



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza  
Instituto de Química



**Projeto Final de Curso - IQWX01**

**PENEIRAS MOLECULARES ORGÂNICAS: SÍNTESE DO COF-300 E SUA  
APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE SUZUKI**

**Haryadylla da Cunha Sindra**

Rio de Janeiro

Janeiro/2013

Peneiras moleculares orgânicas: síntese do COF-300 e sua aplicação como catalisador na reação de Suzuki

**Autor:**

**Haryadylla da Cunha Sindra**

**Projeto final de curso submetido à banca examinadora, como requisito para conclusão do Curso de Química com Atribuições Tecnológicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro.**

**Orientador**

**Prof. Dr. Pierre Mothé Esteves**

Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

Janeiro/2013

Haryadylla da Cunha Sindra

Peneiras moleculares orgânicas: síntese do COF-300 e sua aplicação como catalisador na reação de Suzuki

Rio de Janeiro, 18 de Janeiro de 2013.

Monografia submetida ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas.

Submetida à seguinte banca:

---

Prof. Dr. Pierre Mothé Esteves (DQO-IQ/UFRJ) – Orientador

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Elizabeth Roditi Lachter (DQO-IQ/UFRJ)

---

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro (DQI-IQ/UFRJ)

*“Andá com fé eu vou  
Que a fé não costuma faiá”*

**Gilberto Gil**

*“A gente espera do mundo  
E o mundo espera de nós  
Um pouco mais de paciência...”*

**Lenine**

## **Agradecimentos**

A minha família, que é a minha base de sustentação.

Ao meu orientador Pierre Esteves pelos ensinamentos e pela oportunidade de conhecer e trabalhar com esse mundo novo da química de materiais.

Ao meu "PAI drasto científico" Marcio C. S. de Mattos por todos os ensinamentos e formação acadêmica.

Aos meus amigos “de perto ou de longe”, que sempre me apoiaram e me ajudaram a seguir em frente. Em especial a Alline Viana pelo apoio na realização deste trabalho e por sempre ser um ombro amigo a qualquer hora.

A minha “família Riachuelo” pelos 10 anos de amizade e apoio, com vocês eu aprendi a focar em um objetivo e lutar por ele.

Ao professor W. Bruce Kover, que foi e sempre será um exemplo de grande mestre.

Aos demais professores que me ajudaram e complementaram a minha formação.

A todos os membros dos laboratórios 622 e 629-A pelo apoio e ajuda.

A PUC e ao CETEM pelas análises realizadas.

Ao BOSS Group por ceder alguns reagentes utilizados.

Enfim, agradeço a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho e para a minha formação.

## Sumário geral

Lista de Figuras	
Lista de siglas e Abreviaturas	
1. Introdução	01
2. Objetivos	04
3. Parte Experimental	05
3.1. Reagentes comerciais utilizados	05
3.2. Instrumentação	05
3.2.1. Difractometria de raios X de pó	05
3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho	05
3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura com EDS	06
3.2.4. Medida de área específica pelo método BET e isoterma de adsorção/dessorção	06
3.3. Metodologia para síntese do tetrafenilmetano	06
3.3.1. Síntese do cloridrato de anilínio (A)	07
3.3.2. Síntese do p-aminotetrafenilmetano (B)	08
3.3.3. Redução do p-aminotetrafenilmetano para obter o tetrafenilmetano (C)	08
3.4. Síntese do tetrakis(4-nitro-fenil)metano	09
3.5. Síntese do tetrakis(4-amino-fenil)metano	10
3.6. Síntese do COF 300	11
3.7. Síntese do COF 300 modificado – Pd(OAc) <sub>2</sub> @COF-300	12
3.8. Reação de acoplamento de Suzuki com Pd(OAc) <sub>2</sub> @COF-300 sob irradiação de microondas	12
3.9. Teste da reação de acoplamento de Suzuki com Pd(OAc) <sub>2</sub> sob irradiação de microondas –“Teste em branco”	13
4.0. Resultados e discussão	14

4.1. Metodologia para síntese do tetrafenil metano -----	14
4.1.1. Síntese do cloridrato de anilínio (A) -----	14
4.1.2. Síntese do p-aminotetrafenilmetano (B) -----	14
4.1.3. Redução do p-aminotetrafenilmetano para obter o tetrafenilmetano (C) -	16
4.2. Síntese do tetrakis(4-nitro-fenil)metano -----	17
4.3. Síntese do tetrakis(4-amino-fenil)metano -----	18
4.4. Síntese do COF 300 -----	19
4.5. Síntese do COF 300 modificado – Pd(OAc) <sub>2</sub> @COF-300 -----	24
4.6. Reação de acoplamento de Suzuki com Pd(OAc) <sub>2</sub> @COF-300 sob irradiação de microondas -----	25
4.7. Teste da reação de acoplamento de Suzuki com Pd(OAc) <sub>2</sub> sob irradiação de microondas –“Teste em branco” -----	27
5. Conclusão -----	28
6. Perspectivas -----	29
7. Referências -----	30
8. Anexos -----	32
Anexo (1) Isoterma de adsorção do COF-300 -----	32
Anexo (2) CHN do COF-300 -----	33
Anexo (3) Gráfico MEV-EDS do Pd(OAc) <sub>2</sub> @COF-300 -----	34

