



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



Utilização de MOFs (*Metal Organics Frameworks*) Baseadas em Íons Zn^{2+} e Cd^{2+} como Catalisadores Heterogêneos para Reação de Biginelli

Gabriel Cardoso Oliveira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Claudia Cristina Gatto

Brasília, Julho de 2014.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO QUÍMICA
(PPGQ)

Utilização de MOFs (*Metal Organics Frameworks*) Baseadas em Íons Zn^{2+} e Cd^{2+} como Catalisadores Heterogêneos para a Reação de Biginelli

Gabriel Cardoso Oliveira da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como pré-requisito para obtenção do título de
Mestre

Brasília, Julho de 2014

Dedicatória

Á minha família e aos meus amigos...

“...Tenho amigos que o tempo

Por ser indelével, jamais separou

E ao mesmo tempo revejo

As marcas de ausência que ele me deixou...”

(Luiz Marengo e Gujo Teixeira)

Agradecimentos

Agradeço a Deus por sempre me guiar, me dar saúde e forças para superar os desafios da vida.

Agradeço principalmente à minha família, pelo apoio incondicional, pelo carinho, amor, preocupações, enfim... Por tudo. Amo vocês! Claritcha, muito obrigado por toda a amizade e amor, tu és a melhor irmã do mundo!

Agradeço em especial ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues, pela valorosa orientação, amizade, incentivo e dedicação. Valeu, chefe!

À minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Claudia Cristina Gatto por todo apoio e ensinamento prestados, sendo sempre muito atenciosa. Obrigado!

A todos os colegas do LIMA, pelos bons momentos vividos nesses quase dois anos, todas as conversas, piadas, dicas, discussões, enfim, por todo o companheirismo e amizade.

Ao Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto por ter cedido seu laboratório para a realização do estudo catalítico do presente trabalho, além de ter aceito o convite para participar da minha banca examinadora.

Ao pessoal do LAQUIMET pela ótima convivência e por terem me recebido muito bem. Em especial a Haline, que me ajudou muito com as Biginellis. Sempre muito prestativa.

Aos amigos e amigas, sejam os de longa data ou os mais recentes, sejam os que moram longe ou os que estão por perto, valeu por tudo mesmo, podem contar sempre comigo. Um brinde à amizade!

Ao professor Peter Bakusis por ter me ajudado com o resumo e *abstract*.

Aos professores da banca por terem aceito o convite.

Ao Instituto de Química da UnB e alguns de seus professores funcionários, que de alguma forma influenciaram no meu cotidiano, seja fazendo uma análise ou um favor, ou com um simples e sincero “bom dia”.

À UnB por ter me dado a oportunidade de realizar uma pós-graduação, e à CAPES por ter me concedido uma bolsa de estudos

OBRIGADO!!

Resumo

A presente dissertação relata as sínteses hidrotermais e caracterização de duas fases puras [M(Cl₂BDC)], onde M = íons Zn²⁺ (Zn-MOF) e Cd²⁺ (Cd-MOF) e Cl₂BDC é o ácido 4,5-dicloroftálico, e a atividade catalítica para a reação multicomponente. Os materiais MOFs são estruturas em camadas 2D com alta estabilidade térmica. O espectro de emissão da Zn-MOF e Cd-MOF mostra bandas largas na faixa espectral de 370-900 nm ($\lambda_{exc}=330$ nm), com máximos centrados em 522 nm (19.200 cm⁻¹) e 470 nm (21.300 cm⁻¹), respectivamente. O diagrama de cromaticidade (CIE) mostra que as diferenças entre as bandas de emissão para Zn-MOF e Cd-MOF são refletidas em suas coordenadas de cores – Zn-MOF: x = 0,29 e y = 0,39; Cd-MOF: x = 0,23 e y = 0,39. Os materiais MOFs foram aplicados como catalisadores heterogêneos para a síntese verde de derivados de dihidropirimidinonas (DHPMs) via reação de Biginelli. Os produtos foram obtidos com rendimentos elevados, em cinco horas reacionais, sob condições livres de solventes.

Abstract

The current dissertation reports the hydrothermal syntheses and characterization of two pure-phases $[M(\text{Cl}_2\text{BDC})]$, where $M = \text{Zn}^{2+}$ (Zn-MOF) and Cd^{2+} ions (Cd-MOF), and Cl_2BDC is the 4,5 dichlorophthalic acid, along with catalytic activity for the multicomponent reaction. The MOF materials are 2D layered frameworks with high thermal stabilities. The emission spectra of Zn-MOF and Cd-MOF show broad bands in the spectral range 370-900 nm ($\lambda_{\text{exc}}=330$ nm) with maxima centered at 522 ($19,200 \text{ cm}^{-1}$), and 470 nm ($21,300 \text{ cm}^{-1}$) respectively. The CIE chromaticity diagram shows that the differences among the emission bands of Zn-MOF and Cd-MOF are reflected in their colour coordinates — Zn-MOF: $x= 0.29$, $y= 0.44$; Cd-MOF: $x= 0.23$, $y= 0.39$. The MOFs materials were applied as heterogeneous catalysts for the green synthesis of dihydropyrimidinone (DHPM) derivatives via the Biginelli reaction. The products were obtained in high yields in five hours under mild solvent-free conditions.

Sumário

Dedicatória.....	ii
Agradecimentos.....	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Abreviaturas e Acrônimos	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Esquemas	xi
Lista de Tabelas	xii
1.Introdução e Revisão Bibliográfica.....	2
1.1.Catálise	3
1.1.1.MOFs	5
1.2.Reações Multicomponentes	11
1.2.1.Reação de Biginelli	15
2.Objetivos	20
2.1.Objetivos Gerais	20
2.2.Objetivos Específicos	20
3.Resultados e Discussões	22
3.1.Síntese e Caracterização das MOFs	22
3.2.Reação de Biginelli	32
4.Parte Experimental.....	37
Reagentes utilizados	37
4.1.Síntese das MOFs	38
4.1.1.Zn-MOF	38
4.1.2.Cd-MOF	38
4.2.Difratometria de Raios X de Monocristal	39
4.3.Difratometria de Raios X de Pó	40
4.4.Infravermelho com Transformada de Fourier	41
4.5.Análise Termogravimétrica	41
4.6.Análise de Fotoluminescência	42
4.7.Metodologias adotadas para as reações de Biginelli	43

4.7.1. Testes preliminares	43
4.7.1.1. Zn-MOF	43
4.7.1.2. Cd-MOF	44
4.7.2. Otimização para o catalisador de zinco	44
4.7.3. Variação dos substratos para o catalisador de zinco	44
4.7.3.a. (DHPM 4a)	45
4.7.3.b. (DHPM 4b)	45
4.7.3.c. (DHPM 4c)	46
4.7.3.d. (DHPM 4d)	46
4.7.3.e. (DHPM 4e)	46
4.7.3.f. (DHPM 4f)	47
4.7.3.g. (DHPM 4g)	47
4.7.3.h. (DHPM 4h)	48
4.7.3.i. (DHPM 4i)	48
4.7.3.j. (DHPM 4j)	49
4.7.4. Testes de Reciclo	49
Conclusões	51
Perspectivas	52
Referências Bibliográficas	54
Anexos	59
Anexo A1	59
Anexo A2	62

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

MCRs: Reações Multicomponentes.....	2
DHPMs: Dihidropirimidinonas.....	2
MOFs: <i>Metal Organics Frameworks</i>	3
PCs: Polímeros de Coordenação.....	3
IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada.....	3
Cu-MOF: MOF a base de cobre.....	4
PBUs: Unidades Primárias de Construção.....	7
Cl₂BDC: ácido 4,5-dicloroftálico.....	20
DRX-monocristal: Difractometria de Raios X de monocristal.....	22
CSD: <i>Cambridge Structural Database</i>	22
Zn-MOF: MOF a base de Zinco.....	22
Cd-MOF: MOF a base de Cádmiio.....	22
Zn-PCs: Polímeros de Coordenação a base de Zinco.....	24
Cd-PCs: Polímeros de Coordenação a base de Cádmiio.....	26
TGA: Análise Termogravimétrica.....	28
CdO: Óxido de Zinco.....	30
DMF: Dimetilformamida.....	35
DMSO: Dimetilsulfóxido.....	35
KBr: Brometo de Potássio.....	37

Lista de Figuras

Figura 1: Representação simplificada de uma MOF. Adaptado da referência 18.	5
Figura 2: Ilustração das estruturas.(a) MOF-5; (b) cluster de zinco (o metal encontra-se no centro e os oxigênios nos vértices do poliedro). Adaptado da referência 24.....	6
Figura 3: Número de publicações sobre MOFs nos últimos anos (pesquisa realizada no “Sciencedirect” - http://www.sciencedirect.com – no dia 21 de maio de 2015, utilizando o termo “metal organic frameworks”).....	7
Figura 4: Métodos sintéticos para obtenção de MOFs.....	8
Figura 5: Gráfico ilustrativo de algumas aplicações de MOFs.....	9
Figura 6: Princípios da Química Verde.	11
Figura 7: Alguns tipos de reações multicomponentes.....	13
Figura 8: Número de publicações sobre MCRs nos últimos anos (pesquisa realizada no “Sciencedirect” - http://www.sciencedirect.com – no dia 21 de maio de 2015, utilizando o termo “multicomponent reactions”).....	14
Figura 9: Representação do Monastrol, derivado bioativo das DHPMs.....	16
Figura 10: Estrutura molecular do ácido 4,5-diclorofitálico.....	20
Figura 11: (a) Unidade assimétrica da Zn-MOF. (b) Representação esquemática do ambiente de coordenação da bipirâmide trigonal distorcida do íon Zn^{2+} . Transformação de simetria para a geração de átomos equivalentes: $x, 1.5-y, -0.5+z$; $^II 1-x, 1-y, 1-z$; $^III x, 1+y, z$; $^IV x, 0.5-y, -0.5+z$. (c), (d) e (e): Vistas ao longo dos eixos a, b e c da estrutura estendida da Zn-MOF.....	25
Figura 12: (a) Unidade assimétrica da Cd-MOF. (b) Representação esquemática do ambiente de coordenação prisma trigonal monocapado distorcido do íon Cd^{2+} . Transformações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: $^I -0.5+x, 0.5-y, z$; $^II 0.5-x, 0.5+y, 1-z$. (c) e (d) Vistas ao longo dos eixos a e c da estrutura estendida da Cd-MOF.....	26
Figura 13: Difratogramas de DRX-pó para a Zn-MOF (a) e Cd-MOF (b).....	27
Figura 14: Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante livre, Zn-MOF e Cd-MOF.	27
Figura 15: Análise termogravimétrica da Zn-MOF (a) e Cd-MOF (b).	29

Figura 16: Espectros de emissão para o ligante (preto), Cd-MOF (azul) e Zn-MOF (vermelho). Em anexo o diagrama de cromaticidade (CEI) para o ligante, Zn-MOF (1) e Cd-MOF (2).	31
Figura 17: Representação dos planos dos anéis aromáticos para Zn-MOF(a) e Cd-MOF (b).....	31
Figura 18: Otimização do tempo reacional com 1 mol% do catalisador e 1 mmol dos reagentes de partida, na temperatura de 100°C sob condições livres de solventes.	33
Figura 19: Otimização da concentração do catalisador no tempo de 5 horas, utilizando 1 mmol dos reagentes de partida, na temperatura de 100°C sob condições livres de solventes	34
Figura 20: Difratorômetro de raios X de monocristal BRUKER SMART APEX II CCD	40
Figura 21: Difratorômetro de raios X de pós Bruker modelo D8 FOCUS	40
Figura 22: Espectrômetro VARIAN 640	41
Figura 23: Analisador termogravimétrico Shimadzu modelo DTG-60H.....	42
Figura 24: espectrômetro de fluorescência Thermo Scientific modelo Lumina.	43

Lista de Esquemas

Esquema 1: Representação das sínteses linear (3 etapas) e via MCR (uma única etapa). Adaptado da referência 58.....	12
Esquema 2: Representação da reação de Strecker, a pioneira das MCRs.....	13
Esquema 3: Reação de Biginelli (precursora), realizada por Pietro Biginelli em 1891.....	15
Esquema 4: Reação geral de Biginelli aplicada nas sínteses de derivados de DHPMS.....	16
Esquema 5: Três mecanismos propostos para a reação de Biginelli: (a) Imínio; (b) Enamina; e (c) Knoevenagel. Adaptado da referência 3.....	18
Esquema 6: Reação de Biginelli modelo utilizada na otimização do sistema catalítico em estudo.....	32

Lista de Tabelas

- Tabela 1:** Dados da coleta de DRX-monocristal e parâmetros de refinamento para Zn-MOF e Cd-MOF.....23
- Tabela 2:** Valores referentes as bandas apresentadas nos espectros de infravermelho para o ligante livre e as MOFs.....28
- Tabela 3:** DHPMs sintetizadas utilizando o sistema catalítico heterogêneo desenvolvido (5 mol% de Zn-MOF e 5 horas reacionais) com diferentes substratos, em 100 °C, sob condições livre de solventes. E utilizando quantidades equimolares (1 mmol) de cada um dos reagentes de partida.....35

Introdução e Revisão

Bibliográfica

1. Introdução e Revisão Bibliográfica

É incontestável a contribuição da Química no desenvolvimento e nas conquistas da humanidade. Sua contribuição nos mais distintos setores, mostra o quão importante é essa ciência, atuante no desenvolvimento de inúmeros processos industriais nos campos farmacêutico, medicinal, agrícola, entre outros, mostrando sua relevância no cenário econômico mundial. Porém, as práticas relacionadas ao desenvolvimento econômico acabam acarretando problemas ambientais severos relacionando a imagem da Química com os mesmos. Visando reduzir os impactos ambientais causados nos últimos anos, a “Química Verde” ou “Química Sustentável”, tem buscado através de seus princípios e conceitos a redução dos riscos em produtos e processos, alvejando uma produção “mais limpa” direcionada para o bem estar e a qualidade de vida.

Há uma constante pressão da sociedade para diminuir a quantidade de recursos consumíveis e reduzir custos visando extenuar o impacto ambiental. Hoje em dia a síntese orgânica procura guiar-se através de alguns regulamentos e diretrizes no desenvolvimento de processos operacionalmente simples, úteis e estrategicamente práticos, tendo a proteção ambiental como uma das principais preocupações. Uma ferramenta para enfrentar esse desafio envolve o desenvolvimento de procedimentos multicomponentes em síntese orgânica.¹ Reações multicomponentes (MCRs, do inglês, *multicomponents reactions*) são caracterizadas pela combinação de três reagentes (pelo menos) no mesmo reator gerando um produto que contenha (preferencialmente) todos os átomos dos materiais de partida. Economia atômica, altos rendimentos, condições brandas em uma única etapa reacional são características marcantes das MCRs.² Inúmeras reações podem ser classificadas como MCRs, dentro das quais encontra-se a reação de Biginelli, que será abordada mais profundamente no presente trabalho. Tais reações descobertas por Pietro Biginelli em 1891, representam um dos métodos mais utilizados para a síntese de dihidropirimidinonas (DHPMs).³

Principalmente por muitos seus derivados apresentarem atividade biológica (propriedades antitumoral, antifúngica, antimetabólica, anti-hipertensiva,

entre outras) essa classe de compostos tem atraído bastante atenção de pesquisadores, já havendo relatos de muitas metodologias catalíticas para a síntese do DHPMs.^{3,4} Nesse contexto, MOFs (*metal organic frameworks* ou polímeros de coordenação - PCs) podem representar uma ferramenta muito interessante para as reações de Biginelli, particularmente por apresentarem algumas características estruturais marcantes como a flexibilidade estrutural, capacidade de adsorção alta e ajustável, porosidade uniforme, entre outras.

1.1- Catálise

A velocidade das reações pode ser modificada pela influência de pequenas quantidades de substâncias, que não entram na estequiometria da reação. Tal fenômeno conhecido intuitivamente há milênios, foi posto em prática pela primeira vez nas fermentações alcoólica e acética (primeiras reações catalíticas da humanidade), catálises do início do período neolítico, produzidas artesanalmente. Do ponto de vista industrial, a indústria dos sabões (hidrólise de matérias graxas animais catalisada por bases) é a pioneira, realizada há pelo menos 2500 anos atrás.^{5,6}

Somente em 1836, Berzelius descreveu o termo “catálise”: *conjunto de efeitos químicos produzidos pelos catalisadores*.⁶

As primeiras pesquisas em catálise, datam do fim do século XIX, mais precisamente em catálise ácido-base, concomitantemente com trabalhos relacionados à físico-química de soluções eletrolíticas, surgindo nomes como Arrhenius, Ostwald, Van't Hoff, Bronsted, Lewis e, pouco mais tarde, Huckel, Hammett, Bjerrum e Bell. Foi Bronsted que, em 1895, definiu catalisador como uma substância que altera a velocidade de uma reação, atribuindo-lhe, em 1909, o Prêmio Nobel.⁶

Em 1976 a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) definiu catálise como um fenômeno no qual uma quantidade relativamente pequena de uma certa

substância, denominada catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem que a mesma seja consumida durante essa reação.

Hoje em dia uma gama enorme de processos químicos utiliza catalisadores. O catalisador permite obter intermediários mais estáveis termodinamicamente. A catálise possibilita a indústria química em todas as suas formas, desde refinarias até produtos farmacológicos e/ou química fina, de combustíveis fósseis a biomassa. Um catalisador proporciona um caminho reacional energeticamente favorável, alternativo para uma reação não catalítica, permitindo que processos sejam realizados sob condições de temperatura e pressão industrialmente viáveis. Estima-se que, aproximadamente, 85% dos processos químicos industriais utilizam catalisadores em alguma de suas etapas.^{7,8} Por isso, milhares de pesquisas foram e vem sendo desenvolvidas tanto na área acadêmica como na industrial.

