



Marcelo Folhadella Martins Faria Azevedo

**Síntese de COFs baseados em iminas visando a captura e
conversão de CO₂**

Dissertação de mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre pelo programa de Pós-graduação em Química, do Departamento de Química pela PUC-Rio.

Orientadora: Prof^a. Camilla Djenne Buarque Muller

Rio de Janeiro
Setembro de 2021



Marcelo Folhadella Martins Faria Azevedo

**Síntese de COFs baseados em iminas visando a captura e
conversão de CO₂**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre pelo programa de Pós-graduação em Química, do Departamento de Química pela PUC-Rio.

Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Profa. Camilla Djenne Buarque

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Profa. Lívia Batista Lopes Escobar

Departamento de Química – PUC-Rio

Profa. Andréa Luzia Ferreira de Souza

Departamento de Química Orgânica – UFRJ

Prof. Volodymyr Zaitsev

Departamento de Química – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 03 de setembro de 2021

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial do trabalho, é proibida sem a autorização da universidade, da autora e do orientador.

Marcelo Folhadella Martins Faria Azevedo

Graduou-se em Química pela PUC-Rio (Pontifícia universidade católica do Rio de Janeiro). Possui experiência com síntese e aplicação de compostos e materiais luminescentes a base de elementos terras raras.

Ficha Catalográfica

Azevedo, Marcelo Folhadella Martins Faria

Síntese de COFs baseados em iminas visando a captura e conversão de CO₂ / Marcelo Folhadella Martins Faria Azevedo; orientador: Camilla Djenne Buarque Muller – Rio de Janeiro PUC, Departamento de Química, 2021.

111 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2021.

Inclui bibliografia

1. Química - Teses. 2. Covalent Organic Framework. 3. Dióxido de carbono. 4. Anidrase carbônica. 5. biomimetismo. I. Muller, Camilla Djenne Buarque. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Dedicatória

Dedico esse trabalho ao meu avô, Antônio Martins onde quer que você esteja obrigado por sempre estar junto comigo. Sinto sua falta.

Agradecimentos

À minha família Elis (mãe), Francisco (pai), Felipe (irmão), Teddy (doguinho), Elza (avó) e Julio (tio) por todo apoio que sempre me deram, e pela torcida sei que não estaria aqui sem ajuda de vocês, muito obrigado. Amo vocês!!!

À minha orientadora Camilla e ao Prof. Pierre Esteves pelas oportunidades, confiança, orientação, amizade e os inúmeros ensinamentos que serão levados para o resto da minha vida.

Aos membros da banca que aceitaram avaliar e contribuir com o meu trabalho. Um agradecimento duplo a professora Livia Escobar por além de fazer parte da banca, aceitar colaborar nos artigos de inorgânica que estavam pendentes e por me deixar bagunçar seu laboratório durante a obra. Peço desculpas pela bagunça e agradeço muito.

A família LabSint por todos os momentos juntos (por mais que a pandemia tenha trapalhado um pouco). Um agradecimento especial ao Leo (AKA estrupício mestre) por sempre estar disposto a ajudar aprendi muito com você, sou eternamente grato.

Ao grupo do InterLab por me acolherem e sempre me fazerem sentir parte do grupo. Um agradecimento especial ao Felipe Lopes por toda ajuda com as caracterizações e todas as coisas que enchi você pedindo consultoria grátis, e ao Vinicius Guedes por toda ajuda nessa reta final, sem sua ajuda teria surtado com certeza.

Aos amigos que a PUC me deu e que tornaram todo esse processo mais leve e prazeroso. Um agradecimento mais que especial ao Carlos Massone (AKA Putinha dos Dados) e Ian Werner (AKA Unicórnio da Engenharia) por todos os momentos de descontração e almoços cheio de histórias; ao Gabriel Alonso (AKA Surtei) e Pedro Wiengärtner (AKA Cannabis) pela amizade e companheirismos desde os tempos de LabLumin; e a Juliana Padilha por sempre estar lá quando eu precisei, você é sensacional!! Gostaria de ressaltar que você ainda está me devendo um milk-shake.

Um agradecimento muito especial ao amigo, irmão, parceiro, o “esquentadinho da pós” Rafael Rocha (AKA Bolívia), por tudo (a lista é muito grande das coisas que eu quero agradecer). Te amo cara!!!

Um agradecimento muito especial a Dayanne Martins, você não fez mais do que a sua obrigação. BRINKS!!! Obrigado por tudo, pelo companheirismo, pelas risadas, pelas viagens, pelas incontáveis horas conversando, pelas fofocas, enfim por tudo. Amo você!!!

Agradeço a todos os amigos, dos mais antigos aos mais recentes, pela amizade e por todos os momentos bons que passamos juntos, destacando Natalia Darwiche, Cláudio Vianna, Amanda Fernandes, Yuri Lopes, Paulo Pontes, Erico Lopes, Catarina Pereira, Yanne Chagas, Cauê Nogueira, Amanda Cardoso, Anna Carolina Barreto, entre muitos outros. E sim são muuuuuuitos outros, agradeço vocês da mesma forma, mas não daria para colocar todo mundo aqui se não seriam 10 páginas só com nomes.

A Todos os professores e Técnicos do departamento, em especial Álvaro, Rodrigo, Maurício, Sulamita, Bruno e Enrique, por toda ajuda e conhecimento que me foi transmitido, vocês foram fundamentais na minha formação.

À PUC-Rio, ao Departamento de Química da PUC-Rio, ao Instituto de Química da UFRJ e à Central Analítica Padre Leopoldo Hainberger por todo suporte e infraestrutura que permitiram a realização desse projeto.

Ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro que permitiram o projeto de ser realizado, em especial a FAPERJ pela bolsa concedida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Azevedo, Marcelo Folhadella Martins Faria; Esteves, Pierre Mothé; Djenne, Camilla Buarque. **Síntese de COFs baseados em iminas visando captura e conversão de CO₂**. Rio de Janeiro, 2021. 111 f. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No contexto da redução da concentração de CO₂ na atmosfera e utilizar o mesmo na síntese de produtos de interesse, buscou-se sintetizar COFs com propriedades biomiméticas da enzima anidrase carbônica capaz de converter CO₂. O chamado Tppa-NO₂-COF foi planejado a partir dos blocos de construção triformilfluoroglucinol e 2-nitro 1,4-fenilenodiamina (comercialmente disponível). O triformilfluoroglucinol foi previamente sintetizado pela reação de Duff, entretanto outras metodologias alternativas foram testadas de forma a melhorar as condições reacionais e o custo atrelado ao processo. Em decorrência da não reprodutibilidade das metodologias sintéticas do Tppa-NO₂-COF reportadas na literatura, foi necessário um processo de otimização (variando tipo e quantidade de solvente, concentração do ácido, condição reacional, entre outros). A influência do grupamento nitro no Tppa-NO₂ foi igualmente avaliada, através da síntese do material análogo sem o nitro, o chamado Tppa-1-COF, o qual foi obtido com área de 434 m²/g, condizente com o dado reportado na literatura. Outra metodologia abordada para a síntese desses materiais foi a sonificação (*sonochemistry*) que demonstrou ser uma excelente alternativa para a síntese dos materiais de maneira eficaz e rápida. Entretanto, o material foi obtido com cristalinidade e área específica baixas e muito variáveis (de 40 a 628 m²/g), o que, por definição não pode ser chamado de COF, sendo então tratado como *Covalent Organic Network* (CON). Apesar da adversidade, seguiu-se com as modificações pós-sintéticas no Tppa-NO₂-CON, realizando a redução do grupamento nitro e consequente reação do grupo amina para formar *linkers* que permitissem a atividade biomimética à enzima via ligação peptídica ou via triazol, capazes de se coordenar ao íon zinco. Otimizações ainda se fazem necessárias para a obtenção do COF, bem como estudos mais aprofundados nas modificações pós sintéticas e de adsorção de CO₂, aplicação na conversão de CO₂ a bicarbonato e outros produtos de interesse para a síntese orgânica.

Palavras-chave:

Covalent Organic Framework, dióxido de carbono, anidrase carbônica, biomimetismo

Abstract

Azevedo, Marcelo Folhadella Martins Faria; Esteves, Pierre Mothé; Djenne, Camilla Buarque. **Imine-based COFs synthesis aiming CO₂ capture and conversion**. Rio de Janeiro, 2021. 111 f. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In the context of reducing the concentration of CO₂ in the atmosphere and using it in the synthesis of products of interest, we sought to synthesize COFs with biomimetic properties of the carbonic anhydrase enzyme capable of converting CO₂. The so-called Tppa-NO₂-COF was designed from the building blocks triformylfluoroglucinol and 2-nitro 1,4-phenylenediamine (commercially available). Triformylfluoroglucinol was previously synthesized by the Duff reaction, however other alternative methodologies were tested in order to improve the reaction conditions and the cost linked to the process. Due to the non-reproducibility of synthetic methodologies of Tppa-NO₂-COF reported in the literature, an optimization process (varying type and amount of solvent, acid concentration, reaction condition, among others) was necessary. The influence of the nitro group on Tppa-NO₂ was also evaluated, through the synthesis of an analogous material without nitro, the so-called Tppa-1-COF, which was published with an area of 434 m²/g, consistent with what is reported in the literature. Another approach to synthetic materials for sonification (sonochemistry) includes being an excellent alternative for an efficient and rapid synthesis of materials. However, the material was found with low and highly variable crystallinity and specific area (from 40 to 628 m²/g), which, by definition, cannot be called COF, being treated as Covalent Organic Network (CON). Despite the adversity, post-synthetic modifications in the Tppa-NO₂-CON followed, performing the reduction of the nitro group and consequent reaction of the amine group to form ligands that would allow a biomimetic activity to the enzyme via peptide bond or via triazole, from coordinate with the zinc ion. Optimizations are still necessary to obtain the COF, as well as in-depth studies on post-synthetic modifications and CO₂ adsorption, application in the conversion of CO₂ to bicarbonate and other products of interest to organic synthetic.

Key words:

Covalent Organic Framework, carbon dioxide, carbonic anhydrase,
biomimetismo

Sumário

Resumo	7
Abstract	9
1. Introdução	19
1.1. Dióxido de carbono.....	20
1.2. <i>Carbon Capture and sequestration (CCS)</i>	21
1.3. Química reticular	25
1.3.1. <i>Metal-Organic Frameworks (MOFs)</i>	27
1.3.2. <i>Covalent Organic Frameworks (COFs)</i>	28
1.3.3. Topologia e cristalinidade.....	31
1.3.4. Aplicações.....	33
1.4. Anidrase carbônica.....	38
1.5. Biomimetismo	40
1.6. Zinco reticular	43
1.7. Modificações pós-sintéticas.....	45
2. Justificativa e objetivos	48
3.1. Síntese dos blocos de construção.....	51
3.1.1. 2,5-dinitro tereftaldeído	51
3.1.2. 2-azido tereftaldeído.....	52
3.1.3. Preparação do dihidroxi-tereftaldeído via reação de Reimer– Tiemann	53
3.1.4. Preparação do triformilfloroglucinol via reação de Duff usando ácido trifluoroacético	54
3.1.5. Síntese do triformilfluoroglucinol via reação de Duff usando ácido metanosulfônico	55
3.1.6. Formilação do floroglucinol via reação de Reimer–Tiemann.....	56
3.2. Estudo das reações para modificação pós-sintética.....	57

3.3.	Síntese e otimização do Tppa-NO ₂ -COF.....	62
3.3.1.	Condição 1: Emprego de dioxana/mesitileno na ausência de modulador, com atmosfera de argônio e secagem sob vácuo.	63
3.3.2.	Condição 2: Emprego de dioxana/mesitileno na presença de modulador	67
3.3.3.	Condição 3: Emprego da dioxana	69
3.3.4.	Condição 4 e 5: Emprego de diferentes concentrações da solução de ácido acético	71
3.3.5.	Condição 6 e 7: Emprego de solventes sem prévia purificação e sem troca atmosférica.....	72
3.3.6.	Condição 8: Emprego de dioxana e mesitileno sem troca atmosférica e secagem sob vácuo	73
3.4.	Síntese do Tppa-1-COF	74
3.5.	Síntese de COFs por sonificação	78
3.6.	Modificações pós-sintéticas.....	81
4.	Conclusões.....	85
5.	Perspectivas	87
6.	Procedimentos Experimentais	88
6.1.	Materiais e métodos	88
6.2.	Síntese dos blocos de construção.....	89
6.2.1.	Síntese do 2-nitro tereftaldeído	89
6.2.2.	Síntese do 2,4,6-triformilfloroglucinol	90
6.3.	Síntese e otimização do Tppa-NO ₂ -COF.....	91
6.4.	Síntese do Tppa-1-COF	92
6.5.	Síntese dos sonoCOFs	93
6.6.	Redução do Tppa-NO ₂ -CON a Tppa-NH ₂ -CON	93
7.	Referências	94
8.	ANEXOS	107

Lista de siglas e abreviaturas

AcOH – ácido acético

CA – Anidrase Carbônica (do inglês *Carbonic Anhydrase*)

CCS – Captura e Sequestro de Carbono (do inglês *carbono capture and sequestration*)

COF - *Covalent Organic Framework*

CON – *Covalent Organic Network*

DCC – Química Dinâmica Covalente (do inglês *dynamic covalent chemistry*)

DCC - N,N'-Diciclohexilcarbodiimida

DCU - N, N'-Diciclohexilureia

DMF - N,N-dimetilformamida

Eq - equivalentes

EtOH – etanol

FTIR - Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier

HHTP - 2,3,6,7,10,11-hexahidrotrifenileno

HMTA - Hexametilenotetramina

MOF - *Metal-Organic Framework*

MSA - ácido metanosulfônico

Pa-1 – 1,4-fenilenodiamina

Pa-NH₂ - 2-amino 1,4-fenilenodiamino

Pa-NO₂ - 2-nitro 1,4-fenilenodiamina

ppm - parte por milhão

RMN – Ressonância magnética nuclear

SBU – unidades de construção secundária (do inglês *Secondary building units*)

SNAr – substituição nucleofílica aromática

TAN₃ - 2,5-diazido tereftaldeído

TAPB - 1,3,5-Tris(4-aminofenil)benzeno

TAPP - tetra-(amido fenil)-porfina

TFA - ácido trifluoroacético

TFPC - 2,3,5,6-tetrafluor-4-piridinocarbonitrila

TFPN – tetrafluorftalonitrila

TLC – comatografia em camada delgada (do inglês *thin layer chromatography*)

Tp – triformilfloroglucinol

Lista de Esquemas

Esquema 1: Fluxograma dos tipos de tecnologia de captura e sequestro de carbono (LEE, Seul Yi, PARK, 2015)	23
Esquema 2: Reação da monoetanolamina com CO ₂ (<i>amine scrubbing</i>)	23
Esquema 3: Formação da SBU e <i>framework</i> do MOF-5	28
Esquema 4: Formação de iminas	30
Esquema 5: COF-316 e COF-318 sintetizados via reação de substituição nucleofílica aromática (SNAr) (Adaptado com autorização de (ZHANG, Bing, WEI, <i>et al.</i> , 2018). Direitos à American Chemical Society 2018).....	31
Esquema 6: Síntese e aplicação de paládio no COF-LZU1 (Adaptado com autorização de (DING, GAO, <i>et al.</i> , 2011). Direitos a <i>American Chemical Society</i> 2011)	34
Esquema 7: (a) Estrutura do Pd(OAc) ₂ @COF300; (b) Reações de acoplamento cruzado de Heck, Suzuki e Sonogashira usando Pd(OAc) ₂ @COF300 como catalisador heterogêneo	35
Esquema 8: (a) Estrutura do FeCl ₃ @ TPB-DMTP-COF; (b) Reações de acoplamento descarboxilativo usando FeCl ₃ @ TPB-DMTP-COF como catalisador	36
Esquema 9: Ciclo catalítico da anidrase carbônica convertendo CO ₂ em HCO ₃ ⁻ (adaptado de (FU, JIANG, <i>et al.</i> , 2018); direitos reservados a <i>Nature Communications</i> 2018).....	40
Esquema 10: Formação do triazol via <i>click</i> chemistry no interior dos [HC≡C] _x -TPB-DMTP-COFs (adaptado de (XU, Hong, GAO, <i>et al.</i> , 2015))	46
Esquema 11: (a) lisozima, (b) tripeptídeo Lys-Val-Phe, (c) lisina, (d) esquema de formação dos biomolécula @COF1 (ZHANG, Sainan, ZHENG, <i>et al.</i> , 2018)	47
Esquema 12: proposta sintética do TAPB-TATz-COF	49
Esquema 13: proposta sintética do Tppa-AA-COF	50
Esquema 14: Nitração do tereftaldeído	52
Esquema 15: Reação de formação do 2-nitro tereftaldeído	52
Esquema 16: Reação de formação do 2-azido tereftaldeído.....	53
Esquema 17: reação falha na síntese do 2,5-dihidroxi tereftaldeído.....	54

Esquema 18: síntese do Tp via reação de Duff usando TFA	55
Esquema 19: Formilação do floroglucinol via reação de Duff usando MSA	56
Esquema 20: Formilação do floroglucionol via reação de Reimer-Tiemman	57
Esquema 21: Formação da acetanilida a partir do nitrobenzeno	58
Esquema 22: Reação falha de amidação entre nitrobenzeno e ácido aspártico.....	58
Esquema 23: Reação falha de amidação entre nitrobenzeno e ácido aspártico e formação da acetanilida; CCD: R=reagente, A= acetanilida, P= produto.....	59
Esquema 24: Redução do 2-nitro 1,4 fenilenodiamina usando Na ₂ S ₂ O ₄ como redutor	59
Esquema 25: Reduções falhas do 2-nitro 1,4-fenilenodiamina usando sulfito e bissulfito de sódio.....	60
Esquema 26: Reação de amidação entre anilina e ácido aspártico usando DCC	61
Esquema 27: formação do Tppa-NO ₂ -COF pela reação dos blocos Tp (tripodal) e pa-NO ₂ (bimodal)	62
Esquema 28: síntese do Tppa-1-COF a partir do Tp (tripodal) e Pa-1 (bimodal)	75
Esquema 29: síntese dos COFs por sonificação.....	79
Esquema 30: Redução do Tppa-NO ₂ -CON a Tppa-NH ₂ -COM	82
Esquema 31: Tautomeria ceto-enólica presente nos materiais baseados em imina usando Tp como bloco de construção	83
Esquema 32: obtenção do Tppa-ASP-COM.....	84
Esquema 33: perspectivas de blocos de construção para formação de novos materiais	88

Lista de tabelas

Tabela 1: condições reacionais para a síntese do Tp via reação de Duff usando MSA.....	
---	--

Tabela 2: condições reacionais para otimização da formação do Tppa-NO ₂ -COF.....	63
---	----

Lista de Figuras

Figura 1: Fisisorção e Quimisorção (adaptado de(KENNEDY, MASEKA, <i>et al.</i> , 2018). Diretos aos autores e <i>Scientific Research Publishing Inc.</i> 2018)	25
Figura 2: Gráfico de energia de cristalização em função do tipo de ligação (reproduzido com autorização de (JIANG, Juncong, ZHAO, <i>et al.</i> , 2016). Direitos a American Chemical Society 2016).	26
Figura 3: Diferentes materiais formados a partir do triformilfloroglucinol.	29
Figura 4: Topologia dos blocos de construção	32
Figura 5: Partição da água no interior da granada durante a reação de formação o COF	33
Figura 6: Anidrase carbônica e seu sítio ativo contando um átomo de zinco hidratado coordenado a resíduos de histidina (adaptado de (FU, JIANG, <i>et al.</i> , 2018); direitos reservados a Nature Communications 2018)	39
Figura 7: Complexo de zinco biomimético de anidrase carbônica com 5,6-dimetil-1,2,3-benzotriazóis coordenados (Adaptado com autorização de (HUANG, Yueyun, ZHANG, <i>et al.</i> , 2019)Ò. Direitos a <i>American Chemical Society</i> 2019)	42
Figura 8: Cicleno de zinco biomimético de anidrase carbônica (FLOYD, BAKER, <i>et al.</i> , 2013)	42
Figura 9: SBU do MFU-4/OH biomimético de anidrase carbônica (WRIGHT, WU, <i>et al.</i> , 2018).....	44
Figura 10: espectro de FTIR do Tppa-NO ₂ -COF obtido na condição 1 ..	64
Figura 11: Isotermas de adsorção e desorção de N ₂ com pré-tratamento a 100°C por 20 horas: (a) 128 m ² /g (b) 30 m ² /g (condição 1).....	65
Figura 12: Isotermas de adsorção e desorção de N ₂ com pré-tratamento a 100°C por 20 horas: (a) 93 m ² /g (b) 70 m ² /g (condição 1)	65
Figura 13: difratograma de pDRX para o material com 128 m ² /g (condição 1).....	66

Figura 14: análise de termogravimetria do Tppa-NO ₂ -COF	67
Figura 15: espectro de FTIR do Tppa-NO ₂ -COF obtido na condição 2 ..	68
Figura 16: (a) isoterma de adsorção e desorção de N ₂ ; (b) difratograma de pDRX (condição 2)	69
Figura 17: Espectro de FTIR do Tppa-NO ₂ -COF obtido na condição 3..	70
Figura 18: (a) isoterm de adsorção e desorção de N ₂ ; (b) difratograma de pDRX (condição 3)	70
Figura 19: isotermas de adsorção e desorção de N ₂ : (a) limpeza convencional; (b) limpeza com soxhlet.....	71
Figura 20: (a) Espectros de FTIR do Tppa-NO ₂ -COF; (b) isoterma de adsorção e desorção de N ₂ (condição 4).....	72
Figura 21: (a) Espectros de FTIR do Tppa-NO ₂ -COF; (b) isoterma de adsorção e desorção de N ₂ (condição 5).....	72
Figura 22: isotermas de adsorção e desorção de N ₂ : (a) condição 6; (b) condição 7	73
Figura 23: (a) espectro de FTIR; (b) difratograma de pDRX; (c) isoterma de adsorção de N ₂ ; (d) distribuição de poros do Tppa-NO ₂ -COF sintetizado na condição 8	74
Figura 24: (a) espectro de FTIR; (b) difratograma de pDRX; (c) isoterma de adsorção de N ₂ ; (d) distribuição de poros do Tppa-1-COF.....	76
Figura 25: Espectros de FTIR do (a) Tppa-1-sonoCOF e (b) Tppa-NO ₂ -sonoCOF.....	79
Figura 26: (a) Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ do tppa-NO ₂ -sonoCOF; (b) isoterma de adsorção e desorção de N ₂ do Tppa-1-sonoCOF; (c) distribuição de poros do Tppa-1-sonoCOF	80
Figura 27: Difratograma de pDRX do (a) Tppa-1-sonoCOF e (b) Tppa-NO ₂ -sonoCOF	80
Figura 29: Unidade mínima do Tppa-NO ₂ -COF	82
Figura 29: Espectro de FTIR do Tppa-NH ₂ -COM.....	83
Figura 30: Espectro de FTIR do Tppa-ASP-COM	85

“Transmita o que aprendeu.
Força, mestria.
Mas fraqueza, insensatez, fracasso também.
Sim fracasso acima de tudo.
O maior professor, o fracasso é”
Mestre Yoda

1. Introdução

1.1. Dióxido de carbono

A ações antropogênicas vêm gerando inúmeras alterações no mundo. Dentre muitas, destaca-se a as alterações que ocorrem no clima, mais precisamente o aquecimento global. Nos últimos anos a temperatura média global vem aumentando em decorrência do agravamento do efeito estufa. Este é responsável por manter condições ideais para que haja vida em nosso planeta, atuando de maneira que, os raios infravermelhos provenientes do sol que chegam na terra e acabam refletidos, sejam absorvidos por moléculas gasosas, chamadas de gases do efeito estufa. Dentre diversos gases, destaca-se o dióxido de carbono (CO₂) (NUNEZ, 2020).

O CO₂ é um gás incolor, tóxico e que ocorre na terra de forma natural. Este faz parte do ciclo do carbono na terra e também é um dos maiores contribuintes para o agravamento efeito estufa, se desconsiderarmos o vapor de água, já que esse é intrínseco a vida humana (YAUMI, BAKAR, *et al.*, 2017) . Contudo, apesar de natural, o ser humano vem acelerando o ciclo do carbono através, principalmente, da queima de combustíveis fósseis; queimadas e desmatamentos. Além disso as revoluções industriais foram marcadas como ponto de partida do agravamento da situação. A primeira, ocorrida em torno de 1800, alterou de maneira abrupta o estilo de produção da época, passando de manufaturas para produções em larga escala. Esta revolução foi simbolizada pela invenção da máquina movida a vapor, que era produzido através da queima de biomassa para esquentar a água e conseqüentemente usado como força motriz das máquinas, o que aumentou as emissões do gás (HOBBSAWM, 2010).

No final do século XIX ocorreu a chamada segunda revolução industrial, finalizada apenas em meados a segunda guerra mundial. Apesar de ter sido um período de inúmeras inovações nas mais diversas áreas do conhecimento, esta ficou marcada pela invenção do motor movido a

combustível fóssil o que teve um impacto tremendo na produção, mas também no meio ambiente. Este período também foi marcado pela aparição dos primeiros automóveis. Ambos acontecimentos aumentaram exponencialmente as emissões de CO₂ (BERNAL, 1953).

A terceira revolução, ou revolução digital, foi um divisor de águas. Com o refinamento das tecnologias foi possível então avaliar de maneira mais clara os impactos do ser humano no globo. Isso fez surgir um o ideal que busca reduzir essas emissões de CO₂ (BOJANOVA, 2014). Em 2015, durante a COP21, foi firmado o chamado acordo de paris, um acordo entre diversas nações visando a redução da emissão de gases do efeito estufa (principalmente CO₂) para manter o aquecimento global abaixo de 2°C, através da implementação de *Intended Nationally Determined Contributions* (INDC's) e políticas de desenvolvimento sustentável pelos próximos 10 anos a partir de 2020 (ROGELJ, DEN ELZEN, *et al.*, 2016).

Com isso, é notória a íntima relação da emissão de CO₂ com a industrialização, desenvolvimento, tamanho populacional, entre outros fatores intrínsecos. Atualmente a China e os Estados Unidos lideram os números em emissão de CO₂ compreendendo 30 e 16% do total, respectivamente. Já o Brasil é responsável por apenas 1% do total (“Each Country’s Share of CO₂ Emissions”, 2019). Em 1995 Yoichi Kaya propôs um modelo matemático, a partir desses parâmetros, com o intuito de prever e avaliar emissões de CO₂ em cada país, para que fossem traçados planos para a redução (KAYA, 1995).

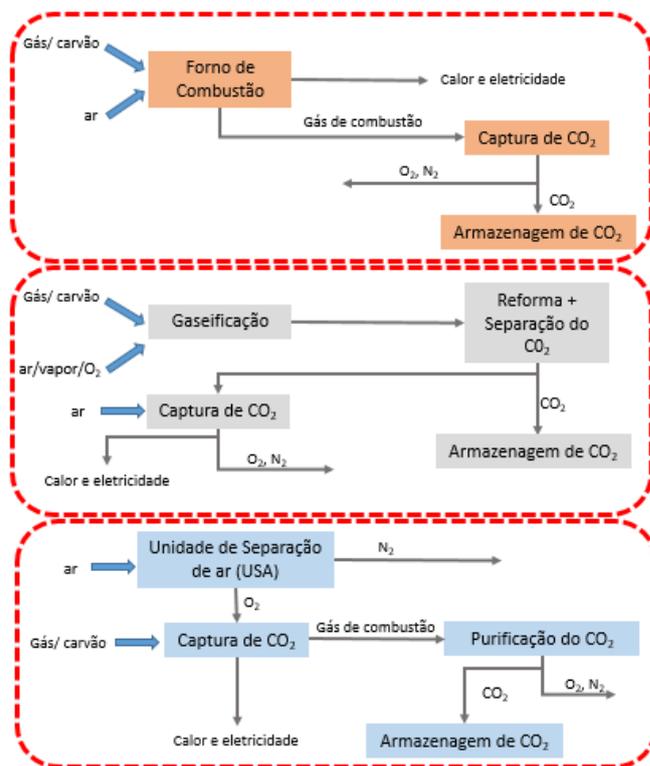
Atualmente a concentração de CO₂ na atmosfera se aproxima de 0,04% (400 ppm) (RITCHIE, ROSER, 2020). Alguns especialistas já prevêm que, até 2100, esse número irá aumentar cerca de 150% (MICEK, 2010). Com isso esforços não são medidos buscando novos meios de reduzir a emissão desse gás, bem como reduzi-lo na atmosfera.

1.2. Carbon Capture and sequestration (CCS)

Em decorrência do aumento das emissões por parte das indústrias (principalmente as usinas termoelétricas que são responsáveis pela geração de energia na maior parte do mundo) e sob a ótica dos acordos

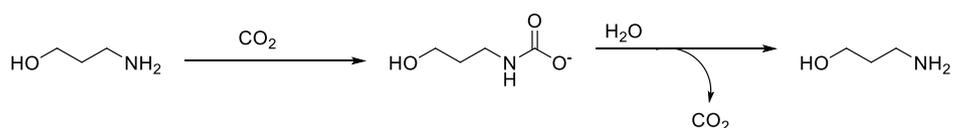
listados no acordo de Paris, a necessidade de tecnologias de captura e sequestro de carbono (do inglês *carbon capture and sequestration*; CCS) vem sendo estudadas de maneira mais intensiva nos últimos anos. Tais tecnologias podem ser divididas em três grupos distintos (Esquema 1):

- (i) **Pré-combustão:** normalmente empregado em sistemas que utilizam carvão e gás natural como fontes de queima (MONDAL, BALSORA, *et al.*, 2012). Tal processo se baseia no processo de reforma do gás natural ou gaseificação do carvão através da aplicação de gás de síntese (mistura de CO e H₂) que por consequência oxida CO a CO₂ com conseguinte liberação de H₂ que é utilizado na queima.
- (ii) **Combustão *oxy-fuel*:** baseado na modificação do processo de queima que gera um gás derivado com alta concentração de CO₂ (MONDAL, BALSORA, *et al.*, 2012). Tal processo busca a queimar o combustível em uma atmosfera de oxigênio puro (95%<), gerando um resíduo de queima que consiste em CO₂ e vapor de água (facilmente separado por condensação) (DAMEN, TROOST, *et al.*, 2006).
- (iii) **Pós-combustão:** baseado na captura do gás após o processo de queima do combustível. Normalmente empregado para concentrações baixas de CO₂ (de 4 a 14%) (MONDAL, BALSORA, *et al.*, 2012). Por ser mais fácil sua implementação, este é o tipo de processo mais encontrado atualmente, principalmente no que diz respeito a plantas mais antigas.



