA
$\nu_{C=O}$; δ_{OH} (no TMA); $\delta_{C=C}$	1721, 1695	1676	1670	1724, 1670	1704, 1630
ν_{COO^-}	-	1610	1610	1642, 1588	1630, 1578
δ_{OH} (no TMA); $\nu_{C=C}$	1603	1539	1539	1588	1578
$\nu_{C=C}$; δ_{CH} , ν_{C-O}	1455	1447	1447	1447	1445
ν_{C-O} , $\nu_{C=C}$;	1327	1381	1381	1373	1384
δ_{CH} , ν_{CC} , δ_{OH}	1275	1254	1254	1250	1279
δ_{CH} , ν_{CC} , δ_{OH}	1107	1109	1109	1107	1112
δ_{CO} , δ_{CC}	688	681	687	666	669*
δ_{anel} ; δ_{OH}	611	609	607	-	-
δ_{anel}	538	538	541	539*	536* ²
ν_{M-O} (de COO^-)	-	717 (Co-O)	719 (Ni-O)	729 (Cu-O)	712 (Fe-O)

Tabela 3. Atribuição das principais bandas de absorção no IV dos MOFs e do ligante TMA.

^{2*} bandas visíveis apenas após grande ampliação.

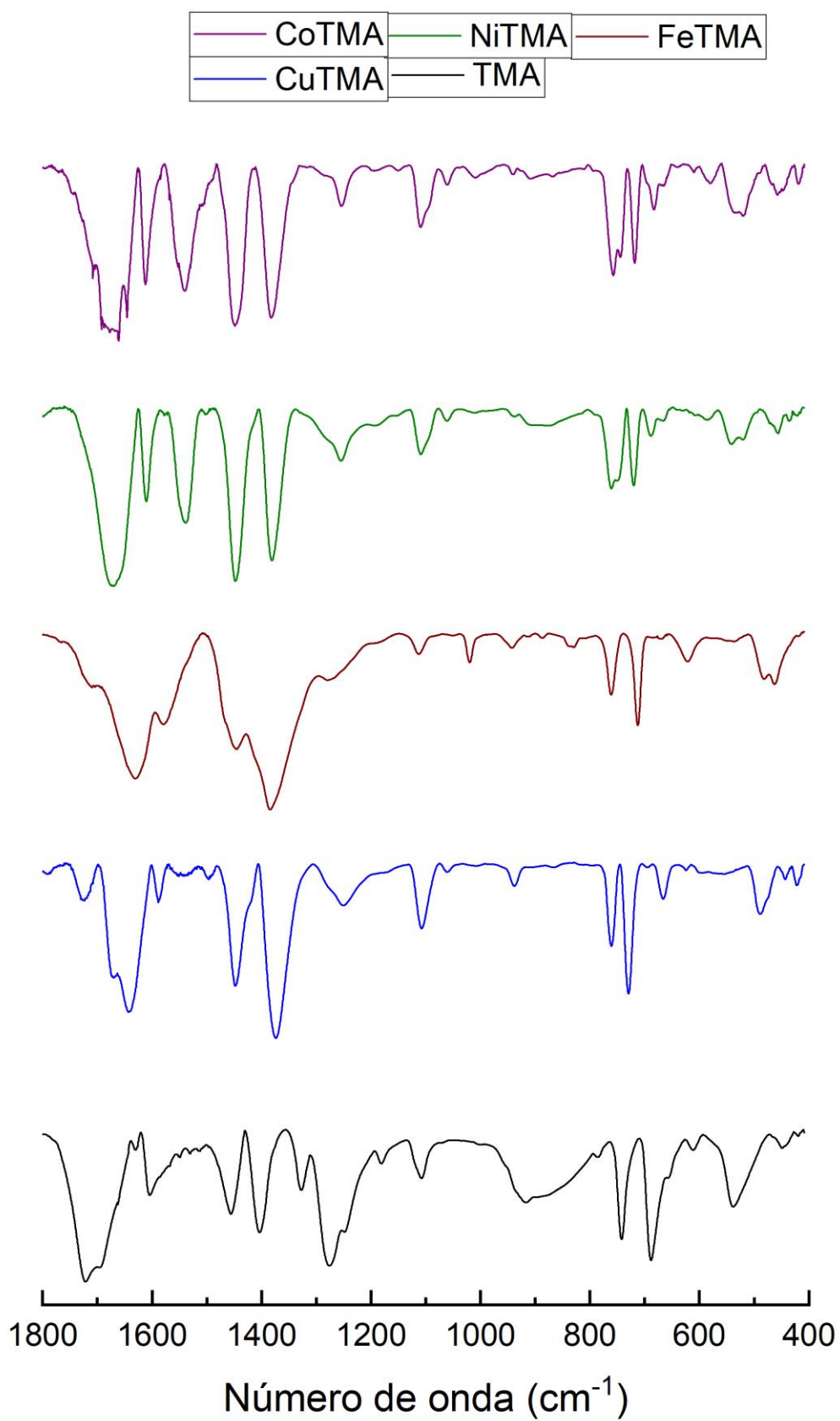


Figura 88. Espectros de absorção na região do IV dos MOFs e do ligante TMA.

Análise Termogravimétrica (TGA)

De modo a entender a estabilidade térmica e também o padrão de decomposição dos MOFs sintetizados utilizamos a análise termogravimétrica (TGA).

De forma geral pôde-se observar um padrão semelhante de perda de massa nos 4 MOFs sintetizados, com ligeiras diferenças para o CuTMA, e com três etapas de decomposição. Na primeira etapa, que ocorre na região entre 100°C a 200 °C observamos uma perda da ordem de 10% a 25% de massa total, porcentagem essa que varia para cada composto. Porém essa pode ser atribuída a parte do solvente utilizado na síntese que permaneceu adsorvida na superfície dos MOFs mesmo após a secagem no pós-síntese, visto que a secagem era realizada a cerca de 100 °C.

Na segunda etapa, região cerca de 240°C e 340 °C para o CuTMA e FeTMA, ou cerca de 240 °C a 390°C para o NiTMA e CoTMA, observamos uma perda significativa de massa, onde para o MOF FeTMA temos uma perda total de 6,26%; para o CoTMA temos uma perda 6,35%; para o NiTMA uma perda de 7,93%; e para o CuTMA uma perda de 10,01%; dados que indicam um padrão parecido de decomposição para os 4 MOFs, porém uma perda ligeiramente diferente para o CuTMA. Atribuímos essa etapa a possível saída de moléculas coordenadas de solvente e/ou moléculas enclausuradas dentro da rede, e possivelmente início de degradação do ligante orgânico ácido trimésico.

Na terceira etapa que ocorre em diferentes regiões de temperatura para cada MOF, começando em cerca de 325 °C a 340 °C e terminando em 370 °C e 395 °C para o CuTMA e FeTMA respectivamente, e começando em 387 °C a 399 °C e terminando próximo a 450 °C para o NiTMA e CoTMA respectivamente, observamos uma perda de cerca de 85% de massa total para os MOFs FeTMA, CoTMA e NiTMA, com um resíduo de cerca de 15% em massa nesses 3 MOFs, que permanece até a 1000°C, resíduo esse possivelmente da formação dos óxidos metálicos de cada composto; e nessa etapa os MOFs têm uma perda localizada de 37,07% para o FeTMA, 38,91% para o CoTMA e 38,87% para o NiTMA. Para o MOF CuTMA temos um padrão de decomposição ligeiramente diferente, onde, a 370 °C tem uma perda de 76,97% de massa total, sendo que no processo iniciado a 325 °C tem-se uma perda localizada de 39,70% de massa total, onde após isso essa praticamente se mantém constante até 1000°C, com um resíduo de 23,76%, indicando que a essa temperatura temos possivelmente a formação de óxidos metálicos de Cu. Atribuímos essa terceira região a decomposição estrutural do MOF em si, e também que acima dessa temperatura o mesmo já foi totalmente decomposto. Essas diferenças na quantidade de massa residual e também na temperatura onde os MOFs se decompõem são parecidos para o FeTMA, CoTMA e NiTMA,

onde possivelmente temos um padrão de coordenação igual para esses 3 MOFs, onde os centros metálicos podem estar com um número de coordenação igual a 6 e uma geometria octaédrica distorcida, como mostra a literatura em diversos trabalhos contendo esses centros. Já para o MOF CuTMA temos possivelmente o centro metálico Cu com um número de coordenação diferente dos outros MOFs, possivelmente um número de coordenação 4 ou 5, ou tendo também a presença de um dímero Cu-Cu como indica a estrutura do HKUST-1, onde essa ligação intermetálica resultaria em um número menor de moléculas orgânicas ligadas a esses centros metálicos, o que explicaria esse padrão de decomposição ligeiramente diferente e a maior quantidade de massa residual.

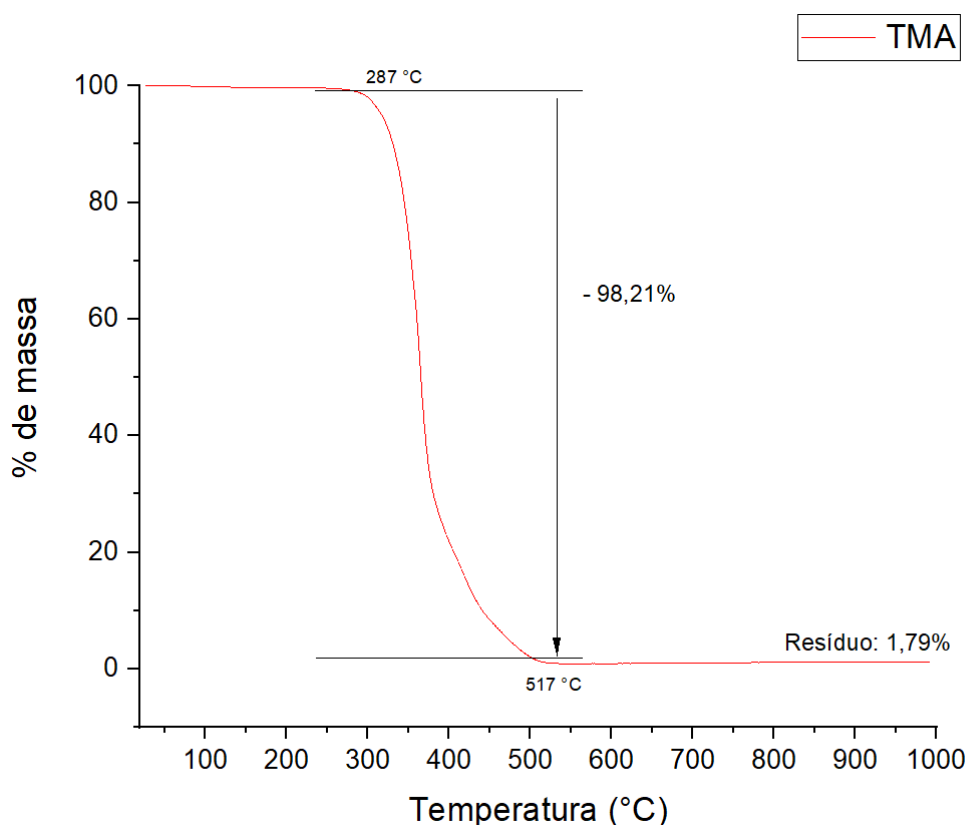


Figura 89. Curva termogravimétrica do ligante ácido trimésico.

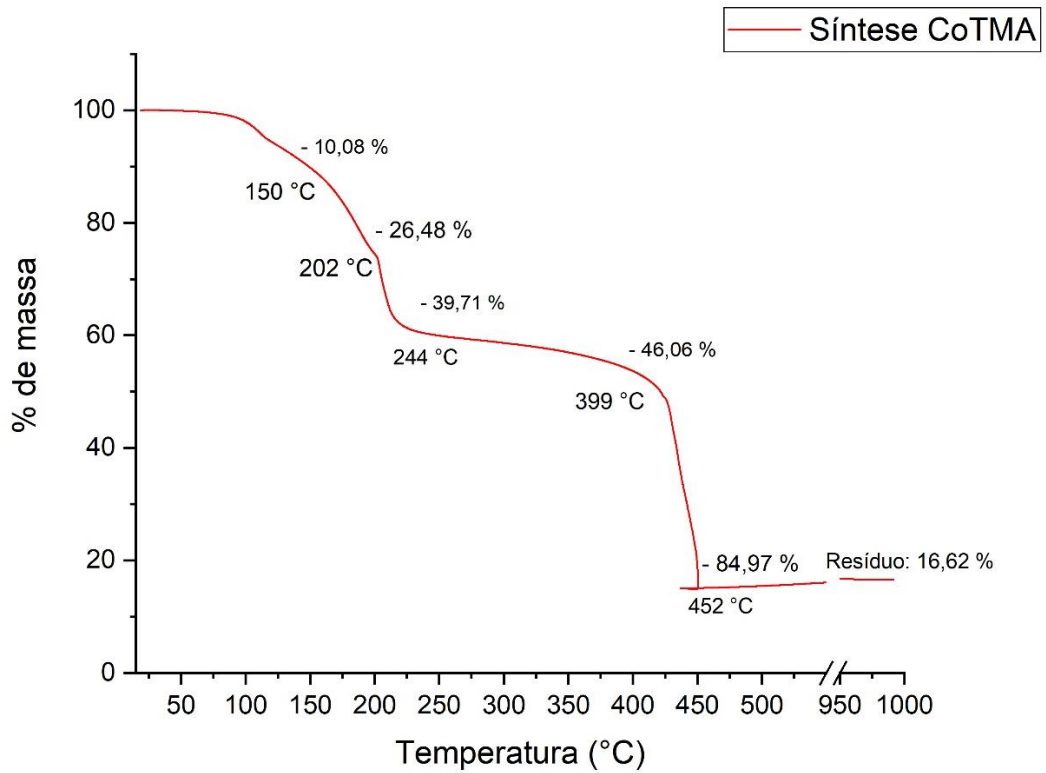


Figura 90. Curva termogravimétrica do MOF CoTMA.

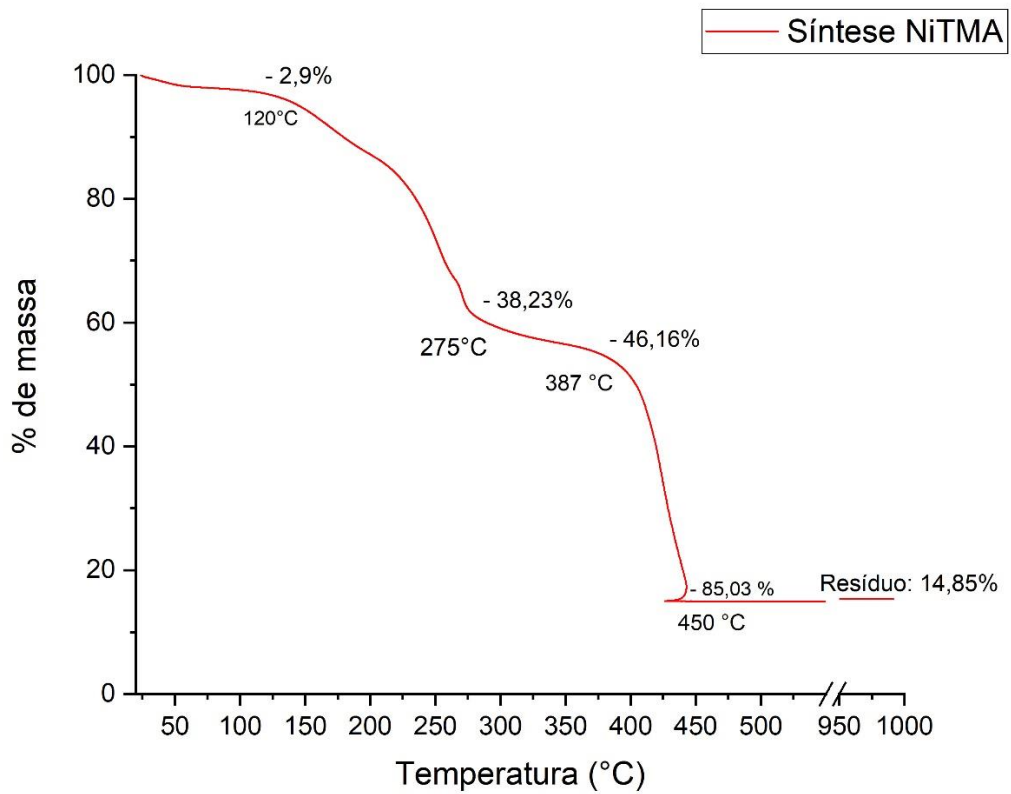


Figura 91. Curva termogravimétrica do MOF NiTMA.

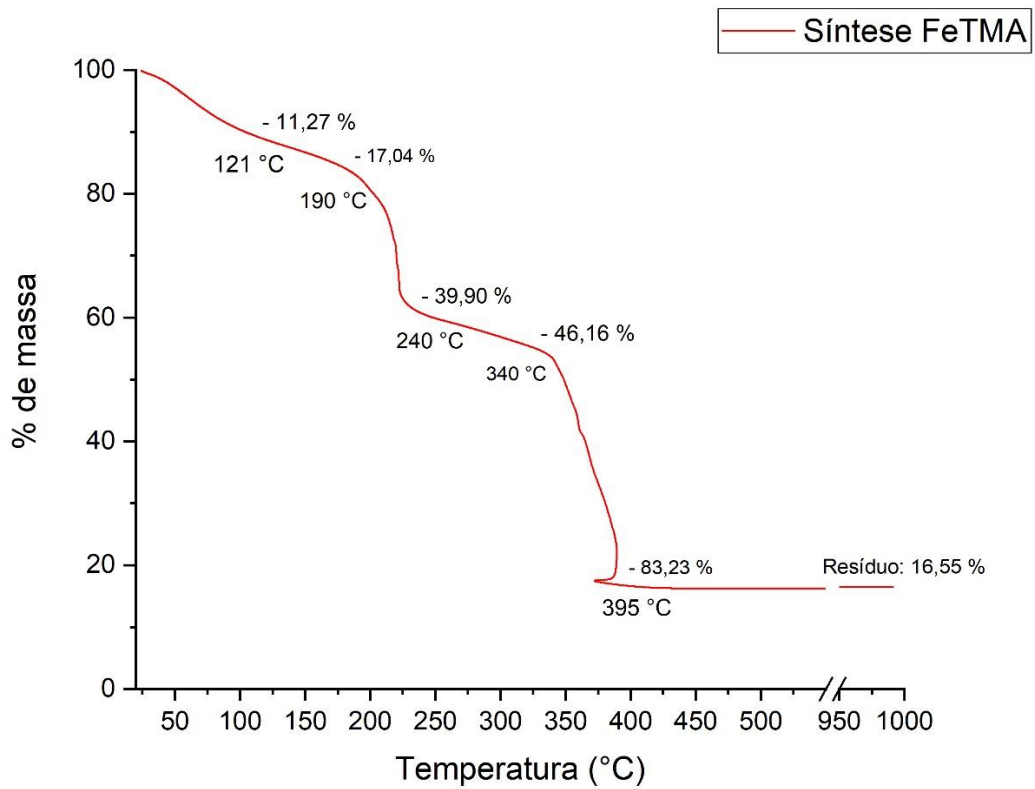


Figura 92. Curva termogravimétrica do MOF FeTMA.

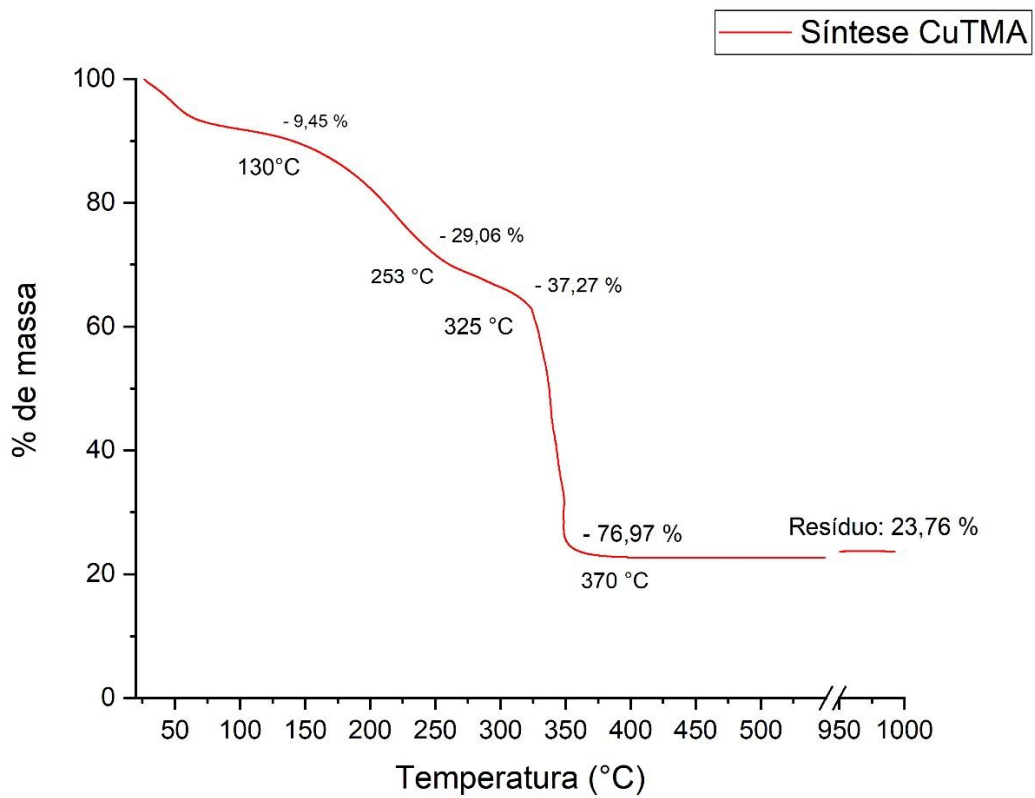


Figura 93. Curva termogravimétrica do MOF CuTMA.

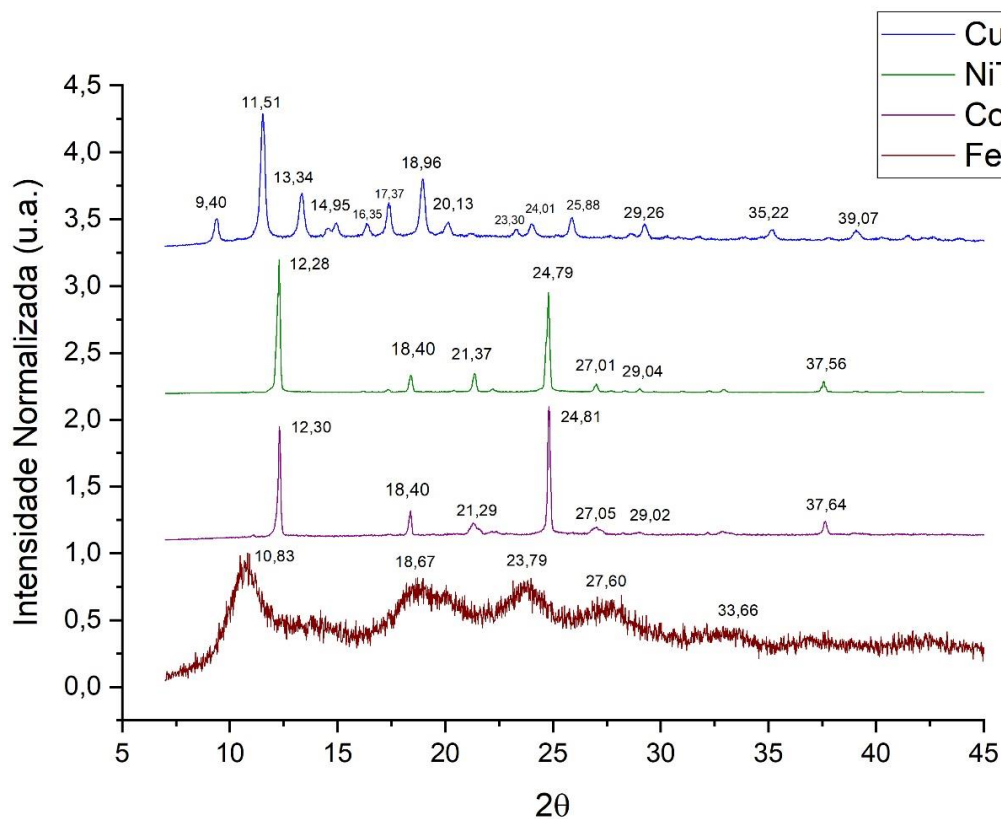
Difração de Raios-X no Pó (PDRX)

Figura 94. Difratomogramas de Pó dos MOFs.

Observando os difratogramas de pó dos MOFs vemos que os produtos CuTMA, NiTMA e CoTMA tem um padrão cristalino com picos bem definidos, enquanto que o produto FeTMA tem um padrão bem diferente, com halos largos, padrão esse chamado na literatura de semi-cristalino.⁶⁴ Primeiramente o difratograma do FeTMA obtido tem um padrão muito parecido com o difratograma do produto conhecido na literatura como MOF Fe-BTC,¹¹⁸ onde os picos marcados com $2\theta_{\max}$ em $10,83^\circ$, $18,67^\circ$, $23,79^\circ$, $27,60^\circ$ e $33,66^\circ$ seguem o difratograma de pó retirado da literatura, mostrando que o produto obtido na síntese é de fato o mesmo que está descrito na literatura como Fe-BTC. Nesse os picos $2\theta_{\max}$ não estão marcados, mas com ajuda da escala da figura conseguimos identificá-los.

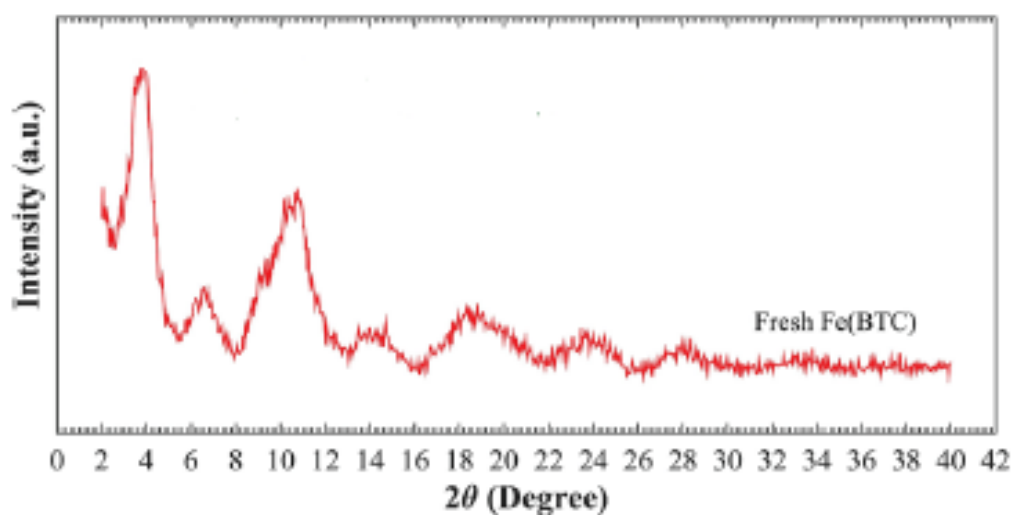


Figura 95. Difratoograma de pó do MOF Fe-BTC retirado da literatura.¹¹⁸

Para o produto CuTMA, temos um padrão mais cristalino, com picos de $2\theta_{\max}$ principais em $9,40^\circ$, $11,55^\circ$, $13,34^\circ$, $17,37^\circ$, $18,96^\circ$. Esse espectro segue um padrão muito parecido com o espectro de PDRX retirado da literatura,⁴² onde pela escala podemos identificar esses picos, que aliás já estão indexados e nos informando a quais planos esses se referem.

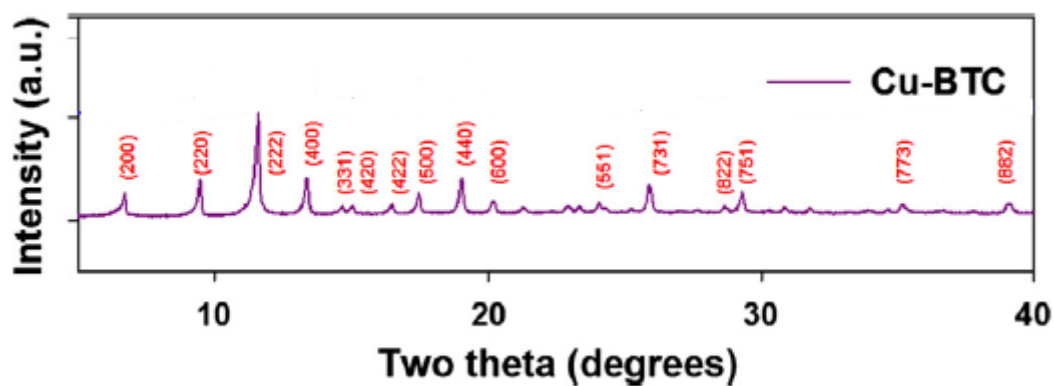


Figura 96. Difratoograma de pó do MOF CuBTC retirado da literatura.⁴²

Já para os difratogramas obtidos dos MOFs CoTMA e NiTMA observamos um padrão muito parecido entre os dois, com picos bem definidos e com os principais $2\theta_{\max}$ caindo quase que nos mesmos pontos em ambos espectros, com variações bem pequenas, estando em: $12,30^\circ$ e $12,28^\circ$; $18,40^\circ$ e $18,40^\circ$; $21,29^\circ$ e $21,37^\circ$; $24,81^\circ$ e $24,79^\circ$; $27,05^\circ$ e $27,01^\circ$; $37,64^\circ$ e $37,56^\circ$; para o CoTMA e NiTMA respectivamente. As distâncias d entre os planos, calculado automaticamente pela equação de Bragg, também mostram um padrão muito semelhante entre os dois, com $d = 7,22$ e $7,21$; $4,83$ e $4,82$; $4,16$ e $4,16$; $3,59$ e $3,59$; $3,30$ e $3,30$; $2,39$ e $2,39$, respectivamente para esses mesmos picos citados. Os MOFs conhecidos na literatura como Co-BTC e Ni-BTC, possuem diversas rotas sintéticas, porém de todos os espectros de PDRX encontrados nenhum se assemelhou aos obtidos, indicando que provavelmente temos algum tipo de rede inédita. Apenas na análise do NiTMA o espectro obtido teve correlação com um trabalho da literatura, trabalho esse que relata a síntese de MOFs contendo ácido trimésico e o centro metálico Mg^{2+} , sendo esse hexacoordenado.²⁴ Com isso podemos tirar a informação de que os produtos CoTMA e NiTMA provavelmente têm um ambiente de coordenação bem parecido em ambos, sendo esse pseudo-octaédrico, além da grande semelhança no tipo de rede formada, onde esses compostos são provavelmente isoestruturais.

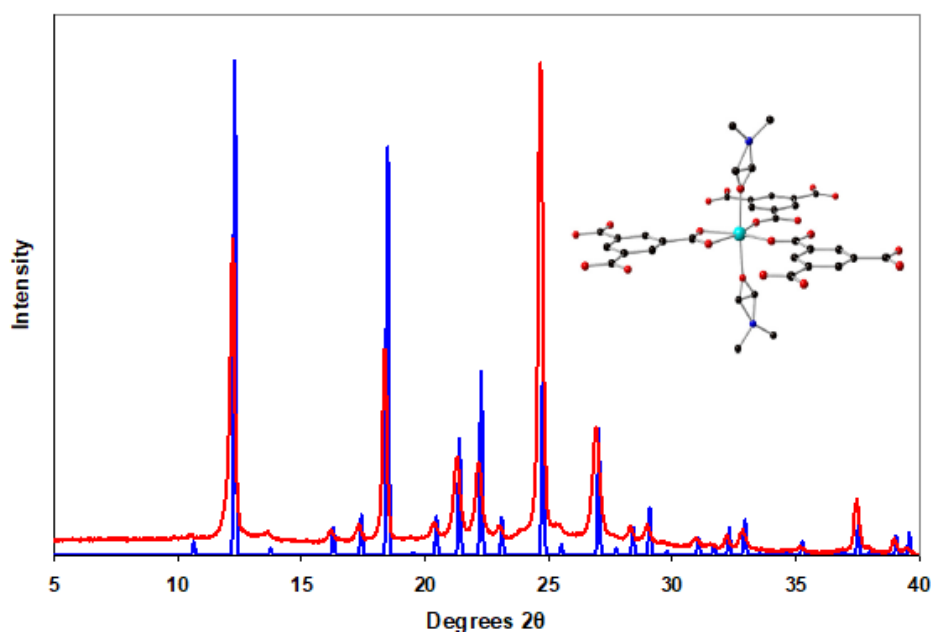


Figura 97. Espectro de PDRX do MOF $\{[Mg(HBTC)(DMF)_2][(CH_3)_2NH_2]\}_n$ mostrando seu ambiente de coordenação e cujo padrão de difração foi correlacionado com o produto obtido na síntese NiTMA. Figura adaptada da ref.²⁴

Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De modo a obter informações sobre a composição elementar dos produtos obtidos nas sínteses e também informações sobre a morfologia utilizamos essas duas técnicas. Vale ressaltar que a análise por EDX é semi-quantitativa e os valores obtidos serviram para nos dar informações sobre a composição elementar de cada amostra.

De maneira geral observamos pela microscopia eletrônica que as amostras estão morfologicamente homogêneas. As análises por EDX para as quatro amostras mostraram a presença dos centros metálicos utilizados e a porcentagem desses, estando em altas quantidades sendo essas: 62,50% de Co no CoTMA; 57,29% de Ni no NiTMA; 70,87% de Cu no CuTMA e 77,19% de Fe no FeTMA. Os elementos C e O também apareceram em todas as amostras, corroborando para a presença do ácido trimésico na estrutura; entretanto não consideramos as porcentagens desses elementos pois essas podem se referir não somente ao ligante ácido trimésico, mas também a presença de outras moléculas e espécies orgânicas, tais como o solvente DMF e seus possíveis produtos de degradação e impurezas provenientes do próprio ácido trimésico utilizado na síntese. Observamos em todas as amostras a presença de elementos como Si e Al, principalmente desse último, que indicou um certo grau de contaminação, onde a fonte dessa pode estar no solvente utilizado ou como impureza do ácido trimésico, visto que esses foram utilizados em todas as sínteses.

As fotos de MEV mostraram que o CoTMA forma cristais que tem formato regular e característica lamelar; já o NiTMA forma cristais relativamente grandes de formato hexagonal e com superfície lisa, enquanto que o CuTMA tem também uma superfície lisa, porém irregular; e por fim o FeTMA tem uma superfície ligeiramente rugosa, com ranhuras irregulares e baixa aparência cristalina, o que tem relação com seu espectro de raios X no pó, que mostra que esse composto tem baixa cristalinidade.

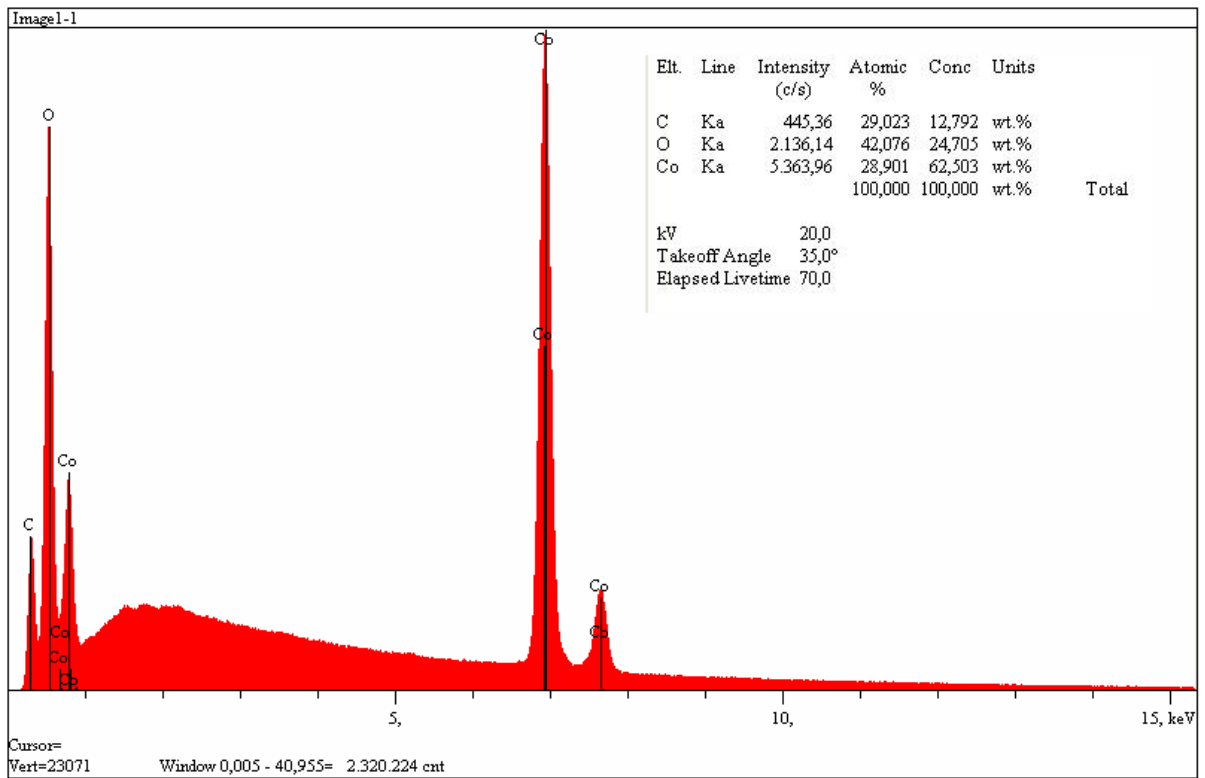


Figura 98. Espectro de EDX com quantificação dos principais elementos da amostra CoTMA.

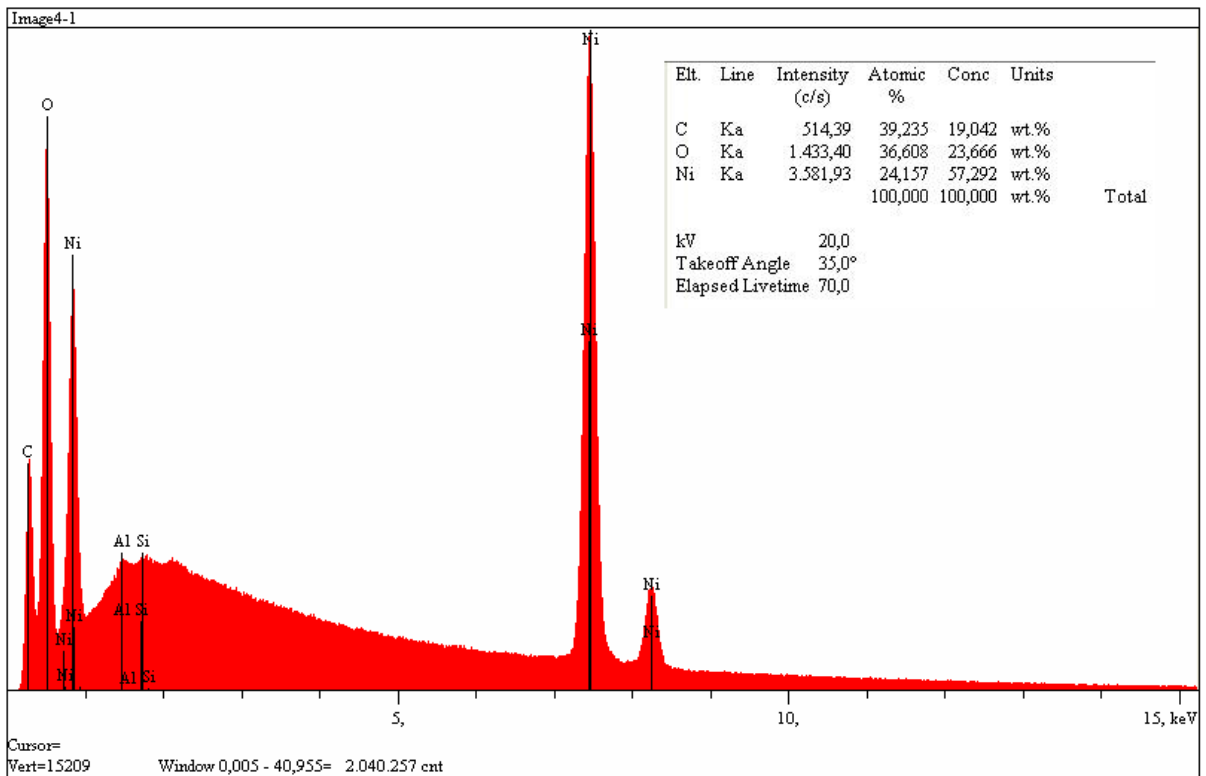


Figura 99. Espectro de EDX com quantificação dos principais elementos da amostra NiTMA.

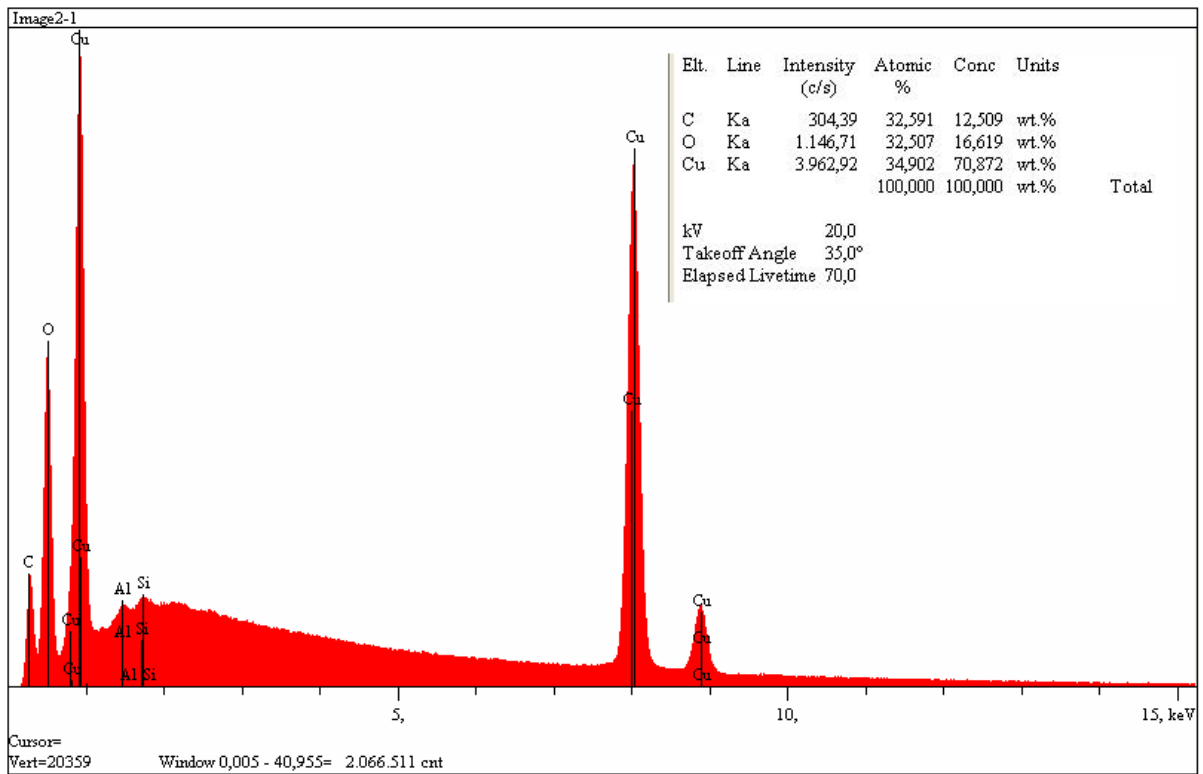


Figura 100. Espectro de EDX com quantificação dos principais elementos da amostra CuTMA.

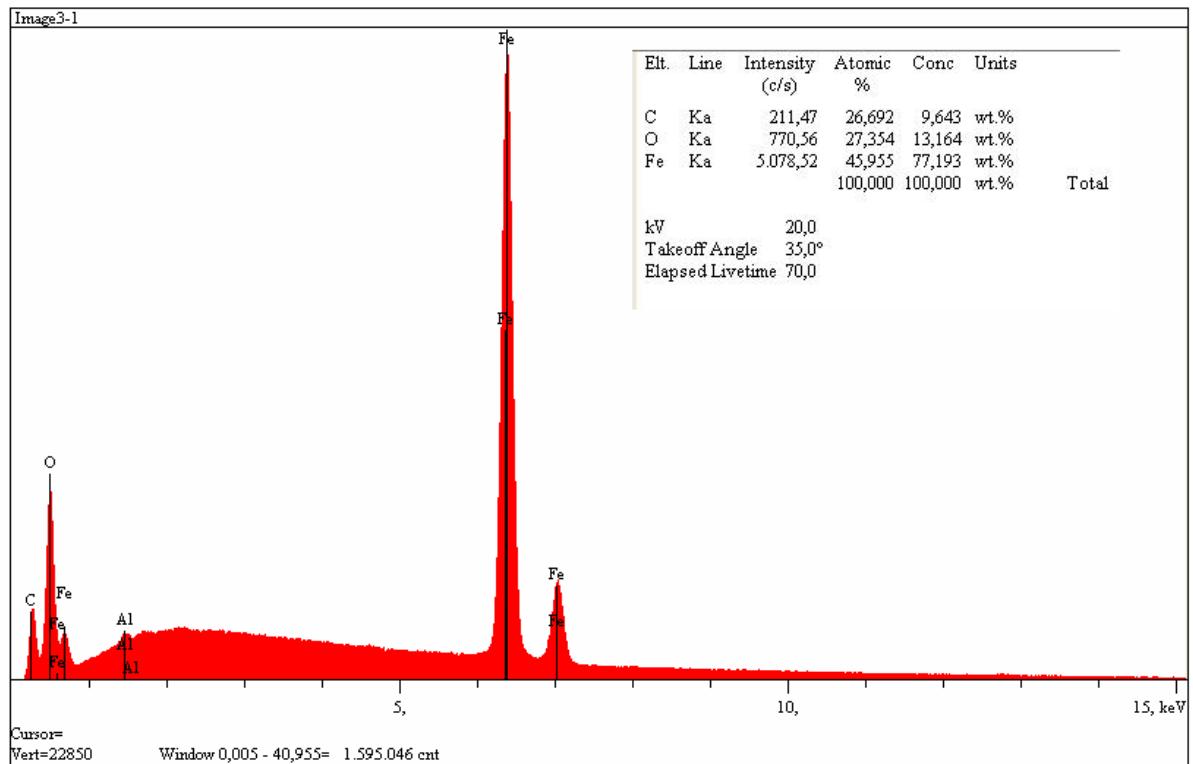


Figura 101. Espectro de EDX com quantificação dos principais elementos da amostra FeTMA.