A catálise é usualmente dividida em duas grandes classes: catálise homogênea e heterogênea. Ainda há uma terceira vertente, não menos importante, a catálise biológica (enzimática).⁸

Quando catalisador e reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise é dita homogênea. Catalisadores homogêneos são capazes de catalisarem um grande número de reações orgânicas, em muitos casos com incríveis químio, régio e enantioseletividades. Porém, suas difíceis separação e reciclagem, além da possibilidade de se decomporem durante a reação, são adversidades encontradas por esses materiais, sendo um obstáculo para o uso industrial.^{9,10}

Na catálise heterogênea o catalisador constitui uma fase separada. Catalisadores heterogêneos apresentam, geralmente boa recuperação e fácil separação do produto final, justificando sua maior utilização industrial quando comparados com os catalisadores homogêneos. Um problema que pode ser percebido é a lixiviação, podendo reduzir seu poder catalítico.

No cenário heterogêneo, MOFs surgem como alternativa catalítica. Corma e colaboradores¹⁰ relataram o uso de uma MOF a base de cobre (Cu-MOF) em reações “Click” (cicloadição 1,3-dipolar), obtendo atividade e a regioseletividade tão elevadas quanto utilizando catalisadores homogêneos. Além disso, com a

utilização das Cu-MOFs o processo não necessitou de álcool ou álcool-água como solvente, como também obteve bom reciclo do catalisador, comprovando a hábil utilização de MOFs como catalisadores heterogêneos.¹⁰

1.1.1-MOFs (*Metal Organic Frameworks*)

MOFs representam uma classe recente de materiais em promissor desenvolvimento.¹¹ MOFs são sólidos híbridos porosos formados pela coordenação de fontes metálicas (íons ou clusters atuando como “nodos”) e ligantes orgânicos (“pontes” entre os íons) (Figura 1), formando estruturas que englobam desde simples complexos moleculares zero-dimensionais (0-D) até infinitas redes com uma, duas ou três dimensões (1D, 2D ou 3D)¹²⁻¹⁵, contendo ambas as espécies (inorgânica e orgânica).¹⁶⁻¹⁸

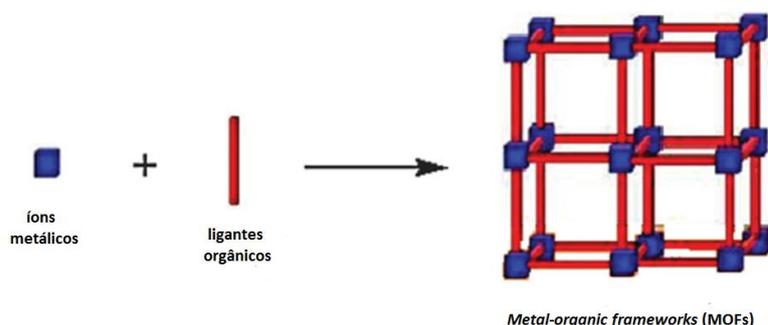


Figura 1: Representação simplificada de uma MOF. Adaptado da referência 18.

O primeiro relato de um material sintético que pode ser considerado um polímero de coordenação foi o corante azul de Prússia, sintetizado no início do século XVII pelo químico alemão Diesbach, e tendo sua estrutura determinada mais de 370 anos depois.¹⁹

Por muitos anos, poucas pesquisas foram realizadas acerca destes materiais, permanecendo, os mesmos, no obscuro até a década de 1980 quando Robson e colaboradores²⁰⁻²² realizaram alguns estudos sobre o *design* estrutural de polímeros de coordenação.

Na década de 90 Yaghi e seu grupo de pesquisa²³ sintetizaram duas importantes estruturas no cenário dos PCs, a MOF-5 e a IRMOF (baseando-se na estrutura do cluster de zinco (ZnO_4) presente no acetato de zinco anidro) – Figura 2- evidenciando a viabilidade da formação de arquiteturas moleculares específicas preservando aspectos geométricos e direcionais dos centros metálicos e ligantes orgânicos presentes nas mesmas.²³

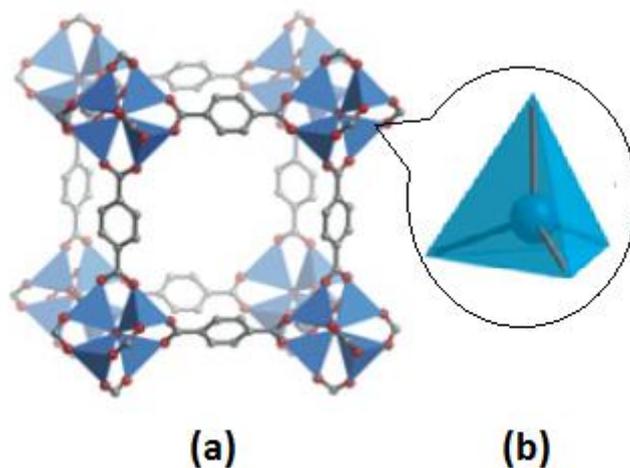


Figura 2: Ilustração das estruturas (a) MOF-5; (b) cluster de zinco (o metal encontra-se no centro e os oxigênios nos vértices do poliedro). Adaptado da referência 24.

Posteriormente, inúmeros grupos de pesquisa colaboraram para o desenvolvimento de estudos e abordagens sobre estruturas, propriedades e aplicações desses sólidos cristalinos. Desenvolver novos materiais é a base para as principais aplicações inovadoras que influenciam nossa vida diária, sendo fundamental na indústria química. Pesquisas envolvendo MOFs vem crescendo muito nos últimos anos. Milhares de publicações anuais vem sendo registradas nos meios acadêmico e industrial²⁵ conforme evidencia a Figura 3. A enorme diversidade estrutural de MOFs reportadas reflete a alta intensidade de pesquisas neste campo.²⁶

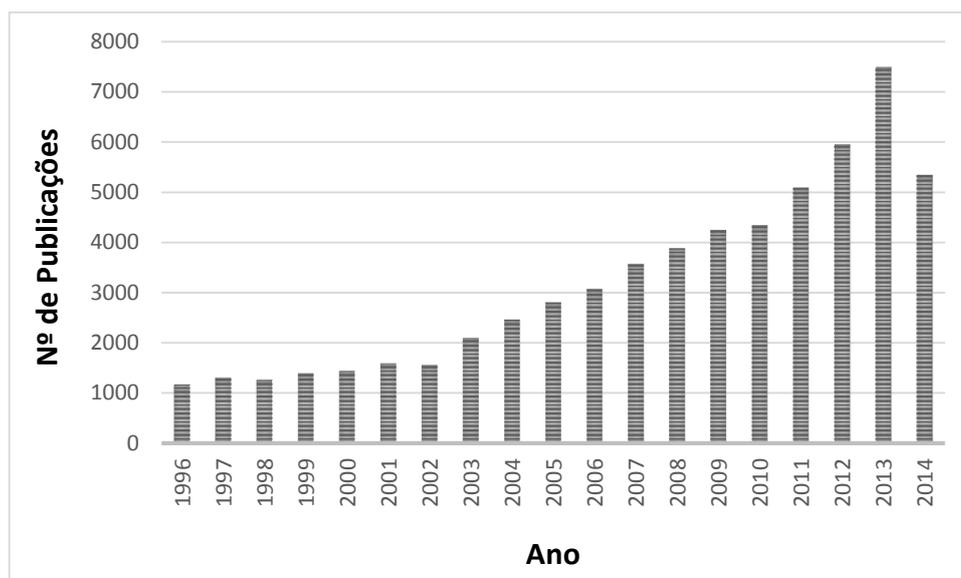


Figura 3: Número de publicações sobre MOFs nos últimos anos (pesquisa realizada no “Scienedirect” - <http://www.sciencedirect.com> –²⁷ no dia 21 de maio de 2014, utilizando o termo “metal organic frameworks”).

A síntese das MOFs sempre começa com a escolha e seleção dos dois principais componentes das “unidades de construção primárias” (PBUs, do inglês, *primary building units*): os centros metálicos e os ligantes orgânicos (pontes). Normalmente são usados como fontes metálicas sais metálicos solúveis (nitratos, sulfatos, acetatos). Os “ingredientes” orgânicos são, na maioria, ácidos mono, di, tri ou tetracarboxílicos. A funcionalidade das estruturas pode surgir de um dos componentes das PBUs individualmente, ou da natureza e tipo de ligações entre eles.^{25,26}

Outra questão interessante é a variabilidade de rotas sintéticas que pode ser utilizada na produção destes materiais metalorgânicos. A síntese convencional geralmente é realizada através de uma mistura contendo a fonte metálica e o ligante orgânico (contendo ou não ligantes auxiliares), podendo ser realizada a temperatura ambiente (métodos envolvendo gradientes de concentração) ou hidro/solvotermal. Inúmeras fontes metálicas e componentes orgânicos podem ser utilizados. Parâmetros reacionais - tempo, temperatura, pH, tipo de solvente, estequiometria - devem ser controlados, pois podem ser responsáveis por mudanças estruturais nas MOFs. Variações de rotas solvotermais têm sido relatadas (Figura 4), principalmente para atender a produção em escala industrial destes materiais, onde busca-se sempre, em um

curto espaço de tempo, obter-se ótima eficiência.²⁸⁻³³ Utilizando a síntese assistida via micro-ondas e ultrassom, Gordon e colaboradores sintetizaram a MIL-53(Fe) em apenas 10 e 7 minutos, respectivamente, de irradiação, enquanto que através do método solvotermal a mesma síntese tem a duração de 15 horas. Ademais, os cristais obtidos via ultrassom e micro-ondas foram pequenos e homogêneos, enquanto que os obtidos via método solvotermal duas diferentes morfologias e tamanhos.²⁸

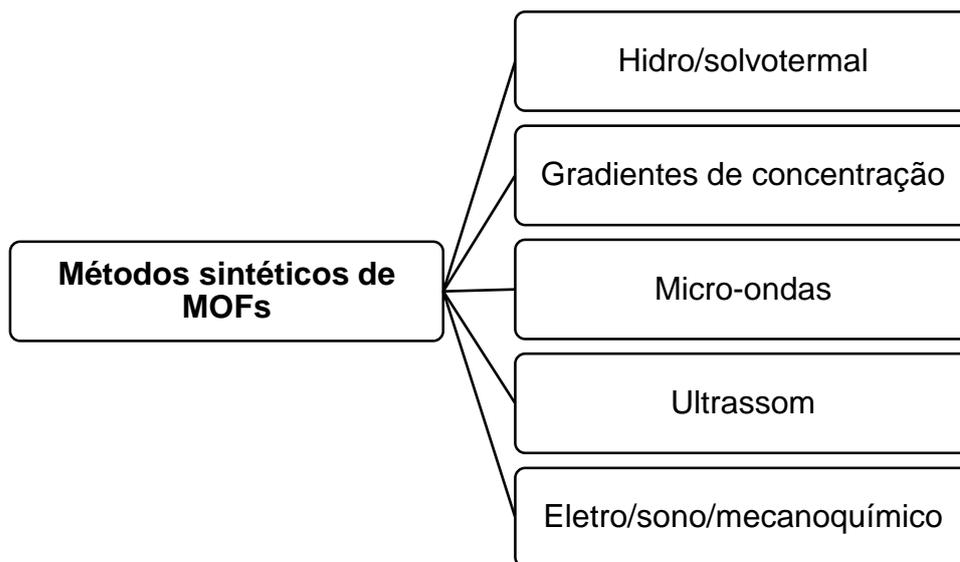


Figura 4: Métodos sintéticos para obtenção de MOFs.

O assíduo e crescente interesse dos pesquisadores por tais materiais é influenciado, principalmente, pelas propriedades que os mesmos apresentam: capacidade de adsorção alta e ajustável; tamanho uniforme de poros e canais dentro da faixa de muitas moléculas de interesse; diferentes sítios ativos podem ser gerados nas estruturas; flexibilidade estrutural; e muitos materiais apresentam excelente capacidade de troca iônica e propriedades eletrônicas interessantes, variando de isolantes a condutores e semicondutores. Também, devido à natureza periódica das MOFs, pode-se explicar desde eventos macroscópicos até o nível molecular. Tais características juntamente com o grau extraordinário de variabilidade, tanto de componentes inorgânicos quanto orgânicos destes materiais, tem fomentando intensamente o interesse dos pesquisadores.^{34,35} Hoje em dia encontramos relatos de utilização de MOFs em diferentes campos de pesquisa: adsorção, armazenamento e separação de gases,³⁶⁻⁴⁰ carreadores de drogas e neurociência,⁴¹⁻⁴⁷ eletroquímica,^{33,48}

dispositivos sensoriais,⁴⁹ cromatografia,^{50,51} energia limpa,⁵² entre outras (Figura 5).

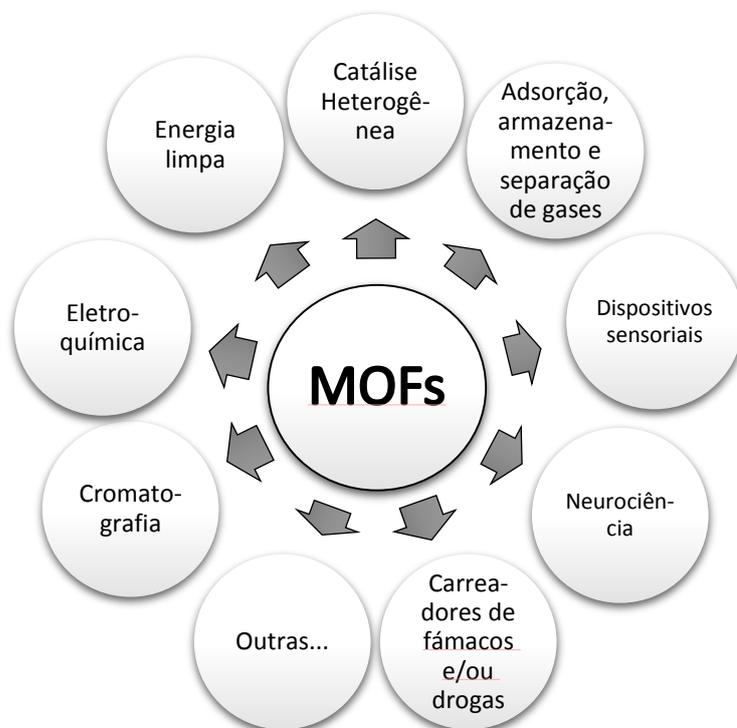


Figura 5: Gráfico ilustrativo de algumas aplicações de MOFs

Uma das mais promissoras aplicações das MOFs é, indubitavelmente, na catálise heterogênea. Catalisadores heterogêneos são cruciais em muitos processos químicos. Estima-se que, aproximadamente, 9 entre 10 processos químicos industriais utilizem catalisadores heterogêneos em alguma de suas etapas. MOFs apresentam boas seletividade e atividade catalítica – principalmente por apresentarem alta porosidade uniforme, estrutura ordenada e flexibilidade estrutural - sendo propensas para novas pesquisas na catálise em geral, e também, no beneficiamento de processos já existentes. A ampla variedade de centros metálicos ajustáveis e seus ambientes circundantes, bem como as estruturas cristalinas funcionalizáveis, fornecem múltiplas oportunidades para a criação de sítios ativos desejáveis para a catálise.^{25,53} Fujita e colaboradores⁵⁴ foi o vanguardista a demonstrar essa voracidade quando, em meados da década de 90, publicou o estudo da especificidade da propriedade catalítica do $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(4,4'\text{-bpy})_2]$ para a reação de cianolização de

aldeídos. Posteriormente, centenas de trabalhos foram publicados evidenciando a potencial aplicação de MOFs na catálise heterogênea.

Um fator limitante das MOFs é a baixa estabilidade térmica de sua estrutura cristalina, evitando utilizá-las em reações a altas temperaturas (superiores a 300 °C). Entretanto, para reações que requerem baixas temperaturas como é o caso da síntese orgânica e da química fina, MOFs são muito atraentes.

O uso de MOFs como catalisadores heterogêneos depende muito da sua capacidade de serem evacuadas e manterem suas integridades estruturais, além da presença de sítios ativos de hospedagem intra-canais apropriados para a catálise e a troca iônica.²⁶ Em reações em que o controle de difusão através dos produtos ou reagentes é indesejável, MOFs contendo grandes poros podem ser úteis, desde que adequados sítios ativos possam ser introduzidos e a estrutura mantenha-se estável durante a ativação e reação. Logo, quando isso ocorre, MOFs são de muito interesse, uma vez que permitem alta densidade de sítios catalíticos, em especial quando os sítios ativos são de metais de transição. A presença de sítios metálicos abertos é uma chave importante para a catálise, já que favorece fortemente a direta interação entre o metal e o substrato.⁵⁵

Porém, muitas reações importantes envolvendo MOFs ainda precisam ser investigadas, como é o caso da reação de Biginelli, onde acredita-se que o design estrutural e as propriedades únicas destas redes de coordenação com infinitas combinações entre os íons metálicos e os ligantes orgânicos sejam propícias para uma eficiente transformação catalítica, podendo-se obter bons resultados nas sínteses de derivados de (DHPMs).⁵⁶ Li e colaboradores reportaram o uso de MOFs como catalisadores heterogêneos para tais reações multicomponentes, onde obtiveram bons resultados, em curtos tempos reacionais, sob condições livres de solventes, evidenciando o sucesso da utilização destes materiais para as reações de Biginelli, em condições ambientalmente amigáveis.⁵³

1.2. Reações Multicomponentes (MCRs)

A preparação de moléculas complexas via a rota convencional multietapas envolve, geralmente, inúmeras operações sintéticas, incluindo os processos de purificação e extração em cada etapa individualmente, ocasionando a geração indesejável de resíduos além da ineficiência sintética.⁵⁷ Atributos como “eficiente”, “concisa” e “convergente” têm sido utilizados frequentemente em artigos de síntese orgânica, e devem ser vistos não só como simples palavras, mas como critérios a serem seguidos pelos químicos ao planejarem suas abordagens sintéticas, procurando, sempre, denegrir minimamente o meio ambiente. Como consequência, a “química verde” emergiu nas últimas décadas, pleiteando seus conceitos e princípios (Figura 6) na tentativa de difundí-los nos processos sintéticos, buscando alternativas sustentáveis para os processos já existentes, aos que estão sendo e aos que serão desenvolvidos.² Neste cenário, as reações multicomponentes (MCRs) surgem como uma excelente alternativa sintética.