Esquema 1: Fluxograma dos tipos de tecnologia de captura e sequestro de carbono (LEE, Seul Yi, PARK, 2015)

Dentro de cada classificação, diversas abordagens podem ser empregadas para a captura de CO₂. A mais comum dentre elas é chamada de *amine scrubbing*. Este processo é datado do início do século XX, contudo só passou ter seu lugar de destaque a partir da segunda metade do mesmo (ROCHELLE, 2010). Este consiste em fazer o gás liberado pela combustão seja absorvido por uma solução de alquil-amina com baixa viscosidade (normalmente monoetanoamina; dietanoamina; ou metildietanolamina (esquema 2) (BOTTOMS, 1930).



Esquema 2: Reação da monoetanolamina com CO₂ (*amine scrubbing*)

Contudo apesar de versátil e muito utilizado, este processo possui diversas desvantagens, principalmente no que diz respeito ao seu custo

(cerca de 70% do custo total) (YAUMI, BAKAR, *et al.*, 2017). Isso ocorre em decorrência do alto gasto energético necessário, além de diversas problemas com corrosões e necessidade de espaço físico. Outro problema de extrema importância, é a degradação da solução de amina que, necessita de constante manutenção, o que, também, implica em resíduos (ROCHELLE, 2010).

Sob essa ótica, as tecnologias baseadas em processos adsorptivos se mostram mais promissoras. A captura por adsorção consiste na aplicação de materiais térmico e quimicamente estáveis, com altas áreas superficiais, seletividade (capacidade de adsorver uma espécie em detrimento da outra) para CO₂ e com alto poder de reciclagem (YAUMI, BAKAR, *et al.*, 2017). Dentre tais materiais, é possível subdividir em duas classes principais (Figura 1):

- (i) **Quimisorção:** Baseada na reação do gás com uma superfície exposta de um material, normalmente inorgânico, contendo algum metal alcalino ou alcalino terroso. Desse modo, óxidos (normalmente utiliza-se CaO em decorrência da sua seletividade e menor energia necessária para as interconverções) e sais metálicos (também podem ser empregados sais mistos como Li₄SiO₄) são empregados (MARTUNUS, HELWANI, *et al.*, 2012, MENG, PARK, 2012). O mecanismo de ação proposto para isso é norteado pela reação equimolar do metal com o CO₂ produzido, formando carbonatos, que são, posteriormente, descarbonatados para a recuperação de ambas as partes (LEE, Zhi Hua, LEE, *et al.*, 2012).
- (ii) **Fisissorção:** consiste na perturbação da rede do material pela molécula de gás. Normalmente emprega-se materiais nano estruturados e porosos como carvão; carbono ativado; zeólitas; entre outros (LEE, Seul Yi, PARK, 2015, YAUMI, BAKAR, *et al.*, 2017).

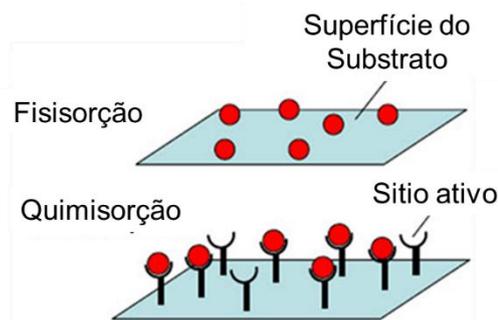


Figura 1: Fisorção e Quimisorção (adaptado de(KENNEDY, MASEKA, *et al.*, 2018). Diretos aos autores e *Scientific Research Publishing Inc.* 2018)

Apesar de ser uma tecnologia mais sofisticada e, conseqüentemente, mais custosa, busca-se materiais que realizem adsorção física em decorrência da menor energia necessária para a captura de CO₂. Enquanto são necessárias temperaturas altíssimas para uma efetiva quimisorção (cerca de 800°C para a adsorção e mais de 1000°C para a deserção), para a Fisorção necessita de quase 50% destas energias (Figura 4) (WANG, STEVENS, *et al.*, 2012). Sob essa ótica a química reticular se mostra extremamente promissora visando desenvolver novas CCS's com alto potencial para aplicação.

1.3. Química reticular

A Química Reticular é definida como a área das ciências que busca estudar materiais construídos a partir de blocos de construção moleculares, com estrutura rígida e bem definida, que combinam em unidades secundárias de montagem orgânicos ou inorgânicos (SBU, do inglês *secondary building unit*s). Essas SBU's, ao se repetirem, de maneira periódica, formam materiais cristalinos, porosos, robustos e extensos (em duas ou três dimensões) que são unidos por fortes ligações covalentes (ligação formada pelo compartilhamento de elétrons entre átomos) (YAGHI, O'KEEFFE, *et al.*, 2003). Em decorrência desses materiais se comportarem como redes, deve-se entender sua constituição baseada em juntas e ligantes, que são unidos formando vértices e arestas dessas redes (YAGHI, LI, 2009).

O grande desafio intrínseco a essa química está na cristalinidade desses materiais, já que é um grande desafio a síntese *one-pot* de moléculas cristalinas com mais de uma dimensão. A cristalinidade está intimamente relacionada com o tipo de interação entre moléculas e átomos presentes, de maneira que quanto mais forte o tipo de interação, mais complicado se torna a formação da mesma (Figura 2) (JIANG, Juncong, ZHAO, *et al.*, 2016).

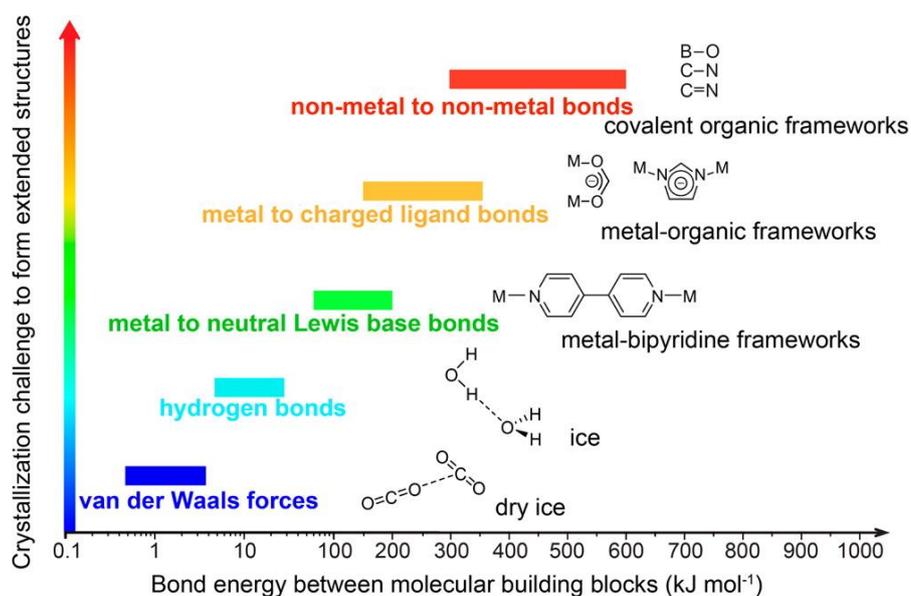


Figura 2: Gráfico de energia de cristalização em função do tipo de ligação (reproduzido com autorização de (JIANG, Juncong, ZHAO, *et al.*, 2016). Direitos a American Chemical Society 2016).

Com isso, o *design* sintético deve estar baseado nos princípios Química Covalente Dinâmica (DCC; do inglês *dynamic covalent chemistry*), que consiste no equilíbrio dinâmico entre a formação e quebra das ligações em uma reação reversível de maneira que haja auto-correção da estrutura do material para formação de uma estrutura cristalina (JIN, Yinghua, YU, *et al.*, 2013). Deste modo, é necessário um controle termodinâmico, já que é possível que as ligações entre as moléculas se formem e sejam quebradas, em detrimento do controle cinético que ocorre a formação irreversível de ligações covalentes (ROWAN, CANTRILL, *et al.*, 2002).

Apesar de relativamente nova, essa área vem se mostrando extremamente promissora, podendo ser considerada a maior inovação do

século. Isso é explicado, principalmente, em decorrência da possibilidade de se poder prever a estrutura do material que se deseja sintetizar, se baseando nos conceitos da química reticular. A partir disso, é possível desenvolver novos materiais com um *design* específico que possibilite uma determinada aplicação (YAGHI, KALMUTZKI, *et al.*, 2019).

1.3.1. *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)

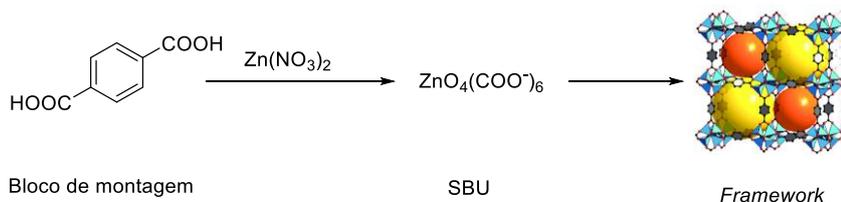
Os chamados *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) são o principal e mais expressivo exemplo da Química Reticular. Formado de íons ou clusters metálicos unidos por ligantes orgânicos através de ligações covalentes coordenadas, consiste em um material sólido; poroso; cristalino; com alta estabilidade. Em decorrência da natureza das ligações que mantém a estrutura é notório a característica catiônica dos metais (ácidos de Lewis) e aniônica dos ligantes (bases de Lewis) (ROWSELL, YAGHI, 2004).

Redes de coordenação são reportados na literatura desde meados do século XX, como o Nitrato de Bis(succinonitrila)cobre(I) (KINOSHITA, MATSUBARA, *et al.*, 1959) e o 2,5-Dimethyl-N,N'-dicianoquinonadiimina (AUMÜLLER, ERK, *et al.*, 1986). Contudo essas estruturas não se mostraram muito estáveis, sendo necessário buscar novos métodos para manter a estrutura e cristalinidade dos materiais.

A partir dessa adversidade, foi criado o conceito SBU. A fórmula genérica $M_2(CH_3COO^-)_4$ possui muitas possibilidades geométricas de conexão. Desta maneira tal conceito explica como é possível “travar” os íons metálicos em uma determinada posição pela ligação com os ligantes formando clusters polinucleares, de maneira a facilitar e direcionar a conectividade das partes para formar novos materiais via síntese reticular (YAGHI, KALMUTZKI, *et al.*, 2019).

Ainda assim, foi necessário aplicar conceitos da química dinâmica para a efetiva síntese de um material poroso, cristalino e estável. Isso ocorre quando, em 1998, Yaghi e colaboradores reportaram a síntese e estrutura cristalina do MOF-5 (**Esquema 3**), o qual, foi sintetizado a partir

de ácido tereftálico e nitrato de zinco (LI, H., EDDAOUDI, *et al.*, 1998). Isso só foi possível pela utilização de N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente, o que reduz significativamente a formação da ligação covalente entre o carboxilato e o íon zinco(II) através da redução da taxa de desprotonação do ácido, o que permite a auto-correção da estrutura do material (JIANG, Juncong, ZHAO, *et al.*, 2016).



Esquema 3: Formação da SBU e *framework* do MOF-5

1.3.2. Covalent Organic Frameworks (COFs)

Em 2005 Côté e colaboradores reportaram a síntese de materiais sólidos, bidimensionais, formados apenas por elementos leves (C; O; N; B). Esses foram denominados *covalent organic frameworks* (COF), caracterizado por serem materiais reticulares, cristalinos, que apresentam grandes áreas superficiais, baixa densidade e alta estabilidade térmica e química (CÔTE, ANNABELLE I. BENIN, *et al.*, 2005).

Este artigo se mostrou um verdadeiro divisor de água, pois até então não haviam sido reportados materiais sólidos compostos apenas por blocos de montagem orgânicos. Isso aumentou exponencialmente as possibilidades a serem estudadas nessa área, tendo em vista a gama de moléculas orgânicas que podem ser utilizadas para tal fim. Ademais, a possibilidade de um mesmo bloco de construção poder constituir em diferentes materiais com propriedades distintas (Figura 3).

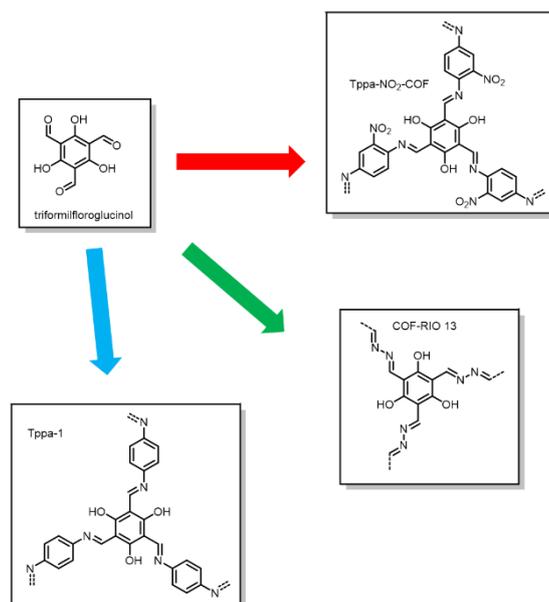
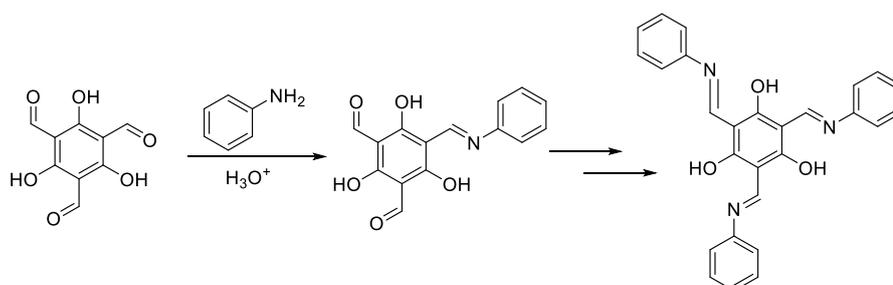


Figura 3: Diferentes materiais formados a partir do triformilfloroglucinol

Os primeiros COFs reportados, foram sintetizados a partir da desidratação de ácidos borônicos (como o ácido diborônico, no caso do COF-1) (CÔTE, ANNABELLE I. BENIN, *et al.*, 2005). Contudo, atualmente, outras reações reversíveis são empregadas para a síntese desses materiais. Dessa maneira é possível classifica-los em decorrência dos grupos funcionais que constituem suas redes, como: (i) contendo boro (baseados na condensação de ácidos borônicos ou na reação do mesmo com diois) (CÔTÉ, EL-KADERI, *et al.*, 2007); (ii) baseados em grupos nitrogenados, como iminas e enaminas (decorrentes da reação de aminas com aldeídos em meio ácido) (AKYUZ, 2020, PÉREZ-CARVAJAL, BOIX, *et al.*, 2019); (iii) baseado em hidrazonas (a partir da reação de hidrazinas com aldeídos) (STEGBAUER, SCHWINGHAMMER, *et al.*, 2014, URIBEROMO, DOONAN, *et al.*, 2011).

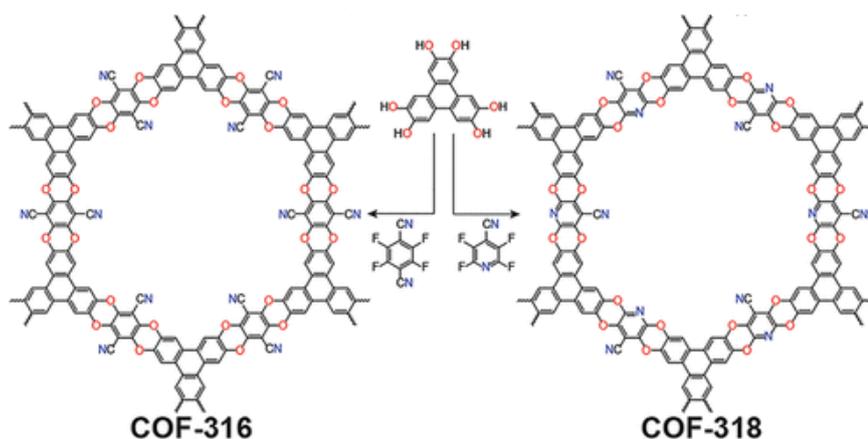
Com diferentes possibilidades, no que diz respeito a grupos funcionais presentes na estrutura do material, cada vez mais busca-se novos blocos de construção de maneira a “fugir do boro”. Nos últimos anos os COFs baseados em imina vêm ganhando grande destaque no meio científico. Um dos principais motivos é o fato de a síntese desses materiais estar baseada na reação de *Schiff-base* (Esquema 4). Ela possui como vantagem a necessidade de catálise ácida (mantendo o pH em 5) o que

norteia a reversibilidade da formação da ligação C-N. Isso possibilita a reversibilidade em condições amenas e torna o produto estável, mesmo na presença de água (água é um dos produtos da reação), de maneira que o material resultante é mais inerte, aumentando o número de possibilidades para esse grupo de materiais (WAN, GÁNDARA, *et al.*, 2011).



Esquema 4: Formação de iminas

Apesar de a química reticular estar baseada na reversibilidade, em 2018 Zhang e colaboradores reportaram a síntese de dois novos COFs, baseados em *linkers* 1,4-dioxina, sintetizados a partir de reações irreversíveis. Nesse trabalho os autores reagiram 2,3,6,7,10,11-hexahidrotrifenileno (HHTP) com tetrafluorftalonitrila (TFPN) e 2,3,5,6-tetrafluor-4-piridinocarbonitrila (TFPC) através de reações de substituição nucleofílica aromática (S_NAr) obtendo dois novos materiais denominados COF-316 e COF-318, respectivamente (Esquema 5). Em decorrência da irreversibilidade da reação, esses novos materiais se mostraram extremamente estáveis, principalmente em ambientes extremamente ácidos ou básicos. Isso abre possibilidades principalmente no que diz respeito a novas modificações pós-sintéticas ainda não realizadas em decorrência da necessidade de condições extremas (ZHANG, Bing, WEI, *et al.*, 2018).



Esquema 5:COF-316 e COF-318 sintetizados via reação de substituição nucleofílica aromática (S_NAr) (Adaptado com autorização de (ZHANG, Bing, WEI, *et al.*, 2018). Direitos à American Chemical Society 2018).

1.3.3. Topologia e cristalinidade

A compreensão topológica dos blocos de construção e dos SBU's, se faz necessária para compreensão das estruturas envolvidas e, por consequência, influência nas propriedades finais do material. A topologia aplicada a isso, descreve a forma e volume dos poros do COF (Figura 4). Assim é possível sintetizar um material "by design" a partir da escolha de blocos de construção adequados. Além disso, também é faz referência com o esqueleto da rede obtida, bem como o arranjo dimensional dos COFs (YAGHI, 2016).

Visando a obtenção de COFs bidimensionais (2D), é necessário a utilização de blocos de construção planos com alta rigidez (anéis aromáticos exemplo). Dessa forma os materiais com geometria linear (C_2); triangular (C_3) tetraquis (C_4) ou hexakis (C_6), quando combinados, formam nanofolhas de COF que são empilhadas, em decorrência de empilhamento π - π , formando estruturas lamelares. As diferentes possibilidades de combinação entre as geometrias acarretam diretamente no formato e tamanho do poro. A formação de COFs tridimensionais se mostra mais limitada, em decorrência da necessidade de blocos de construção de geometria tetraédrica (T_d) (LYLE, WALLER, *et al.*, 2019).

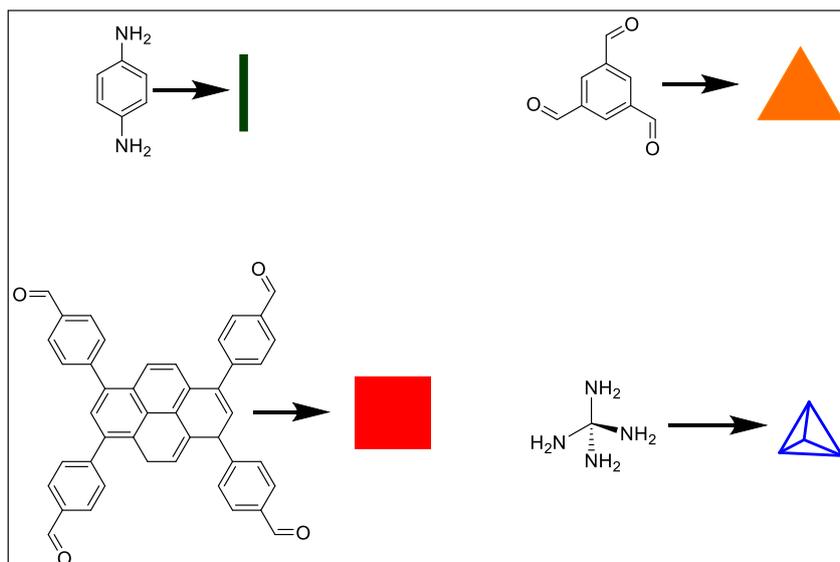


Figura 4: Topologia dos blocos de construção

Com isso, é possível entender o maior número de estudos em COFs 2D em detrimento dos 3D. Outro fator para a maior aplicabilidade dos bidimensionais está, também, relacionada com a cristalinidade dos materiais. O alinhamento dos poros das nanofolhas acarreta em ductos que além de aumentar a área superficial, também possibilitam maior aplicabilidade dos mesmos (ZHUANG, MAI, *et al.*, 2015).

A cristalinidade dos materiais é, sem dúvida, um dos maiores problemas enfrentado no que se refere esses materiais. Ela está diretamente relacionada com as condições reacionais adequadas, para que a mesma ocorra (efetiva formação das ligações covalentes que formam a rede do material). Para tal, é necessário a reversibilidade da mesma visando a autocorreção de erros na estrutura (JIANG, Juncong, ZHAO, *et al.*, 2016). Esse problema se torna mais complicado quando avaliamos a síntese *one-pot* e o fato do produto ser um sólido insolúvel.

Para os *covalent organic frameworks* baseados em imina o controle dinâmico das reações está baseado no controle da água presente no meio reacional. O sistema fechado sob aquecimento e a mistura de solventes um hidrofóbico (normalmente mesitileno) e um mais hidrofílico (normalmente 1,4-dioxano) possibilita a partição da água entre o meio reacional e o

espaço vazio de maneira a controlar o equilíbrio reacional a partir do princípio de Le Chatelier (Figura 5) (JIANG, Juncong, ZHAO, *et al.*, 2016).

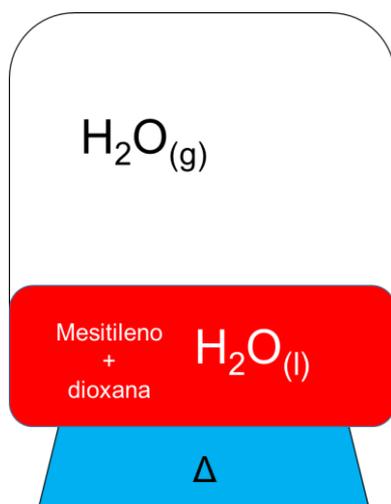


Figura 5: Partição da água no interior da granada durante a reação de formação do COF

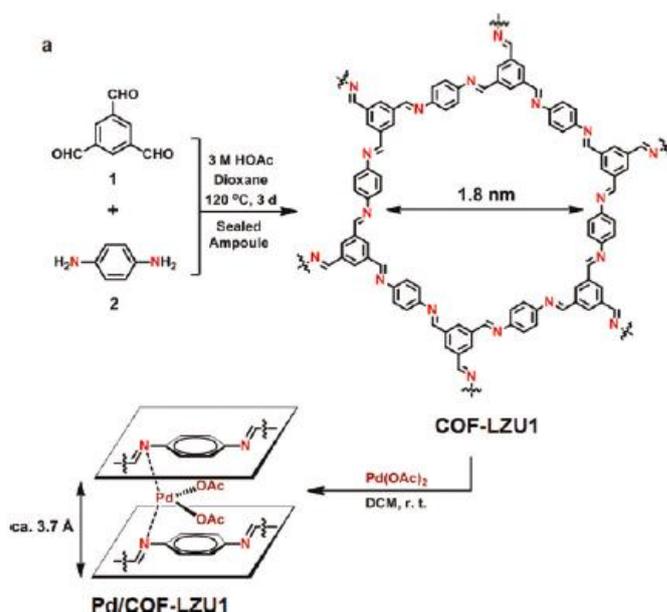
Em alguns casos mais específicos, porém não menos importantes, as reações envolvidas necessitam de catálise ácida, como é o caso, por exemplo, de COFs baseados em imina. A adição de ácido acético, atua protonando a carbonila de maneira a torna-la mais eletrofílica para o ataque de um nucleófilo neutro (como as aminas), como mostrado no esquema 3. Dessa maneira a catálise ácida aumenta a taxa de formação e quebra das ligações, que aumenta, conseqüentemente, a taxa de autocorreção. Além disso Duncan e colaboradores visando alcançar as condições reacionais ideais para a formação de materiais cristalinos baseados em iminas, demonstraram que o ácido acético empregado nessas reações é de extrema importância, já que não atua apenas como catalizador, mas também como co-solvente (DUNCAN, HAY, *et al.*, 2012).

1.3.4. Aplicações

Os *Covalent Organic Frameworks* vêm sendo muito estudados nos últimos anos, com os números de publicação aumentando exponencialmente (de 99 publicações em 2009, chegando a 1048 em 2019, segundo a *web of science*). Isso é decorrente do grande número de

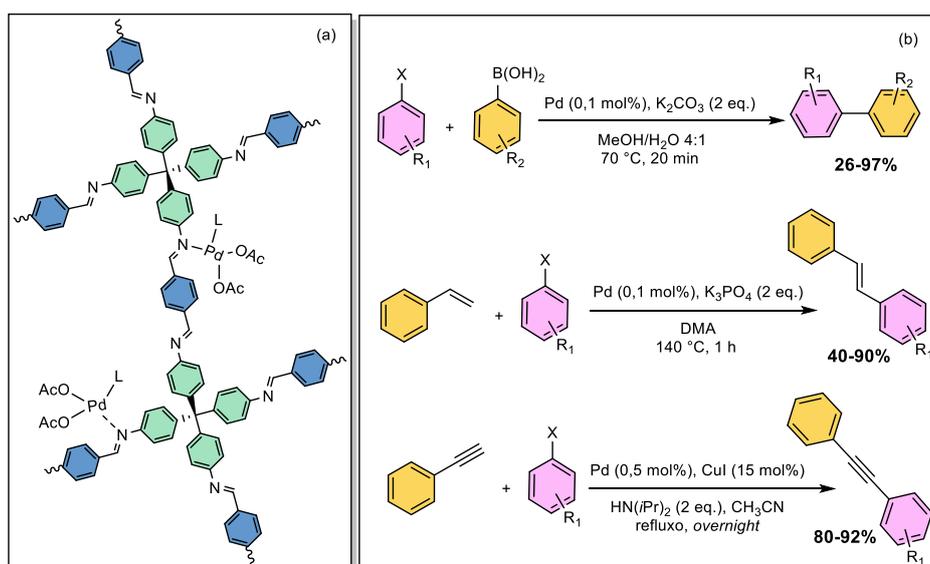
aplicações desses materiais que permeiam diversas áreas da ciência, permeando desde estocagem de gases até entrega controlada de fármacos (WU, YANG, 2017).

Por se tratar de materiais sólidos, com alta estabilidade e com possibilidade de instalar sítios catalíticos em sua estrutura, esses materiais se tornam propícios a serem aplicados como catalizadores heterogêneos (CHENG, WANG, 2021, GUO, JIANG, 2020, YUSRAN, LI, *et al.*, 2020). O primeiro exemplo dessa aplicação ocorreu em 2011 quando Wang e colaboradores reportaram a síntese Pd/COF-LZU1, através do tratamento pós-sintético do COF-LZU1, baseado em iminas, com Pd(OAc)₂. O poder catalítico do material foi testado em reações de acoplamento Suzuki-Miyaura. Os autores demonstraram que a estrutura lamelar bidimensional, possui uma separação entre as folhas de aproximadamente 3 Å, o que torna perfeito para a complexação de metais (Esquema 6). Além disso o novo material se mostrou muito propício para essa reação, mais do que outros materiais já utilizados (zeólitas ou MOF's) com alta reciclabilidade e altos rendimentos (DING, GAO, *et al.*, 2011).