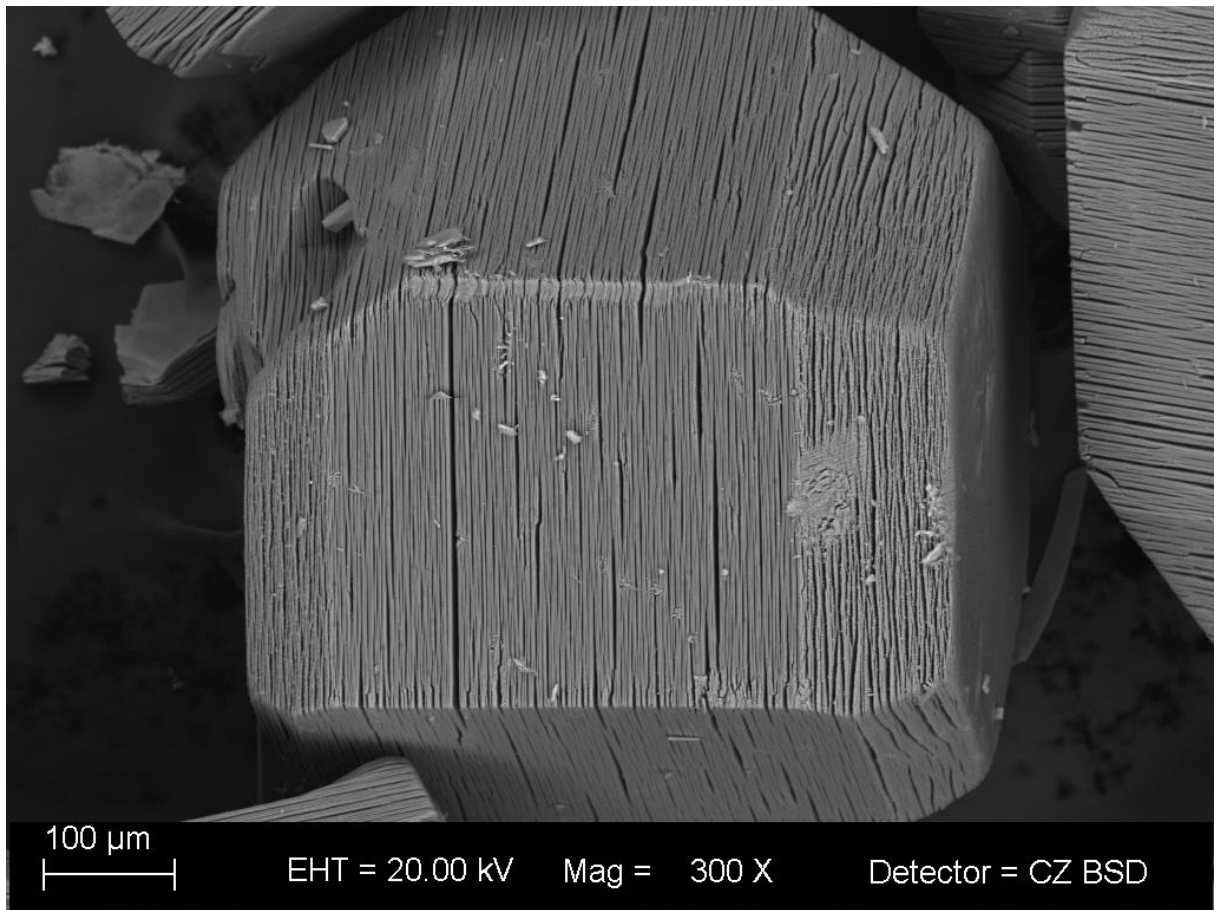


Figura 102. Imagem de MEV do composto CoTMA.

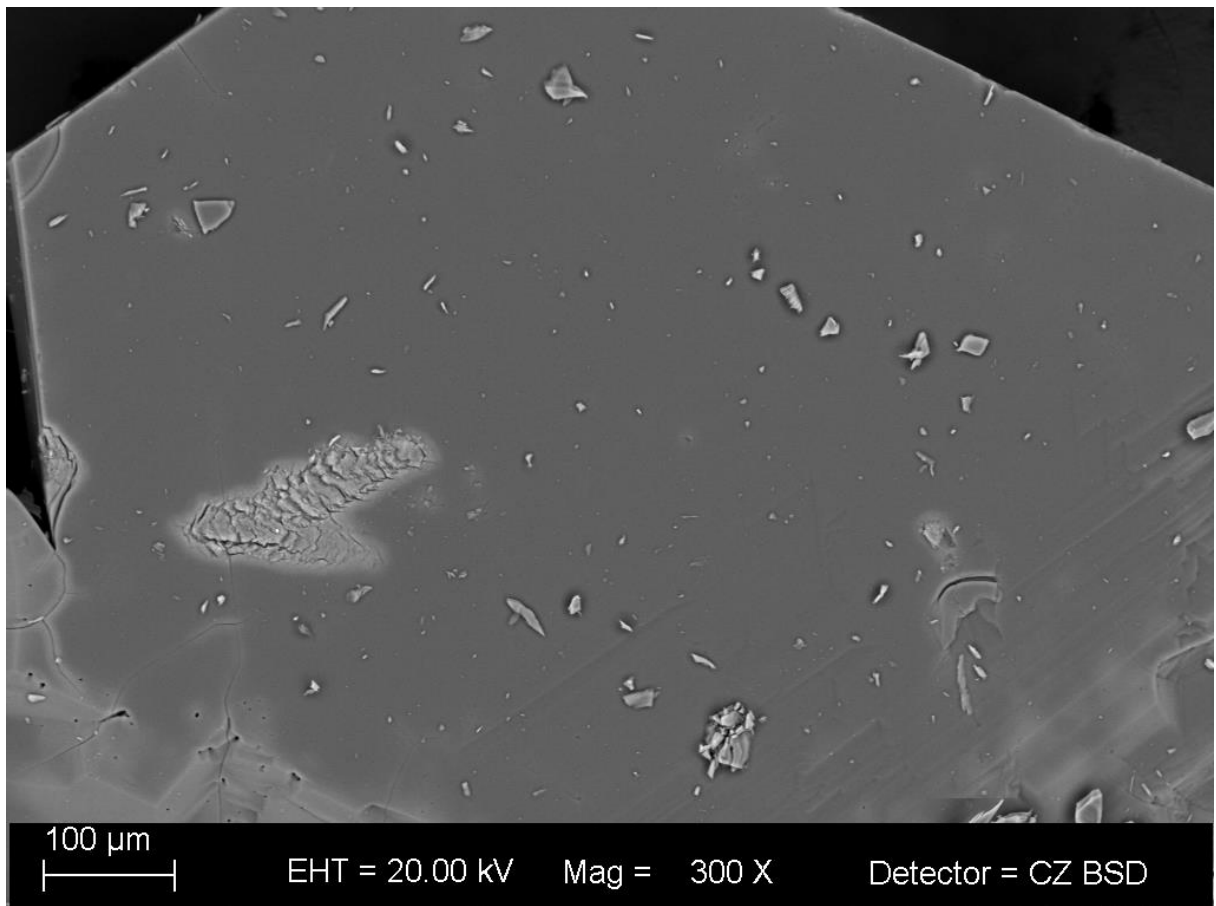


Figura 103. Imagem de MEV do composto NiTMA.

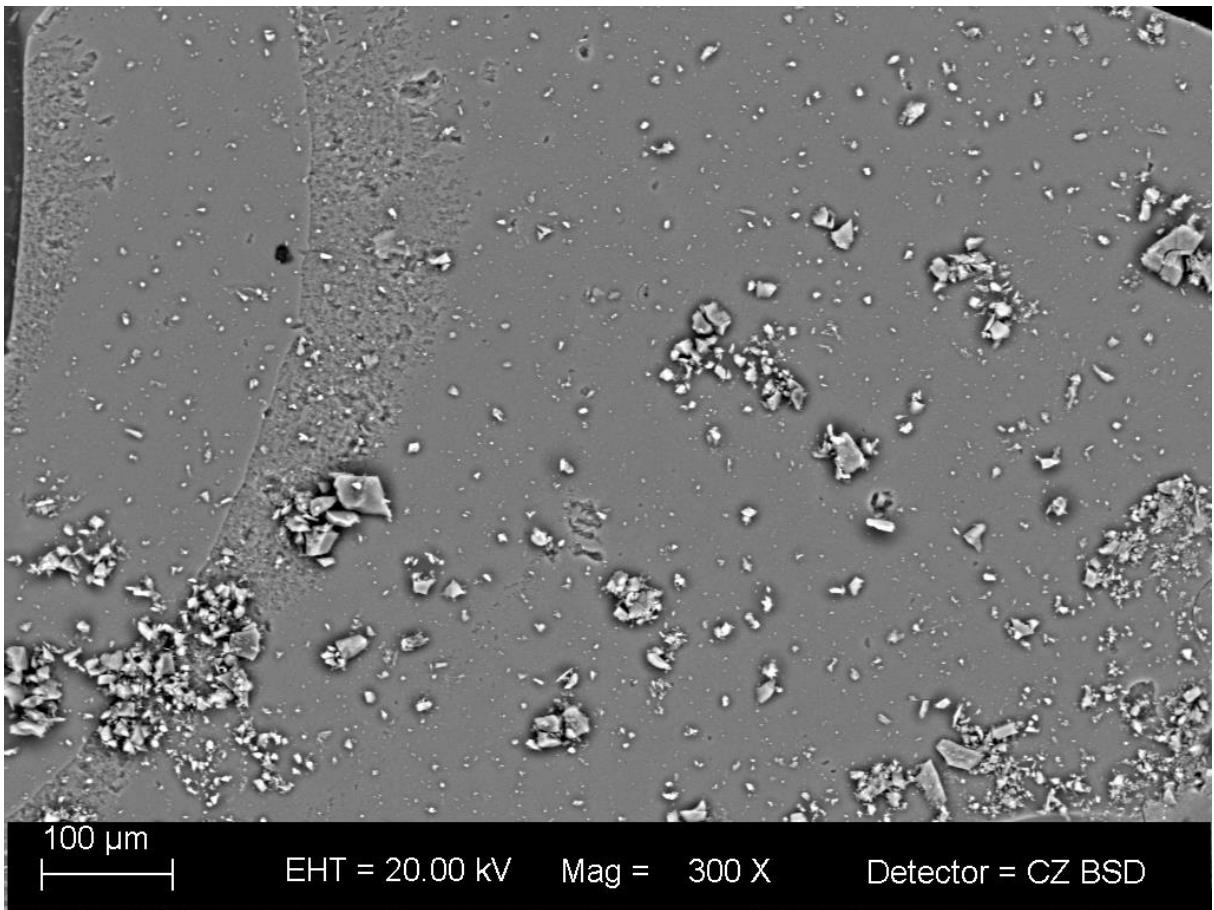


Figura 104. Imagem de MEV do composto CuTMA.

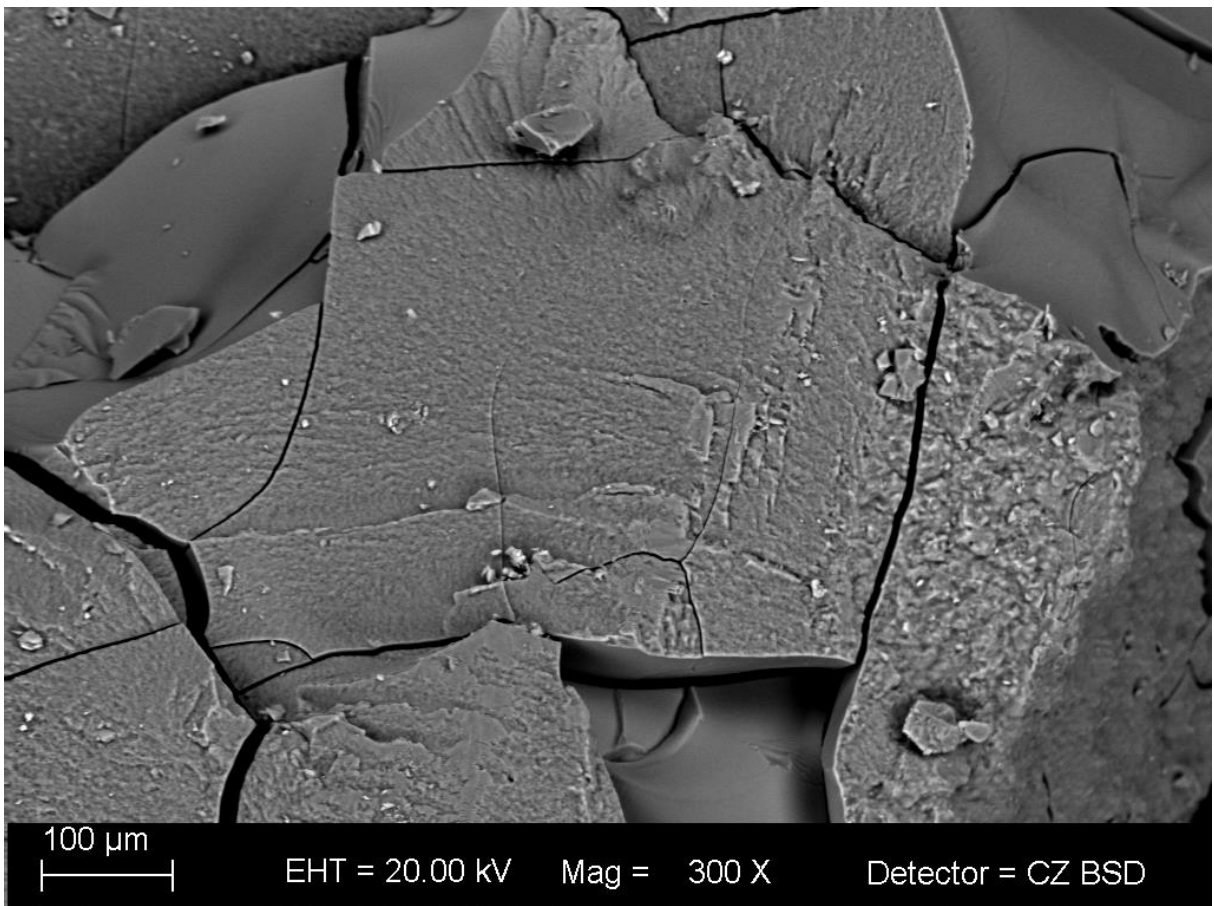


Figura 105. imagem de MEV do composto FeTMA.

3.2 MOFs Bimetálicos com Ácido Trimésico

Espectroscopia de Absorção na região do Visível

Os espectros de absorção na região do visível dos chamados MOFs bimetálicos, foram obtidos e no primeiro momento comparados como os MOFs monometálicos para sabermos se os produtos obtidos eram simplesmente misturas. Como podemos observar nos espectros, o perfil de cada MOF bimetálico se difere, não possuindo simplesmente bandas compostas da sobreposição dos MOFs monometálicos que poderiam ser formados no meio reacional. Exceto na síntese NiCu TMA, onde vemos claramente que o produto formado é apenas o NiTMA, temos um perfil espectral totalmente novo nos produtos obtidos nas sínteses de MOFs bimetálicos.

<i>Banda Espectral</i>	λ_{\max} (nm) FeCo TMA	<i>Intensidade Relativa</i>	λ_{\max} (nm) FeNi TMA	<i>Intensidade Relativa</i>	λ_{\max} (nm) FeCu TMA	<i>Intensidade Relativa</i>	λ_{\max} (nm) CoNi TMA	<i>Intensidade Relativa</i>	λ_{\max} (nm) CoCu TMA	<i>Intensidade Relativa</i>
1	421,5	1	390,3	1	384,1	1	447,7	0,389	402,6	1
2	459,5	0,082	457,1	0,847	422,1	0,062	486,1	0,090	475,6	0,469
3	500,8	0,734	555,3	0,615	467,3	0,439	545,9	0,233	510,2	0,290
4	566,3	0,951	608,8	0,111	524,2	0,390	599,4	0,589	536,9	0,725
5	653,8	0,527	673,5	0,190	620,6	0,422	680,9	0,509	628,9	0,628
6	829,1	0,333	761,1	0,332	691,9	0,612	794,7	1	664,7	0,137
7	-	-	-	-	760,6	0,195	-	-	697,5	0,813
8	-	-	-	-	851	0,900	-	-	789,6	0,637

Tabela 4. Bandas de absorção dos MOFs bimetálicos após desconvolução com suas intensidades relativas.

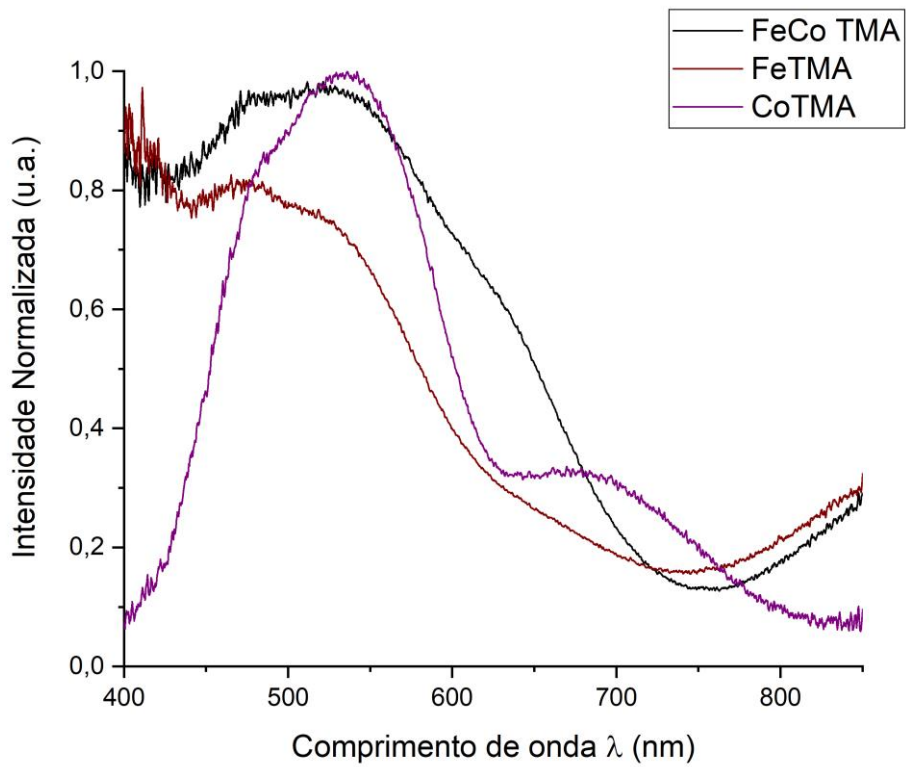


Figura 106. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs FeTMA, CoTMA e FeCoTMA.

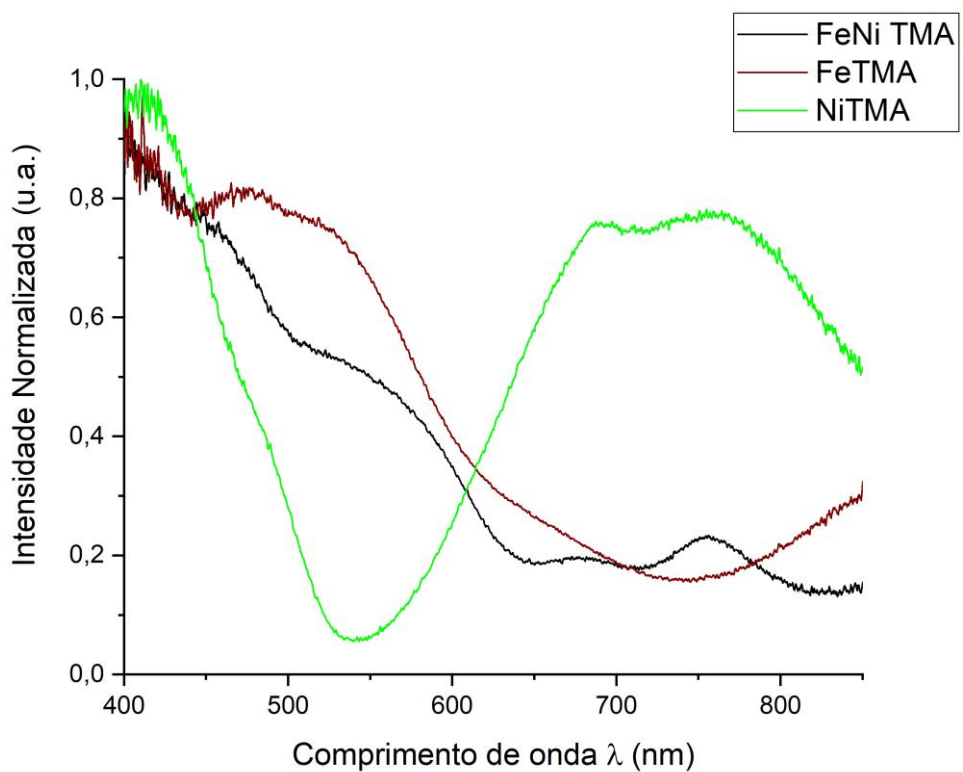


Figura 107.. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs FeTMA, NiTMA e FeNi TMA.

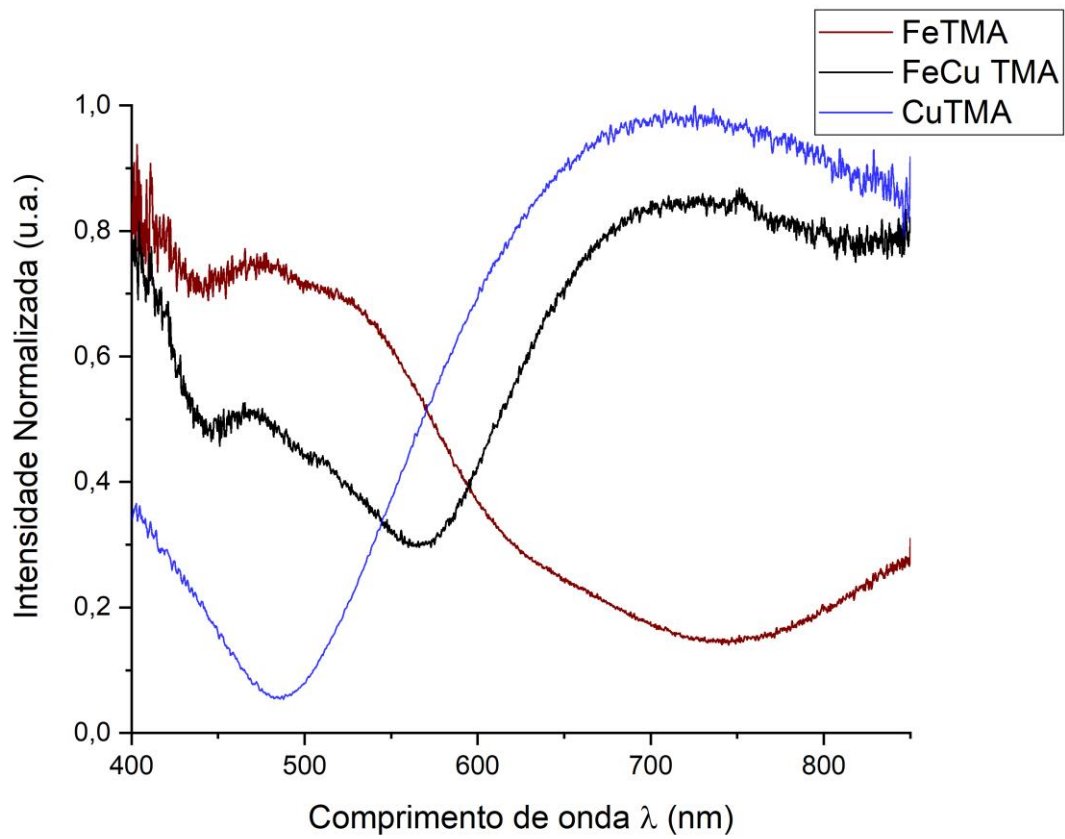


Figura 108. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs FeTMA, CuTMA e FeCu TMA.

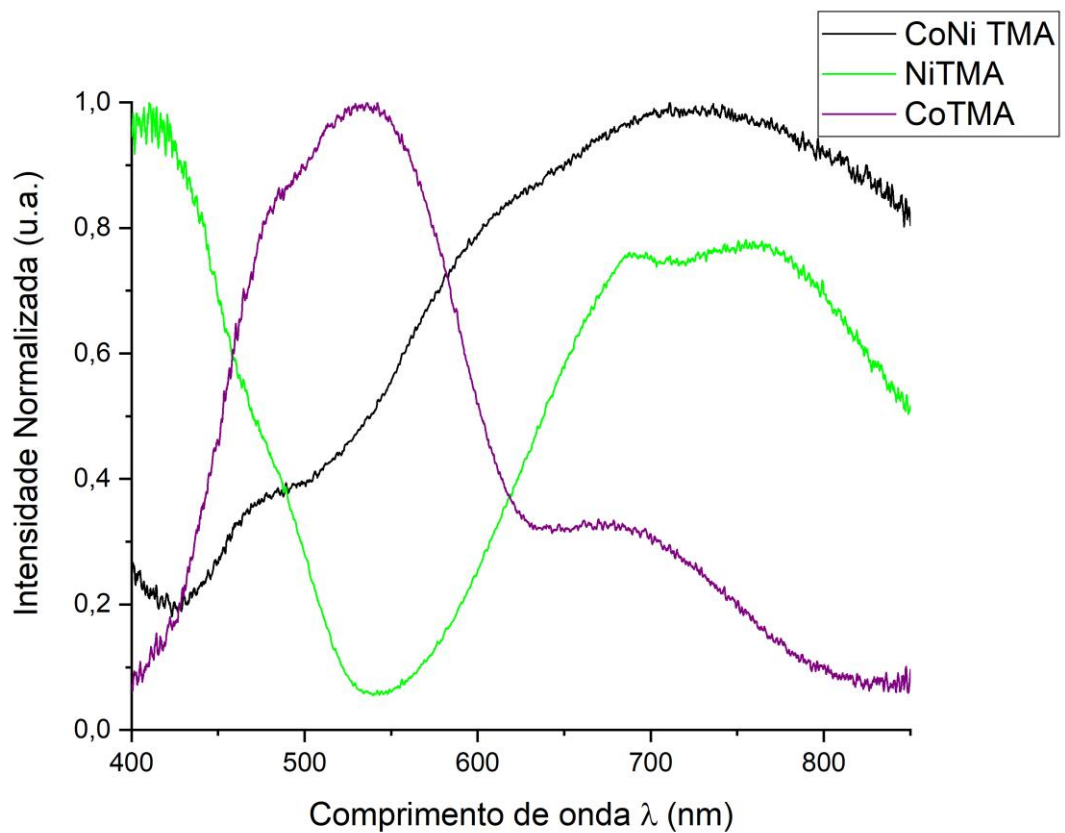


Figura 109. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs CoTMA, NiTMA e CoNi TMA.

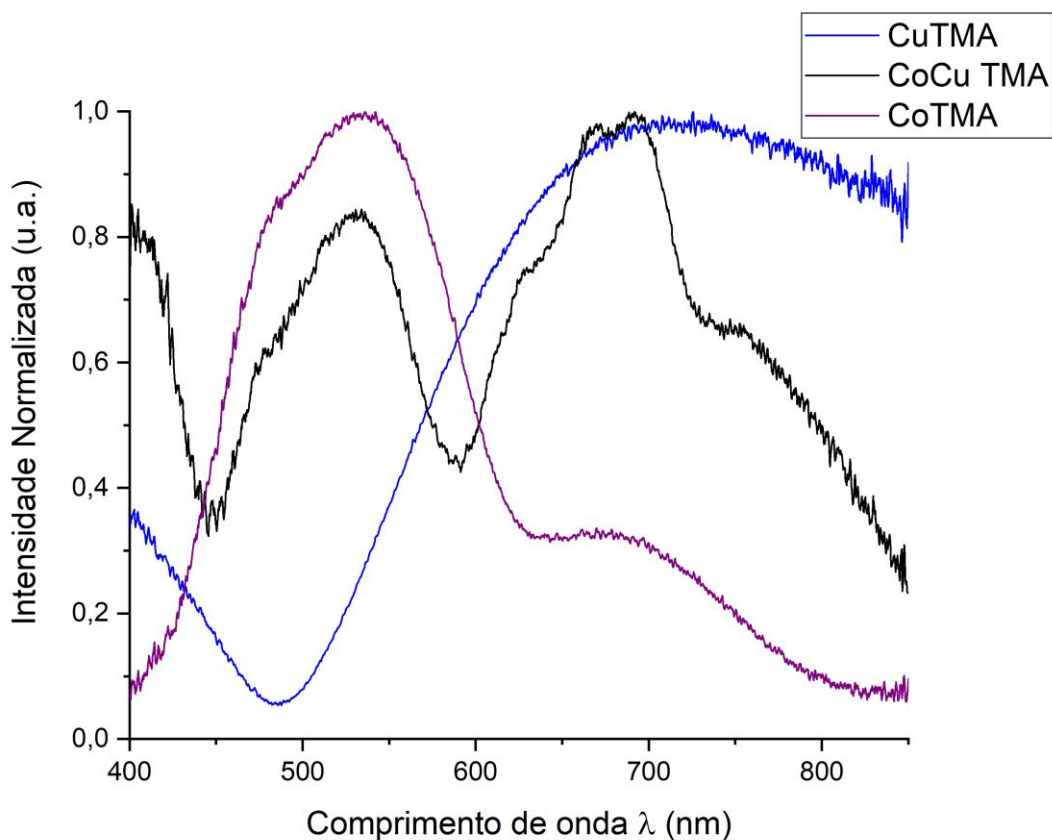


Figura 110. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs CoTMA, CuTMA e CoCu TMA.

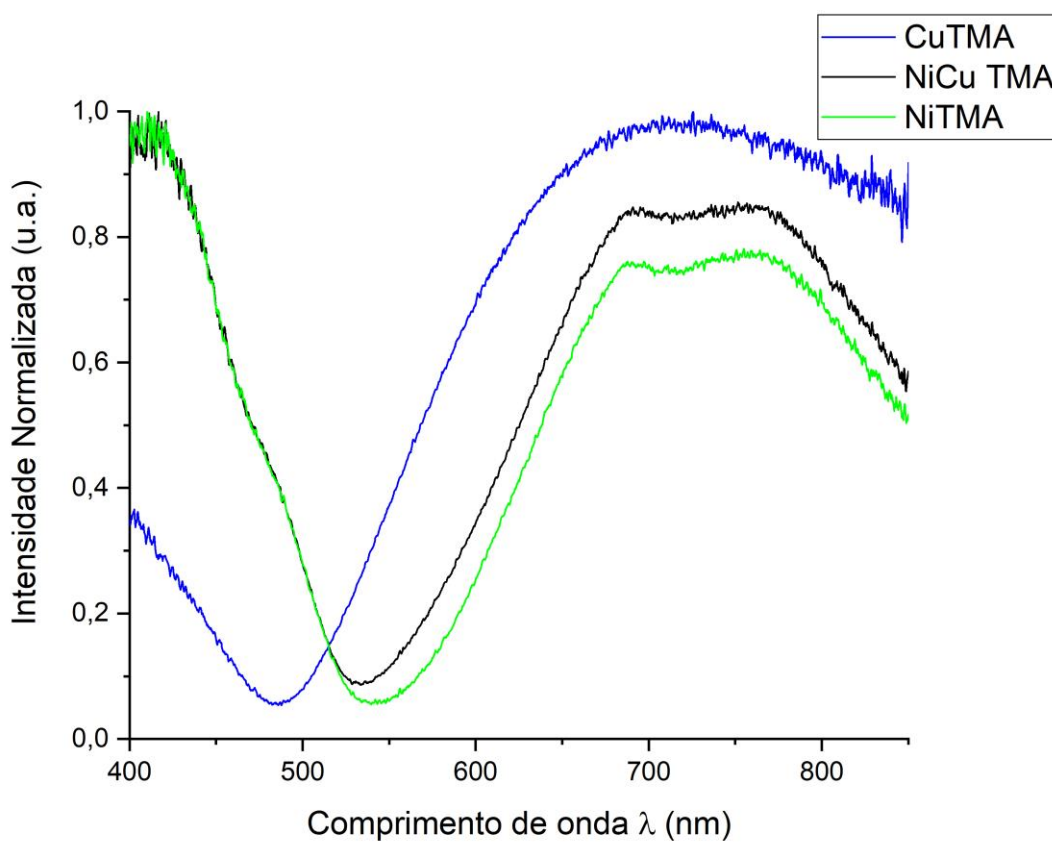


Figura 111. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs NiTMA, CuTMA e NiCuTMA.

Assim como para os MOFs monometálicos, fizemos uma desconvolução de bandas dos espectros de absorção dos MOFs bimetálicos, porém alguns ajustes não ficaram perfeitos e deixamos o melhor obtido para cada espectro. Primeiramente montamos uma tabela de intensidade relativa para cada banda obtida por meio de desconvolução e também tomando como referência a banda de maior intensidade. Após isso, montamos uma segunda tabela com atribuição tentativa para cada banda obtida, tentando relacionar a mesma com a natureza da transição eletrônica. Assim como no caso anterior, não temos o grau de simetria desses compostos, porém, observando-se os espectros nota-se bandas largas que são compostas de bandas menores, indicando um grau de simetria mais baixo nesses compostos em relação aos seus precursores.

<i>Banda Espectral</i>	λ_{max} (nm) FeCo TMA	<i>Tipo de Transição Eletrônica</i>	λ_{max} (nm) FeNi TMA	<i>Tipo de Transição Eletrônica</i>	λ_{max} (nm) FeCu TMA	<i>Tipo de Transição Eletrônica</i>	λ_{max} (nm) CoNi TMA	<i>Tipo de Transição Eletrônica</i>	λ_{max} (nm) CoCu TMA	<i>Tipo de Transição Eletrônica</i>
1	421,5	MLCT	390,3	MLCT	384,1	MLCT	447,7	d-d	402,6	MLCT
2	459,5	d-d	457,1	d-d ou MLCT	422,1	d-d	486,1	d-d	475,6	d-d
3	500,8	d-d	555,3	d-d	467,3	d-d	545,9	d-d	510,2	d-d
4	566,3	d-d ou lv	608,8	d-d	524,2	d-d	599,4	lv	536,9	d-d
5	653,8	lv	673,5	d-d	620,6	d-d	680,9	lv	628,9	lv
6	829,1	lv	761,1	d-d ou lv	691,9	lv	794,7	lv	664,7	d-d ou lv
7	-	-	-	-	760,6	d-d ou lv	-	-	697,5	lv
8	-	-	-	-	851	lv	-	-	789,6	lv

Tabela 5. Atribuição tentativa das bandas dos espectros de absorção dos MOFs bimetálicos.

Notamos que os três MOFs que têm Fe na composição, possuem as bandas atribuídas a transição do tipo MLCT com um λ_{max} próximo a 400 nm, assim com um perfil espectral mais próximo ao do FeTMA, indicando que possivelmente nessas estruturas o metal Fe se destaca em relação aos outros metais. Ligando essa análise às de EDX, vemos que em todos esses MOF bimetálicos contendo Fe, a porcentagem desse é ligeiramente maior, além disso as análises por FTIR mostram que as bandas atribuídas a estiramento Metal-O têm seu ν_{max} em valores mais próximos aos valores de estiramento Fe-O no FeTMA. Além do mais, isto está em concordância com os dados eletroquímicos que apresentaremos mais adiante. Por ser o único metal com estado de oxidação 3+ utilizado, acreditamos que esse tenha uma afinidade maior com o ligante ácido trimésico do que os outros centros metálicos, sobretudo por questões de carga do metal e afinidade por O. Também acreditamos que esse metal seja favorecido por efeitos cinéticos.

No CoNi TMA não atribuímos bandas de transição MLCT, porém acreditamos que essa não esteja na região do visível pois existe uma banda que começa por volta de 440 nm e vai até a região do UV, banda essa que não conseguimos ajustar e desconvoluir. No CoCu TMA a banda foi localizada em 402 nm, próximo aos valores encontrados nos MOFs contendo Fe.

O grande número de bandas d-d foi atribuído ao fato de termos diferentes centros metálicos envolvidos na mesma rede de coordenação, além de que nessas redes o mesmo centro metálico pode estar em diferentes ambientes químicos. Além disso várias bandas de transições intervalência foram atribuídas pois vemos um número grande de bandas com esse perfil caindo em regiões características. Podemos pensar em várias transições intervalência ocorrendo para os MOFs bimetálicos, desde transições ocorrendo entre o mesmo metal em estados de oxidação diferente até transições ocorrendo entre metais diferentes. Dentre as que ocorrem entre diferentes metais podemos destacar algumas: Para o FeCo TMA: $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; Para o FeNi TMA: $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; Para o FeCu TMA: $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ou $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ ou mesmo $\text{Cu}^{+}/\text{Fe}^{3+}$; Para o CoNi TMA: $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ou mesmo $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Por fim para o CoCu TMA: $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ ou $\text{Cu}^{+}/\text{Co}^{3+}$. Lembrando que acreditamos que as espécies Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{3+} e Cu^{+} podem ter sido formadas no meio reacional, assim como no caso dos MOFs monometálicos, dessa forma também participando da composição do espectro de absorção. O ligante ácido trimésico poderia funcionar como pontes entre os centros metálicos, apesar de que esses têm tamanho extenso em comparação a ligantes menores como CN^- , o que poderia dificultar o trânsito eletrônico. Ainda assim acreditamos que algumas dessas transições são possíveis, algumas mais do que outras, mas até o momento levamos em conta todas essas possibilidades.

De acordo com os dados de absorção no visível concluímos que os MOFs bimetálicos foram formados em todos os casos, com exceção de uma, o NiCu TMA. |Fica claro com os dados de absorção no visível, por EDX e DRX no pó que a fase NiTMA prevalece sobre qualquer fase mista.

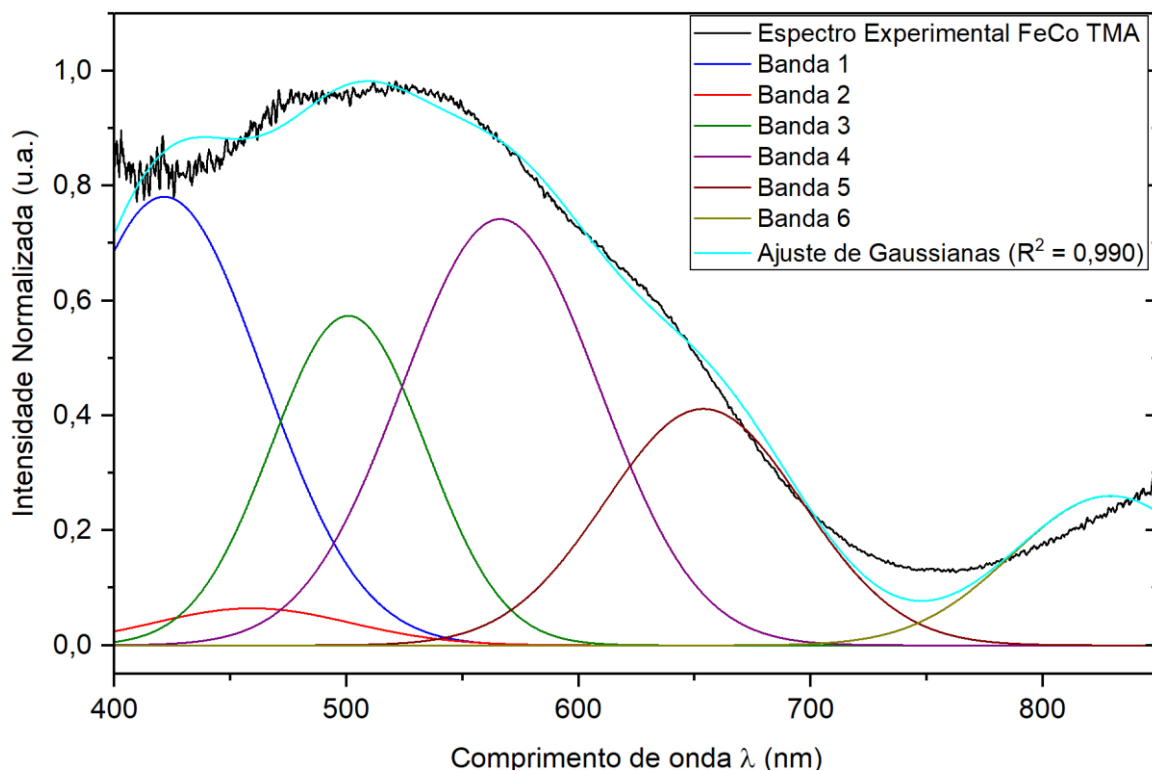


Figura 112. Espectro de absorção na região do Vis do MOF FeCo TMA após desconvolução.

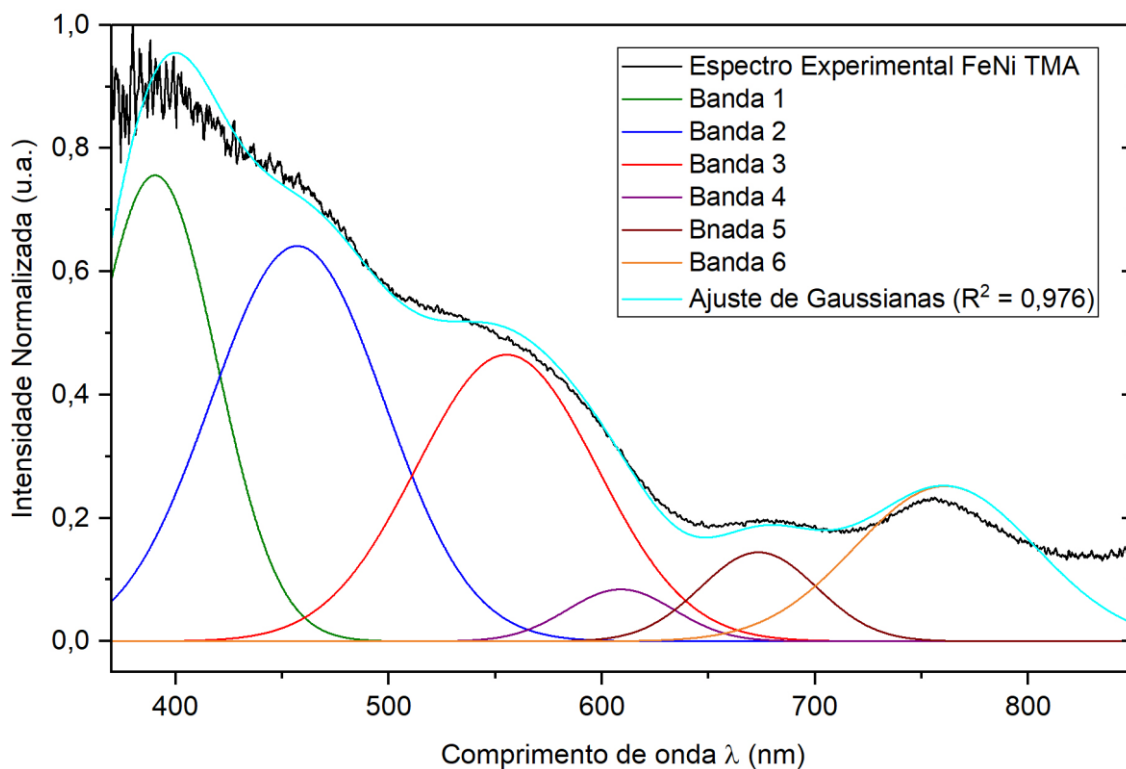


Figura 113. Espectro de absorção na região do Vis do MOF FeNi TMA após desconvolução.

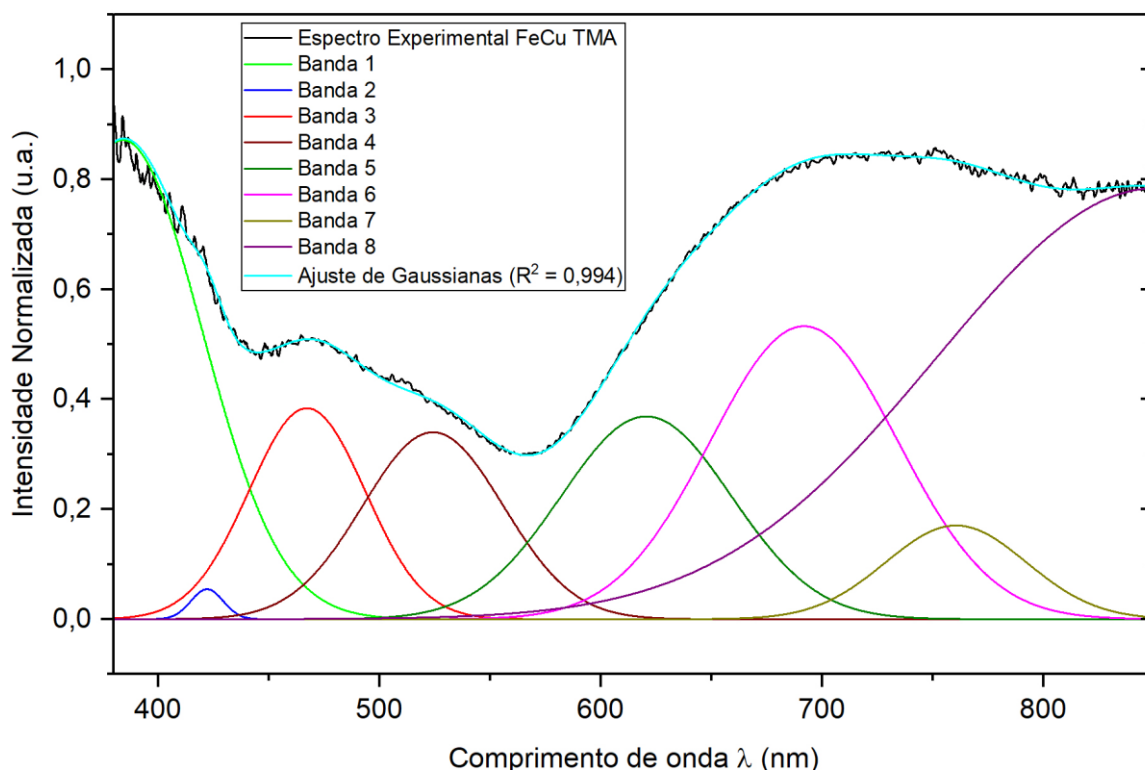


Figura 114. Espectro de absorção na região do Vis do MOF FeCu TMA após desconvolução.

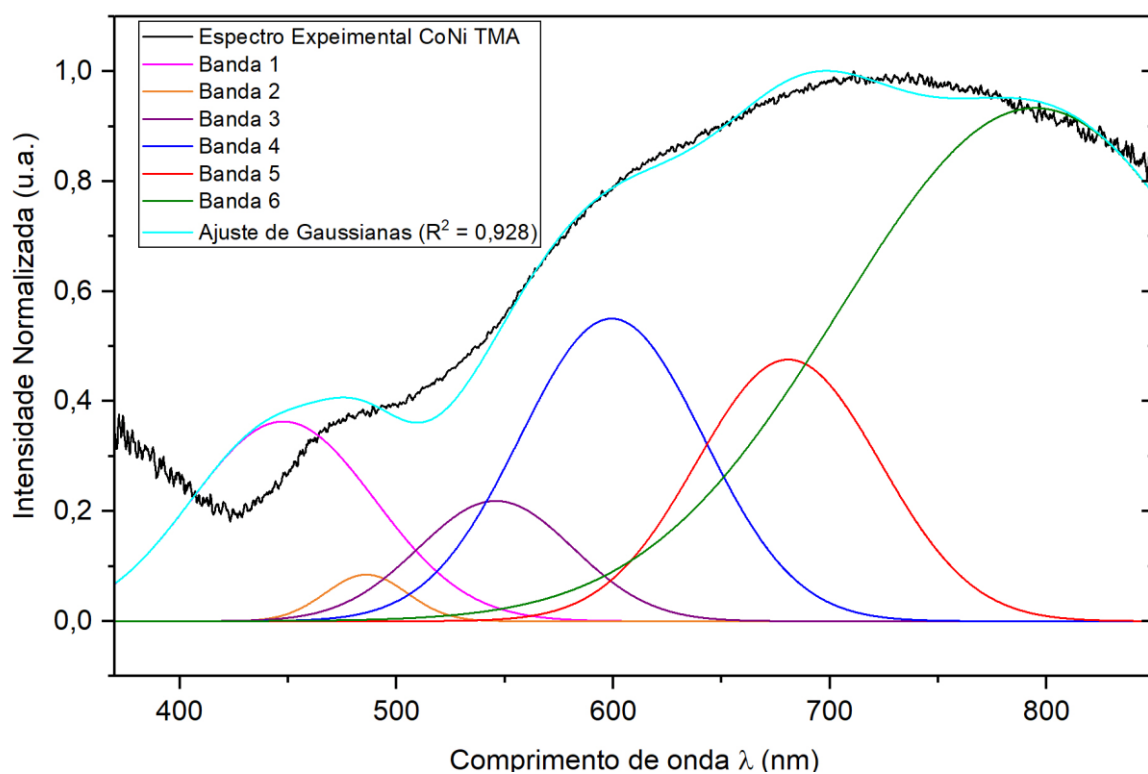


Figura 115. Espectro de absorção na região do Vis do MOF CoNi TMA após desconvolução.