## Listas de figuras

Figura 1. Representação de alguns MOF's – adaptado da literatura -----	01
Figura 2. Exemplos de alguns COFs – adaptado da literatura-----	01
Figura 3. Utilização de COF como catalisador em reação de Suzuki-----	03
Figura 4. Esquema geral de reação de acoplamento de Suzuki-----	04
Figura 5. Esquema geral da síntese do tetrafenil metano-----	06
Figura 6. Esquema geral para síntese do cloridrato de anilínio-----	07
Figura 7. Aparelhagem utilizada para síntese do cloridrato de anilínio-----	07
Figura 8. Esquema de Nitração do tetrafenilmetano-----	09
Figura 9. Esquema de redução do tetrakis(4-nitro-fenil)metano-----	10
Figura 10. Esquema de síntese do COF-300-----	11
Figura 11. Reação de modificação estrutural do COF-300 -----	12
Figura 12. Teste de acoplamento de Suzuki em MO com Pd(OAc) <sub>2</sub> @COF-300 -----	12
Figura 13. “Teste em branco” – Reação de acoplamento de Suzuki com Pd(OAc) <sub>2</sub> -----	13
Figura 14. Espectro de massas do p-aminotetrafenilmetano -----	15
Figura 15. Espectro de IV do p-aminotetrafenilmetano -----	15
Figura 16. Espectro de massas do tetrafenilmetano -----	16
Figura 17. Espectro de IV do tetrafenilmetano -----	17
Figura 18. Espectro de IV do tetrakis(4-nitro-fenil)metano -----	18
Figura 19. Espectro de IV do tetrakis(4-amino-fenil)metano -----	19
Figura 20. Sólido amarelo obtido -----	19
Figura 21. Espectro de IV do COF-300 -----	20
Figura 22. MEV do COF-300 -----	21
Figura 23. Unidade de repetição do COF-300 -----	21
Figura 24. DRX do COF-300 -----	22

Figura 25. DRX do COF 300 reproduzido da literatura -----	23
Figura 26. DRX do COF 300 imerso em THF reproduzido da Literatura -----	23
Figura 27. MEV do Pd(OAc) <sub>2</sub> @COF-300 -----	24
Figura 28. Isoterma de adsorção – Curva inferior, e de dessorção – Curva superior -----	25
Figura 29. Cromatograma da reação de acoplamento de Suzuki com Pd(OAc) <sub>2</sub> @COF-300 sob irradiação de microondas -----	26
Figura 30. Cromatograma da reação de acoplamento de Suzuki com Pd(OAc) <sub>2</sub> em MO -----	27

## **Listas de siglas e abreviaturas**

**BET** – equação proposta por Brunauer, Emmett e Teller

**CGAR-EM** – Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a um detector de massas

**COF** – Covalent Organic Frameworks

**DRX** – Difração de Raio-X

**EDS** – Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X

**IV** – Espectroscopia na região do Infravermelho médio

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**MOF** – Metal Organic Frameworks

## RESUMO

PROJETO DE CURSO – IQWX01

**TÍTULO: PENEIRAS MOLECULARES ORGÂNICAS: SÍNTESE DO COF-300 E SUA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE SUZUKI**

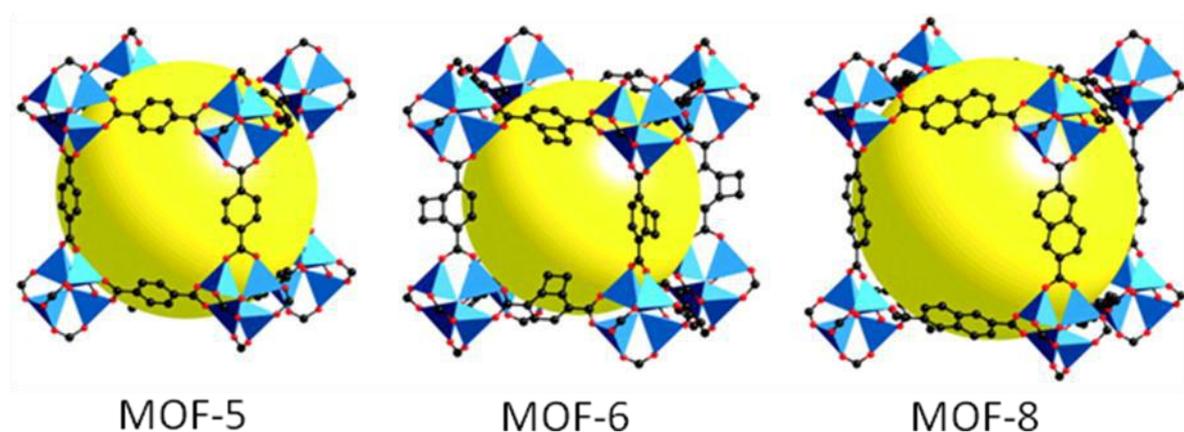
ALUNO: Haryadylla da Cunha Sindra

ORIENTADOR: Prof. Dr. Pierre Mothé Esteves, DQO – Instituto de Química – UFRJ

Peneiras moleculares são sólidos porosos com alta área específica. Um exemplo que poderia ser citado são os COF's (*covalent organic frameworks*). Neste trabalho foi possível sintetizar todos os precursores necessários para a síntese do COF-300, com rendimentos similares ou até mesmo superiores aos descritos na literatura. Inicialmente sintetizou-se o cloridrato de anilínio, passando-se pelo *p*-aminotetrafenilmetano, pelo tetrafenilmetano e pelo tetrakis(4-nitro-fenil)metano e enfim obteve-se o tetrakis(4-amino-fenil)metano. A partir deste obteve-se eficientemente o COF-300 com área BET (1473 m<sup>2</sup>/g) superior ao descrito na literatura para esse material (1360 m<sup>2</sup>/g), e realizou-se a modificação do mesmo Pd(OAc)<sub>2</sub> e obteve-se assim o Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300. Neste trabalho verificou-se também que o Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 é um bom catalisador para reação de acoplamento de Suzuki entre *p*-bromoanisol e ácido-fenil borônico em comparação ao teste em branco.

## 1. Introdução

Peneiras moleculares são sólidos porosos com alta área superficial específica e que tem grande capacidade de adsorção. Exemplos que podem ser citados dessas peneiras são os MOF's<sup>2; 3; 4; 5; 6</sup> (*metal organic frameworks*) que foram apresentados ao mundo por, Yaghi e colaboradores há uma década atrás. Os MOF's são uma nova classe de materiais metalorgânicos nanoestruturados, que tem uma grande variedade de aplicações, tais como captura e armazenamento de gases<sup>4</sup>. Eles são basicamente constituídos de uma parte inorgânica, composta de um metal de coordenação, e este está ligado a um ligante orgânico, a espaçadores orgânicos como são conhecidos. Esta estrutura básica permite a construção de uma rede tridimensional de alta porosidade, tal como as zeólitas<sup>5</sup>. Na Figura 1 abaixo se tem a representação de alguns MOF's.