Esquema 6: Síntese e aplicação de paládio no COF-LZU1 (Adaptado com autorização de (DING, GAO, *et al.*, 2011). Direitos a *American Chemical Society* 2011)

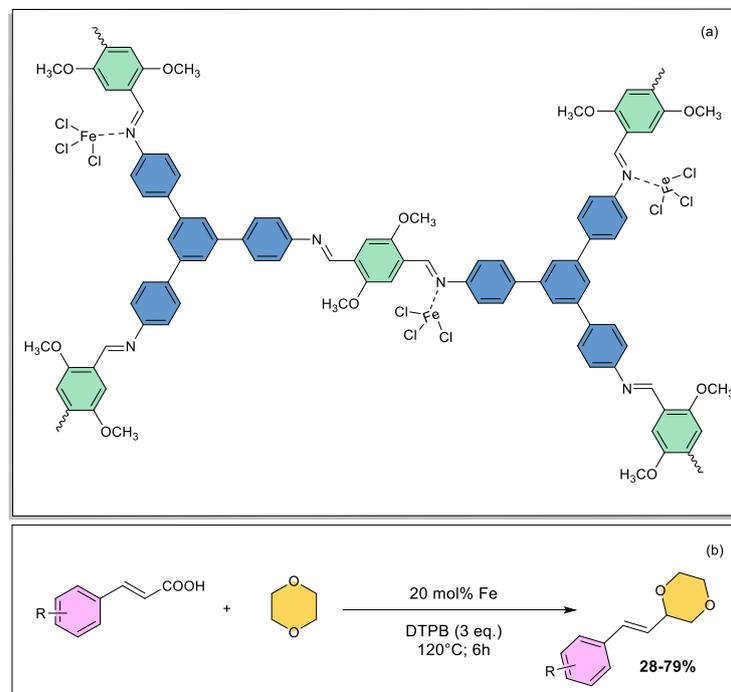
Wang afirma que, o até então, único COF baseado em iminas reportado na literatura (COF300), não seria ideal para esse tipo de abordagem, em decorrência do grande distanciamento entre os nitrogênios na estrutura tridimensional do COF300 (DING, GAO, *et al.*, 2011). Entretanto, em 2016, nosso grupo reportou a aplicação de Pd(OAc)₂ para formar o Pd(OAc)₂@COF-300 (Esquema 7a). O mesmo foi aplicado em reações de acoplamento cruzado, mostrando alta eficiência catalítica para reações de Suzuki-Miyaura, Heck e Sonogashira empregando no máximo 0,1 mol% de Pd, sempre livre de fosfina em excelentes rendimentos de até 97%(esquema 7b). Em muitos casos foi observado as conversões aos produtos requeridos em menos de 1 minuto de reação além da tolerância de diversos grupos funcionais (GONÇALVES, DEOLIVEIRA, *et al.*, 2016).



Esquema 7: (a) Estrutura do Pd(OAc)₂@COF300; (b) Reações de acoplamento cruzado de Heck, Suzuki e Sonogashira usando Pd(OAc)₂@COF300 como catalisador heterogêneo

Além do paládio, a aplicação pós sintética de outros metais com poder catalítico já foram reportadas. Recentemente, nosso grupo reportou também a aplicação de ferro nesses materiais cristalinos e porosos. O chamado FeCl₃@TPP-DMTP-COF (Esquema 8a) foi usado em reações de descarboxilação oxidativa de ácidos cinâmicos (Esquema 8b). O material,

químico e termicamente estável, com alta reciclabilidade se mostrou com alto poder catalítico, obtendo altos rendimentos com pouco tempo reacional (CIFUENTES, FERREIRA, *et al.*, 2018).



Esquema 8: (a) Estrutura do FeCl₃@ TPB-DMTP-COF; (b) Reações de acoplamento descarboxilativo usando FeCl₃@ TPB-DMTP-COF como catalisador

Outra aplicação muito estudada, principalmente nos últimos anos, é a aplicação desses materiais em dispositivos eletrônicos. Em decorrência de os blocos de construção serem, em sua maioria, aromáticos, formam matrizes colunares periódicas, favoráveis ao transporte de carga, o que fornece características semicondutoras nos COFs (MA, WANG, *et al.*, 2016). Outra possibilidade decorrente desses materiais serem produzidos buscando uma aplicação específica, é a de utilizar-se blocos de construção com heteroátomos em sua composição, o que fornece características peculiares ao material, que favorecem sua aplicação nessa área (MISHRA, YADAV, *et al.*, 2019).

Em decorrência da sua natureza porosa e adsorvente (altas áreas superficiais) os COFs vem sendo muito empregados nas áreas de estocagem de gás. Como a área superficial e o volume de poros está

intimamente ligada com a eficiência do processo, os COFs 3D se mostram bem mais promissores do que os 2D (WEI, CHAI, *et al.*, 2015). Além disso em decorrência de todas as características positivas do COF (baixa densidade; alta estabilidade; estrutura lamelar; entre outros), esses materiais se mostram mais viáveis a essa aplicação do que outros materiais convencionais (zeólitas, por exemplo) (AN, XU, *et al.*, 2019).

Sob a ótica de “energia limpa” os COFs se mostraram muito promissores para a adsorção de gases como hidrogênio (H₂) e metano (CH₄). Em 2009, Furukawa e Yaghi publicaram um estudo de adsorção desses gases em seus COFs, previamente reportados na literatura. Com esse estudo, os autores mostram a viabilidade desses materiais para tal aplicação, uma vez que os materiais comprimem em seus poros os gases que são estabilizados pela estrutura em rede cristalina (FURUKAWA, YAGHI, 2009).

Com o aumento das emissões de CO₂ nas últimas décadas e a necessidade de novas tecnologia para CCS, confirmam, mais uma vez, a viabilidade desses materiais (AN, XU, *et al.*, 2019). Dilokekunakul e colaboradores reportaram, em 2020, um estudo sobre os efeitos de grupos funcionais nitrogenados ou oxigenados na captura de dióxido de carbono em carvão ativado. Foi possível observar que as amostras enriquecidas com grupos nitrogenados demonstraram maior afinidade (preencher o poro do material em baixas pressões). Além disso também foi estudada a relação entre tamanho de poro e capacidade de captura de adsorção, sendo concordante com o esperado (maior volume de poro implica em maior adsortibilidade) (DILOKEKUNAKUL, TEERACHAWANWONG, *et al.*, 2020).

Como os COFs são sintetizados *by design*, a partir de blocos de construção orgânicos, é possível selecionar os mesmos de maneira a obter um material seletivo para CO₂, com alto poder de captura e estocagem. Os materiais baseados em imina, se mostram extremamente versáteis frente a essa aplicação. Por serem sintetizados a partir da reação de aminas com aldeídos estes possuem átomos de nitrogênio em sua rede. Além disso, a possibilidade de utilizar anéis aromáticos funcionalizados com grupos

funcionais nitrogenados, aumenta a adsorvidade do material para CO₂ (MISHRA, YADAV, *et al.*, 2019).

Apesar de muito promissora a ideia de estocar CO₂, essa abordagem não se mostra muito promissora, principalmente no que se refere a pergunta “o que fazer com o material saturado de CO₂?”. Além de gerar rejeito químico, a possibilidade de o gás ser desorvido e liberado é muito grande, o que não alteraria o quadro que necessita ser alterado. Sob essa ótica, a melhor abordagem seria converter esse CO₂ adsorvido no COF em uma espécie mais reativa, de maneira que seja possível “reutilizá-lo”. Para isso a melhor abordagem é buscar na natureza inspiração para solucionar esse problema.

1.4. Anidrase carbônica

Como trata-se de um gás extremamente tóxico para os seres vivos em decorrência da sua natureza asfixiante, os mesmos possuem um regulador de CO₂, baseado na conversão do mesmo em uma espécie mais reativa, o íon hidrogênio carbonato (HCO₃⁻). Essa conversão ocorre por meio da reação do CO₂ com H₂O sob catálise enzimática da enzima Anidrase Carbônica (CA). Esta é uma metaloenzima cujo sítio ativo é constituído de três núcleos histidínicos (resquícios de AA 94; 96 e 119) complexados a um íon de Zinco(II) hidratado (Figura 6) (LINDSKOG, Sven, 1997).

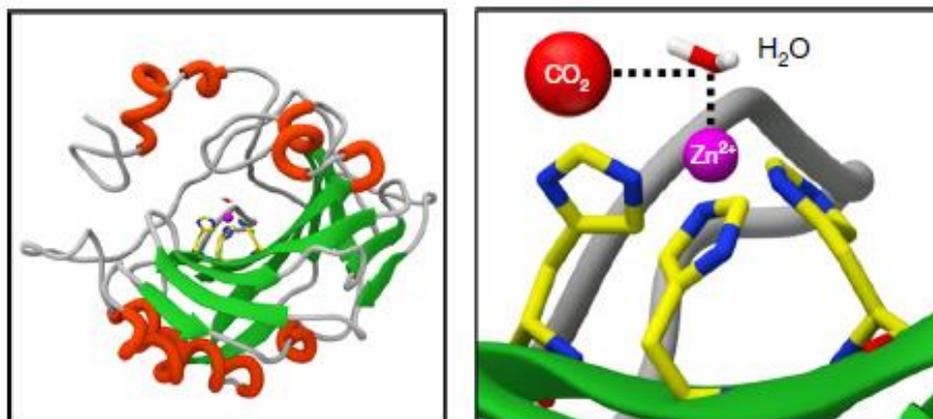


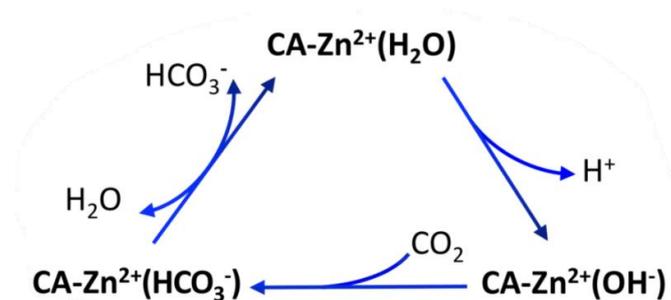
Figura 6: Anidrase carbônica e seu sítio ativo contando um átomo de zinco hidratado coordenado a resíduos de histidina (adaptado de (FU, JIANG, et al., 2018); direitos reservados a Nature Communications 2018)

Por possuir diversas famílias distintas (α -CA presente em animais; β -CA encontrada em plantas; γ -CA presente em seres unicelulares em geral; entre outras) e várias isoformas por família (α -CA possui pelo menos 15), a mesma acaba por participar de diversos processos fisiológicos (SUPURAN, Claudiu, 2008, SUPURAN, Claudiu T., SCOZZAFAVA, 2007).

Sua principal função fisiológica está relacionada com o controle de pH do meio. Isso é de extrema importância para a vida, já que a maioria dos processos biológicos dos seres vivos ocorrem em uma faixa muito específica de pH (BOONE, HABIBZADEGAN, *et al.*, 2013). O exemplo mais expressivo disso para a vida é o efeito bohr, o qual descreve anomalias na curva de dissociação de oxigênio (O_2) da hemoglobina em decorrência da variação de pH do meio. Basicamente, o aumento da concentração de CO_2 implica em maior solubilidade do mesmo no plasma sanguíneo que acarreta na formação de uma espécie ácida (ácido carbônico ou H_2CO_3) o que abaixa o pH do sangue reduzindo significativamente a interação entre a hemoglobina e o O_2 , reduzindo o transporte do segundo pelo organismo (HILL, BARANOWSKI, *et al.*, 2019).

O mecanismo da reação é baseado em três etapas fundamentais (Figura 7): (i) perda de um dos hidrogênios da molécula de água complexada no íon $Zn(II)$ culminando na ativação da enzima (forma básica) gerando um sítio nucleofílico forte (OH^-); (ii) ataque nucleofílico na ligação

molécula de CO_2 através de um bolso hidrofóbico; (iii) formação e coordenação do íon HCO_3^- no íon $\text{Zn}(\text{II})$; (iv) deslocalização da espécie coordenada e consequente liberação do íon HCO_3^- e modificação da enzima para sua forma inativa (forma ácida, com uma molécula de água coordenada) (LINDSKOG, S., COLEMAN, 1973).



Esquema 9: Ciclo catalítico da anidrase carbônica convertendo CO_2 em HCO_3^- (adaptado de (FU, JIANG, *et al.*, 2018); direitos reservados a *Nature Communications* 2018).

Como pode ser observado, o átomo de zinco é de extrema importância para o funcionamento adequado da enzima, já que o mesmo é o sítio catalítico da reação de conversão de CO_2 .

1.5. Biomimetismo

A natureza foi feita perfeita, sem erros. Devemos sempre buscar imitar sua perfeição em tudo que fazemos, pois, a mesma busca o caminho mais simples para resolver os mais difíceis problemas. Por milhões de anos, a natureza vem evoluindo e se adaptando de maneira que apenas processos e estruturas “otimizadas” sobrevivem.

Buscando tal perfeição, surge o conceito de biomimetismo. Esse se baseia na ideia de imitar estruturas; sistemas ou elementos presentes na natureza com o objetivo de atingir a mesma eficiência, visando solucionar difíceis problemas presentes no cotidiano (VINCENT, BOGATYREVA, *et al.*, 2006). O exemplo mais expressivo disso é o velcro. Inventado em meados do século XX por George de Mestral, sendo largamente utilizado

nos dias atuais, é uma tecnologia baseada em um gênero de plantas chamado *Arctium*. As sementes dessas plantas possuem “ganchos” que ficam facilmente presos a tecidos. Baseando-se nessa característica, a inovação realizada na época foi constituída por 2 faixas de tecido, uma com ganchos e outra com um tecido cujos ganchos podem se agarrar. Ambas as faixas ficam unidas fortemente até que sejam separadas, exatamente como os “carrapichos” (SUDDATH, 2010).

Além de realizar reações de maneira específica e com extrema velocidade, as enzimas possuem uma rica estereoquímica (RADZICKA, WOLFENDEN, 1995). Contudo, a alta sensibilidade ao pH do meio; alto custo e baixa estabilidade a mesma, comprometem sua utilização em diversos processos (JIN, Chaonan, ZHANG, *et al.*, 2018). Sob essa ótica, a catalise biomimética aparece como a mais expressiva nos últimos anos. Busca-se imitar (i) a alta afinidade entre enzima-substrato, decorrente da estrutura do sítio ativo da enzima e a complementaridade em forma e distribuição de carga com o substrato; (ii) alto número de conversão de substrato em produto por unidade de tempo, já que as enzimas possuem maior afinidade com estados de transição do que com reagentes e produtos, o que reduz a energia necessária para ocorrer a reação; (iii) alta taxa de reação em comparação com a mesma sem catálise (MARCHETTI, LEVINE, 2011).

A utilização de anidrase carbônica como tecnologia para redução de CO₂ se mostra uma possibilidade. Com isso, muitos pesquisadores as propriedades da enzima através da replicação do sítio catalítico tetraédrico baseado em zinco hidratado com ligantes nitrogenados. Busca-se, então, materiais com propriedades similares e ainda aumentar a estabilidade relativa e reduzir o custo, para que possa ser aplicado de maneira mais ampla (KIM, LEE, 2015).

Huang e colaboradores reportaram a síntese e estudo catalítico de um composto de coordenação que imita a CA, que consiste em um nanocluster de zinco (imitando o sítio tetraédrico da enzima) coordenado com 5,6-dimetil-1,2,3-benzotriazol (Figura 8). Os mesmos demonstraram a alta similaridade do complexo sintetizado com a enzima em decorrência da similaridade do sítio de coordenação do cluster de zinco. Também foi

observado boa estabilidade a temperatura e pH, sendo a catalise biomimética estudada em reações de hidrolise ésteres (HUANG, Yueyun, ZHANG, *et al.*, 2019).

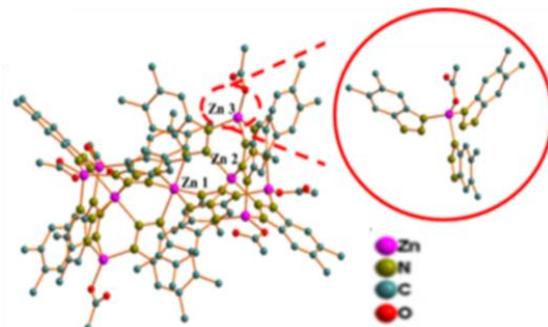


Figura 7: Complexo de zinco biomimético de anidrase carbônica com 5,6-dimetil-1,2,3-benzotriazóis coordenados (Adaptado com autorização de (HUANG, Yueyun, ZHANG, *et al.*, 2019)Ò. Direitos a *American Chemical Society* 2019)

Em 2013, Floyd e colaboradores, reportaram a avaliação de um ciclono de zinco com propriedades similares a CA, sob condições rigorosas similares as encontradas na indústria (Figura 9). Os autores demonstraram a viabilidade desse composto para aplicações industriais, em decorrência da sua atividade em meios muito básicos. Contudo, o mesmo se mostrou inibido com o aumento da concentração de íons bicarbonato igualmente a enzima CA (FLOYD, BAKER, *et al.*, 2013).

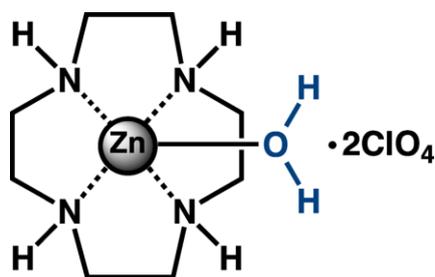


Figura 8: Ciclono de zinco biomimético de anidrase carbônica (FLOYD, BAKER, *et al.*, 2013)

Na maioria das abordagens para imitar a CA, o átomo de zinco com a simetria coordenação adequada se mostra extremamente necessária. Apenas assim é possível simular de maneira precisa a enzima. Contudo

um problema que se faz necessário contornar principalmente quando se pensa em aplicações industriais, é a estabilidade do análogo. Sob essa ótica a química reticular aparece novamente como solução plausível para tal, em decorrência da possibilidade de ser sintetizado de maneira a tornar o ambiente propício ao redor dos sítios catalíticos. Além disso a possibilidade de coordenação de zinco nas paredes dos materiais torna eles, ideais para tal.

1.6. Zinco reticular

O Zinco (Zn) é um metal de transição do bloco d, com número atômico 30 e sólido a temperatura ambiente com coloração acinzentada. Possui apenas um estado de oxidação primordial (2+) e possui afinidade por elementos da segunda linha, de maneira que compostos de zinco contendo oxigênio ou nitrogênio são mais estáveis (AHLAND, CHATT, *et al.*, 1958). O zinco é um metal considerado essencial para a vida, sendo, portanto, o segundo mais abundante no corpo humano, depois, apenas, do ferro (CHERASSE, URADE, 2017). Por possuir uma quantidade grande de funções fisiológicas, sua deficiência se torna muito severa, de maneira a debilitar o sistema imunológico (IBS, FUNCTION, *et al.*, 2003).

Além disso ele é de extrema importância para a síntese de bioprodutos necessários a vida, já que é o único metal presente em todas as classes de enzima. Por ele ser um ótimo ácido de Lewis, ele se mostra um ótimo agente catalítico para o meio biológico. Além disso a sua geometria flexível, permite diferentes conformações do mesmo, para que ele possa ser utilizado em diversos processos biológicos em decorrência da necessidade (STIPANUK, CAUDILL, 2019). A anidrase carbônica é o exemplo mais expressivo dessa função do zinco nos seres vivos.

Na química reticular o zinco está presente desde seu princípio. O primeiro Metal-Organic Framework reportado na literatura por yaghi e colaboradores, o MOF-5, foi sintetizado a partir de ácido tereftálico e nitrato de zinco (Figura 3). A utilização desse metal juntamente com os *linkers* carboxilados possibilitou o agrupamento em estruturas tridimensionais com

alta cristalinidade, estabilidade e volume de poros (LI, Hailian, EDDAOUDI, *et al.*, 1999).

A partir disso, inúmeros estudos foram publicados sobre o assunto, buscando aplicações nas mais diversas áreas. Recentemente, muitos estudos de destaque visam explorar os nodos metálicos dos materiais, com o intuito de mimetizar estruturas biológicas, destacando, principalmente, enzimas.

Em 2018 Wright e colaboradores reportaram o estudo de um MOF com comportamento biomimético para anidrase carbônica. Os autores demonstraram a funcionalização do material baseada em troca aniônica em um MOF de zinco com ligante Benzobistriazolato denominado MFU-4. O MFU-4/-OH (Figura 10). Assim como na enzima, o CO₂ se liga ao átomo de zinco através da inserção na ligação Zn-OH, o que acarretou em alta adsorção de CO₂ (3.41 mmol/g). Com isso, concluiu-se que o material se mostra fidedigno a estrutura do sítio ativo da CA (WRIGHT, WU, *et al.*, 2018).

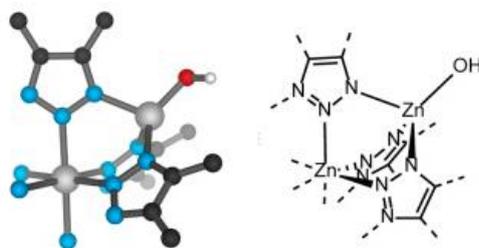


Figura 9: SBU do MFU-4/OH biomimético de anidrase carbônica (WRIGHT, WU, *et al.*, 2018)

Na literatura, poucos são os exemplos de aplicação de zinco em COFs. Além disso a falta desses materiais biomiméticos também é notada. Xu e colaboradores reportaram a aplicação de zinco em COFs baseados em porfirinas através da reação de tetra-(amido fenil)-porfina (TAPP) e tereftaldeído. Através da reação desse material com acetato de zinco foi sintetizado o chamado COF-366-Zn, com o objetivo de aplica-lo em reações de fixação de CO₂, através da reação do mesmo com epoxidos, obtendo carbonatos cíclicos. O novo material baseado em metalloporfirinas

se mostrou com alta seletividade e atividade, além de sua reciclabilidade e possibilidade de diferentes substratos (XU, Kaikai, DAI, *et al.*, 2017).

Apesar de expressivos, poucos exemplos foram reportados até então na literatura de aplicação de zinco em COFs. Ademais, o biomimetismo metaloenzimático nesses materiais não foi reportado, o que demonstra novas possibilidades a serem exploradas, principalmente em decorrência da natureza desses materiais, que são baseados apenas em elementos leves, constituindo ótimos sítios de coordenação para o metal zinco.

1.7. Modificações pós-sintéticas

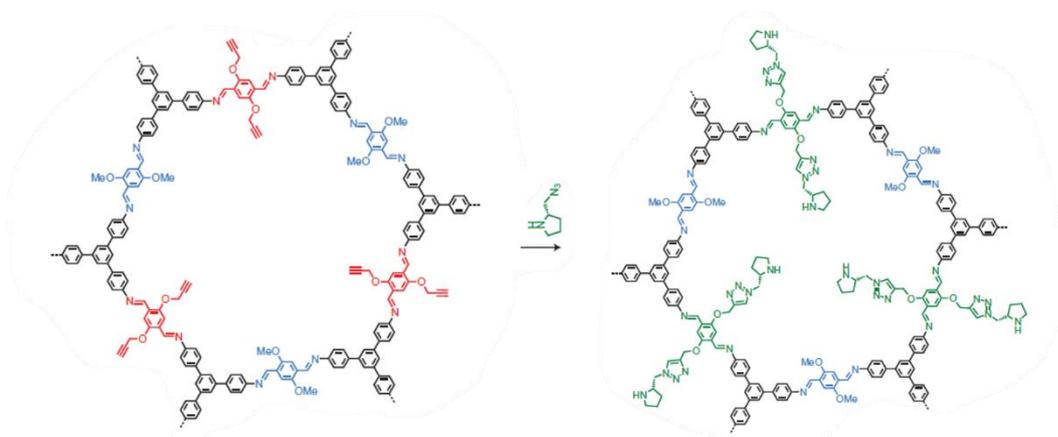
Para alcançar as propriedades biomiméticas desejadas, bem como maximiza-las, é necessário a incorporação de *linkers* encontrados na natureza de maneira a desempenhar as funções desejadas e simular a enzima de uma maneira mais fidedigna. Para incorporação dos mesmos no interior desse material, modificações pós sintéticas são um passo fundamental. A partir delas é possível realizar alterações de interesse na estrutura do material, baseando, principalmente, em interconversão de grupos funcionais (GRUNENBERG, SAVASCI, *et al.*, 2021, SEGURA, ROYUELA, *et al.*, 2019).

Dentre alguns grupos funcionais utilizados como linkers estão os peptídeos e os triazóis. No âmbito da química reticular diversos são os exemplos que envolvem a incorporação desses núcleos privilegiados, tanto em MOFs (CHEN, Guosheng, HUANG, *et al.*, 2020, DEMESSENCE, D'ALESSANDRO, *et al.*, 2009, KATSOULIDIS, ANTYPPOV, *et al.*, 2019) quanto em COFs (CHEN, Long, FURUKAWA, *et al.*, 2014, HUANG, Ning, KRISHNA, *et al.*, 2015, NAGAI, GUO, *et al.*, 2011, XU, Hong, CHEN, *et al.*, 2014, XU, Hong, GAO, *et al.*, 2015)

As principais metodologias para a formação da ligação peptídica envolvem a reação de derivados de ácidos mais reativos, como cloreto de ácido ou anidridos orgânicos com aminas (COSTA, PILLI, *et al.*, 2019). Apesar de menos reativos a reação entre ácidos carboxílicos e aminas é

possível. Para tal utiliza-se o N,N'-diclohexilcarbodiimida, um agente desidratante que atua no acoplamento dos reagentes, muito utilizado na síntese artificial de peptídeos (ALDER, PHILLIPS, 2017). Para a incorporação dos triazóis aos COFs, a metodologia comumente empregada é a reação cicloadição catalisada por cobre, CuAAC (também conhecida como *click chemistry*) entre alcinos presentes nos poros do COF e azidas.

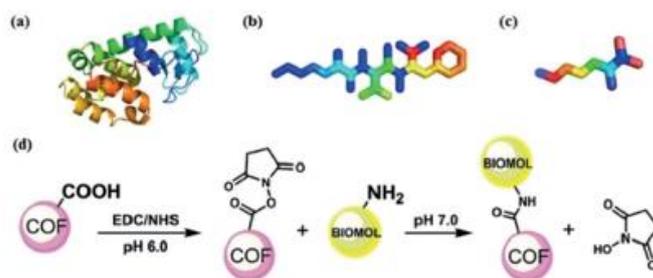
Em 2015 Jiang e colaboradores reportaram materiais bidimensionais mesoporosos que combinam estabilidade, cristalinidade e porosidade permanente através do reforço das interações entrecamadas, os chamados $[\text{HC}\equiv\text{C}]_x\text{-TPB-DMTP-COFs}$ (XU, Hong, GAO, *et al.*, 2015). A funcionalização pós sintética desses materiais levou a incorporação do triazol no interior do poro via reação de *click chemistry*, convertendo os mesmos em catalisadores heterogêneos quirais (esquema 9). Estes então, foram aplicados em reações de adição de Michael entregando 100% de conversão com tempos variados (12 a 22 horas), excesso enantiomérico de 92% e diastereoseletividade 90/10.



Esquema 10: Formação do triazol via *click chemistry* no interior dos $[\text{HC}\equiv\text{C}]_x\text{-TPB-DMTP-COFs}$ (adaptado de (XU, Hong, GAO, *et al.*, 2015))

Outro exemplo mais recente da incorporação desses grupamentos foi reportado por Zhang e colaboradores em 2018 (ZHANG, Sainan, ZHENG, *et al.*, 2018). Os autores ancoraram biomoléculas (lisozima; tripeptídeo Lys-Val-Phe e lisina) no interior do COF. Os novos materiais híbridos (biomolécula @COF1) foram aplicados como fase estacionária

quiral na resolução de aminoácidos e fármacos (Esquema 11). A avaliação desses novos materiais evidenciou que, além da efetiva separação quiral, as habilidades de resolução estão provavelmente relacionadas à complexidade estrutural, número de centros quirais e anfipaticidade das biomoléculas ancoradas no material.



Esquema 11: (a) lisozima, (b) tripeptídio Lys-Val-Phe, (c) lisina, (d) esquema de formação dos biomolécula @COF1 (ZHANG, Sainan, ZHENG, *et al.*, 2018)

O aluno de doutorado Maurício Ceron preparou $[C\equiv CH]_{0,34}TPB-DMTP-COF$ semelhante ao descrito por Xu e colaboradores de forma a ancorar o triazol para aplicações biomédicas (JHONNY MAURICIO CIFUENTES, 2019). Entretanto o produto desejado ($[peptídeo]_{0,34}TPB-DMTP-COF$) não foi obtido muito provavelmente pela baixa reatividade que apresentam as azidas elétron-deficientes em reagir com alcinos terminais para produzir os respectivos 1,2,3-triazóis.