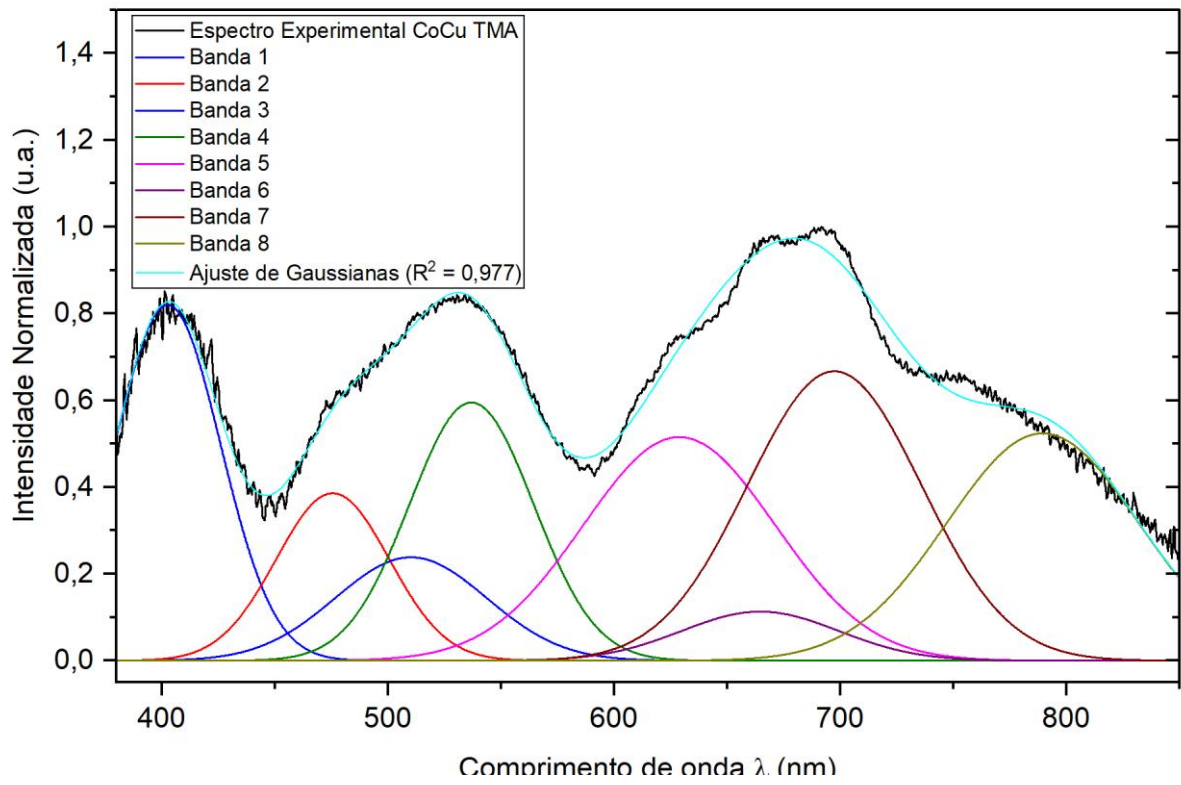


Figura 116. Espectro de absorção na região do Vis do MOF CoCu TMA após desconvolução.

Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

Como podemos observar nos espectros de absorção na região do IV dos MOFs bimetálicos, esse têm bandas de absorção na região entre 1500 cm^{-1} a aproximadamente 1730 cm^{-1} que se diferem do precursor ácido trimésico e se parecem com os MOFs monometálicos, onde essas bandas são atribuídas principalmente a estiramentos de grupos carboxilatos, sendo que esses estiramentos obviamente não aparecem no ligante livre e são esperados nos MOFs.

Os três MOFs contendo Fe têm bandas em cerca de 1716 cm^{-1} indicando que possivelmente tem algum grupo ácido carboxílico que não desprotonou, visto que uma banda semelhante é vista em 1721 cm^{-1} no ácido trimésico livre e é atribuída a esse grupo. Outra região observada nesses espectros foi a de 720 cm^{-1} , onde para os MOFs monometálicos observamos bandas aparecendo nessa região, e como já mencionado na literatura são atribuídas a estiramentos Metal-O. Essas bandas são observadas nos espectros dos MOFs bimetálicos. Apenas no MOF FeCu TMA temos uma banda dupla, com números de onda de 711 cm^{-1} e 728 cm^{-1} , bem próximo dos valores observados para os estiramentos Metal-O nos MOFs FeTMA e CuTMA, em 712 cm^{-1} e 729 cm^{-1} respectivamente. No CoNi TMA essa banda aparece em 721 cm^{-1} , porém um valor bem próximo dos valores dos MOFs monometálicos CoTMA e NiTMA, de 717 cm^{-1} e 719 cm^{-1} respectivamente. Já os MOFs FeCo TMA e FeNi TMA têm bandas em 713 cm^{-1} e 715 cm^{-1} , perfil que se aproxima mais do centro Fe; enquanto que no CoCu TMA essa banda aparece em 730 cm^{-1} , algo mais próximo do Cu; entretanto, essas três bandas são mais largas que as bandas dos MOFs monometálicos, e após ampliação podemos ver que elas englobam números de onda vizinhos, indicando que provavelmente tem sobreposição de mais de um tipo de vibração.

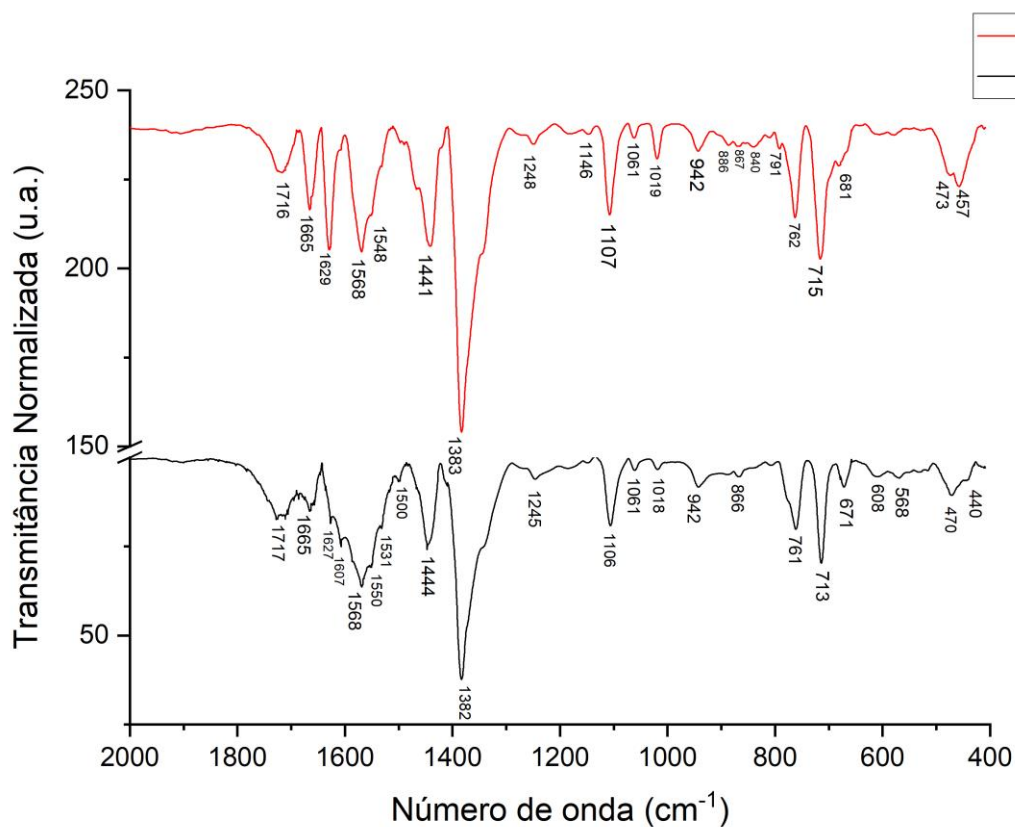


Figura 117. Espectros de absorção na região do IV dos MOFs FeNi TMA e FeCo TMA.

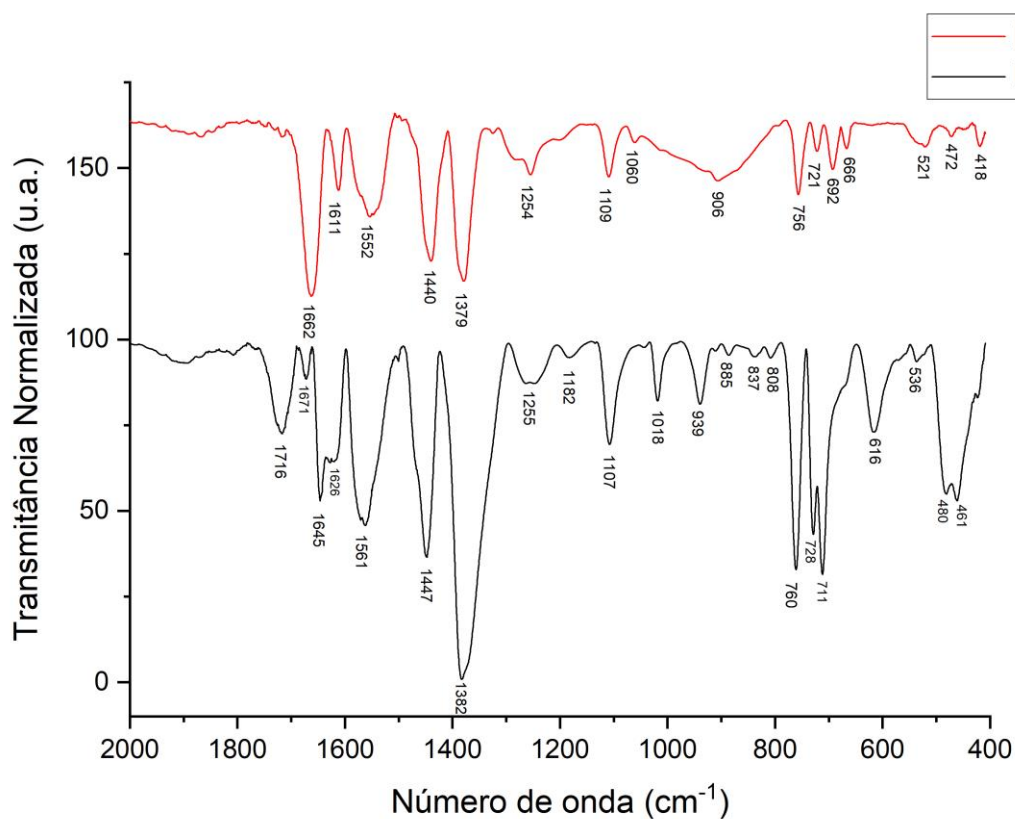


Figura 118. Espectros de absorção na região do IV dos MOFs NiCu TMA e FeCu TMA.

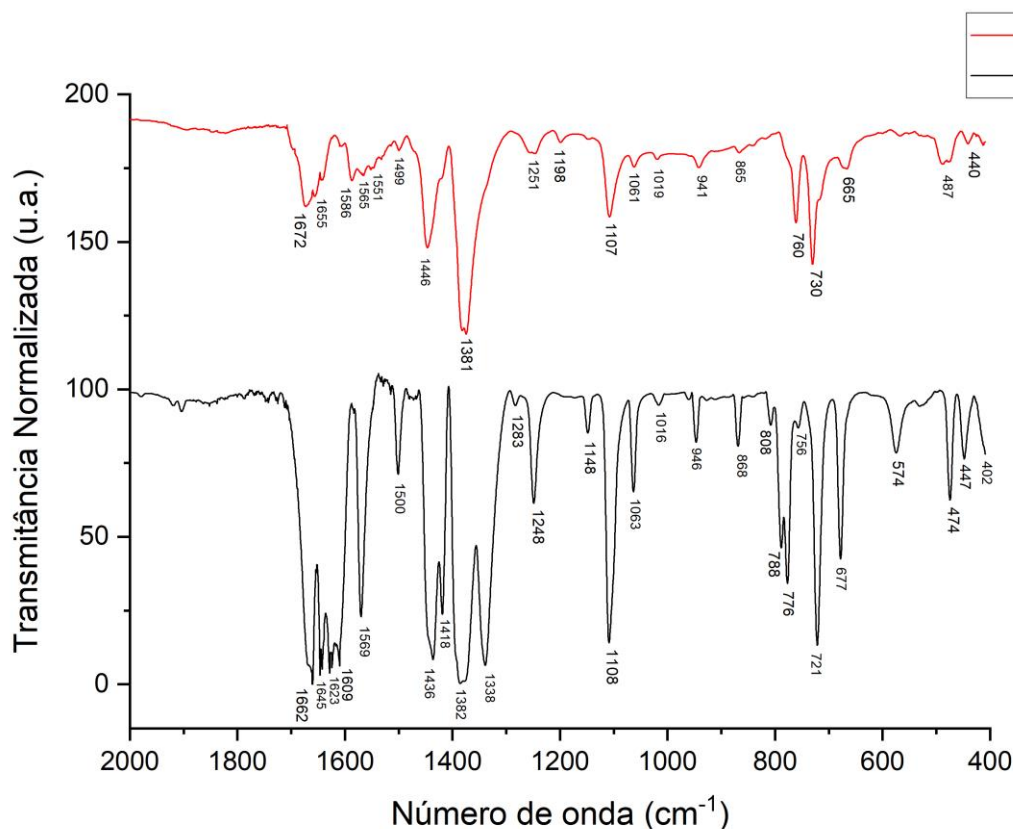


Figura 119. Espectros de absorção na região do IV dos MOFs CoCu TMA e CoNi TMA.

A tabela abaixo foi montada para resumir algumas atribuições feitas, com base na literatura e em comparação com o ligante livre ácido trimésico (TMA) e com os MOFs monometálicos.

Vibração/ N° de onda (cm ⁻¹)	TMA	FeCo TMA	FeNi TMA	FeCu TMA	CoNi TMA	CoCu TMA
$\nu\text{C=O}$; δOH (no TMA); $\delta\text{C=C}$	1721, 1695	1717, 1665	1716, 1665	1716, 1671	1662	1672, 1655
νCOO^-	-	1627, 1558	1629, 1568	1645, 1626	1645, 1623, 1609	1586
δOH (no TMA); $\nu\text{C=C}$	1603	1550, 1531	1548	1561	1569	1565, 1551
$\nu\text{C=C}$; δCH , $\nu\text{C-O}$	1455	1444	1441	1447	1436	1446
$\nu\text{C-O}$, $\nu\text{C=C}$;	1327	1382	1383	1382	1382	1381
δCH , νCC , δOH	1275	1245	1248	1255	1248	1251
δCH , νCC , δOH	1107	1106	1107	1107	1108	1107
δCO , δCC	688	671	681	667*	*677	665*
δ_{anel} ; δOH	611	608	606*	-	-	-
δ_{anel}	538	530*	529*	536	529*	529* ³
$\nu\text{M-O}$ (de COO^-)	-	713	715	728, 711	721	730

Tabela 6. Atribuição das principais bandas de absorção na região do IV dos MOFs bimetálicos e do ligante TMA

³ * Bandas vistas somente após grande ampliação.

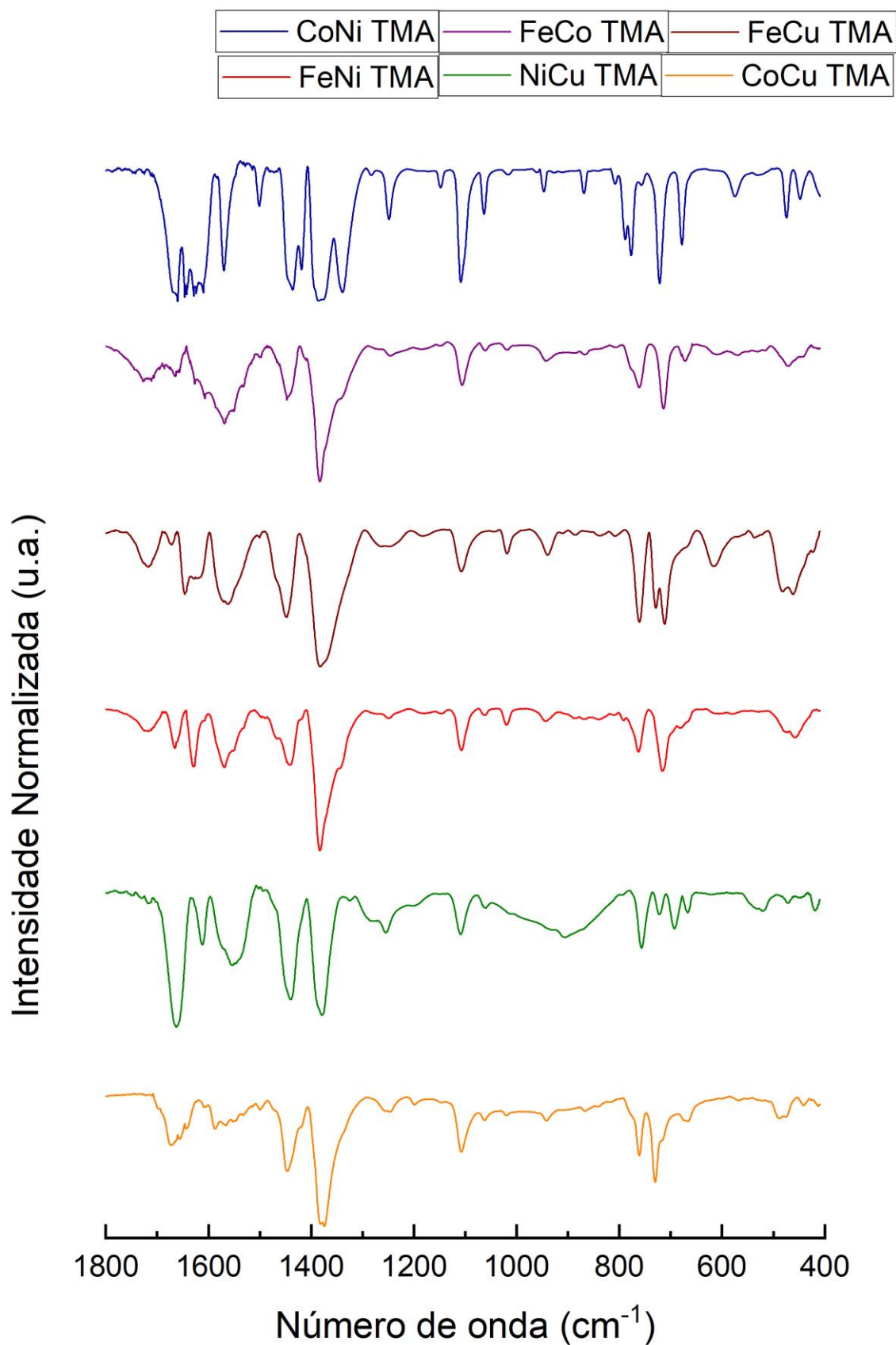


Figura 120. Espectros de absorção na região do IV dos MOFs bimetálicos empilhados.

Difração de Raios-X no Pó (PDRX)

Os difratogramas de raios-X no pó dos MOFs bimetálicos foram primeiramente sobrepostos com os difratogramas dos MOFs monometálicos para fins de comparação, o que nos mostrou em praticamente todos os casos a formação de novas fases, vistas por conta de aparecimento de picos novos em relação aos difratogramas dos MOFs monometálicos, desaparecimento e deslocamento de outros picos, indicando assim o aspecto de um produto novo. Também observamos que nos MOFs bimetálicos não temos simplesmente uma mistura de MOFs que poderiam ser formadas no meio reacional, algo que poderia ser visto como uma sobreposição de picos característicos dos MOFs monometálicos. Com exceção do NiCu TMA, que possui apenas NiTMA na sua estrutura, aparentemente obtivemos 5 produtos diferentes nessas sínteses.

Podemos notar que os MOFs FeCo TMA e FeNi TMA possuem uma característica mais próxima do FeTMA, visto que o pico característico desse que aparece em $2\theta = 10,83^\circ$ aparece nos dois MOFs bimetálicos em valores muito próximos, porém sendo bem mais fino indicando um maior grau de cristalinidade. O FeCu TMA tem os três primeiros picos que são característicos do CuTMA, porém esse tem picos que tem características mais próximas ao do FeTMA, além de dois picos novos em $2\theta = 43,22^\circ$ e $50,33^\circ$ que não são característicos de nenhum desses MOFs monometálicos. O CoNi TMA tem picos totalmente diferentes dos MOFs monometálicos CoTMA e NiTMA, onde ambos possuem um padrão de difração muito parecido, indicando que nesse caso também tem a formação de uma nova fase. No CoCu TMA também vemos a formação de uma nova fase por conta do aparecimento de vários picos que não são característicos de nenhum dos MOFs monometálicos CoTMA ou CuTMA. Por fim vemos que o NiCu TMA possui o mesmo padrão do NiTMA, mostrando que nessa síntese esse foi o produto formado, entretanto, vemos os picos desse produto levemente deslocados, além desses estarem mais bem definidos, indicando que esse tem um grau maior de cristalinidade.

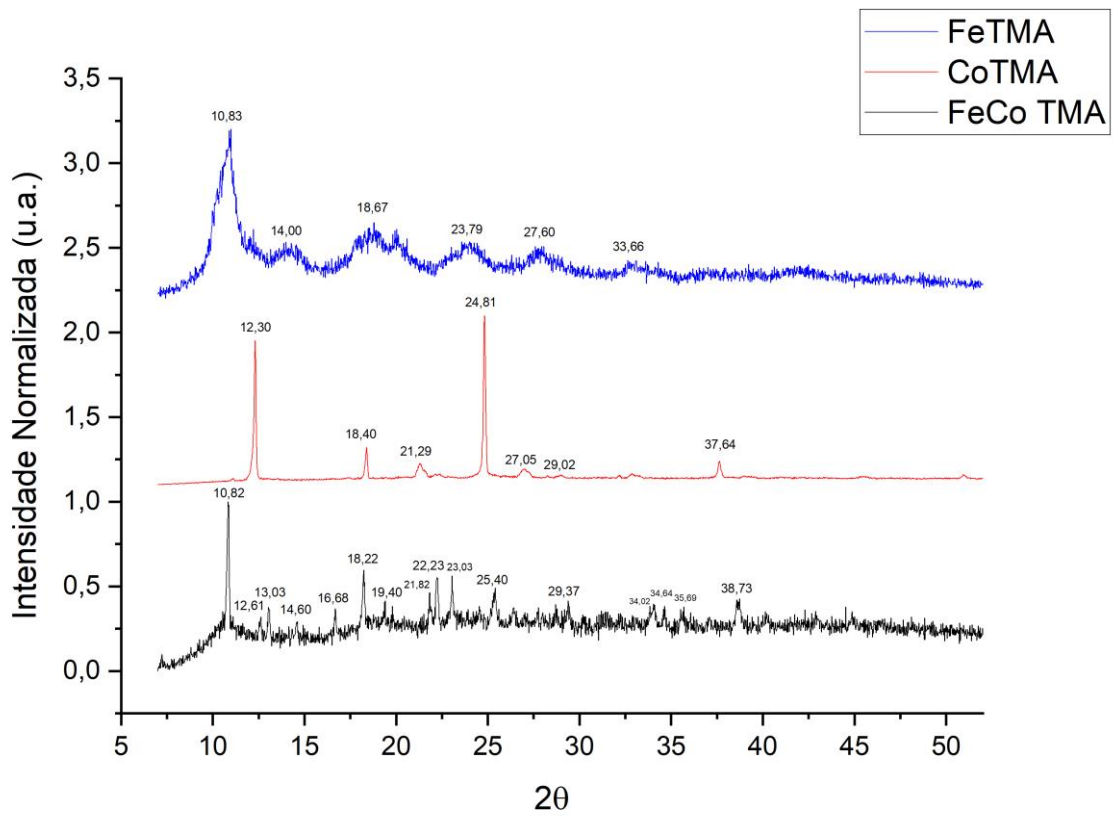


Figura 121. Difratomogramas comparados dos MOFs FeTMA, CoTMA e FeCo TMA.

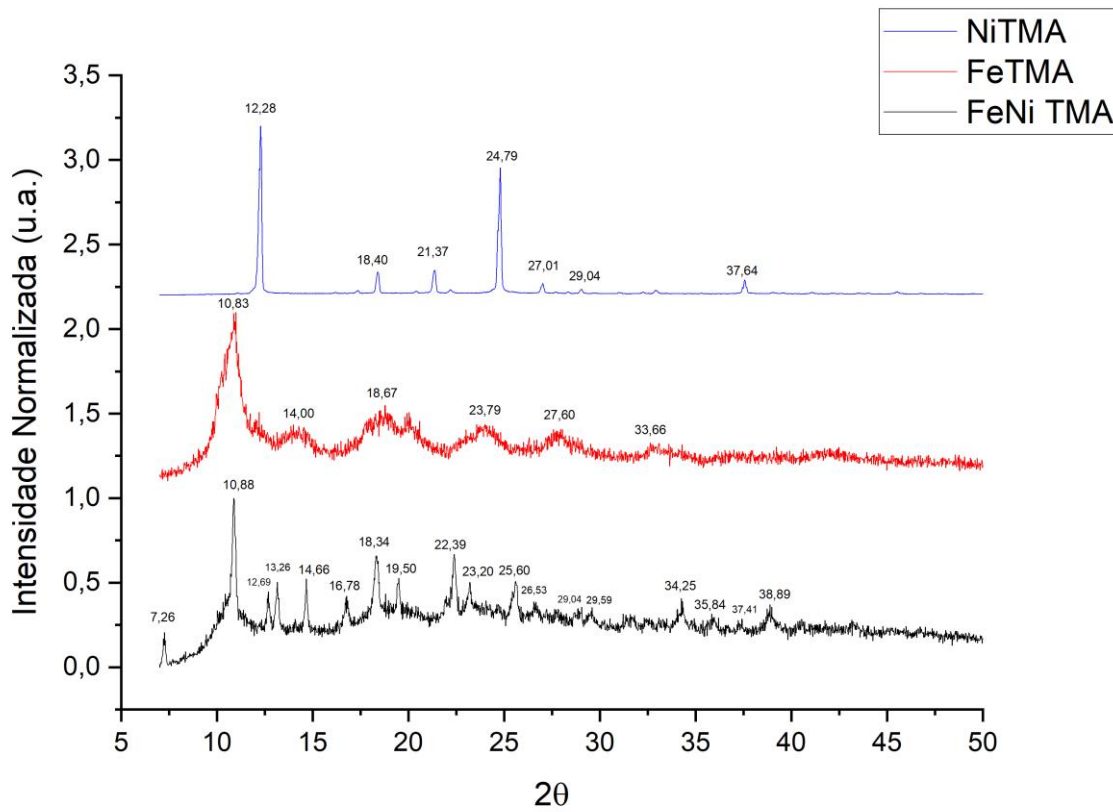


Figura 122. Difratomogramas comparados dos MOFs FeTMA, NiTMA e FeNi TMA.

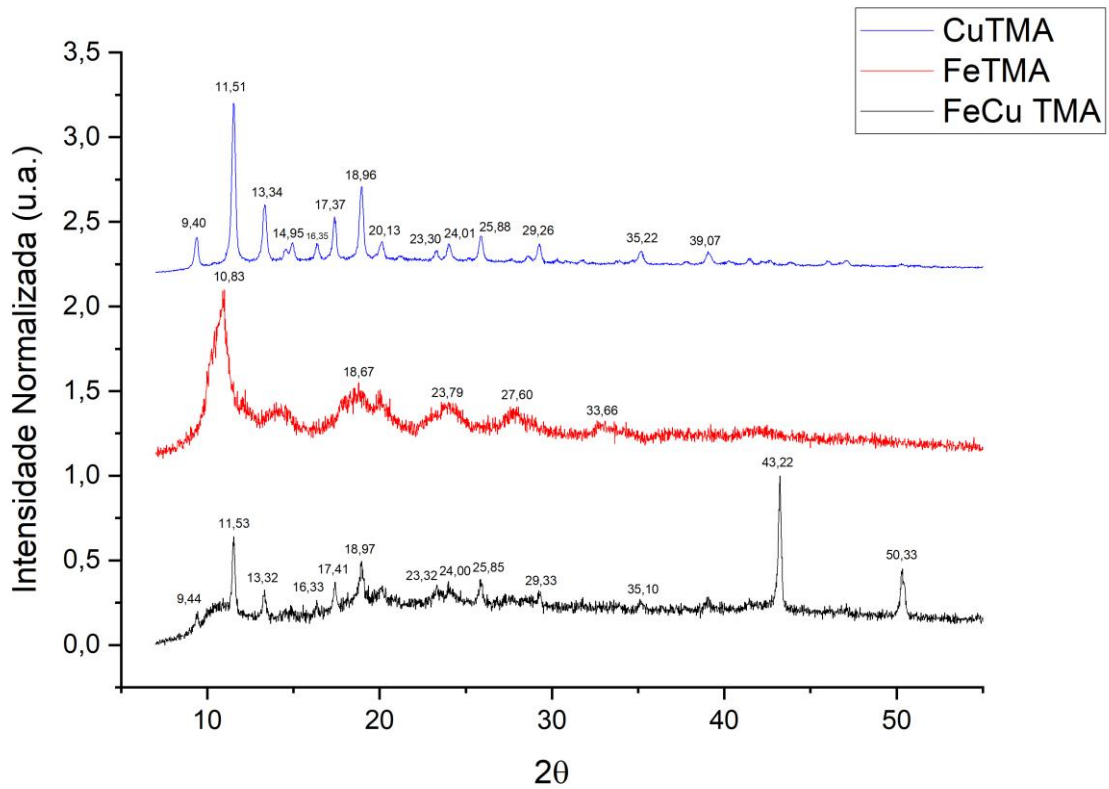


Figura 123. Difratomogramas comparados dos MOFs FeTMA, CuTMA e FeCu TMA.

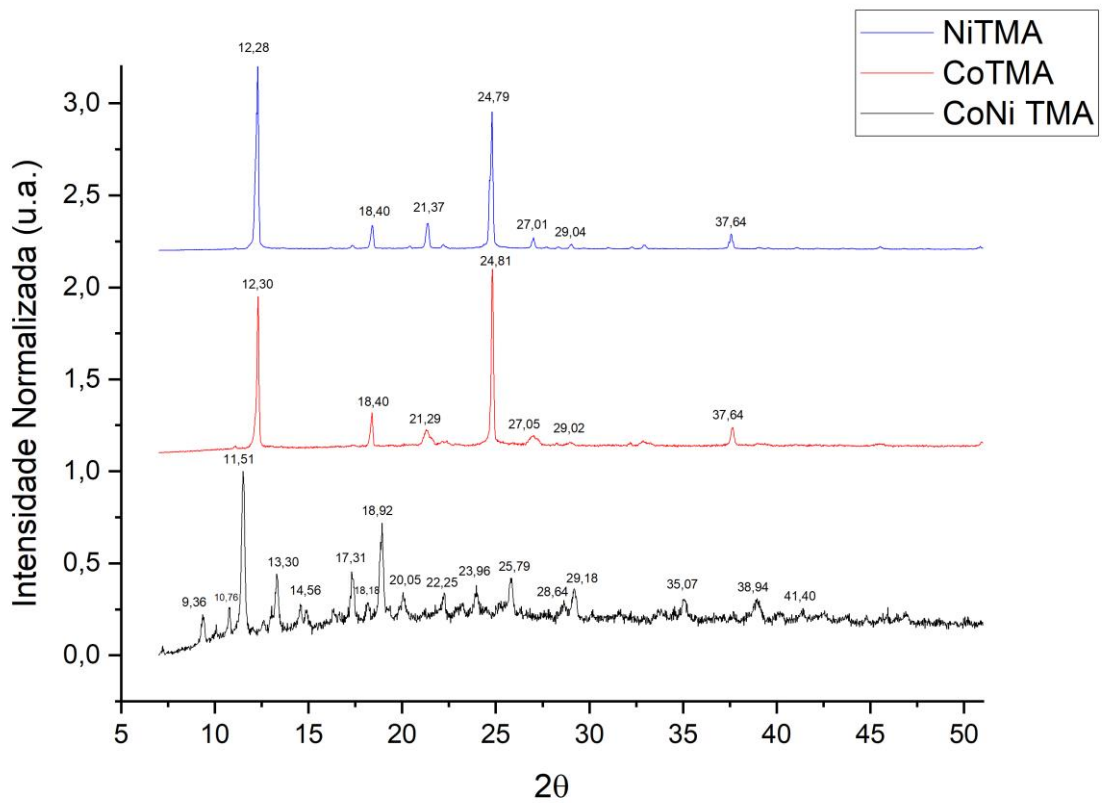


Figura 124. Difratomogramas comparados dos MOFs NiTMA, CoTMA e NiCo TMA.

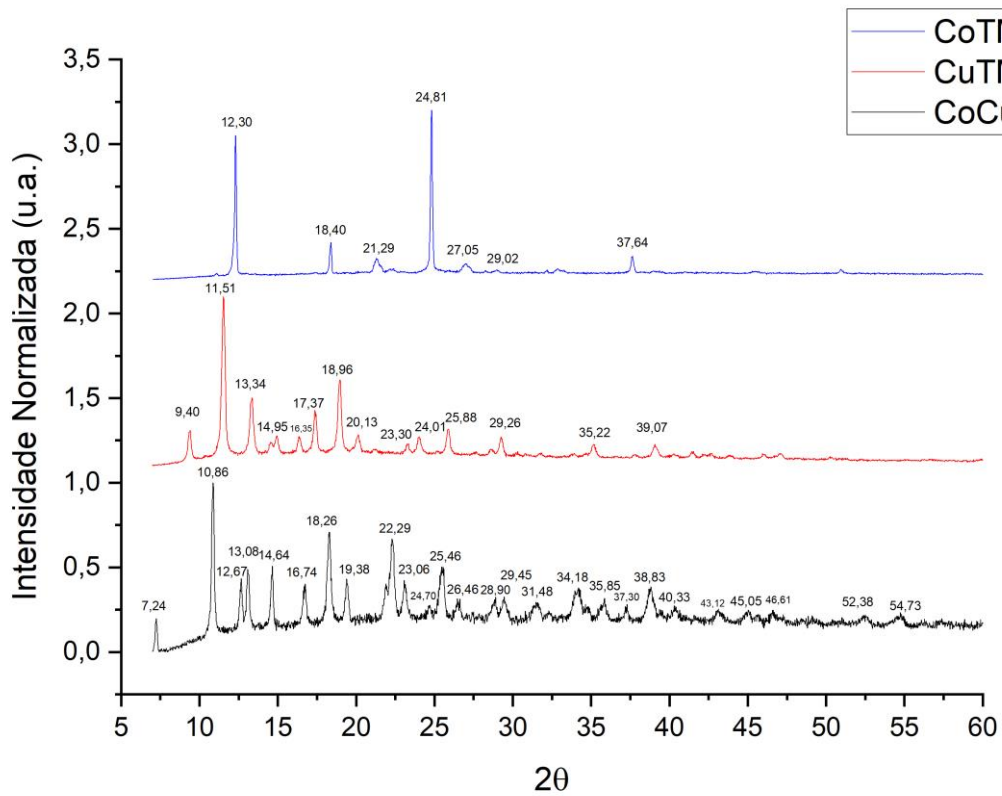


Figura 125. Difrátogramas comparados dos MOFs CoTMA, CuTMA e CoCu TMA.

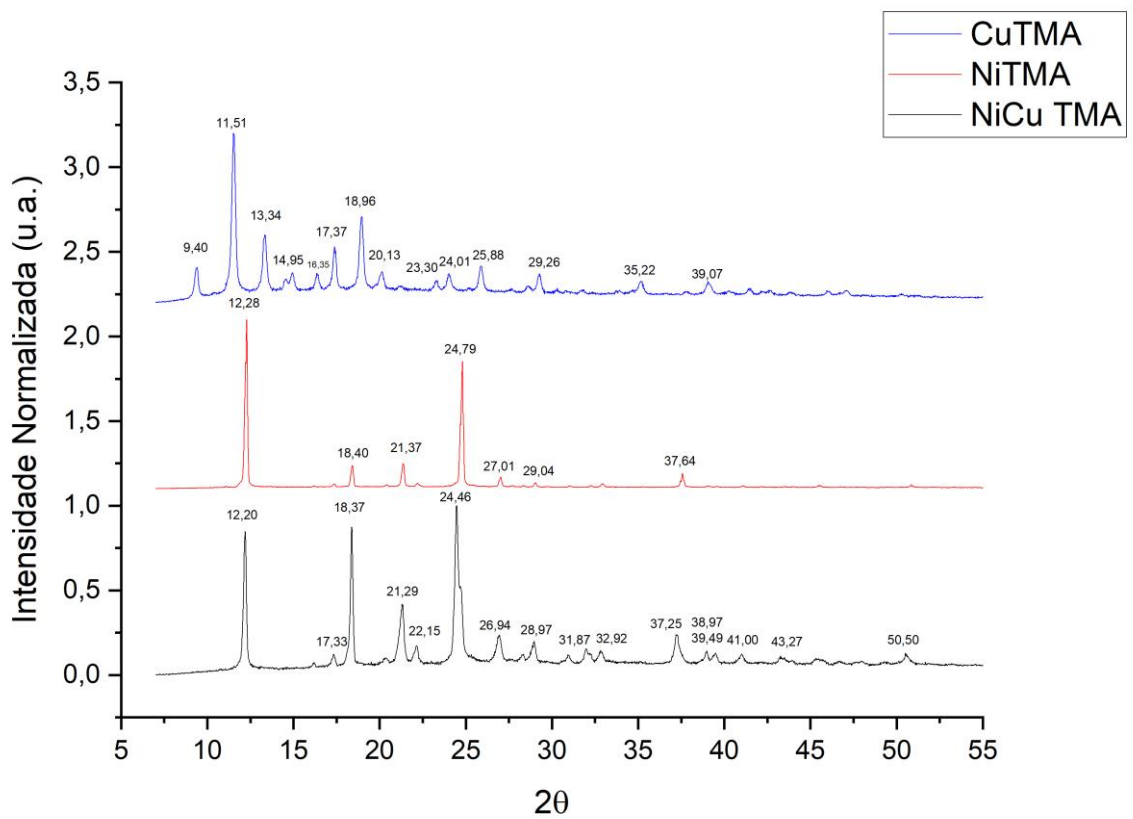


Figura 126. Difrátogramas comparados dos MOFs CuTMA, NiTMA e NiCu TMA.

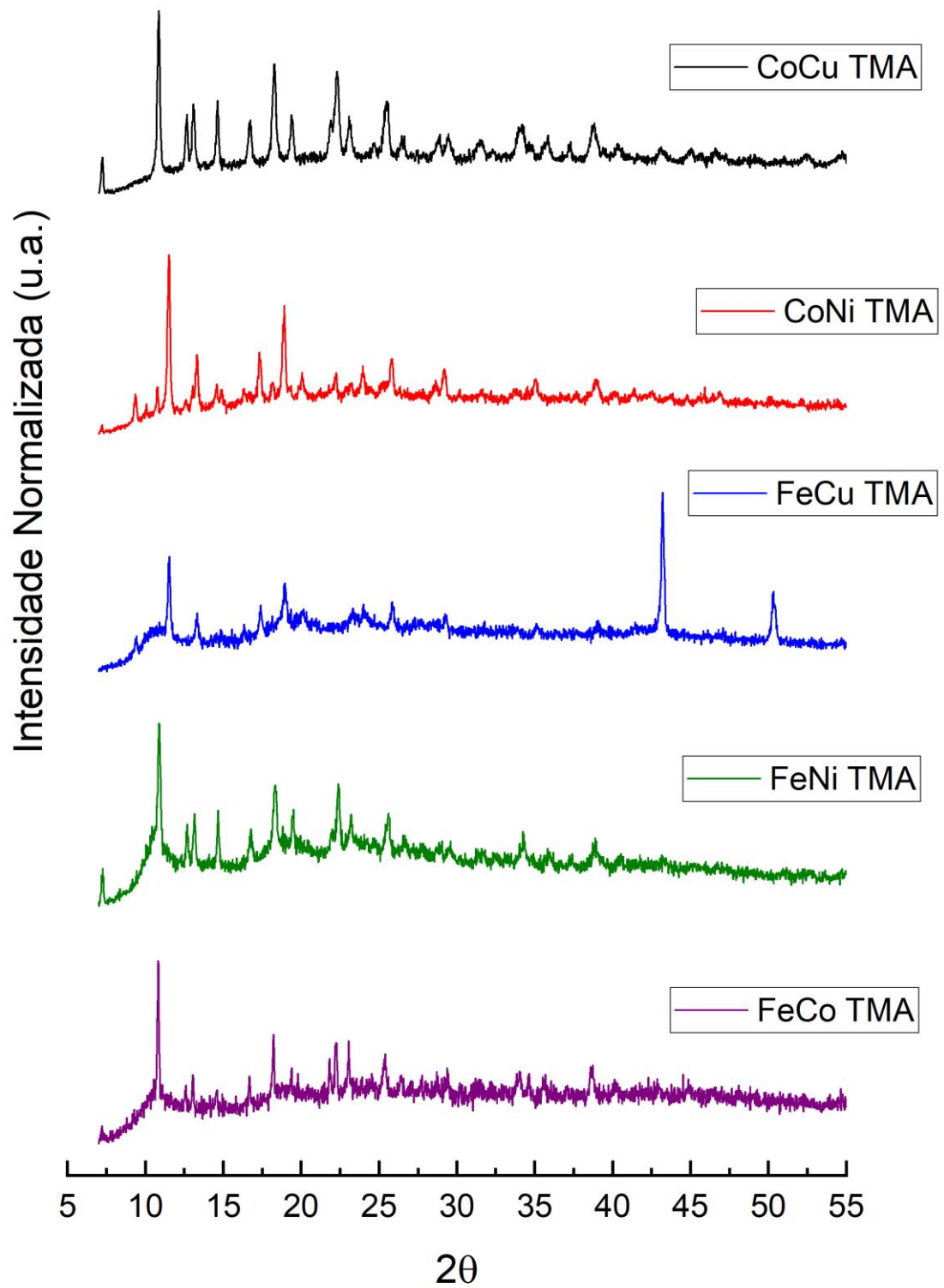


Figura 127. Difractogramas dos MOFs bimetálicos empilhados.

Espectroscopia de raios-X por dispersão em Energia (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizamos essa técnica para analisar os MOFs bimetálicos sintetizados na proporção 1:1:1 (metal: metal: ácido trimésico) e observar a presença desses nos produtos obtidos e também informações sobre morfologia.

As análises por EDX mostraram a presença dos centros metálicos utilizados em praticamente todos os produtos, com exceção do NiCu TMA. Para os outros MOFs vimos os dois centros metálicos utilizados em cada síntese, porém, em alguns casos na proporção diferente de 50%:50% entre ambos metais.

Começando pelo FeCo TMA, analisamos esse composto em duas regiões diferentes, onde na região 1 a proporção de Fe:Co era de 4,97%:95,03%, algo totalmente fora do esperado, e com isso analisamos a chamada região 2 que mostrou uma proporção de 72,39%:27,60%, bem diferente da região 1, o que nos fez pensar que pode existir mistura de materiais na amostra. Para o FeNi TMA a proporção de Fe:Ni é de 58,48%:41,51%, e para o FeCu TMA a proporção de Fe:Cu é de 53,01%:46,98%, algo bem próximo do esperado para os dois compostos. Para o CoNi TMA a proporção de Co:Ni é de 33,64%:66,26%, uma quantidade diferente do esperado mas ainda assim uma proporção interessante; e para o CoCu TMA a proporção de Co:Cu é de 50,76%:49,20%, sendo essa realmente esperada.

Por fim o NiCu TMA, que foi analisado em duas regiões diferente mostrou em ambas apenas a presença de Ni e nada de Cu, indicando assim que o metal Cu não se ligou na estrutura formada, algo que já desconfiávamos pois as análises de absorção no Vis e DRX no pó mostraram a mesma identidade do composto NiTMA.

Os elementos C e O também apareceram em todas as amostras, corroborando para a presença do ácido trimésico na estrutura; entretanto como já dito anteriormente não consideramos as porcentagens desses elementos, pois como no caso dos MOFs monometálicos essas podem se referir não somente ao ligante ácido trimésico, mas também à presença de outras moléculas e espécies orgânicas. Além disso observamos nas amostras a presença de elementos como Cl nos produtos contendo Ni devido ao seu sal precursor, Si e principalmente Al, que indicou um possível grau de contaminação.

As fotos de MEV mostraram que esses MOFs bimetálicos são morfológicamente diferentes dos MOFs monometálicos. No MOF FeCo TMA observamos esferas com características lamelares e no NiCu sólidos cristalinos hexagonais também com características lamelares e com tamanho menor em comparação ao NiTMA, o que é observável a olho nú e também pela fotografia de MEV de ambos.

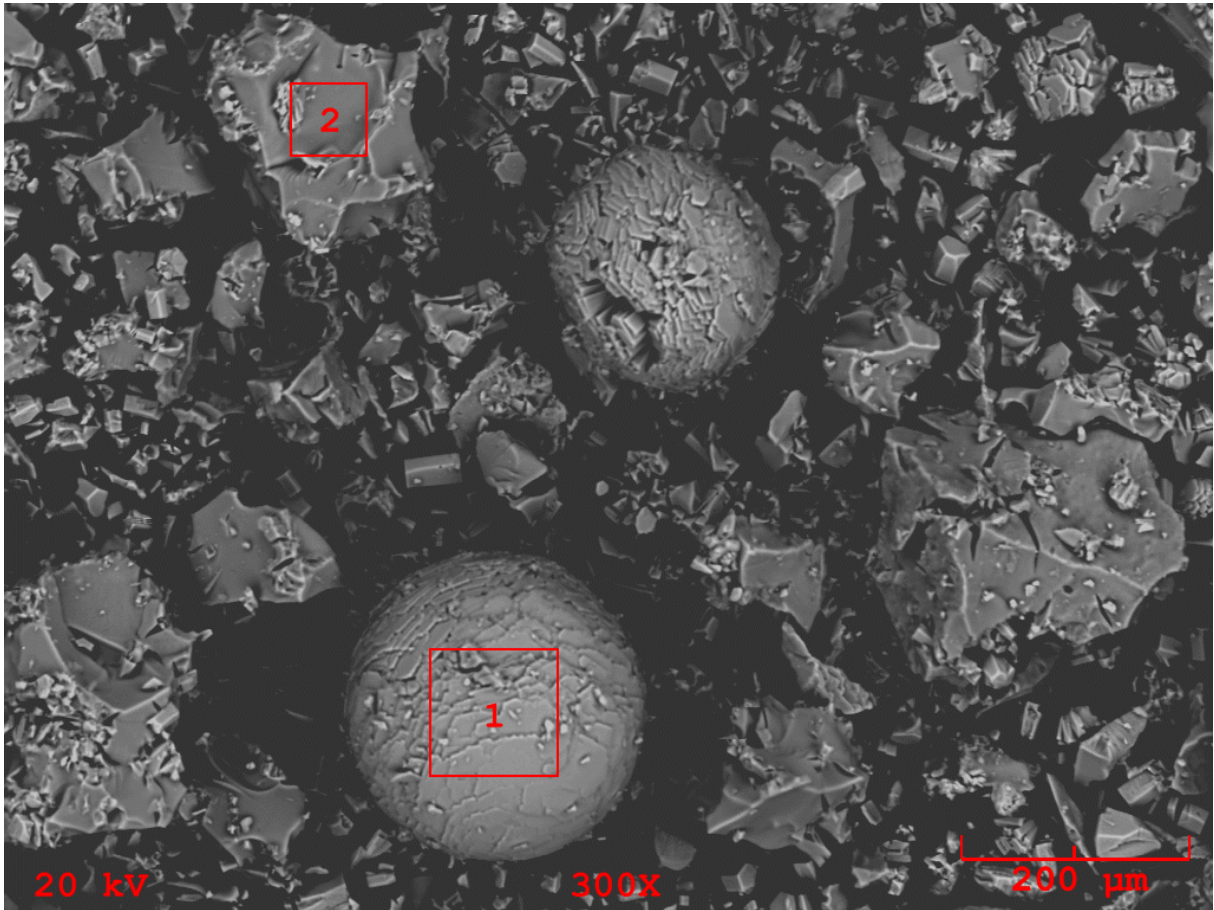


Figura 128. Imagem de MEV do composto FeCo TMA mostrando as regiões analisadas pelo EDX.