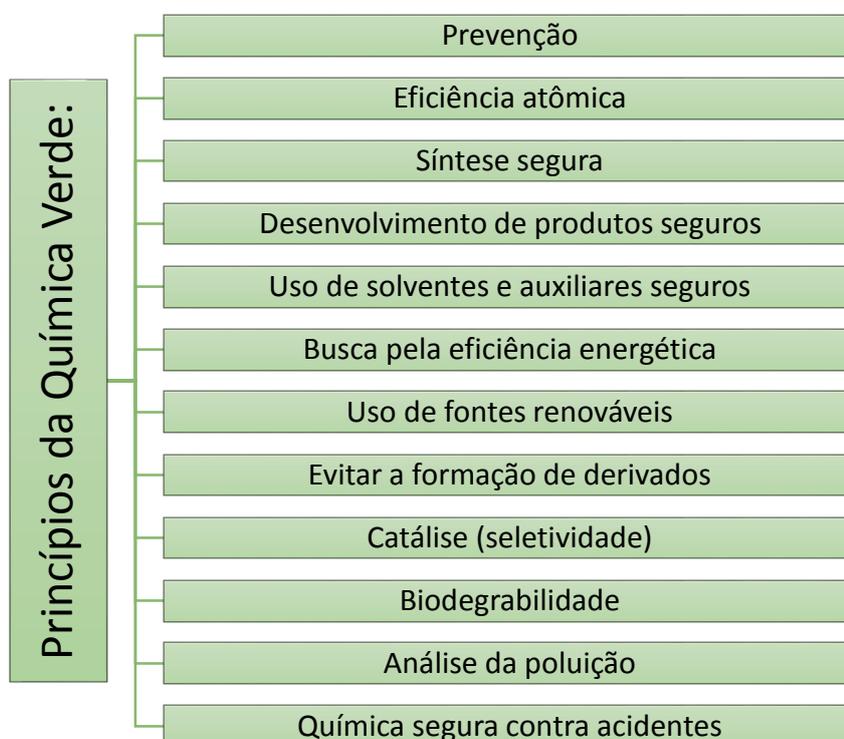
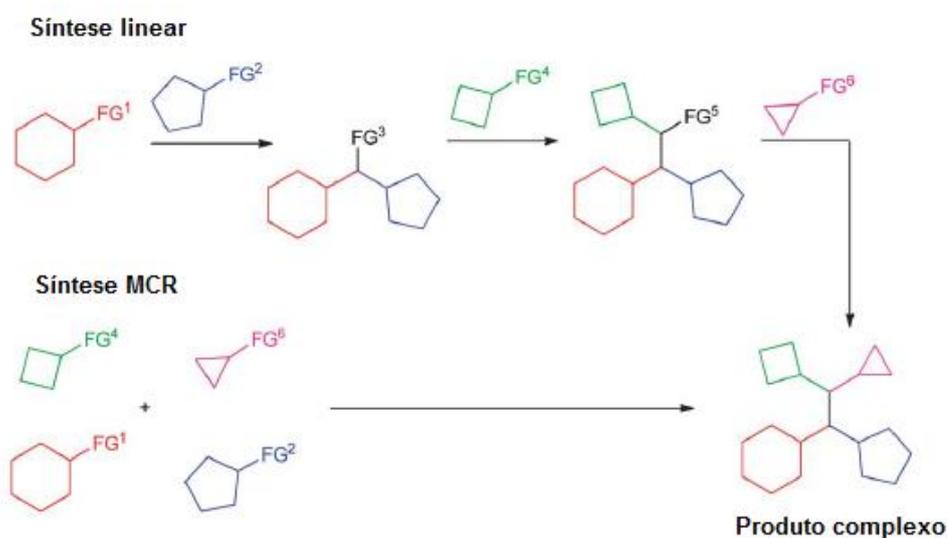


Figura 6: Princípios da Química Verde.

MCRs são reações flexíveis para a rápida síntese de moléculas complexas que, frequentemente, apresentam estruturas biologicamente relevantes, representando uma ferramenta poderosa na descoberta de processos de drogas modernas por se tratar de uma fonte importante de diversidade molecular, possibilitando a geração de compostos orgânicos de uma forma fugaz, automatizada e com altos rendimentos. MCRs são reações caracterizadas pela combinação de pelo menos três reagentes de partida, no mesmo reator, gerando (em uma única etapa) um produto que contenha preferencialmente todos os elementos essenciais dos reagentes de partida^{2,3} (Esquema 1). Alguns aspectos como a eficiência, economia atômica e natureza convergente sob condições brandas, além da ação concomitante de reagentes em uma etapa única, com a substancial minimização de resíduos, mão de obra, tempo, energia e custo são atributos que justificariam um lugar central na caixa de ferramentas de metodologias sintéticas sustentáveis.^{1,9,58}



Esquema 1: Representação das sínteses linear (3 etapas reacionais) e via MCR (uma única etapa reacional). Adaptado da referência 58.

A reação de Strecker, síntese de α -aminocianetos (a partir de amônia, de um composto carbonílico e cianeto de hidrogênio), realizada em 1850, é considerada a primeira reação multicomponentes (Esquema 2).⁵⁹



Esquema 2: Representação da reação de Strecker, a pioneira das MCRs

Após a reação de Strecker muitas outras MCRs surgiram: reações de Biginelli (1891); Mannich (1912); Passerini (1921); Ugi (1959); Orru (2003); entre outras.^{2,59} Também, pode-se classifica-las em dois grupos: MCRs a base de isocianetos (Ugi, Passerini, Strecker) e MCRs não baseadas em isocianetos (Mannich, Biginelli)⁵⁸

Outro aspecto chave das MCRs é a versatilidade: tanto em tipos reacionais como na variedade de produtos. Esta diversidade de produtos é facilmente compreendida ao analisarmos a hipotética situação em uma reação contendo três reagentes de partida podemos obter 1000 compostos quando 10 variantes de cada reagente são empregados. Também, por abranger inúmeros tipos de reações (Figura 7), há relatos do uso das MCRs em distintas áreas, como na química medicinal e farmacológica, síntese de produtos naturais, agroquímica, química de polímeros, entre outras.^{1,2,9}

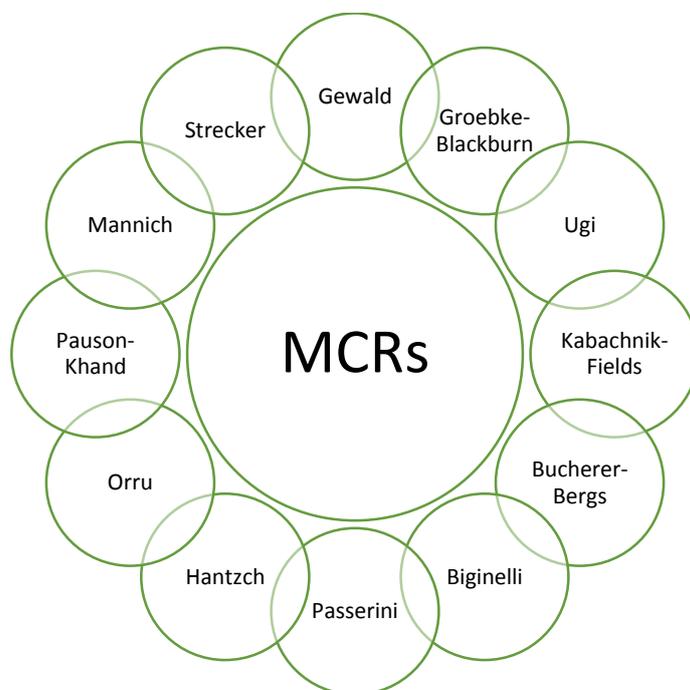


Figura 7: Alguns tipos de reações multicomponentes

Reações multicomponentes podem ser consideradas um excelente instrumento para a realização de “sínteses ideais”, realizadas em uma única etapa, com bons rendimentos a partir de reagentes de partida baratos e facilmente disponíveis, em processos ambientalmente amigáveis. Contudo, ainda tem-se relatos de muitas sínteses realizadas com grandes quantidades de solventes orgânicos. Por isso, há uma forte tendência em pesquisas visando utilizar substâncias líquidas (ou fluídos) que surgem como alternativas verdes. Algumas MCRs novas vem sendo desenvolvidas usando água, líquidos iônicos, polietilenoglicol e alguns químicos de base biológica como alternativas frente ao uso de solventes orgânicos tradicionais.⁵⁷

Aliando todos esses atrativos mencionados, com destaque para a diversidade de produtos e suas propriedades, fica fácil de compreender os motivos da atenção destinada por parte dos pesquisadores pelas reações multicomponentes, podendo-se notar através do gráfico da Figura 8, que exhibe o número de publicações anuais das MCRs nos últimos anos.

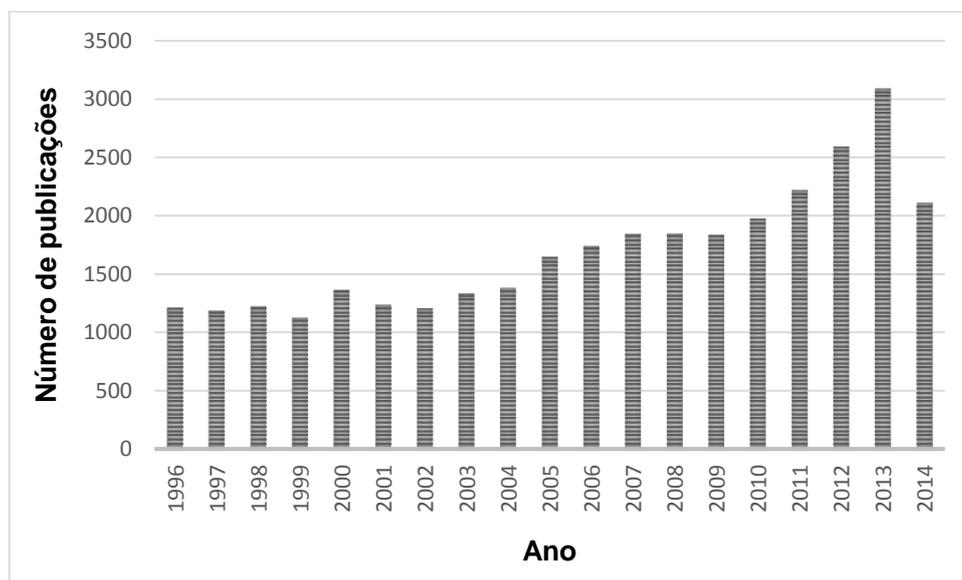
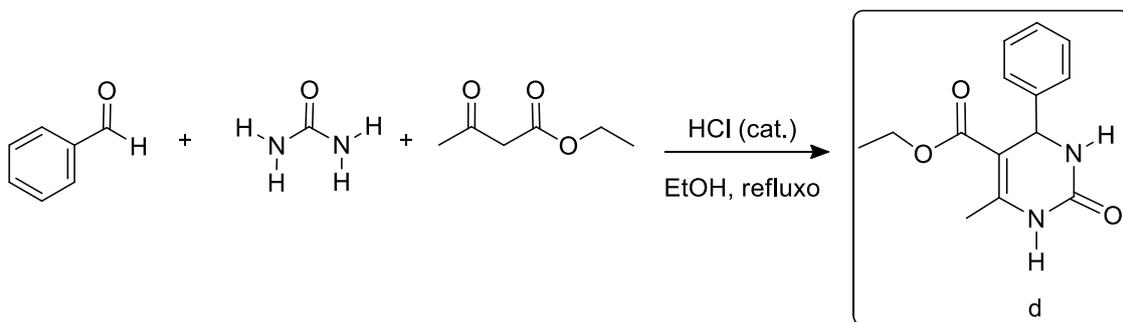


Figura 8: Número de publicações sobre MCRs nos últimos anos (pesquisa realizada no “Scienedirect” - <http://www.sciencedirect.com> –²⁷ no dia 21 de maio de 2014, utilizando o termo “multicomponent reactions”)

1.2.1-Reações de Biginelli

Dentre as variadas reações que os conceitos de MCRs abrangem, a reação de Biginelli representa uma classe muito importante e promissora para a síntese de derivados de dihidropirimidinonas (DHPMs). Tal reação consistiu, na época, em uma reação multicomponente através da condensação entre acetoacetato de etila, benzaldeído e ureia, formando como produto a DHPM (3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona), sob condições fortemente ácidas, em refluxo, utilizando etanol como solvente (Esquema 3). Quando descobertas, o protocolo original reacional demonstrava que além do uso de um catalisador ácido forte e de etanol como solvente, apresentavam baixos rendimentos reacionais.⁶⁰ Então, os posteriores pesquisadores já tinham em mãos quais obstáculos a transporem: utilização de catalisadores ambientalmente amigáveis, preferencialmente sob condições livres de solventes, conseguindo bons rendimentos sob condições brandas.



Esquema 3: Reação de Biginelli (precursora), realizada por Pietro Biginelli em 1891.

Passado mais de um século, diferentes reagentes, solventes e catalisadores têm sido estudados a fim de melhorar as condições reacionais destas reações (Esquema 4). Tal dedicação é facilmente compreendida pelo fato de seus produtos apresentarem vasto interesse biológico/farmacológico/medicinal. DHPMs apresentam atividades anti-hipertensiva, cancerígena e viral, propriedades antioxidativas, entre outras.^{9,60-62} Alguns derivados de DHPMs como o enastron, o piperastrol e monastrol já tiveram suas atividades biológicas descritas. O monastrol (Figura 9), por sua vez, apresenta atividade anticancerígena podendo atuar como agente reversível para sincronizar as células em metáfase.⁶⁰

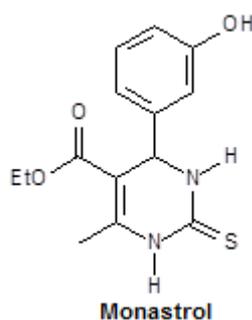
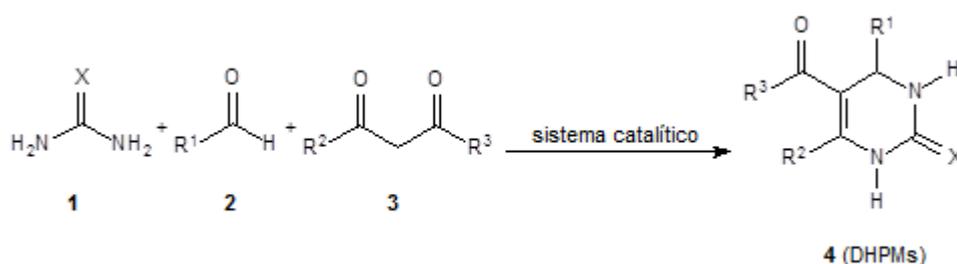


Figura 9: Representação do monastrol, derivado bioativo das DHPMs. Adaptado da referência 3.