2. Justificativa e objetivos

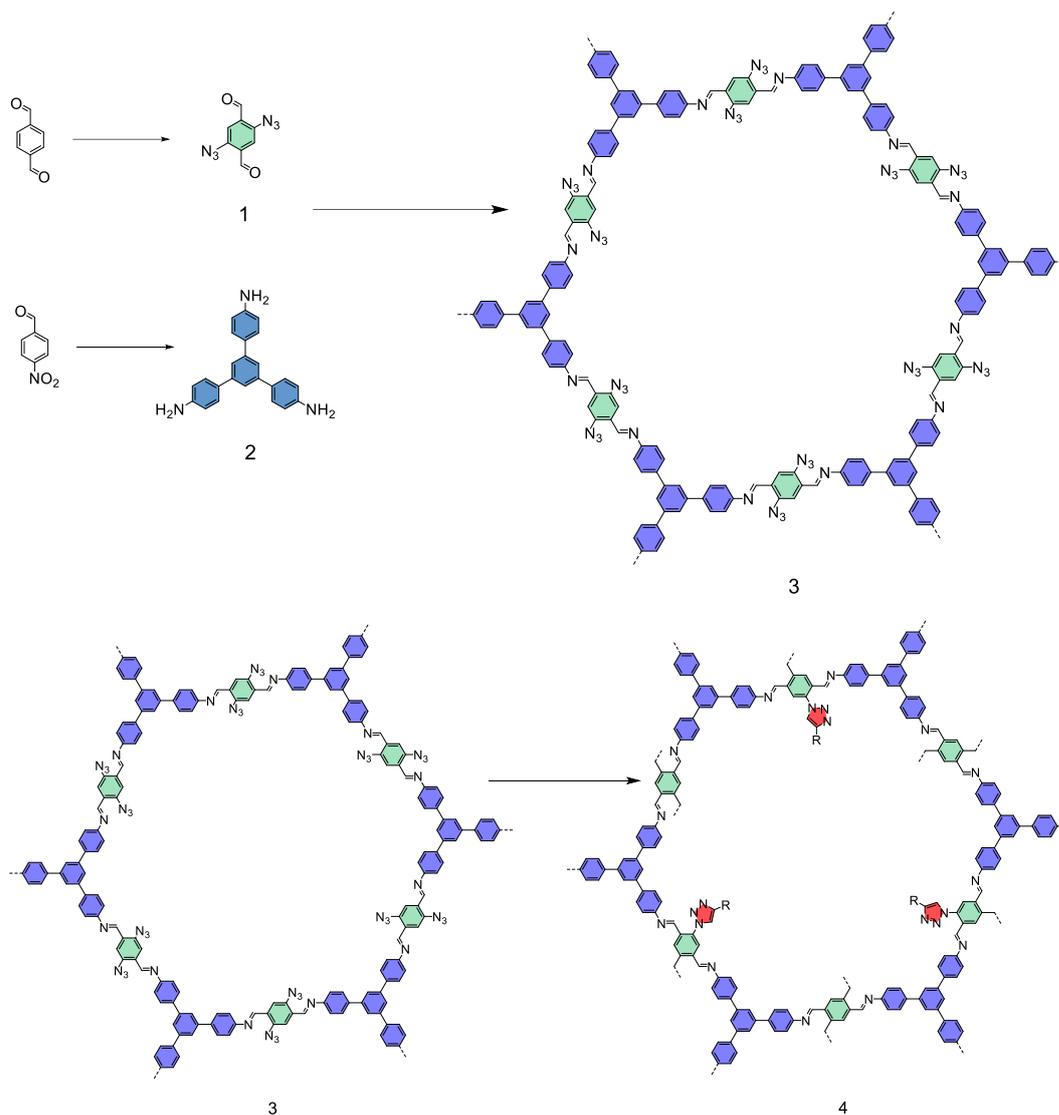
Como descrito anteriormente na introdução do presente trabalho, os *Covalent Organic Frameworks* e suas aplicações em catálise fazem parte da história do LabSint. O primeiro trabalho realizado pelo grupo se utilizou do COF300, um material tridimensional, com acetato de paládio coordenado em sua estrutura (Esquema 7). Posteriormente, reações catalisadas por ferro também foram exploradas dentro do grupo. FeCl₃ foi suportado no DMTA-TAPB-COF que foi aplicado em reações de acoplamento descarboxilativo (Esquema 8).

Sob essa ótica de aplicação dos COFs em catálise, e visando uma maneira de diminuir a quantidade de CO₂ na atmosfera, através da conversão do mesmo em produtos de interesse sintético, o proposto trabalho visa a síntese e, através de modificações pós-sintéticas, a coordenação de zinco na estrutura de *Covalent Organic Frameworks* sintetizados a partir de diferentes blocos de construção, com o intuito de obter novos materiais que possuam características biomiméticas de anidrase carbônica para captura e conversão de CO₂.

Dessa forma foi planejada a síntese de dois tipos de COFs baseados em ligações iminas e as modificações pós sintéticas foram pensadas visando a obtenção de propriedades biomiméticas, através da presença de ligação peptídica (amida) e formação de triazóis para coordenação de zinco nos poros.

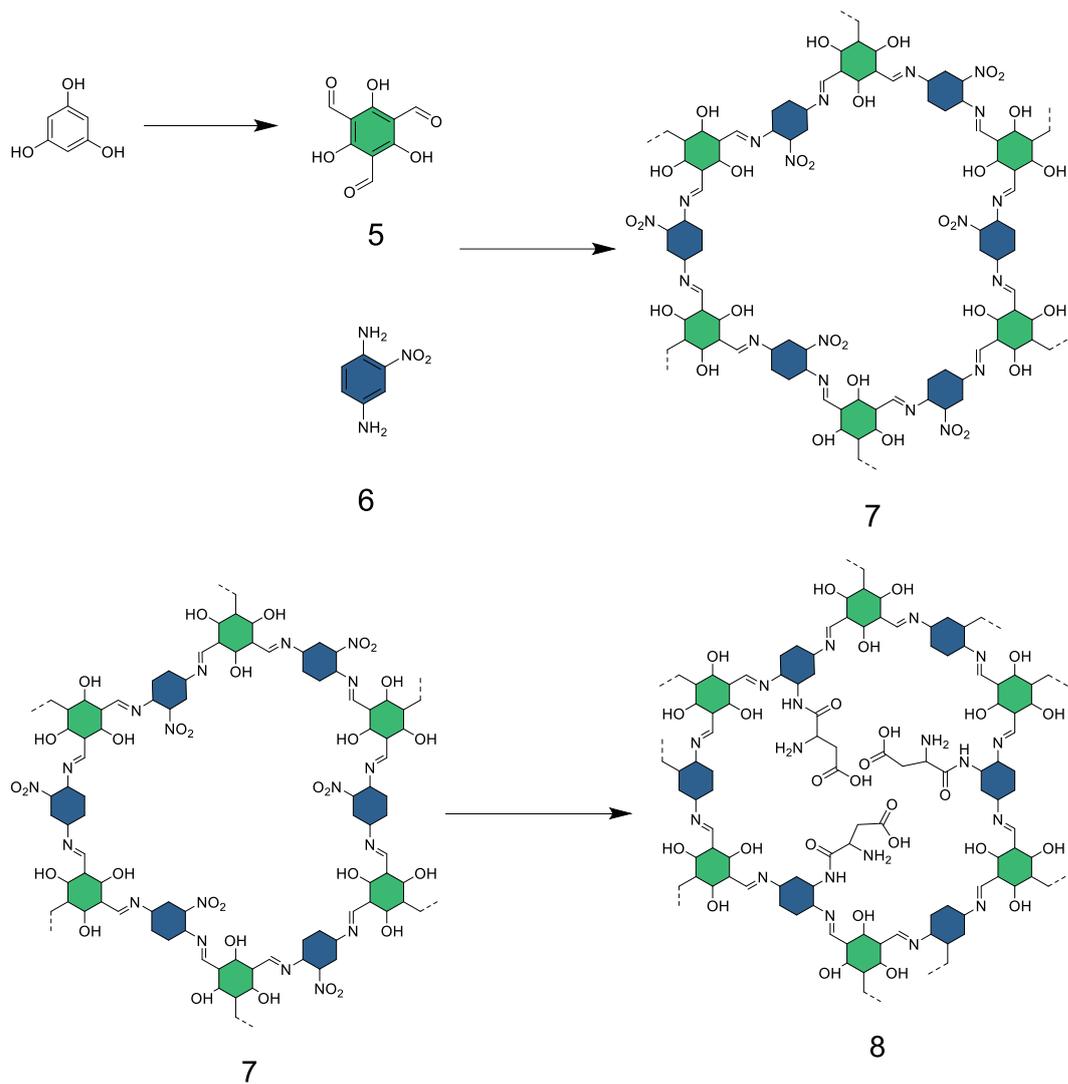
Cabe ressaltar que embora já exista experiência no nosso grupo de pesquisa para a obtenção do [C≡CH]_{0,34}TPB-DMTP-COF, consideramos em nosso planejamento a possibilidade de obter um material em menos etapas e com menor custo para que possa ser obtido em maior escala e tornar possível as aplicações definidas.

Para a síntese do TAPB-TAN₃-COF (3), a reação entre os blocos de construção 2,5-diazido tereftaldeído (1) e 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzeno (2) na presença de *o*-diclorobenzeno/*n*-butanol levam a formação do material cujo triazol seria ancorado via reação de *click chemistry*, formando assim o TAPB-TATz-COF (4)



Esquema 12: proposta sintética do TAPB-TATz-COF

Para a síntese do Tppa-NO₂-COF (7), a reação entre os blocos de construção triformilfloroglucinol (5) e 2-nitro 1,4-fenilenodiamina (6) na presença de dioxana/mesitileno levam a formação do material que após uma reação de redução do grupo nitro e formação da amida com o aminoácido formando o Tppa-AA-COF (8).



Esquema 13: proposta sintética do Tppa-AA-COF

3. Resultados e discussões

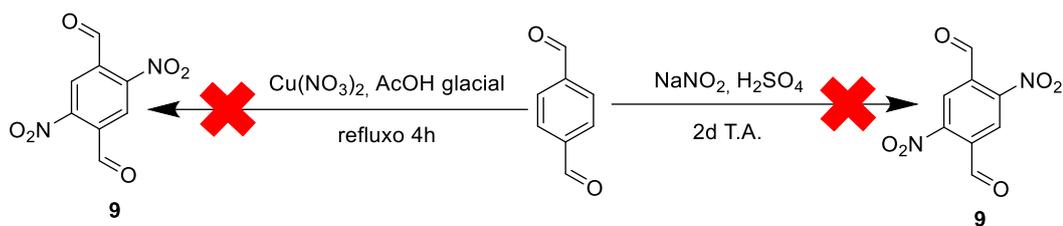
3.1. Síntese dos blocos de construção

Os COFs foram sintetizados a partir de blocos de construção orgânicos que muitas vezes não se encontram disponíveis comercialmente ou possuem custo elevado. Sendo assim foi necessário sintetizá-los normalmente partindo de compostos mais acessíveis como derivados de fenóis, tereftaldeído e outros. A seguir serão discutidas as reações envolvidas na preparação dos blocos de construção.

3.1.1. 2,5-dinitro tereftaldeído

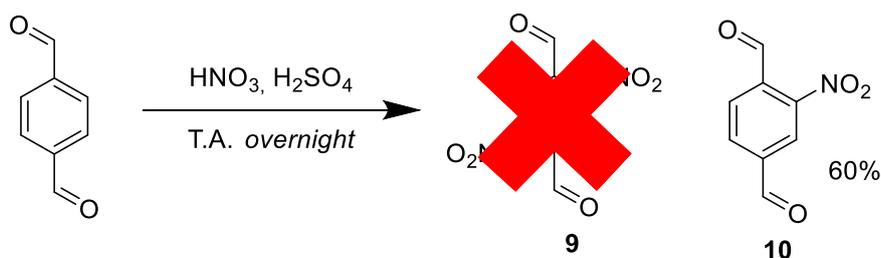
Inicialmente, buscou-se a utilização de blocos de construção derivados do tereftaldeído. Para isso realizou-se a nitração do tereftaldeído via substituição eletrofílica aromática, almejando o produto 2,5-dinitro tereftaldeído (9) (Esquema 14). Em um primeiro momento adaptou-se a metodologia descrita por Cumming em 1937, que gera HNO_3 *in situ* pela reação de NaNO_3 com H_2SO_4 (CUMMING, 1937). Entretanto, não foi observada a formação de produto (controlado por TLC), e sim houve a recuperação total do reagente de partida, mesmo após 2 dias de reação.

Outra abordagem similar a anterior, foi realizar a reação sob as condições de Menke, a qual gera HNO_3 *in situ* pela reação de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ com ácido acético glacial (YADAV, MANDE, *et al.*, 2012) (Esquema14). Após 2 horas de reação não foi observado a formação do produto, nem mesmo com maior tempo e temperatura (refluxo por 4 horas). Da mesma maneira foi possível, até mesmo, recuperar o material de partida.



Esquema 14: Nitração do tereftaldeído

Com isso, a necessidade de uma reação mais agressiva foi observada. Para isso adaptou-se a metodologia descrita em *Organic synthesis* que se utiliza de uma mistura sulfonítrica 12:1 H₂SO₄:HNO₃ (ICKE, REDEMANN, *et al.*, 1949). Após 24h de reação, o meio reacional foi neutralizado usando uma solução saturada de NaHCO₃, e foi observado a formação de um precipitado amarelo muito solúvel em água, o que dificultou a recuperação total do produto. O mesmo foi caracterizado por H¹-RMN, sendo possível concluir que o 10 foi obtido em detrimento de 9 com rendimento de 60% (esquema 15). Foram encontrados 3 sinais na região aromática em 8,12 (d, 1H), 8,29 (dd, 1H), 8,72 (dd, 1H) e dois singletos em 10,18 e 10,49 ppm referente aos hidrogênios dos aldeídos (espectro em anexos).

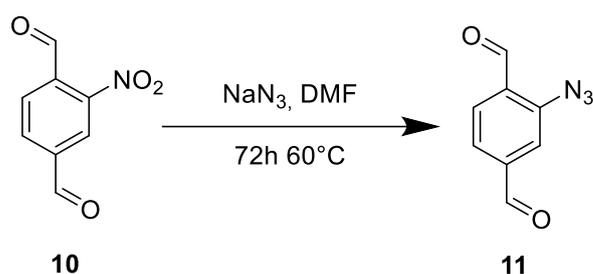


Esquema 15: Reação de formação do 2-nitro tereftaldeído

3.1.2. 2-azido tereftaldeído

Apesar de não ser a molécula alvo, não foi descartada a possibilidade de utilizar o 10 na síntese de um novo COF semelhante ao previamente proposto, mesmo na ausência de simetria. A presença de dois grupamentos retiradores na molécula possibilitou a reação de formação do

2-azido tereftaldeído via substituição nucleofílica aromática, metodologia que se utiliza de NaN_3 em DMF por 72h (esquema 16) (FELDMAN, GONZALEZ, *et al.*, 2014). A formação do material foi avaliada via TLC pela fluorescência do produto, contudo não foi possível caracterizar o produto por RMN, já que o espectro se mostrou sem picos definidos (espectro em anexos). Ademais o mesmo mostrou certa instabilidade sendo degradado. Esse fato comprometeria a síntese final do COF, fazendo necessário trocar a estratégia.



Esquema 16: Reação de formação do 2-azido tereftaldeído

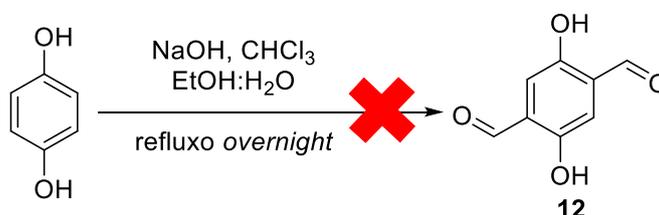
3.1.3. Preparação do dihidroxi-tereftaldeído via reação de Reimer–Tiemann

Ainda visando a obtenção de um material similar ao TAPB-DMTA-COF, outro bloco de construção com potencial é o dihidroxi-tereftaldeído. Apesar de já ter sido sintetizado em nosso grupo de pesquisa, a obtenção desse bloco requer muitas etapas com rendimentos baixos, o que não torna tão atrativo, do ponto de vista econômico (JHONNY MAURICIO CIFUENTES, 2019).

Uma alternativa mais barata para formilação de fenóis é a chamada reação de Reimer-Tiemann. Essa reação consiste na formação do carbeno pela desprotonação seguida de eliminação alfa de um cloro da molécula de clorofórmio. A adição do carbeno na molécula de fenol seguida de substituições e eliminações resulta na *orto*-formilação do fenol.

Visando alcançar o dihidroxi-tereftaldeído, a formilação da hidroquinona foi realizada, pela dissolução da mesma em solução de NaOH, com conseguinte adição de CHCl_3 , deixado em refluxo *overnight*

(esquema 17). foi possível identificar a presença de 12 via RMN, apenas o reagente de partida pela identificação de um singlete em 6,63 com integração 4 (espectro em anexos). Isso demonstra a necessidade de otimizações a cerca dessa reação.



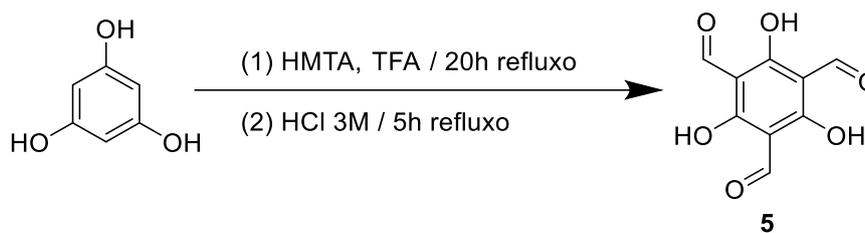
Esquema 17: reação falha na síntese do 2,5-dihidroxi tereftaldeído

Em decorrência do pouco tempo e das adversidades encontradas decidiu-se mudar a abordagem do material ao invés de trabalhar na otimização dessas reações.

3.1.4. Preparação do triformilfloroglucinol via reação de Duff usando ácido trifluoroacético

O novo material escolhido, portanto, é o chamado, Tppa-NO₂-COF, o qual é sintetizado a partir do triformilfluoroglucinol e o 2-nitrofenilendiamina, o primeiro facilmente sintetizado partindo do floroglucinol e o segundo comercialmente disponível.

5 foi sintetizado pela formilação de Duff a partir do floroglucinol de acordo com procedimentos da literatura (esquema 18), usando Hexametilenotetramina (HMTA), responsável pela adição de um grupo metino no anel aromático em uma sequência de reações em equilíbrio intermediado por espécies imínicas e ácido trifluoroacético (TFA) como iniciador (MAIA, OLIVEIRA, *et al.*, 2018).



Esquema 18: síntese do Tp via reação de Duff usando TFA

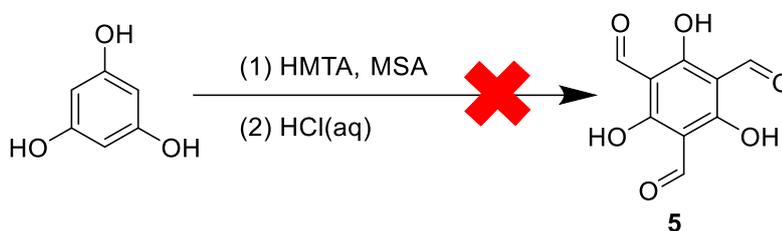
O produto foi obtido com 40% de rendimento e a mesma confirmada por RMN pela a observação dos sinais característicos do composto: singlete em 10,15 ppm com integração de 3 referente ao hidrogênio dos aldeídos e um singlete em 14,12 ppm com integração de 3 referente ao hidrogênio dos fenóis. Além disso, no espectro de FTIR foi possível observar bandas que confirmam a presença do composto, como as bandas em 1635 referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1248 cm^{-1} do estiramento $\nu(\text{C}-\text{O})$ e o estiramento em 2821 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$ dos fenóis (espectro em anexos).

3.1.5. Síntese do triformilfluoroglucinol via reação de Duff usando ácido metanosulfônico

Visando redução de custos para a preparação desses blocos e, conseqüentemente dos materiais, metodologias alternativas foram estudadas, de maneira a obter 5 com menor custo. Para isso foi estudada a reação de Duff usando o ácido metanosulfônico (MSA) em detrimento do TFA. O primeiro trata-se de um ácido mais forte (pka em torno de -1,9, contra 0,23 do segundo) e mais barato também (R\$ 2088,00 contra R\$ 1138,00 na sigma-aldrich, respectivamente).

Em 1982 Suzuki e Takahashi reportaram a síntese de salicilaldeídos a partir da formilação de fenóis contendo substituintes retiradores (em posição meta), via reação de Duff usando MSA como iniciador (SUZUKI, TAKAHASHI, 1982). Porém, após diversas tentativas, variando diversos parâmetros da metodologia citada (Tabela 1), não foi obtido o produto

desejado, apenas um precipitado (após neutralização) insolúvel em solventes orgânicos (Esquema 19).



Esquema 19: Formilação do floroglucinol via reação de Duff usando MSA

Tabela 1: condições reacionais para a síntese do Tp via reação de Duff usando MSA

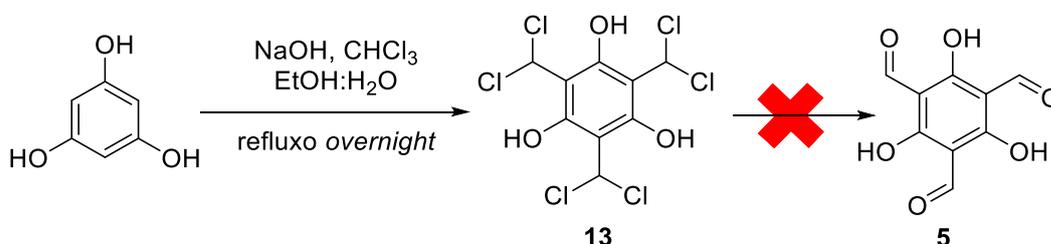
Entrada	eq HMTA	eq MSA	Temperatura	Tempo	H3O+	eq H3O+	Temperatura	Tempo
1	2	10	80°C	2 h	HCl	5	80°C	2 h
2	2	10	refluxo	5 h	HCl	2,5	refluxo	1 h
3	2	10	refluxo	24 h	HCl	5	refluxo	5 h
4	3	15	refluxo	5 h	HCl	5	refluxo	3 h
5	2	10	refluxo	24h	H2SO4	2,5	refluxo	3 h
6	2	10	refluxo	24h	H2SO4	5	refluxo	24

3.1.6. Formilação do floroglucinol via reação de Reimer-Tiemann

A reação de Duff, apesar de efetiva e consolidada na literatura, possui, muitas vezes, rendimentos baixos (em torno de 17%). Mesmo com otimizações para obter rendimentos maiores, o preço atrelado a essa reação ainda se mantém alto. Novamente a reação de Reimer-Tiemann aparece como uma alternativa mais barata para a formilação de fenóis.

A metodologia foi adaptada a partir da reportada por Mokle e colaboradores (MOKLE, NANDED, *et al.*, 2006). O floroglucinol foi dissolvido em uma solução concentrada de NaOH, com consequente adição de CHCl₃ (esquema 20), deixado em refluxo *overnight*. O sólido recuperado se mostrou impuro em decorrência da presença de floroglucinol (indicado por TLC). O espectro de RMN e indicou a presença de 2 sinais relevantes.

O singlete em 5,47 ppm com integração 3 referentes aos hidrogênios do floroglucinol. Já o singlete em 5,78 com integração de 3 demonstrou a formação do intermediário clorado em detrimento do produto triformilado desejado (espectro em anexos).

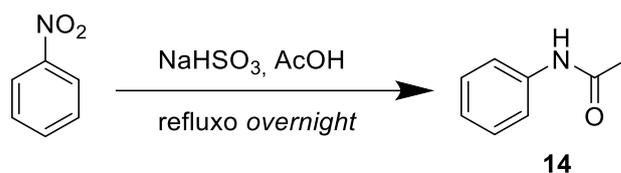


Esquema 20: Formilação do floroglucionol via reação de Reimer-Tiemman

3.2. Estudo das reações para modificação pós-sintética

Essas reações foram previamente estudadas em modelos de estruturas similares com grupos funcionais presentes na estrutura do COF de forma a compreender o funcionamento da reação, bem como realizar otimizações de maneira que, quando realizada dentro do material, tenha a melhor performance possível.

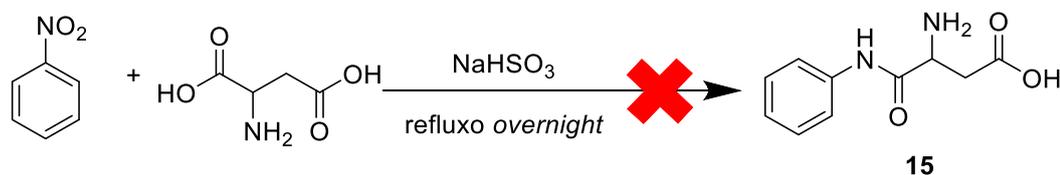
Inicialmente foi testada a reação de obtenção de amida a partir de nitroarenos seguindo o protocolo descrito por Akhavan e colaboradores (GHAFFARZADEH, AKHAVAN, 2014). A metodologia se baseia na redução *in situ* de nitroarenos usando sulfito de sódio seguida da reação com ácido acético (AcOH). A reação foi adaptada utilizando nitrobenzeno e bisulfito de sódio como redutor (esquema 21).



Esquema 21: Formação da acetanilida a partir do nitrobenzeno

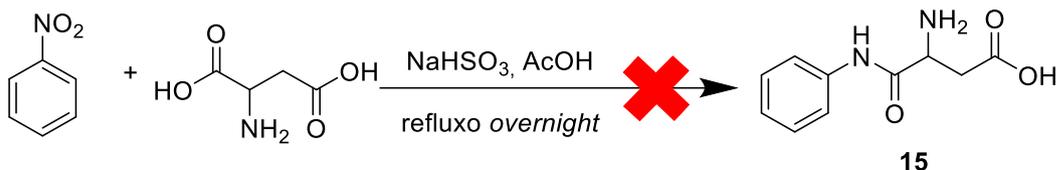
O produto obtido foi confirmado por H^1 RMN com 2 tripletos em 7,11 e 7,34 ppm, um duplete em 7,49 ppm referente aos hidrogênios aromáticos e um singlete em 2,18 ppm referente aos hidrogênios metílicos da acetanilida (espectro em anexos).

Quando a reação foi realizada com o ácido aspártico (idealizado para ser usado no COF) a escolha de um solvente foi necessária, já que o ácido acético, que também faz papel de solvente da reação. Após alguns testes de solubilidade usando os solventes comuns presentes no laboratório foi possível observar que o melhor solvente para a reação é água já que solubiliza ambos os reagentes. Contudo quando a reação foi feita com condensador e em tubo selado não foi observado a formação do produto desejado (esquema 22).



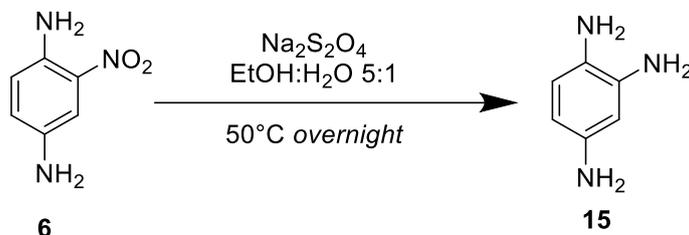
Esquema 22: Reação falha de amidação entre nitrobenzeno e ácido aspártico

Por se tratar de um sistema com nucleófilos e eletrófilos fracos, foi necessário, portanto, a adição de ácido, sendo escolhido, portanto, o ácido acético. A adição de 1 e 3 equivalentes de AcOH levou a formação traços de acetanilida (determinado por TLC) ao invés do produto desejado. Com isso, observou-se a necessidade de redução do grupamento nitro presente nos poros (Esquema 23).



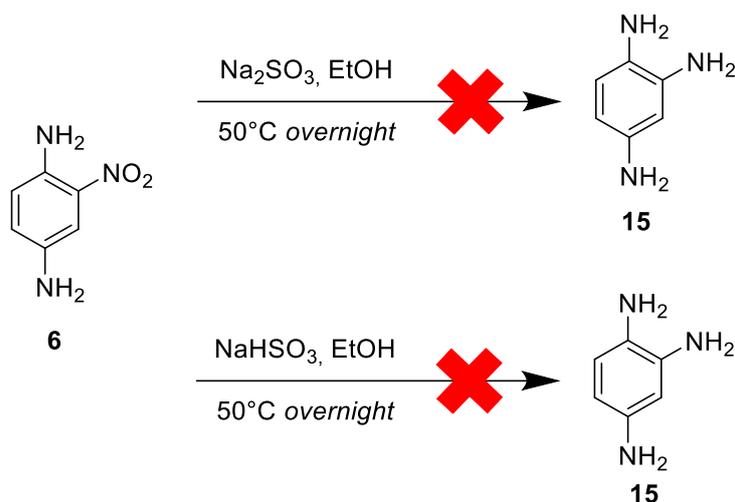
Esquema 23: Reação falha de amidação entre nitrobenzeno e ácido aspártico

Para a redução do grupo nitro utilizou-se uma metodologia descrita por Huang e colaboradores que se utiliza de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) como redutor (JIANG, Yunzhe, LIU, *et al.*, 2019). O uso desse redutor foi escolhido em decorrência de já haver reportes do mesmo sendo usado na redução do grupamento nitro do material que iria ser sintetizado (Tppa- NO_2 -COF). Foi realizado primeiramente apenas no bloco de construção pa- NO_2 , usando mistura de solvente EtOH:H₂O 5:1 com aquecimento, obtendo ao final o composto 2-amino-fenilenodiamino (Pa-NH₂) (Esquema 24). O espectro de ^1H RMN confirmou a redução, pelos sinais em 3,49 e 3,99 ppm com integração de 4 e 2 respectivamente referente aos hidrogênios das aminas, e os sinais na região aromática (7,00 ppm com integração de 1 H e 7,52 ppm com integração de 2 H) (espectro em anexos).



Esquema 24: Redução do 2-nitro 1,4 fenilenodiamina usando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ como redutor

Além disso foram utilizados outros agentes redutores disponíveis no laboratório, como bisulfito de sódio e sulfito de sódio, em condições similares a reportada por Akhavan e colaboradores (GHAFFARZADEH, AKHAVAN, 2014). Mesmo aumentando o tempo (24h de reação) e com o dobro de agente redutor, não foi possível obter o bloco de construção reduzido (indicado por TLC) (Esquema 25).