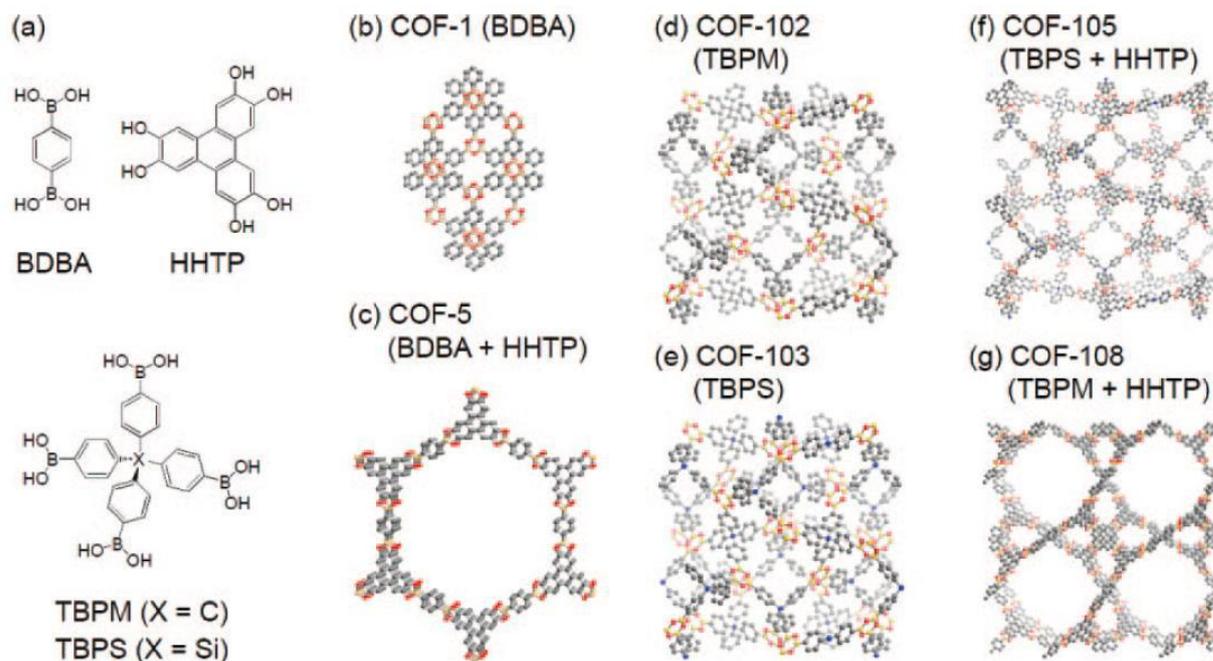


**Figura 1.** Representação de alguns MOF's – adaptado da literatura<sup>3</sup>

Modificando-se os ligantes, pode-se obter vários MOF's com propriedades distintas<sup>7</sup>. Cada dia que passa novos MOF's são sintetizados e devido a essa grande disponibilidade e a flexibilidade com que seus componentes podem ser variados, os MOF's têm atraído muito interesse nos últimos anos. Entretanto, esses materiais tem certa fragilidade associada, uma vez que as ligações presentes em sua estrutura são fracas devido ao metal de coordenação.

Mais recentemente, foram sintetizados e caracterizados uma outra classe de peneiras moleculares os chamados COF's<sup>8; 9; 10</sup> (*covalent organic frameworks*). Estas peneiras apresentam ligações covalentes fortes (C-C, C-O, B-O, Si-C) em sua estrutura ao invés de

usar íons metálicos para esse fim. Esses materiais têm-se mostrado muito porosos, com áreas superficiais específicas muito elevadas e são materiais de baixa densidade. Estas características fazem com que os COF's sejam considerados excelentes aspirantes a materiais para adsorção de gases<sup>9; 10</sup>, tais como H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, etc. Na Figura 2 a seguir encontram-se alguns exemplos de COF's e ligantes utilizados para síntese dos mesmos descritos na literatura.



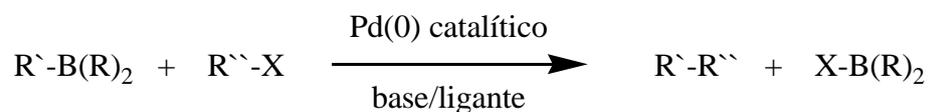
**Figura 2.** Exemplos de alguns ligantes (a) e de COF's (b-g)– adaptado da ref. 8

Recentemente foi demonstrado na literatura<sup>1</sup> a síntese de um COF, a incorporação de Pd(OAc)<sub>2</sub> a sua estrutura e aplicação deste COF modificado em reações de Suzuki, conforme esquematizado na Figura 3 a seguir.



**Figura 3.** Utilização de COF como catalisador em reação de Suzuki<sup>1</sup>

As reações de Suzuki são muito úteis em síntese orgânica uma vez que é uma forma relativamente simples de se realizar acoplamentos C-C<sup>11; 12</sup>. Abaixo na Figura 4 esquematizou-se de forma geral o acoplamento de Suzuki.



**Figura 4.** Esquema geral de reação de acoplamento de Suzuki

Os acoplamentos C-C catalisados por paládio estão sendo muito utilizados em síntese orgânica, pois apresentam inúmeras aplicações em potencial e seus produtos em geral, tem alto valor agregado<sup>12; 13</sup>. Contudo, relativamente pouco tem sido estudado na área de nanotecnologia. O que gera um grande interesse na área, pois descobrir novos materiais que tenham aplicação, por exemplo COF's que possam ser utilizados como catalisador em reações de Suzuki é de grande valia, uma vez que os produtos dessas reações são de grande importância comercial.