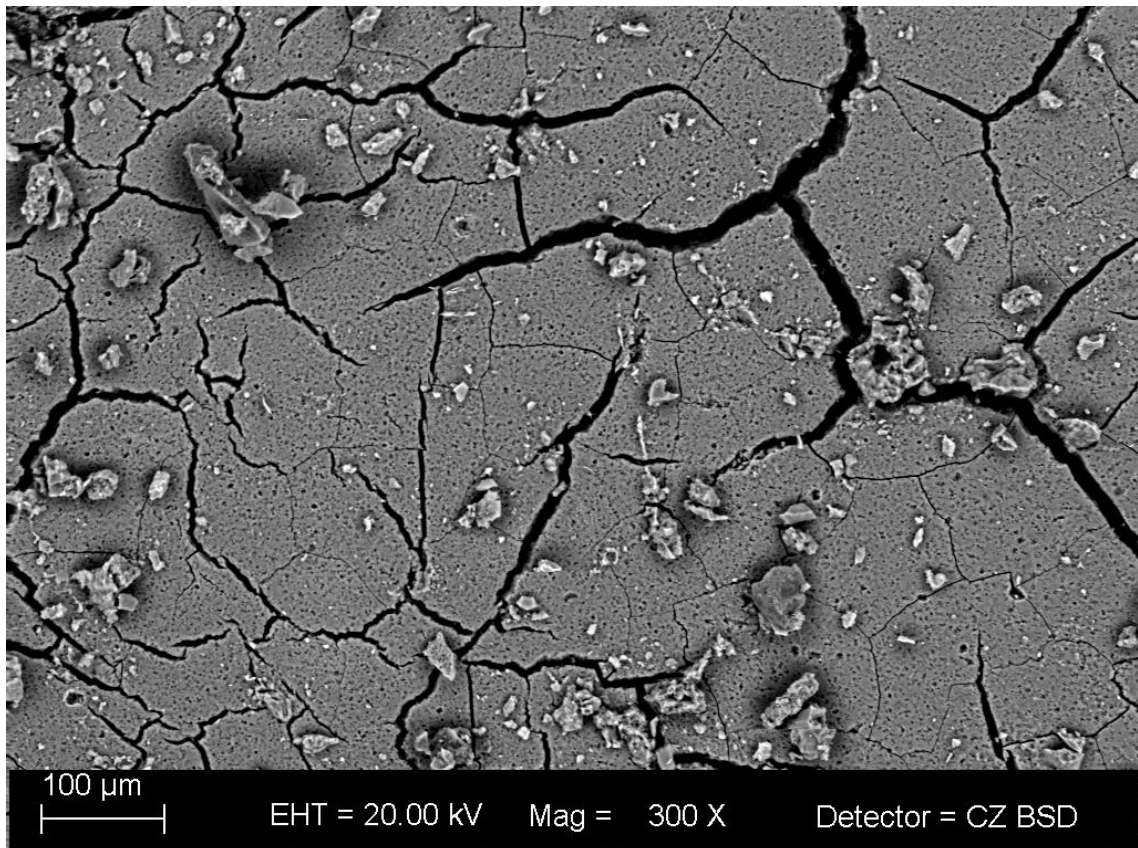


Figura 129. Imagem de MEV do composto FeNi TMA.

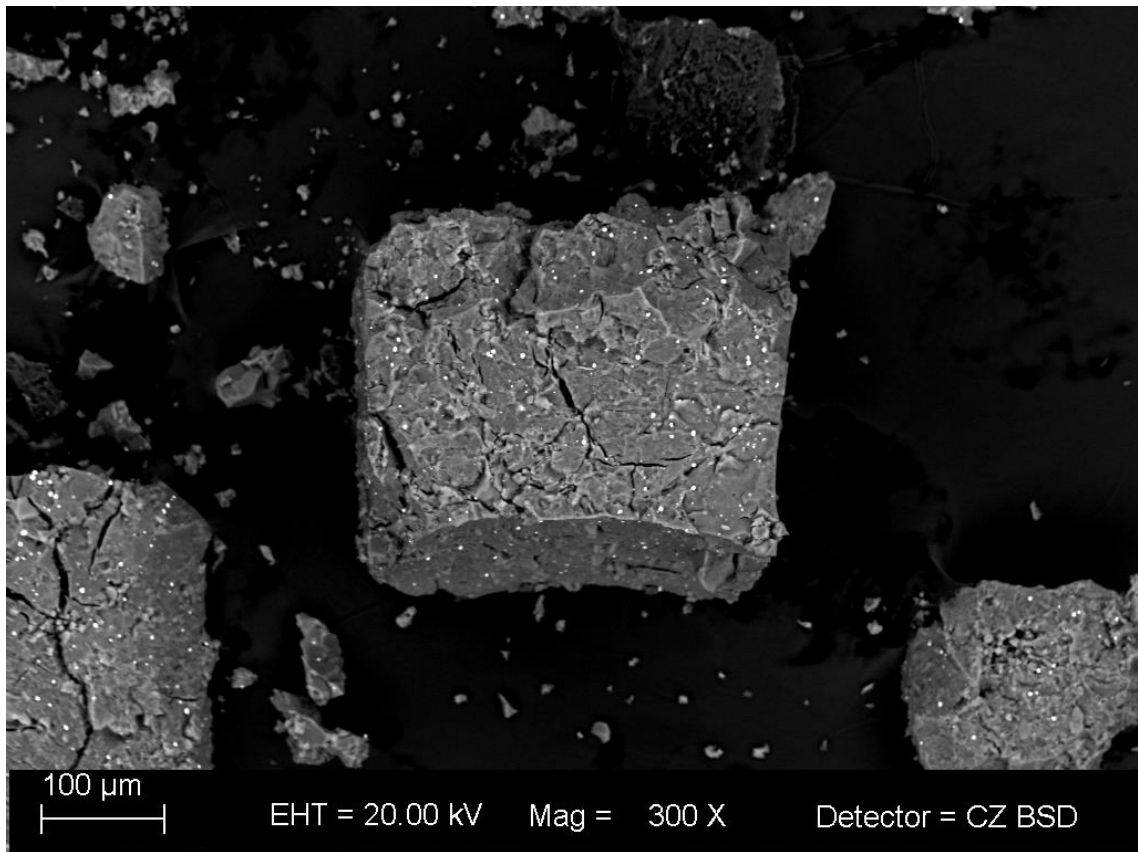


Figura 130. Imagem de MEV do composto FeCu TMA.

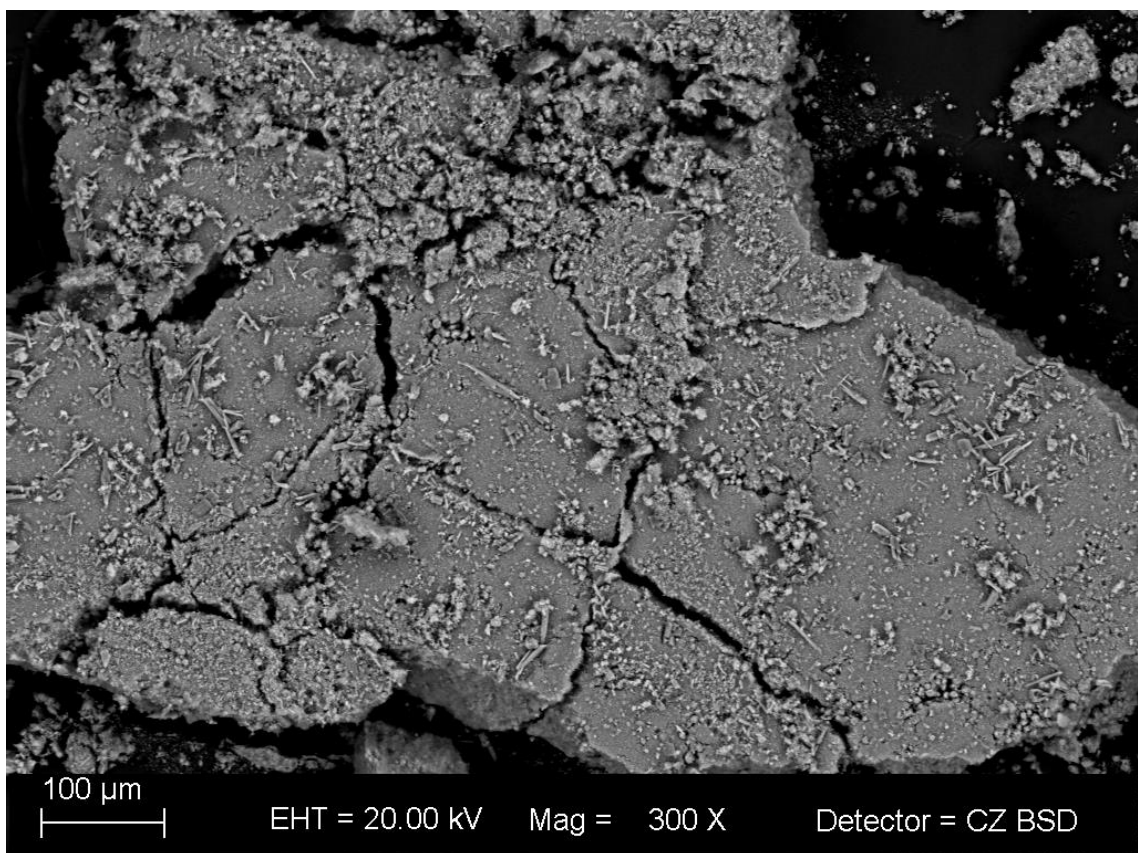


Figura 131. Imagem de MEV do composto CoNi TMA.

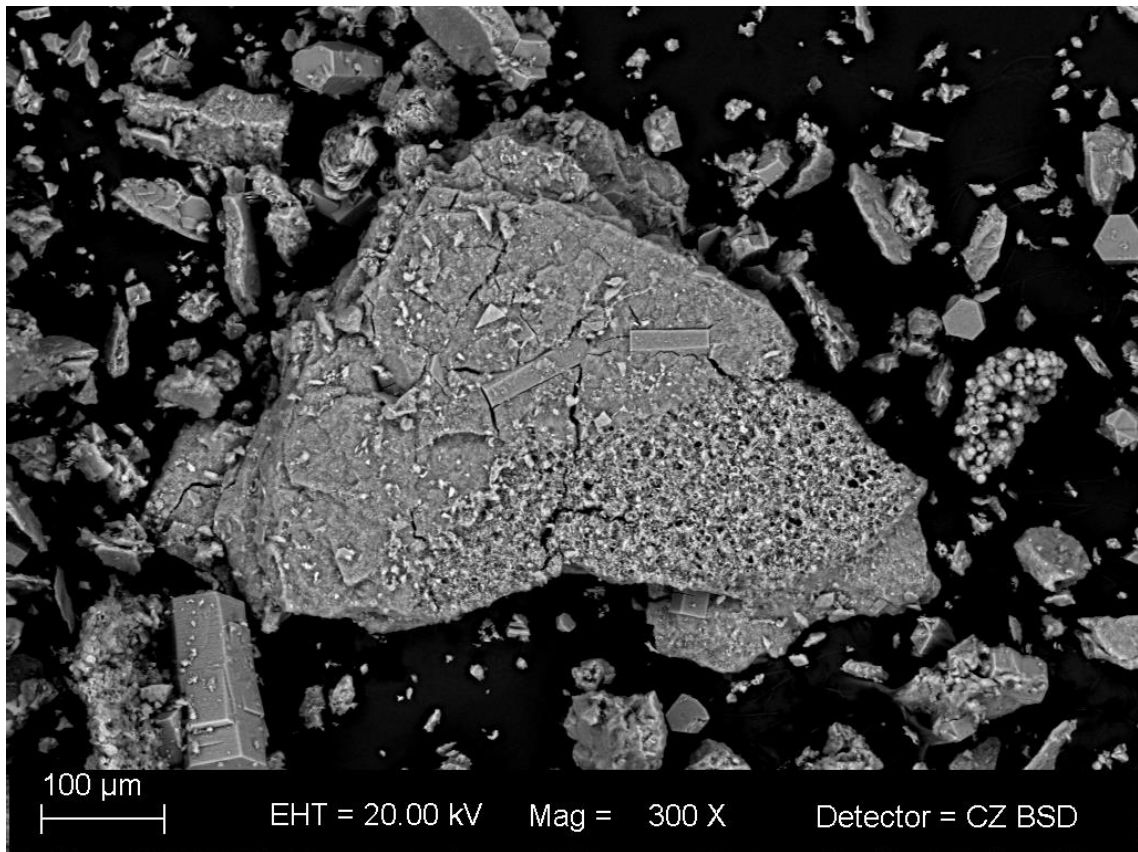


Figura 132. Imagem de MEV do composto CoCu TMA.

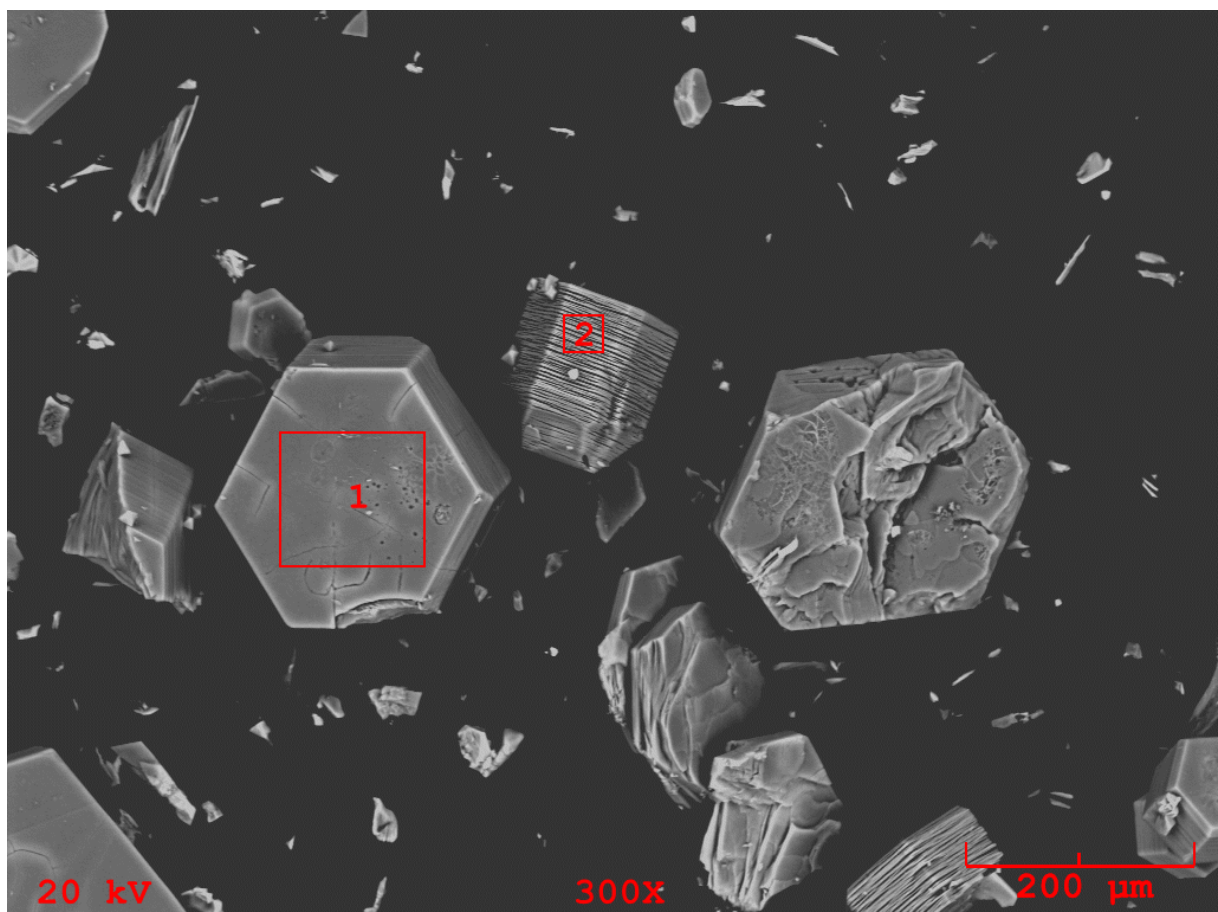


Figura 133. Imagem de MEV do composto NiCu TMA mostrando as regiões analisadas pelo EDX.

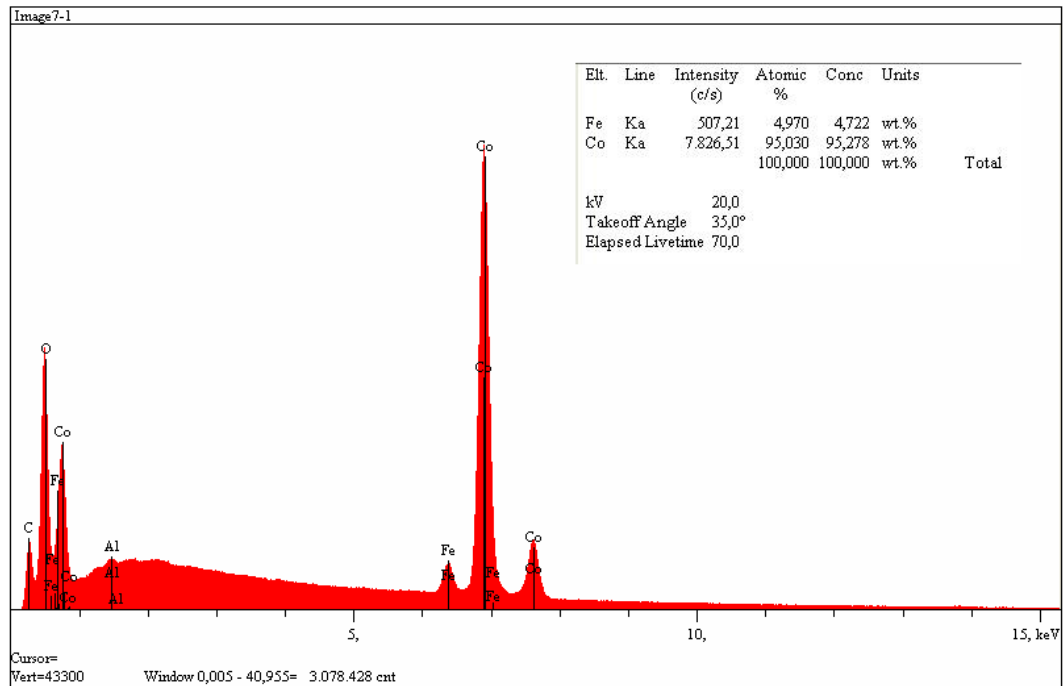


Figura 134. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na região 1 da amostra FeCo TMA.

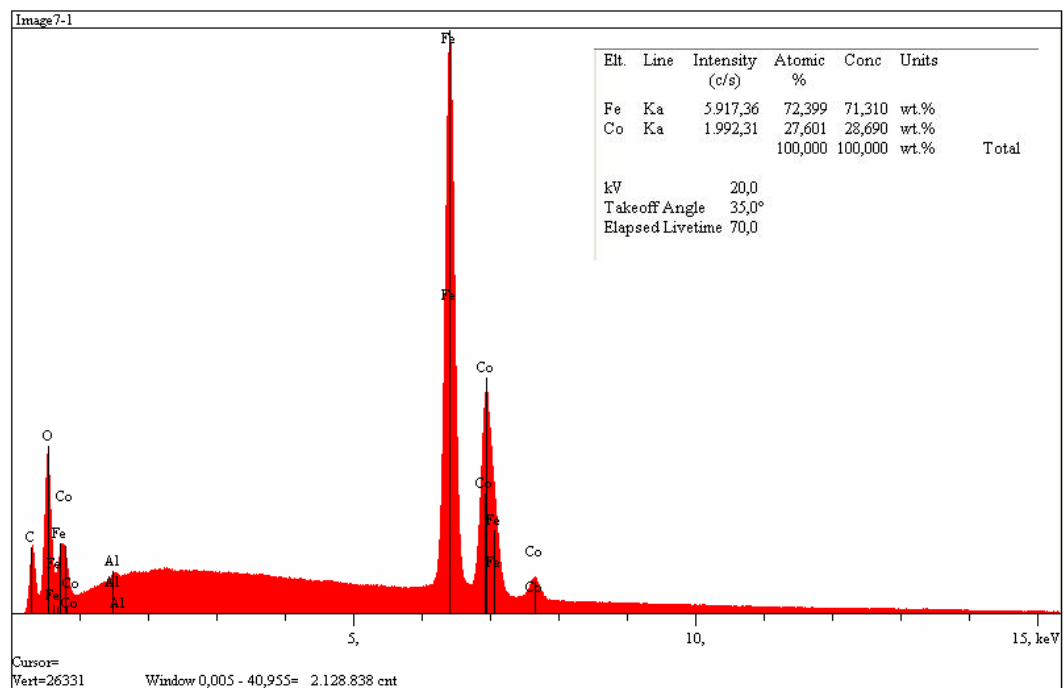


Figura 135. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na região 2 da amostra FeCo TMA.

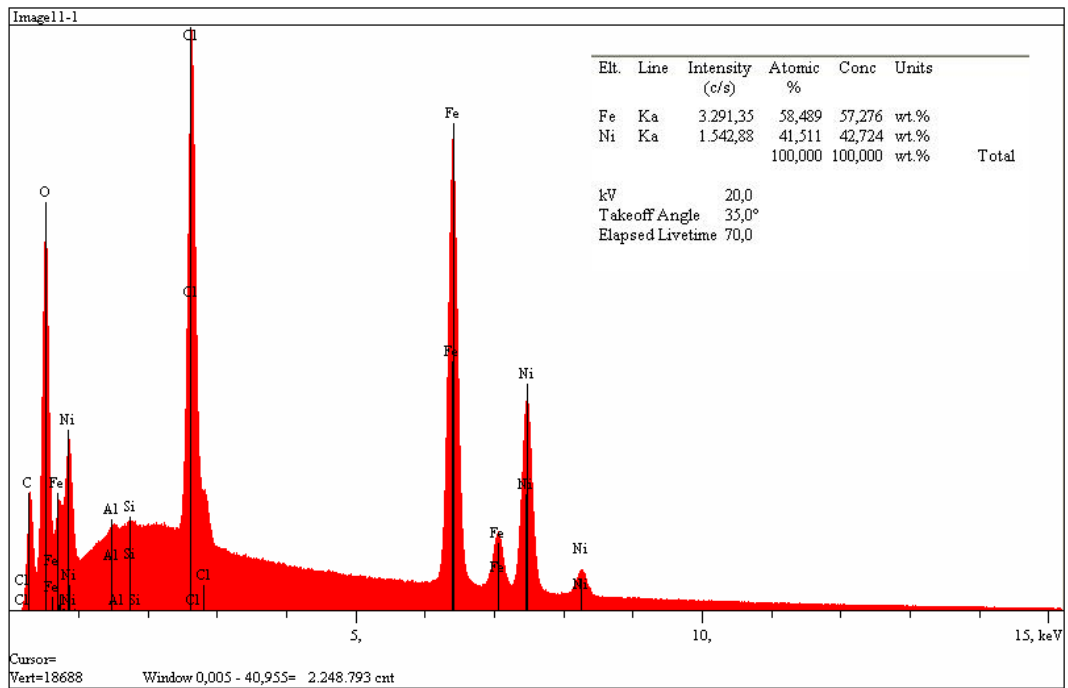


Figura 136. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na amostra FeNi TMA.

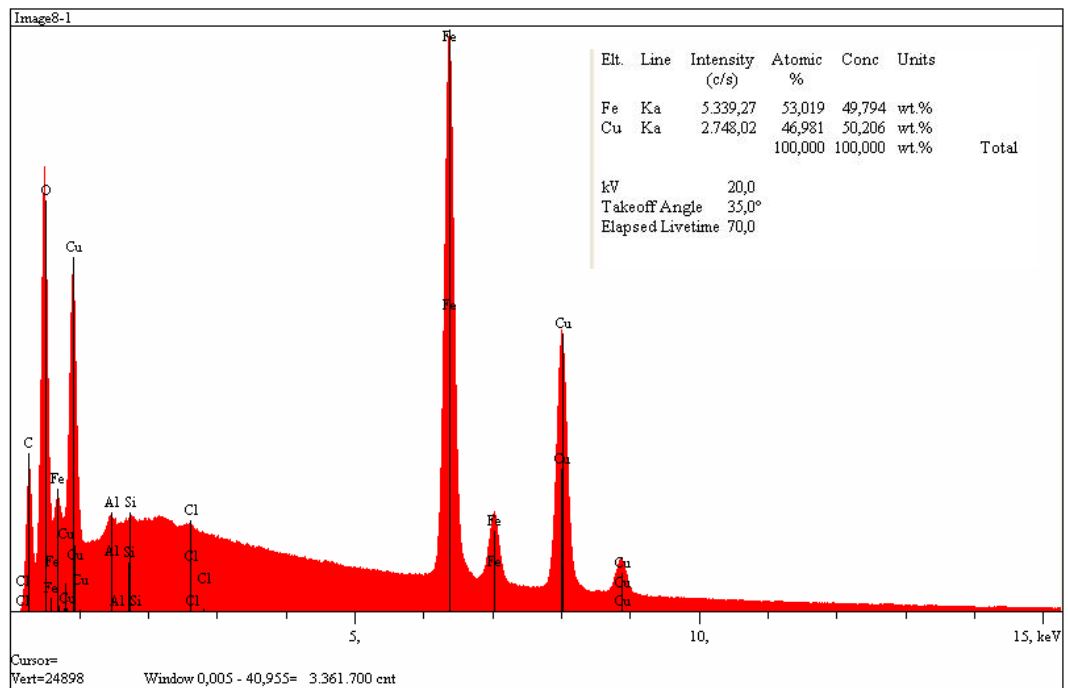


Figura 137. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na amostra FeCu TMA.

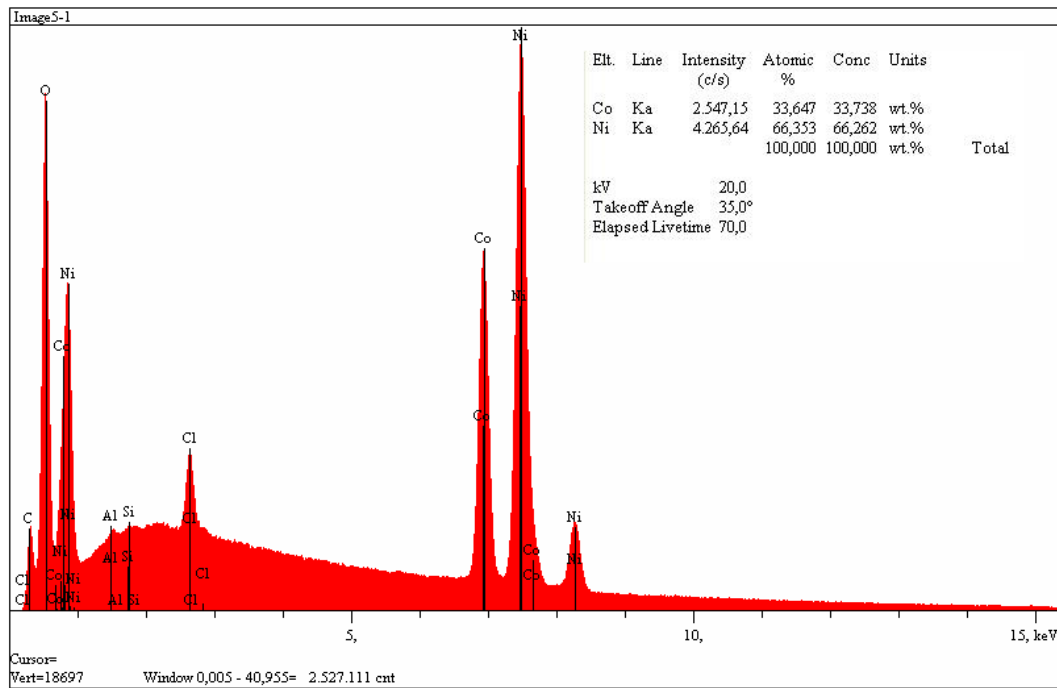


Figura 138. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na amostra CoNi TMA.

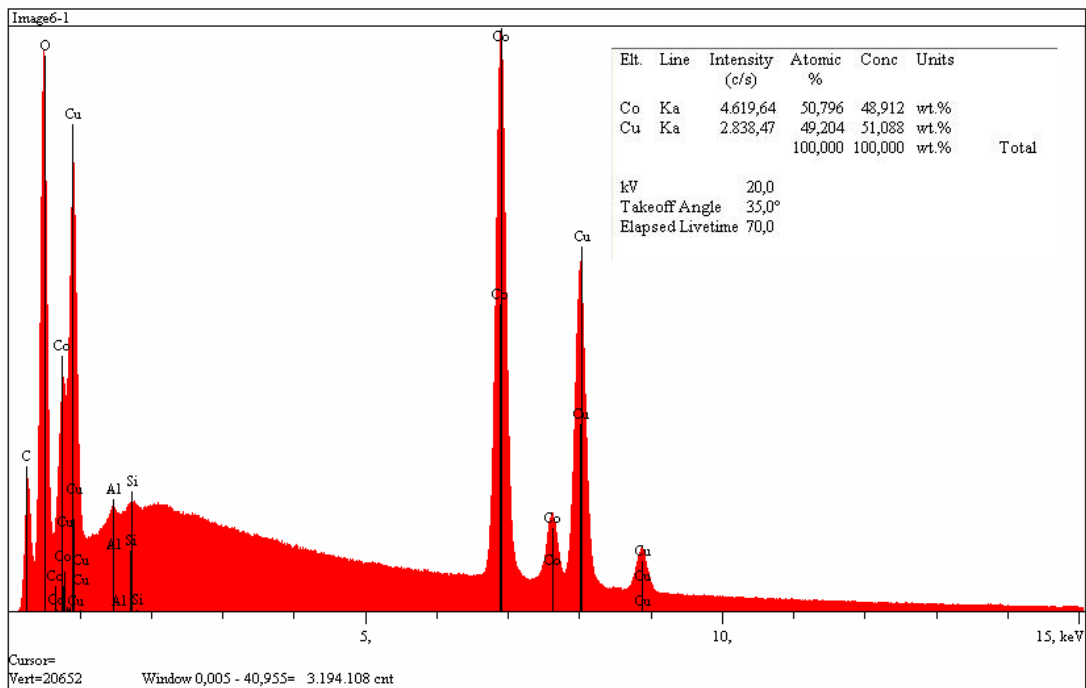


Figura 139. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na amostra CoCu TMA.

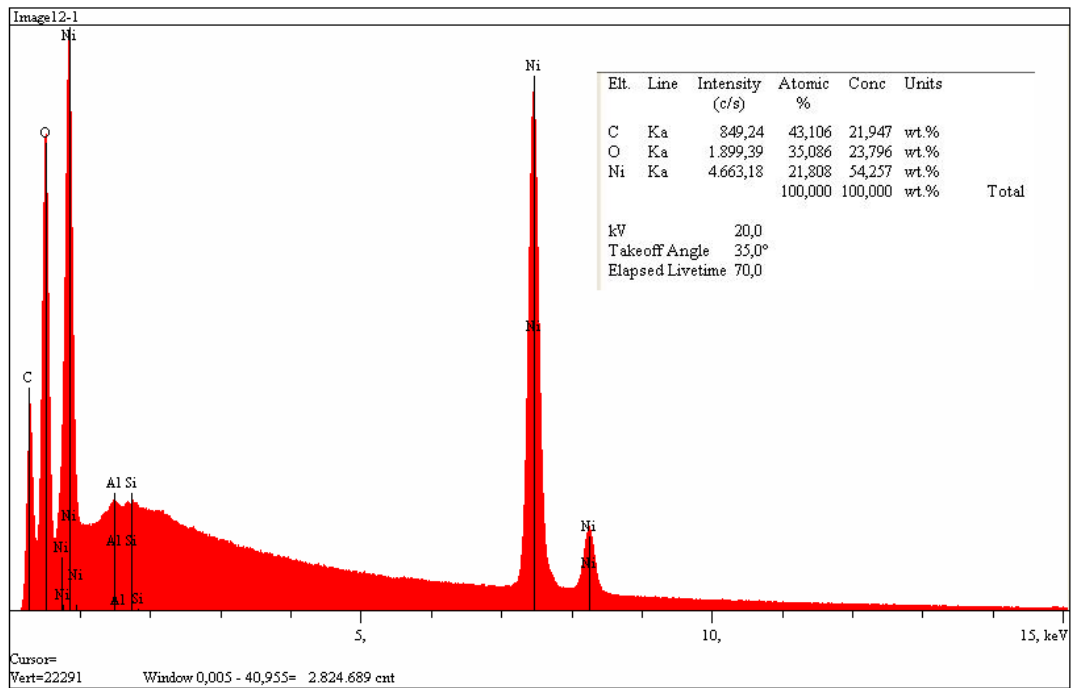


Figura 140. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na região 1 da amostra NiCu TMA.

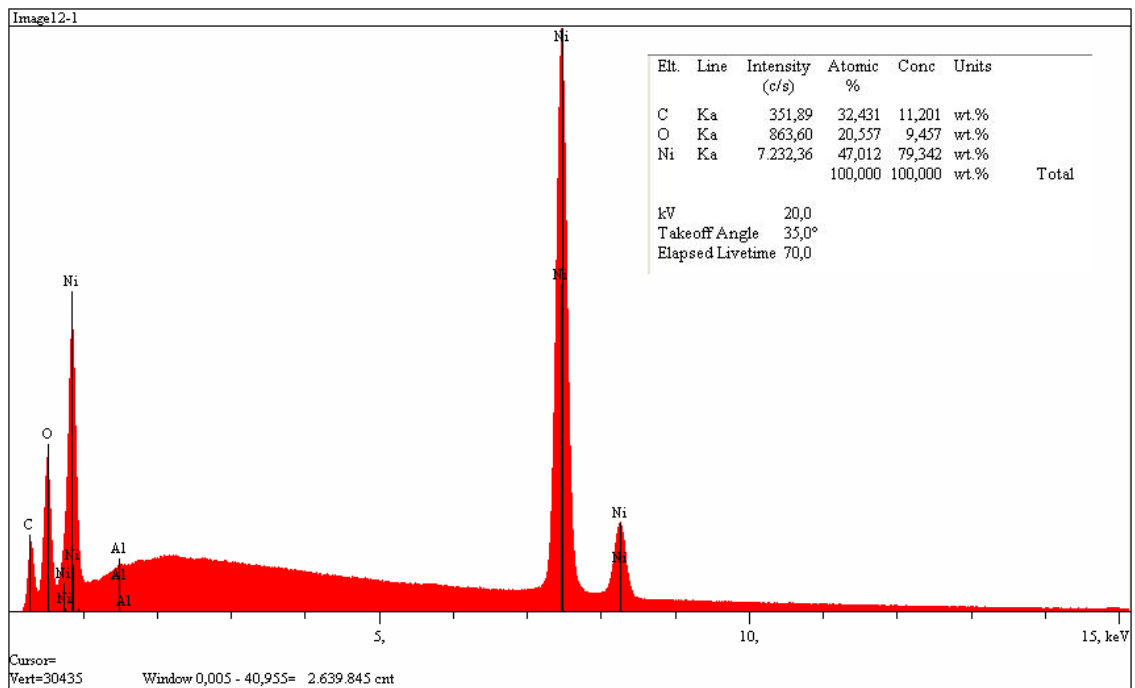


Figura 141. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na região 2 da amostra NiCu TMA.

Comportamento Eletroquímico

Os eletrodos quimicamente modificados (EQMs) foram preparados utilizando o método “cubion” utilizando CB[8] desenvolvido pelo nosso grupo.¹¹⁹ Estes foram preparados sobre eletrodos de disco de platina de 3 mm de diâmetro utilizando quantidade de substrato suficiente apenas para recobrir a superfície metálica. As medidas foram realizadas em aparato eletroquímico de 3 eletrodos em meio aquoso utilizando KCl/HNO₃ 0,1M como eletrólito. Ag/AgCl como referência (0,222 V vs EPH) e um fio de platina como contra-eletrodo.

Os EQMs de MOF foram analisados por voltametria cíclica, num trabalho exploratório afim de averiguar a sua capacidade de incorporarem íons, para futuras aplicações em baterias. Estas medidas também auxiliaram a entender a composição de nossas MOFs bimetálicas.

O modificador sozinho

Eletrodos sem substrato eletroativo (somente o cubion) não apresenta ondas referentes a processos faradaicos, como era de se esperar. O voltamograma gerado é bastante inclinado, consequência da resistência elétrica que o filme de Cubion apresenta, mas ainda assim é um voltamograma bastante limpo. Na região catódica, o perfil tipicamente capacitivo, apresenta uma leve "barriga" e um sinal oscilante, que é normalmente atribuído a uma limitação cinética da descarga da interface, no caso à saída de íons nitrato do material modificador.

MOFs Monometálicos

Os EQM de MOFs monometálicos apresentam todos um comportamento eletroquímico muito parecido. Observamos para quase todos uma onda de oxidação bastante intensa e eletroquimicamente irreversível por volta de 0,5 V, que é na verdade composta na maioria das vezes por mais de um sinal. Esta onda quase não aparece na FeTMA (0,320 V), mas é nítida para CoTMA (0,301; 0,399; 0,467 V) e NiTMA (0,284; 0,437; 0,573 V) e CuTMA (0,463; 0,529; 0,586 V). Os sinais são muito irreversíveis, mas mantêm-se durante os ciclos eletroquímicos, o que significa que os processos possam ser quimicamente reversíveis. Os sinais de redução correspondentes, são estes sim, mais separados do que os sinais de oxidação. Eles aparecem em: FeTMA (-0,368 V), CoTMA (-0,121; -0,669 V), NiTMA (-0,370 e << -0,9 V), CuTMA (~0; -0,061; -0,508V). Não observamos oxidação do FeTMA, pois partimos do Fe³⁺ para prepará-la, enquanto que podemos observar a oxidação do Co²⁺ a Co³⁺ no MOF CoTMA. Já para o NiTMA e CuTMA, é difícil dizer a que processo redox

correspondem os sinais, já que estados de oxidação superiores desses metais são de difícil acesso. A presença de mais de um sinal é um forte indicativo de que existem mais de um tipo de sítio de coordenação para os metais, como já havíamos observado com os dados de desconvolução espectral na região do UV-visível.

MOFs Bimetálicos

Os MOFs bimetálicos apresentam um comportamento praticamente idêntico aos monometálicos, isto é: sinais irreversíveis, ondas anódicas compostas ou ausentes, e ondas catódicas mais nítidas. O MOF FeCo TMA apresenta processos faradaicos em 0,300 V e -0,111 V e catódico em -0,533 V. O FeNi TMA é muito mais complexo, apresentando 6 sinais anódicos (-0,659; -0,159; 0,100; 0,186; 0,302 e 0,608 V) e 3 catódicos (-0,062; -0,531; -0,737 V). O FeCu TMA: anódicos em (-0,401; 0,364 e 0,434 V) e catódicos em (-0,116 e -0,559 V). Como no caso do FeNi TMA, o CoNi TMA apresenta 6 processos anódicos (-0,761 -0,541; -0,08; 0,07; 0,130 e 0,266 V) e 3 anódicos em (-0,28; -0,432; -0,678 V). Por fim, o MOF CoCu TMA apresenta um perfil extremamente parecido com o NiTMA com ondas anódicas em (0,363; 0,443; e 0,571 V). A redução ocorre em potenciais menores que 0,9 V e não são perceptíveis. A razão dessa similaridade ainda é desconhecida, pois não se justifica *a priori*. De acordo com os dados iniciais de voltametria cíclica podemos tirar algumas conclusões:

1. Os MOF bimetálicos não são meras misturas físicas de MOFs monometálicas. Isso porém, não significa que sejam estequiométricas, como já apontavam os dados de EDX.
 2. Os processos de oxidação estão muito provavelmente ligados à porção orgânica ou a resquícios de solvente, ou ainda a processos diversos que não envolvam centros metálicos, já que os perfis voltamétricos parecem não exibir uma coerência sistemática com a composição metálica dos MOFs, a não ser para os processos de redução, que parecem ser característicos de cada composição.
 3. Os MOFs com Fe parecem ser menos eletroativas que as demais, assim como a CoNi TMA.
-

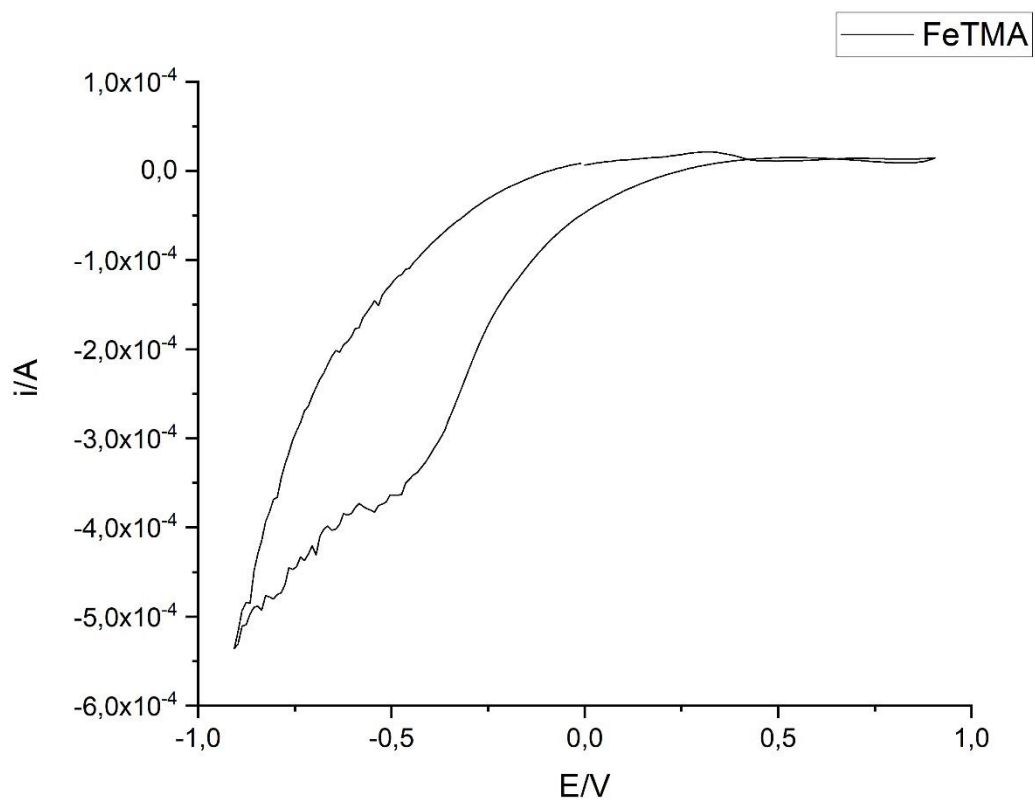


Figura 142. Voltamograma cíclico do MOF FeTMA.

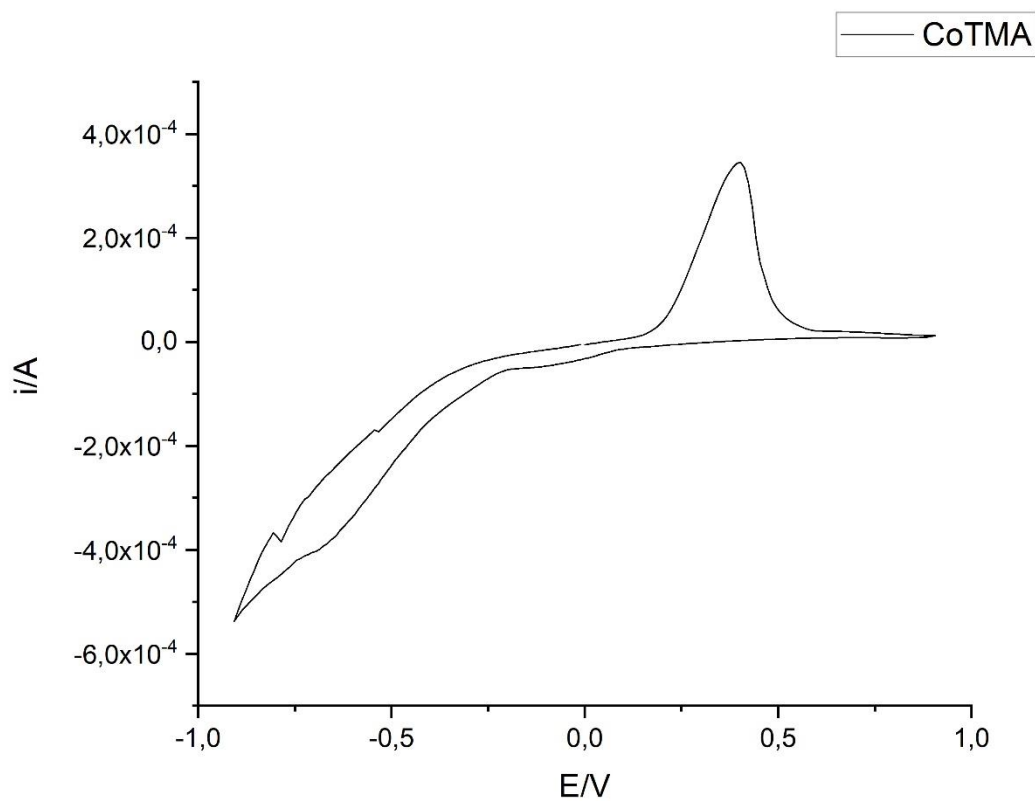


Figura 143. Voltamograma cíclico do MOF CoTMA.

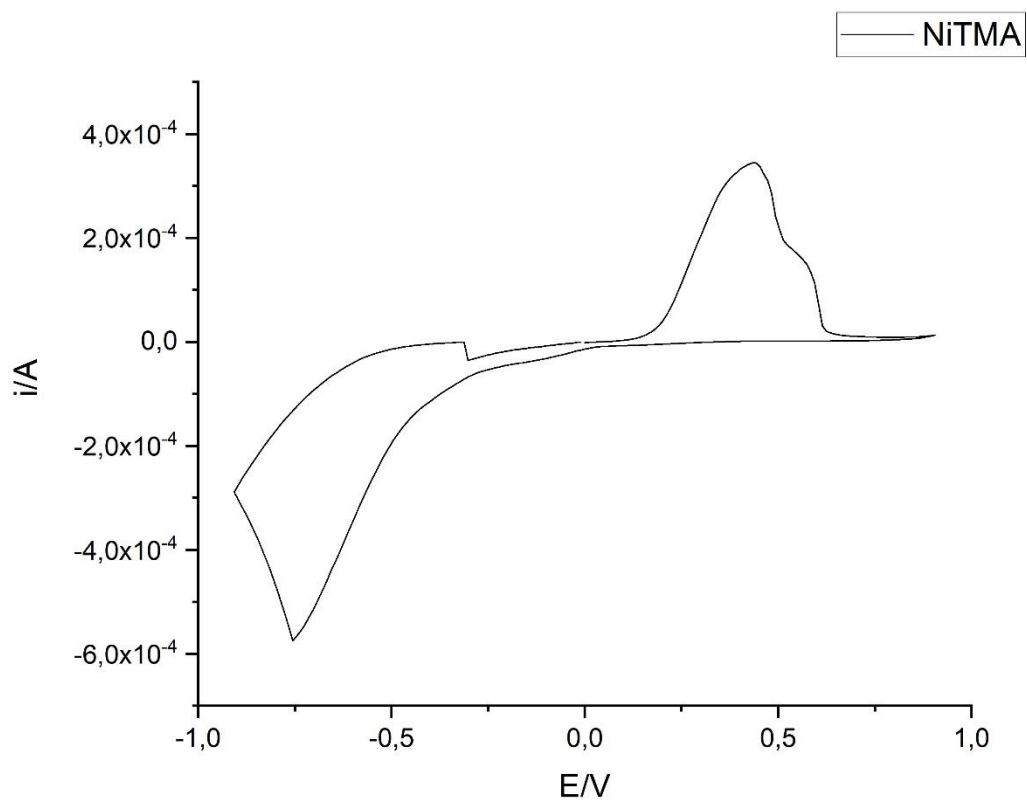


Figura 144. Voltamograma cíclico do MOF NiTMA.