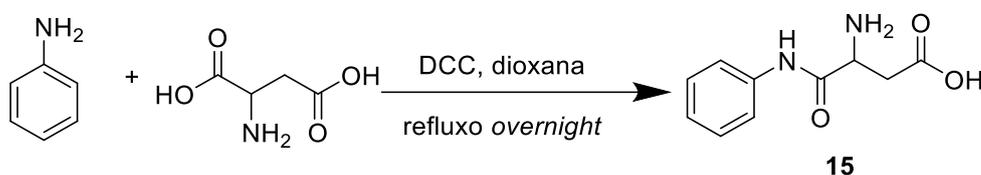


Esquema 25: Reduções falhas do 2-nitro 1,4-fenilenodiamina usando sulfito e bissulfito de sódio

Amidas são formadas pela reação de um derivado de ácido carboxílico com aminas. Os derivados como, anidridos orgânicos, cloretos de ácidos se fazem necessário em decorrência da menor reatividade dos ácidos carboxílicos frente aos seus derivados. Contudo a reação direta entre ácidos carboxílicos com aminas também é possível. Para isso ocorrer é necessário utilizar um agente de acoplamento. O exemplo mais notório disso é o N,N'-Diciclohexilcarbodiimida (DCC), muito utilizado na síntese artificial de peptídeos (ALDER, PHILLIPS, 2017). Esse reagente atua aumentando a eletrofilicidade do carboxilato através da ativação do mesmo. No mecanismo de atuação do mesmo (esquema 24), o oxigênio carregado negativamente agirá como um nucleófilo, atacando o carbono central no DCC. O DCC está temporariamente ligado ao antigo grupo carboxilato formando um intermediário altamente eletrofílico, tornando o ataque nucleofílico pelo grupo amino terminal no peptídeo em crescimento mais eficiente (MOFFATT, 1971).

A reação teste ocorreu entre anilina e ácido aspártico, molécula alvo a ser introduzida no interior do poro. A dissolução de ambos em dioxana com conseguinte adição de DCC a 0°C . Diversas condições reacionais foram testadas, com a melhor deixando a reação *overnight* em refluxo (Esquema 26). O sólido recuperado foi analisado por RMN-1H, não sendo possível precisar a efetiva formação do produto em decorrência da

presença do subproduto da reação N, N'-Diciclohexilureia (DCU) em maior quantidade (espectro em anexos).



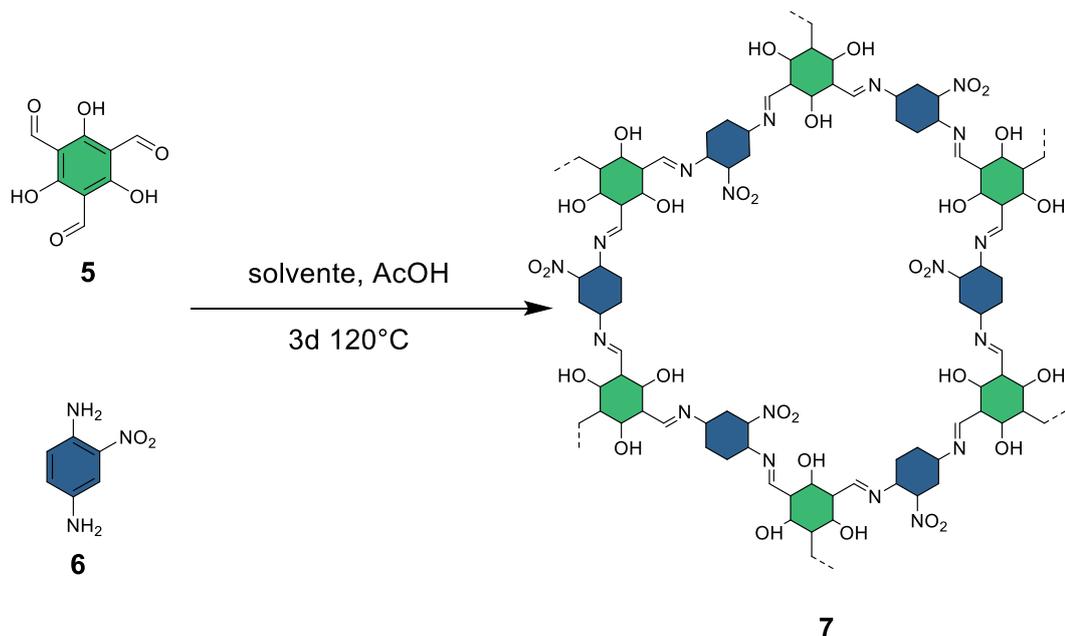
Esquema 26: Reação de amidação entre anilina e ácido aspártico usando DCC

A análise de FTIR foi realizada, em decorrência da possibilidade maior de conclusões acerca da formação do produto. Apesar da presença majoritária de DCU, foi possível atribuir bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ presente na amida do composto desejado bem como $\nu(\text{C}=\text{O})$ da segunda porção ácida do ácido aspártico em 1690 e 1771 cm^{-1} , respectivamente (espectro em anexos).

Apesar da presença de DCU que impossibilitou melhores caracterizações, foi possível inferir a efetiva formação da ligação desejada. Como essa reação seria aplicada no COF, o DCU não seria um impecílio, em decorrência da alta solubilidade do mesmo na maioria dos solventes orgânicos.

3.3. Síntese e otimização do Tppa-NO₂-COF

O material escolhido para o trabalho se baseou na formação de iminas pela reação de uma amina (bloco de construção bimodal) com um aldeído (bloco de construção tripodal) de acordo com o esquema 27.



Esquema 27: formação do Tppa-NO₂-COF pela reação dos blocos Tp (tripodal) e pa-NO₂ (bimodal)

A seguir serão discutidas algumas metodologias realizadas para a obtenção do material desejado empregando diferentes condições reacionais, que envolvem a mudança do solvente assim como o grau de pureza destes, presença ou ausência de anilina como modulador, diferentes concentrações de ácido acético e o emprego de atmosfera inerte ou não (tabela 2).

Tabela 2: condições reacionais para otimização da formação do Tppa-NO₂-COF

Entrada	Dioxana	Mesitileno	AcOH	Atmosfera	Observação
1	sim	sim	6 M	Ar	Secagem sob vácuo
2	sim	sim	6 M	Ar	2 eq de anilina como modulador
3	sim	não	6 M	Ar	
4	sim	não	3 M	Ar	Dioxana sem pré-purificação
5	sim	não	12 M	Ar	Dioxana sem pré-purificação
6	sim	sim	6 M	N ₂ /O ₂	Dioxana sem pré-purificação
7	sim	não	6 M	N ₂ /O ₂	Dioxana sem pré-purificação
8	sim	sim	6M	N ₂ /O ₂	Secagem sob vácuo

3.3.1. Condição 1: Emprego de dioxana/mesitileno na ausência de modulador, com atmosfera de argônio e secagem sob vácuo.

A síntese de 7 realizada adaptando metodologias previamente reportadas na literatura que emprega os blocos 5 e 6 (BISWAL, KANDAMBETH, *et al.*, 2015). A reação solvotérmica foi realizada em uma Granada de pirex utilizando uma mistura 1:1 mesitileno e 1,4-dioxana, ácido acético 6 molL⁻¹ sob atmosfera de argônio após degaseificação em ultrassom. Após 3 dias de reação, o produto sólido foi submerso em solvente orgânico de maneira a desobstruir os poros do material que se encontram com resquícios de reagentes em seu interior. Dessa maneira maximizamos a área específica e o tamanho de poros mais uniforme.

A formação de 7 foi confirmada pela análise de FTIR (Figura 10). O desaparecimento das bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ dos aldeídos e o aparecimento de bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ de porções cetonas em 1605 cm^{-1} decorrente da tautomeria ceto-enólica da formação do material. Bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ em 1573 cm^{-1} . Além disso também foram encontradas bandas referentes aos estiramentos do grupamento NO_2 presente no bloco pa- NO_2 , sendo atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{N}=\text{O})$ e $\nu(\text{N}-\text{O})$, em 1512 e 1320 cm^{-1} , respectivamente.

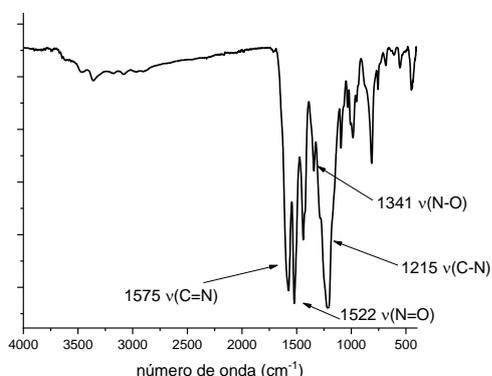


Figura 10: espectro de FTIR do Tppa- NO_2 -COF obtido na condição 1

Análise de adsorção e desorção de N_2 foram realizadas com pré-tratamento conduzido a 120°C por 20 horas e foram obtidas isotermas de tipo II, característico de materiais não porosos (figura 11). As áreas BET tiveram valor relativamente baixo e muito discrepante 128 e $30\text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.

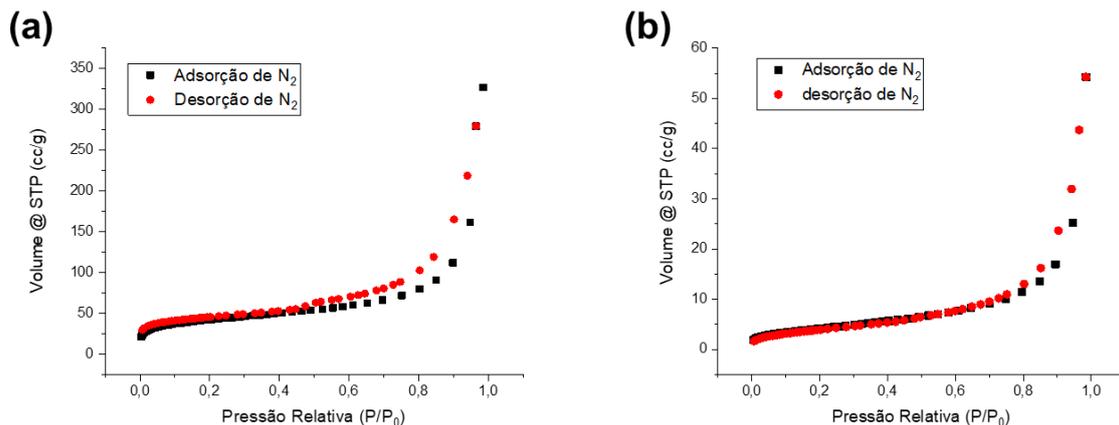


Figura 11: Isotermas de adsorção e desorção de N₂ com pré-tratamento a 100°C por 20 horas: (a) 128 m²/g (b) 30 m²/g (condição 1)

Visando avaliar a repetitividade da síntese do material, em decorrência da grande diferença das áreas, realizou-se novas medidas em amostras similares de diferentes bateladas com pré-tratamento a 100°C 20h, obtendo novamente isothermas do tipo II com áreas específicas de 93 e 70 m²/g (Figura 12).

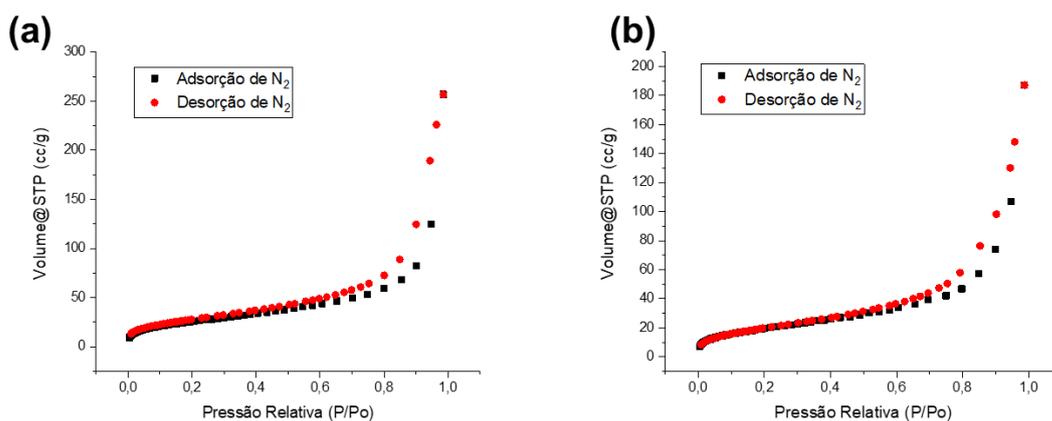


Figura 12: Isotermas de adsorção e desorção de N₂ com pré-tratamento a 100°C por 20 horas: (a) 93 m²/g (b) 70 m²/g (condição 1)

Além disso, a cristalinidade do material com 128 m²/g foi avaliada através de análises de PDRX (figura 13). Foi possível identificar picos

referentes aos planos de reflexão esperados, de acordo com Biswal e colaboradores (BISWAL, KANDAMBETH, *et al.*, 2015). O pico em 4,8° (2θ) foi atribuído ao plano (100), em 7,7° (200), em 14,6° (210) e em 27,1° (001).

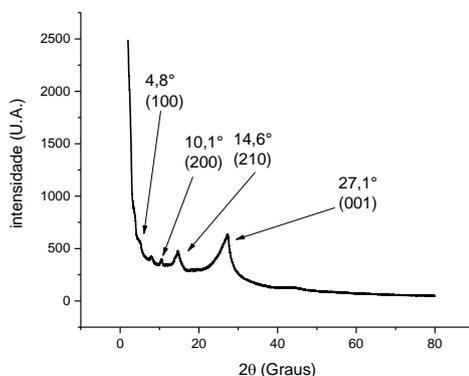


Figura 13: difratograma de pDRX para o material com 128 m²/g (condição 1)

Visando avaliar o processo de pré-tratamento bem como outros processos da pós-síntese, a análise termogravimétrica foi realizada para avaliação da estabilidade térmica do material em questão (figura 14). A medida foi realizada em atmosfera de N₂ (fluxo de 20 mL/min), com taxa de aquecimento de 10°C por minuto indo até 500°C. Foi observada o início da perda de massa se iniciando no entorno de 180°C, com uma perda de massa abrupta ocorrendo em 330°C, o que possivelmente indica a detonação do material, corroborando com a características explosivas do mesmo observada de maneira empírica.

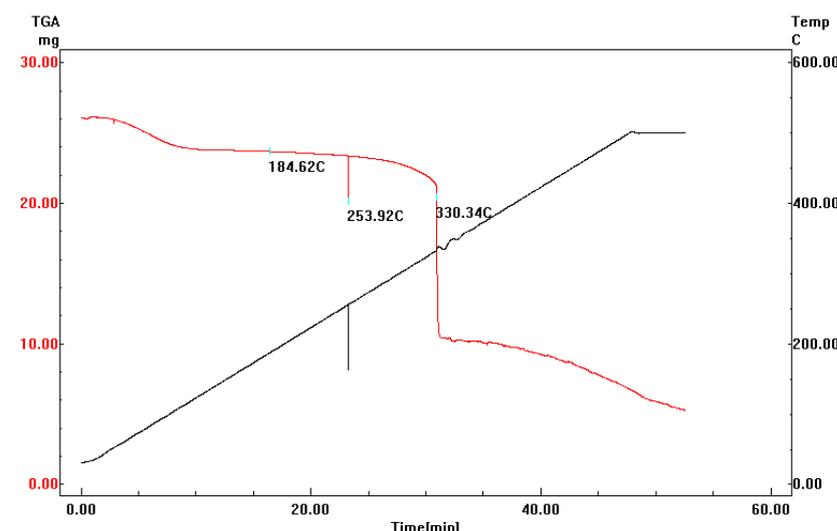


Figura 14: análise de termogravimetria do Tppa-NO₂-COF

Apesar da relativa cristalinidade do material, a área específica do mesmo se mostrou baixa, já que Biswal e colaboradores reportaram uma área superficial para esse material de 415 m²/g (BISWAL, KANDAMBETH, *et al.*, 2015). Ademais, a grande discrepância das áreas específicas determinadas demonstraram uma baixa repetibilidade da síntese do material. Dessa forma novas abordagens sintéticas se fazem necessárias visando aumentar a área e a cristalinidade dos materiais, bem como tornar a síntese do material reproduzível.

3.3.2. Condição 2: Emprego de dioxana/mesitileno na presença de modulador

Os COFs baseados em ligações iminas com baixa cristalinidade são, normalmente decorrentes de nucleação desordenada com consequente precipitação de agregados amorfos. Esse produto cinético, muitas vezes não consegue ser reconvertido em um material cristalino (DUNCAN, HAY, *et al.*, 2012). A utilização de moduladores (competidores monomodais de um dos blocos de construção) como forma de contornar esse problema é uma técnica já bem estudada, descrita e aplicada em outras áreas da química reticular. Dessa forma o controle reversível da reação ocorre de

maneira mais precisa o que possibilita uma cristalização mais lenta e controlada (CALIK, SICK, *et al.*, 2016).

A escolha da anilina como modulador foi adaptada da metodologia em duas etapas descrita por Maia e colaboradores, reagindo 2 equivalentes de anilina com 5, seguido da adição de 6 e formação do material 7 nas condições convencionais (MAIA, OLIVEIRA, *et al.*, 2018).

A proposta sintetizada com modulador foi caracterizada por FTIR onde foram observadas as mesmas bandas características do material que estão presentes na proposta sem modulador (figura 15). Além disso, a comparação dos espectros (síntese com e sem modulador) mostra que ambos são iguais, indicando a efetiva síntese de 7.

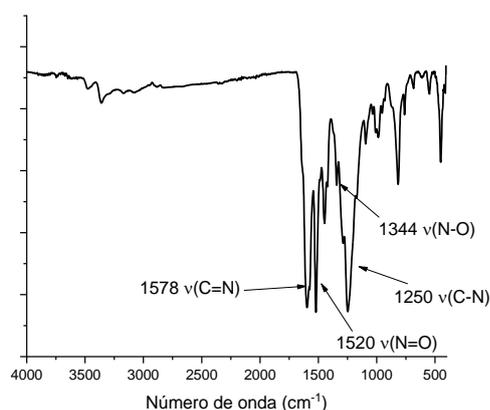


Figura 15: espectro de FTIR do Tppa-NO₂-COF obtido na condição 2

Pela análise de adsorção e desorção foi obtida uma isoterma do tipo II, característico de materiais sem porosidade, com área específica de 80 m²/g (figura 16a) em valores absolutos a área é de fato um pouco maior do que previamente encontradas, contudo não foi uma melhoria significativa o que possivelmente indica problema na síntese do mesmo.

Pela análise de DRX foi possível observar maior grau de cristalinidade do material sintetizado com modulador em detrimento do sintetizado sem o modulador, pelo aparecimento de bandas mais, como já era previsto pela literatura (MAIA, OLIVEIRA, *et al.*, 2018). Além disso os

principais picos foram encontrados e atribuídos aos planos de reflexão esperados (figura 16b), 3,8° (100), 5,8° (200), 14,3° (210) e 26,7° (001).

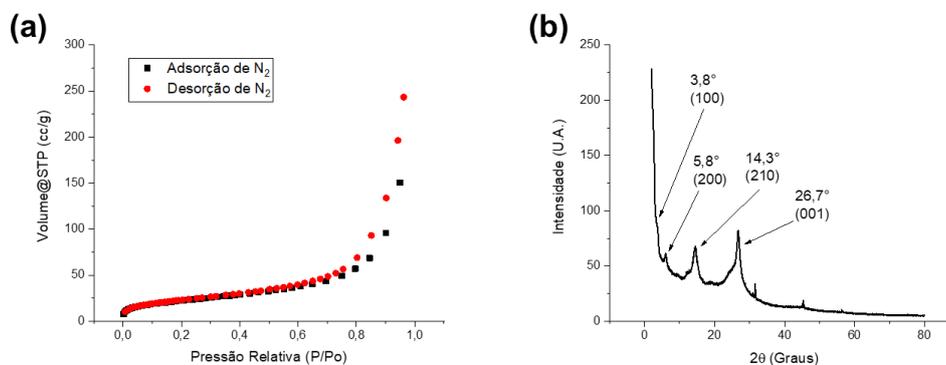


Figura 16: (a) isoterma de adsorção e desorção de N₂; (b) difratograma de pDRX (condição 2)

3.3.3. Condição 3: Emprego da dioxana

A solubilização total dos blocos de construção, bem como a miscibilidade do solvente com o ácido que catalisa a reação é um ponto fundamental na síntese desses materiais. Utilizar mesitileno como um dos solventes da síntese, aumenta o caráter apolar do meio reacional, o que dificulta a completa solubilização dos blocos de montagem. Em função disso, realizou-se uma síntese de 7 usando apenas dioxana como solvente, além claro da catálise ácida (AcOH 6 molL⁻¹), de acordo com a metodologia reportada por Huang e colaboradores (JIANG, Yunzhe, LIU, *et al.*, 2019).

Análise de FTIR elucidou a efetiva formação do material em termos estruturais (Figura 17). As bandas que caracterizam a formação do material foram encontradas, dando destaque a banda em 1575 v(C=N), 1519 v(N=O), 1339 v(N-O), 1238 v(C-N).

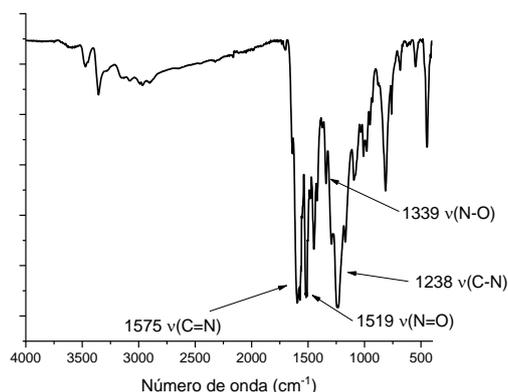


Figura 17: Espectro de FTIR do Tppa-NO₂-COF obtido na condição 3

Visando comparar as diferentes metodologias de síntese em termos do material formado, foram realizadas análises de adsorção e desorção de N₂ e PDRX (Figura 18). Com a primeira, foi obtida isoterma tipo II (materiais sem porosidade) e área específica de 50 m²/g, já o segundo evidenciou uma considerável cristalinidade através da elucidação dos picos referentes aos planos de reflexão esperados (3,5° (100), 14,0° (210), 26,7° (001)).

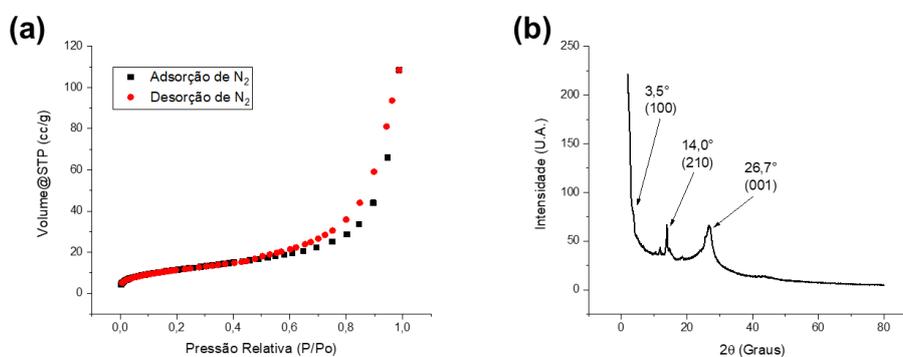


Figura 18: (a) isoterm de adsorção e desorção de N₂; (b) difratograma de pDRX (condição 3)

Visando avaliar o processo de limpeza dos poros do material, uma batelada foi selecionada e limpa de duas formas diferentes. A primeira através da imersão do mesmo em acetona por 3 dias trocando a cada 24 horas usando um filtro de café como suporte do material em um recipiente fechado e o segundo através da lavagem usado soxhlet por 3 dias. As

isotermas de adsorção e desorção de N₂ foram medidas com áreas específicas de 41 e 47 m²/g (Figura 19). Apesar da variação na área, esse aumento não se mostrou significativo o que demonstra problema no material em si e não no processo de limpeza dos poros.

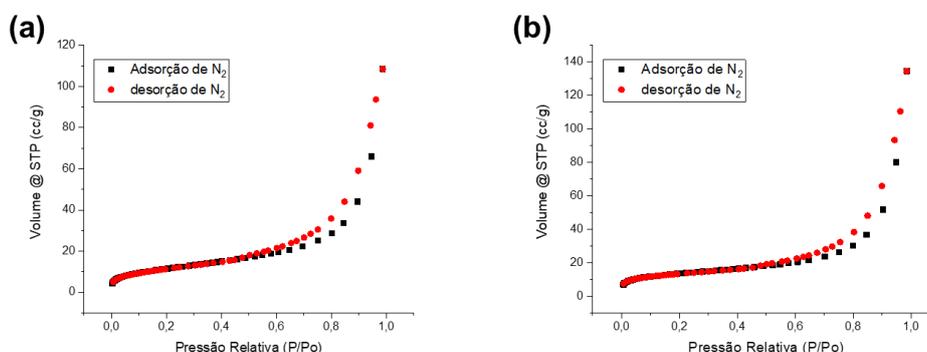


Figura 19: isotermas de adsorção e desorção de N₂: (a) limpeza convencional; (b) limpeza com soxhlet

3.3.4. Condição 4 e 5: Emprego de diferentes concentrações da solução de ácido acético

A catálise ácida é um ponto chave para formação de COFs baseados em iminas, já que o pH do meio reacional (entre 4 e 6) está diretamente relacionada com a taxa de autocorreção da estrutura do material (COSTA, PILLI, *et al.*, 2019). Apesar das condições clássicas para formação desse material envolvam usar soluções de ácido acético 6 molL⁻¹, ácido acético 3 e 12 molL⁻¹ foram igualmente testados. Essas soluções foram usadas em reações usando apenas dioxana como solvente em função da melhor dissolução dos materiais de partida (5 e 6) mesmo com menor área.

A caracterização dos materiais ocorreu por FTIR, evidenciando as bandas principais que caracterizam a formação do material, dando destaque para as bandas em 1576 v(C=N), 1518 v(N=O), 1342 v(N-O), 1247 v(C-N), quando utilizado ácido 3 molL⁻¹ (Figura 20a) e as bandas em 1582 v(C=N), 1519 v(N=O), 1341 v(N-O), 1248 v(C-N) para o emprego do ácido 12 molL⁻¹ (Figura 21a). Além disso, as análises de adsorção e

desorção de N₂ evidenciaram isotermas do tipo 2 com áreas específicas de 64 e 48 m²/g, respectivamente (Figura 20b e 21b)

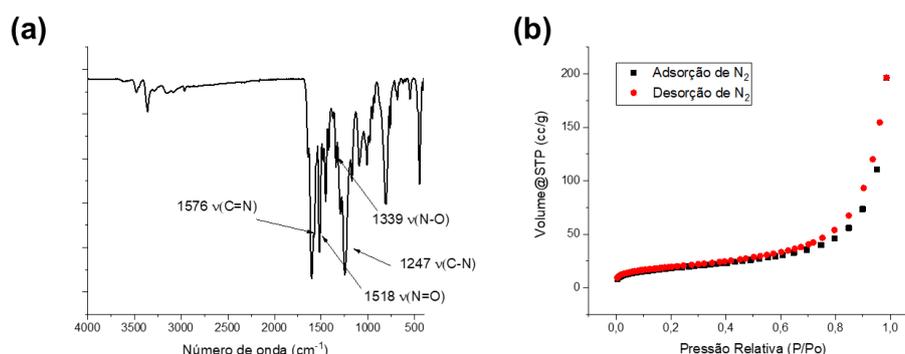


Figura 20: (a) Espectros de FTIR do Tppa-NO₂-COF; (b) isoterma de adsorção e desorção de N₂ (condição 4)

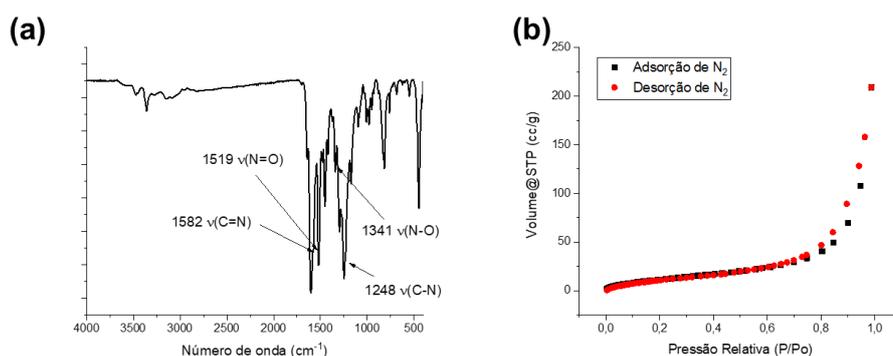


Figura 21: (a) Espectros de FTIR do Tppa-NO₂-COF; (b) isoterma de adsorção e desorção de N₂ (condição 5)

3.3.5. Condição 6 e 7: Emprego de solventes sem prévia purificação e sem troca atmosférica.

A formação dos COFs está diretamente relacionada as condições reacionais impostas. Nesse contexto a escolha adequada do solvente bem como a pureza do mesmo são um ponto chave. Além disso a partição da água no interior do solvente e na porção vazia da granada, o que faz necessário previa purificação (secagem da dioxana com sódio) dos mesmos e a troca de atmosfera (JIANG, Juncong, ZHAO, *et al.*, 2016).

Contudo, apesar de ser o procedimento padrão para a síntese dos materiais, talvez fosse necessária uma atmosfera mais oxidante ou até mesmo mais água no sistema. Para isso foram realizadas reações usando solvente sem prévia purificação. Dessa forma a síntese ocorreu em mistura de dioxana e mesitileno, usando ácido acético 6 molL^{-1} como catalisador.

Além da análise de FTIR que elucidou a formação do material, a análise de adsorção e desorção de N_2 foi realizada obtendo uma isoterma do tipo II com área específica de $69 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figura 22a).

Outra abordagem se utilizou apenas de dioxana como solvente além do ácido. As mesmas caracterizações foram realizadas elucidando a formação do material com isoterma do tipo II e área específica de $114 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figura 22b).