Nesse contexto, as MOFs surgem como promissores catalisadores heterogêneos para as reações de Biginelli. Os poucos estudos realizados acerca destas estruturas de coordenação evidenciaram um relativo sucesso, e, portanto, são propícias ao incentivo de pesquisas no desenvolvimento de novos materiais para estas MCRs catalisadas.^{9,63}

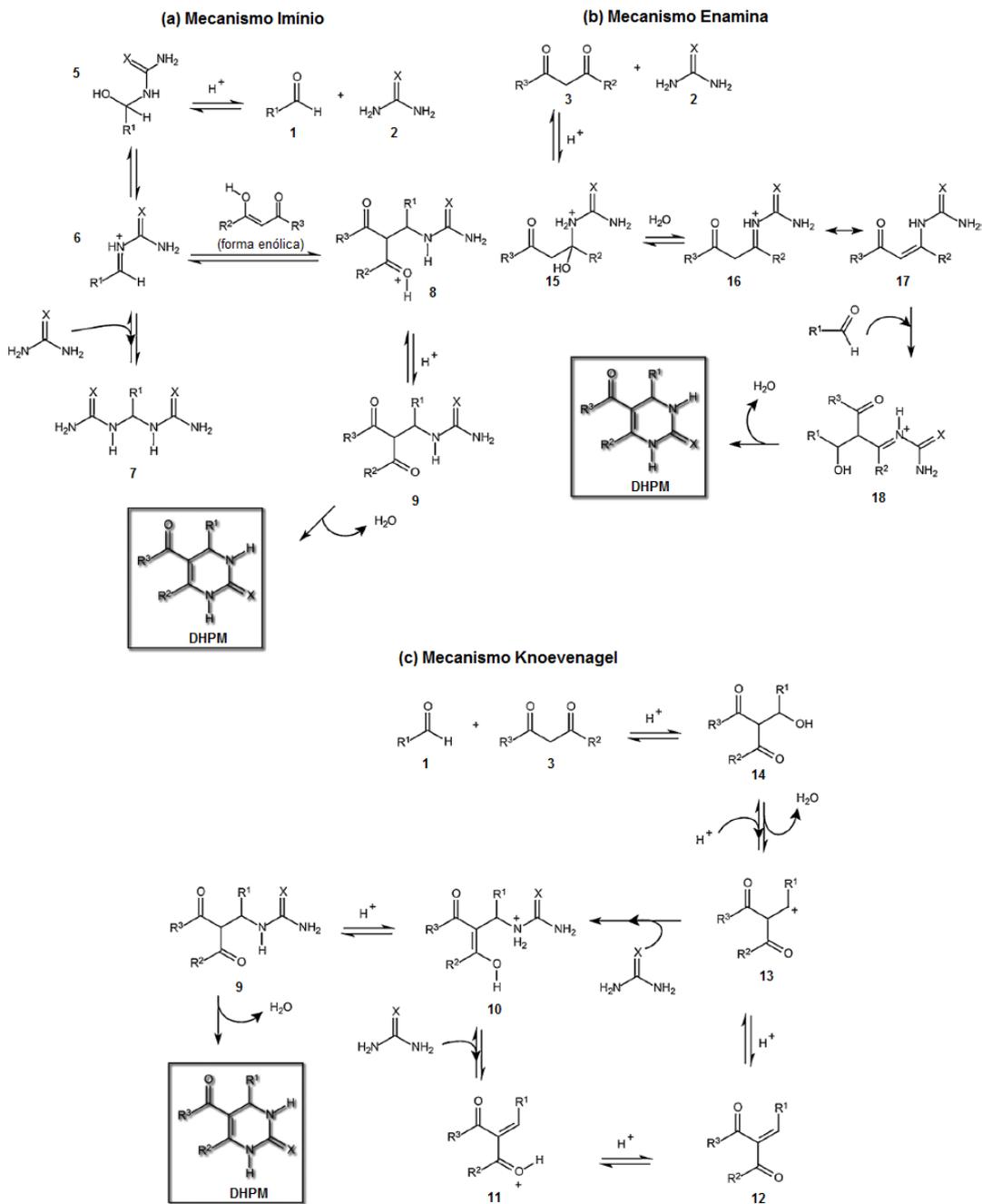
Também, compreender as interações entre os reagentes de partida a fim de entender o mecanismo das reações é de interesse dos pesquisadores. Três propostas mecanísticas são mais aceitas atualmente, fundamentadas em alguns intermediários importantes: mecanismo via imínio; mecanismo via Knoevenagel; e mecanismo via enamina (Esquema 5).³

A primeira proposta mecanística foi baseada na formação do intermediário imínio **6**. Primeiramente, tem-se a reação entre os substratos ureia e benzaldeído para a formação do intermediário **5**, e, a partir deste, tem-se a formação do intermediário imínio por perda de água. Do intermediário imínio, tem-se dois

caminhos reacionais: **(a)** a adição de uma segunda molécula de ureia formando o intermediário **7**; **(b)** o ataque nucleofílico do acetoacetato de etila ativado a esse intermediário, formando assim o intermediário **8**, pelo qual ocorre a ciclização com perda de água.

O mecanismo da enamina, baseia-se na reação primária entre o acetoacetato de etila e ureia na qual tem-se a formação do intermediário **15** que, por perda de água, forma o intermediário imínio **16**. Contudo tem-se a presença de um hidrogênio ácido que propicia a formação, por ressonância, do intermediário enamina **17** mais estável. O produto reacional, forma-se por meio do ataque do intermediário **17** ao benzaldeído **(1)**, com a devida ciclização e perda de água.

O último mecanismo aceito é o Mecanismo Knoevenagel, no qual se baseia pela reação entre o acetoacetato de etila **(3)** (forma enólica) e o benzaldeído **(1)**, com a formação de **14**, que perde água, formando o intermediário carbocátion **15**, o qual reage rapidamente (carbocátion secundário) com a ureia **(2)** para a formação do intermediário **10**. Este, por sua vez, cicliza-se e perde água formando o produto reacional.



Esquema 5: Três mecanismos propostos para a reação de Biginelli: (a) Iminio; (b) Enamina e (c) Knoevenagel. Adaptado da referência 3.

Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

A presente Dissertação teve como objetivo a síntese, caracterização e estudo catalítico de MOFs baseadas em íons Zn^{2+} e Cd^{2+} com o ligante orgânico ácido 4,5-diclorofitálico – Cl_2BDC (Figura 10) na reação de Biginelli, sob condições brandas e livres de solventes, para a obtenção de derivados de dihidropirimidinonas.

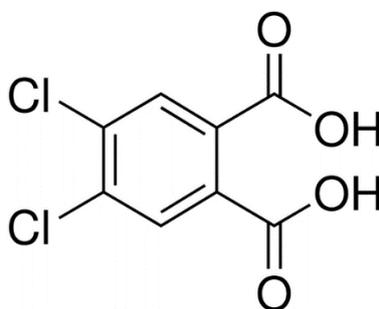


Figura 10: Estrutura molecular do ácido 4,5-diclorofitálico.

2.2. Objetivos específicos

- Otimização de condições sintéticas de MOFs utilizando fontes metálicas de zinco e cádmio;
- Estudo estrutural e espectroscópicos das MOFs;
- Otimização de condições de reações de Biginelli;
- Síntese das dihidropirimidinonas (reações de Biginelli);
- Testes de reciclo utilizando a condição otimizada.

Resultados e Discussões

3. Resultados e discussões

3.1. Síntese e caracterização das MOFs

Como já mencionado anteriormente, MOFs são compostos nos quais, em suas estruturas, coordenam-se partes inorgânicas (íons ou clusters metálicos) com ligantes orgânicos. Partindo desse princípio, diversas fontes metálicas foram utilizadas nas sínteses com o ligante 4,5-dicloroftálico, porém nem todas obtiveram sucesso.

Fontes de zinco, cádmio, cobre, chumbo, cobalto, níquel e ferro foram testadas, obtendo-se êxito somente com as duas primeiras. Tal êxito/sucesso, no estudo em questão, está associado diretamente à obtenção de monocristais para posterior análise de DRX-monocristal, possibilitando uma análise estrutural com mais embasamento.

Ligantes policarboxilatos têm sido amplamente utilizados na obtenção de PCs, pois apresentam elevada estabilidade química, rigidez e flexibilidade no modo de coordenação, permitindo a construção de redes uni, bi e tridimensionais.⁶⁴ É importante destacar que embora os derivados aromáticos policarboxilatos sejam amplamente utilizados na construção de PCs, a análise no banco de dados de estruturas cristalográficas CSD (*Cambridge Structural Data*) em 25 de Março de 2014 revelou que para o ligante 4,5-dicloroftálico (também denominado no presente trabalho como Cl₂BDC), existiam apenas 41 estruturas, dentre as quais apenas quatro são compostos de coordenação.

Após a realização das sínteses hidrotermais foram obtidos cristais de Zn-MOF e Cd-MOF, os quais foram montados em capilares de vidro e analisados no difratômetro de raios-X de monocristal (DRX-monocristal). A Tabela 1 exhibe os detalhes das soluções estruturais e do refinamento final para as estruturas da Zn-MOF e da Cd-MOF.

Tabela 1: Dados da coleta de DRX-monocristal e parâmetros de refinamento para Zn-MOF e Cd-MOF.

Composto	(Zn-MOF)	(Cd-MOF)
Fórmula molecular	C ₈ H ₂ Cl ₂ O ₄ Zn	C ₈ H ₂ Cl ₂ O ₄ Cd
Massa molecular (g mol⁻¹)	298,37	345,40
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/a</i>
Parâmetros de cela		
a (Å)	16,991(4)	7,882(5)
b (Å)	7,157(2)	7,035(5)
c (Å)	7,480(2)	16,863(5)
α	90	90
β	99,0140(10)	97,547(5)
δ	90	90
V (Å³)	898,48(4)	927,0(9)
Z	4	4
Densidade (mg m⁻³)	2,206	2,475
Coefficiente linear de absorção (mm⁻¹)	3,312	2,917
Região de varredura θ (°)	2,43 a 31,19	1,22 a 25,07
Índices de varredura h, k, l	-24 ≤ h ≤ 24 -10 ≤ k ≤ 10 -10 ≤ l ≤ 10	-8 ≤ h ≤ 9 -7 ≤ k ≤ 8 -16 ≤ l ≤ 20
Número de reflexões		
Coletadas	12695	4523
Independentes	2885	1645
Completeness (%)	99,0	99,8
Método de solução da estrutura	Métodos diretos	Métodos diretos
Programa para solução da estrutura	Wing X	Wing X
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Programa de refinamento	SHEL XL-97 (Sheldrick, 2008)	SHEL XL-97 (Sheldrick, 2008)
Critério de observação	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]
Número de parâmetros	145	136
Correção de absorção	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
F(000)	584	656
Índices de discordância	R ₁ =0,0247 wR ₂ =0,0578	R ₁ =0,0227 wR ₂ =0,0573
Goodness-of-fit (F²)	1,040	1,125
Densidade eletrônica residual (eÅ⁻³)	0,560	0,909

Os resultados da análise de DRX-monocristal revelam que a Zn-MOF cristaliza-se em um sistema monoclinico, pertencendo ao grupo espacial $P2_1/c$. A unidade assimétrica da Zn-MOF é composta por um íon Zn^{2+} cristalograficamente independente, coordenado a um ânion dicloroftalato (Figura 11(a)). Cada íon Zn^{2+} apresenta um poliedro de coordenação na forma de uma bipirâmide trigonal distorcida através da coordenação com os átomos O(1), O(1)^I, O(2)^{II}, O(3)^{III} e O(4)^{IV} dos grupos carboxilatos de cinco distintos ânions dicloroftalatos (Figura 11 (b)).

O comprimento da ligação Zn-O está na faixa de 1,925 (11) –2,406 (11) Å, o qual está de acordo com alguns comprimentos de ligação já relatados para Zn-PCs com ligantes carboxilatos aromáticos.⁶⁵ Na estrutura de Zn-MOF cada ligante Cl₂BDC está coordenado a cinco íons Zn^{2+} via dois modos de coordenação típicos em grupos carboxilatos: um grupo carboxilato está coordenado a três íon Zn^{2+} via ponte $\mu_2-\eta^1:\eta^1-syn-syn$, enquanto o grupo carboxilato está ligado aos íons Zn^{2+} restantes através de um modo de coordenação ponte/quelato $\mu_3-\eta^2:\eta^1$. A bipirâmide trigonal distorcida, ZnO_5 , compartilha as extremidades com outras duas bipirâmides trigonais através dos átomos O(1) simetricamente relacionado, resultando numa rede unidimensional que se propaga ao longo do eixo *c* e são estendidas por distintos ligantes Cl₂BDC ao longo dos eixos *b* e *c*, resultando numa estrutura em camadas bidimensionais. (Figura 11(c)-(e)).

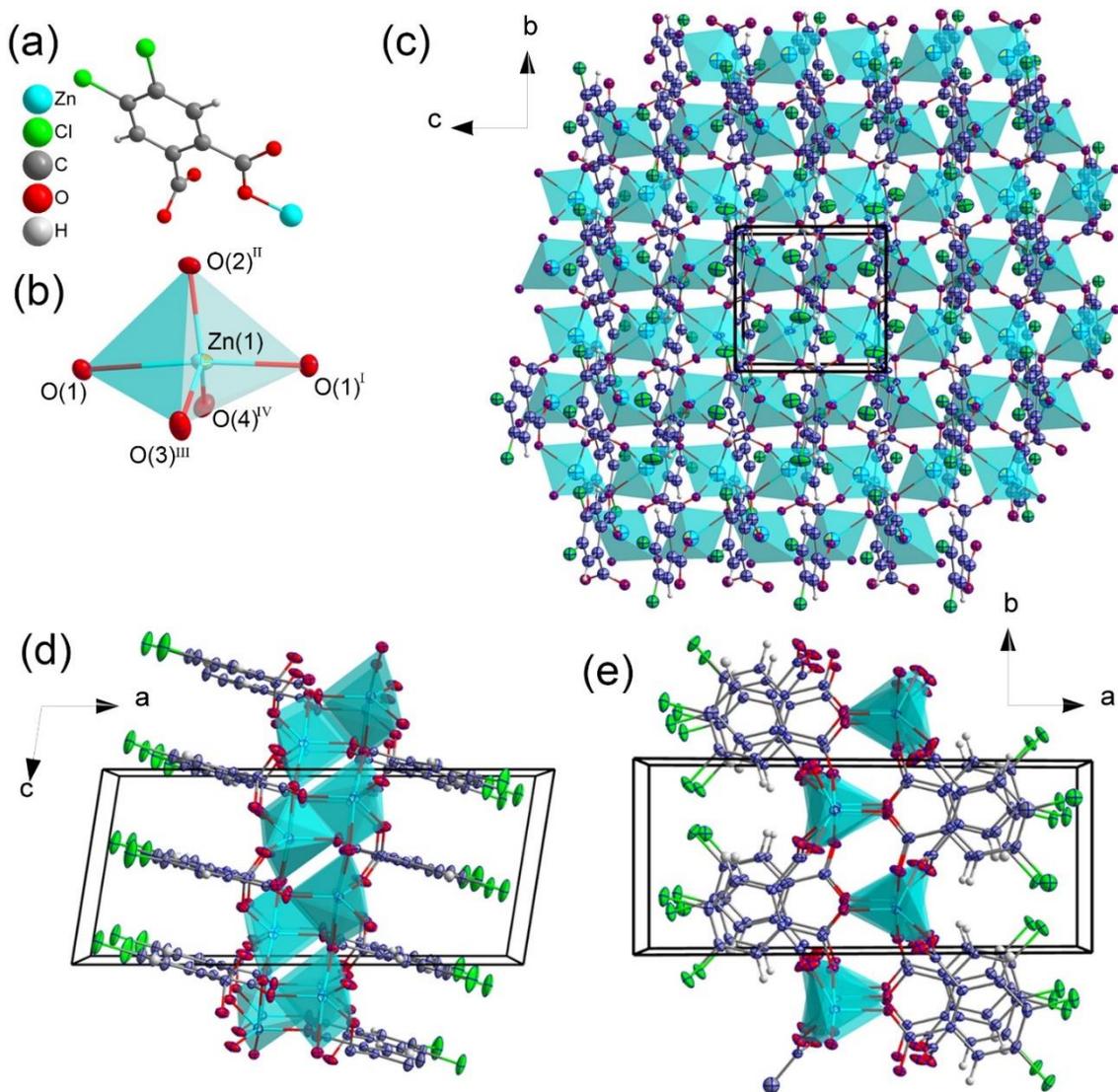


Figura 11: (a) Unidade assimétrica da Zn-MOF. (b) Representação esquemática do ambiente de coordenação da bipirâmide trigonal distorcida do íon Zn^{2+} . Transformação de simetria para a geração de átomos equivalentes: $x, 1.5-y, -0.5+z$; $^{II}1-x, 1-y, 1-z$; $^{III}x, 1+y, z$; $^{IV}x, 0.5-y, -0.5+z$. (c), (d) e (e): Vistas ao longo dos eixos a, b e c da estrutura estendida da Zn-MOF.

Os dados de DRX-monocristal mostram que a estrutura da Cd-MOF é uma estrutura bidimensional, que cristaliza em um sistema monoclinico, com grupo espacial $P2_1/a$. A unidade assimétrica da Cd-MOF é constituída por um íon Cd^{2+} cristalograficamente independente, coordenado com um ligante Cl_2BDC (Figura 12 (a)). O ânion Cl_2BDC está ligado aos quatro centros metálicos via modos de coordenação quelato/ponte $\mu_3-\eta^2:\eta^2$ e $\mu_2-\eta^2:\eta^1$. Os íons Cd^{2+} são coordenados pelos átomos de oxigênio O4, O4^I, O5^{II}, O5^{II}, O6, O6^{II} e O7^I das quatro moléculas do ligante orgânico, e portanto, o ambiente químico é melhor descrito como prisma trigonal moncapado distorcido (Figura 12(b)). O

comprimento da ligação Cd-O está na faixa de 2,260 (3) – 2,510 (3) Å, o qual está de acordo com alguns comprimentos de ligação já relatados para Cd-PCs com ligantes carboxilatos aromáticos.⁶⁶ Os poliedros CdO₇ são ligados pelos ligantes Cl₂BDC para formar a arquitetura 2-D (Figura 12 (c) e (d)).

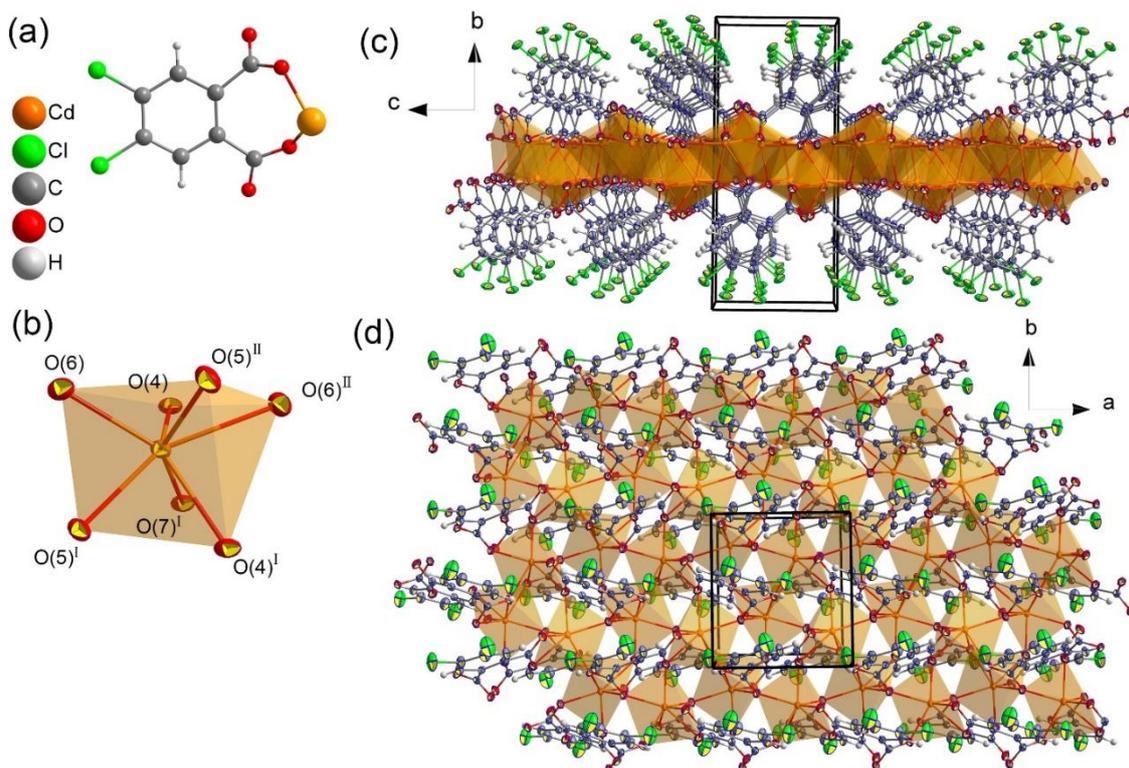


Figura 12: (a) Unidade assimétrica da Cd-MOF. (b) Representação esquemática do ambiente de coordenação prisma trigonal monocapado distorcido do íon Cd²⁺. Transformações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: ^I-0.5+x, 0.5-y, z; ^{II}0.5-x, 0.5+y, 1-z. (c) e (d) Vistas ao longo dos eixos a e c da estrutura estendida da Cd-MOF.