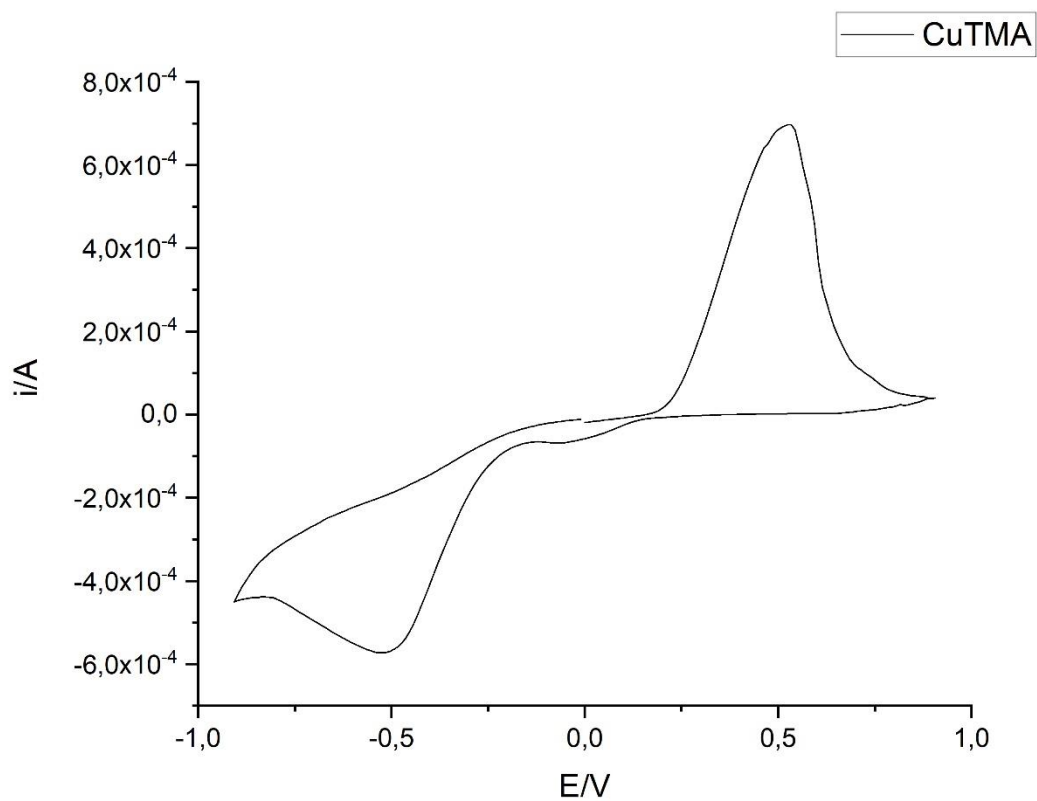


Figura 145. Voltamograma cíclico do MOF CuTMA.

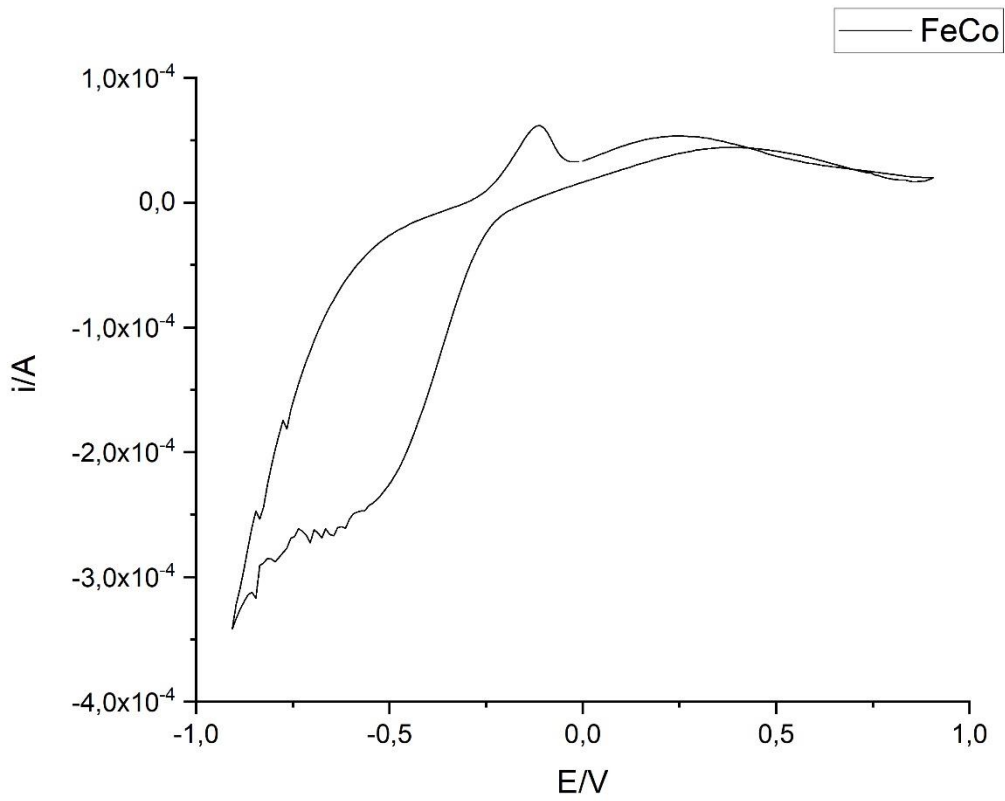


Figura 146. Voltamograma cíclico do MOF FeCo TMA.

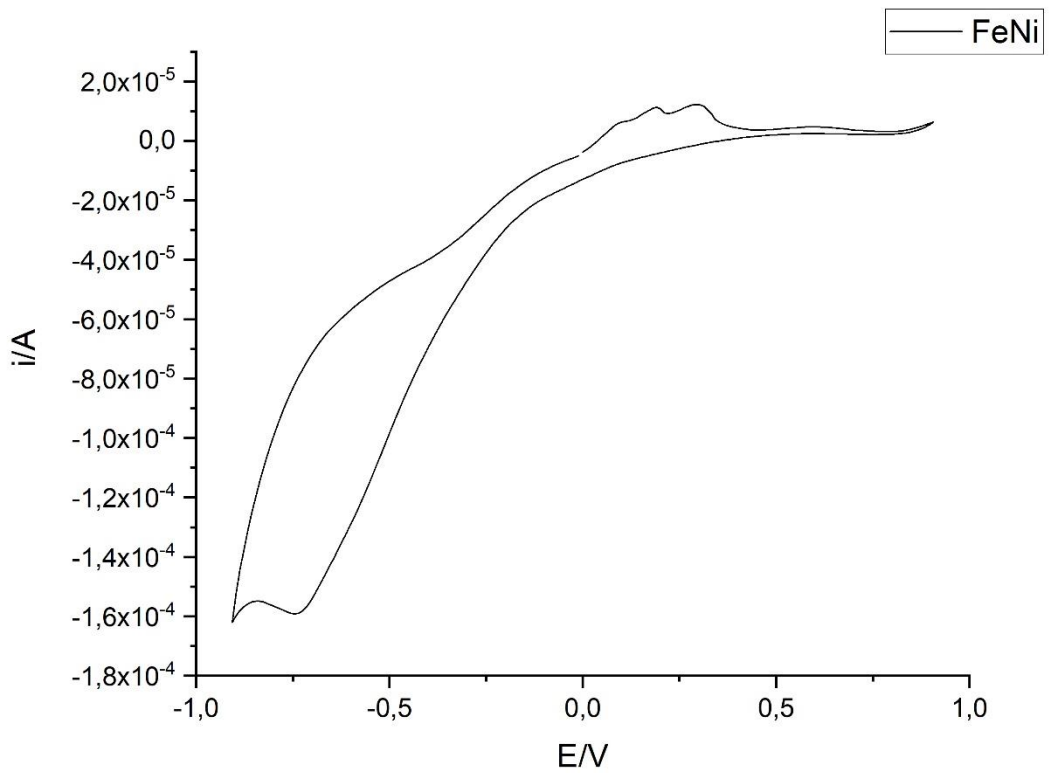


Figura 147. Voltamograma cíclico do MOF FeNi TMA.

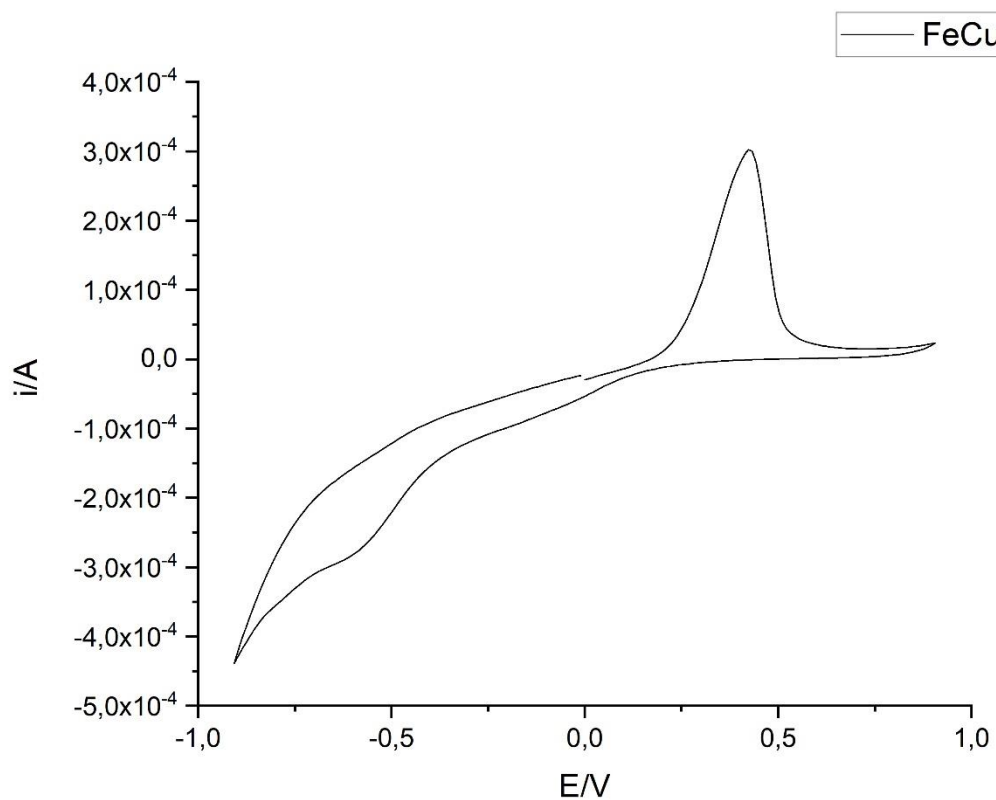


Figura 148. Voltamograma cíclico do MOF FeCu TMA.

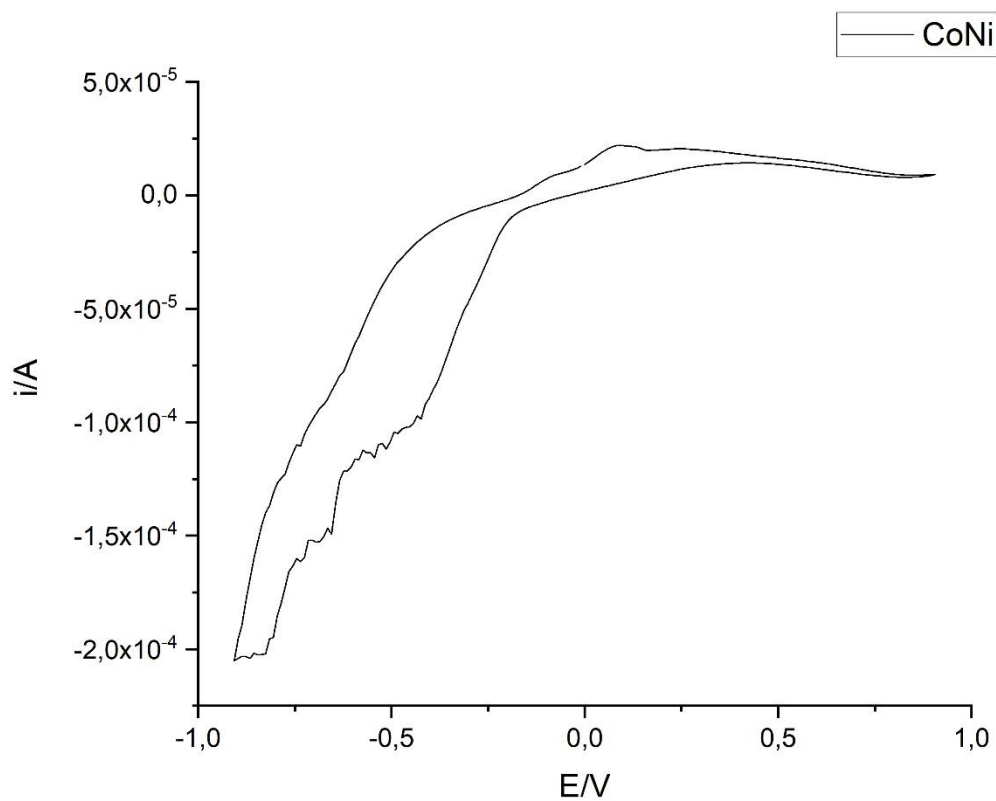


Figura 149. Voltamograma cíclico do MOF CoNi TMA.

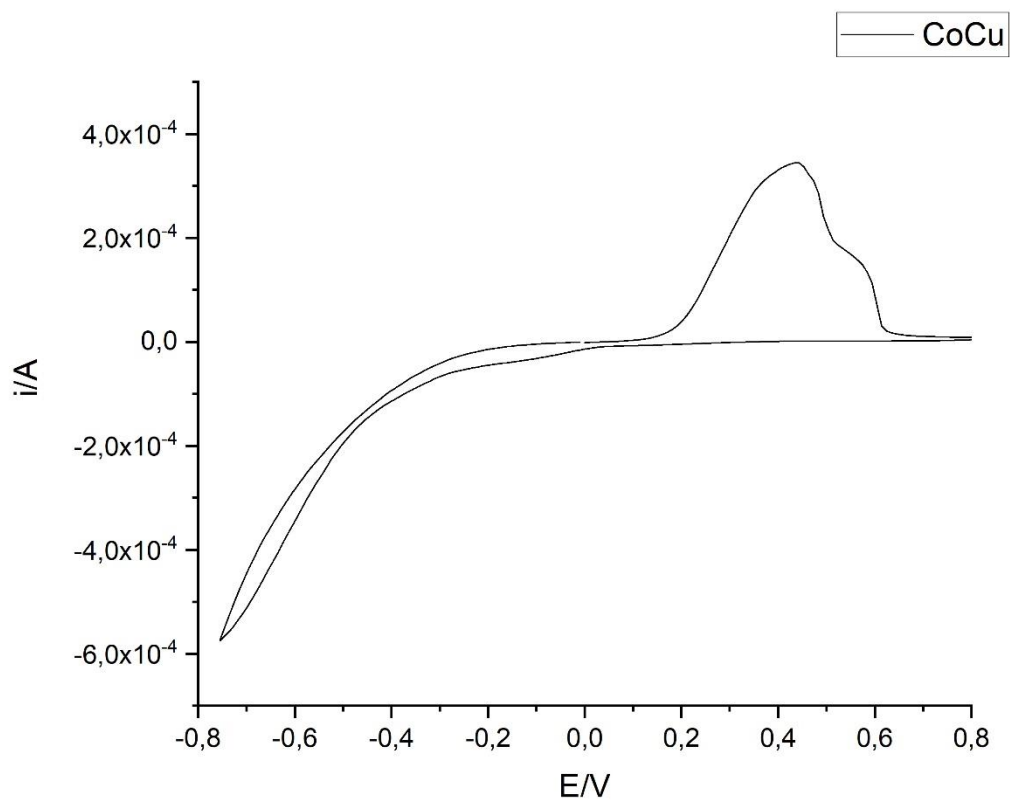


Figura 150. Voltamograma cíclico do MOF CoCu TMA.

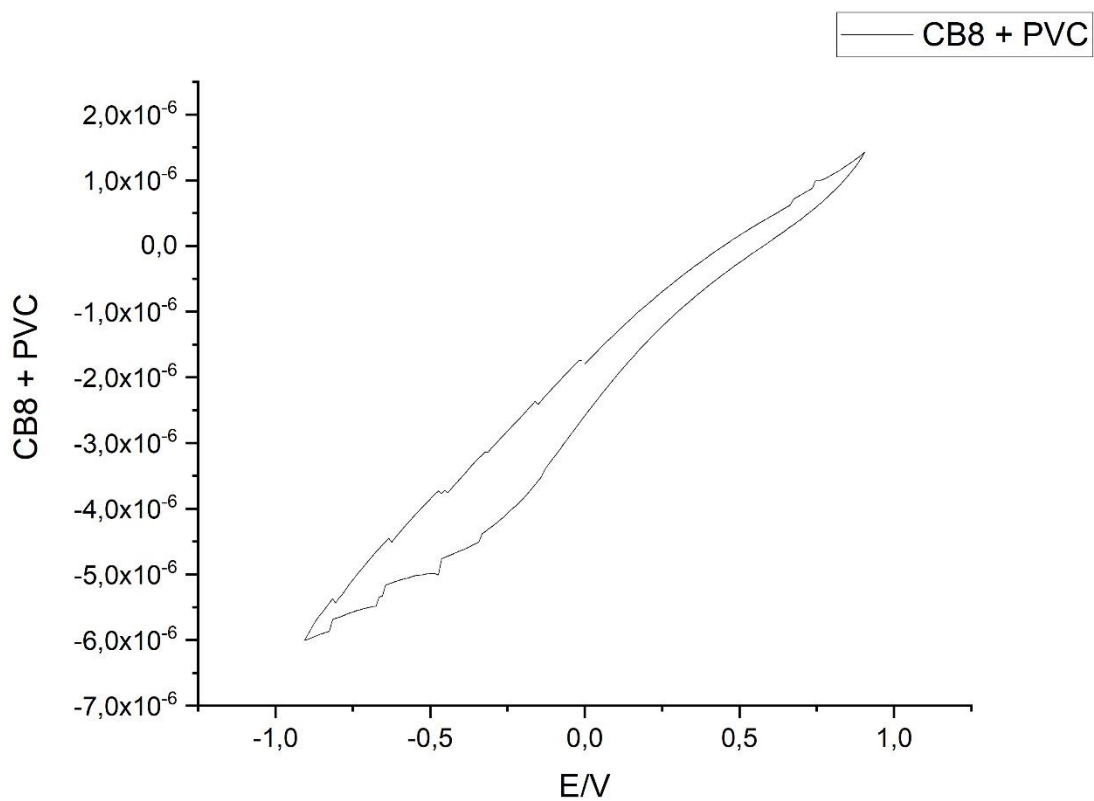


Figura 151. Voltamograma cíclico do modificador com CB[8].

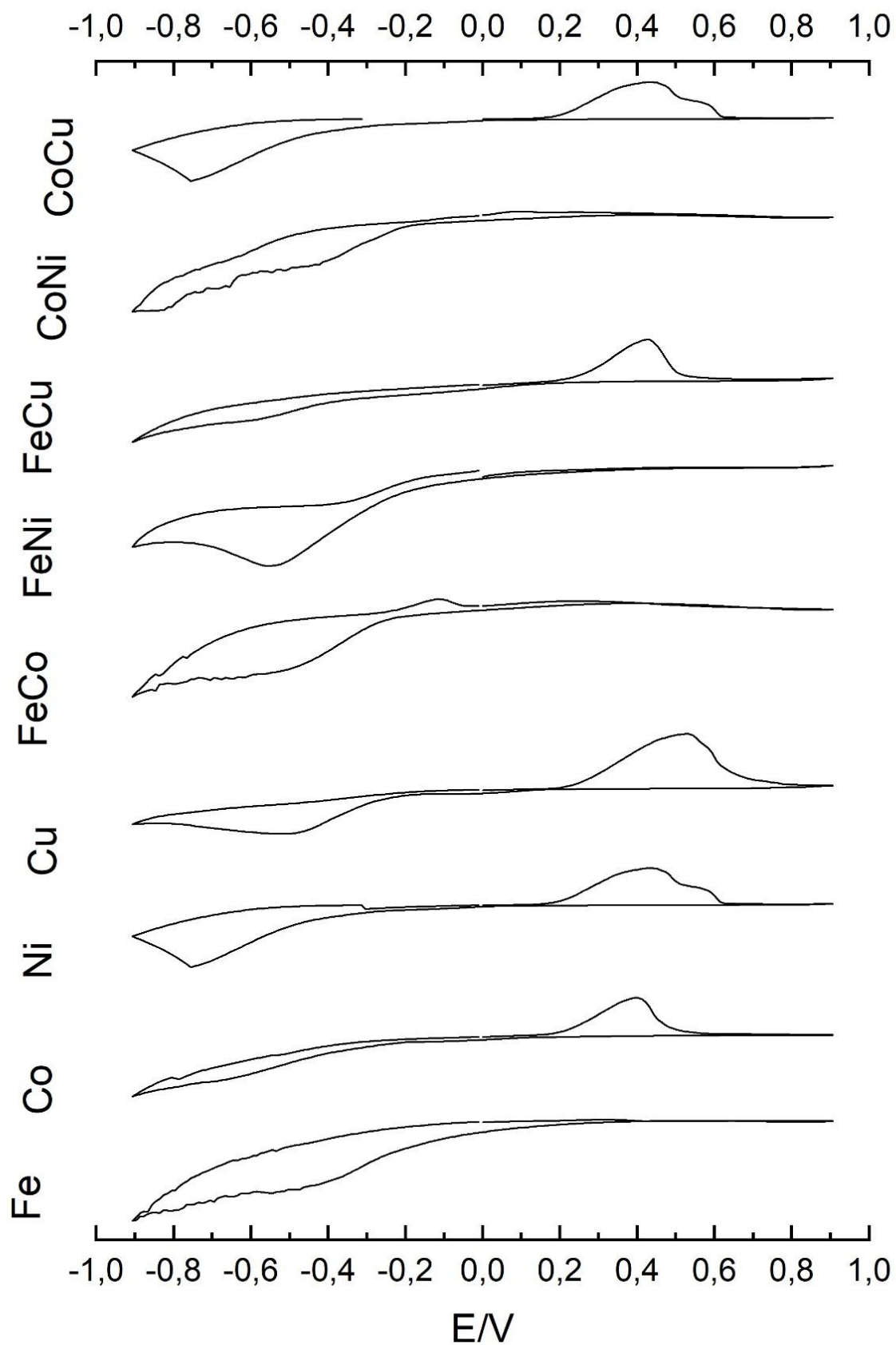


Figura 152. Voltamogramas Cíclicos empilhados dos MOFs.

3.3 Caracterização das NDIs

Como dito anteriormente, as três NDIs escolhidas e sintetizadas foram analisadas por técnicas de caracterização de moléculas orgânicas. A principal técnica de caracterização é a espectroscopia de RMN de ^1H , que nos dará informações sobre o produto formado e sua estrutura e de possíveis sub-produtos presentes. Essa técnica é determinante saber o sucesso da síntese.

Espectroscopia de RMN de ^1H NDI-gli

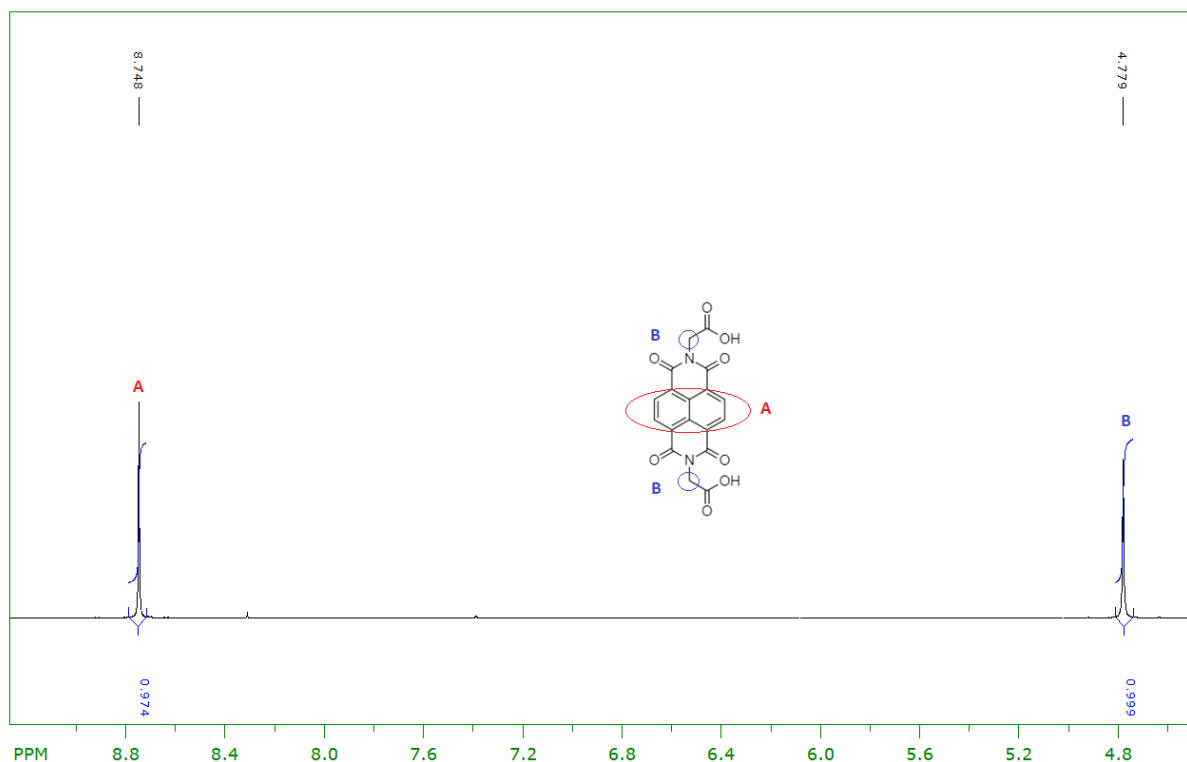


Figura 153. Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO } d_6$) NDI-gli.

Para determinar-se a estrutura da molécula e, também para comprovar sua formação na síntese obteve-se espectros de RMN da amostra, utilizando $\text{DMSO-}d_6$ como solvente. O espectro obtido mostrou 2 picos do tipo singlete em $\delta = 4,78$ ppm e em $\delta = 8,75$ ppm, onde por meio da integração de suas áreas obteve-se uma proporção 1:1 no número de átomos de H por molécula. O pico **B** em $\delta = 4,78$ ppm refere-se aos H ligados ao carbono CH_2 derivado da glicina. O pico **A** em $\delta = 8,75$ ppm foi atribuído aos H ligados ao núcleo aromático do anel naftaleno. Ambos os deslocamentos químicos eram esperados e os dados obtidos estão de acordo com os dados da literatura. Um terceiro pico era esperado para a estrutura, devido ao H ligado ao grupo carboxila terminal, onde este deveria aparecer por volta de $\delta = 12,00$ ppm, porém este sinal de hidrogênio é observado apenas como uma banda larga com deslocamento químico entre $\delta = 12,00$ ppm e $\delta = 14,00$ devido a troca de prótons e ligações de hidrogênio entre moléculas adjacentes, com isso seu sinal não é observado como um pico.

Espectroscopia de RMN de ^1H NDI-carboxi

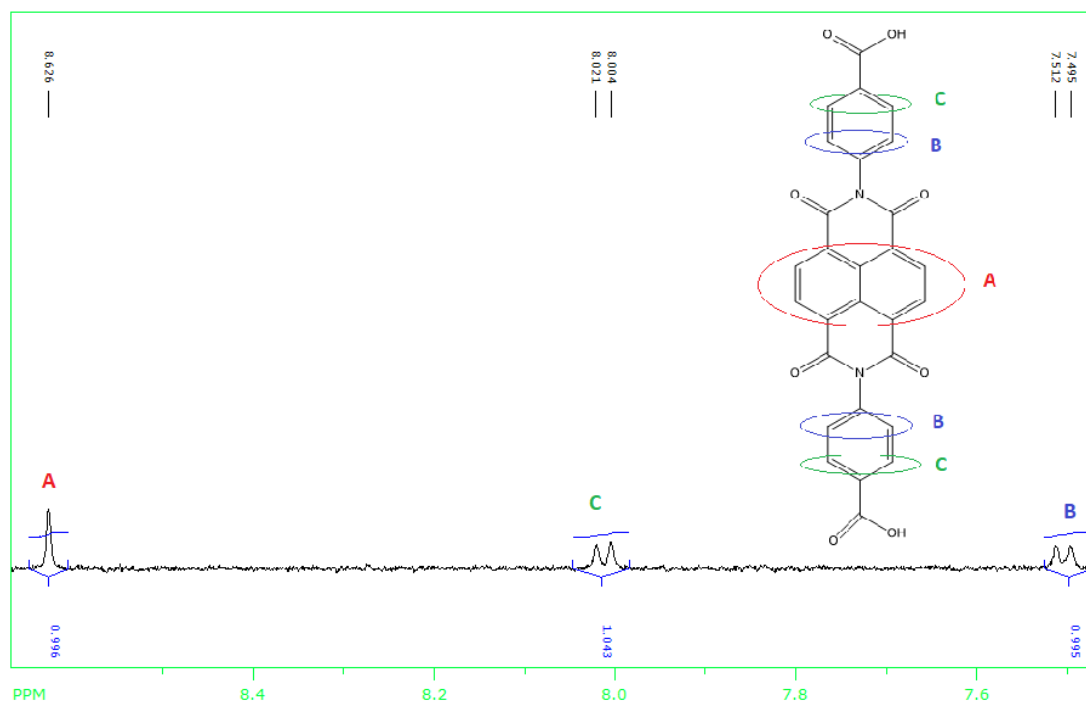


Figura 154. Espectro de RMN de ^1H (DMSO d_6) NDI-carboxi

A análise por RMN de ^1H da NDI-carboxi gerou três sinais, conforme o esperado para esta molécula.¹²⁰ Os três ambientes químicos disponíveis para os átomos de H nesta molécula são: **A**- átomos de H ligados ao núcleo naftalênico da NDI-carboxi. Seu sinal aparece como um singuleto em $\delta = 8,62$ ppm, o que é condizente com o deslocamento químico de átomos de H ligados a átomos de C de estruturas aromáticas. **B**- átomos de H ligados ao núcleo aromático do anel benzóico derivado da amina utilizada na síntese, seu sinal aparece com um duplete com valor médio de $\delta = 7,50$ ppm e constante de acoplamento $J = 8,5$ Hz. **C**- Átomos de H ligados ao núcleo aromático do anel benzóico derivado da amina utilizada na síntese, seu sinal aparece como um duplete com valor médio de $\delta = 8,01$ ppm e constante de acoplamento $J = 8,5$ Hz. Claramente os picos B e C estão acoplados, gerando em ambos um sinal do tipo duplete com o mesmo valor de J. Para confirmar a quantidade de átomos de H presentes em cada ambiente químico utilizou-se a integral de suas áreas dos picos gerados no espectro de RMN. As integrais dos picos A B e C forneceu uma proporção de 1:1:1, o que mostra que cada ambiente químico contém a mesma quantidade de átomos de H (4 átomos de H em cada) totalizando 12 átomos de H nessa estrutura analisada. Um quarto sinal era esperado para molécula, porém este é referente a um sinal de H de um grupo OH de uma carboxila e deveria aparecer por volta de $\delta = 12,00$ ppm, porém este sinal de H é observado apenas como uma banda larga com deslocamento químico entre $\delta = 12,00$ ppm e $\delta = 14,00$ devido a troca de prótons e ligações de hidrogênio entre moléculas adjacentes, com isso seu sinal não é observado como um pico bem definido.

Espectroscopia de RMN de ^1H NDI-py

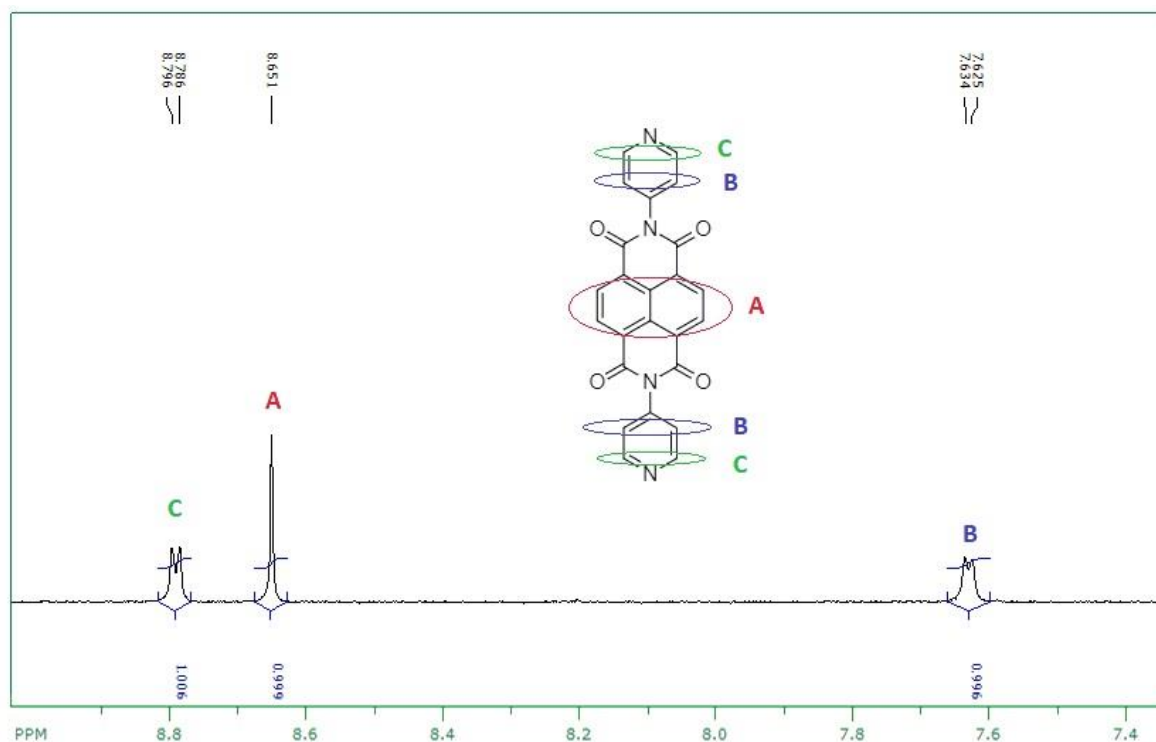


Figura 155. Espectro de RMN de ^1H (DMSO *d*-6) NDI-py.

A análise por RMN de ^1H da NDI-py gerou três sinais, conforme o esperado para esta molécula. Os três ambientes químicos disponíveis para os átomos de H nesta molécula são: **A**- átomos de H ligados ao núcleo naftalênico da NDI-py. Seu sinal aparece como um singuleto em $\delta = 8,65$ ppm, o que é condizente com o deslocamento químico de átomos de H ligados a átomos de C de estruturas aromáticas. **B**- átomos de H ligados ao núcleo aromático do anel piridínico derivado da amina utilizada na síntese, seu sinal aparece com um duplete com valor médio de $\delta = 7,63$ ppm e constante de acoplamento $J = 5,5$ Hz. **C**- Átomos de H ligados ao núcleo aromático do anel piridínico derivado da amina utilizada na síntese, seu sinal aparece como um duplete com valor médio de $\delta = 8,78$ ppm e constante de acoplamento $J = 5,5$ Hz. Claramente os picos **B** e **C** estão acoplados, gerando em ambos um sinal do tipo duplete com o mesmo valor de J . Para confirmar a quantidade de átomos de H presentes em cada ambiente químico utilizou-se a integral de suas áreas dos picos gerados no espectro de RMN. As integrais dos picos A B e C forneceu uma proporção de 1:1:1, o que mostra que cada ambiente químico contém a mesma quantidade de átomos de H (4 átomos de H em cada) totalizando os 12 átomos de H na estrutura inteira.

Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis

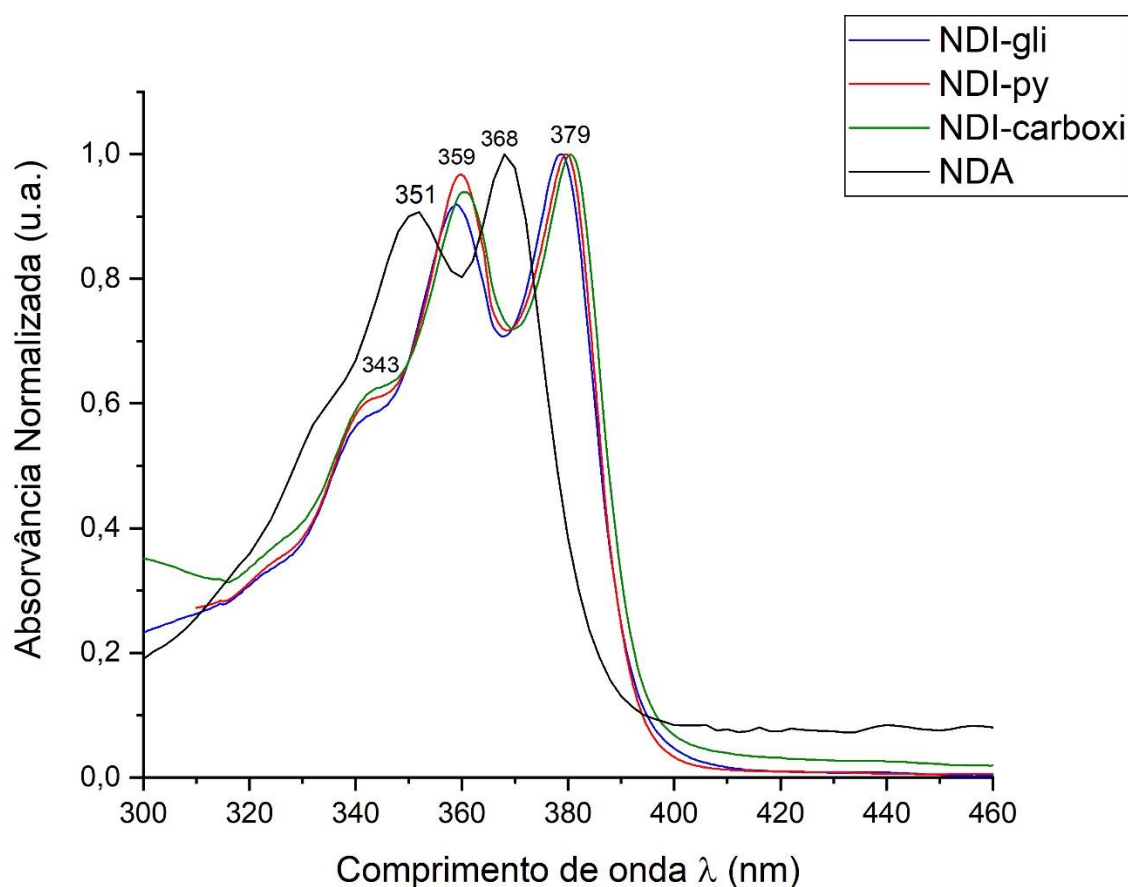


Figura 156. Espectro de absorção no UV-Vis das três NDIs além do precursor NDA em DMF.

Como esperado para as NDIs, seus espectros de absorção mostraram basicamente três transições de maiores intensidades, em 379 nm, 359 nm e 343 nm, transições essas atribuídas a progressões vibrônicas de transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.¹¹⁴ Esses espectros mostram a formação das moléculas NDIs, visto que seus espectros de absorção se diferem do espectro de absorção do precursor NDA que possui bandas características em 368 nm e 351 nm. Essa análise permite identificar a presença das NDIs além de sua formação após a síntese. Sabemos que essas NDIs são solvatocrômicas, com isso os picos das bandas de absorção podem mudar de comprimento de onda, ou seu λ_{max} dependendo do tipo de solvente utilizado.¹²⁰

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

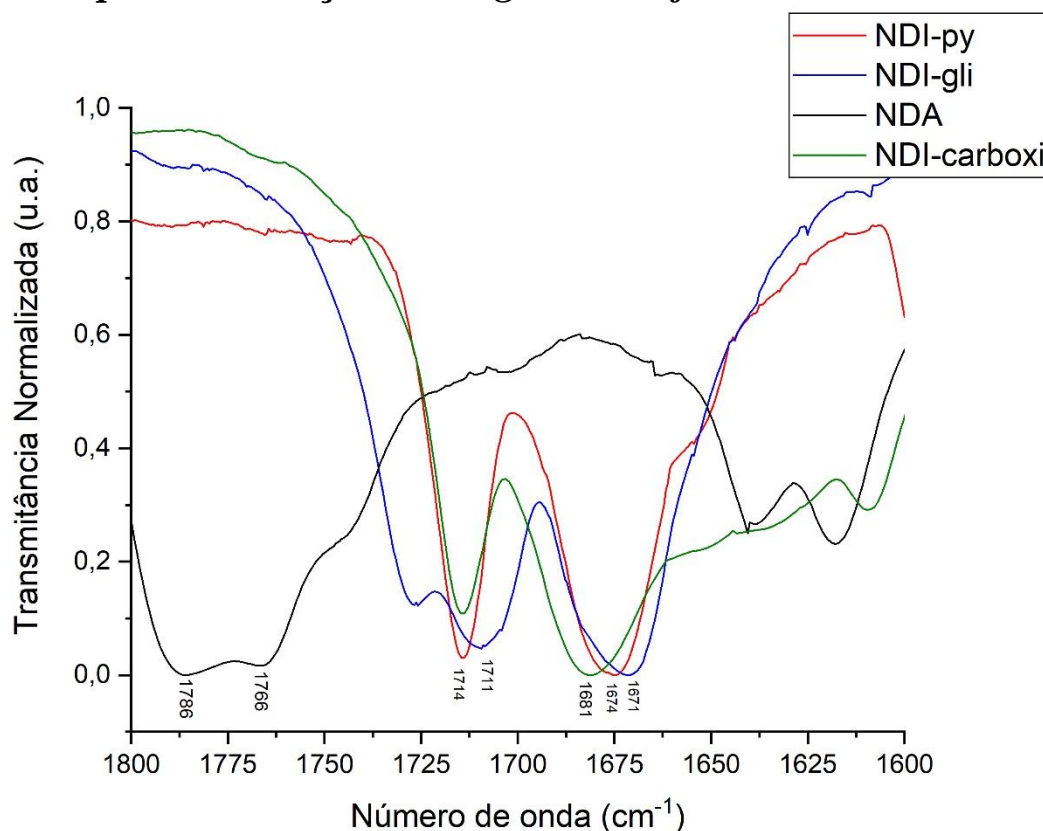


Figura 157. Espectro de absorção na região do Infravermelho das três NDIs e do precursor NDA.

Os espectros de absorção na região do IV nos permite identificar a formação de uma NDI em síntese comparando seu espectro com o do precursor NDA. O precursor NDA possui bandas características de estiramento simétrico e assimétrico de carbonilas de grupos anidrido em 1786 cm^{-1} e 1766 cm^{-1} . Nas moléculas NDIs esses estiramentos têm um significativo deslocamento devido a formação do grupo imida, onde esses estiramentos caem na região de 1714 cm^{-1} para o estiramento simétrico e 1674 cm^{-1} para o estiramento assimétrico, com pequenos deslocamento conforme varia-se os grupos substituintes R ligados aos N das imidas, algo que podemos observar pelo espectro acima. Estiramentos de carbonilas de grupo imida podem ser consideradas como impressões digitais dessas moléculas na região do IV, visto que são as bandas com maior absorvidade, além de caracterizar a formação dessas moléculas.¹²¹ Em produtos contendo NDIs ligadas, como no caso de MOFs e polímeros de coordenação, esses estiramentos estarão presente e deverão indicar a presença dessas moléculas na estrutura, visto que mesmo deslocadas (cerca de 5 a 10 cm^{-1}) ou menos intensas essas deverão aparecer, conforme indica a literatura. Além do mais, essas bandas podem interagir com algumas espécies como Li^+ , onde no caso de um MOF contendo NDI ser intercalado com essa espécie, e assim as bandas de estiramento de $\text{C}=\text{O}$ sofrer deslocamentos e diminuição de intensidade devido a formação da interação $\text{C}=\text{O}-\text{Li}^+$, como já foi observado.⁸⁷ Os espectros obtidos estão de acordo com a literatura, e suas versões completos foram colocados como figuras em anexo nesse trabalho.

3.4 Caracterização dos MOFs com NDIs

Para as sínteses dos produtos derivados da combinação das NDIs com sais de metais de transição utilizou-se três técnicas analíticas: Espectroscopia Absorção no UV-Vis, Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) e Difração de Raios-X de Pó (PDRX). A primeira deveria nos mostrar bandas largas referente a absorção dos centros metálicos e características de polímeros do tipo MOF. A absorção na região do infravermelho foi utilizada para verificar a presença de bandas características dos reagentes precursores, sobretudo das NDIs, e compará-las com o espectro dos produtos obtidos. Já análises de difração de raios-X de pó nos daria informações sobre a estrutura como cristalinidade, padrão de difração e identidade do composto, além de poder ser comparado com produtos já existentes na literatura e assim obter informações sobre a natureza do mesmo.

3.4.1 Sínteses com ligantes 4,4'-Bipiridina e Ácido Tereftálico + Metais (Fe^{3+} , Ni^{2+} e Co^{2+})

Como já dito nos procedimentos experimentais, nas sínteses onde utilizou-se NDIs (NDI-gli e NDI-py), os ligantes de suporte ácido tereftálico (TPA) ou a 4,4'-bipiridina (Bipy) combinada aos centros metálicos Fe^{3+} , Ni^{2+} e Co^{2+} (quando utilizada a Bipy) mostrou as misturas não reagiram. Para Confirmar isso obtivemos espectros de absorção do meio reacional, que mostrou apenas as bandas de absorção características das NDIs em seus comprimentos de onda característicos, confirmando assim que essas misturas de fato não reagiram.

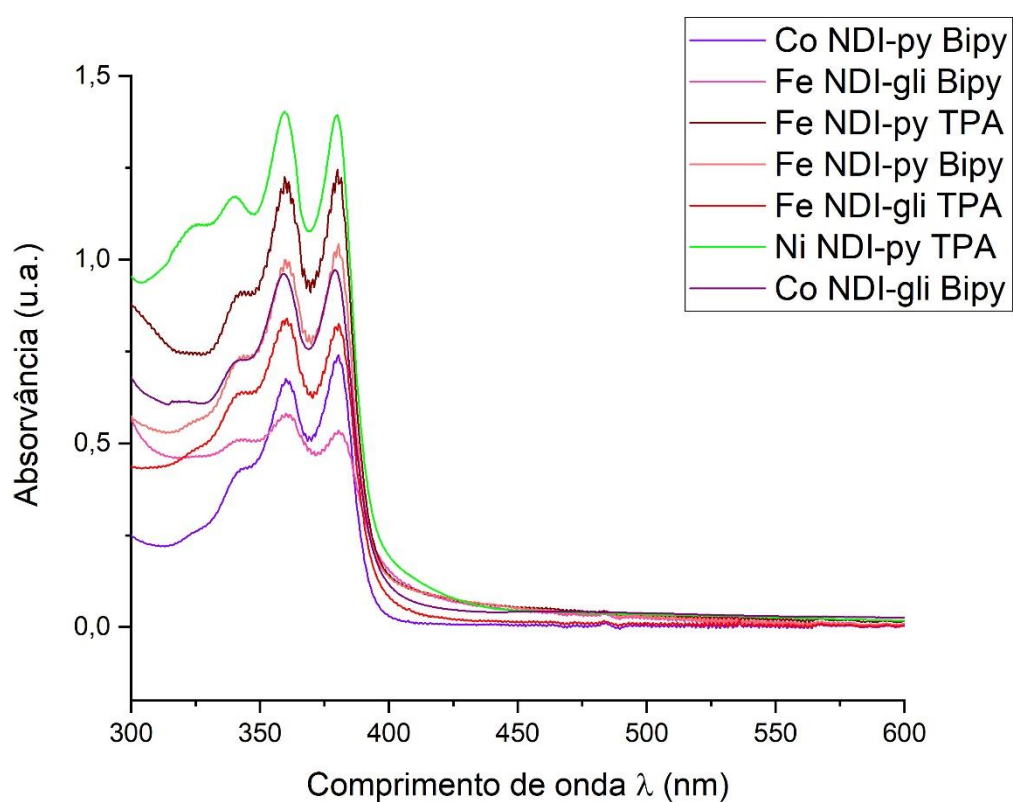


Figura 158. Espectros de absorção na região do UV-Vis do pós-sínteses tentativas.