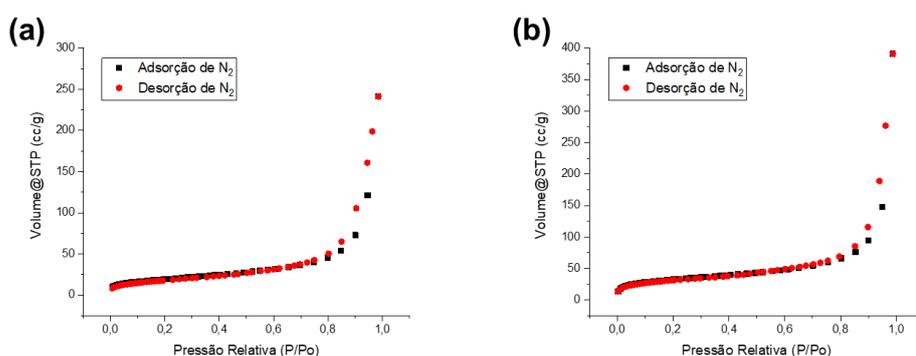


Figura 22: isotermas de adsorção e desorção de N_2 : (a) condição 6; (b) condição

7

3.3.6. Condição 8: Emprego de dioxana e mesitileno sem troca atmosférica e secagem sob vácuo

Após todas as adversidades e diversas variações em parâmetros da reação, com o intuito de obter o material 7, foi possível efetivamente sintetizar o mesmo. A caracterização estrutural por FTIR do material foi realizada de maneira a observar as principais bandas referentes aos estiramentos que caracterizam o material (Figura 23a).

As isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio foram obtidas a 77 K com diferentes graus de pré-tratamento, visando evidenciar

características importantes do material. A amostra foi pré-tratada a 120°C por 20 horas, foi obtida uma isoterma mista (Figura 23c) entre tipo I (material tipicamente microporoso). Através do método *multi-point* BET, foi obtido uma área específica de 630 m²/g. O método DFT foi utilizado para a determinação da distribuição do tamanho de poro, com predominância de poros de largura 10 Å (figura 23d). Além disso o método t-plot foi usado para espectralizar a quantidade de área referente a microporosidade e área externa do material, obtendo 55 m²/g de microporos e 570 m²/g de área externa.

A cristalinidade do material também foi avaliada através de análises de PDRX (figura 23b). Apesar da área, o material se mostrou com baixa cristalinidade. O pico em 4,6° (2θ) foi atribuído ao plano (100), em 7,8° (200), em 14,1° (210) e em 26,7° (001).

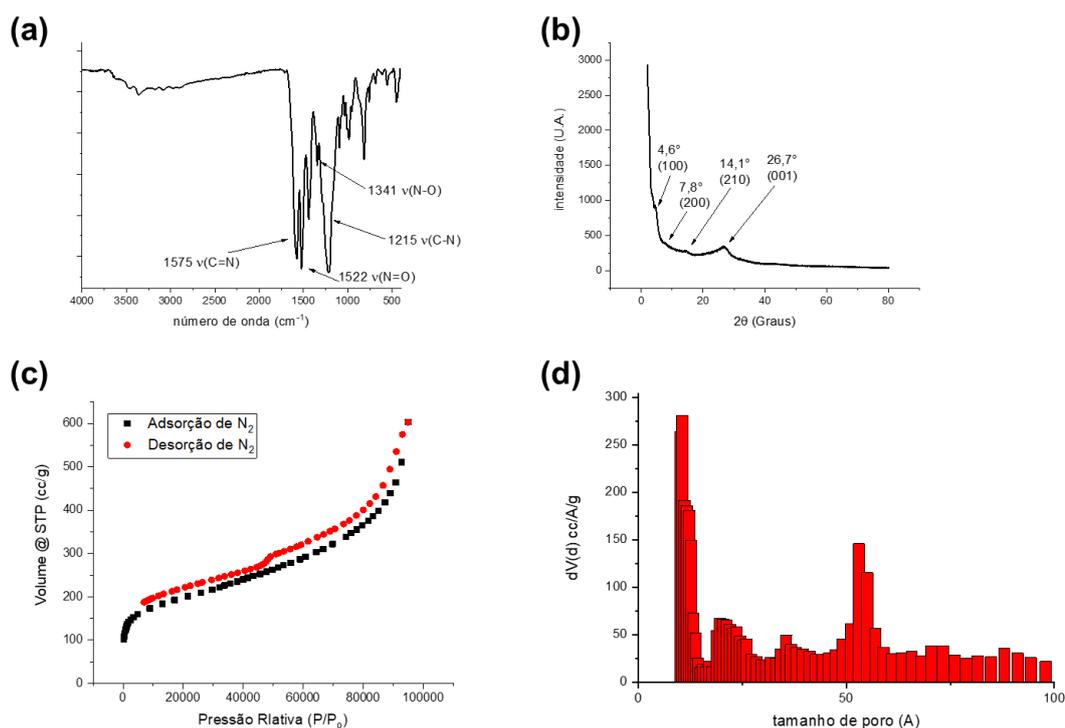
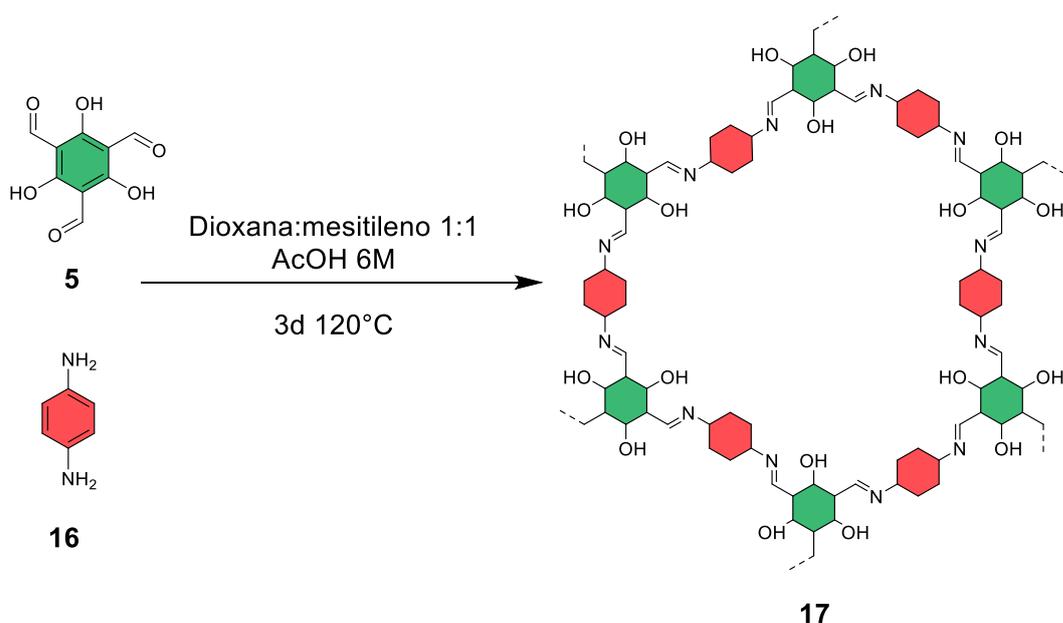


Figura 23: (a) espectro de FTIR; (b) difratograma de pDRX; (c) isoterma de adsorção de N₂; (d) distribuição de poros do Tppa-NO₂-COF sintetizado na condição 8

3.4. Síntese do Tppa-1-COF

Apesar de ter sido efetivamente sintetizado ainda são necessários mais estudos para compreender efetivamente a formação desse material, bem como os possíveis fatores que interferem na formação do material cristalino e com área. Foi proposto, então, que o um dos possíveis problemas estaria nos blocos de construção usados para a síntese. A presença do grupamento nitro presente no pa-NO₂ possivelmente estaria tornando as amins menos reativas pela desativação do anel.

Para avaliar isso, buscou-se um material alternativo sem o grupamento nitro. O material chamado Tppa-1-COF (14) foi escolhido para avaliação disso. A síntese ocorreu segundo a metodologia descrita por Biswal e colaboradores (BISWAL, KANDAMBETH, *et al.*, 2015), pela reação de 13 com 5 nas condições clássicas de síntese dos COFs (mistura de solventes, catálise ácida e atmosfera inerte) (esquema 28).



Esquema 28: síntese do Tppa-1-COF a partir do Tp (tripodal) e Pa-1 (bimodal)

14 foi caracterizado por FTIR, onde foi confirmado a efetiva síntese do mesmo, pela caracterização estrutural (Figura 24a). As bandas referentes a formação do grupamento imina foram atribuídas em 1576 cm⁻¹ ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ e 1256 cm⁻¹ ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$.

A área específica do material foi avaliada pela adsorção e desorção de N_2 , realizado após a troca de solvente com CO_2 super-crítico e pré-tratamento de $120^\circ C$ por 20 horas. Foi obtida isoterma (Figura 24c) tipo I (material tipicamente microporoso) área específica foi de $434\text{ m}^2/\text{g}$, com 303 m^2 de área de microporos e 118 m^2 de área externa. O método DFT foi utilizado para a determinação da distribuição do tamanho de poro, com predominância de poros de largura 14 \AA (Figura 24d).

Além disso a cristalinidade do material também foi avaliada via PDRX, sendo possível observar perfil cristalino do material (Figura 24b). Também foi possível atribuir os principais picos aos planos de reflexão esperados: $4,6^\circ$ (100), $7,7^\circ$ (200), $11,7^\circ$ (210) e $26,7^\circ$ (001).

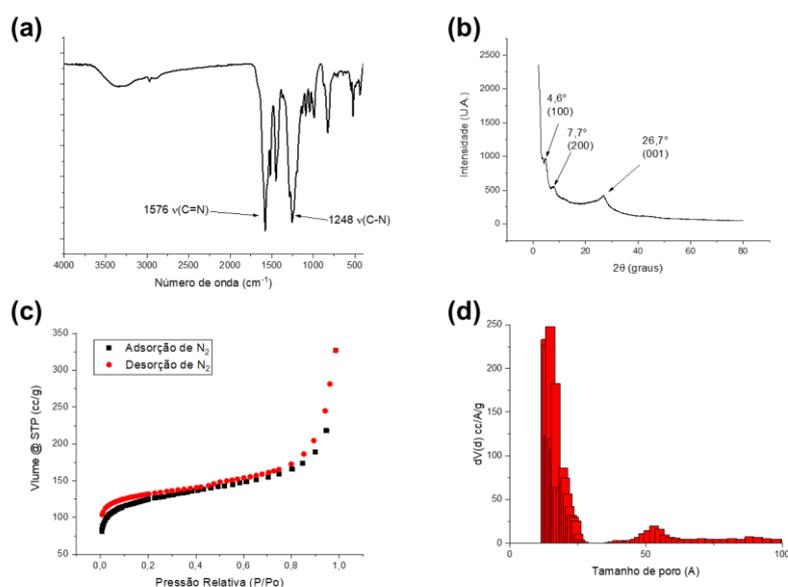


Figura 24: (a) espectro de FTIR; (b) difratograma de pDRX; (c) isoterma de adsorção de N_2 ; (d) distribuição de poros do Tppa-1-COF

Esse material foi reportado na literatura com área de $800\text{ m}^2/\text{g}$. Apesar de uma área relativamente menor, esse material se mostrou melhor e mais próximo do reportado na literatura do que seu análogo com grupamento nitro. Isso demonstra a interferência do mesmo na síntese de um material com alta área específica e cristalinidade.

Outro fator que também pode estar interferindo é a menor simetria do bloco 5 possui (C_{2h}) em relação ao bloco 13 (D_{2h}), em função da

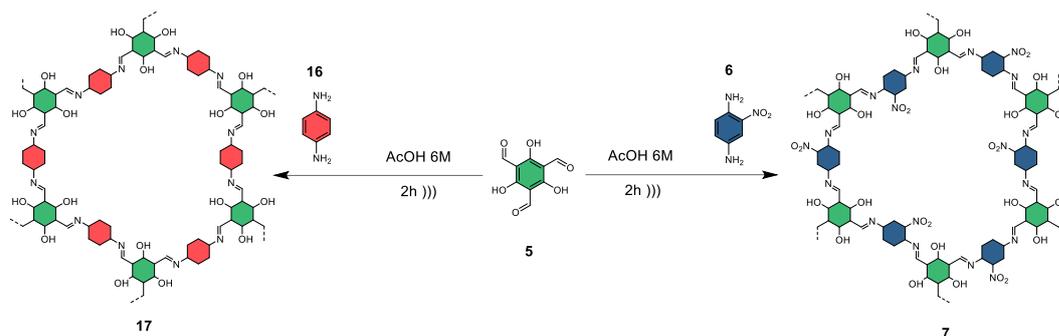
importância da simetria dos blocos frente a síntese dos COFs, principalmente no âmbito da topologia.

3.5. Síntese de COFs através de sonificação

A maioria dos COFs descritos na literatura são sintetizados via reação solvotérmica. Esse processo necessita de muito tempo e energia já que são precisos 3 dias sob aquecimento a 120°C para que os materiais sejam formados. Outro fator primordial na síntese desses materiais é a necessidade de solventes orgânicos caros e tóxicos (1,2-diclorobenzeno, mesitileno, 1,4-dioxana, por exemplo) (DENG, ZHANG, *et al.*, 2019). Isso tudo somado a dificuldade de síntese dos blocos de construção e o alto preço atrelado ao processo, torna esses materiais pouco atrativos mesmo tendo alto desempenho e boa performance frente suas aplicações (MAHMOODI, ZEYDI, 2018).

Uma alternativa interessante para redução de custos está atrelada a redução tanto do tempo reacional quanto da temperatura, bem como a troca dos solventes. Recentemente Zhao e colaboradores reportaram a síntese de 7 COFs conhecidos na literatura via sonificação em solução (*sonochemistry*). Além da síntese em solução aquosa (ácido acético 6 molL⁻¹), essa ocorreu em apenas 60 minutos a temperatura ambiente, entregando áreas específicas e cristalinidade comparáveis as reportadas na literatura. Esses resultados abrem novas vertentes a serem exploradas no mundo dos COFs.

Visando avaliar a aplicabilidade dessa técnica de síntese em outros materiais que não os reportados, os COFs 7 e 14 foram sintetizados (esquema 29). Para tal foi utilizado o sonificador de sonda UP200s da hielscher, com a ponteira de 2,5 mm. Os blocos de construção foram suspensos em ácido acético 6molL⁻¹ e postos em um vaiel de 4 mL. Os produtos, foram recuperados após 2 horas, na forma de emulsão, sendo precipitado em acetona.



Esquema 29: síntese dos COFs através sonificação

FTIR foi realizado visando caracterizar estruturalmente os materiais obtidos (Figura 25). Os estiramentos $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{N})$ foram identificados em ambos os casos em 1578 e 1264 cm^{-1} . Para o 7 ainda foi identificado em 1522 e 1296 cm^{-1} os estiramentos referentes ao grupo nitro. Os principais picos bem como o perfil dos espectros condizem com os mesmos materiais obtidos por vias solvotérmicas, o que indica a efetiva formação dos materiais sob condições mais brandas.

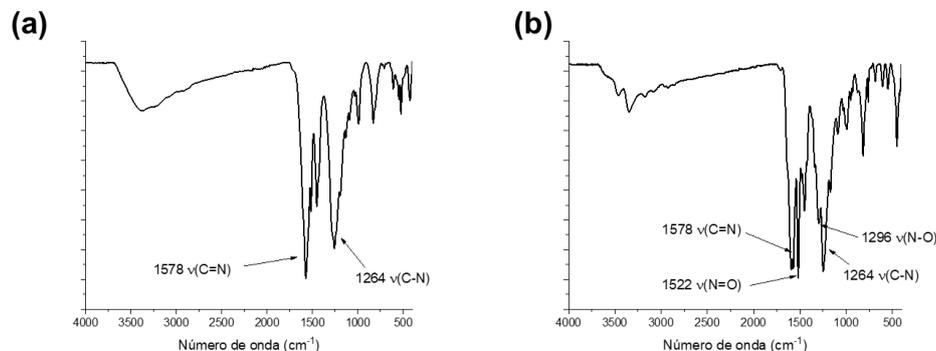


Figura 25: Espectros de FTIR do (a) Tppa-1-sonoCOF e (b) Tppa-NO₂-sonoCOF

A porosidade área dos materiais foi avaliada através da análise de adsorção e desorção de N₂. Ambos os materiais obtiveram isotermas do tipo I, com áreas específicas de 115 m²/g e 377 m²/g para 7 e 14, respectivamente (Figura 26a e 26b). Além disso 7 apresenta 217 m² de área porosa e 117 de área externa, com tamanho de poro majoritário de 16 Å (Figura 26c). Em decorrência do cruzamento das curvas de adsorção e desorção no 7 não foi possível obter os mesmos dados obtidos para 14.

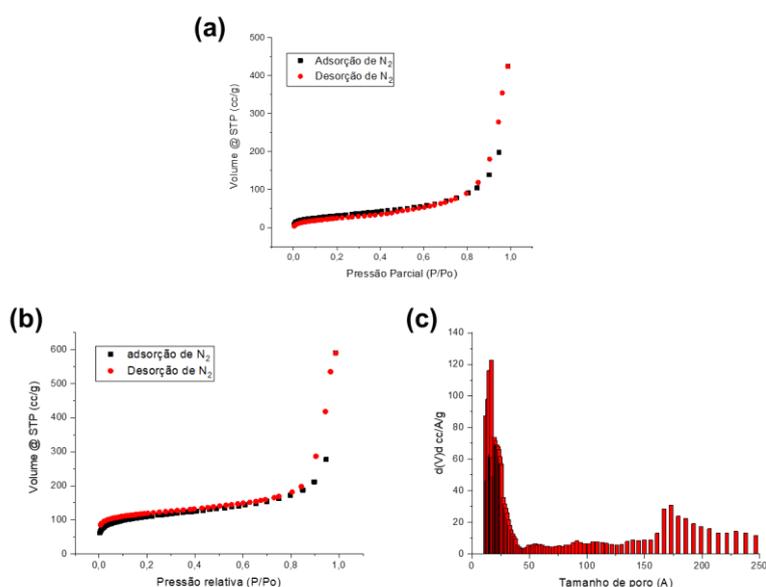


Figura 26: (a) Isotherma de adsorção e desorção de N₂ do tppa-NO₂-sonoCOF; (b) isoterma de adsorção e desorção de N₂ do Tppa-1-sonoCOF; (c) distribuição de poros do Tppa-1-sonoCOF

A cristalinidade dos materiais também foi avaliada via análise de PDRX, sendo em ambos os casos caracterizada como cristalinidade moderada em decorrência dos picos mais alargados (Figura 27). Contudo foi possível atribuir os ângulos de difração aos planos esperados. No 14 foram observados em 4,6° (100), 8,1° (200) e 26,6° (001). Já para o 7 foram observados em 4,1 (100), 14,0 (210) e 26,6° (001).

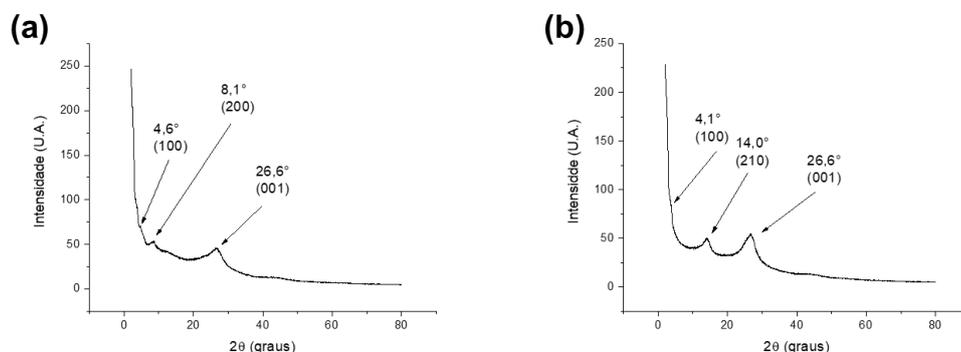


Figura 27: Difratograma de pDRX do (a) Tppa-1-sonoCOF e (b) Tppa-NO₂-sonoCOF

Mesmo necessitando de mais estudos visando compreender melhor a reação bem como as condições e características que permeiam a mesma, é notório que se trata de um campo muito promissor para a síntese dos COFs. Além de reduzir os custos com energia e tempo, a metodologia por sonificação possibilita a síntese dos materiais em solução aquosa, o que aumentando o caráter “verde” que esses materiais possuem.

3.6. Modificações pós-sintéticas

Mesmo sem a obtenção do material ideal, ou seja, cristalino e com alta área específica, o material ainda possui características que possibilitam sua aplicação para conversão dos mesmos em materiais biomiméticos. Em decorrência disso, as modificações pós sintéticas propostas foram realizadas independentemente da qualidade do material. Contudo, em decorrência de não atender a todas as especificações presentes na definição do material em si (sólido, poroso, extenso, cristalino, com alta estabilidade e áreas específicas) o material não pode ser tratado como *Covalent Organic Framework*. Dessa forma o material será tratado como *Covalent Organic Network* (CON).

Para a realização de reações orgânicas no material, adaptações são necessárias. Isso ocorre já que, ao contrário de moléculas discretas, não é possível precisar a massa molar do material. Dessa forma para seguir com as modificações pós-sintéticas a determinação da unidade mínima de formação, ou seja, o padrão que se repete que gera a formação do material, é necessária. Assim a “massa molar” dessa porção e a quantidade de grupos reativos são usados como parâmetro para as adaptações (Figura 29).

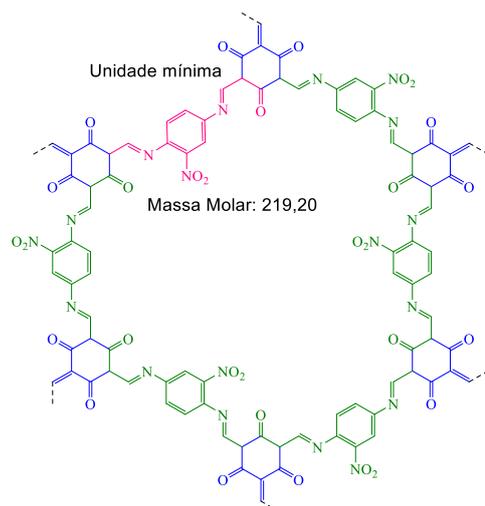
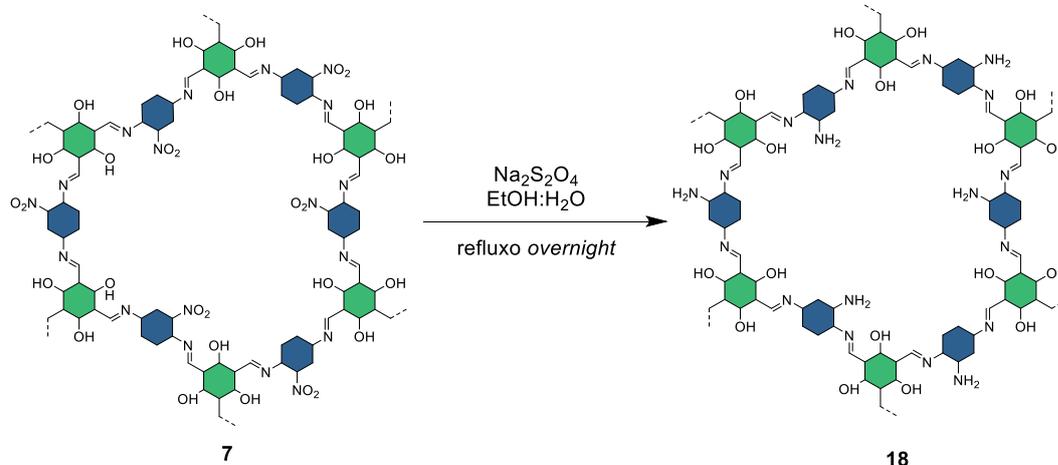


Figura 28: Unidade mínima do Tppa-NO₂-COF

A redução do Tppa-NO₂-CON a Tppa-NH₂-CON foi realizada usando a mesma metodologia previamente testada, variando apenas o tempo reacional, em decorrência da maior complexidade do material frente ao bloco de construção (esquema 28).



Esquema 30: Redução do Tppa-NO₂-CON a Tppa-NH₂-COM

O material foi caracterizado por FTIR (figura 29), onde foi observado o desaparecimento da banda em 1341 cm⁻¹ referente ao estiramento $\nu(\text{N-O})$ e o aparecimento do estiramento $\nu(\text{N-H})$ em 3358 cm⁻¹, muito intensa decorrente da presença, muito provavelmente, de água no material. A

banda em 1573 cm^{-1} se manteve inalterada, indicando que não houve redução do grupo imina da estrutura do poro do material.

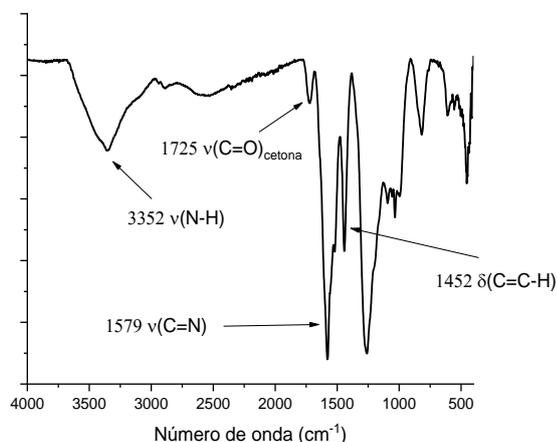
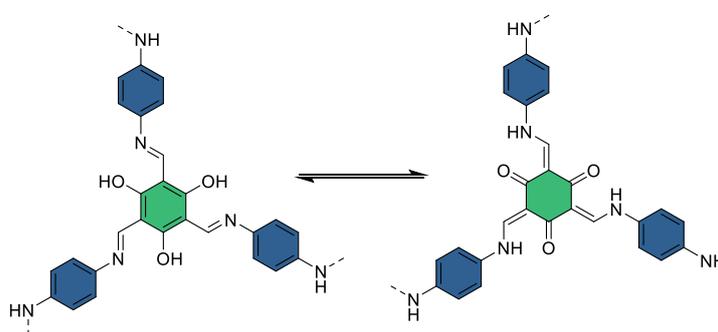


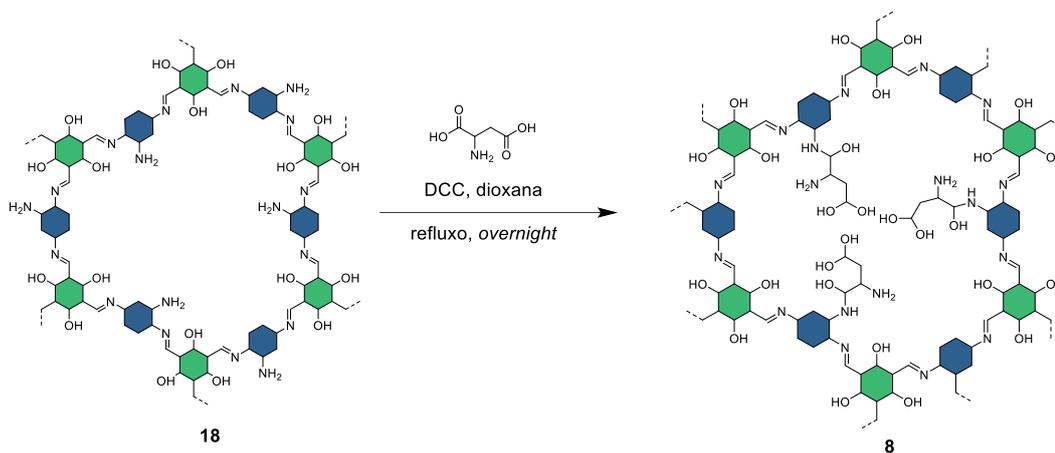
Figura 29: Espectro de FTIR do Tppa-NH₂-COM

Ainda foi observado a presença da banda em 1521 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{N}=\text{O})$, o que indica que a reação não foi completa, necessitando, talvez, de mais tempo racional. Outro ponto importante ressaltar é a intensificação das bandas em 1725 cm^{-1} e 1439 cm^{-1} referentes estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ de cetonas e dobramento $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$, respectivamente, o que indica o aumento da contribuição da tautomeria ceto-enólica presente no material (Esquema 31).



Esquema 31: Tautomeria ceto-enólica presente nos materiais baseados em imina usando Tp como bloco de construção

A partir do Tppa-NH₂-CON, realizou-se a reação de amidação usando ácido aspártico e DCC. A unidade mínima desse novo material, similar à do Tppa-NO₂-COM, foi usada como base e as condições foram as mesmas previamente testadas e que entregaram melhores resultados (dioxana como solvente, refluxo *overnight*).



Esquema 32: obtenção do Tppa-ASP-COM

A caracterização estrutural do produto recuperado (chamado Tppa-ASP-CON) foi realizada via FTIR (Figura 30), evidenciando no espectro apenas uma banda sutil em 1727 cm⁻¹ que, provavelmente, se refere ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ da porção ácida restante, além, das bandas referentes a estrutura do material em si já previamente discutidas. Apesar disso, não é possível tirar conclusões precisas acerca da reação, necessitando de mais estudos para melhor compreendê-la bem como otimizações.

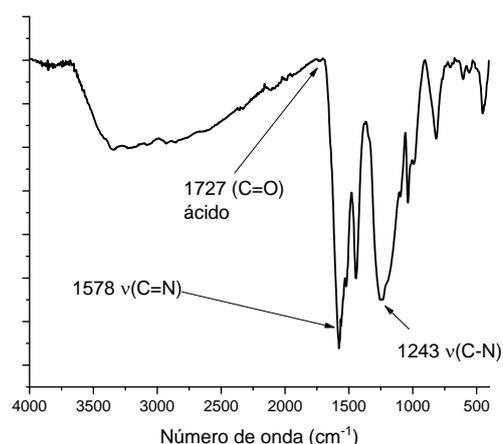


Figura 30: Espectro de FTIR do Tppa-ASP-COM

A utilização de um material sem área específica alta impossibilitou a realização de outras análises que acrescentariam ao espectro de FTIR, como análise de adsorção e desorção de N₂, a qual uma queda considerável na área específica indicaria a ancoragem efetiva do aminoácido. Dessa forma realizou-se apenas a caracterização estrutural, demonstrando ser possível realizar as mesmas reações em materiais com as características adequadas, não descartando a necessidade de otimizações para as mesmas.