Figura 13 exhibe os padrões de difração de raios-X de pó, refinamento de Rietveld, para a amostra Zn-MOF (a) e uma comparação com o padrão de pós simulado para a Cd-MOF (b).

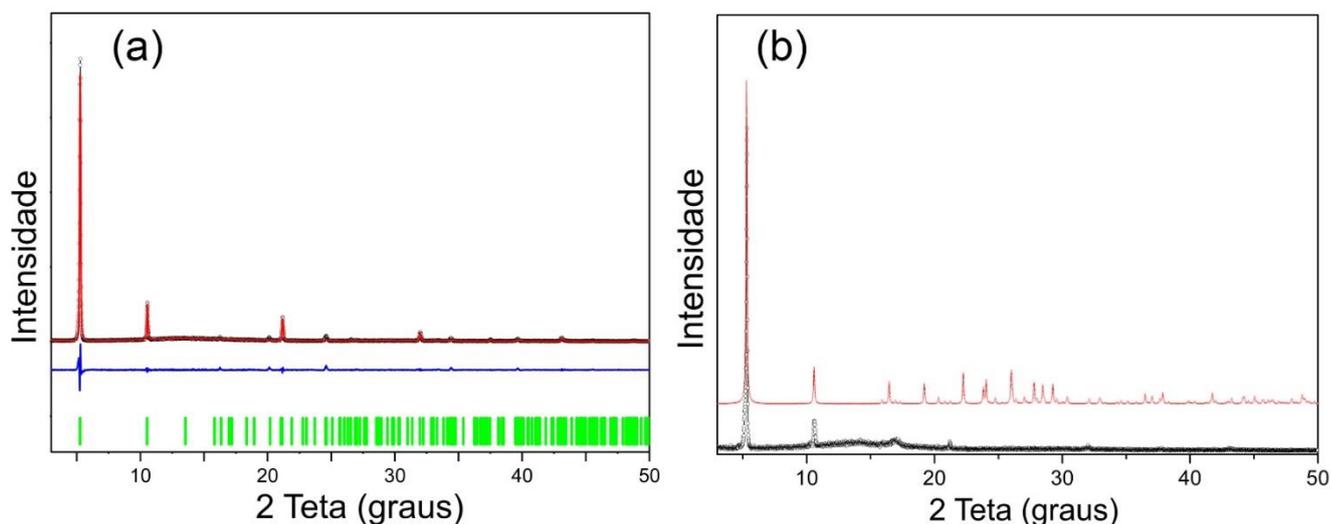


Figura 13: Difratomogramas de DRX-pó para a Zn-MOF (a) e Cd-MOF (b).

O refinamento de Rietveld para Zn-MOF está de acordo com o modelo estrutural, $[Zn(Cl_2BDC)]_n$, e indica que o material está isolado como fase cristalina pura.

Figura 14 apresenta os espectros de infravermelho do ligante livre (preto), da Zn-MOF (vermelho) e da Cd-MOF (azul). A tabela 2 mostra as bandas encontradas nos espectros de infravermelho do ligante livre e das MOFs.

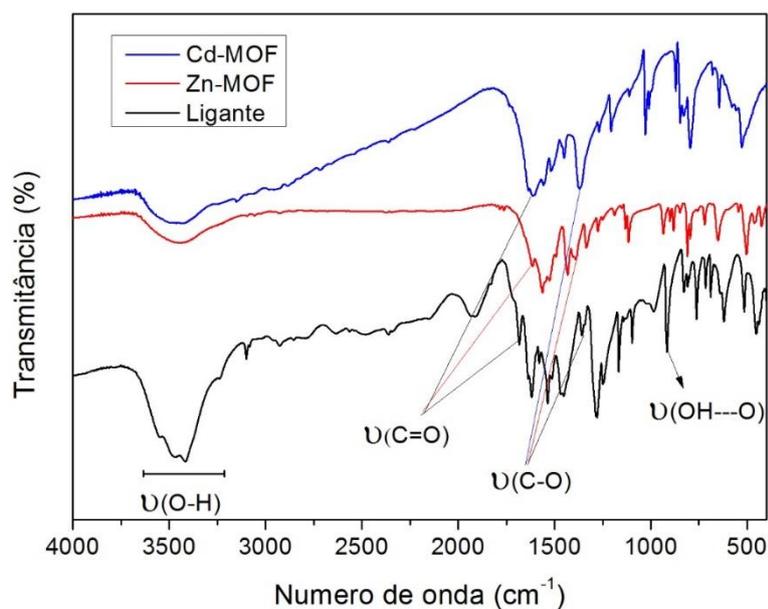


Figura 14: Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante livre, Zn-MOF e Cd-MOF.

Tabela 2: Valores referentes as bandas apresentadas nos espectros de infravermelho para o ligante livre e as MOFs.

Banda	Ligante livre	Zn-MOF	Cd-MOF
$\nu(\text{O-H})$	3600 – 3200 cm^{-1}	-	-
$\nu(\text{C=O})$	1690 cm^{-1}	1614 cm^{-1}	1611 cm^{-1}
$\nu(\text{C-O})$	1358 cm^{-1}	1380 cm^{-1}	1390 cm^{-1}
$\nu(\text{OH}\cdots\text{O})$	916 cm^{-1}	-	-

O espectro de infravermelho do ligante livre apresenta uma banda larga e intensa na região entre 3600 e 3200 cm^{-1} devido aos estiramentos O-H dos grupos carboxílicos. Este alargamento de sinais é característico das ligações de hidrogênio formadas pelas interações destes grupos (-COOH). Em torno de 1690 cm^{-1} há um pico referente ao estiramento assimétrico da carbonila. Também pode ser observado em 916 cm^{-1} um sinal referente as ligações de hidrogênio do grupo carboxilato, banda característica da deformação fora de fase da interação (OH \cdots O). Os espectros de ambas as MOFs (Zn-MOF e Cd-MOF) apresentam uma pequena banda alargada em 3500 cm^{-1} devido, provavelmente, a umidade ou moléculas de água na superfície do material. As bandas de estiramento assimétrico para Zn-MOF e Cd-MOF foram deslocadas para 1614 e 1611 cm^{-1} , respectivamente, logo, para uma mais baixa energia, indicando um efeito de coordenação com o ligante. Há uma banda referente a um dos estiramentos simétrico do grupo carboxilato do ligante livre em 1358 cm^{-1} , sendo deslocada para 1380 e 1390 cm^{-1} , para Zn-MOF e Cd-MOF, respectivamente.

Figura 15 mostra a análise termogravimétrica (TGA) realizadas para os materiais Zn-MOF(Figura 15 (a)) e Cd-MOF (Figura 15 (b)) com o intuito de investigar seus comportamentos térmicos.

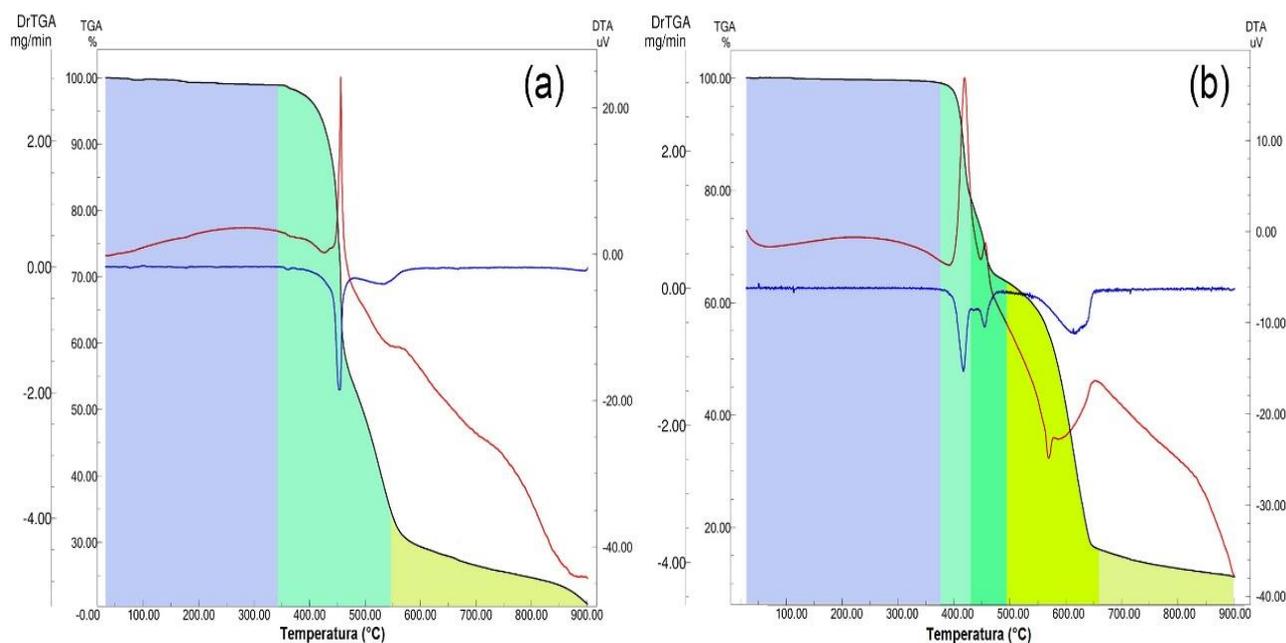


Figura 15: Análise termogravimétrica da Zn-MOF (a) e Cd-MOF (b).

As curvas de TGA demonstram que ambas as MOFs apresentam um “platô” da temperatura ambiente até aproximadamente 360°C, indicando elevada estabilidade térmica de ambas amostras. Os perfis de degradação apresentados pelos materiais indicam que não há moléculas de água coordenadas diretamente ao metal e nem moléculas de água hospedeiras ocupando os interstícios das redes ou a superfície dos compostos. Estes resultados estão de acordo com seus respectivos modelos estruturais propostos pelos DRX-monocristal. A Zn-MOF apresenta degradação da cadeia orgânica em duas etapas: de 362°C – 484 °C (perda de ~45% de massa) e de 485 °C – 594 °C (perda de ~23% massa). Após, há um evento caracterizado pela carbonização do material, que continua após os 900 °C com perda constante de massa.

A Cd-MOF apresenta, além do platô inicial, mais quatro processos de decomposição. A degradação da cadeia orgânica se dá em duas etapas: de 414 °C – 442 °C (perda de ~ 24,6% de massa) e de 442 °C – 510 °C (perda de ~ 25% de massa). O terceiro processo se dá entre 511 °C – 657 °C (perda de 46%) indicando a formação de espécies voláteis e sublimação de CdO, estando de acordo com alguns relatos da literatura.^{67,68}

A fluorescência do estado sólido das MOFs e do ligante foi medida a temperatura ambiente, com o espectro de emissão sendo coletado desde 370 até 900 nm, sob excitação de 330 nm (Figura 16). Os picos largos de intensidade são observados em 450 nm (22.200 cm^{-1}), 470 nm (21.300 cm^{-1}) e 522 nm (19.200 cm^{-1}) para o ligante, Zn-MOF e Cd-MOF, respectivamente. Os picos podem ser atribuídos devido a transferência de carga $\pi \rightarrow \pi^*$ intra-ligante. Ademais, o efeito de íon pesado desempenhado pelos íons Cd^{2+} e Zn^{2+} favorecem o aumento do cruzamento inter sistemas singleto-singleto do ligante, levando à forte fluorescência, deslocados para regiões de menores energias. Além disso, a diferença entre as bandas de emissão do ligante e das MOFs pode ser explicada pelos diferentes ângulos diedrais presentes nas estruturas de estado sólido das MOFs. Lestari e colaboradores⁶⁹ relataram que mesmo em MOFs de chumbo os ângulos diedrais menores resultam no aumento das interações dos elétrons π , deslocando as bandas de emissão para mais baixas energias. Embora tal discussão seja um pouco especulativa, visto que os ângulos diedrais nos estados excitados não sejam conhecidos, pode-se supor que as conformações não mudarão notavelmente durante a excitação devido as

forças de empacotamento da estrutura cristalina rígida. A Figura 17 exibe os planos dos anéis aromáticos nas amostras Zn-MOF (1) e Cd-MOF (2).

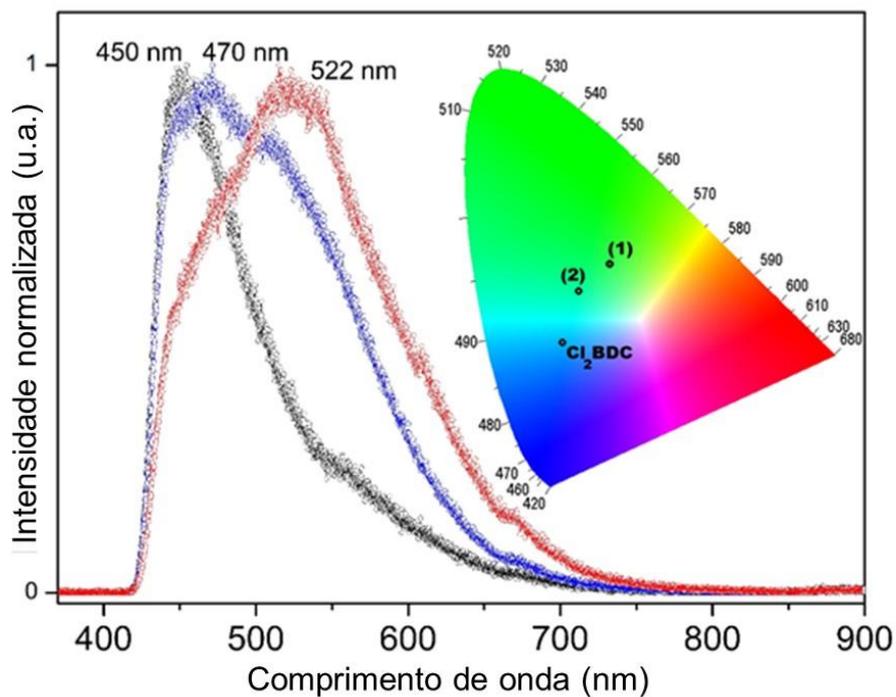


Figura 16: Espectros de emissão para o ligante (preto), Cd-MOF (azul) e Zn-MOF (vermelho). Em anexo o diagrama de cromaticidade (CEI) para o ligante, Zn-MOF (1) e Cd-MOF (2).

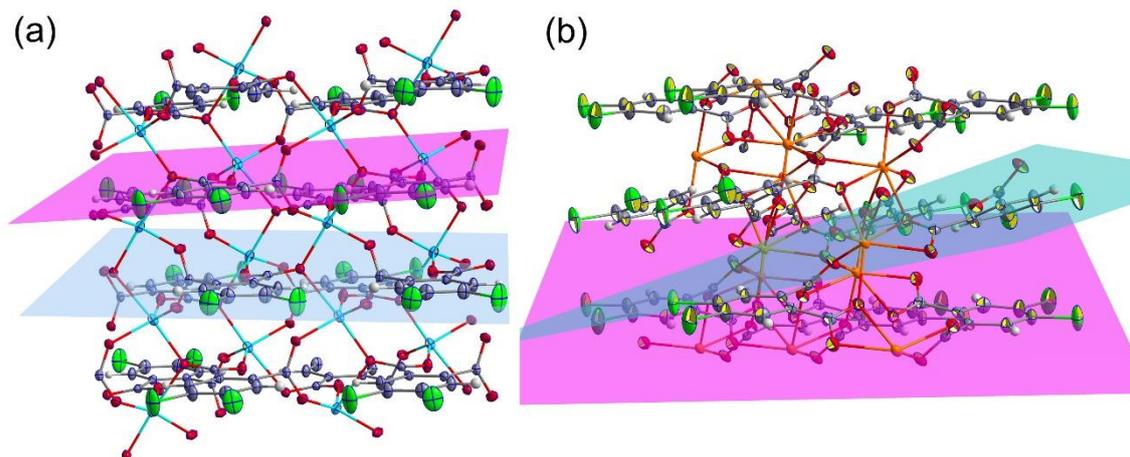
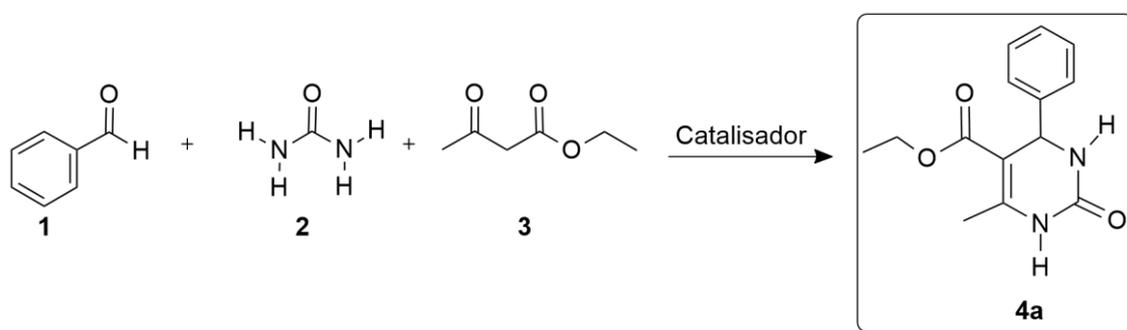


Figura 17: Representação dos planos dos anéis aromáticos para Zn-MOF(a) e Cd-MOF (b).