3.4.2 Síntese CoNDI-py TPA (MOF CoNDI-py-2)

Essa síntese foi realizada com o objetivo de reproduzir o produto de um trabalho já realizado no nosso grupo. Seus dados de caracterização foram utilizados para saber se a estrutura foi formada na síntese e também se a molécula NDI-py estava ou não se ligando e formando a mesma estrutura publicada. Os espectros obtidos foram comparados com os dados publicados no referido trabalho.

Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis

O primeiro dado a ser obtido foi o espectro de absorção na região do UV-Vis, visando comparar esse com o espectro já publicado no trabalho de Castaldelli,¹¹⁴ onde por meio de um fibra óptica de reflectância difusa, obtivemos o mesmo na região entre 360 nm e 890 nm, e observamos bandas largas, sendo a primeira começando por volta de 360 nm e terminando em 410 nm; a segunda banda bem larga que começa por volta de 460 nm e termina em próximo a 600 nm (com pico máximo em 520 nm), e uma terceira banda com pico máximo em 792 nm é observada. O mesmo padrão é observado no espectro da tese de Castaldelli, onde temos esse mesmo perfil (linha verde). Sabemos que a fibra óptica tem dependência da altura entre a amostra e o detector da fibra, onde a variação de altura entre a fibra e a amostra resulta em variação de intensidade. Esse espectro obtido e comparado nos deu indícios de que o produto foi realmente formado na síntese.

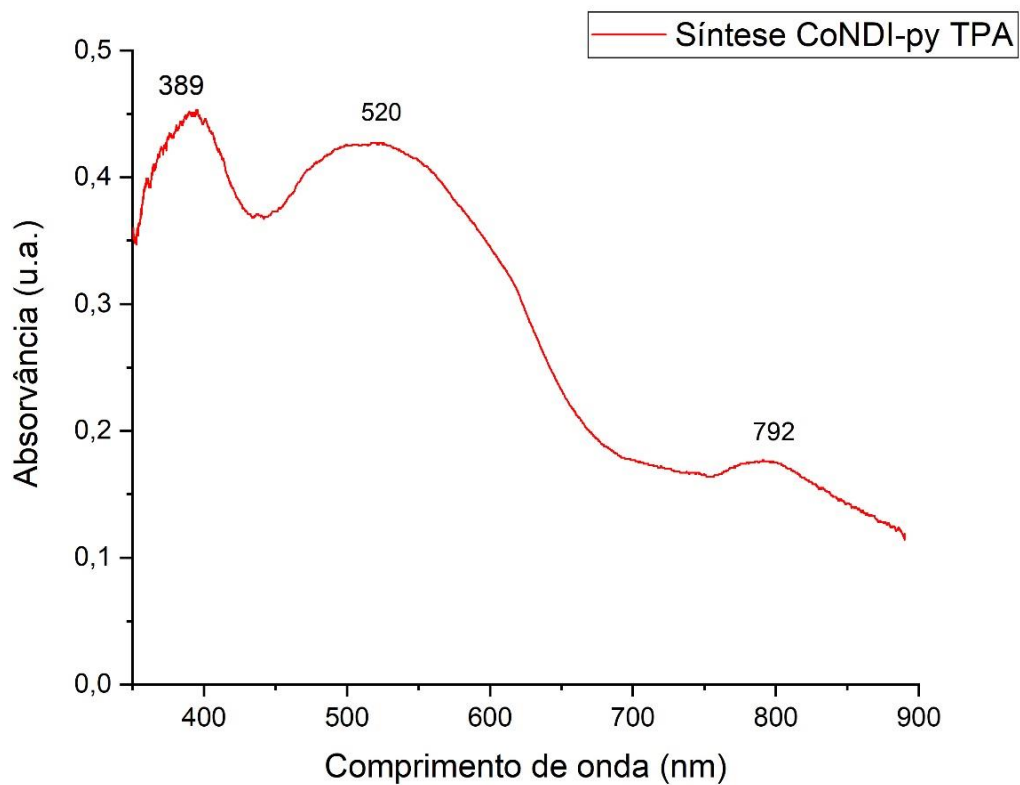


Figura 159. Espectro de absorção na região do UV-Vis do produto obtido na síntese CoNDI-py TPA.

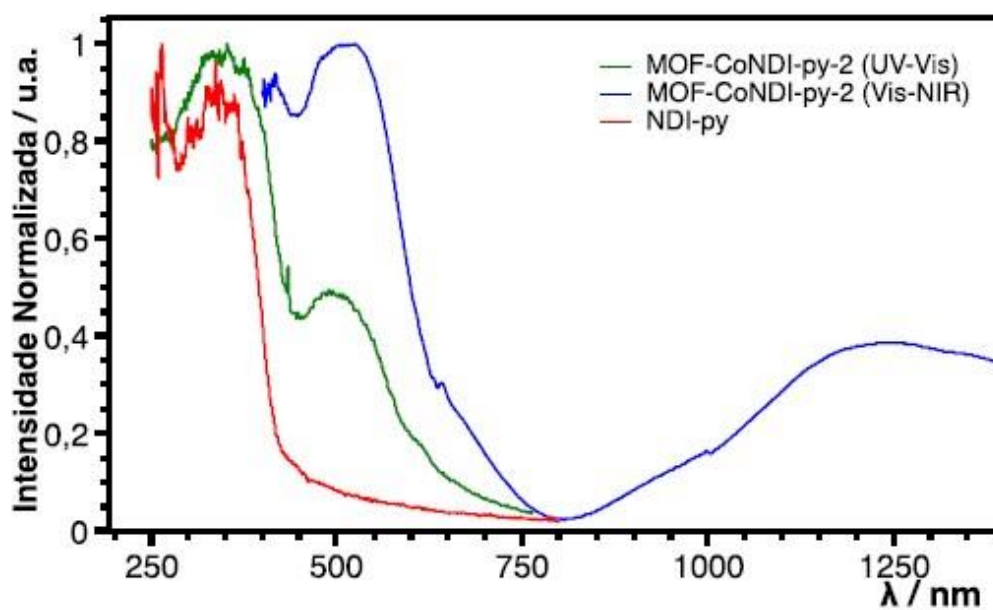


Figura 160. Espectro de absorção no UV-Vis do MOF CoNDI-py-2 de Castaldelli.¹¹⁴

Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do IV do produto obtido na síntese nos revelou duas bandas principais, uma em 1711 cm^{-1} e 1676 cm^{-1} . Essas bandas eram esperadas nessa região e são possivelmente são de estiramentos simétrico e assimétrico de C=O de grupo imida. O espectro de absorção no IV obtido foi comparado com espectro de IV do MOF CoNDI-py-2 de Castaldelli, que mostrou os mesmos estiramentos simétrico e assimétrico de C=O de grupo imida em 1719 cm^{-1} e 1677 cm^{-1} respectivamente. Outras bandas intensas em 1553 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} e 751 cm^{-1} aparecem no referido trabalho em 1555 cm^{-1} , 1381 cm^{-1} e 752 cm^{-1} e são atribuídas respectivamente a: Estiramento C=C de Aromático (NDI-py + TPA); Estiramento N-O de NO_3^- + Estiramento simétrico O=C=O do TPA; e Dobramento Ar-H fora do plano da NDI-py e dobramento O=C=O no plano do TPA. Com isso a análise por FTIR reforçou mais ainda a possível presença do produto formado na síntese.

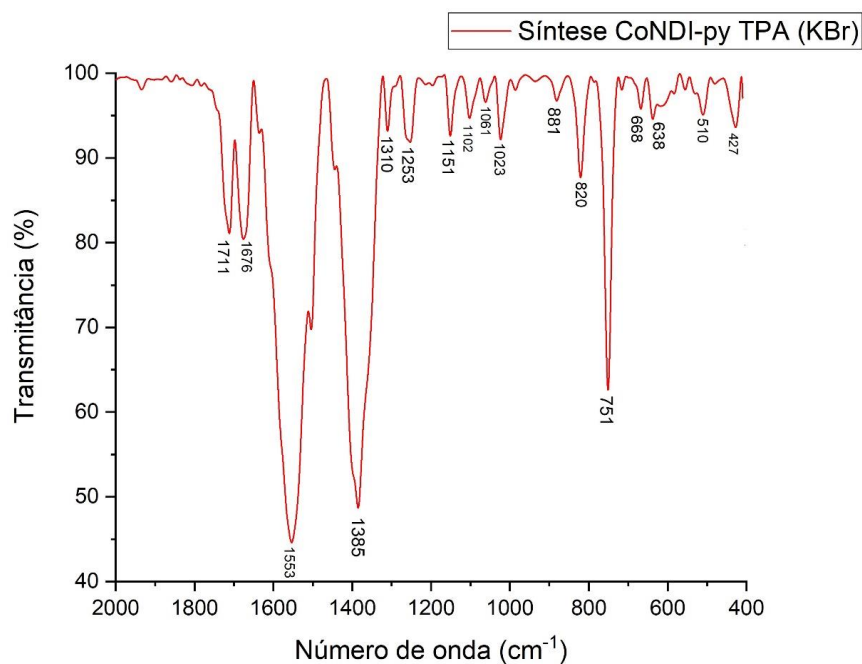


Figura 161. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoNDI-py TPA.

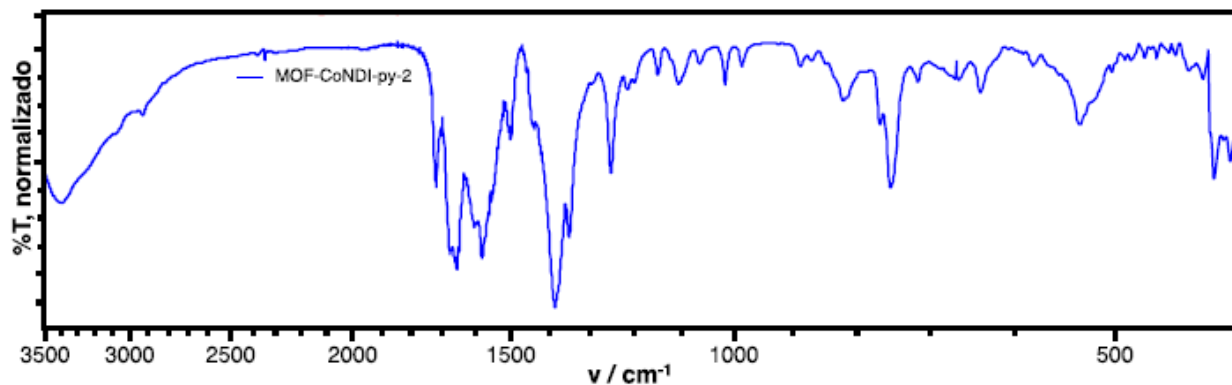


Figura 162. Espectro de absorção na região do Infravermelho do MOF CoNDI-py-2 de Castaldelli.¹¹⁴

Difração de Raios-x no Pó (PDRX)

Essa análise não serviu muito bem para o composto dessa síntese pois o espectro obtido está pouco definido, com picos bem largos e alguns indistinguíveis de sua linha base, essa que aliás também está bem pouco definida. Isso ocorreu possivelmente por conta do tempo em que a síntese foi feita e o produto foi levado a caracterização por PDRX. No geral o espectro obtido tem características de um composto semi-cristalino e não de um composto cristalino como esperávamos, o que dificultou a comparação para com o MOF CoNDI-py-2.

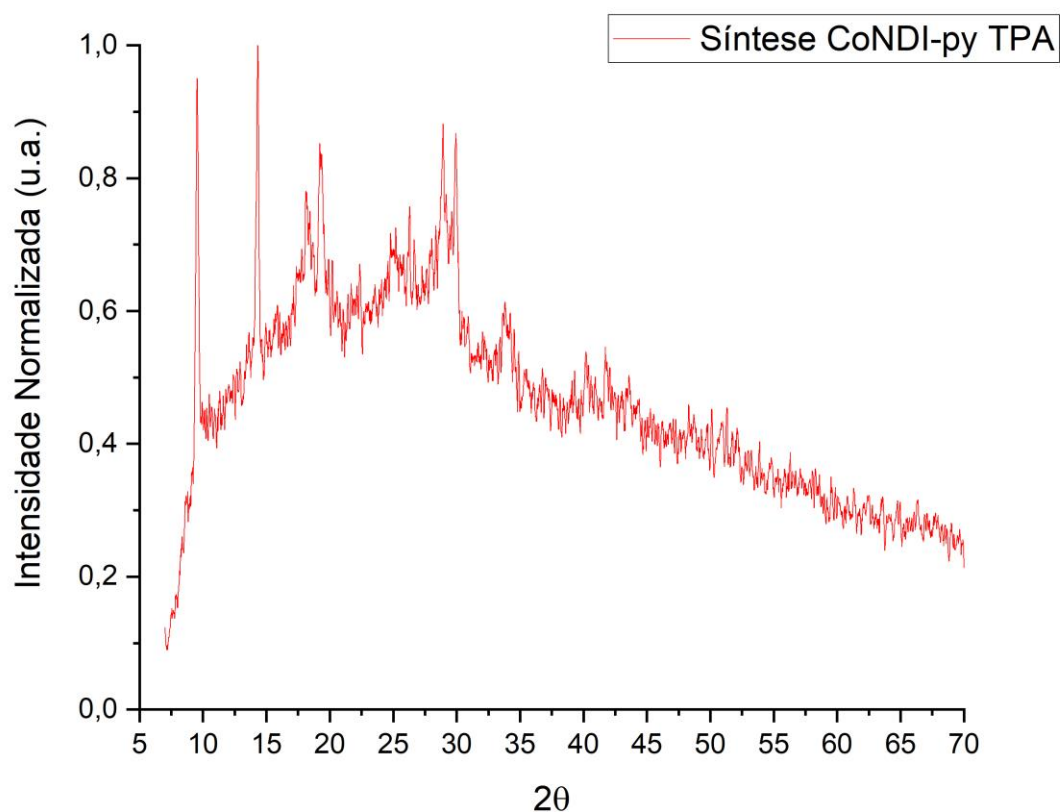


Figura 163. Difratograma de pó obtido do produto da síntese CoNDI-py TPA.

3.4.3 Síntese CoNDI-gli TPA

Como já dito anteriormente, essa síntese foi realizada com o objetivo de obter um MOF análogo ao MOF CoNDI-py-2, onde o ligante NDI-py seria substituído pelo ligante NDI-gli.

Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho foi obtido para servir de comparação entre os produtos das diversas sínteses realizadas e também para podermos observar se a NDI-gli estava ou não se coordenando a rede, sendo essa feita com base na região entre aproximadamente 1650 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} , esperando-se encontrar bandas de intensidade média ou alta, referentes a estiramentos simétrico e assimétrico de C=O de grupo funcional imida, visto que essas bandas são as mais proeminentes no espectro de absorção das NDIs, e também são encontradas nos MOFs e complexos contendo NDIs ligadas a rede de coordenação. De todas as sínteses realizadas onde obtivemos produtos, os espectros de absorção na região do infravermelho não mostraram essas bandas proeminentes na região citada, algo diferente do que acontece quando usamos a NDI-py na síntese, onde seu espectro mostrou essas bandas com intensidades médias. Bandas de intensidades muito pequenas aparecem nessa região, porém, comparando-se os espectros da síntese CoNDI-py-TPA e de outros casos na literatura esperávamos ter encontrados bandas mais intensas e com pequenos deslocamentos de cerca de 5 cm^{-1} . Dessa forma podemos concluir que o espectro de absorção na região do infravermelho nos deu indícios de que a NDI-gli não está se coordenando a rede. Por conta disso realizamos a já citada síntese CoTPA, onde não se adicionamos a NDI-gli e observamos a formação do sólido violeta, em maior quantidade e de aparência mais cristalina; com isso seus espectros de absorção na região do UV-Vis e IV e também o PDRX foram obtidos e utilizados como base de comparação. Esse produto é chamado na literatura de MOF-71 e é composto de Co^{2+} ligado ao ácido tereftálico e DMF.¹²²

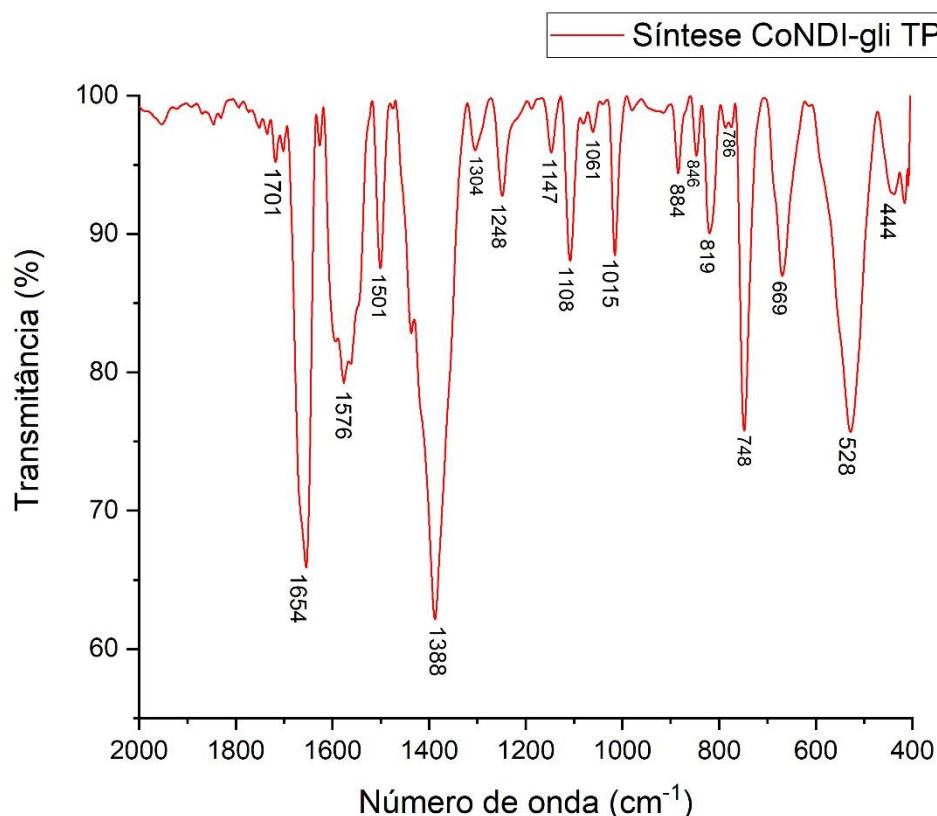


Figura 164. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoNDI-gli TPA.

Como podemos observar no espectro acima, a região entre 1600 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} mostrou apenas duas bandas, uma bastante intensa em 1654 cm^{-1} e outra muito pouco intensa em 1701 cm^{-1} . Fica difícil atribuir essas bandas a estiramentos simétrico e assimétrico de C=O de grupo imida, primeiramente por conta da grande diferença de intensidade entre elas, visto que caso a NDI-gli estivesse ligada a estrutura essas bandas deveriam ter intensidades parecidas. Além disso, os deslocamentos observados deveriam ser proporcionais, onde na NDI-gli livre o estiramento simétrico de C=O aparece em 1711 cm^{-1} e nesse espectro a banda em 1701 cm^{-1} indicaria um deslocamento de 10 cm^{-1} ; já o estiramento assimétrico de C=O aparece na NDI-gli livre em 1671 cm^{-1} e nesse espectro apareceria em 1654 cm^{-1} , cerca de 17 cm^{-1} de deslocamento, algo totalmente desproporcional. Por conta disso tivemos indícios de que nessas sínteses a molécula de NDI-gli não estava se ligando e formando a rede.

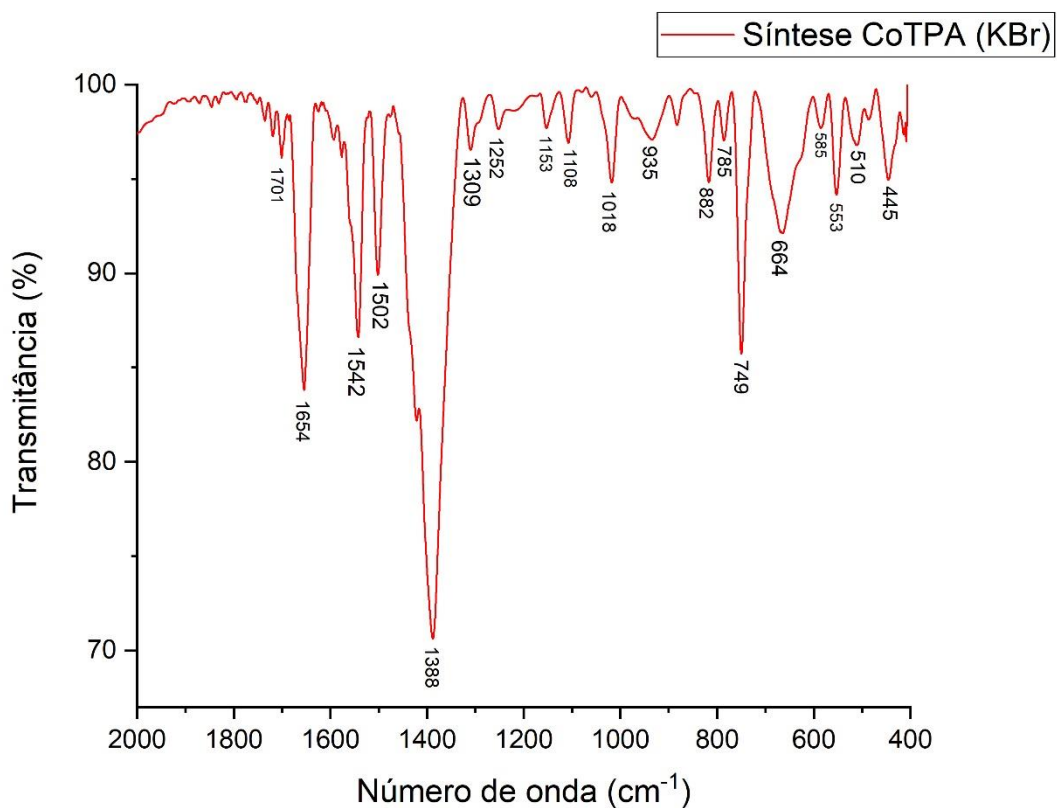


Figura 165. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoTPA.

Esse produto é conhecido na literatura como Co-MOF-71 ou $[\text{Co}(\text{BDC})(\text{DMF})]_n$, e como seu nome indica é um MOF composto por Co^{2+} , ácido tereftálico (desprotonado na forma de BDC^{2-}) e DMF.¹²³ Seu espectro de FTIR mostra basicamente 6 bandas principais de absorção em: 1656 cm^{-1} , 1545 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1113 cm^{-1} , 1013 cm^{-1} e 752 cm^{-1} . Nesse trabalho essas bandas não foram atribuídas, porém tomando em conta outros trabalho de caracterização de MOFs contendo ligantes ácidos carboxílicos podemos supor com base na literatura que as 4 bandas principais entre 1388 cm^{-1} a 1654 cm^{-1} são de estiramentos de C=O e C-O de grupo carboxilato, indicando assim a desprotonação desses a partir de seus ácidos.⁵⁷ No espectro obtido do nosso produto podemos observar bandas em 1654 cm^{-1} , 1542 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} , 1108 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} e 749 cm^{-1} , além de outras bandas menos intensas.

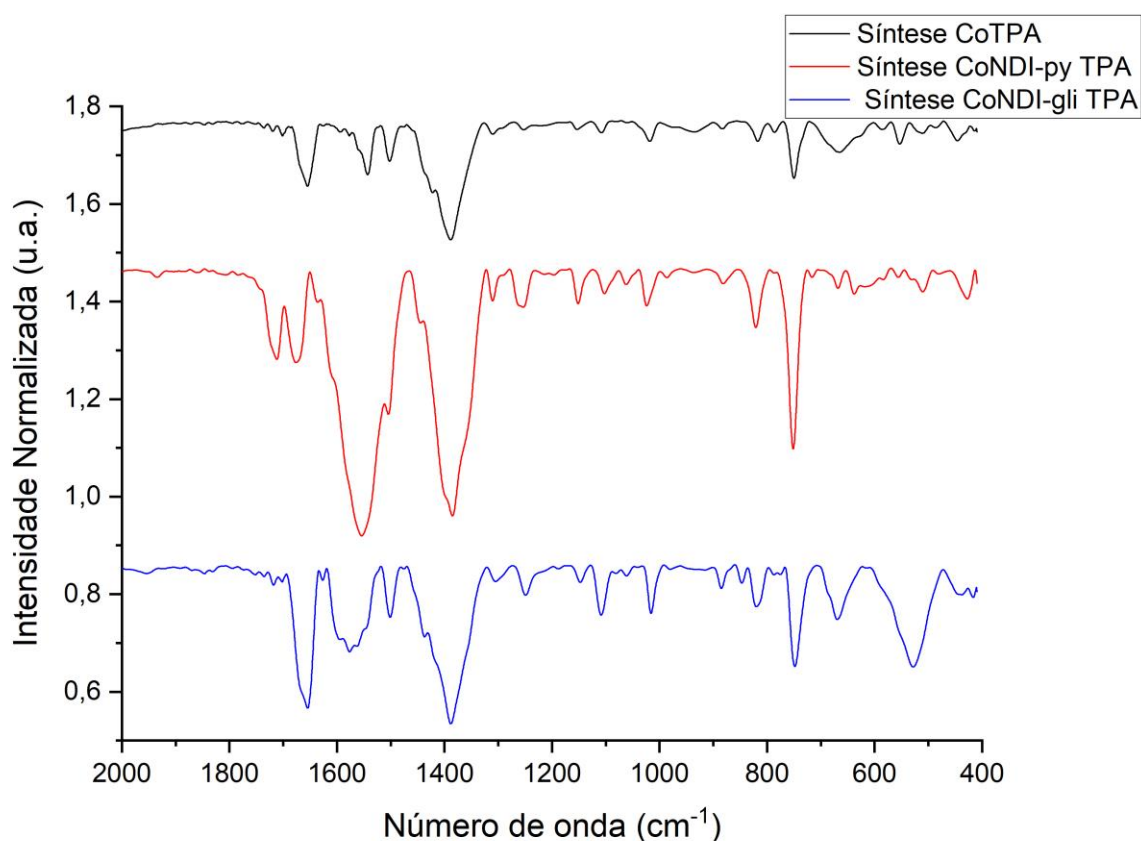


Figura 166. Espectros de absorção na região do Infravermelho dos produtos utilizando o ligante de suporte TPA.

Os espectros de absorção na região do IV foram empilhados para serem comparados, e com isso observamos que apenas no espectro da síntese CoNDI-py-TPA tivemos indício de que o produto formado continha a molécula NDI-py ligada devido a presença de duas bandas relativamente intensas, na região entre 1600 cm⁻¹ e 1800 cm⁻¹, conforme já discutido. Os espectros dos produtos das sínteses CoNDI-gli-TPA e CoTPA mostram um perfil muito parecido indicando que esses podem ser o mesmo produto, além da ausência de bandas de estiramento de C=O de imida destacáveis no produto da síntese CoNDI-gli-TPA.

Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis

Obtivemos o espectro de absorção na região do UV-Vis dos produtos das sínteses com o ligante de suporte ácido tereftálico. Os espectros abaixo foram obtidos em um espectrofotômetro convencional e as amostras foram inseridas em uma pastilha de KBr, já que por esse método é possível observar-se absorções na região do UV-Vis, sobretudo regiões do UV abaixo de 360 nm, o que não é possível de observar quando utilizada a fibra óptica de reflectância difusa, e dessa forma podemos ver possíveis transições, sobretudo dos ligantes NDIs caso esses estejam coordenados a rede.

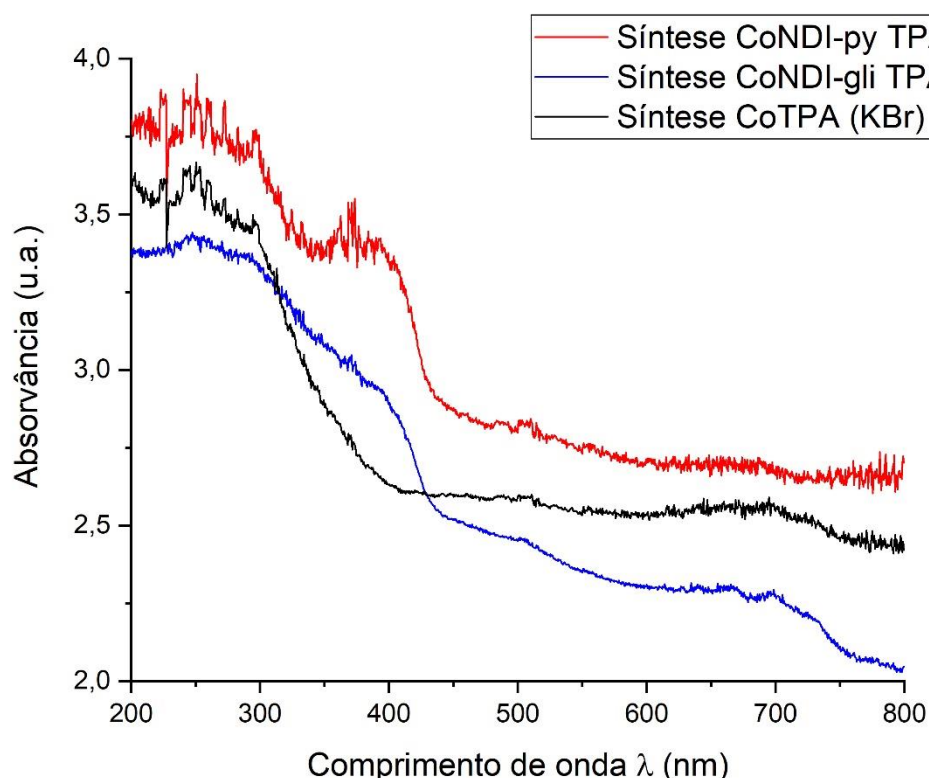


Figura 167. Espectros de absorção na região do UV-Vis dos produtos utilizando o ligante ácido tereftálico.

O produto da síntese CoNDI-py-TPA mostrou um padrão bem diferente, com uma banda larga intensa que começa próxima a 400 nm e vai até cerca de 320 nm, indicando assim que de fato a molécula NDI-py provavelmente está presente na estrutura pois as transições devido as progressões vibrônicas das NDI livres caem nessa região do UV. O perfil de absorção do produto da síntese CoTPA mostra um padrão bem diferente, com uma absorção que começa próxima a 390 nm mas sem a presença da banda larga presente no espectro do produto CoNDI-py-TPA. Já no espectro do produto da síntese CoNDI-gli-TPA vemos um padrão de absorção diferente do produto CoTPA, mas sem a banda intensa e destacável na região do UV entre 400 nm e 320 nm, tendo sim uma absorção nessa região, porém com um padrão diferente do produto CoNDI-py-TPA.

Difração de Raios-X no Pó (PDRX)

Fizemos a comparação dos difratogramas, onde vemos que os produtos das sínteses CoNDI-gli-TPA e CoTPA mostraram um perfil parecido entre si, indicando que esses de fato são o mesmo produto e que a molécula NDI-gli não se ligou a estrutura. Diferenças podem se dar por conta do perfil menos cristalino do espectro do produto da síntese CoTPA. O espectro do produto da síntese CoNDI-py-TPA ficou pouco definido, porém ainda assim podemos ver um perfil diferente nesse difratograma.

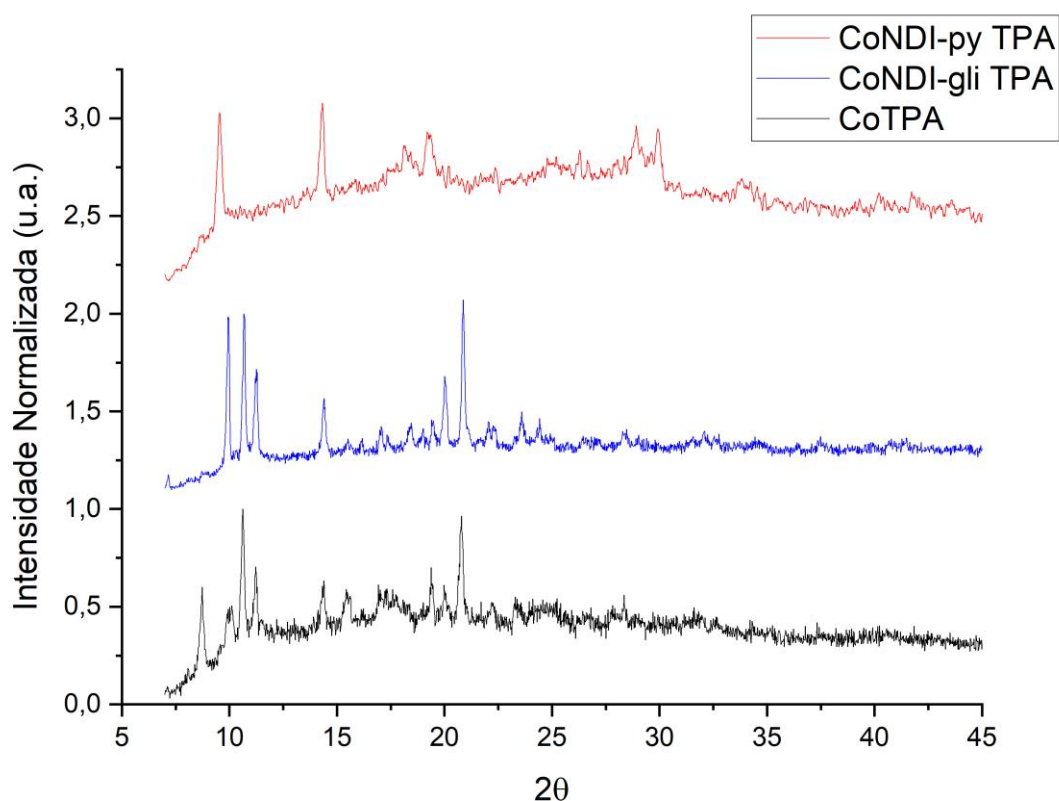


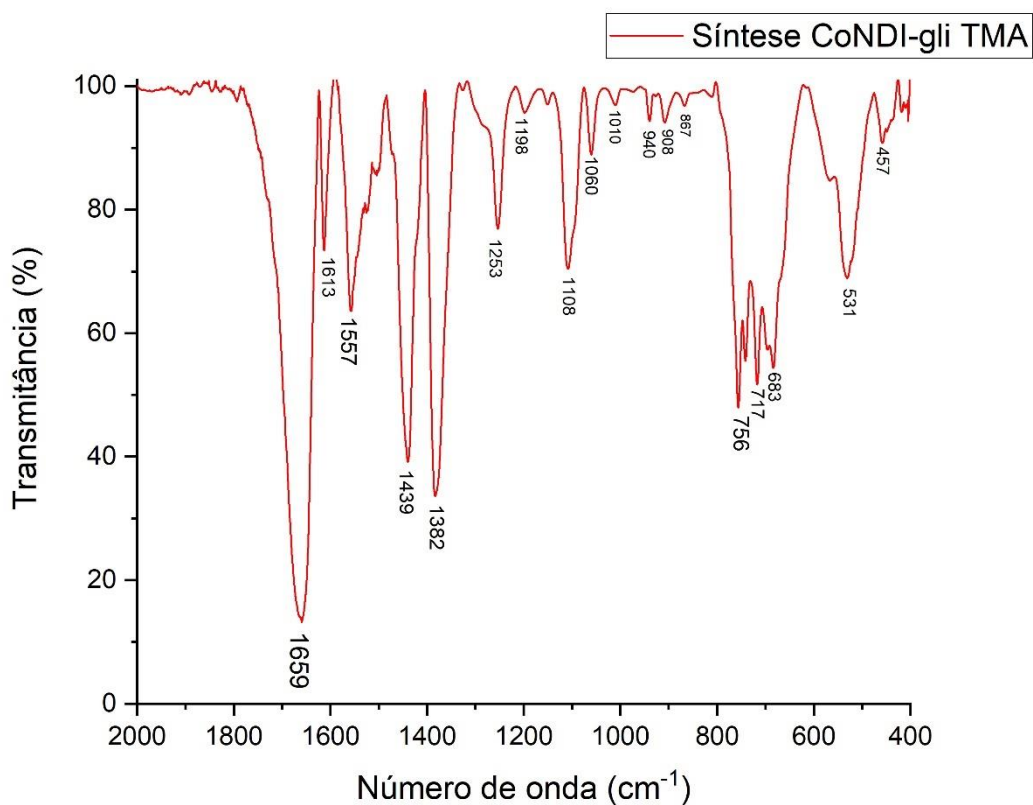
Figura 168. Difratogramas de raios-X no Pó empilhados dos produtos das sínteses utilizando o ligante ácido tereftálico.

3.4.4 Sínteses Utilizando Ácido Trimésico

Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

Novamente essa técnica foi utilizada de forma comparativa entre os produtos formados nas diversas sínteses. Nesses casos não identificamos bandas de intensidades relativamente médias entre 1700 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} referentes a estiramento simétrico de C=O de grupo imida. Já a região entre 1670 cm^{-1} e 1680 cm^{-1} , essa referente a estiramento assimétrico de C=O de grupo imida, parece estar sobreposta por uma larga banda de absorção, possivelmente essa referente a estiramentos de C=O de grupos ácidos carboxílicos, visto que no ligante ácido trimésico têm-se três grupos ácidos carboxílicos por molécula.

Para a síntese onde utilizamos o ligante NDI-gli, observamos apenas uma banda muito intensa com pico em 1659 cm^{-1} , indicando assim que essa molécula não se ligou na estrutura.



-Figura 169. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoNDI-gli-TMA.

Quando utilizamos o ligante NDI-py observamos uma banda muito intensa com pico em 1656 cm^{-1} e outra banda bem pouco intensa em 1735 cm^{-1} , e com certeza essas não são de estiramentos de $\text{C}=\text{O}$ de grupo funcional imida, já que suas intensidades são muito diferentes. Dessa forma tivemos indícios de que a NDI-py também não estaria se ligando a estrutura formada, assim como no caso anterior.

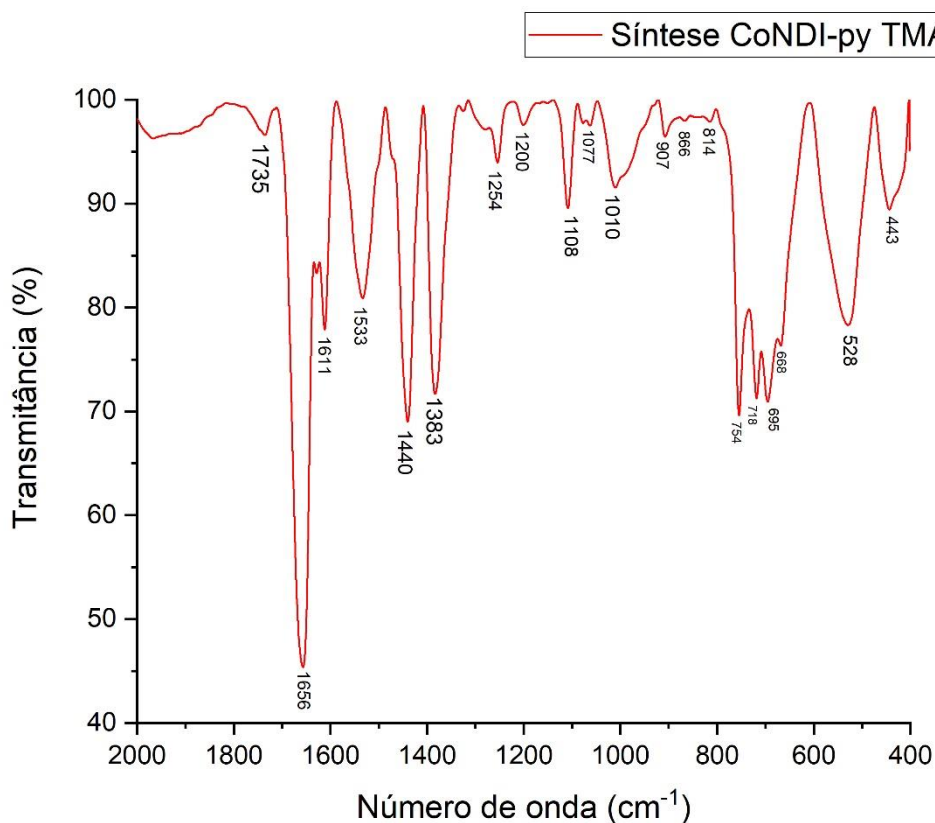


Figura 170. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoNDI-py-TMA.

Por fim fizemos a síntese chamada de CoTMA para usarmos os dados de caracterização de forma comparativa. O espectro de absorção na região do IV desse composto mostra uma banda bem larga com pico em 1676 cm^{-1} , e seu perfil espectral é bem parecido com o dos produtos das sínteses CoNDI-gli-TMA e CoNDI-py-TMA, nos dando indícios de que em todas as sínteses o mesmo composto é formado, ou seja, o MOF contendo o centro Co^{2+} ligado apenas ao ácido trimésico. Além disso as bandas em 1676 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} , 1539 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} e 1381 cm^{-1} provavelmente são de estiramentos de $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$ de grupos carboxilatos, conforme indica a literatura e também os casos anteriores.

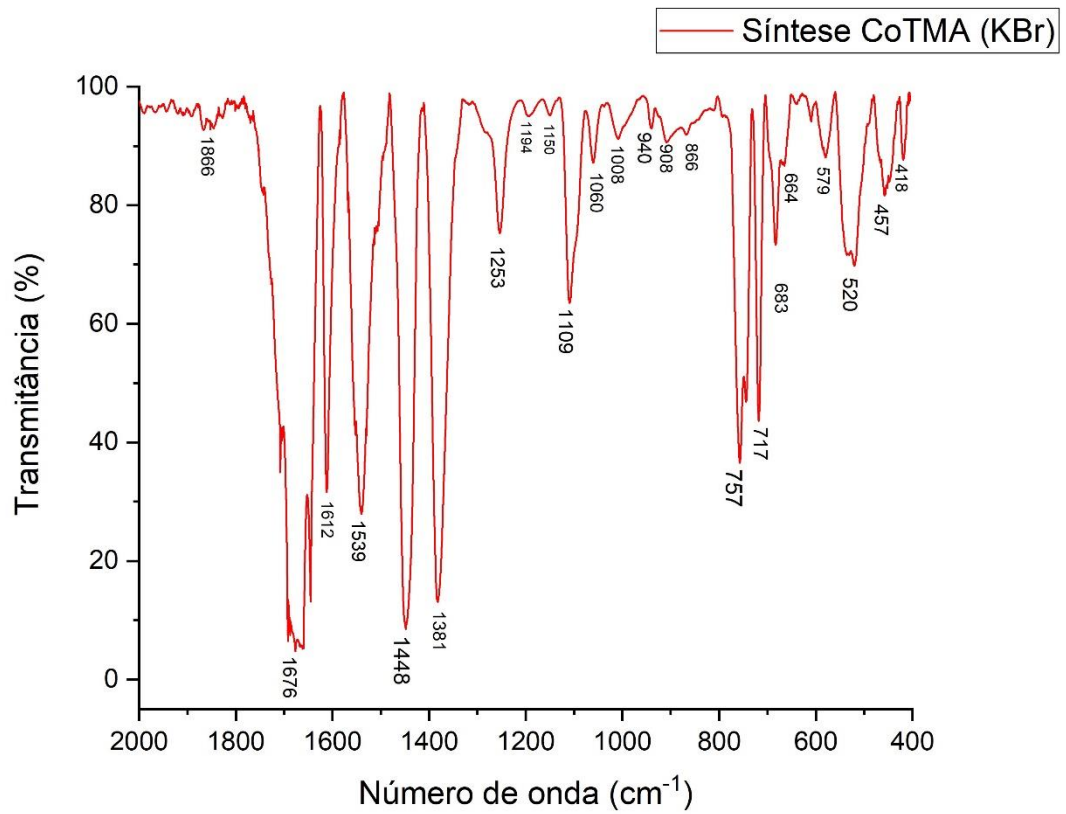


Figura 171. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoTMA.

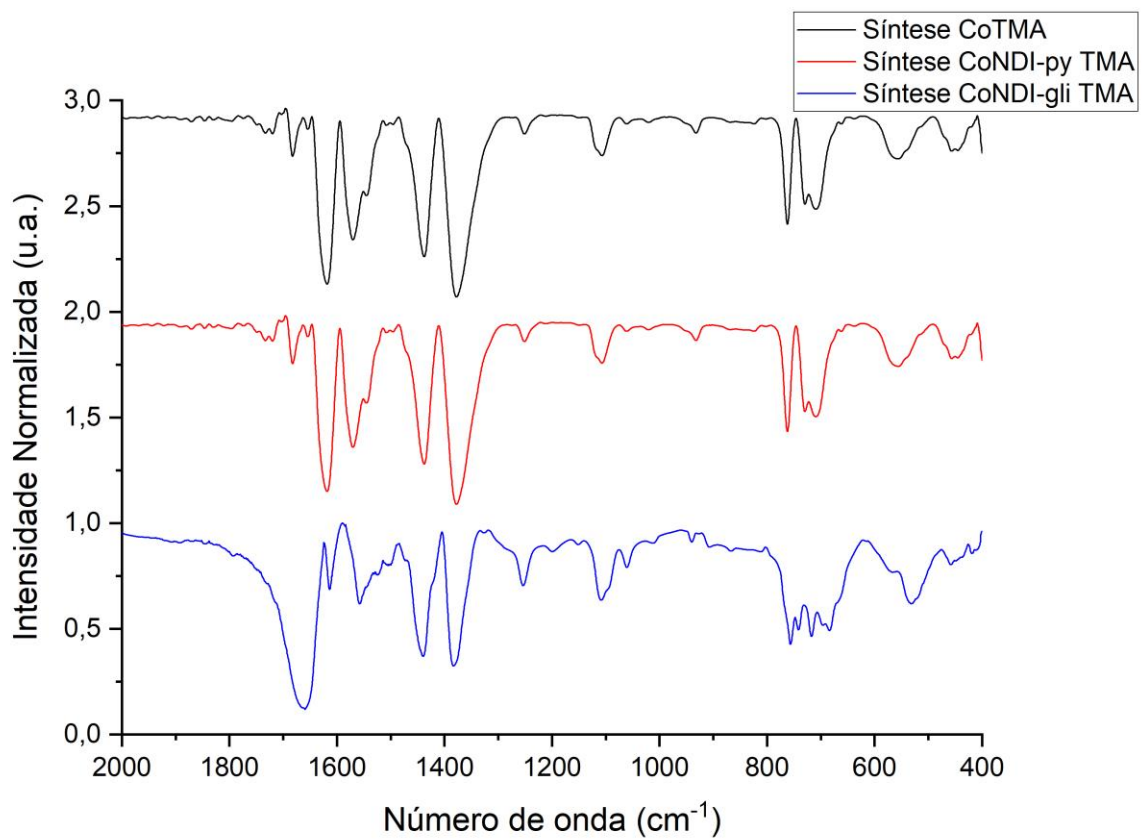


Figura 172. Espectros de absorção na região do infravermelho das sínteses utilizando NDIs e ácido trimésico.