4. Conclusões

O *Covalent Organic Network* Tppa-NO₂ foi sintetizado contrariando o objetivo inicial, em decorrência do não cumprimento de todos os requisitos para ser um COF. Mesmo após diversas tentativas de otimização do material em sua forma porosa, cristalina, com altas áreas específicas, as isotermas de adsorção e desorção de N₂ do tipo II, obtidas na maioria das vezes são características de materiais sem porosidade. As análises de pDRX evidenciaram os principais picos de difração que foram atribuídos aos planos esperados. O material foi caracterizado via FTIR, e as principais bandas referentes a formação do grupamento imina (característico da formação do material), foram identificadas. Foi possível obter um material ,

com área específica de 628 m²/g entretanto, em função da baixa reprodutibilidade apresentada, se faz necessário mais estudos acerca da formação do mesmo.

A possibilidade do grupamento nitro presente estar atrapalhando a formação do material foi avaliada e confirmada pela efetiva síntese do material Tppa-1-COF. As isotermas de adsorção e desorção desse material se mostraram mista do tipo I e IV, com área específica de 434 m²/g (com 303 m² de área referente a microporos). A cristalinidade também foi avaliada com os picos de difração atribuídos aos principais planos de difração esperados.

No intuito de obter novas formas mais brandas de síntese dos COFs, a sonificação foi também avaliada para ambos os materiais, utilizando água como solvente. Ambos apresentaram isotermas de adsorção e desorção do tipo IV com áreas de 333 m²/g para o Tppa-1-COF e 100 m²/g de Tppa-NO₂-COF. Isso demonstrou uma nova possibilidade para a síntese dos COFs, em decorrência da simplicidade e economia de tempo, visto que apenas 2 horas de reação são necessárias.

Apesar das adversidades e do material em sua maioria não estar de acordo com as normas impostas, as modificações pós-sintéticas foram realizadas. As mesmas foram previamente realizadas usando reações modelo. A redução do grupamento nitro à amina foi realizada e suas bandas confirmadas por FTIR, bem como a formação da ligação amida entre o ácido aspártico e o material formando assim o Tppa-ASP-CON.

Foi possível concluir a efetiva síntese do triformilfluoroglucinol a partir da reação de Duff e não foi possível otimizar a metodologia baseada na reação de Reimer-Tiemman. Apesar de não ter sido utilizado na síntese dos COFs, o 2-nitro-tereftaldeído foi efetivamente sintetizado, o que demonstra novas possibilidades de materiais usando esse bloco de construção facilmente sintetizado.

5. Perspectivas

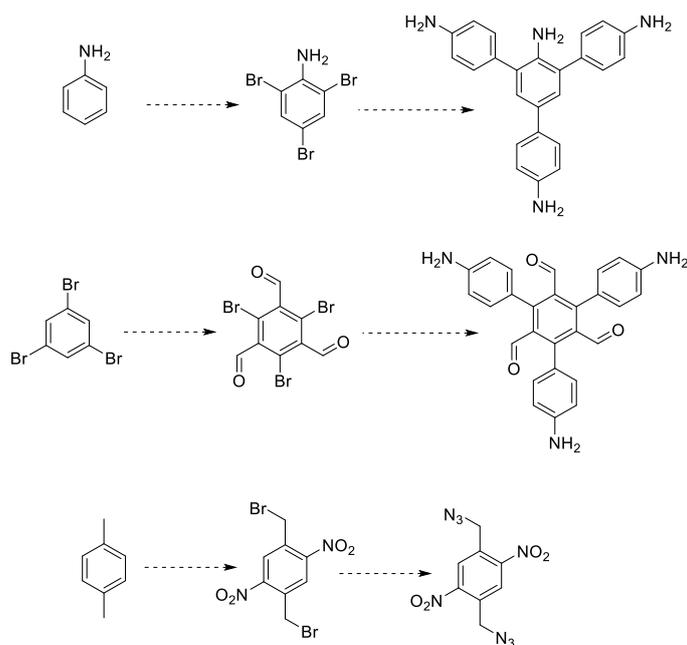
As metodologias alternativas para a síntese do triformilfluoroglucinol bem como outros blocos de construção precisa ser otimizada, de maneira a corroborar com os indícios encontrados da possibilidade a formação dos mesmos usando reagentes mais acessíveis e condições mais brandas.

A síntese do material em si ainda precisa de ajustes sendo necessário maiores estudos acerca da formação do mesmo, bem como a influência do grupamento nitro e da menor simetria do bloco na formação COF. Além disso mais estudos pautados na síntese por sonificação são necessárias já que se mostra uma ótima alternativa para baratear os custos de formação desses materiais.

A compreensão da reação de amidação no material ainda se faz necessária e otimizações para a mesma precisam ser feitas. Além disso a utilização de outros *linkers* também é um ponto a ser estudados, como triazóis, são também uma expertise do laboratório, sendo de interesse incluí-lo no interior dos materiais.

Ademais, as modificações pós-sintéticas a incorporação de zinco no interior do material juntamente com a avaliação do material Zn@COF frente a conversão de CO₂ é um passo fundamental visando alcançar a proposta inicial do projeto.

Por último vale ressaltar a necessidade de um material facilmente sintetizável que atenda as exigências da definição (poroso, extenso, cristalinos, com altas áreas específicas e estabilidade). Outra perspectiva permeia a síntese de novos blocos de construção que agregariam no âmbito, tanto da formação de novos materiais, quanto no âmbito da química por trás dos mesmos, de maneira a obter novos materiais acessíveis para não só essas, mas diversas outras aplicações (esquema 33).



Esquema 33: perspectivas de blocos de construção para formação de novos materiais

6. Procedimentos Experimentais

6.1. Materiais e métodos

Os reagentes e solventes disponíveis comercialmente, fornecidos pela sigma-aldrich; Oakwood chemicals e isofar, foram utilizados sem qualquer purificação. 1,4-dioxana que foi seca por agitação em sódio por uma noite seguido de destilação sob pressão atmosférica utilizando sódio metálico na presença de benzofenona como indicador.

A evaporação dos solventes foi realizada em rota-evaporador modelo Fisatom 803. Em todos os casos, a eliminação de traços de solvente foi realizada em um sistema de alto vácuo a 0,5 mmHg. O acompanhamento das reações foi feito por cromatografia em camada fina utilizando cromatofolhas de alumínio com gel sílica 60 F-254 e foi observada com luz ultravioleta.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um aparelho Varian Gemini 500 e Bruker 400 em clorofórmio ou DMSO

deuterados. Os valores de deslocamento químico (δ) foram expressos em ppm em referência ao tetrametilsilano (TMS) para o RMN- ^1H . As constantes de acoplamento foram expressas em Hertz.

As análises por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR-ATR) dos compostos e materiais foram realizadas no Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) do Departamento de Física da PUC-Rio utilizando-se o espectrômetro Spectrum 2, da Perkin Elmer, no modo ATR e no espectrômetro Alpha II, da Bruker, no modo ATR.

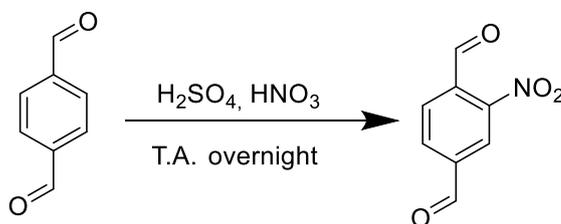
Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram realizadas usando N_2 a 77 K em um analisador de adsorção Quantachrome Nova 1200, no Laboratório de Investigação de Estrutura Química e Nanotecnologia – InterLab da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Os padrões de difração de raios X de pó (PDRX) foram registrados em um difratômetro Shimadzu XRD7000 da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), utilizando radiação Cu-K α na faixa de 2° a $80^\circ 2\theta$.

A análise de termogravimetria foi realizada no TGA-51 da Shimadzu atmosfera de N_2 (fluxo de 20 mL/min), com taxa de aquecimento de 10°C por minuto indo até 500°C e porta-amostra de platina.

6.2. Síntese dos blocos de construção

6.2.1. Síntese do 2-nitro tereftaldeído



Em um balão de 50 mL submerso em banho de gelo, foi feita a mistura sulfonítrica adicionando calmamente ácido nítrico fumegante (HNO_3 ; 1,0 mL) em ácido sulfúrico (H_2SO_4 ; 13,0 mL) sob agitação vigorosa.

Após 15 minutos, tereftaldeído (1,3413; 10 mmol) foi adicionado aos poucos. Retirou-se o banho de gelo e a reação foi deixada *overnight* sob agitação vigorosa. Após isso, verteu-se a reação em um bequer de 500,0 mL em banho de gelo para a neutralização da reação sob agitação (100 mL de solução saturada de NaHCO₃ seguido do sal puro). Com o aparecimento do primeiro precipitado, deixou-se agitando por um tempo e filtrada em seguida usando um funil de vidro sintetizado e seco sob vácuo. Foi obtido um pó amarelo muito solúvel em água com 60% de rendimento.

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 10,48 (s, 1H, H-C=O); 10,18 (s, 1H, H-C=O); 8,62 (s, 1H, Ar-H); 8,29 (d, 1H, Ar-H); 8,11 (d, 1H, Ar-H) ppm

FTIR-ATR: 1692 v (C=O); 1529 v (N=O); 1353 v (N-O) cm⁻¹

6.2.2. Síntese do 2,4,6-triformilfloroglucinol

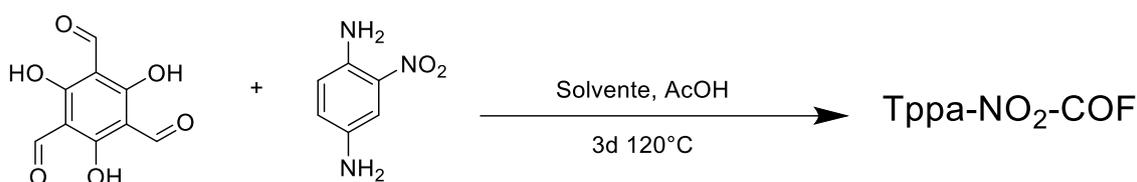


Em um balão de fundo redondo, posto em banho de gelo e sal, hexametenotetraamina (HMTA; 32 mmol; 2 eq) foi dissolvido em ácido trifluoroacético (TFA; 30 mL) sem permitir que a temperatura subisse muito, adicionando por 2 horas. Após completa dissolução do HMTA foi adicionado fluoroglucinol (16 mmol; 1 eq) aos poucos, observando a solução ficando de cor amarela. A reação foi deixada a 100°C *overnight*. Foi adicionado, após isso, uma solução de ácido clorídrico 3 mol/L (50 ml) deixando a mistura reacional reagir por mais 5 hora a 100°C. O balão foi posto, então, no freezer para precipitar o produto desejado o precipitado foi filtrado ainda frio e lavado com etanol gelado e éter. Foi obtido um pó amorfo de cor caramelo-avermelhado com rendimento de 40%.

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 14,12 (s, 3H, Ar-OH); 10,14 (s, 3H, H-C=O)
ppm

FTIR-ATR: 2821 v (O-H); 1635 v (C=O); 1248 v (H-C=O)

6.3. Síntese e otimização do Tppa-NO₂-COF



Em uma granada de COF, adicionou-se triformilfluoroglucinol (Tp; 0,0630g; 0,3 mmol), 2-nitro 1,4-fenilenodiamina (pa-NO₂; 0,0689g; 0,45 mmol) e a mistura de solventes adequada (3,0 mL). A granada foi posta no banho de ultrassom por 15 minutos com posterior adição de ácido acético (0,5 mL). A atmosfera foi trocada (quando necessário), a granada fechada e posta em banho de glicerina a 120°C por 72 h. Após isso filtrou-se o precipitado que foi posto em um papel de filtro submerso em acetona, sendo trocada a cada 24 horas, por uma semana para a limpeza dos poros. Foi obtido um pó vermelho vinho com rendimento de 68 a 95%.

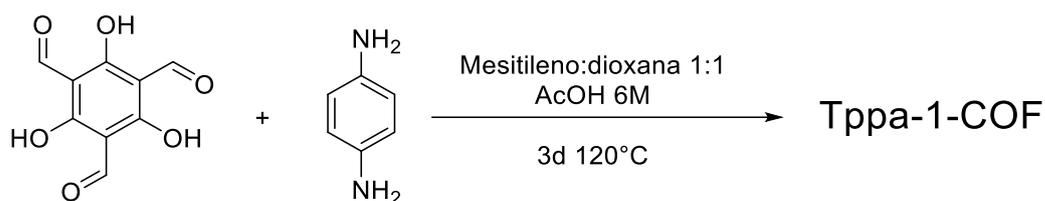
Entrada	Dioxana	Mesitileno	AcOH	Atmosfera	Observação
1	sim	sim	6 M	Ar	Secagem sob Vácuo
2	sim	sim	6 M	Ar	2 eq de anilina como modulador
3	sim	não	6 M	Ar	
4	sim	não	3 M	Ar	Dioxana sem pré-purificação

5	sim	não	12 M	Ar	Dioxana sem pré-purificação
6	sim	sim	6 M	N ₂ /O ₂	Dioxana sem pré-purificação
7	sim	não	6 M	N ₂ /O ₂	Dioxana sem pré-purificação
8	Sim	Sim	6 M	N ₂ /O ₂	Secagem sob vácuo

FTIR-ATR: 1575 v (C=N); 1512 v (N=O); 1320 v (N-O);

Área Específica média: de 50 a 628 m²/g

6.4. Síntese do Tppa-1-COF

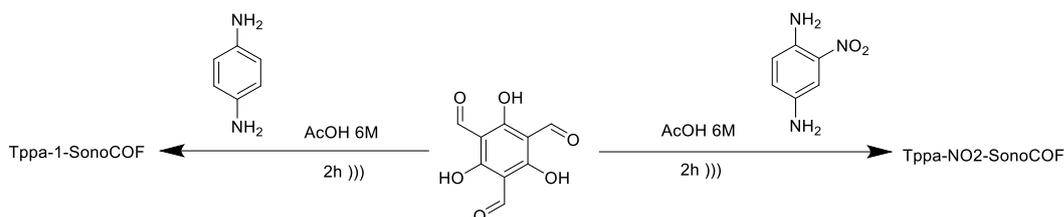


Em uma granada de COF, adicionou-se triformilfluoroglucinol (Tp; 0,063g; 0,3 mmol), 1,4-fenilenodiamina (pa-1; 0,0486g; 0,45 mmol) e uma mistura de dioxana (1,5 mL) e mesitileno (1,5 mL). A granada foi posta no banho de ultrassom por 10 minutos com posterior adição de ácido acético 6 molL⁻¹ (0,5 mL). A atmosfera foi trocada e a granada foi fechada e posta em banho de glicerina a 120°C por 72 h. Após isso filtrou-se o precipitado que foi posto em um papel de filtro submerso em acetona, sendo trocada a cada 24 horas, por uma semana para a limpeza dos poros. Foi obtido um pó vermelho vinho com rendimento de 84%.

FTIR-ATR: 1576 v(C=N), 1248 v(C-N).

Área Específica: 434 m²/g

6.5. Síntese dos sonoCOFs



Em um *vial* 4 mL foram pesados os blocos de construção triformilfluoroglucinol (Tp; 0,0252 g; 0,12 mmol) e 1,4-fenilenodiamina (pa-1; 0,0086 g; 0,08 mmol) ou 2-nitro-1,4-fenilenodiamina (pa-NO₂; 0,0122 g; 0,08 mmol), seguido pela adição de ácido acético 6 molL⁻¹ (2,0 ml). A mistura foi sonificada por 2 horas usando sonificador de sonda UP200s da Hielscher, com a ponteira de 2,5 mm, frequência máxima (60 Hz) e ciclo completo (amplitude 1). Passado o tempo o sonificador foi desligado e o *vial* foi deixado esfriar até a temperatura ambiente. A emulsão formada foi vertida em um beque contendo acetona e deixou-se decantar, com o sobrenadante sendo trocado periodicamente. Um precipitado em forma de agulhas foi obtido com coloração vermelho vinho e rendimento de 75 e 50% respectivamente.

- Tppa-1-sonoCOF

FTIR-ATR: 1578 v(C=N), 1264 v(C-N).

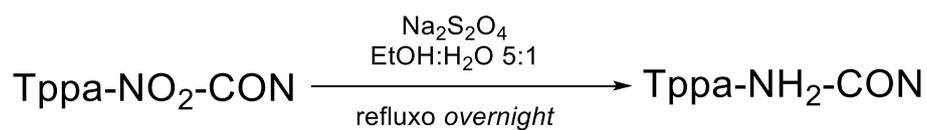
Área Específica: 333 m²/g

- Tppa-NO₂-sonoCOF

FTIR-ATR: 1578 v(C=N), 1522 v(N=O), 1296 v(N-O), 1264 v(C-N).

Área Específica: 115 m²/g

6.6. Redução do Tppa-NO₂-CON a Tppa-NH₂-CON



Tppa-NO₂-CON (0,6 g) e ditonito de sódio (Na₂S₂O₄; 3,6 g) foram pesados em um balão de 100 mL, seguido da dição de uma mistura 5:1 de etanol:água. A mistura foi agitada em refluxo *overnight* e o produto filtrado a vácuo e lavado com água, etanol e acetona. Foi obtido um sólido marrom escuro, com 90% de rendimento.

FTIR: 3352 v(N-H); 1725 v(C=O)_{cetona}; 1579 v(C=N); 1439 δ(C=C-H); 1261 v(C-N)

7. Referências

"Each Country's Share of CO₂ Emissions". **Union of Concerned Scientist**, 2019. .

AHRLAND, S., CHATT, J., DAVIES, N. R. "The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions", **Quarterly Reviews, Chemical Society**, v. 12, n. 3, p. 265–276, 1958. DOI: 10.1039/QR9581200265. .

AKYUZ, L. "An imine based COF as a smart carrier for targeted drug delivery: From synthesis to computational studies", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 294, n. July 2019, p. 109850, 2020. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109850. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109850>.

ALDER, R. W., PHILLIPS, J. G. E., "1,3-Dicyclohexylcarbodiimide". **Encyclopedia of reagents for organic synthesis**, [S.l: s.n.], 2017. p. 1–9. DOI: doi:10.1002/047084289x.rd146.pub3.

AN, S., XU, T., PENG, C., *et al.* "Rational design of functionalized covalent organic frameworks and their performance towards CO₂ capture", **RSC Advances**, v. 9, n. 37, p. 21438–21443, 2019. DOI: 10.1039/c9ra03487k. .

AUMÜLLER, A., ERK, P., KLEBE, G., *et al.* "A Radical Anion Salt of 2,5-Dimethyl-N,N'-dicyanoquinonediimine with Extremely High Electrical Conductivity", **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 25, n. 8, p. 740–741, 1986. DOI: doi:10.1002/anie.198607401. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.198607401>.

BERNAL, J. D. "SCIENCE, INDUSTRY AND SOCIETY IN THE NINETEENTH CENTURY", **Centaurus**, v. 3, n. 1, p. 138–165, 1953. DOI: doi:10.1111/j.1600-0498.1953.tb00526.x. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0498.1953.tb00526.x>.

BISWAL, B. P., KANDAMBETH, S., CHANDRA, S., *et al.* "Pore surface engineering in porous, chemically stable covalent organic frameworks for water adsorption", **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 47, p. 23664–23669, 2015. DOI: 10.1039/c5ta07998e. .

BOJANOVA, I. "The digital revolution: What's on the horizon", **IT Professional**, v. 16, n. 1, p. 8–12, 2014. DOI: 10.1109/MITP.2014.11. .

BOONE, C. D., HABIBZADEGAN, A., GILL, S., *et al.* "Carbonic anhydrases and their biotechnological applications", **Biomolecules**, v. 3, n. 3, p. 553–562, 2013. DOI: 10.3390/biom3030553. .

BOTTOMS, R. R. **Process for separating acidic gases. Us1783901**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/21/dc/33/8f7f493bfaae75/US1783901.pdf>. , 1930

CALIK, M., SICK, T., DOGRU, M., *et al.* "From Highly Crystalline to Outer Surface-Functionalized Covalent Organic Frameworks-A Modulation Approach", **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 4, p. 1234–1239, 2016. DOI: 10.1021/jacs.5b10708. .

CHEN, G., HUANG, S., KOU, X., *et al.* "Embedding Functional Biomacromolecules within Peptide-Directed Metal–Organic Framework (MOF) Nanoarchitectures Enables Activity Enhancement", **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 59, n. 33, p. 13947–13954, 2020. DOI: 10.1002/anie.202005529. .

CHEN, L., FURUKAWA, K., GAO, J., *et al.* "Photoelectric covalent organic frameworks: Converting open lattices into ordered donor-acceptor heterojunctions", **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 28, p. 9806–9809, 2014. DOI: 10.1021/ja502692w. .

CHENG, H. Y., WANG, T. "Covalent Organic Frameworks in Catalytic Organic Synthesis", **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 363, n. 1, p. 144–193, 2021. DOI: 10.1002/adsc.202001086. .

CHERASSE, Y., URADE, Y. "Dietary zinc acts as a sleep modulator", **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 11, 2017. DOI: 10.3390/ijms18112334. .

CIFUENTES, J. M. C., FERREIRA, B. X., ESTEVES, P. M., *et al.* "Decarboxylative Cross-Coupling of Cinnamic Acids Catalyzed by Iron-Based Covalent Organic Frameworks", **Topics in Catalysis**, v. 61, n. 7–8, p. 689–698, 2018. DOI: 10.1007/s11244-018-0910-9. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-018-0910-9>.

COSTA, P. R. R., PILLI, R. A., PINHEIRO, S. **substancias carboniladas e seus derivados**. 2º ed. [S.l.: s.n.], 2019.

CÔTE, A. P., ANNABELLE I. BENIN, OCKWIG, N. W., *et al.* "Porous ,

Crystalline , Covalent Organic Frameworks", v. 310, n. November, p. 1166–1171, 2005. .

CÔTÉ, A. P., EL-KADERI, H. M., FURUKAWA, H., *et al.* "Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2D covalent organic frameworks", **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 43, p. 12914–12915, 2007. DOI: 10.1021/ja0751781. .

CUMMING, W. M. **Preparation of 3-nitrobenzaldehyde**. 1937. Systematic organic chemistry. Disponível em: <https://prepchem.com/synthesis-of-3-nitrobenzaldehyde/>. Acesso em: 5 jul. 2019.

DAMEN, K., TROOST, M. Van, FAAIJ, A., *et al.* "A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies", **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 32, n. 2, p. 215–246, 2006. DOI: 10.1016/j.pecs.2005.11.005. .

DEMESSENCE, A., D'ALESSANDRO, D. M., FOO, M. L., *et al.* "Strong CO₂ binding in a water-stable, triazolate-bridged metal-organic framework functionalized with ethylenediamine", **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 25, p. 8784–8786, 2009. DOI: 10.1021/ja903411w. .

DENG, L., ZHANG, J., GAO, Y. "Synthesis, Properties, and Their Potential Application of Covalent Organic Frameworks (COFs)", **Mesoporous Materials - Properties and Applications**, p. 1–27, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.82322. .

DILOKEKUNAKUL, W., TEERACHAWANWONG, P., KLOMKLIANG, N., *et al.* "Effects of nitrogen and oxygen functional groups and pore width of activated carbon on carbon dioxide capture: Temperature dependence", **Chemical Engineering Journal**, v. 389, n. February, p. 124413, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124413. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124413>.

DING, S. Y., GAO, J., WANG, Q., *et al.* "Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction", **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 49, p. 19816–19822, 2011. DOI: 10.1021/ja206846p. .

DUNCAN, N. C., HAY, B. P., HAGAMAN, E. W., *et al.* "Thermodynamic, kinetic, and structural factors in the synthesis of imine-linked dynamic

covalent frameworks", **Tetrahedron**, v. 68, n. 1, p. 53–64, 2012. DOI: 10.1016/j.tet.2011.10.052. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2011.10.052>.

FELDMAN, K. S., GONZALEZ, I. Y., GLINKERMAN, C. M. "Intramolecular [3 + 2] cyclocondensations of alkenes with indolidenes and indolidenium cations", **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 43, p. 15138–15141, 2014. DOI: 10.1021/ja508421e. .

FLOYD, W. C., BAKER, S. E., VALDEZ, C. A., *et al.* "Evaluation of a carbonic anhydrase mimic for industrial carbon capture", **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 17, p. 10049–10055, 2013. DOI: 10.1021/es401336f. .

FU, Y., JIANG, Y. B., DUNPHY, D., *et al.* "Ultra-thin enzymatic liquid membrane for CO₂ separation and capture", **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2018. DOI: 10.1038/s41467-018-03285-x. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-03285-x>.

FURUKAWA, H., YAGHI, O. M. "Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications", **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 25, p. 8875–8883, 2009. DOI: 10.1021/ja9015765. .

GHAFFARZADEH, M., AKHAVAN, P. "Reductive acylation of nitroarenes to anilides by sodium sulfite in carboxylic acids", **Chemistry Letters**, v. 43, n. 9, p. 1417–1419, 2014. DOI: 10.1246/cl.140454. .

GONÇALVES, R. S. B., DEOLIVEIRA, A. B. V., SINDRA, H. C., *et al.* "Heterogeneous Catalysis by Covalent Organic Frameworks (COF): Pd(OAc)₂@COF-300 in Cross-Coupling Reactions", **ChemCatChem**, v. 8, n. 4, p. 743–750, 2016. DOI: 10.1002/cctc.201500926. .

GRUNENBERG, L., SAVASCI, G., TERBAN, M. W., *et al.* "Amine-Linked Covalent Organic Frameworks as a Platform for Postsynthetic Structure Interconversion and Pore-Wall Modification", **Journal of the American Chemical Society**, v. 143, n. 9, p. 3430–3438, 2021. DOI: 10.1021/jacs.0c12249. .

GUO, J., JIANG, D. "Covalent Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis: Principle, Current Status, and Challenges", **ACS Central Science**, v. 6, n. 6, p. 869–879, 2020. DOI: 10.1021/acscentsci.0c00463. .

- HILL, K., BARANOWSKI, T., SCHMIDT, W., *et al.* **Bohr Effect**. 2019. Encyclopedia of Exercise Medicine in Health and Disease. DOI: 10.1007/978-3-540-29807-6_2170. Disponível em: <https://www-ncbi-nlm-nih.gov.ez370.periodicos.capes.gov.br/books/NBK526028/>.
- HOBBSAWM, E. **Age of Revolution: 1789-1848**. [S.l: s.n.], 2010. Disponível em: <http://books.google.it/books?id=aaOyLRezgKgC>.
- HUANG, N., KRISHNA, R., JIANG, D. "Tailor-Made Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks: Systematic Functionalization for Performance Screening", **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 22, p. 7079–7082, 2015. DOI: 10.1021/jacs.5b04300. .
- HUANG, Y., ZHANG, S., CHEN, H., *et al.* "A Zinc Coordination Complex Mimicking Carbonic Anhydrase for CO₂ Hydrolysis and Sequestration", **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 15, p. 9916–9921, 2019. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01059. .
- IBS, K.-H., FUNCTION, Z. I., RINK, L. "Immunity Enhanced by Trace Elements", **Sciences-New York**, v. 133, n. 5 Suppl 1, p. 1452S–6S, 2003. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12730441>.
- ICKE, R. N., REDEMANN, C. E., WISEGARVER, B. B., *et al.* **m-NITROBENZALDEHYDE DIMETHYLACETAL**. 1949. Organic Syntheses. DOI: 10.15227/orgsyn.029.0072. Disponível em: <http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV3P0644>. Acesso em: 18 jul. 2019.
- JHONNY MAURICIO CIFUENTES. **Redes Orgânicas Covalentes como Nanocatalisadores e entrega controlada de fármacos**. 2019. PUC-Rio, 2019.
- JIANG, J., ZHAO, Y., YAGHI, O. M. "Covalent Chemistry beyond Molecules", **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 10, p. 3255–3265, 2016. DOI: 10.1021/jacs.5b10666. .
- JIANG, Y., LIU, C., HUANG, A. "EDTA-Functionalized Covalent Organic Framework for the Removal of Heavy-Metal Ions", **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 35, p. 32186–32191, 2019. DOI: 10.1021/acsami.9b11850. .
- JIN, C., ZHANG, S., ZHANG, Z., *et al.* "Mimic Carbonic Anhydrase Using Metal-Organic Frameworks for CO₂ Capture and Conversion", **Inorganic**

Chemistry, v. 57, n. 4, p. 2169–2174, 2018. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b03021. .

JIN, Y., YU, C., DENMAN, R. J., *et al.* "Recent advances in dynamic covalent chemistry", **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 16, p. 6634–6654, 2013. DOI: 10.1039/c3cs60044k. .

KATSOULIDIS, A. P., ANTYPPOV, D., WHITEHEAD, G. F. S., *et al.* "Chemical control of structure and guest uptake by a conformationally mobile porous material", **Nature**, v. 565, n. 7738, p. 213–217, 2019. DOI: 10.1038/s41586-018-0820-9. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-018-0820-9>.

KAYA, Y. **The role of CO₂ removal and disposal. Energy Conversion and Management**. [S.l: s.n.], 1995

KENNEDY, K. K., MASEKA, K. J., MBULO, M. "Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater: Towards Engineering Clay Minerals", **Open Journal of Applied Sciences**, v. 08, n. 08, p. 355–369, 2018. DOI: 10.4236/ojapps.2018.88027. .

KIM, M. C., LEE, S. Y. "Comparative study on the catalytic hydration of carbon dioxide by catalysts that mimic carbonic anhydrase prepared with zinc salts", **ChemCatChem**, v. 7, n. 4, p. 698–704, 2015. DOI: 10.1002/cctc.201402830. .