O ângulo diedral para Zn-MOF é de $4,378(48)^\circ$, enquanto para Cd-MOF é de $27,360(103)^\circ$, evidenciando que os dados oriundos do estudo de DRX-monocristal estão em concordância com os resultados espectroscópicos e com relatos da literatura.^{69,70} O diagrama de cromaticidade (CEI)⁷¹ (anexado na Figura 16) mostra que as diferenças entre as bandas de emissão para Zn-MOF e Cd-MOF são refletidas em suas coordenadas de cores – Zn-MOF: $x=0,29$, $y=0,44$; Cd-MOF: $x=0,23$, $y=0,39$.

3.2. Reação de Biginelli

Preliminarmente, foram realizados testes para verificação da atividade dos catalisadores de zinco (Zn-MOF) e de cádmio (Cd-MOF), onde obteve-se 25% e 21% de rendimento, respectivamente, utilizando a reação modelo – Esquema 6 - (1 mmol de cada reagente de partida – benzaldeído (1), ureia (2) e acetoacetato de etila (3)), 1 mol % de catalisador, em condições livres de solventes, e na temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Levando em conta a toxicidade do cádmio (além de ter obtido menor rendimento), o uso da Zn-MOF é bem mais atraente do ponto de vista ecológico e da química verde. Por isso, optou-se em realizar os testes catalíticos apenas com a estrutura a base de zinco, somente em condições livres de solventes, e na temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$.



Esquema 6: Reação de Biginelli modelo utilizada na otimização do sistema catalítico em estudo.

Em um segundo momento realizaram-se testes para otimização das condições reacionais utilizando a Zn-MOF como catalisador heterogêneo para as reações de Biginelli com base, também, na reação modelo, mantendo a temperatura de 100 °C sob condições livre de solventes, utilizando quantidades equimolares dos reagentes (1 mmol). O primeiro parâmetro que variou-se foi o tempo reacional, e posteriormente, a concentração do catalisador.

Figura 18 evidencia que o tempo ideal para esta reação é de 5 horas. Podemos notar que o rendimento apresenta-se em um crescente até 5 horas reacionais, começando a diminuir a partir desse tempo.

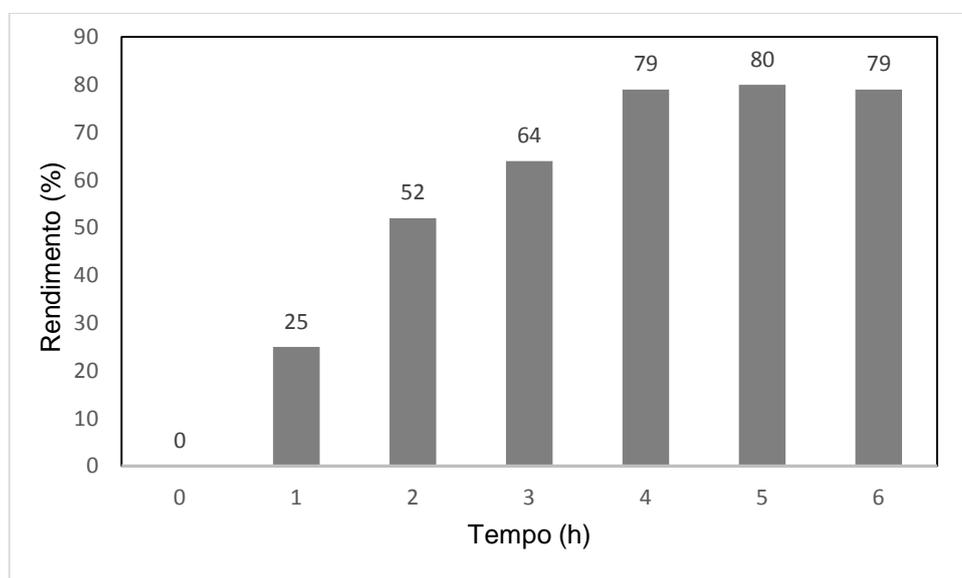


Figura 18: Otimização do tempo reacional com 1 mol% do catalisador e 1 mmol dos reagentes de partida, na temperatura de 100°C sob condições livres de solventes.

Figura 19 exhibe a otimização da concentração do catalisador no meio reacional, utilizando-se concentrações de 0 até 5 mol% de catalisador. O melhor rendimento de 91%, foi obtido quando utilizada uma concentração de 5 mol% de catalisador.

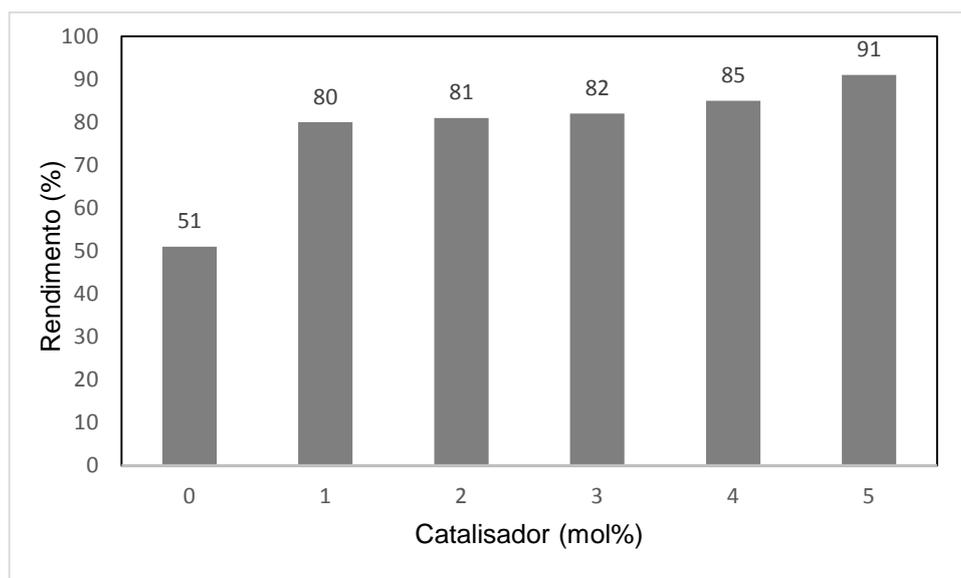


Figura 19: Otimização da concentração do catalisador no tempo de 5 horas, utilizando 1 mmol dos reagentes de partida, na temperatura de 100°C sob condições livres de solventes

Portanto, para o catalisador de zinco, a condição otimizada para a reação de Biginelli foi utilizando 5 mol% de catalisador e no tempo reacional de 5 horas. Transcorridos os testes preliminares e a otimização para o catalisador de zinco, o prosseguimento do estudo foi realizado através da variação de diferentes substratos para a obtenção de derivados de DHPMs, dentre eles alguns bioativos como o monastrol (**4d**), o enastron (**4h**), o dimetilenastron (**4i**) o piperastrol (**4j**). A Tabela mostra os resultados das DHPMs sintetizadas, evidenciando ótimos rendimentos (80 - 99%). Também, a utilização de quantidades equimolares de reagentes de partida para a reação de Biginelli é um destaque do sistema catalítico proposto, visto que é comum a realização das sínteses de DHPMS com excesso de uréia/tioureia. Li e colaboradores⁵³ relataram em estudo realizado com uma MOF (também baseada em íons Zn^{2+} e em condições livres de solventes) valores de rendimentos semelhantes para as DHPMs (71 - 94%). Rostamnia e Morsali também relataram o uso eficiente da IR-MOF3 como catalisador heterogêneo para a reação de Biginelli, obtendo rendimentos de 81-93% em um sistema livre de solventes.⁷² Tais relatos exibem o promissor sucesso das reações de Biginelli catalisadas por MOFs, em sistemas livres de solventes. Ainda, os resultados apresentados no presente trabalho comprovam a eficiência do sistema catalítico heterogêneo desenvolvido e adotado.

Tabela 3: DHPMs sintetizadas utilizando o sistema catalítico heterogêneo desenvolvido (5 mol% de Zn-MOF e 5 horas reacionais) com diferentes substratos, em 100°C, sob condições livre de solventes, e utilizando quantidades equimolares (1 mmol) de cada um dos reagente de partida.

Entrada	Produto	R ¹	R ²	R ³	X	Rendimento (%)
1	4a	Ph	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	O	91
2	4b	Ph	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	S	81
3	4c	3-OH-Ph	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	O	90
4	4d	3-OH-Ph	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	S	92
5	4e	3-NO ₂ -Ph	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	O	95
6	4f	H	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	O	99
7	4g	4-OH-3OCH ₃ -Ph	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	O	80
8	4h	3-OH-Ph			S	87
9	4i	3-OH-Ph			S	91
10	4j		CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	S	83

As reações de reciclo foram realizadas seguindo a reação modelo. Foram testados diferentes solventes partindo do princípio de que o catalisador fosse insolúvel no solvente, para posterior recuperação e reuso, e que o produto fosse solúvel. Água, etanol a quente, acetona, éter sulfúrico, DMF e DMSO foram testados sem êxito, ora por recuperarem muito pouco o catalisador, como o caso da acetona e do etanol a quente, ora por solubilizar parcialmente o produto ou o catalisador, como no caso do DMF e do éter. Logo, é necessário o desenvolvimento de uma técnica/sistema efetiva(o) para tal fim.

Parte Experimental

4. Parte Experimental

Reagentes utilizados:

- Acetato de zinco dihidratado P.A.
- Sulfato de cádmio P.A.
- Ácido 4,5-dicloroftálico
- Água destilada
- KBr
- Ureia
- Tioureia
- Benzaldeído (destilado)
- Acetoacetato de etila (destilado)
- Álcool etílico (destilado)
- Diclorometano (destilado)
- Acetato de etila (destilado)
- Dimetilsulfóxido
- Sílica para coluna cromatográfica
- Piperonal
- 3-OH-benzaldeído
- 3-NO₂-benzaldeído
- p-formaldeído
- Vanilina
- 5,5-dimetil-1,3-ciclohexadiona

- 1,3-ciclohexadiona

4.1. Síntese das MOFs

Na síntese das MOFs foram utilizados os seguintes reagentes: ácido 4,5-dicloroftáico (ligante Cl₂BDC), acetato de zinco, sulfato de cádmio e água destilada.

Os equipamentos utilizados foram: estufa; agitador magnético; balança de precisão; reatores de teflon de 25 mL revestidos por uma autoclave de aço inox; filtros qualitativos.

A metodologia sintética para a obtenção das MOFs do presente trabalho é bem simples, e consiste, basicamente, em coordenar uma fonte metálica (inorgânica) com um ligante orgânico, utilizando água como solvente e uma estufa para o aquecimento da mistura reacional (síntese hidrotermal). O ácido 4,5-dicloroftáico (Cl₂BDC) foi o ligante utilizado. A seguir serão descritas as metodologias sintéticas para a Zn-MOF e a Cd-MOF.

4.1.1-Zn-MOF

Em um reator de teflon de 25 mL foram misturados 0,5 mmol (0,10975g) de acetato de zinco, 0,5 mmol (0,1175 g) do ligante Cl₂BDC e 10-12 mL de água destilada. A mistura foi agitada por 10 minutos a temperatura ambiente, inserida na autoclave de aço inox e levada para aquecimento na estufa, na temperatura de 160 °C, pelo período de 72 horas. Transcorridas as 72 horas, os cristais obtidos foram filtrados (filtros qualitativos) e coletados para análises/caracterizações/reações posteriores.

4.1.2-Cd-MOF

Em um reator de teflon de 25 mL foram misturados 0,5 mmol (0,3847 g) de sulfato de cádmio, 0,5 mmol (0,1175 g) do ligante Cl₂BDC e 10-12 mL de água destilada.

A mistura foi agitada por 10 minutos em um agitador mecânico a temperatura ambiente, inserida na autoclave de aço inox e levada para aquecimento na estufa, na temperatura de 170 °C, pelo período de 72 horas. Transcorridas as 72 horas, os cristais obtidos foram filtrados (filtros qualitativos), e coletados para análises/caracterizações/reações posteriores. O excesso de ligante na estrutura foi removido utilizando etanol como solvente.

4.2. Difratometria de Raios-X de Monocristal

A coleta dos dados das análises por difração de raios-X de monocristal das estruturas cristalinas e moleculares (Zn-MOF e Cd-MOF) foi realizada em um difratômetro SMART APEX II CCD com monocromador de grafite e fonte de radiação de molibdênio Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) (Figura 20), a temperatura ambiente, no IQ-UnB. Para a determinação dos parâmetros da cela dos complexos metálicos analisados foram coletadas três matrizes de doze imagens, estas foram avaliadas e refinadas para a obtenção dados da cela unitária correspondente para a análise. SADABS foi utilizado para realizar a correção de absorção e as estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos através do SHELXS-97.^{73,74} O refinamento baseou-se nos quadrados dos fatores estruturais (F^2) e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados utilizando-se o programa SHELXL-97.⁷⁴ Os átomos não hidrogenóides foram encontrados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros anisotrópicos. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenóides. Para ilustração das estruturas foram feitas projeções gráficas utilizando-se os programas ORTEP-3 e DIAMOND.

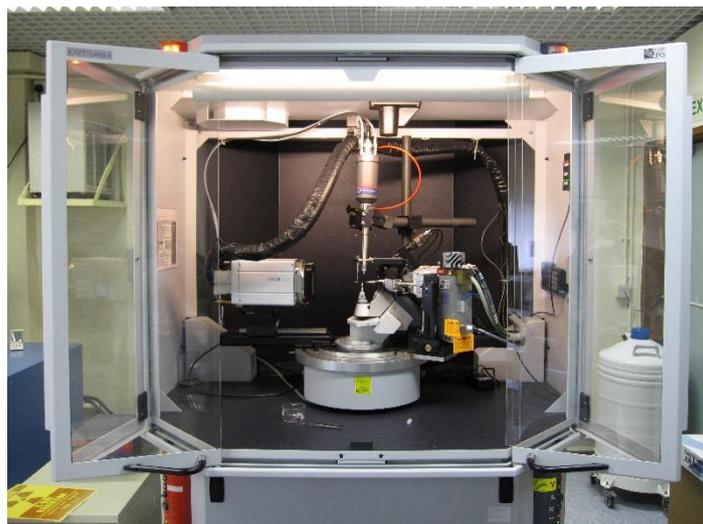


Figura 20: Difratorômetro de raios X de monocristal BRUKER SMART APEX II CCD

4.3. Difratometria de Raios-X de Pó

A coleta dos dados das análises por difração de raios-X de pó das estruturas (Zn-MOF e Cd-MOF) foi realizada em um difratômetro para amostras pulverizadas contendo tubo de raios X de cobre e monocromador de grafite, da marca Bruker, modelo D8 FOCUS (Figura 21). As condições das análises foram: $\text{sen}2\theta = 3$ a 50° ; incremento (*step*) = 0,01; e velocidade = 0,5 graus por minuto.

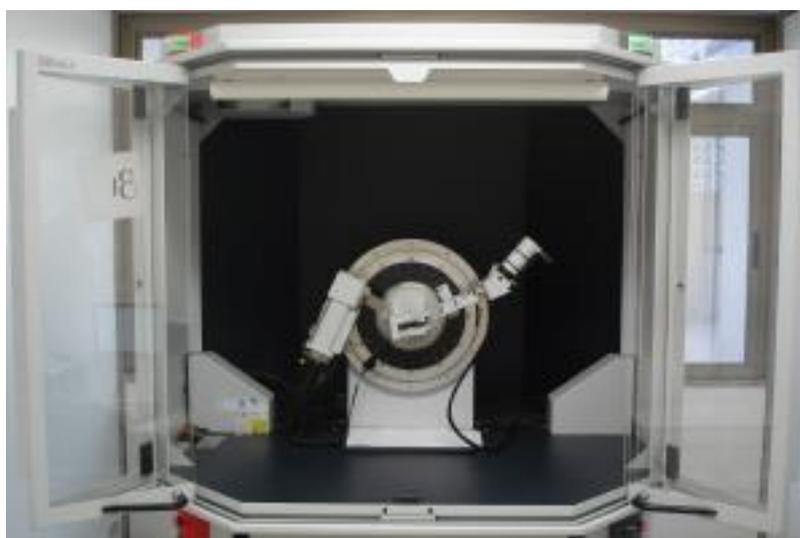


Figura 21: Difratorômetro de raios X de pós Bruker modelo D8 FOCUS

O refinamento de Rietveld⁷⁵ foi realizado usando o programa GSAS⁷⁶ usando como premissa do modelo de posições atômicas para a Zn-MOF. O perfil das reflexões foram ajustados usando a função Thompson-Cox-Hastings^{77,78} modificado por Young e Desai⁷⁸, a orientação preferencial foi corrigida usando o modelo de harmônicos esféricos proposto por Jarvinen.⁷⁹

4.4. Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros foram obtidos utilizando o espectrômetro VARIAN 640 (Figura 22) equipado com detector TA DLaTGS, com pastilhas de KBr, resolução espectral de 2 cm^{-1} , na região de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.