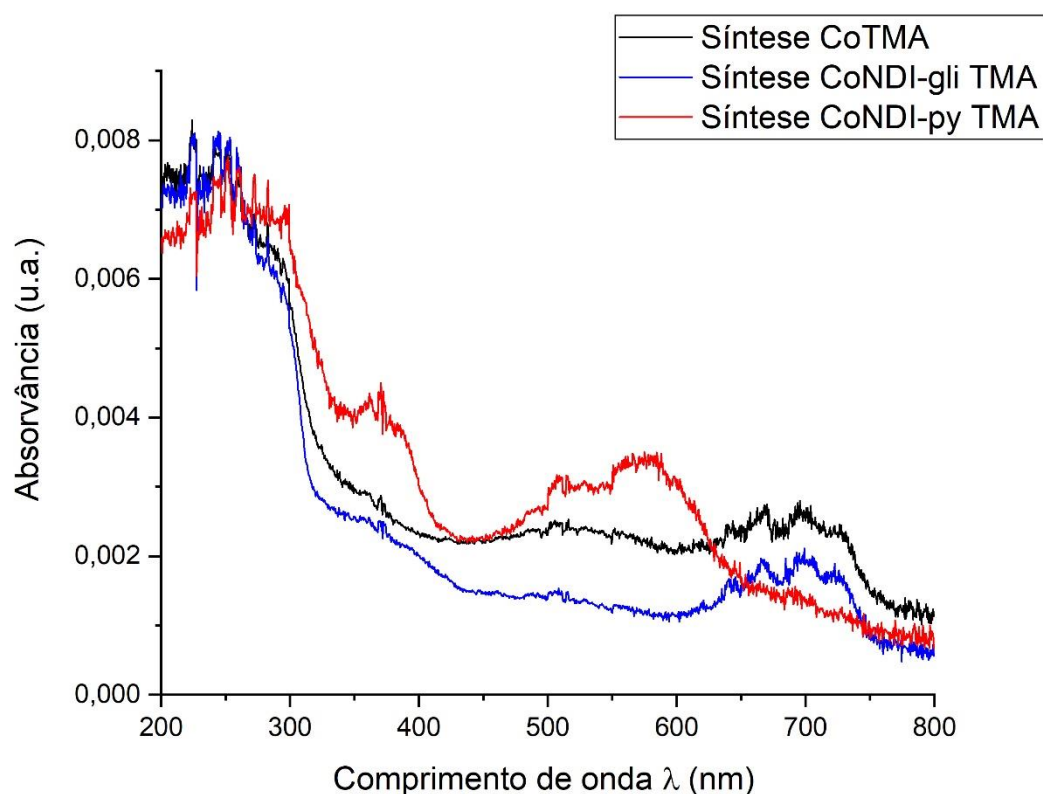
Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis

Figura 173. Espectros de absorção na região do UV-Vis dos produtos das sínteses utilizando o ligante de suporte ácido trimésico.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis dos produtos utilizando o ligante de suporte ácido trimésico mostraram um perfil praticamente idêntico entre os produtos das sínteses CoNDI-gli-TMA e CoTMA, mostrando que esses com certeza são o mesmo produto e que a NDI-gli não se ligou a estrutura. Já no espectro de absorção do produto da síntese CoNDI-py-TMA observamos um perfil espectral diferente dos outros dois, com uma banda relativamente intensa começando por volta de 650 nm e terminando próxima a 450 nm e uma segunda banda de absorção mais intensa, começando próxima a 400 nm e terminando próxima a 320 nm, banda essa muito parecida com a banda presente no produto da síntese CoNDI-py-TPA, o que nos deu indícios contrários ao dados pela análise de FTIR, indicando que nessa síntese obtivemos um produto diferente, talvez contendo a molécula NDI-py ligada a estrutura.

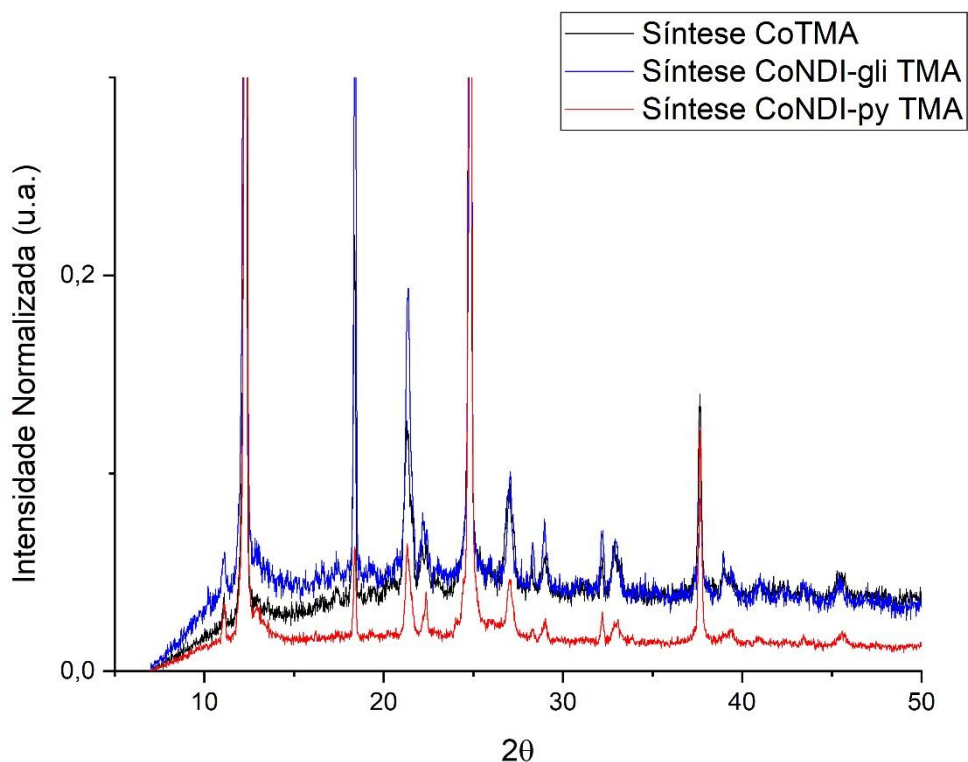
Difração de Raios-x no Pó (PDRX)

Figura 174. Difratogramas de raios-X no pó sobrepostos dos produtos utilizando o ligante de suporte ácido trimésico.

Por fim obtivemos os difratogramas de pó dos três produtos das sínteses utilizando o ligante ácido trimésico (TMA). Todos os três mostraram produtos relativamente cristalinos e com picos intensos e bem definidos. Por conta disso os espectros foram sobrepostos e comparados, o que nos mostrou o mesmo perfil para os três produtos, inclusive para o produto da síntese CoNDI-py-TMA, onde tínhamos indícios de que a molécula NDI-py poderia estar se ligando a estrutura. Com isso tivemos a certeza de que os produtos formados nas três diferentes sínteses eram o mesmo e que ambas as moléculas NDI-gli e NDI-py não estavam se ligando a estrutura, que era formada apenas com o ácido trimésico como ligante.

De forma geral na literatura de polímeros e redes de coordenação contendo NDIs não são muito discutidas questões de mecanismos de formação desses produtos, onde a maioria dos trabalhos apresentam dados de caracterização tal como difração de raios X de monocristal, mostrando detalhes da estrutura formada, além de relatar seu método de síntese.

Nesse trabalho tivemos muita dificuldade de entender o processo de formação de polímeros e redes de coordenação contendo moléculas NDIs como ligantes, sobretudo porque essas moléculas parecem ter uma resistência muito grande em se ligar a centros metálicos. O levantamento bibliográfico feito nos mostrou que existem pouquíssimos complexos discretos contendo NDIs na estrutura, complexos esses sempre do tipo binuclear. Já os polímeros de coordenação e MOFs contendo as NDIs parecem seguir um tipo de rota sintética parecida, sempre partindo da mistura dos reagentes precursores com ou sem aquecimento, mas muita pouca coisa é de fato discutida sobre aspectos como a natureza dos solventes utilizados, do porque alguns centros metálicos formarem produtos e outros não, ou do porquê alguns deles terem maior afinidade química do que outros, além do processo mecânico de formação desses compostos.

O trabalho de Chen e Jian-Jun Liu de 2016 introduz um conceito chamado de “catassembly”, algo que pode ser entendido como “catálise de montagem”. Nesse trabalho os autores discutem como a natureza de alguns solventes específicos pode auxiliar na formação da ligação de coordenação entre cátions metálicos e moléculas NDIs, nesse caso a NDI-py. Foi dito que moléculas de solventes ricos em elétrons, tais como N-metilpirrolidin-2-ona (NMP), DMA e também DMF possuem a capacidade de interagir com o núcleo π -ácido das NDIs por meio de forças do tipo par solitário- π , ou “lone pair- π ”, interação essa que ameniza essa acidez no núcleo naftalênico da NDI, levando as moléculas a um estado de transição de mais baixa energia do que a NDI-livre, o que permite o encurtamento da distância entre as moléculas NDIs com cátions metálicos e dessa forma facilitando a ligação de coordenação.¹²⁴ O trabalho mostrou por meio de cálculos teóricos que esses estados de transição levam a um abaixamento de energia. É dito também que outras espécies com pares de elétrons solitários também podem ter esse papel, espécies como ânions ClO_4^- , NO_3^- , capazes de amenizar essa acidez- π dos núcleos das NDIs. No referido trabalho os autores relataram a síntese de duas redes de coordenação contendo a NDI-py ligada aos centros Zn^{2+} e Cu^{2+} , partindo-se dos sais contendo ClO_4^- como contra-íon e DMA como solvente. Por fim concluiu-se a montagem de estruturas contendo NDIs ligadas a centros metálicos pôde ser formada por intermédio de solventes como NMP, DMA, DMF e também com alguma ajuda de certos contra-íons como os citados acima.

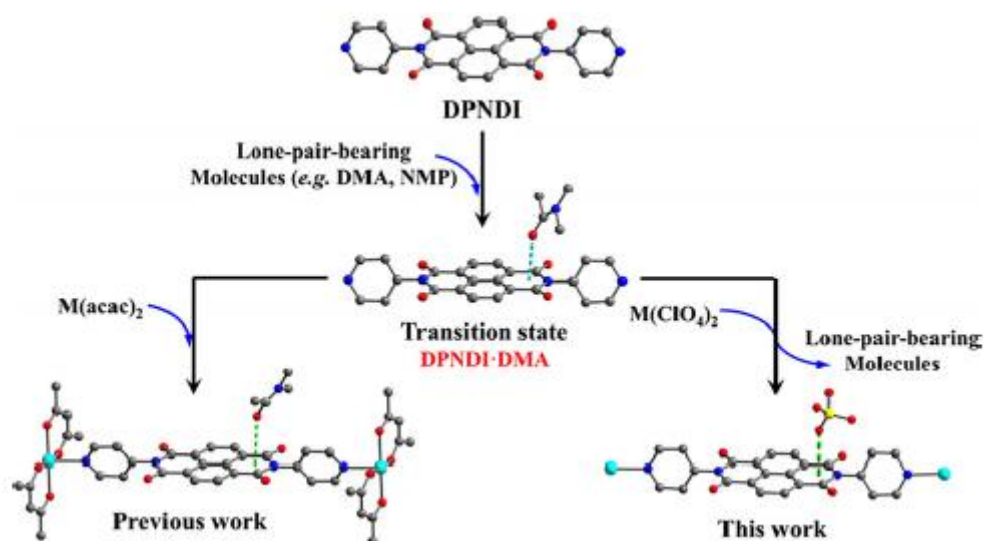


Figura 175. Representação esquemática da formação de redes de coordenação de NDIs sob montagem catalisada por meio de moléculas portadoras de pares eletrônicos solitários.¹²⁴

Por fim podemos dizer que nossas tentativas de síntese de polímeros de coordenação contendo NDIs não deram certo por diversos fatores, dentre eles também pode estar incluído o solvente mais utilizado, o DMF, sendo o único disponível que possui essa capacidade de interação par solitário- π com NDIs, mas não possuindo uma interação tão favorável quando a promovida por DMA. Também apostamos na utilização do ligante de suporte ácido trimésico, onde vimos que esse tende a formar MOFs com centros metálicos muito mais facilmente do que com as NDIs, e assim de certa forma impedindo a ligação dessas a esses centros, além disso, esse junto ao ácido tereftálico era o único ligante de suporte carboxilado disponível. Além disso na literatura já existem muitos produtos derivados da combinação de certas NDIs com metais de transição, deixando poucas possibilidades de produtos para formação em aberto.

Capítulo 4- Conclusões e Perspectivas

O trabalho deu continuidade a outros já desenvolvidos no grupo e por algumas perspectivas deixadas pela tese de Araújo¹²⁰, no qual o mesmo investigou características espectroscópicas e eletroquímicas de uma série de NDIs simétricas, onde uma possível aplicação dessas moléculas estaria na formação de complexos, tais como polímeros de coordenação e MOFs. Baseando-se na ideia de síntese de moléculas NDIs com grupos substituintes R coordenantes, esses poderiam se ligar a diversos centros metálicos e formar novas estruturas, com uma gama de possibilidades de combinação de NDIs e centros metálicos em aberto. Devido a isso, escolhemos as três NDIs mostradas e propusemos sintetizar novos compostos com os centros metálicos 3d escolhidos, porém não obtendo sucesso na síntese de um novo composto. Com o andamento do projeto percebemos a importância dos chamados ligantes de suporte na formação das MOFs, pois como já publicado pelo nosso grupo, o chamado MOF CoNDI-py-2 de Castaldelli¹¹⁴, utilizou o ácido tereftálico como ligante de suporte. Em face disso também apostamos na escolha do ácido trimésico, já que polímeros de coordenação ou MOFs contendo NDIs e esse ligante de suporte não existem na literatura, o que levaria a combinação desses a formação de estruturas inéditas. Vimos que o ácido trimésico é um excelente ligante, onde em praticamente todas as sínteses tentativas utilizando esse e sais de metais de transição conseguimos algum tipo de composto, porém, como observado nesse trabalho, esse ligante parece não permitir ou facilitar a ligação de NDIs a centros metálicos. Por conta disso, sintetizamos alguns compostos com ácido trimésico e os centros metálicos 3d inicialmente propostos e obtivemos produtos em todas as sínteses, produtos esses com características de MOF e em alguns casos com aparência cristalina. Nesse trabalho utilizamos rotas sintéticas distintas das encontradas e os produtos provenientes das sínteses CuTMA e FeTMA já existem na literatura e são conhecidos respectivamente como MOFs HKUST-1 ou Cu-BTC e Fe-BTC; porém no caso dos centros metálicos Co^{2+} e Ni^{2+} , já existe na literatura a combinação desses com ácido trimésico por diversas rotas sintéticas, entretanto os dados de difração de raios-X no pó não mostraram correlação dos produtos obtidos nas sínteses CoTMA e NiTMA com o que foi encontrado na literatura, evidenciando que são redes distintas. Também temos fortes indícios de que formamos 5 MOFs bimetálicas novas, essas provenientes da combinação dos metais 3d escolhidos com o ligante ácido trimésico. Nesse trabalho também exploramos métodos espectroscópicos de caracterização, principalmente por absorção na região do visível, onde discutimos a natureza das transições eletrônicas, algo que não encontramos no MOFs

contendo ligantes ácido trimésico. Caracterizamos com o auxílio dos espectros de absorção na região do infravermelho e visível e por difração de raios-X no pó, sendo essas análises usadas mais como forma comparativa para sabermos se os produtos formados em nossas sínteses eram inéditos, ou no caso dos MOFs bimetálicos se tratavam de misturas, o que nos mostrou a formação de novas fases nesses produtos.

Como aplicação e continuidade a esse trabalho pensamos em realizar uma análise eletroquímica mais detalhada e aprofundada para entender o comportamento que observamos até então dados. Buscaremos analisar o comportamento de carga e descarga de determinados íons, tais como Li^+ e Na^+ , de forma a avaliar a aplicabilidade dessas estruturas em baterias e sistemas eletroquímicos e sistematizar o comportamento dessas estruturas contendo ácido trimésico.

Ainda não conseguimos obter outros dados por métodos de análise, tais como medidas de área superficial pelo método de BET, dados de ressonância de elétrons paramagnéticos (EPR) e dados de susceptibilidade magnética, visto que três dos metais utilizados são do tipo ferromagnético, além de buscar possíveis aplicações destes.

Referências Bibliográficas

1. Buser, H. J., Ludi, A., Schwarzenbach, D. & Petter, W. The Crystal Structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.* **16**, 2704–2710 (1977).
2. Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, M. O. & O. M. Y. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly. **402**, 276–279 (1999).
3. Hoffman, H. A., Chakrabarti, L., Dumont, M. F., Sandler, A. D. & Fernandes, R. Prussian blue nanoparticles for laser-induced photothermal therapy of tumors. *RSC Adv.* **4**, 29729–29734 (2014).
4. Sun, Y. & Zhou, H. C. Recent progress in the synthesis of metal-organic frameworks. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 54202 (2015).
5. Kitagawa, S., Kitaura, R. & Noro, S. I. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 2334–2375 (2004).
6. Mueller, U. *et al.* Metal-organic frameworks - Prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.* **16**, 626–636 (2006).
7. Júnior, S. A. *MOFs Metal-Organic Frameworks Da síntese a aplicações em meio ambiente, saúde e segurança pública.* (Editora CRV, 2016).
8. Ayla R. B. S. Galaço, J. F. L. e O. A. S. OS LANTANÍDEOS NAS REDES METALORGÂNICAS: UMA NOVA CLASSE DE MATERIAIS POROSOS. *Quim. Nova* **X**, 1–13 (2018).
9. Frem, R. C. G. *et al.* Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. *Quim. Nova* **41**, 1178–1191 (2018).
10. Stock, N. & Biswas, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* **112**, 933–969 (2012).
11. Khan, N. A. & Jhung, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coord. Chem. Rev.* **285**, 11–23 (2015).
12. Pichon, A., Lazuen-Garay, A. & James, S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *CrystEngComm* **8**, 211–214 (2006).
13. Schlesinger, M., Schulze, S., Hietschold, M. & Mehring, M. Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$. *Microporous Mesoporous Mater.* **132**, 121–127 (2010).
14. Anumah, A., Louis, H., Hamzat, A. T. & Amusan, O. O. Metal-Organic Frameworks (MOFs): Recent Advances in Synthetic Methodologies and Some Applications. *Chem. Methodol.* **3**, 283–305 (2019).
15. Qiu, L. G. *et al.* Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. *Chem. Commun.* 3642–3644 (2008). doi:10.1039/b804126a
16. Batten, S. R. *et al.* Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm* **14**, 3001–3004 (2012).
17. Panda, D. K., Maity, K., Palukoshka, A., Ibrahim, F. & Saha, S. Li + Ion-Conducting Sulfonate-Based Neutral Metal-Organic Framework. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 4619–4624 (2019).
18. Yaghi, O. M., Li, H. & Groy, T. L. Construction of porous solids from hydrogen-bonded metal complexes of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9096–9101 (1996).
19. Lieb, A. *et al.* MIL-100(V) - A mesoporous vanadium metal organic framework with accessible metal sites. *Microporous Mesoporous Mater.* **157**, 18–23 (2012).
20. Murray, L. J. *et al.* Highly-selective and reversible O₂ binding in Cr 3(1,3,5-benzenetricarboxylate)₂. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7856–7857 (2010).
21. Reinsch, H. & Stock, N. Formation and characterisation of Mn-MIL-100. *CrystEngComm* **15**, 544–550 (2013).
22. Kramer, M., Schwarz, U. & Kaskel, S. Synthesis and properties of the metal-organic framework Mo 3(BTC)₂ (TUDMOF-1). *J. Mater. Chem.* **16**, 2245–2248 (2006).
23. Kozachuk, O. *et al.* Solvothermal growth of a ruthenium metal-organic framework featuring HKUST-1 structure type as thin films on oxide surfaces. *Chem. Commun.* **47**, 8509–8511 (2011).
24. Calderone, P. J., Banerjee, D., Plonka, A. M., Kim, S. J. & Parise, J. B. Temperature dependent structure formation and photoluminescence studies of a series of magnesium-based coordination networks. *Inorganica Chim. Acta* **394**, 452–458 (2013).
25. Volkringer, C. *et al.* Synthesis, single-crystal X-ray microdiffraction, and NMR characterizations of the giant pore metal-organic framework aluminum trimesate MIL-100. *Chem. Mater.* **21**, 5695–5697 (2009).
26. Banerjee, D. *et al.* Anionic gallium-based metal-organic framework and its sorption and ion-exchange properties. *Inorg. Chem.* **50**, 208–212 (2011).
27. Dou, Z. *et al.* Facile preparation of continuous indium metal-organic framework thin films on indium tin oxide glass. *Thin Solid Films* **544**, 296–300 (2013).
28. Mitchell, L. *et al.* Remarkable Lewis acid catalytic performance of the scandium trimesate metal organic framework MIL-100(Sc) for C-C and C=N bond-forming reactions. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 606–617

- (2013).
29. Liu, X. *et al.* Synthesis of rare earth metal-organic frameworks (Ln-MOFs) and their properties of adsorption desulfurization. *J. Rare Earths* **32**, 189–194 (2014).
 30. Liu, K. *et al.* Hierarchically nanostructured coordination polymer: Facile and rapid fabrication and tunable morphologies. *Cryst. Growth Des.* **10**, 790–797 (2010).
 31. Liu, K. *et al.* Facile synthesis of hierarchically superstructured praseodymium benzenetricarboxylate with controllable morphologies. *CrystEngComm* **13**, 452–458 (2011).
 32. Asgari, P., Mousavi, S. H., Aghayan, H., Ghasemi, H. & Yousefi, T. Nd-BTC metal-organic framework (MOF); synthesis, characterization and investigation on its adsorption behavior toward cesium and strontium ions. *Microchem. J.* **150**, 104188 (2019).
 33. Lee, L. W., Pao, S. Y., Pathak, A., Kang, D. Y. & Lu, K. L. Membrane adsorber containing a new Sm(III)-organic framework for dye removal. *Environ. Sci. Nano* **6**, 1067–1076 (2019).
 34. Zhong, S. *et al.* Europium (III) coordination polymers micro/nanostructures: A ligand structure effect. *Mater. Lett.* **96**, 125–127 (2013).
 35. Zeleňák, V. *et al.* Large and tunable magnetocaloric effect in gadolinium-organic framework: tuning by solvent exchange. *Sci. Rep.* **9**, 1–9 (2019).
 36. Rosi, N. L. *et al.* Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1504–1518 (2005).
 37. Zhou, Q. *et al.* Reversible switching of slow magnetic relaxation in a classic lanthanide metal-organic framework system. *Chem. Commun.* **49**, 8244–8246 (2013).
 38. Almáši, M., Zeleňák, V., Kuchár, J., Bourrelly, S. & Llewellyn, P. L. New members of MOF-76 family containing Ho(III) and Tm(III) ions: Characterization, stability and gas adsorption properties. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **496**, 114–124 (2016).
 39. Hajjashrafi, T., Karimi, M., Heydari, A. & Tehrani, A. A. Erbium-Organic Framework as Heterogeneous Lewis Acid Catalysis for Hantzsch Coupling and Tetrahydro-4H-Chromene Synthesis. *Catal. Letters* **147**, 453–462 (2017).
 40. Gustafsson, M. *et al.* A family of highly stable lanthanide metal-organic frameworks: Structural evolution and catalytic activity. *Chem. Mater.* **22**, 3316–3322 (2010).
 41. Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G. & Williams, I. D. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science* (80-.). **283**, 1148–1150 (1999).
 42. Liu, Y., Ghimire, P. & Jaroniec, M. Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (Cu-BTC) metal-organic framework (MOF) and porous carbon composites as efficient carbon dioxide adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.* **535**, 122–132 (2019).
 43. Peterson, V. K. *et al.* Guest adsorption in the nanoporous metal-organic framework Cu₃(1,3,5-benzenetricarboxylate)₂: Combined in situ X-ray diffraction and vapor sorption. *Chem. Mater.* **26**, 4712–4723 (2014).
 44. Kaur, R., Kaur, A., Umar, A., Anderson, W. A. & Kansal, S. K. Metal organic framework (MOF) porous octahedral nanocrystals of Cu-BTC: Synthesis, properties and enhanced absorption properties. *Mater. Res. Bull.* **109**, 124–133 (2019).
 45. Peng, L. *et al.* Oxidation of benzyl alcohol over metal organic frameworks M-BTC (M = Co, Cu, Fe). *New J. Chem.* **41**, 2891–2894 (2017).
 46. Li, Z. Q. *et al.* Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework Cu₃(BTC)₂ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. *Mater. Lett.* **63**, 78–80 (2009).
 47. Seo, Y. K. *et al.* Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-trimesate mixture. *Microporous Mesoporous Mater.* **119**, 331–337 (2009).
 48. Pirzadeh, K., Ghoreyshi, A. A., Rahimnejad, M. & Mohammadi, M. Electrochemical synthesis, characterization and application of a microstructure Cu₃(BTC)₂ metal organic framework for CO₂ and CH₄ separation. *Korean J. Chem. Eng.* **35**, 974–983 (2018).
 49. Israr, F., Kim, D. K., Kim, Y. & Chun, W. Scope of various solvents and their effects on solvothermal synthesis of Ni-BTC. *Quim. Nova* **39**, 669–675 (2016).
 50. Maniam, P. & Stock, N. Investigation of porous ni-based metal-organic frameworks containing paddle-wheel type inorganic building units via high-throughput methods. *Inorg. Chem.* **50**, 5085–5097 (2011).
 51. Israr, F., Chun, D., Kim, Y. & Kim, D. K. High yield synthesis of Ni-BTC metal-organic framework with ultrasonic irradiation: Role of polar aprotic DMF solvent. *Ultrason. Sonochem.* **31**, 93–101 (2016).
 52. Zhang, R. *et al.* Ultrafast synthesis of Ni-MOF in one minute by ball milling. *Nanomaterials* **8**, 1–11 (2018).
 53. Kane, S. N., Mishra, A. & Dutta, A. K. Electrosynthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) Based on Nickel(II) and Benzene 1,3,5-Tri Carboxylic Acid (H₃BTC): An Optimization Reaction Condition. *J. Phys. Conf. Ser.* **755**, (2016).
 54. Jabarian, S. & Ghaffarnejad, A. Electrochemical Synthesis of NiBTC Metal Organic Framework Thin Layer on Nickel Foam: An Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **29**, 1565–1574 (2019).

55. Tan, H., Liu, C., Yan, Y. & Wu, J. Simple preparation of crystal $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and its catalytic activity in CO oxidation reaction. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **30**, 71–75 (2015).
56. Wu, Y. *et al.* 3D-monoclinic M–BTC MOF (M = Mn, Co, Ni) as highly efficient catalysts for chemical fixation of CO_2 into cyclic carbonates. *J. Ind. Eng. Chem.* **58**, 296–303 (2018).
57. Hu, X. *et al.* Cobalt-based metal organic framework with superior lithium anodic performance. *J. Solid State Chem.* **242**, 71–76 (2016).
58. Punde, N. S., Rawool, C. R., Rajpurohit, A. S., Karna, S. P. & Srivastava, A. K. Hybrid Composite Based on Porous Cobalt-Benzenetricarboxylic Acid Metal Organic Framework and Graphene Nanosheets as High Performance Supercapacitor Electrode. *ChemistrySelect* **3**, 11368–11380 (2018).
59. Tripathy, R. K., Samantara, A. K. & Behera, J. N. A cobalt metal-organic framework (Co-MOF): A bi-functional electro active material for the oxygen evolution and reduction reaction. *Dalt. Trans.* **48**, 10557–10564 (2019).
60. Du, Z. Q., Li, Y. P., Wang, X. X., Wang, J. & Zhai, Q. G. Enhanced electrochemical performance of Li-Co-BTC ternary metal-organic frameworks as cathode materials for lithium-ion batteries. *Dalt. Trans.* **48**, 2013–2018 (2019).
61. Dhakshinamoorthy, A. *et al.* Iron(III) metal-organic frameworks as solid Lewis acids for the isomerization of α -pinene oxide. *Catal. Sci. Technol.* **2**, 324–330 (2012).
62. Hossein Zadeh, M., Keramati, N. & Mehdipour Ghazi, M. The effect of solvents on photocatalytic activity of Fe-BTC metal organic framework obtained via sonochemical method. *Inorg. Nano-Metal Chem.* **49**, 448–454 (2019).
63. Hu, X. *et al.* Facile synthesis of the Basolite F300-like nanoscale Fe-BTC framework and its lithium storage properties. *RSC Adv.* **6**, 114483–114490 (2016).
64. Sanchez-Sanchez, M., De Asua, I., Ruano, D. & Diaz, K. Direct Synthesis, Structural Features, and Enhanced Catalytic Activity of the Basolite F300-like Semiamorphous Fe-BTC Framework. *Cryst. Growth Des.* **15**, 4498–4506 (2015).
65. Oveisi, A. R., Khorramabadi-Zad, A. & Daliran, S. Iron-based metal-organic framework, Fe(BTC): An effective dual-functional catalyst for oxidative cyclization of bisnaphthols and tandem synthesis of quinazolin-4(3H)-ones. *RSC Adv.* **6**, 1136–1142 (2016).
66. Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. & Garcia, H. Claisen-schmidt condensation catalyzed by metal-organic frameworks. *Adv. Synth. Catal.* **352**, 711–717 (2010).
67. Araya, T. *et al.* Selective degradation of organic dyes by a resin modified Fe-based metal-organic framework under visible light irradiation. *Opt. Mater. (Amst)*. **64**, 512–523 (2017).
68. Dhakshinamoorthy, A. *et al.* Comparison of porous iron trimesates basolite F300 and MIL-100(Fe) as heterogeneous catalysts for lewis acid and oxidation reactions: Roles of structural defects and stability. *ACS Catal.* **2**, 2060–2065 (2012).
69. Majano, G., Ingold, O., Yulikov, M., Jeschke, G. & Pérez-Ramírez, J. Room-temperature synthesis of Fe-BTC from layered iron hydroxides: The influence of precursor organisation. *CrystEngComm* **15**, 9885–9892 (2013).
70. Sahiner, N., Demirci, S. & Yildiz, M. Preparation and Characterization of Bi-metallic and Tri-metallic Metal Organic Frameworks Based on Trimesic Acid and Co(II), Ni(II), and Cu(II) Ions. *J. Electron. Mater.* **46**, 790–801 (2017).
71. Peedikakkal, A. M. P., Jimoh, A. A., Shaikh, M. N. & Ali, B. El. Mixed-Metal Metal–Organic Frameworks as Catalysts for Liquid-Phase Oxidation of Toluene and Cycloalkanes. *Arab. J. Sci. Eng.* **42**, 4383–4390 (2017).
72. Graham, A. J., Tan, J. C., Allan, D. R. & Moggach, S. A. The effect of pressure on Cu-btc: Framework compression vs. guest inclusion. *Chem. Commun.* **48**, 1535–1537 (2012).
73. Kobaisi, M. Al, Bhosale, S. V., Latham, K., Raynor, A. M. & Bhosale, S. V. Functional Naphthalene Diimides: Synthesis, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **116**, 11685–11796 (2016).
74. Andric, G. *et al.* Spectroscopy of naphthalene diimides and their anion radicals. *Aust. J. Chem.* **57**, 1011–1019 (2004).
75. Guha, S., Goodson, F. S., Corson, L. J. & Saha, S. Boundaries of anion/naphthalenediimide interactions: From anion- π interactions to anion-induced charge-transfer and electron-transfer phenomena. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 13679–13691 (2012).
76. Bhosale, S. V., Jani, C. H. & Langford, S. J. Chemistry of naphthalene diimides. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 331–342 (2008).
77. Bhosale, S. V., Bhosale, S. V. & Bhargava, S. K. Recent progress of core-substituted naphthalenediimides: Highlights from 2010. *Org. Biomol. Chem.* **10**, 6455–6468 (2012).
78. Gosztola, D., Niemczyk, M. P., Svec, W., Lukas, A. S. & Wasielewski, M. R. Excited doublet states of electrochemically generated aromatic imide and diimide radical anions. *J. Phys. Chem. A* **104**, 6545–6551 (2000).
79. Alp, S. *et al.* Photoinduced energy-electron transfer studies with naphthalene diimides. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **135**, 103–110 (2000).
80. Sakai, N., Mareda, J., Vauthey, E. & Matile, S. Core-substituted naphthalenediimides. *Chem. Commun.*

- 46, 4225–4237 (2010).
81. Qu, L. *et al.* Porous Molecular Conductor: Electrochemical Fabrication of Through-Space Conduction Pathways among Linear Coordination Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 6802–6806 (2019).
82. Ma, B. Q., Mulfort, K. L. & Hupp, J. T. Microporous pillared paddle-wheel frameworks based on mixed-ligand coordination of zinc ions. *Inorg. Chem.* **44**, 4912–4914 (2005).
83. Han, L. *et al.* Syntheses, Crystal Structures, and Physical Properties of Two Noninterpenetrated Pillar-Layered Metal–Organic Frameworks Based on N,N'-Di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxydiimide Pillar. *Cryst. Growth Des.* 4260–4267 (2013).
84. Liu, J. J. *et al.* A photochromic naphthalene diimide coordination network sensitized by polyoxometalates. *Dalt. Trans.* **43**, 17908–17911 (2014).
85. Fang, X., Yuan, X., Song, Y. B., Wang, J. D. & Lin, M. J. Cooperative lone pair- π and coordination interactions in naphthalene diimide coordination networks. *CrystEngComm* **16**, 9090–9095 (2014).
86. Liu, J. J. *et al.* The impact of lone pair- π interactions on photochromic properties in 1-D naphthalene diimide coordination networks. *Dalt. Trans.* **44**, 17312–17317 (2015).
87. Tian, B. *et al.* Crystal Engineering of Naphthalenediimide-Based Metal – Organic Frameworks: Structure-Dependent Lithium Storage. *Appl. Mater. Interfaces* 2–10 (2016). doi:10.1021/acsami.6b11772
88. Liu, J., Chen, Y., Lin, M., Huang, C. & Dai, W. Two-semiconductive-component hybrid coordination polymers with controllable photo-induced electron-transfer properties. 6339–6342 (2016). doi:10.1039/c6dt00455e
89. Singh Dhankhar, S., Sharma, N., Kumar, S., Dhilip Kumar, T. J. & Nagaraja, C. M. Rational Design of a Bifunctional, Two-Fold Interpenetrated ZnII-Metal–Organic Framework for Selective Adsorption of CO₂ and Efficient Aqueous Phase Sensing of 2,4,6-Trinitrophenol. *Chem. - A Eur. J.* **23**, 16204–16212 (2017).
90. Castaldelli, E. *et al.* Electrical semiconduction modulated by light in a cobalt and naphthalene diimide metal-organic framework. *Nat. Commun.* **8**, (2017).
91. Pfeiffer, C. R., Biggins, N., Lewis, W. & Champness, N. R. Nickel(II) metal-organic frameworks with: N, N'-di(4-pyridyl)-naphthalenediimide ligands: Influence of secondary building unit geometry on dimensionality and framework dimensions. *CrystEngComm* **19**, 5558–5564 (2017).
92. Meng, Y. *et al.* A New Porous Three-Dimensional Iron(II) Coordination Polymer with Solvent-Induced Reversible Spin-Crossover Behavior. *Cryst. Growth Des.* **18**, 5214–5219 (2018).
93. Liu, J. *et al.* Anion-Controlled Architecture and Photochromism of Naphthalene Diimide-Based Coordination Polymers. *Polymers (Basel)*. (2018). doi:10.3390/polym10020165
94. Qin, L., Zhou, S., Zhou, Y. & Han, L. A naphthalenediimide-based Co-MOF as naked-eye colorimetric sensor to humidity. *J. Solid State Chem.* **277**, 658–664 (2019).
95. Deng, H. Y., He, J. R., Pan, M., Li, L. & Su, C. Y. Synergistic metal and anion effects on the formation of coordination assemblies from a N,N'-bis(3-pyridylmethyl)naphthalene diimide ligand. *CrystEngComm* **11**, 909–917 (2009).
96. Li, G., Liu, J., Yu, Z., Wang, W. & Su, C. Assembly of a 1D Coordination Polymer through in Situ Formation of a New Ligand by Double C - C Coupling on CHCl₃ under Solvothermal Conditions. *Inorg. Chem. Commun.* **150**, 8659–8661 (2009).
97. Li, G. B., Liu, J. M., Cai, Y. P. & Su, C. Y. Structural diversity of a series of Mn(II), Cd(II), and Co(II) complexes with pyridine donor diimide ligands. *Cryst. Growth Des.* **11**, 2763–2772 (2011).
98. Liao, G. L. Z. & Liu, R. P. J. Synthesis, fluorescence, and sorption properties of cobalt coordination polymers of the N, N'-bis(4-pyridylmethyl) naphthalene diimide ligand. *Transit. Met. Chem.* **40**, 691–697 (2015).
99. Qin, L., Zhao, W. N., Yu, G. J., Xu, L. P. & Han, L. A zinc-organic coordination polymer of glycine-functionalized naphthalenediimide ligand. *Inorg. Chem. Commun.* **34**, 47–50 (2013).
100. Cairns, A. J. *et al.* Supermolecular Building Blocks (SBBs) and crystal design: 12-Connected open frameworks based on a molecular cubohemioctahedron. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1560–1561 (2008).
101. Online, V. A. *et al.* A novel photochromic calcium-based metal–organic framework derived from a naphthalene diimide chromophore †. *ChemComm Commun.* **704**, 406–408 (2013).
102. Mallick, A. *et al.* Solid state organic amine detection in a photochromic porous metal organic framework. *Chem. Sci.* **6**, 1420–1425 (2015).
103. Garai, B., Mallick, A. & Banerjee, R. Photochromic metal-organic frameworks for inkless and erasable printing. *Chem. Sci.* **7**, 2195–2200 (2016).
104. Wei, F. *et al.* Short communication A naphthalene diimide-based MOF with mog net featuring photochromic behaviors and high stability. *Inorg. Chem. Commun.* **93**, 105–109 (2018).
105. Zhou, Y., Qin, L., Wu, M. & Han, L. A Bifunctional Anionic Metal–Organic Framework: Reversible Photochromism and Selective Adsorption of Methylene Blue. *Cryst. Growth Des.* **18**, 5738–5744 (2018).
106. Alkaabi, K. & Wade, C. R. Transparent-to-Dark Electrochromic Behavior in Naphthalene-Diimide-Based Mesoporous MOF-74 Analogs Transparent-to-Dark Electrochromic Behavior in Naphthalene-Diimide-Based Mesoporous MOF-74 Analogs. *Chem CellPress* 264–272 (2016).

- doi:10.1016/j.chempr.2016.06.013
107. Johnson, B. A., Bhunia, A., Fei, H., Cohen, S. M. & Ott, S. Development of a UiO-Type Thin Film Electrocatalysis Platform with. *J. Am. Chem. Soc.* (2018). doi:10.1021/jacs.7b13077
 108. Goswami, S. *et al.* Photoexcited Naphthalene Diimide Radical Anion Linking the Nodes of a Metal–Organic Framework: A Heterogeneous Super-reductant. *Chem. Mater.* **30**, 2488–2492 (2018).
 109. Lee, K. A., Lozan, V., Langford, S. J. & Kersting, B. Ternary complexes composed of naphthalene diimides and binucleating metallocavitands: Preparation, characterisation and structure of [(Ni2L)2(NDI)][BPh4]2. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 7481–7485 (2009). doi:10.1039/b907785e
 110. Gao, Z. & Tansil, N. Analytica Chimica Acta A DNA biosensor based on the electrocatalytic oxidation of amine by a threading intercalator. *Anal. Chim. Acta* **636**, 77–82 (2009).
 111. Yan, C., Yang, Q. & Su, C. Structural Conformation and Optical and Electrochemical Properties of Imidazolyl-Substituted Naphthalenediimide and Its HgII, CdII, and CuII Halide Complexes Structural Conformation and Optical and Electrochemical Properties of Imidazolyl-Substituted Na. (2012). doi:10.1002/ejic.201101181
 112. Xie, Y., Zhao, W., Li, G., Liu, P. & Han, L. A Naphthalenediimide-Based Metal – Organic Framework and Thin Film Exhibiting Photochromic and Electrochromic Properties. *Inorg. Chem. Commun.* 2015–2017 (2016). doi:10.1021/acs.inorgchem.5b02480
 113. Jiao, Y. *et al.* Layered nickel metal-organic framework for high performance alkaline battery-supercapacitor hybrid devices. *J. Mater. Chem. A* **4**, 13344–13351 (2016).
 114. Castaldelli, E. Polímeros de coordenação a base de cobalto II e N,N'-bis(4-piridil)-1,4,5,8 naftaleno diimida como Ligante e suas propriedades estruturais, espectroscópicas e fotoelétricas. (2015).
 115. An, J., Geib, S. J. & Rosi, N. L. Cation-triggered drug release from a porous zinc-adeninate metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8376–8377 (2009).
 116. Rankin, J. J. X-Ray Evidence for Metal-to-Metal Bonds in Cupric and Chromous Acetate. **111**, 36–37 (1953).
 117. Mahalakshmi, G. & Balachandran, V. FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **124**, 535–547 (2014).
 118. Oveisi, A. R., Khorramabadi-Zad, A. & Daliran, S. Iron-based metal-organic framework, Fe(BTC): An effective dual-functional catalyst for oxidative cyclization of bisnaphthols and tandem synthesis of quinazolin-4(3H)-ones. *RSC Adv.* **6**, 1136–1142 (2016).
 119. Correia, H. D. & Demets, G. J. F. Cucurbit[6]uril/PVC-based semipermeable membranes as electrode modifiers for electrochemical investigation of insoluble substrates. *Electrochem. commun.* **11**, 1928–1931 (2009).
 120. Francisco de Araújo Silva. Estudo das propriedades eletrônicas e espectroscópicas de uma série de diimidazóis naftálicos com substituintes aromáticos com potencial aplicação em dispositivos de armazenamento e conversão de energia. (2018).
 121. Zhong, C. J., Kwan, W. S. V. & Miller, L. L. Self-Assembly of Delocalized π -Stacks in Solution. Assessment of Structural Effects. *Chem. Mater.* **4**, 1423–1428 (1992).
 122. Miles, D. O., Jiang, D., Burrows, A. D., Halls, J. E. & Marken, F. Conformal transformation of [Co(bdc)(DMF)] (Co-MOF-71, bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, DMF = N,N-dimethylformamide) into porous electrochemically active cobalt hydroxide. *Electrochem. commun.* **27**, 9–13 (2013).
 123. Bigdeli, H., Moradi, M., Hajati, S., Kiani, M. A. & Toth, J. Cobalt terephthalate MOF-templated synthesis of porous nano-crystalline Co3O4 by the new indirect solid state thermolysis as cathode material of asymmetric supercapacitor. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **94**, 158–166 (2017).
 124. Chen, Y., Liu, J. J., Fan, C. R., Li, J. Q. & Lin, M. J. The catassembled generation of naphthalene diimide coordination networks with lone pair- π interactions. *Sci. China Chem.* **59**, 1492–1497 (2016).
-

Materials Anexos

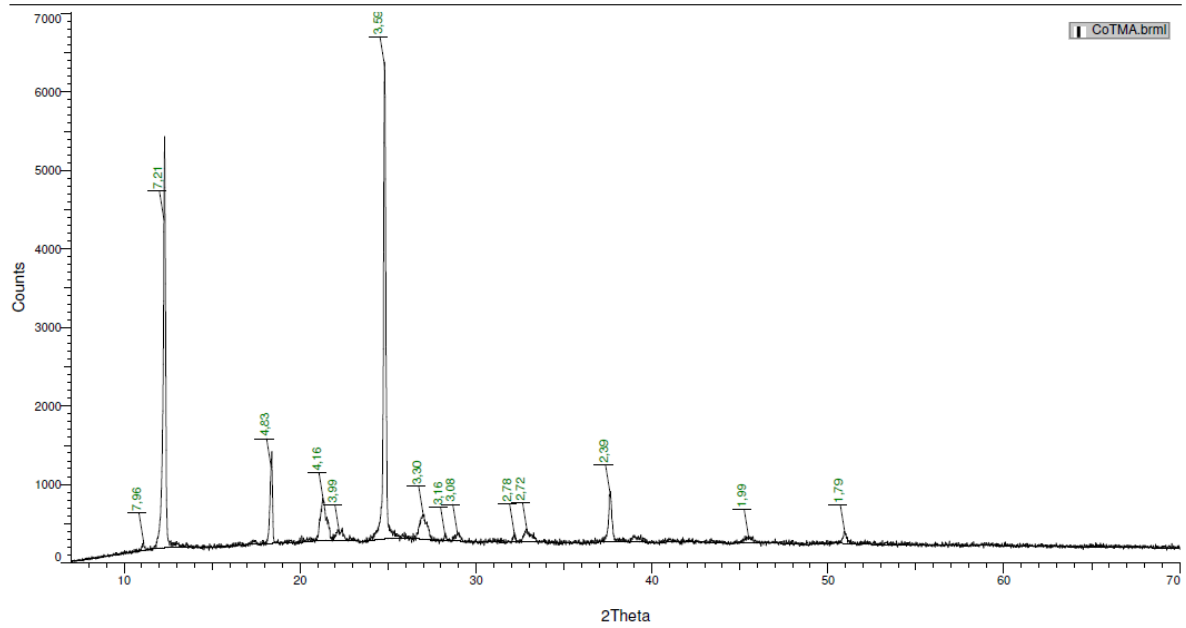


Figura 176. Difratoograma de Pó do MOF CoTMA com as distâncias interplanares calculadas.

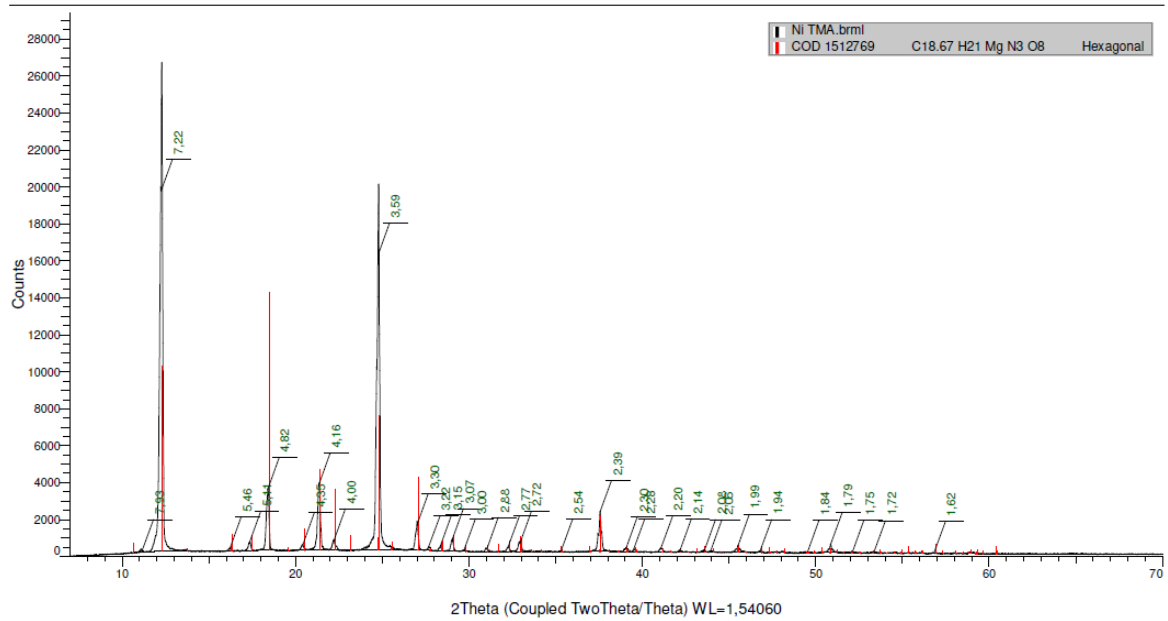


Figura 177. Difratoograma de Pó do MOF NiTMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.

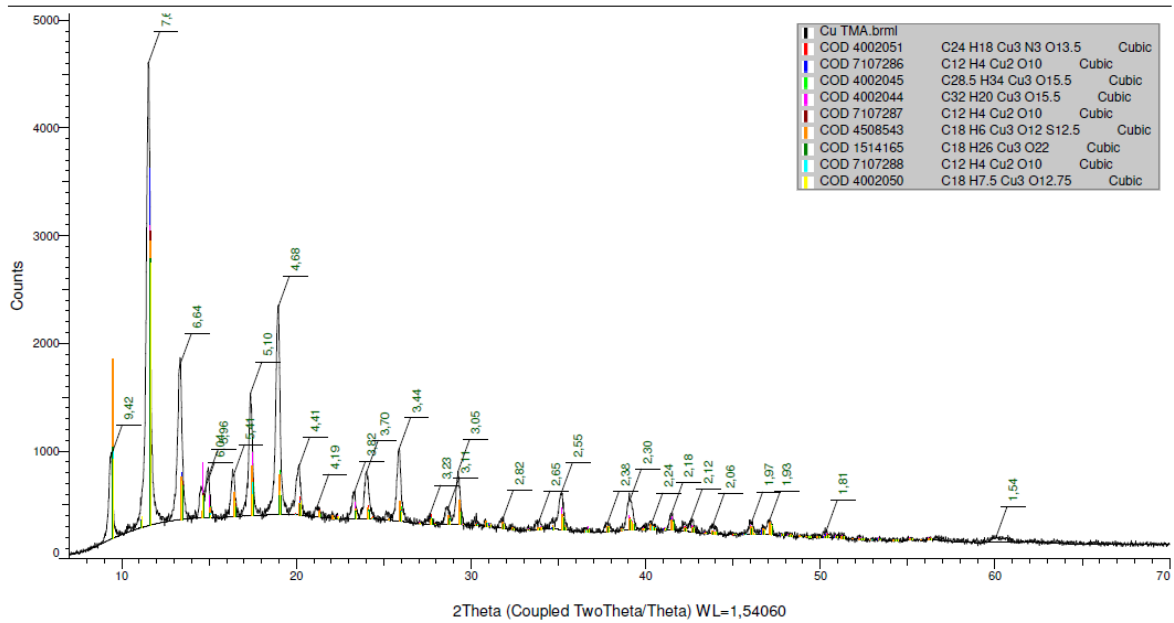


Figura 178. Difratoograma de Pó do MOF CuTMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.