## 2. Objetivos

- Sintetizar e caracterizar os reagentes necessários para síntese do COF 300: começando pelo cloridrato de anilínio, passando pelo *p*-aminotetrafenilmetano, e pelo tetrafenilmetano, a partir deste obter o tetrakis(4-nitro-fenil)metano e por fim realizar a redução deste para obter o tetrakis(4-amino-fenil)metano;
- Sintetizar o COF 300 a partir da reação do tetrakis(4-amino-fenil)metano com *p*-ftalaldeído;
- Modificar estruturalmente o COF 300 com acetato de paládio
- Testar o COF 300 modificado como possível catalisador para reações de Suzuki

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Reagentes comerciais utilizados

Todos os reagentes comerciais foram utilizados sem prévio tratamento, a não ser quando discriminado na metodologia. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% – Vetec; HCl PA – Vetec; anilina – Vetec; éter etílico – Vetec; NaOH – Vetec; trifenilcarbinol – Aldrich; ácido acético glacial – Vetec; hexano – Vetec; tolueno – Vetec; HNO<sub>3</sub> fumegante – Vetec; DMF – Vetec; nitrito de isobutila – Aldrich; H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> – Vetec; Anidrido acético – Vetec; EtOH – Vetec; acetato de etila – Vetec; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – Vetec; MeOH – Vetec; NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> – Aldrich; THF – Tédia; níquel de Raney – Aldrich; p-ftalaldeído – Aldrich; 1,4-dioxana – Vetec; acetato de paládio – Aldrich; anisol – Aldrich; ácido fenil borônico – Aldrich; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Vetec; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Vetec; Argônio – White Martins; Argônio premier X50S – Air Products.

#### 3.2. Instrumentação

##### 3.2.1. Difractometria de raios X de pó

Os experimentos foram realizados em um equipamento Ultima IV fabricado pela Rigaku, com gerador de raios-X de alta frequência: 3kW; tubo de raios-X de Cu, foco normal: 2kW; goniômetro Universal  $\theta - \theta$  com raio de 185 mm; fendas fixas e filtro K $\beta$  de Ni. Foram obtidos os difratogramas do COF 300 e do “COF 300 – (Pd)”. Utilizou-se o programa X’Pert High Score Plus versão 2.0.(2004) para realizar a coleta dos dados e refinamento dos difratogramas.

##### 3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os experimentos de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizados em um espectrofotômetro NICOLET MAGNA FTIR-760, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química da UFRJ – 628-A. As amostras foram analisadas em pastilha de KBr.

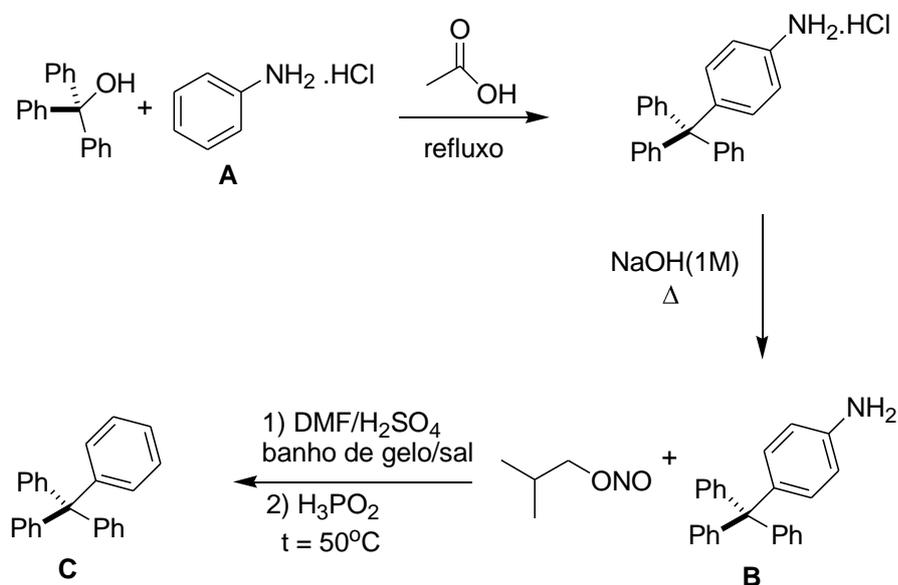
### 3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura com EDS

Os experimentos de microscopia eletrônica com EDS foram realizados no equipamento Hitachi TM-3000 com o analisador EDS da Bruker, ambos com intensidade do feixe de 20Kv. Todas as amostras analisadas foram metalizadas com ouro.

### 3.2.4. Medida de área específica pelo método BET e isoterma de adsorção/dessorção

Utilizou-se o equipamento QUANTACHROME modelo NOVA 1200 para análise por adsorção e dessorção de nitrogênio do material obtido, sendo a faixa coberta da razão  $p/p_0$  de 0,01 a 0,99 com 33 pontos. Adotou-se o método BET para medida de área específica com 8 pontos na faixa da razão  $p/p_0$  0,05-0,3.