Figura 22: Espectrômetro VARIAN 640

4.5. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento DTG-60H “Simultaneous DTA-TG Apparatus” da Shimadzu. (Figura 23). As condições utilizadas foram: atmosfera de Nitrogênio ultra puro (fluxo de 30 mL min^{-1}); taxa

de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; em um intervalo de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente) até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figura 23: Analisador termogravimétrico Shimadzu modelo DTG-60H

4.6. Análise de Fotoluminescência

Os espectros de emissão do ligante livre, da Zn-MOF e da Cd-MOF foram adquiridos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro de fluorescência da marca Thermo Scientific, modelo Lumina (Figura 24). Os parâmetros utilizados foram: comprimento de onda de excitação de 330 nm , no intervalo de $370\text{ a }900\text{ nm}$; fendas de excitação e emissão de 5 nm ; voltagem da fotomultiplicadora de 700 volts ; velocidade de scan de 600 nm/min ; tempo de integração de 5 milisegundos ; e tempo de resposta de $0,02\text{ segundos}$.



Figura 24: espectrômetro de fluorescência Thermo Scientific modelo Lumina.

O diagrama de cromaticidade (CIE) foi obtido utilizando o programa Spectra Lux Software, versão 2.0.⁷¹

4.7. Metodologias adotadas para as reações de Biginelli

Para a preparação dos derivados das DHPMs via MCRs foram utilizados reagentes analiticamente puros, disponíveis comercialmente. No caso dos reagentes líquidos, os mesmos foram purificados por meio de destilação.

4.7.1-Testes preliminares

Foram realizados testes preliminares com os catalisadores de zinco e cádmio (Zn-MOF e Cd-MOF, respectivamente).

4.7.1.1- Catalisador de Zinco (Zn-MOF)

Em um tubo Schlenk selado foram adicionados 1 mol% em massa do catalisador de zinco (Zn-MOF), 1 mmol de ureia, 1 mmol de benzaldeído e 1 mmol de acetoacetato de etila, livre de solvente. Sob agitação constante, a reação foi aquecida a 100°C durante 1 hora. O aduto de Biginelli precipitou no meio

reacional, sendo filtrado usando etanol a frio. O rendimento foi calculado por gravimetria.

4.7.1.2.- Catalisador de Cádmio (Cd-MOF)

Em um tubo Schlenk selado foram adicionados 1 mol% em massa do catalisador de cádmio (Cd-MOF), 1 mmol de ureia, 1 mmol de benzaldeído e 1 mmol de acetoacetato de etila, livre de solvente. Sob agitação constante, a reação foi aquecida a 100°C durante 1 hora. O aduto de Biginelli precipitou no meio reacional, sendo filtrado usando etanol a frio. O rendimento foi calculado por gravimetria.

4.7.2-Otimização para o catalisador de zinco

Utilizando um tubo de Schlenk selado como reator, a otimização foi realizada em 2 etapas:

- A primeira etapa consistiu em variar o parâmetro tempo de reação (1h; 2h; 3h; 4h; 5h e 6h), mantendo constante as demais condições: temperatura de 100°C sob agitação constante; mesmas quantidades de reagentes do teste preliminar (1 mol% de catalisador 1 mmol de ureia, 1 mmol de benzaldeído e 1 mmol de acetoacetato de etila, livre de solvente)
- Na segunda etapa variou-se a quantidade de catalisador (1 mol%; 2 mol%; 3 mol%; 4 mol% e 5 mol%), no tempo reacional otimizado de 5 horas, temperatura de 100°C sob agitação constante, livre de solvente, e utilizando 1 mmol de ureia, benzaldeído e acetoacetato de etila.

4.7.3-Variação dos substratos para o catalisador de zinco

Em um tubo Schlenk selado, adicionou-se quantidades equimolares (1 mmol) do aldeído, do composto 1,3-dicarbonil e da ureia ou tioureia, utilizando a condição otimizada, ou seja, 5 mol % do catalisador de zinco, durante 5 horas reacionais a 100°C, sob condições livres de solventes. Os adutos de Biginelli precipitaram no meio reacional para a maioria das reações, sendo necessário apenas filtração

e lavagem com etanol gelado nestes casos. Somente para o monastrol (4d) não houve a precipitação, sendo necessária a purificação do produto através de coluna cromatográfica com uma mistura de eluentes (diclorometano/acetato de etila).

4.7.3.a – 6-metil-4-fenil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-etilcarboxilato (DHPM 4a)

Caracterização

Sólido branco. Ponto de fusão da literatura:⁸⁰ 213-214 °C. Ponto de fusão encontrado experimentalmente: 215-217 °C.

FT- IR (KBr, cm⁻¹): 3252, 3109, 2972, 1728, 1689, 1645, 1468, 1230, 1097, 778.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ ppm): 9.22 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.29 - 7.18 (m, 5H), 5.14 (s, 1H), 3.97 (q, 2H, *J* = 6.8 Hz), 2.24 (s, 3H), 1.07 (t, 3H, *J* = 6.8 Hz)

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz, δ ppm): 165.7, 152.6, 148.8, 145.3, 128.8, 127.7, 126.7, 99.7, 59.6, 54.4, 18.2, 14.5

4.7.3.b - 6-metil-4-fenil-2-tioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-etilcarboxilato (DHPM 4b)

Caracterização

Sólido amarelo. Ponto de fusão da literatura:³ 200-202 °C. Ponto de fusão encontrado experimentalmente: 198-200 °C.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3322, 3466, 3176, 3111, 1670, 1575, 1470, 1277, 1197, 1105, 696. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ ppm): 11.15 (s, 1H), 10.44 (s, 1H), 8.31-8.04 (m, 5H), 5.94 (d, 1H, *J* = 3.0 Hz), 4.75 (q, 2H, *J* = 6.7Hz), 3.05 (s, 3H), 1.84 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz, δ ppm): 174.7, 166.9, 165.4, 145.9, 130.1, 129.0, 128.8, 100.7, 60.1, 53.9, 17.7, 14.6.

4.7.3.c – Etil-6-metil-4-(3-hidroxifenil)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-etilcarboxilato (DHPM 4c)

Caracterização

Sólido branco. Ponto de fusão da literatura:³ 168-170 °C.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3514, 3364, 3250, 3104, 2978, 1722, 1638, 1600, 1475, 1305, 1221, 1056, 771. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ ppm): 10.14 (s, 1H), 9.93 (s, 1H), 8.46(s, 1H), 7.65 (t, 1H, *J* = 7.9 Hz), 7.44-7.36 (m, 3H), 5.82 (d, 1H, *J* = 2.7 Hz), 4.76 (q, 2H, *J* = 7.2 Hz), 2.99 (s, 3H), 1.87 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz, δ ppm): 165.9, 157.8, 152.7, 148.6, 146.7, 129.8, 128.8, 117.3, 114.6, 99.8, 59.6, 54.3, 18.2, 14.6.

4.7.3.d – Etil-6-metil-4-(3-hidroxifenil)-2-tioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-etilcarboxilato (DHPM 4d)

Caracterização

Sólido amarelo. Ponto de fusão da literatura:³ 180-181 °C. Ponto de fusão encontrado experimentalmente: 174-175 °C.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3304, 3179, 3109, 2982, 1662, 1573, 1479, 1375, 1293, 1196, 1117, 747. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ ppm): 10.28 (s, 1H), 9.59 (s, 1H), 9.44 (s, 1H), 7.09 (t, 1H, *J* = 7.9 Hz), 6.65 (m, 3H), 5.09 (d, 1H, *J* = 2.7 Hz), 3.98 (q, 2H, *J* = 6.7 Hz), 2.27 (s, 3H), 1.08 (t, 3H, *J* = 6.9 Hz). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz, δ ppm): 174.6, 165.6, 157.9, 145.6, 145.2, 129.9, 117.5, 115.0, 113.8, 101.2, 60.5, 54.4, 17.6, 14.4.

4.7.3.e – Etil-6-metil-4-(3-nitrofenil)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-etilcarboxilato (DHPM 4e)

Caracterização

Sólido branco. Ponto de fusão da literatura:³ 240-242 °C. Ponto de fusão encontrado experimentalmente: 246-248 °C.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3330, 3213, 3105, 2965, 1709, 1631, 1520, 1456, 1343, 1221, 1084, 810, 686, 530. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ ppm): 9.39 (s, 1H), 8.16-7.68 (m, 4H), 3.89 (q, 2H, $J = 2.7$ Hz), 2.28 (s, 3H), 1.10 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz, δ ppm): 165.1, 151.8, 149.5, 147.7, 147.0, 133.0, 130.3, 122.4, 121.0, 98.3, 59.4, 53.6, 17.9, 14.0.

4.7.3.f - Etil-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-etilcarboxilato (DHPM 4f)

Caracterização

Sólido branco. Ponto de fusão da literatura: 256-258 °C. Ponto de fusão encontrado experimentalmente: 253-255 °C.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3356, 2928, 1621, 1571, 1242, 664. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ ppm): 4.58 (q, 2H, $J = 3.7$ Hz), 3.43 (d, 2H) e 1.07 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz);

4.7.3.g - 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etil-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-etilcarboxilato (DHPM 4g)

Caracterização

Sólido branco. Ponto de fusão da literatura:⁸⁰ 228-231 °C. Ponto de fusão encontrado experimentalmente: 220-223 °C.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3542, 3242, 3115, 2972, 2922, 1703, 1642, 1509, 1219, 1086, 78. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ ppm): 9.15 (s, 1H), 8.91 (s, 1H), 7.67 (s, 1H), 6.81-6.65 (m, 3H), 5.09 (s, 1H), 4.44 (q, 2H), 3.99 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 1.06 (t,

3H, $J = 5.2$ Hz). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz, δ ppm): 165.9, 152.9, 148.2, 147.7, 146.19, 136.3, 118.0, 115.7, 111.2, 100.1, 59.6, 55.9, 54.0, 18.1, 14.5

4.7.3.h – 2,3,4,6,7,8-hexahidro-4-(3-hidroxifenil)-2-tioxo-quinazolina-5(1H)-ona (DHPM h)

Caracterização

Sólido amarelo. Ponto de fusão da literatura:⁸¹ 217-219°C.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3408, 3284, 2916, 1620, 1447, 1356, 1175, 760. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ ppm): 10.57 (s, 1H), 9.63 (s, 1H), 9.42 (s, 1H), 7.10-7.05 (m, 4H), 5.08 (d, $J = 3.3$ Hz), 3.38 (s, 1H), 2.47 (q, 1H, $J = 4.2$ Hz), 1.96 (s, 1H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz, δ ppm): 194.4, 184.2, 174.8, 157.8, 151.0, 145.1, 129.9, 117.4, 113.7, 109.5, 52.1, 36.8, 25.7, 20.9

4.7.3.i – 2,3,4,6,7,8-hexahidro-4-(3-hidroxifenil)-7,7-dimetil-2-tioxo-quinazolina-5(1H)-ona (DHPM i)

Caracterização

Sólido amarelo. Ponto de fusão da literatura:⁸² 220 °C . Ponto de fusão encontrado experimentalmente: 214-216 °C.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3400, 2957, 1644, 1585, 1463, 1364, 1193, 793, 692, 472. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ ppm): 10.56 (s, 1H, NH), 9.57 , 9.23 , 7.14- 6.63 (m, 4H), 5.07 (d, 1H, $J = 3.3$ Hz), 1.99 (s, 2H), 1.74, 1.19 (s, 3H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz, δ ppm): 196.7, 194.3, 184.2, 174.8, 157.8, 151.0, 145.1, 129.9, 117.4, 109.5, 52.1, 36.8, 32.4, 25.7, 20.9.

4.7.3.j – 4-(1,3-benzenodioxol-5-il)-etil-6-metil-2-tioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-etilcarboxilato (DHPM 4j)

Caracterização

Sólido amarelo. Ponto de fusão da literatura:⁸³ 174-175 °C. Ponto de fusão encontrado experimentalmente: 178-180 °C.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3320, 3185, 2978, 2892, 1163, 1573, 1492, 1336, 1235, 1202, 1107, 742. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ ppm): 10.34 (s, 1H), 9.63 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.72 (d, 2H, $J = 1.5$ Hz), 6.00 (s, 2H), 5.09 (d, 1H, $J = 3.6$ Hz), 2.29 (s, 3H), 1.12 (t, 3H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz, δ ppm): 174.4, 166.5, 147.8, 147.1, 145.5, 137.8, 134.1, 120.1, 108.6, 107.2, 101.5, 60.0, 54.1, 17.6, 14.5

4.7.4-Testes de Reciclo

Em um tubo Schlenk selado, adicionou-se quantidades equimolares (1 mmol) de benzaldeído, ureia e acetoacetato de etila, utilizando a condição otimizada, ou seja, 5 mol % do catalisador de zinco, durante 5 horas reacionais a 100°C, sob condições livres de solventes. Transcorrida a reação foram testados alguns solventes (água, etanol a quente, acetona, éter sulfúrico, DMF e DMSO:) com o objetivo de reciclar o catalisador.

Conclusões & Perspectivas

Conclusões

As sínteses hidrotermais mostraram-se eficientes para as MOFs a base de zinco e cádmio, resultando em cristais de boa qualidade, exibindo aspectos morfológicos adequados para a resolução estrutural através da difratometria de raios X dos monocristais que, por sua vez, constatou que os cristais de ambas as estruturas apresentam sistema cristalino monoclinico, grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1/a$ para Zn-MOF e Cd-MOF, respectivamente.

A difratometria de raios X dos pós e os espectros de infravermelho das redes de coordenação ajudaram a confirmar e embasar alguns dados estruturais oriundos do DRX-monocristal.

A análise termogravimétrica demonstrou a estabilidade de ambas as estruturas, visto que as mesmas não apresentaram decomposição da cadeia abaixo de 360°C.

A análise de fluorescência dos materiais permitiu evidenciar que os dados resultantes da DRX-monocristal estão devidamente de acordo com os resultados espectroscópicos e com estudos relatados na literatura.

Quanto a aplicabilidade de MOFs como catalisadores heterogêneos nas reações de Biginelli, a Zn-MOF obteve êxito, alcançando bons rendimentos dos produtos reacionais (derivados de DHPMs).

O sistema catalítico desenvolvido e adotado para as sínteses das DHPMs comprovou sua eficiência. As MCRs representam uma ferramenta muito interessante em prol da “química verde” e, aliando-as a sistemas reacionais livre de solventes, tornam-se ainda mais notórias, como desenvolvido no presente trabalho.

A recuperação (reciclo) do catalisador, apesar de inúmeras tentativas, até o momento não obteve sucesso, sendo necessário o desenvolvimento de alguma técnica capaz de recuperá-lo eficientemente.

Perspectivas

O extraordinário grau de variabilidade de ambos os componentes (inorgânico e orgânico) das MOFs, aliados a algumas de suas características estruturais marcantes, possibilitam o desenvolvimento de milhares de novos materiais, podendo proporcionar novos estudos com novas MOFs atuando como catalisadores heterogêneos em diferentes MCRs, visto que as mesmas apresentam grande versatilidade de tipos reacionais e produtos. Ou seja, utilização de diferentes fontes metálicas com diferentes ligantes orgânicos em MCRs distintas, não só nas reações de Biginelli, possibilitaria uma gama enorme de pesquisas e aplicações.

Pode-se explorar o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos. A catálise assimétrica, com a utilização de MOFs quirais poderá ser benéfica para a aplicação em MCRs, podendo oferecer excelentes níveis de seletividade.

É necessário o desenvolvimento de alguma técnica eficiente para recuperação do catalisador no sistema catalítico adotado, visto que tal fator é de suma importância na catálise heterogênea.

Referências

Referências Bibliográficas:

- (1) Singh, M. S.; Chowdhury, S. *RSC Advances* **2012**, 2, 4547
- (2) Cioc, R. C.; Ruijter, E.; Orru, R. V. A. *Green Chemistry* **2014**
- (3) Ramos, L. M.; Guido, B. C.; Nobrega, C. C.; Corrêa, J. R.; Silva, R. G.; de Oliveira, H. C. B.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; Neto, B. A. D. *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19, 4156.
- (4) Murata, H.; Ishitani, H.; Iwamoto, M. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, 8, 1202.
- (5) Ciolo, R. *Fundamentos de Catálise*. Editora Universidade de São Paulo, São Paulo **1981**
- (6) Souza, R.F. *Catálise de Coordenação: conceitos fundamentais e aplicações*. Porto Alegre **2005**, 3-4
- (7) De Vries, J. G.; Jackson, S. D. *Catalysis Science & Technology* **2012**, 2, 2009.
- (8) Cornils, B.; Herrmann, W. A. *Journal of Catalysis* **2003**, 216, 23.
- (9) Jose Climent, M.; Corma, A.; Iborra, S. *RSC Advances* **2012**, 2, 16.
- (10) Luz, I.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A. *Journal of Catalysis* **2010**, 276, 134.
- (11) Shim, W.-G.; Hwang, K.-J.; Chung, J.-T.; Baek, Y.-S.; Yoo, S.-J.; Kim, S.-C.; Moon, H.; Lee, J.-W. *Advanced Powder Technology* **2012**, 23, 615
- (12) Lu, W.-G.; Jiang, L.; Feng, X.-L.; Lu, T.-B. *Crystal Growth & Design* **2008**, 8, 986
- (13) Zang, S.; Su, Y.; Song, Y.; Li, Y.; Ni, Z.; Zhu, H.; Meng, Q. *Crystal Growth & Design* **2006**, 6, 2369
- (14) Lu, W.-G.; Jiang, L.; Feng, X.-L.; Lu, T.-B. *Crystal Growth & Design* **2005**, 6, 564
- (15) Wu, C.-D.; Ma, L.; Lin, W. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, 11446
- (16) Yang, D.-A.; Cho, H.-Y.; Kim, J.; Yang, S.-T.; Ahn, W.-S. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 6465
- (17) Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 1477.
- (18) Dhakshinamoorthy, A.; Garcia, H. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 5262.
- (19) Stuart R. Batten; Suzanne M. Neville; David R Turner *Coordination Polymers: Design, Analysis and Applications*; RSC Publishing: Cambridge, **2009**
- (20) Hoskins, B. F.; Robson, R. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 1546.
- (21) Bell, M.; Edwards, A. J.; Hoskins, B. F.; Kachab, E. H.; Robson, R. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1987**, 1852.
- (22) Abrahams, B. F.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, 60-61
- (23) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, 402, 276.