KINOSHITA, Y., MATSUBARA, I., SAITO, Y. "The Crystal Structure of Bis(succinonitrilo)copper(I) Nitrate", **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 32, n. 7, p. 741–747, 1959. DOI: 10.1246/bcsj.32.741. .

LEE, S. Y., PARK, S. J. "A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 1–11, 2015. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.09.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.001>.

LEE, Z. H., LEE, K. T., BHATIA, S., *et al.* "Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2599–2609, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.01.077. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.077>.

LI, H., EDDAOUDI, M., GROU, T. L., *et al.* "Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: Gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC

- = 1,4-benzenedicarboxylate) [28]", **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 33, p. 8571–8572, 1998. DOI: 10.1021/ja981669x. .
- LI, Hailian, EDDAOUDI, M., O'KEEFFE, M., *et al.* "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", v. 402, n. November, p. 276–279, 1999. .
- LINDSKOG, S., COLEMAN, J. E. "The catalytic mechanism of carbonic anhydrase", **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 70, n. 9, p. 2505–2508, 1973. DOI: 10.1073/pnas.70.9.2505. .
- LINDSKOG, Sven. "Structure and mechanism of Carbonic Anhydrase", **Pharmacology and Therapeutics**, v. 74, n. 1, p. 1–20, 1997. DOI: 10.1016/S0163-7258(96)00198-2. .
- LYLE, S. J., WALLER, P. J., YAGHI, O. M. "Covalent Organic Frameworks: Organic Chemistry Extended into Two and Three Dimensions", **Trends in Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 172–184, 2019. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.03.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.03.001>.
- MA, L., WANG, S., FENG, X., *et al.* "Recent advances of covalent organic frameworks in electronic and optical applications", **Chinese Chemical Letters**, v. 27, n. 8, p. 1383–1394, 2016. DOI: 10.1016/j.cclet.2016.06.046. .
- MAHMOODI, N. O., ZEYDI, M. M. "Recent synthetic routes for the synthesis of symmetrical tris-compound", **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 15, n. 2, p. 311–336, 2018. DOI: 10.1007/s13738-017-1233-7. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13738-017-1233-7>.
- MAIA, R. A., OLIVEIRA, F. L., NAZARKOVSKY, M., *et al.* "Crystal Engineering of Covalent Organic Frameworks Based on Hydrazine and Hydroxy-1,3,5-Triformylbenzenes", **Crystal Growth and Design**, v. 18, n. 9, p. 5682–5689, 2018. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01110. .
- MARCHETTI, L., LEVINE, M. "Biomimetic catalysis", **ACS Catalysis**, v. 1, n. 9, p. 1090–1118, 2011. DOI: 10.1021/cs200171u. .
- MARTUNUS, HELWANI, Z., WIHEEB, A. D., *et al.* "Improved carbon dioxide capture using metal reinforced hydrotalcite under wet conditions", **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 7, p. 127–136,

2012. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.01.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.01.007>.

MENG, L.-Y., PARK, S.-J. "Influence of MgO template on carbon dioxide adsorption of cation exchange resin-based nanoporous carbon", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 366, n. 1, p. 125–129, 2012. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.09.019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.019>.

MICEK, T. "Carbon Capture and Storage (CCS) in 2100 : Price Estimate for ' Technological Learning ' Term Paper", p. 1–23, 2010. .

MISHRA, V., YADAV, V. K., SINGH, J. K., *et al.* "Electronic Structure of a Semiconducting Imine-Covalent Organic Framework", **Chemistry - An Asian Journal**, v. 14, n. 24, p. 4645–4650, 2019. DOI: 10.1002/asia.201900586. .

MOFFATT, J. G. "Sulfoxide-carbodiimide reactions. X. Mechanism of the oxidation reaction", **J. Org. Chem.**, v. 36, p. 1909–1912, 1971. .

MOKLE, S., NANDED, Y. M., DAWANE, B. "An improved procedure for the synthesis of 2-hydroxybenzaldehyde and 2- An improved procedure for the synthesis of 2-hydroxybenzaldehyde and 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde", n. February, p. 100–101, 2006. .

MONDAL, M. K., BALSORA, H. K., VARSHNEY, P. "Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review", **Energy**, v. 46, n. 1, p. 431–441, 2012. DOI: 10.1016/j.energy.2012.08.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.006>.

NAGAI, A., GUO, Z., FENG, X., *et al.* "Pore surface engineering in covalent organic frameworks", **Nature Communications**, v. 2, n. 1, 2011. DOI: 10.1038/ncomms1542. .

NUNEZ, C. **Carbon dioxide levels are at a record high. Here's what you need to know.** 2020. Nationalgeographic. Disponível em: <https://www.nationalgeographic.com/environment/global-warming/greenhouse-gases/>.

PÉREZ-CARVAJAL, J., BOIX, G., IMAZ, I., *et al.* "The Imine-Based COF TpPa-1 as an Efficient Cooling Adsorbent That Can Be Regenerated by Heat or Light", **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 39, p. 1–5, 2019. DOI: 10.1002/aenm.201901535. .

- PEREZ, E. V., KARUNAWEEERA, C., MUSSELMAN, I. H., *et al.* "Origins and evolution of inorganic-based and MOF-based mixed-matrix membranes for gas separations", **Processes**, v. 4, n. 3, 2016. DOI: 10.3390/pr4030032. .
- RADZICKA, A., WOLFENDEN, R. "A proficient enzyme", **Science**, v. 267, n. 5194, p. 90–93, 1995. DOI: 10.1126/science.7809611. .
- RITCHIE, H., ROSER, M. **CO₂ and Greenhouse Gas Emissions**. 2020. Our World in Data.
- ROCHELLE, G. T. "Amine Scrubbing for CO₂ Capture", **Carbon Capture and Greenhouse Gases**, v. 325, n. September 2009, p. 1–28, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-28036-8_100191. .
- ROGELJ, J., DEN ELZEN, M., HÖHNE, N., *et al.* "Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °c", **Nature**, v. 534, n. 7609, p. 631–639, 2016. DOI: 10.1038/nature18307. .
- ROWAN, S. J., CANTRILL, S. J., COUSINS, G. R. L., *et al.* "Dynamic Covalent Chemistry", **ChemInform**, v. 33, n. 30, p. no-no, 2002. DOI: 10.1002/chin.200230295. .
- ROWSELL, J. L. C., YAGHI, O. M. "Metal-organic frameworks: A new class of porous materials", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1–2, p. 3–14, 2004. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.03.034. .
- SEGURA, J. L., ROYUELA, S., MAR RAMOS, M. "Post-synthetic modification of covalent organic frameworks", **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 14, p. 3903–3945, 2019. DOI: 10.1039/c8cs00978c. .
- STEGBAUER, L., SCHWINGHAMMER, K., LOTSCH, B. V. "A hydrazone-based covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production", **Chemical Science**, v. 5, n. 7, p. 2789–2793, 2014. DOI: 10.1039/c4sc00016a. .
- STIPANUK, M., CAUDILL, M. **Biochemical, Physiological & Molecular Aspects of Human Nutrition**. [S.l: s.n.], 2019.
- SUDDATH, C. **A Brief History of: Velcro**. 2010. TIME. Disponível em: <http://content.time.com/time/nation/article/0,8599,1996883,00.html>.
- SUPURAN, C. "Carbonic Anhydrases An Overview", **Current Pharmaceutical Design**, v. 14, n. 7, p. 603–614, 2008. DOI: 10.2174/138161208783877884. .
- SUPURAN, C. T., SCOZZAFAVA, A. "Carbonic anhydrases as targets for

medicinal chemistry", **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v. 15, n. 13, p. 4336–4350, 2007. DOI: 10.1016/j.bmc.2007.04.020. .

SUZUKI, Y., TAKAHASHI, H. "Formylation of phenols with electron-withdrawing groups in strong acids. Synthesis of Substituted Salicylaldehydes", **Chemical Pharmaceutical Bulletin**, v. 57, n. 534, p. 364–370, 1982. Disponível em: <http://www.mendeley.com/research/geology-volcanic-history-eruptive-style-yakedake-volcano-group-central-japan/>.

URIBE-ROMO, F. J., DOONAN, C. J., FURUKAWA, H., *et al.* "Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages", **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 30, p. 11478–11481, 2011. DOI: 10.1021/ja204728y. .

VINCENT, J. F. V., BOGATYREVA, O. A., BOGATYREV, N. R., *et al.* "Biomimetics: Its practice and theory", **Journal of the Royal Society Interface**, v. 3, n. 9, p. 471–482, 2006. DOI: 10.1098/rsif.2006.0127. .

WAN, S., GÁNDARA, F., ASANO, A., *et al.* "Covalent organic frameworks with high charge carrier mobility", **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 18, p. 4094–4097, 2011. DOI: 10.1021/cm201140r. .

WANG, J., STEVENS, L. A., DRAGE, T. C., *et al.* "Preparation and CO₂ adsorption of amine modified Mg-Al LDH via exfoliation route", **Chemical Engineering Science**, v. 68, n. 1, p. 424–431, 2012. DOI: 10.1016/j.ces.2011.09.052. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.09.052>.

WEI, H., CHAI, S., HU, N., *et al.* "The microwave-assisted solvothermal synthesis of a crystalline two-dimensional covalent organic framework with high CO₂ capacity", **Chemical Communications**, v. 51, n. 61, p. 12178–12181, 2015. DOI: 10.1039/c5cc04680g. .

WRIGHT, A. M., WU, Z., ZHANG, G., *et al.* "A Structural Mimic of Carbonic Anhydrase in a Metal-Organic Framework", **Chem**, v. 4, n. 12, p. 2894–2901, 2018. DOI: 10.1016/j.chempr.2018.09.011. .

WU, M. X., YANG, Y. W. "Applications of covalent organic frameworks (COFs): From gas storage and separation to drug delivery", **Chinese Chemical Letters**, v. 28, n. 6, p. 1135–1143, 2017. DOI: 10.1016/j.ccllet.2017.03.026. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.03.026>.

XU, H., CHEN, X., GAO, J., *et al.* "Catalytic covalent organic frameworks via pore surface engineering", **Chemical Communications**, v. 50, n. 11, p. 1292–1294, 2014. DOI: 10.1039/c3cc48813f. .

XU, H., GAO, J., JIANG, D. "Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts", **Nature Chemistry**, v. 7, n. 11, p. 905–912, 2015. DOI: 10.1038/nchem.2352. .

XU, K., DAI, Y., YE, B., *et al.* "Two dimensional covalent organic framework materials for chemical fixation of carbon dioxide: Excellent repeatability and high selectivity", **Dalton Transactions**, v. 46, n. 33, p. 10780–10785, 2017. DOI: 10.1039/c7dt02527k. .

YADAV, U., MANDE, H., GHALSASI, P. "Nitration of phenols using $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: Green chemistry laboratory experiment", **Journal of Chemical Education**, v. 89, n. 2, p. 268–270, 2012. DOI: 10.1021/ed100957v. .

YAGHI, O. M. "Reticular Chemistry - Construction, Properties, and Precision Reactions of Frameworks", **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 48, p. 15507–15509, 2016. DOI: 10.1021/jacs.6b11821. .

YAGHI, O. M., KALMUTZKI, M. J., DIERCKS, C. S. **Introduction to Reticular Chemistry**. [S.l: s.n.], 2019.

YAGHI, O. M., LI, Q. "Rreticular chemistry and metal-organic frameworks for clean energy", **MRS Bulletin**, v. 34, n. September, p. 682–690, 2009. Disponível em:

<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=21927107>.

YAGHI, O. M., O'KEEFFE, M., OCKWIG, N. W., *et al.* "Reticular synthesis and the design of new materials", **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705–714, 2003. DOI: 10.1038/nature01650. .

YAUMI, A. L., BAKAR, M. Z. A., HAMEED, B. H. "Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture", **Energy**, v. 124, p. 461–480, 2017. DOI: 10.1016/j.energy.2017.02.053. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.053>.

YUSRAN, Y., LI, H., GUAN, X., *et al.* "Covalent Organic Frameworks for Catalysis", **EnergyChem**, v. 2, n. 3, p. 100035, 2020. DOI: 10.1016/j.enchem.2020.100035. Disponível em:

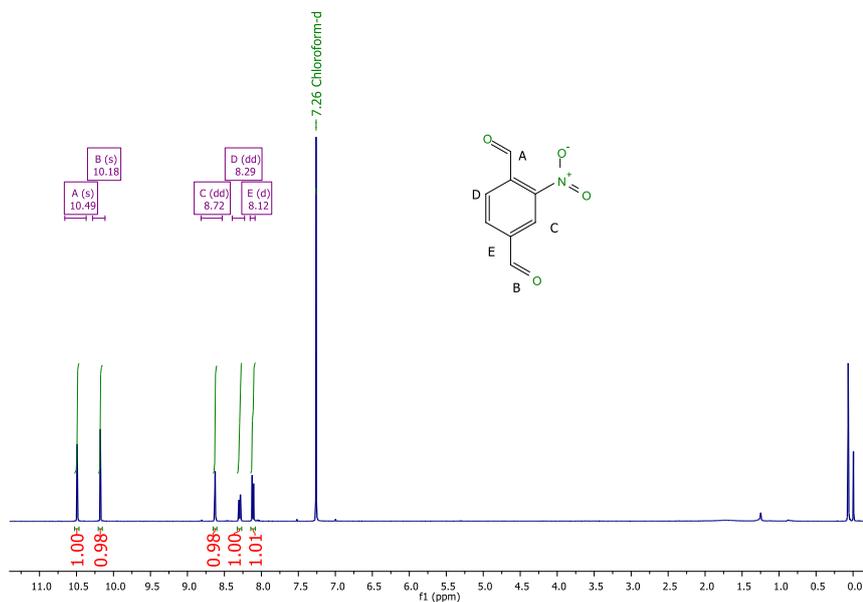
<https://doi.org/10.1016/j.enchem.2020.100035>.

ZHANG, B., WEI, M., MAO, H., *et al.* "Crystalline Dioxin-Linked Covalent Organic Frameworks from Irreversible Reactions", **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 40, p. 12715–12719, 2018. DOI: 10.1021/jacs.8b08374. .

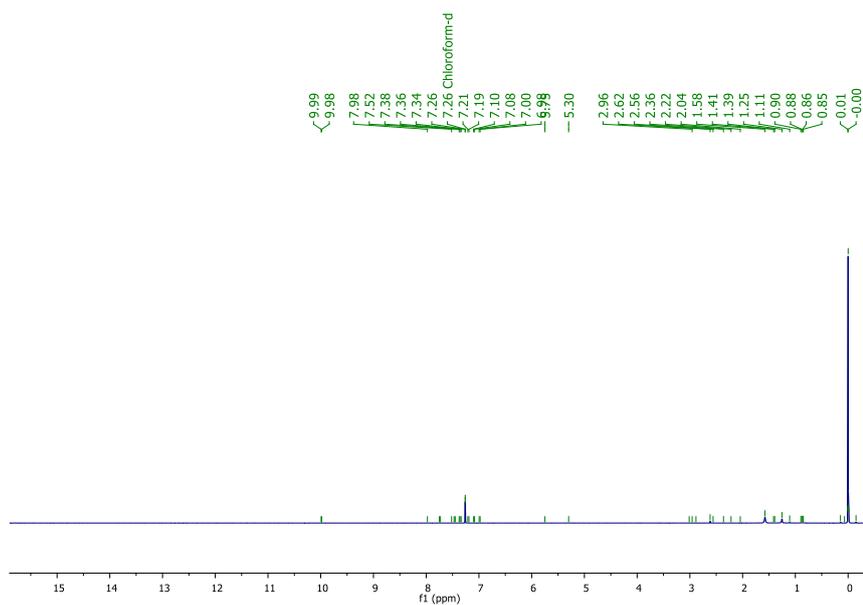
ZHANG, S., ZHENG, Y., AN, H., *et al.* "Covalent Organic Frameworks with Chirality Enriched by Biomolecules for Efficient Chiral Separation", **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 57, n. 51, p. 16754–16759, 2018. DOI: 10.1002/anie.201810571. .

ZHUANG, X., MAI, Y., WU, D., *et al.* "Two-dimensional soft nanomaterials: A fascinating world of materials", **Advanced Materials**, v. 27, n. 3, p. 403–427, 2015. DOI: 10.1002/adma.201401857. .

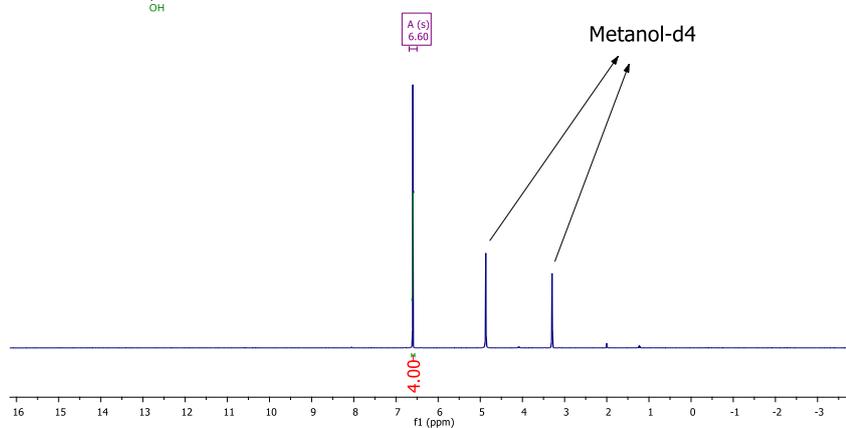
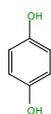
8. ANEXOS



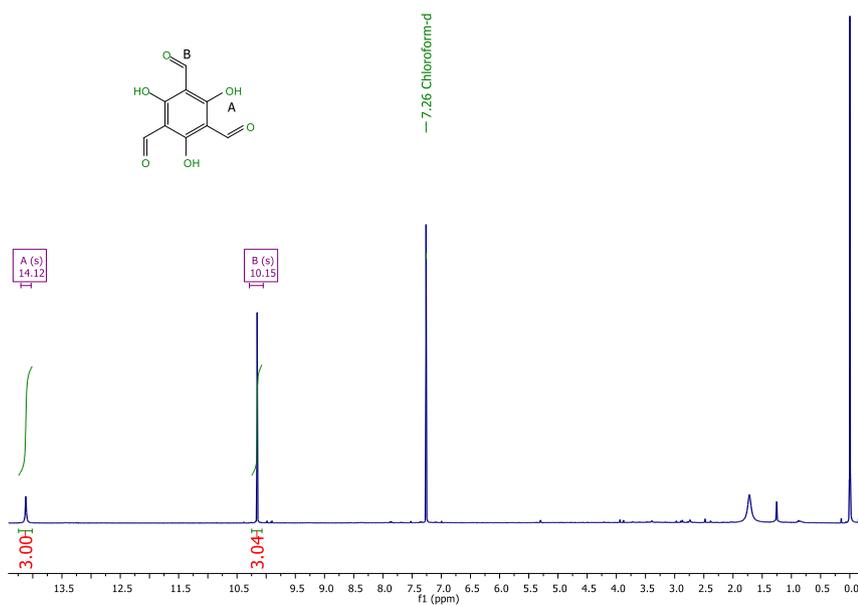
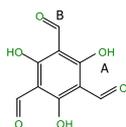
RMN 2-nitro-tereftaldeído



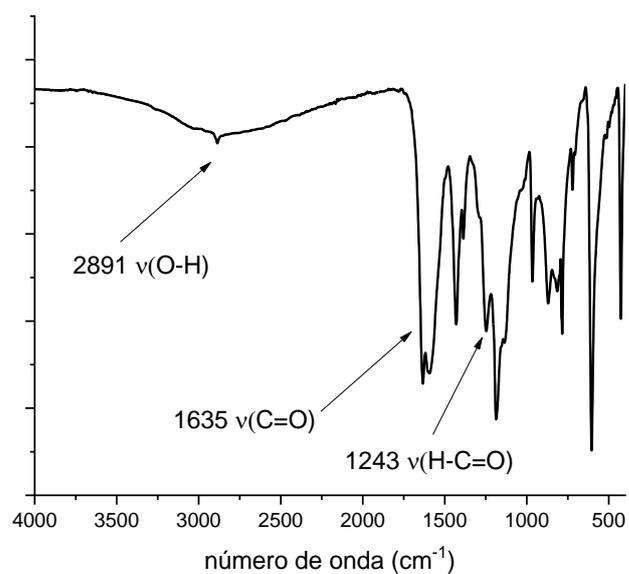
RMN 2-azido-tereftaldeído



RMN da reação de formilação da hidroquinona

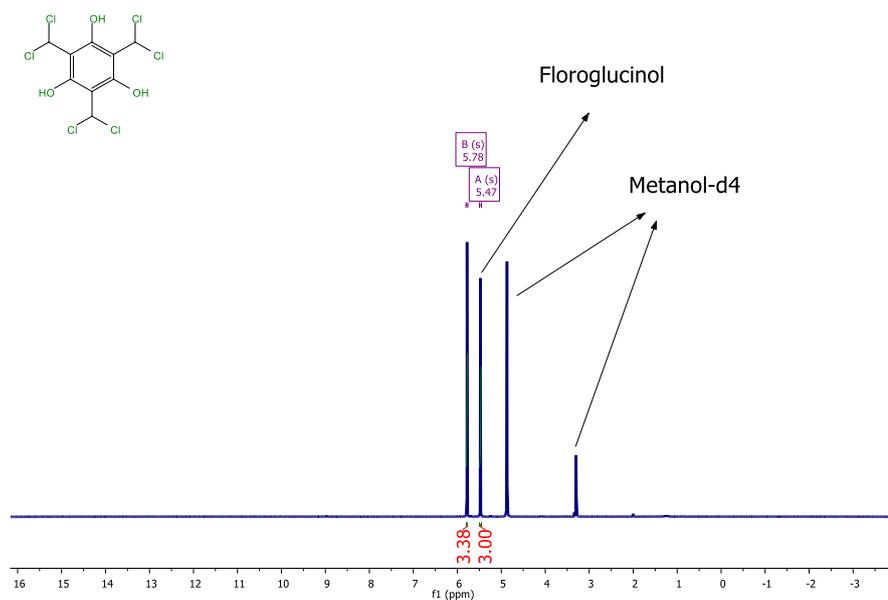


RMN triformilfluoroglucinol

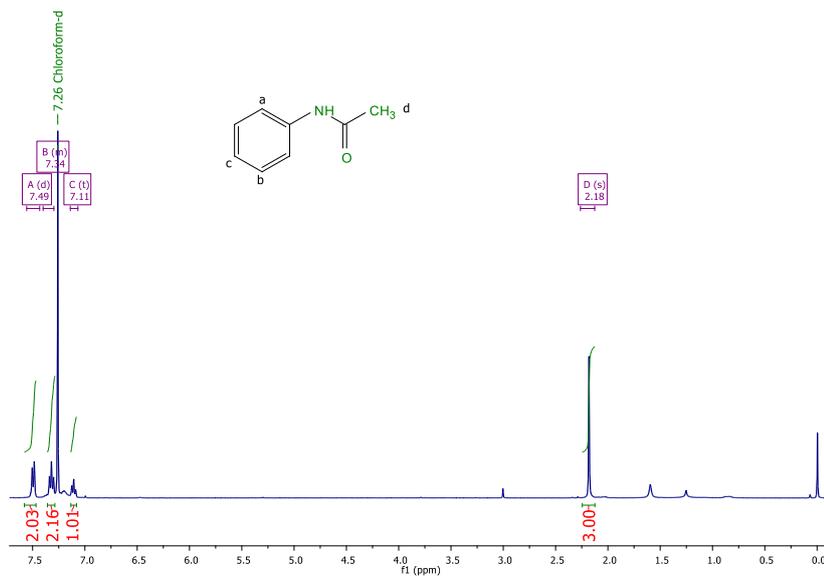


FTIR triformilfluoroglucinol

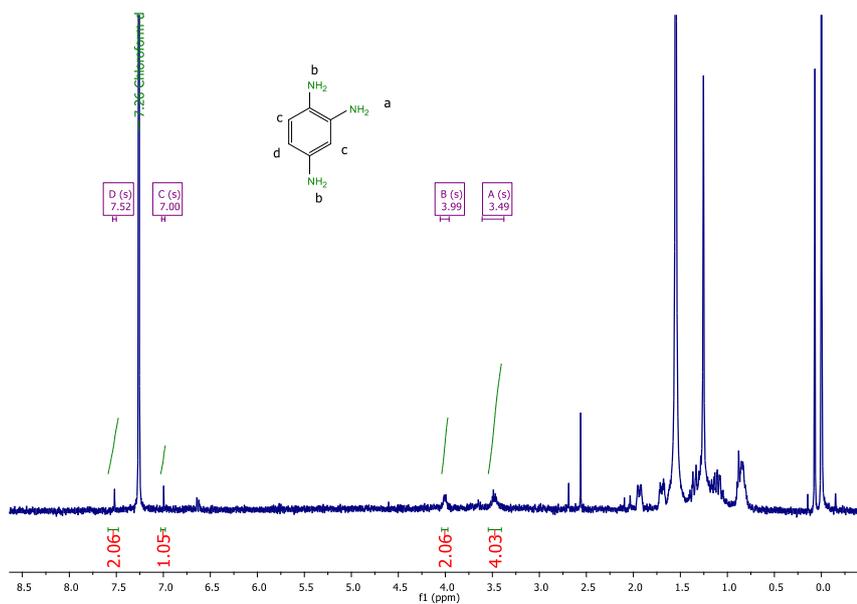
PUC-Rio - Certificação Digital N° 1920835/CA



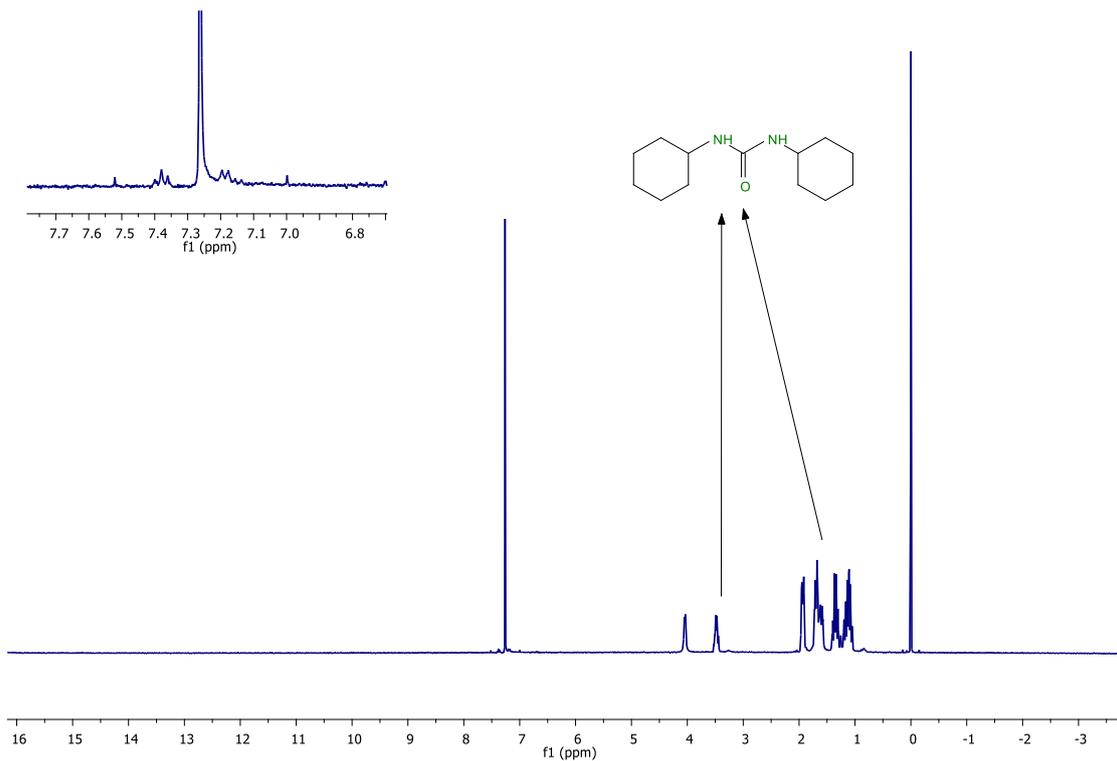
RMN da formação do fluoroglucinol via reação de Reimer-Tiemman



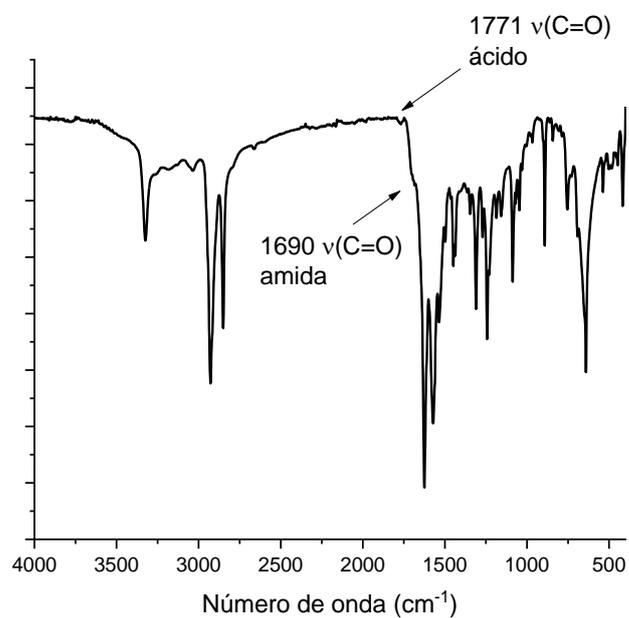
RMN acetanilida



RMN 2-amino 1,4-fenilenodiamino



RMN da reação de amidação



FTIR reação de amidação