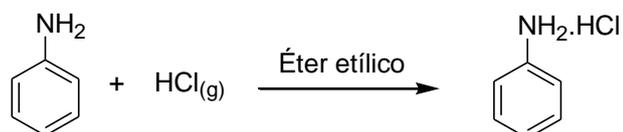
### 3.3. Metodologia para síntese do tetrafenilmetano



**Figura 5.** Esquema geral da síntese do tetrafenil metano

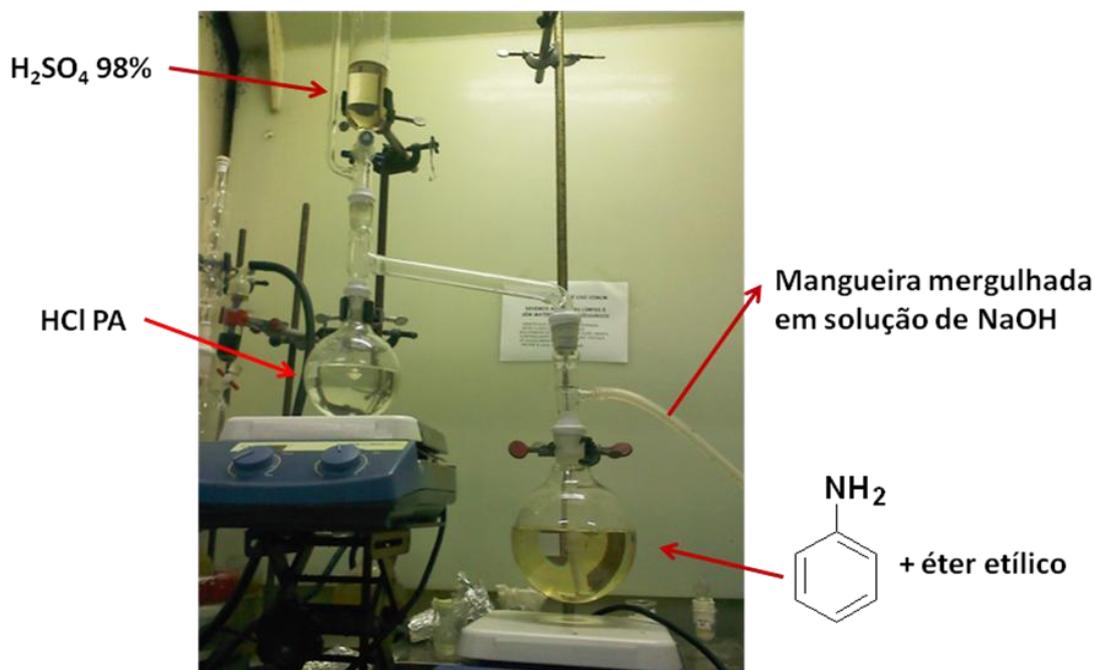
### 3.3.1. Síntese do cloridrato de anilínio (A).

Procedimento adaptado da literatura<sup>14</sup>.



**Figura 6.** Esquema geral para síntese do cloridrato de anilínio

Montou-se a aparelhagem representada na Figura 7 abaixo contendo os respectivos reagentes. Sob uma solução contendo 20,0 mL de anilina e 40,0 mL de éter etílico foi borbulhado HCl(g). Este foi produzido ao adicionar 30,0mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado gota a gota sob 21,0 mL de HCl PA. O gás borbulhado na solução gerou um precipitado branco, este foi filtrado a pressão reduzida com um funil de Buchner e seco sob argônio em um dessecador. Mediu-se o ponto de fusão do sólido seco e analisou-se por infravermelho.



**Figura 7.** Aparelhagem utilizada para síntese do cloridrato de anilínio

### 3.3.2. Síntese do *p*-aminotetrafenilmetano (B)

Procedimento realizado conforme descrito na literatura<sup>14</sup>.

Em um balão de 100mL adicionou-se cerca de 2,0g (7,7mmol) de trifenilcarbinol; 3,1g (24,0mmol) de cloridrato de anilínio e 50,0 mL de ácido acético glacial, respectivamente. O meio reacional foi mantido sob agitação magnética constante e sob aquecimento, permanecendo com refluxo durante 2 horas. A solução formada, de coloração castanho escuro intenso, foi transferida para um becher contendo 500 mL de água, formou-se um precipitado de cor cinza. Este foi filtrado à pressão reduzida e lavado com água. O sólido foi transferido para um becher contendo 250 ml de solução de NaOH 1M. O meio reacional foi mantido sob aquecimento e agitação constante durante 1 hora - até o meio ficar básico. O sólido foi filtrado em um funil de Buchner à pressão reduzida e lavado com água. Analizou-se o sólido obtido por CGAR-EM.

Lavou-se o sólido obtido com 300 mL de hexano. Secou-se o sólido em um dessecador e este foi recristalizado em tolueno. O produto obtido foi analisado por CGAR-EM, espectroscopia de infravermelho e por espectrometria de ressonância magnética nuclear.

### 3.3.3. Redução do *p*-aminotetrafenilmetano para obter o tetrafenilmetano (C)

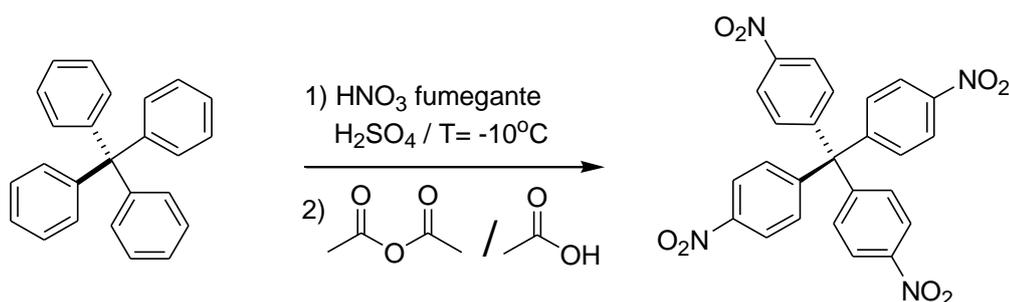
Procedimento adaptado da literatura<sup>15</sup>.

Em um balão de 250,0 mL solubilizou-se 3,0g (9,0mol) de *p*-aminotetrafenilmetano em 70,0 ml de DMF previamente destilado. O meio reacional foi mantido sob agitação magnética constante e em banho de gelo. Após a formação de uma solução límpida adicionou-se 10,0 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gota a gota, e em seguida 9,0ml de nitrito de isobutila. A mistura foi mantida sob agitação e em banho de gelo/sal durante 1h. Depois o banho de gelo/sal foi substituído por banho de óleo de silicone, sendo mantido sob aquecimento com temperatura controlada até 50 °C, quando adicionou-se lentamente cerca de 27,0 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, imediatamente ocorreu a formação de precipitado e liberação de gás (N<sub>2</sub>). Ao verificar que não estava mais ocorrendo liberação de gás, a reação foi interrompida e o precipitado foi

isolado por filtração com funil de Buchner à pressão reduzida e lavado com água. Analisou-se o sólido obtido por CGAR-EM e por infravermelho.