- (24) Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553
- (25) Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Muller, U. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1284
- (26) Almeida Paz, F. A.; Klinowski, J.; Vilela, S. M. F.; Tome, J. P. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Rocha, J. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 1088
- (27) Pesquisa realizada no site da ScienceDirect [<http://www.sciencedirect.com>], no dia 21 de maio de 2014
- (28) Gordon, J.; Kazemian, H.; Rohani, S. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *162*, 36
- (29) Silva, P. c.; Valente, A. A.; Rocha, J. o.; Almeida Paz, F. A. *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 2025
- (30) Qiu, L.-G.; Li, Z.-Q.; Wu, Y.; Wang, W.; Xu, T.; Jiang, X. *Chemical Communications* **2008**, 3642
- (31) Jung, D.-W.; Yang, D.-A.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S. *Dalton Transactions* **2010**, 39, 2883.
- (32) Xiao, J.-D.; Qiu, L.-G.; Ke, F.; Yuan, Y.-P.; Xu, G.-S.; Wang, Y.-M.; Jiang, X. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 8745
- (33) Martinez Joaristi, A.; Juan-Alcañiz, J.; Serra-Crespo, P.; Kapteijn, F.; Gascon, J. *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 3489
- (34) Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés i Xamena, F. X. *ACS Catalysis* **2013**, *4*, 361
- (35) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 673.
- (36) Karra, J. R.; Grabicka, B. E.; Huang, Y.-G.; Walton, K. S. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *392*, 331
- (37) Bao, Z.; Alnemrat, S.; Yu, L.; Vasiliev, I.; Ren, Q.; Lu, X.; Deng, S. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *357*, 504
- (38) Marco-Lozar, J. P.; Juan-Juan, J.; Suárez-García, F.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 2370
- (39) Houndonougbo, Y.; Signer, C.; He, N.; Morris, W.; Furukawa, H.; Ray, K. G.; Olmsted, D. L.; Asta, M.; Laird, B. B.; Yaghi, O. M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 10326.
- (40) Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J. S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P. N.; Cynober, L.; Gil, S.; Ferey, G.; Couvreur, P.; Gref, R. *Nature. Materials*. **2010**, *9*, 172
- (41) Huxford, R. C.; Della Rocca, J.; Lin, W. *Current Opinion in Chemical Biology* **2010**, *14*, 262.
- (42) Novio, F.; Simmchen, J.; Vázquez-Mera, N.; Amorín-Ferré, L.; Ruiz-Molina, D. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 2839.

- (43) Vasconcelos, I. B.; Silva, T. G. d.; Militao, G. C. G.; Soares, T. A.; Rodrigues, N. M.; Rodrigues, M. O.; Costa, N. B. d.; Freire, R. O.; Junior, S. A. *RSC Advances* **2012**, 2, 9437.
- (44) Suh, W. H.; Suslick, K. S.; Stucky, G. D.; Suh, Y.-H. *Progress in Neurobiology* **2009**, 87, 133.
- (45) Ariga, K.; Lvov, Y. M.; Kawakami, K.; Ji, Q.; Hill, J. P. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2011**, 63, 762.
- (46) Lucena, F. R. S.; de Araújo, L. C. C.; Rodrigues, M. d. D.; Silva, T. G.; Pereira, V. R. A.; Militão, G. C. G.; Fontes, D. A. F.; Neto, P. J. R.; da Silva, F. F.; Nascimento, S. C. *Biomedicine & Pharmacotherapy*.
- (47) Rodrigues, M. O.; de Paula, M. V.; Wanderley, K. A.; Vasconcelos, I. B.; Alves, S.; Soares, T. A. *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, 112, 3346.
- (48) Morozan, A.; Jaouen, F. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 926
- (49) Rocha, J.; Carlos, L. D.; Paz, F. A. A.; Ananias, D. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, 92
- (50) Fang, Z.-L.; Zheng, S.-R.; Tan, J.-B.; Cai, S.-L.; Fan, J.; Yan, X.; Zhang, W.-G. *Journal of Chromatography A* **2013**, 1285, 132
- (51) Yu, Y.; Ren, Y.; Shen, W.; Deng, H.; Gao, Z. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2013**, 50, 33
- (52) Li, S.-L.; Xu, Q. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6, 1656
- (53) Jiang, H.-L.; Xu, Q. *Chemical Communications* **2011**, 47, 3351
- (54) Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 1151
- (55) Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X. *Chemical Reviews* **2010**, 110, 4606
- (56) Dhakshinamoorthy, A.; Opanasenko, M.; Cejka, J.; Garcia, H. *Catalysis Science & Technology* **2013**, 3, 2509
- (57) Gu, Y. *Green Chemistry* **2012**, 14, 2091
- (58) Slobbe, P.; Ruijter, E.; Orru, R. V. A. *MedChemComm* **2012**, 3, 1189
- (59) Domling, A.; Ugi, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 39, 3168.
- (60) Oliverio, M.; Costanzo, P.; Nardi, M.; Rivalta, I.; Procopio, A. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**
- (61) Zhu, C.; Yang, B.; Zhao, Y.; Fu, C.; Tao, L.; Wei, Y. *Polymer Chemistry* **2013**, 4, 5395
- (62) Alvim, H. G. O.; de Lima, T. B.; de Oliveira, H. C. B.; Gozzo, F. C.; de Macedo, J. L.; Abdelnur, P. V.; Silva, W. A.; Neto, B. A. D. *ACS Catalysis* **2013**, 3, 1420.
- (63) Li, P.; Regati, S.; Butcher, R. J.; Arman, H. D.; Chen, Z.; Xiang, S.; Chen, B.; Zhao, C.-G. *Tetrahedron Letters* **2011**, 52, 6220.
- (64) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, 423, 705
- (65) Lou, X.-H.; Xu, C.; Li, H.-M.; Wang, Z.-Q.; Guo, H.; Xue, D.-X. *Crystal Engineering Communications* **2013**, 15, 4606.

- (66) Coghlan, C. J.; Sumbly, C. J.; Doonan, C. J. *Crystal Engineering Communications* **2014**
- (67) Wang, W.; Qiao, J.; Wang, L.; Duan, L.; Zhang, D.; Yang, W.; Qiu, Y. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 10252
- (68) Onwudiwe, D. C.; Ajibade, P. A. *International Journal of Molecular Sciences* **2012**, *13*, 9502
- (69) Lestari, W. W.; Lönnecke, P.; Streit, H. C.; Handke, M.; Wickleder, C.; Hey-Hawkins, E. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 1775.
- (70) Lestari, W. W.; Lönnecke, P.; Sarosi, M. B.; Streit, H. C.; Adlung, M.; Wickleder, C.; Handke, M.; Einicke, W.-D.; Glaser, R.; Hey-Hawkins, E. *Crystal Engineering Communications* **2013**, *15*, 3874.
- (71) F. S. Teles and P. A. Santa-Cruz, *Spectra Lux Software v.2.0, Ponto Quântico Nanodispositivos*, UFPE, **2003**
- (72) Rostamnia, S.; Morsali, A. *RSC Advances* **2014**, *4*, 10514.
- (73) Sheldrick, G.M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*; University of Göttingen: Germany, **1997**.
- (74) Sheldrick, G.M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112
- (75) Rietveld, H. M. *Journal of Applied Crystallography* **1969**, *2*, 65.
- (76) Larson, A. C., Von Dreele, R.B. *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory, 2004.
- (77) Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B. *Journal of Applied Crystallography* **1987**, *20*, 79.
- (78) Young, R. A.; Desai, P. In *Archiwun Nauki o Materialach* 1989; Vol. 10, p 71
- (79) Jarvinen, M. *Journal of Applied Crystallography* **1993**, *26*, 525
- (80) Ramos, L. M.; Tobio, A. Y. P. D. Y.; dos Santos, M. R.; de Oliveira, H. C. B.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; de Oliveira, A. L.; Neto, B. A. D. *Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 10184.
- (81) Sarli, V.; Huemmer, S.; Sunder-Plassmann, N.; Mayer, T. U.; Giannis, A. *ChemBioChem* **2005**, *6*, 2005.
- (82) Shirini, F.; Zolfigol, M. A.; Mollarazi, E. *Synthetic Communications* **2006**, *36*, 2307
- (83) Ghosh, R.; Maiti, S.; Chakraborty, A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *217*, 47

Anexos

Anexos

ANEXO 1

Tabela A1.: Comprimento de ligação [Å] e ângulos [°] para Zn-MOF

Zn(1)-O(2)	1.9246(11)
Zn(1)-O(4)	1.9315(11)
Zn(1)-O(3)	1.9443(11)
Zn(1)-O(1)	2.1050(10)
Zn(1)-O(1)#1	2.4055(11)
Cl(2)-C(2)	1.7183(17)
Cl(1)-C(1)	1.7235(17)
C(4)-C(3)	1.387(2)
C(4)-C(5)	1.395(2)
C(4)-C(8)#2	1.506(2)
C(5)-C(6)	1.391(2)
C(5)-C(7)	1.498(2)
C(6)-C(1)	1.383(2)
C(6)-H(6)	0.97(2)
C(1)-C(2)	1.391(3)
C(2)-C(3)	1.385(2)
C(3)-H(3)	0.96(2)
C(7)-O(2)#3	1.2555(18)
C(7)-O(1)	1.2686(18)
O(1)-Zn(1)#4	2.4055(11)
O(2)-C(7)#3	1.2554(18)
O(4)-C(8)#1	1.2471(18)
O(3)-C(8)	1.2528(17)
C(8)-O(4)#4	1.2471(18)
C(8)-C(4)#5	1.506(2)

O(2)-Zn(1)-O(4)	126.31(5)
O(2)-Zn(1)-O(3)	118.90(5)
O(4)-Zn(1)-O(3)	111.71(6)
O(2)-Zn(1)-O(1)	98.85(5)
O(4)-Zn(1)-O(1)	91.64(5)
O(3)-Zn(1)-O(1)	96.85(5)
O(2)-Zn(1)-O(1)#1	86.80(4)
O(4)-Zn(1)-O(1)#1	87.03(4)
O(3)-Zn(1)-O(1)#1	78.05(4)
O(1)-Zn(1)-O(1)#1	173.79(5)
C(3)-C(4)-C(5)	119.96(14)
C(3)-C(4)-C(8)#2	116.52(14)
C(5)-C(4)-C(8)#2	123.52(13)
C(6)-C(5)-C(4)	119.19(14)
C(6)-C(5)-C(7)	120.00(13)
C(4)-C(5)-C(7)	120.81(13)
C(1)-C(6)-C(5)	120.76(15)
C(1)-C(6)-H(6)	120.4(12)
C(5)-C(6)-H(6)	118.9(12)
C(6)-C(1)-C(2)	119.83(15)
C(6)-C(1)-Cl(1)	119.28(14)
C(2)-C(1)-Cl(1)	120.89(13)
C(3)-C(2)-C(1)	119.74(15)
C(3)-C(2)-Cl(2)	118.68(13)
C(1)-C(2)-Cl(2)	121.57(13)
C(2)-C(3)-C(4)	120.49(15)
C(2)-C(3)-H(3)	116.0(14)
C(4)-C(3)-H(3)	123.4(14)
O(2)#3-C(7)-O(1)	124.06(13)
O(2)#3-C(7)-C(5)	115.82(13)
O(1)-C(7)-C(5)	120.11(13)
C(7)-O(1)-Zn(1)	127.25(9)

C(7)-O(1)-Zn(1)#4	118.71(9)
Zn(1)-O(1)-Zn(1)#4	112.29(5)
C(7)#3-O(2)-Zn(1)	126.93(10)
C(8)#1-O(4)-Zn(1)	135.52(10)
C(8)-O(3)-Zn(1)	136.88(11)
O(4)#4-C(8)-O(3)	126.84(14)
O(4)#4-C(8)-C(4)#5	115.83(12)
O(3)-C(8)-C(4)#5	117.12(13)

Operações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes:

#1 $x, -y+3/2, z-1/2$ #2 $x, y-1, z$ #3 $-x+1, -y+1, -z+1$

#4 $x, -y+3/2, z+1/2$ #5 $x, y+1, z$

ANEXO 2

Tabela A2.: Comprimento de ligação [Å] e ângulos [°] para Cd-MOF.

Cd(1)-O(2)	2.260(3)
Cd(1)-O(4)#1	2.275(3)
Cd(1)-O(3)	2.290(3)
Cd(1)-O(1)#2	2.373(2)
Cd(1)-O(1)#3	2.394(2)
Cd(1)-O(2)#3	2.424(2)
Cd(1)-O(3)#1	2.510(3)
Cd(1)-C(8)#1	2.748(3)
Cl(2)-C(2)	1.723(4)
Cl(1)-C(1)	1.730(4)
O(3)-C(8)	1.263(4)
O(3)-Cd(1)#4	2.510(3)
O(1)-C(7)	1.257(4)
O(1)-Cd(1)#5	2.373(2)
O(1)-Cd(1)#6	2.394(2)
O(2)-C(7)	1.265(4)
O(2)-Cd(1)#6	2.424(2)
O(4)-C(8)	1.262(4)
O(4)-Cd(1)#4	2.275(2)
C(8)-C(4)	1.512(5)
C(8)-Cd(1)#4	2.748(3)
C(4)-C(3)	1.397(5)
C(4)-C(5)	1.409(5)
C(2)-C(3)	1.383(5)
C(2)-C(1)	1.389(5)
C(6)-C(1)	1.384(5)
C(6)-C(5)	1.395(5)
C(7)-C(5)	1.505(4)
O(2)-Cd(1)-O(4)#1	122.20(9)
O(2)-Cd(1)-O(3)	75.46(8)
O(4)#1-Cd(1)-O(3)	87.51(9)
O(2)-Cd(1)-O(1)#2	77.28(9)
O(4)#1-Cd(1)-O(1)#2	94.43(9)
O(3)-Cd(1)-O(1)#2	148.82(8)
O(2)-Cd(1)-O(1)#3	86.09(8)
O(4)#1-Cd(1)-O(1)#3	145.71(8)
O(3)-Cd(1)-O(1)#3	120.75(8)
O(1)#2-Cd(1)-O(1)#3	71.70(9)
O(2)-Cd(1)-O(2)#3	118.96(5)
O(4)#1-Cd(1)-O(2)#3	114.92(10)
O(3)-Cd(1)-O(2)#3	87.76(8)
O(1)#2-Cd(1)-O(2)#3	118.92(8)
O(1)#3-Cd(1)-O(2)#3	53.57(8)
O(2)-Cd(1)-O(3)#1	153.23(8)
O(4)#1-Cd(1)-O(3)#1	54.33(8)

O(3)-Cd(1)-O(3)#1	127.31(6)
O(1)#2-Cd(1)-O(3)#1	76.67(9)
O(1)#3-Cd(1)-O(3)#1	91.54(8)
O(2)#3-Cd(1)-O(3)#1	79.62(9)
O(2)-Cd(1)-C(8)#1	143.98(9)
O(4)#1-Cd(1)-C(8)#1	27.06(9)
O(3)-Cd(1)-C(8)#1	107.62(9)
O(1)#2-Cd(1)-C(8)#1	86.13(9)
O(1)#3-Cd(1)-C(8)#1	118.85(9)
O(2)#3-Cd(1)-C(8)#1	97.06(10)
O(3)#1-Cd(1)-C(8)#1	27.31(9)
C(8)-O(3)-Cd(1)	122.5(2)
C(8)-O(3)-Cd(1)#4	86.91(19)
Cd(1)-O(3)-Cd(1)#4	131.77(10)
C(7)-O(1)-Cd(1)#5	137.9(2)
C(7)-O(1)-Cd(1)#6	93.70(18)
Cd(1)#5-O(1)-Cd(1)#6	108.30(9)
C(7)-O(2)-Cd(1)	134.4(2)
C(7)-O(2)-Cd(1)#6	92.10(18)
Cd(1)-O(2)-Cd(1)#6	125.96(10)
C(8)-O(4)-Cd(1)#4	97.8(2)
O(4)-C(8)-O(3)	120.7(3)
O(4)-C(8)-C(4)	117.1(3)
O(3)-C(8)-C(4)	122.1(3)
O(4)-C(8)-Cd(1)#4	55.09(17)
O(3)-C(8)-Cd(1)#4	65.78(17)
C(4)-C(8)-Cd(1)#4	169.7(2)
C(3)-C(4)-C(5)	118.6(3)
C(3)-C(4)-C(8)	116.0(3)
C(5)-C(4)-C(8)	124.9(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.4(3)
C(3)-C(2)-Cl(2)	119.5(3)
C(1)-C(2)-Cl(2)	121.0(3)
C(1)-C(6)-C(5)	121.0(3)
O(1)-C(7)-O(2)	118.8(3)
O(1)-C(7)-C(5)	118.6(3)
O(2)-C(7)-C(5)	122.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)	121.5(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.2(3)
C(6)-C(5)-C(7)	113.9(3)
C(4)-C(5)-C(7)	126.9(3)
C(6)-C(1)-C(2)	119.9(3)
C(6)-C(1)-Cl(1)	118.8(3)
C(2)-C(1)-Cl(1)	121.3(3)

Operações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes:

#1 $x-1/2, -y+1/2, z$ #2 $x-1/2, -y-1/2, z$
#3 $-x+1/2, y+1/2, -z+1$ #4 $x+1/2, -y+1/2, z$
#5 $x+1/2, -y-1/2, z$ #6 $-x+1/2, y-1/2, -z+1$