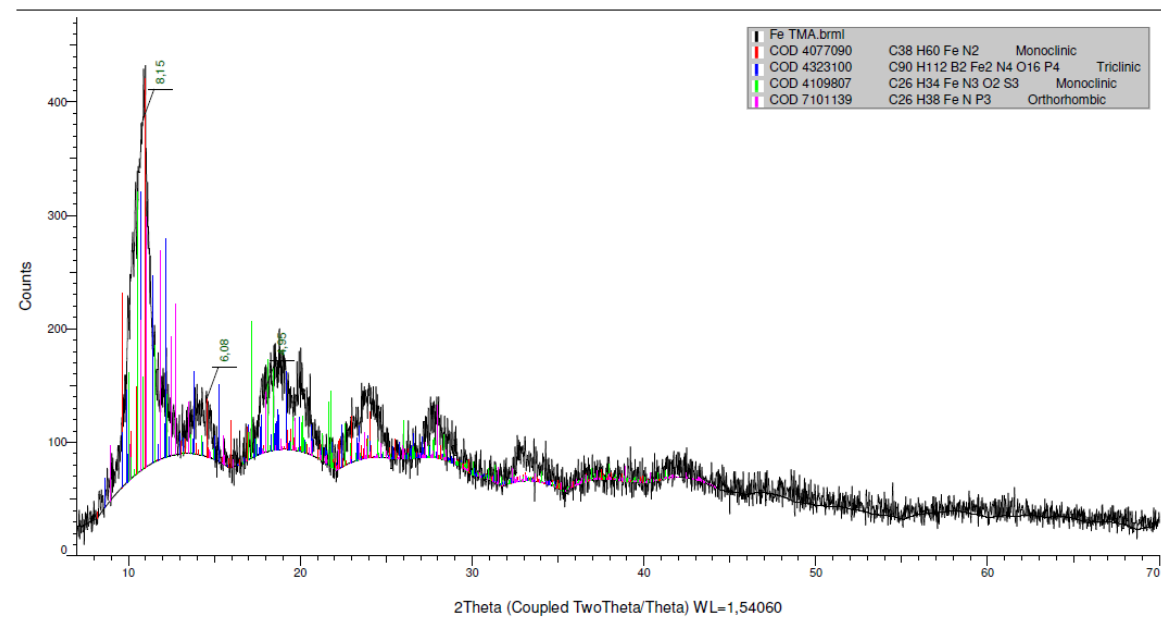


Figura 179. Difratoograma de Pó do MOF FeTMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.

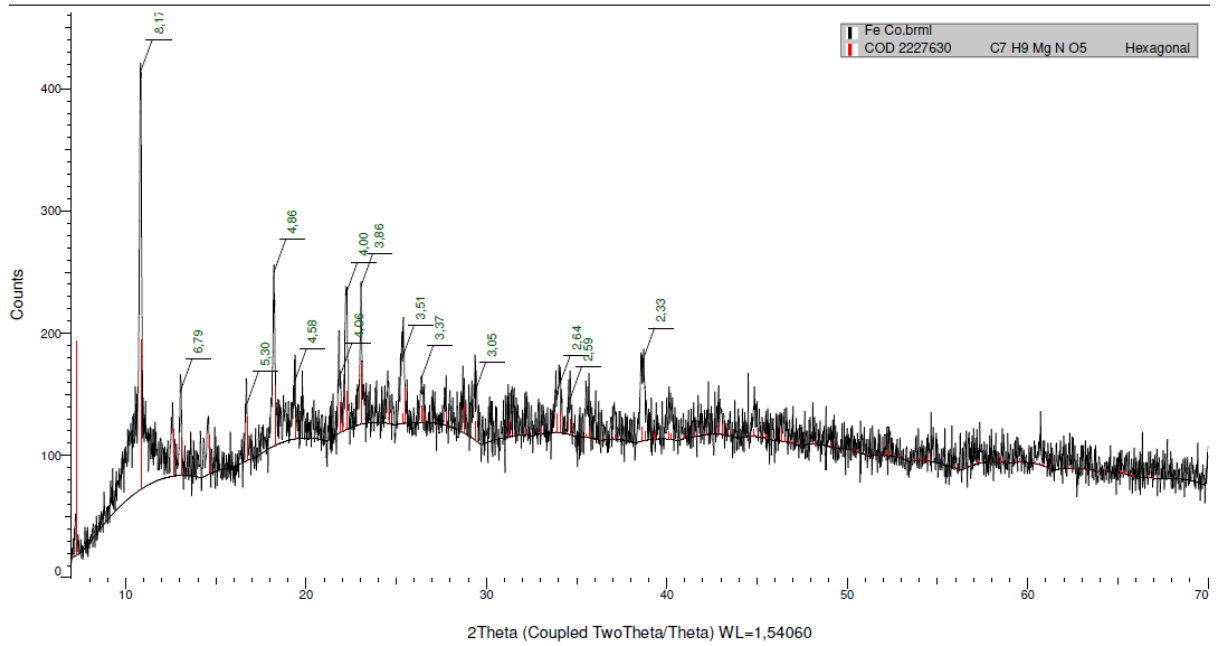


Figura 180. Difratoograma de Pó do MOF FeCo TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.

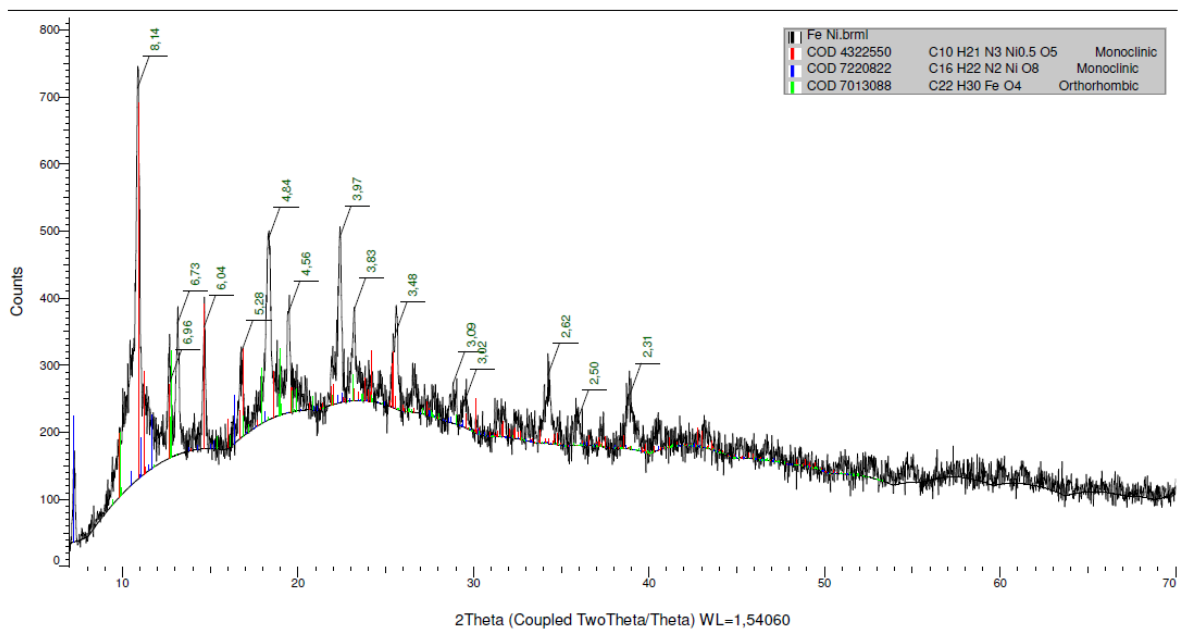


Figura 181. Difratoograma de Pó do MOF FeNi TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.

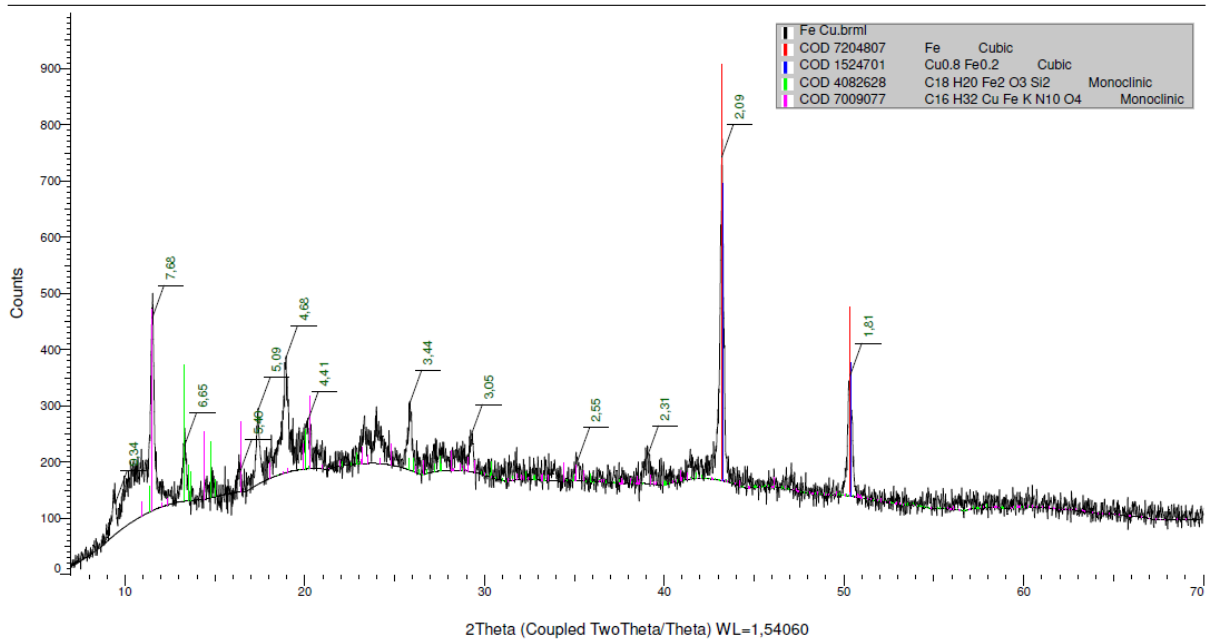


Figura 182. Difratoograma de Pó do MOF FeCu TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.

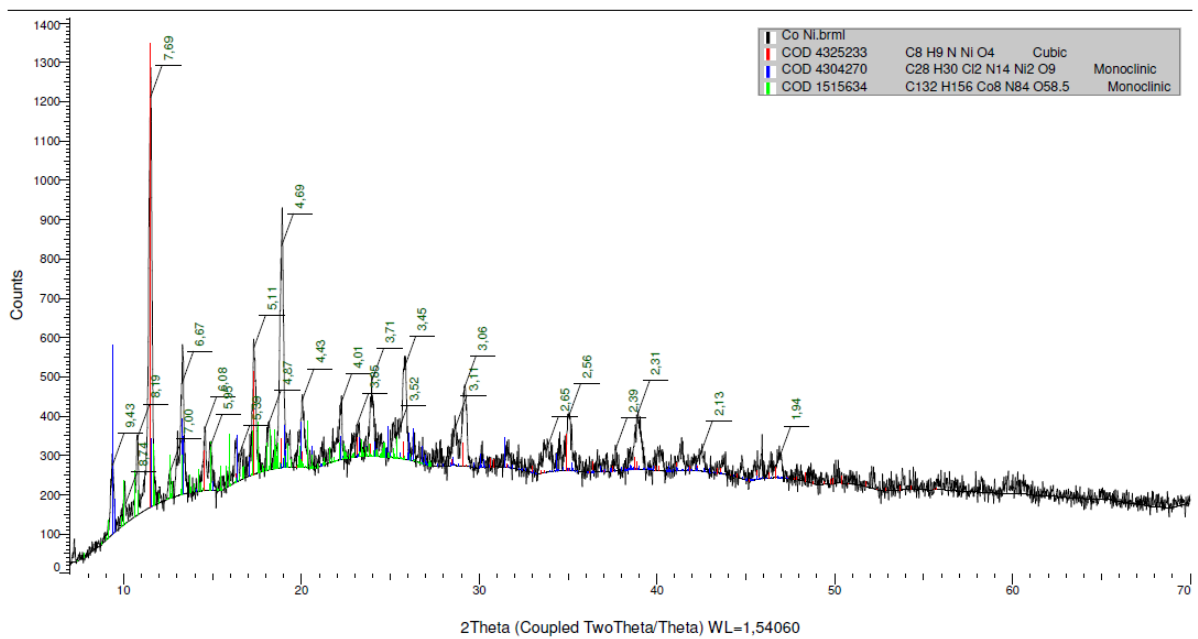


Figura 183. Difratoograma de Pó do MOF CoNi TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.

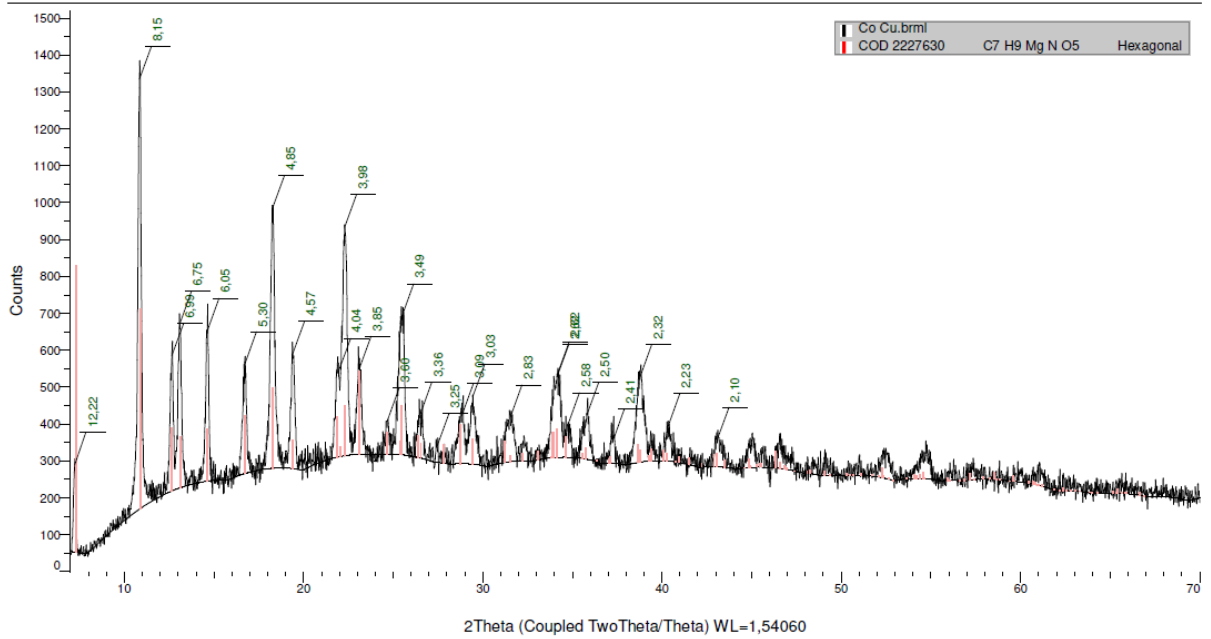


Figura 184. Difratoograma de Pó do MOF CoCu TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.

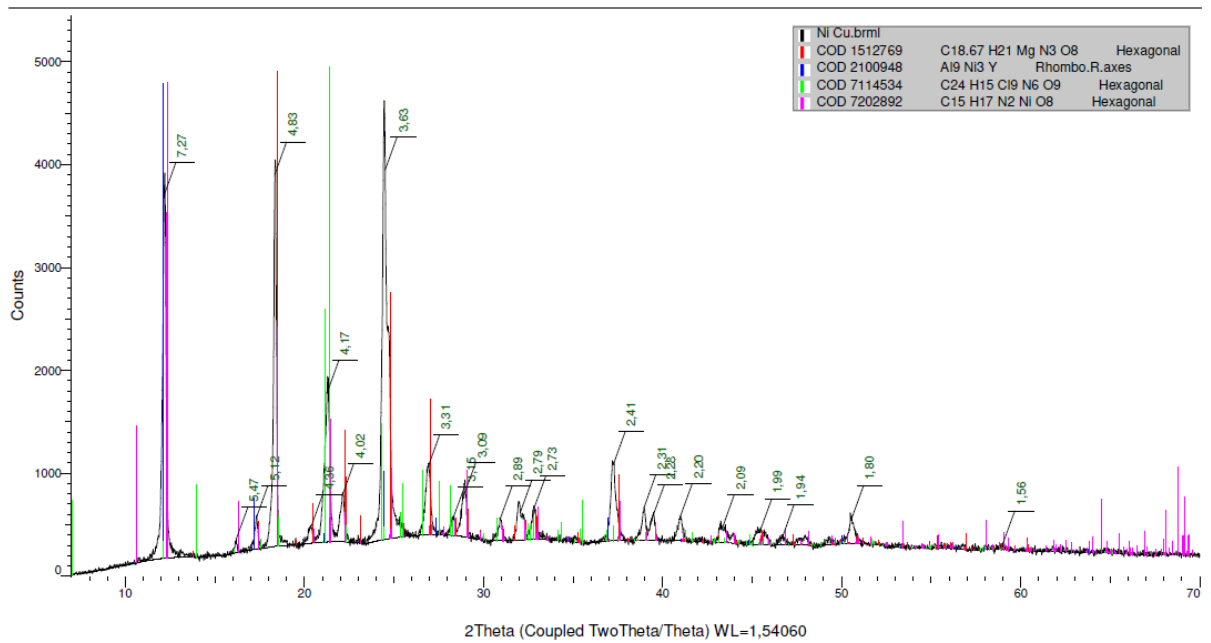


Figura 185. Difratoograma de Pó do MOF NiCu TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.

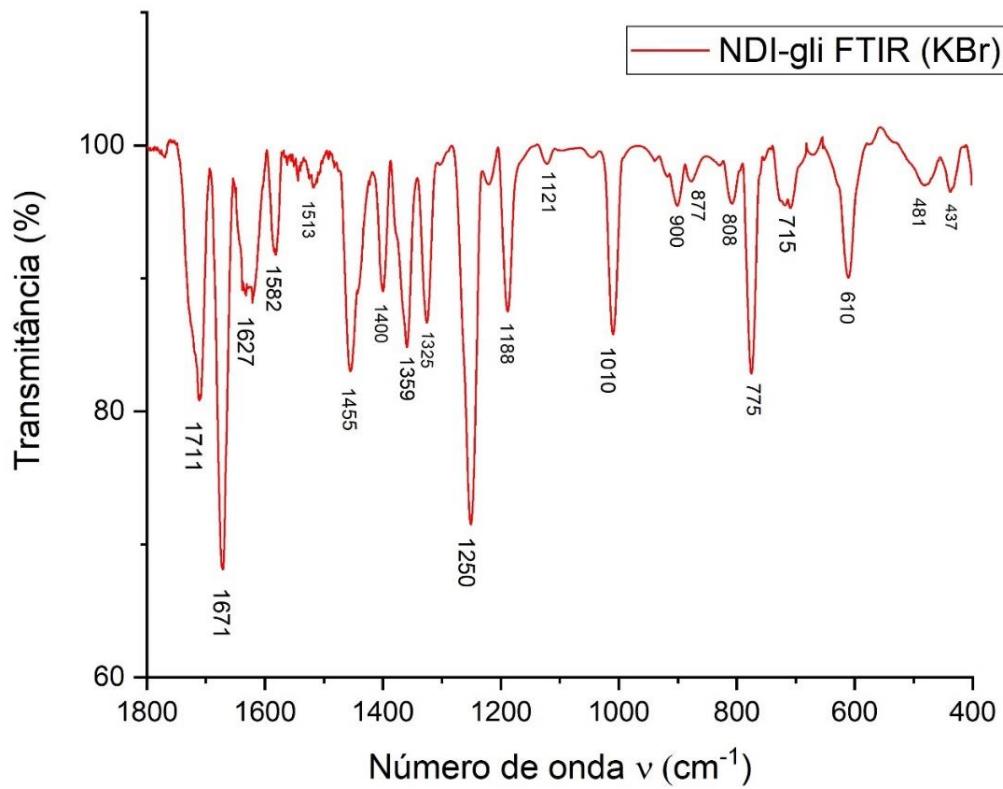


Figura 186. Espectro de absorção na região do Infravermelho da NDI-gli.

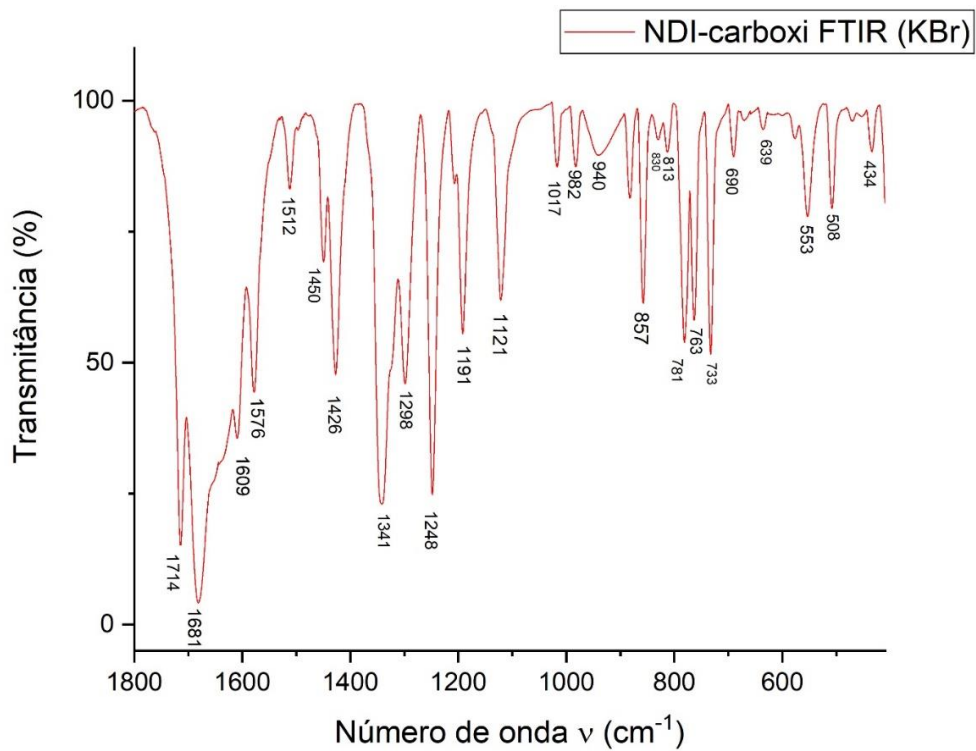


Figura 187. Espectro de absorção na região do Infravermelho da NDI-carboxi.

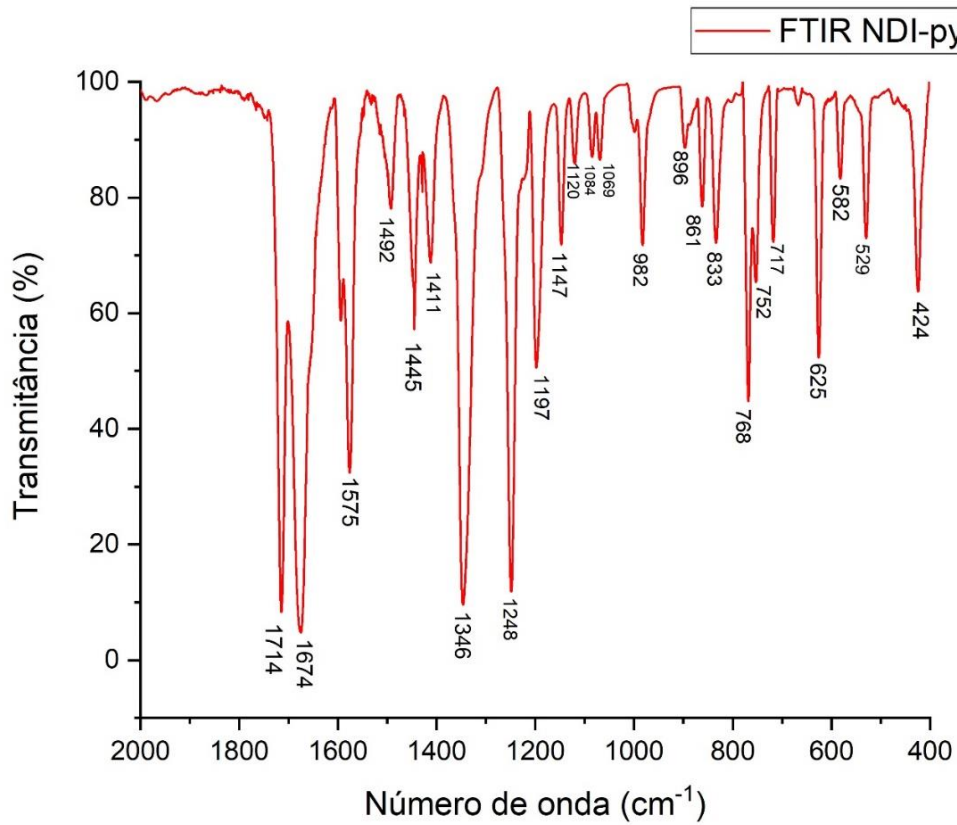


Figura 188. Espectro de absorção na região do Infravermelho da NDI-py.

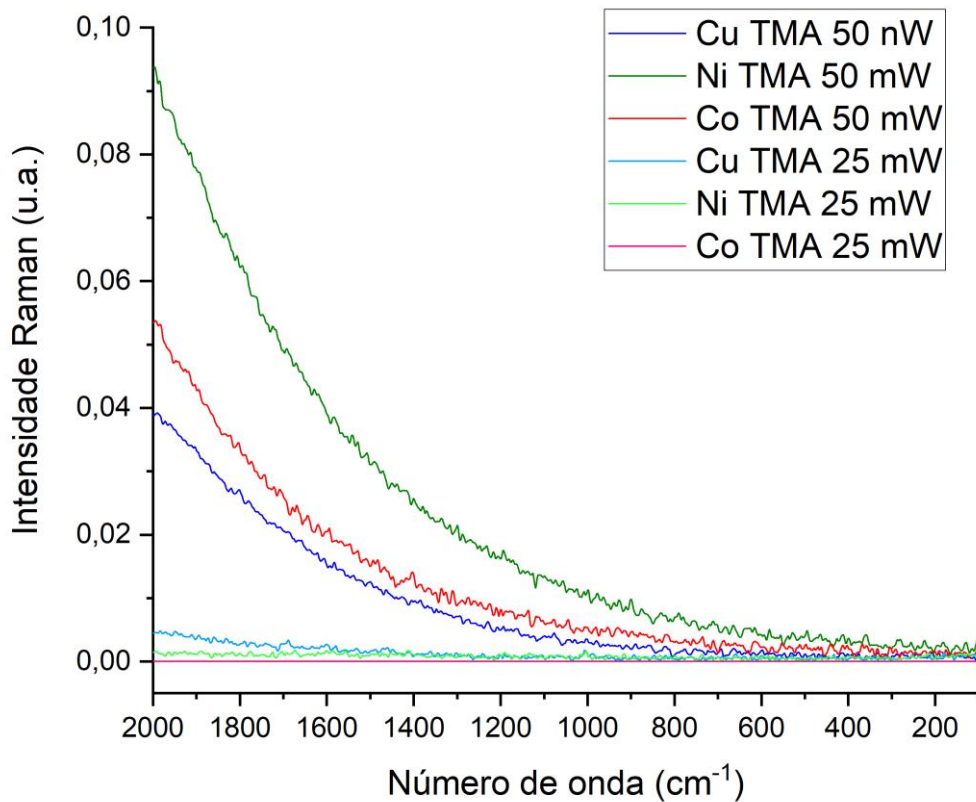


Figura 189. Espectros de espalhamento Raman obtidos para os MOFs CuTMA, NiTMA e CoTMA.

Lista de Figuras

Figura 1. Polímeros de Coordenação Azul da Prússia ³ e MOF-5. ⁴	3
Figura 2. Processo esquemático de formação de MOFs a partir de precursores em solução. Fonte: Ref. ⁸	5
Figura 3. Métodos experimentais de síntese de MOFs. Fonte: Ref. ¹⁰	5
Figura 4. Fluxograma de classificação de polímeros de coordenação. Adaptado da ref. ¹⁶	9
Figura 5. Ligantes utilizados na construção de Polímeros de coordenação. Adaptado da ref. ¹⁷	10
Figura 6. Coordenação do ácido trimésico ao centro Co ²⁺ no [Co ₃ (BTC) ₂ ·12H ₂ O] _n . Fonte: Ref. ⁵⁵	14
Figura 7. Coordenação do ácido trimésico ao centro Ni ²⁺ no [Ni ₃ (BTC) ₂]. Fonte: Ref. ⁵³	14
Figura 8. Coordenação do ácido trimésico ao centro Cu ²⁺ no HKUST-1. Fonte: Ref. ⁷²	14
Figura 9. Membros da família das Diimidaz Aromáticas. Fonte: Ref. ⁷³	15
Figura 10. Espectro de absorção no UV-Vis de uma NDI e de suas espécies reduzidas. Fonte: Ref. ⁷⁸	16
Figura 11. Espectro de absorção e de emissão de uma NDI na região do UV-Vis. Fonte: Ref. ⁷⁹	16
Figura 12. NDI comum e algumas cNDIs e suas diferenças energéticas de HOMO e LUMO. Fonte: Ref. ⁸⁰	17
Figura 13. NDIs utilizadas na síntese e construção de polímeros de coordenação e MOFs.	20
Figura 14. MOFs contendo o centro Zn ²⁺ e ligantes NDI-py e ácidos carboxílicos NDC e BPDC.	21
Figura 15. MOF contendo o centro Co ²⁺ com ligantes NDI-py e tereftalatos.	22
Figura 16. Composto supramolecular contendo o centro [Cr(H ₂ O) ₃ (H ₃ O)] ³⁺ interagindo com a NDI-py e com um POM.	23
Figura 17. Polímeros de coordenação 1D de Co ²⁺ com ligantes NDI-py e DMA (a) e NMP (b).	24
Figura 18. Polímero de coordenação 1D de Cu ²⁺ com ligantes NDI-py e DMA.	24
Figura 19. Polímero de coordenação 1D de Cu ²⁺ com ligantes NDI-py e NMP.	25
Figura 20. Polímeros de coordenação 1D de Zn ²⁺ com ligantes NDI-py e DMA (1) e NMP (2).	25
Figura 21. Polímero de coordenação 1D contendo NDI-py e X ⁻ como ligantes (X= Cl ⁻ , Br ⁻ ou I ⁻).	26
Figura 22. MOFs 1 e 2 contendo o centro Cd ²⁺ e ligante NDI-py.	27
Figura 23. Polímeros de Cu ²⁺ (a) e Pb ²⁺ (b) contendo ligantes NDI-py e I ⁻	27
Figura 24. MOF de Zn ²⁺ com ligantes NDI-py e NH ₂ BDC.	28
Figura 25. MOF CoNDI-py-2 contendo o centro Co ²⁺ com ligantes NDI-py e tereftalatos.	29
Figura 26. Polímero de coordenação e MOFs de Ni ²⁺ contendo ligantes NDI-py e ligantes NO ₃ ⁻ (1); tereftalato e NO ₃ ⁻ ; e NDC ²⁻ e NO ₃ ⁻ (3).	30
Figura 27. Polímero de coordenação poroso de Fe ²⁺ contendo ligantes NDI-py e [Ag(CN) ₂] ⁻	31
Figura 28. Polímeros de coordenação contendo Cd ²⁺ com ligantes NDI-py e NO ₃ ⁻ (1), SCN ⁻ (2) e contra-ânion ClO ₄ ⁻ (3).	32
Figura 29. Polímero de coordenação de Cd ²⁺ e NDI-py sintetizado por rota eletroquímica.	33
Figura 30. MOF contendo como centro metálico clusters Co ₂ e ligantes NDI-py e NDC ²⁻	34
Figura 31. Polímeros de coordenação de Cd ²⁺ contendo ligantes 3-PMNDI e I ⁻ (1) e NO ₃ ⁻ (2).	35
Figura 32. Polímero de coordenação de Co ²⁺ contendo ligantes 3-PMNDI e NO ₃ ⁻	35
Figura 33. Polímero de coordenação de Zn ²⁺ contendo ligantes 3-PMNDI e SCN ⁻	36
Figura 34. Polímero de coordenação de Hg ²⁺ contendo ligantes 3-PMNDI e Cl ⁻	36
Figura 35. Polímero de coordenação 1D contendo Mn ²⁺ , SCN ⁻ e um derivado da 4-PMNDI.	36
Figura 36. MOFs contendo os centros Mn ²⁺ Co ²⁺ e Zn ²⁺ e ligantes 4-PMNDI e SCN ⁻	37
Figura 37. Polímero de coordenação 1D contendo o centro Co ²⁺ coordenado aos ligantes 4-PMNDI e CF ₃ SO ₃ ⁻	38
Figura 38. Polímero de coordenação 1D contendo o centro Co ²⁺ coordenado aos ligantes 4-PMNDI e NO ₃ ⁻	38
Figura 39. MOF contendo o centro Zn ²⁺ coordenado a NDI-gli e moléculas de DMF.	39
Figura 40. MOF de estrutura hemicuboctaédrica proveniente da combinação do centro Co ²⁺ com a BINDI.	39
Figura 41. MOFs de metais alcalino-terrosos Mg ²⁺ , Ca ²⁺ e Sr ²⁺ contendo BINDI como ligante.	40
Figura 42. MOF contendo o centro Zn ²⁺ e ligantes BINDI e 4,4-bipy.	41
Figura 43. MOF contendo o centro Cd ²⁺ e ligante BINDI.	41
Figura 44. Estrutura geral dos MOFs contendo a NDISA e os centros Mg ²⁺ e Ni ²⁺	42
Figura 45. MOFs contendo o centro Zr e ligantes dcphOHNDI (1) e 2,6-DM(1,4benzoic acid)-NDI.	43
Figura 46. Estrutura do complexo binuclear 3 ²⁺ contendo Ni ²⁺ e NDI-ala.	44
Figura 47. Complexo binuclear contendo o centro Ru ²⁺ e a 3-IMNDI.	44
Figura 48. Complexo metalocíclico [Cu ₂ (3-IMNDI)Cl ₂].	45
Figura 49. Complexos contendo o centro Hg ²⁺ e ligante 3-IMNDI.	45
Figura 50. MOF contendo o centro Zn ²⁺ e ligante NDI-ATZ.	46
Figura 51. Antes e depois da síntese mostrando a formação dos cristais de cor violeta.	50
Figura 52. Antes e depois da síntese mostrando a formação de cristais de cor verde.	51
Figura 53. Pós-sínteses NiTMA 16 horas (esquerda) e 48 horas (direita) mostrando a dependência do tempo na formação do produto.	51
Figura 54. Antes e depois da síntese CuTMA mostrando o sólido aglomerado de cor azul formado.	52
Figura 55. Sólido cristalino azul após lavagem e secagem.	52

Figura 56. Síntese FeTMA antes (esquerda) e depois (centro e direita) mostrando o produto formado no pós-síntese, e o mesmo após a lavagem e secagem.	53
Figura 57. Antes e depois da síntese FeCo TMA.	54
Figura 58. MOF FeCo TMA após lavagem e secagem.	54
Figura 59. Antes e depois da síntese FeNi TMA.	55
Figura 60. MOF FeNi TMA após lavagem e secagem.	55
Figura 61. Antes e depois da síntese FeCu TMA.	56
Figura 62. MOF FeCu TMA após lavagem e secagem.	56
Figura 63. Antes e depois da síntese CoNi TMA.	57
Figura 64. MOF CoNi TMA após lavagem e secagem.	57
Figura 65. Antes e depois da síntese CoCu TMA.	58
Figura 66. MOF CoCu TMA após lavagem e secagem.	58
Figura 67. Antes e depois da Síntese NiCu TMA.	59
Figura 68. MOF NiCu TMA após lavagem e secagem.	59
Figura 69. Síntese da NDI-gli partindo-se do NDA com o aminoácido glicina.	61
Figura 70. Síntese da NDI-carboxi partindo-se do NDA com PABA.	62
Figura 71. Síntese da NDI-py partindo-se do NDA e da 4-amino-piridina.	63
Figura 72. Reatores utilizados nas sínteses solvotérmicas.	64
Figura 73. Produtos das sínteses tentativas utilizando os frascos Ace Pressure Tube®.	65
Figura 74. Antes (figuras 1 e 2) e depois (figura 3) das sínteses tentativas descritas.	67
Figura 75. Antes e depois da síntese Ni NDI-py TPA.	68
Figura 76. Estrutura dos ligantes de suporte utilizados nas sínteses.	69
Figura 77. Produtos obtidos após sínteses tentativas utilizando Co^{2+} e ligantes NDI-py e ácido tereftálico.	70
Figura 78. Formação do sólido violeta após o tempo de permanência decorrido em algumas sínteses.	71
Figura 79. Pós-síntese mostrando a formação do sólido violeta e o mesmo após lavagem e secagem.	72
Figura 80. Imagem do pós-síntese mostrando o sólido violeta formado e o mesmo separado após lavagem e secagem.	73
Figura 81. Espectro de absorção na região do Visível do composto FeTMA.	79
Figura 82. Espectro de absorção na região do Visível do composto CoTMA.	79
Figura 83. Espectro de absorção na região do Visível do composto NiTMA.	80
Figura 84. Espectro de absorção na região do Visível do composto CuTMA.	80
Figura 85. Espectro de absorção na região do Infravermelho dos compostos CoTMA e NiTMA.	82
Figura 86. Espectro de absorção na região do Infravermelho dos compostos CuTMA e FeTMA.	82
Figura 87. Espectro de absorção na região do Infravermelho do ligante TMA.	83
Figura 88. Espectros de absorção na região do IV dos MOFs e do ligante TMA.	84
Figura 89. Curva termogravimétrica do ligante ácido trimésico.	86
Figura 90. Curva termogravimétrica do MOF CoTMA.	87
Figura 91. Curva termogravimétrica do MOF NiTMA.	87
Figura 92. Curva termogravimétrica do MOF FeTMA.	88
Figura 93. Curva termogravimétrica do MOF CuTMA.	88
Figura 94. Difratoformas de Pó dos MOFs.	89
Figura 95. Difratoforma de pó do MOF Fe-BTC retirado da literatura. ¹¹⁸	90
Figura 96. Difratoforma de pó do MOF CuBTC retirado da literatura. ⁴²	90
Figura 97. Espectro de PDRX do MOF $\{[\text{Mg}(\text{HBTC})(\text{DMF})_2][(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\}_n$ mostrando seu ambiente de coordenação e cujo padrão de difração foi correlacionado com o produto obtido na síntese NiTMA. Figura adaptada da ref. ²⁴	91
Figura 98. Espectro de EDX com quantificação dos principais elementos da amostra CoTMA.	93
Figura 99. Espectro de EDX com quantificação dos principais elementos da amostra NiTMA.	93
Figura 100. Espectro de EDX com quantificação dos principais elementos da amostra CuTMA.	94
Figura 101. Espectro de EDX com quantificação dos principais elementos da amostra FeTMA.	94
Figura 102. Imagem de MEV do composto CoTMA.	95
Figura 103. Imagem de MEV do composto NiTMA.	95
Figura 104. Imagem de MEV do composto CuTMA.	96
Figura 105. imagem de MEV do composto FeTMA.	96
Figura 106. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs FeTMA, CoTMA e FeCoTMA.	98
Figura 107. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs FeTMA, NiTMA e FeNi TMA.	98
Figura 108. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs FeTMA, CuTMA e FeCu TMA.	99
Figura 109. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs CoTMA, NiTMA e CoNi TMA.	99
Figura 110. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs CoTMA, CuTMA e CoCu TMA.	100
Figura 111. Espectro de Absorção na região do Vis sobrepostos dos MOFs NiTMA, CuTMA e NiCuTMA.	100
Figura 112. Espectro de absorção na região do Vis do MOF FeCo TMA após desconvolução.	103
Figura 113. Espectro de absorção na região do Vis do MOF FeNi TMA após desconvolução.	103
Figura 114. Espectro de absorção na região do Vis do MOF FeCu TMA após desconvolução.	104

Figura 115. Espectro de absorção na região do Vis do MOF CoNi TMA após desconvolução.....	104
Figura 116. Espectro de absorção na região do Vis do MOF CoCu TMA após desconvolução.....	105
Figura 117. Espectros de absorção na região do IV dos MOFs FeNi TMA e FeCo TMA.....	107
Figura 118. Espectros de absorção na região do IV dos MOFs NiCu TMA e FeCu TMA.....	107
Figura 119. Espectros de absorção na região do IV dos MOFs CoCu TMA e CoNi TMA.....	108
Figura 120. Espectros de absorção na região do IV dos MOFs bimetálicos empilhados.....	109
Figura 121. Difratoformas comparados dos MOFs FeTMA, CoTMA e FeCo TMA.....	111
Figura 122. Difratoformas comparados dos MOFs FeTMA, NiTMA e FeNi TMA.....	111
Figura 123. Difratoformas comparados dos MOFs FeTMA, CuTMA e FeCu TMA.....	112
Figura 124. Difratoformas comparados dos MOFs NiTMA, CoTMA e NiCo TMA.....	112
Figura 125. Difratoformas comparados dos MOFs CoTMA, CuTMA e CoCu TMA.....	113
Figura 126. Difratoformas comparados dos MOFs CuTMA, NiTMA e NiCu TMA.....	113
Figura 127. Difratoformas dos MOFs bimetálicos empilhados.....	114
Figura 128. Imagem de MEV do composto FeCo TMA mostrando as regiões analisadas pelo EDX.....	116
Figura 129. Imagem de MEV do composto FeNi TMA.....	116
Figura 130. Imagem de MEV do composto FeCu TMA.....	117
Figura 131. Imagem de MEV do composto CoNi TMA.....	117
Figura 132. Imagem de MEV do composto CoCu TMA.....	118
Figura 133. Imagem de MEV do composto NiCu TMA mostrando as regiões analisadas pelo EDX.....	118
Figura 134. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na região 1 da amostra FeCo TMA.....	119
Figura 135. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na região 2 da amostra FeCo TMA.....	119
Figura 136. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na amostra FeNi TMA.....	120
Figura 137. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na amostra FeCu TMA.....	120
Figura 138. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na amostra CoNi TMA.....	121
Figura 139. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na amostra CoCu TMA.....	121
Figura 140. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na região 1 da amostra NiCu TMA.....	122
Figura 141. Espectro de EDX com quantificação relativa dos metais na região 2 da amostra NiCu TMA.....	122
Figura 142. Voltamograma cíclico do MOF FeTMA.....	125
Figura 143. Voltamograma cíclico do MOF CoTMA.....	125
Figura 144. Voltamograma cíclico do MOF NiTMA.....	126
Figura 145. Voltamograma cíclico do MOF CuTMA.....	126
Figura 146. Voltamograma cíclico do MOF FeCo TMA.....	127
Figura 147. Voltamograma cíclico do MOF FeNi TMA.....	127
Figura 148. Voltamograma cíclico do MOF FeCu TMA.....	128
Figura 149. Voltamograma cíclico do MOF CoNi TMA.....	128
Figura 150. Voltamograma cíclico do MOF CoCu TMA.....	129
Figura 151. Voltamograma cíclico do modificador com CB[8].....	129
Figura 152. Voltamogramas Cíclicos empilhados dos MOFs.....	130
Figura 153. Espectro de RMN de ^1H (DMSO d_6) NDI-gli.....	132
Figura 154. Espectro de RMN de ^1H (DMSO d_6) NDI-carboxi.....	133
Figura 155. Espectro de RMN de ^1H (DMSO d_6) NDI-py.....	134
Figura 156. Espectro de absorção no UV-Vis das três NDIs além do precursor NDA em DMF.....	135
Figura 157. Espectro de absorção na região do Infravermelho das três NDIs e do precursor NDA.....	136
Figura 158. Espectros de absorção na região do UV-Vis do pós-sínteses tentativas.....	138
Figura 159. Espectro de absorção na região do UV-Vis do produto obtido na síntese CoNDI-py TPA.....	140
Figura 160. Espectro de absorção no UV-Vis do MOF CoNDI-py-2 de Castaldelli. ¹¹⁴	140
Figura 161. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoNDI-py TPA.....	141
Figura 162. Espectro de absorção na região do Infravermelho do MOF CoNDI-py-2 de Castaldelli. ¹¹⁴	141
Figura 163. Difratoforma de pó obtido do produto da síntese CoNDI-py TPA.....	142
Figura 164. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoNDI-gli TPA.....	144
Figura 165. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoTPA.....	145
Figura 166. Espectros de absorção na região do Infravermelho dos produtos utilizando o ligante de suporte TPA.....	146
Figura 167. Espectros de absorção na região do UV-Vis dos produtos utilizando o ligante ácido tereftálico.....	147
Figura 168. Difratoformas de raios-X no Pó empilhados dos produtos das sínteses utilizando o ligante ácido tereftálico.....	148
-Figura 169. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoNDI-gli-TMA.....	149
Figura 170. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoNDI-py-TMA.....	150
Figura 171. Espectro de absorção na região do Infravermelho do produto da síntese CoTMA.....	151
Figura 172. Espectros de absorção na região do infravermelho das sínteses utilizando NDIs e ácido trimésico.....	151
Figura 173. Espectros de absorção na região do UV-Vis dos produtos das sínteses utilizando o ligante de suporte ácido trimésico.....	152

Figura 174. Difratoogramas de raios-X no pó sobrepostos dos produtos utilizando o ligante de suporte ácido trimésico.....	153
Figura 175. Representação esquemática da formação de redes de coordenação de NDIs sob montagem catalisada por meio de moléculas portadoras de pares eletrônicos solitários. ¹²⁴	155
Figura 176. Difratoograma de Pó do MOF CoTMA com as distâncias interplanares calculadas.	163
Figura 177. Difratoograma de Pó do MOF NiTMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.....	163
Figura 178. Difratoograma de Pó do MOF CuTMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.....	164
Figura 179. Difratoograma de Pó do MOF FeTMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.....	164
Figura 180. Difratoograma de Pó do MOF FeCo TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.....	165
Figura 181. Difratoograma de Pó do MOF FeNi TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.....	165
Figura 182. Difratoograma de Pó do MOF FeCu TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.....	166
Figura 183. Difratoograma de Pó do MOF CoNi TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.....	166
Figura 184. Difratoograma de Pó do MOF CoCu TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.....	167
Figura 185. Difratoograma de Pó do MOF NiCu TMA com as distâncias interplanares calculadas e correlação de picos com a literatura.....	167
Figura 186. Espectro de absorção na região do Infravermelho da NDI-gli.	168
Figura 187. Espectro de absorção na região do Infravermelho da NDI-carboxi.	168
Figura 188. Espectro de absorção na região do Infravermelho da NDI-py.	169
Figura 189. Espectros de espalhamento Raman obtidos para os MOFs CuTMA, NiTMA e CoTMA.	169

Lista de Tabelas

Tabela 1. Bandas de absorção dos MOFs após desconvolução dos espectros de absorção.....	77
Tabela 2. Atribuição tentativa das bandas dos espectros de absorção dos MOFs.	78
Tabela 3. Atribuição das principais bandas de absorção no IV dos MOFs e do ligante TMA.	83
Tabela 4. Bandas de absorção dos MOFs bimetalicos após desconvolução com suas intensidades relativas.	97
Tabela 5. Atribuição tentativa das bandas dos espectros de absorção dos MOFs bimetalicos.	101
Tabela 6. Atribuição das principais bandas de absorção na região do IV dos MOFs bimetalicos e do ligante TMA.....	108