### 3.4. Síntese do tetrakis(4-nitro-fenil)metano

Procedimento adaptado da literatura<sup>16</sup>.

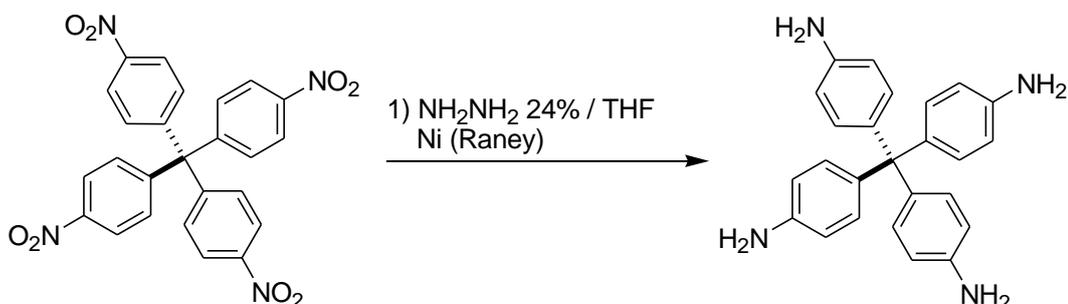


**Figura 8.** Esquema de Nitração do tetrafenilmetano

Em um balão bitubular de 250mL contendo 6,1g (19,1 mmol) de tetrafenilmetano, adicionou-se aos poucos 31,0 mL de ácido nítrico fumegante e em seguida 1,3 mL (26 gotas) de ácido sulfúrico concentrado. O sistema foi mantido sob agitação magnética constante e em banho de gelo/etanol com a temperatura do banho variando entre  $-10^\circ\text{C}$  e  $-5^\circ\text{C}$ . Em seguida adicionou-se, lentamente, gota a gota com o auxílio de um funil de adição uma solução contendo 15,0 mL de anidrido acético e 30,0 mL de ácido acético glacial. Após a adição, retirou-se o banho de gelo e deixou-se a reação chegar à temperatura ambiente, mantendo-se sempre a agitação magnética até consumo total do substrato. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada fina utilizando-se uma solução de acetato de etila/hexano 30% (v/v) como eluente e dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Após 4h de reação verificou-se por cromatografia em camada fina que todo substrato foi consumido. O precipitado amarelo foi isolado por filtração a pressão reduzida, lavado com ácido acético glacial e MeOH. O precipitado lavado apresentou uma coloração amarelo pálido. Este foi seco, mediu-se o ponto de fusão e analisou-se por infravermelho.

### 3.5. Síntese do tetrakis(4-amino-fenil)metano

Procedimento adaptado da literatura<sup>16</sup>.

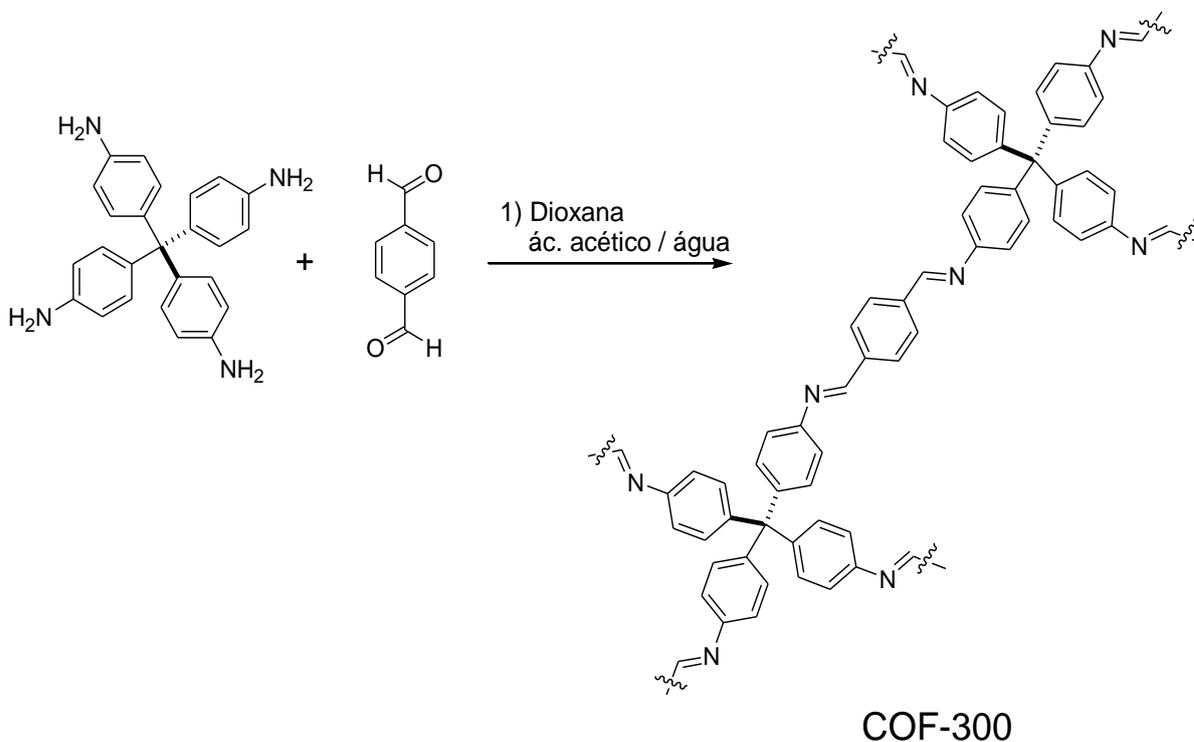


**Figura 9.** Esquema de redução do tetrakis(4-nitro-fenil)metano

Em um balão de 50 mL adicionou-se 0,42g (0,88 mmol) de tetrakis(4-nitro-fenil)metano, 9,83g de solução 24% de  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  em água (2,36g de  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , 73,7 mmol) e 30 mL de THF previamente destilado sob sódio. O sistema foi deixado sob agitação magnética constante, e em seguida, adicionou-se 3,0g de níquel de Raney em pequenas porções. Após 24h a mistura foi filtrada em um funil de Buchner, pré-aquecido e o precipitado cinza foi lavado com etanol quente. A solução resultante foi evaporada em um rotaevaporador e houve a formação de um precipitado branco acinzentado que foi seco e analisado por infravermelho. Tentou-se medir o ponto de fusão do sólido mas, este degradou sob aquecimento.

### 3.6. Síntese do COF-300

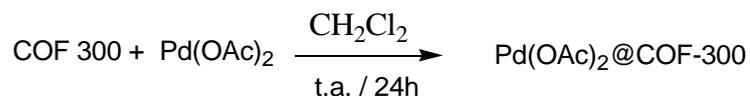
Procedimento adaptado da literatura<sup>16</sup>.



**Figura 10.** Esquema de síntese do COF-300

Em um tubo selado de 45 mL da Chemglass, sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,36g de tetrakis(4-amino-fenil)metano (0,96mmol), 0,18g (1,38 mmol) de *p*-ftalaldeído, 15 mL de 1,4-dioxana seca (tratada com sódio metálico e recém destilada) e 3,0 mL de solução aquosa de ácido acético 3M. A reação foi aquecida a 120°C por 24h. Obteve-se um sólido amarelo no fundo do balão, este foi separado por filtração a pressão reduzida, lavado com 1,4-dioxana seca e THF seco. O sólido resultante foi imerso em THF seco por 24h. Em seguida evaporou-se o solvente em um rotaevaporador e em seguida o pó amarelo obtido foi colocado no alto vácuo. Obteve-se um sólido amarelo muito fino. Mediu-se a área BET, analisou-se por infravermelho, análise elementar – CHN, MEV, MEV com detector EDS e DRX.

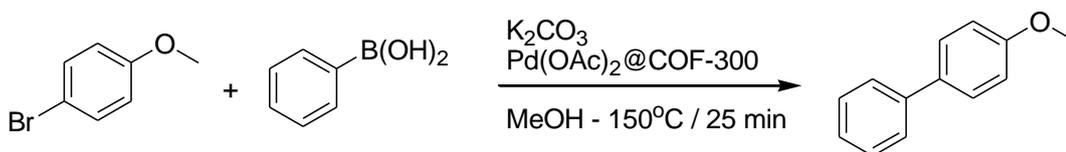
### 3.7. Síntese do COF 300 modificado – Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300



**Figura 11.** Reação de modificação estrutural do COF-300

Em um balão de 50 mL adicionou-se 38mg de COF 300 e uma solução contendo 0,0036g de Pd(OAc)<sub>2</sub> em 10,0 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O sistema foi mantido no ultrassom por 90 min. Após esse tempo, foi mantido sob agitação magnética constante e aquecimento sob refluxo durante uma hora. O solvente foi evaporado em um rotaevaporador e o sólido obtido foi lavado com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em sistema soxhlet por 48h. em seguida o sólido foi seco, analisado por MEV, MEV-EDS e foi realizado também a isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e área BET.

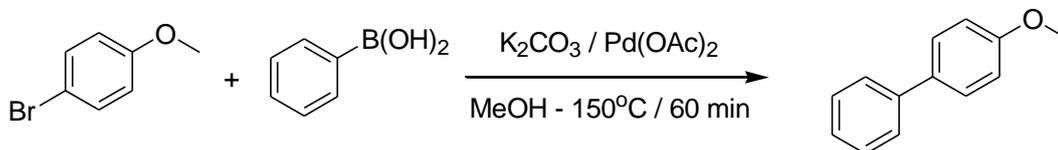
### 3.8. Reação de acoplamento de Suzuki com Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 sob irradiação de microondas



**Figura 12.** Teste de acoplamento de Suzuki em MO com Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300

Em um tubo de 30 mL próprio para microondas, adicionou-se cerca de 0,19g (1,05 mmol) de bromo-anisol, 10,0 mL de MeOH, 0,12g (1,01 mmol) de ácido fenil borônico, 0,28g (2,00 mmol) de bicarbonato de potássio anidro e 5,0 mg de Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 respectivamente, o tubo foi selado hermeticamente, colocado em um microondas - *Monowave 300 Antor Paar*, e deixado sob agitação magnética e temperatura constante a 150°C por 60 min. Retirou-se alíquotas nos seguintes tempos, 25 e 60 min, estas foram tratadas da seguinte maneira: ao sobrenadante adicionou-se água, extraiu-se com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e secou-se a fase orgânica com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e analisou-se por CGAR-EM.

3.9. Teste da reação de acoplamento de Suzuki com  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  sob irradiação de microondas – “Teste em branco”



**Figura 13.** Teste em branco – Reação de acoplamento de Suzuki com  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$

Em um tubo de 30 mL próprio para microondas, adicionou-se cerca de 0,19g (1,0 mmol) de bromo-anisol, 10,0 mL de MeOH, 0,123g (1,0 mmol) de ácido fenil borônico, 0,28g (2,0 mmol) de bicarbonato de potássio anidro e 100 $\mu\text{L}$  de uma solução de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  0,002M em MeOH, respectivamente, o tubo foi selado hermeticamente, colocado em um microondas - *Monowave 300 Antor Paar*, e deixado sob agitação magnética e temperatura constante a  $150^\circ\text{C}$  por 60 min. Retirou-se alíquotas nos seguintes tempos, 25 e 60 min, estas foram tratadas da seguinte maneira, ao sobrenadante adicionou-se água, extraiu-se com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e secou-se a fase orgânica com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e analisou-se por CGAR-EM.

## 4.0. Resultados e discussão

### 4.1. Metodologia para síntese do tetrafenil metano

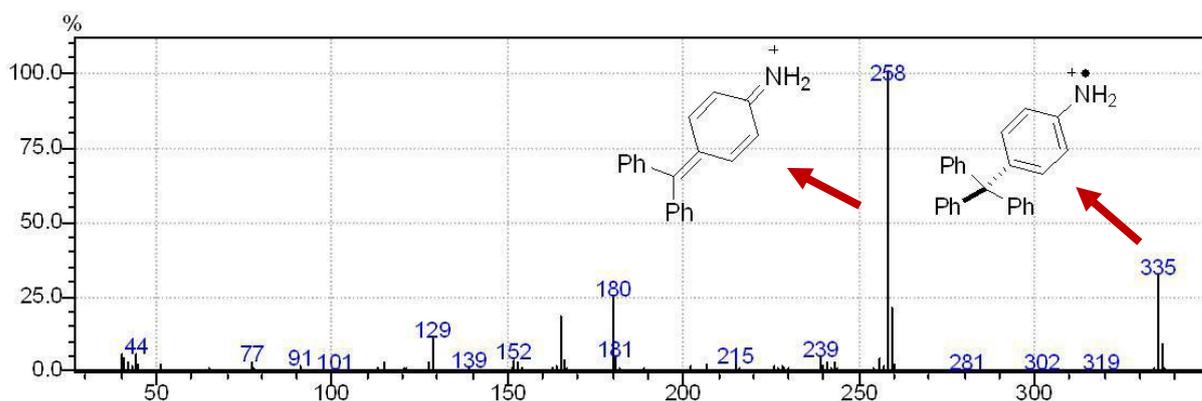
#### 4.1.1. Síntese do cloridrato de anilínio (A)

Como o cloridrato de anilínio já é um produto largamente conhecido na literatura<sup>14</sup> e ele tem certa instabilidade, quando o mesmo estava seco mediu-se rapidamente o ponto de fusão que apresentou a seguinte faixa de 200-203°C que esta de acordo com a faixa descrita na literatura<sup>14</sup> de 199-202°C, e foi feita a análise por IV, onde foi possível observar a banda característica da interação do sal formado,  $\text{Cl}^- \text{-NH}_3^+$ . Obteve-se o cloridrato de anilínio com 86% de rendimento.

#### 4.1.2. Síntese do *p*-aminotetrafenilmetano (B)

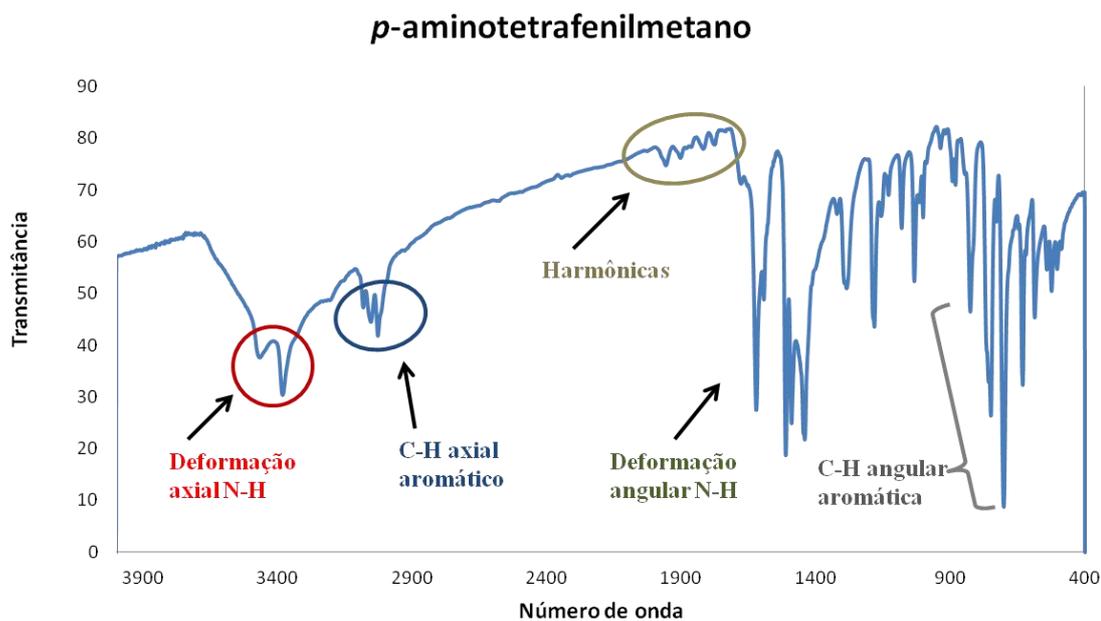
Após a caracterização do cloridrato de anilínio, reagiu-se o mesmo com o trifenilcarbinol e obteve-se um sólido cinza/roxo que foi analisado por CGAR-EM e pela análise inicial verificou-se a presença de substrato e do produto *p*-aminotetrafenilmetano. Então o sólido foi lavado com 300 mL de hexano para retirar o substrato – trifenilcarbinol, e recristalizado para remover qualquer impureza. Pode-se verificar pelas análises realizadas que o sólido recristalizado era somente o *p*-aminotetrafenilmetano com 90% de rendimento.

O produto foi caracterizado por espectrometria de massas com as seguintes relações  $m/z$  : 335, 258, 180, 129, 77; as quais podem ser observadas na Figura14 a seguir, onde os principais picos estão destacados e representados



**Figura 14.** Espectro de massas do *p*-aminotetraferilmetano

O produto também foi caracterizado por espectroscopia de IV, e as principais absorções características encontram-se destacadas na Figura 15.

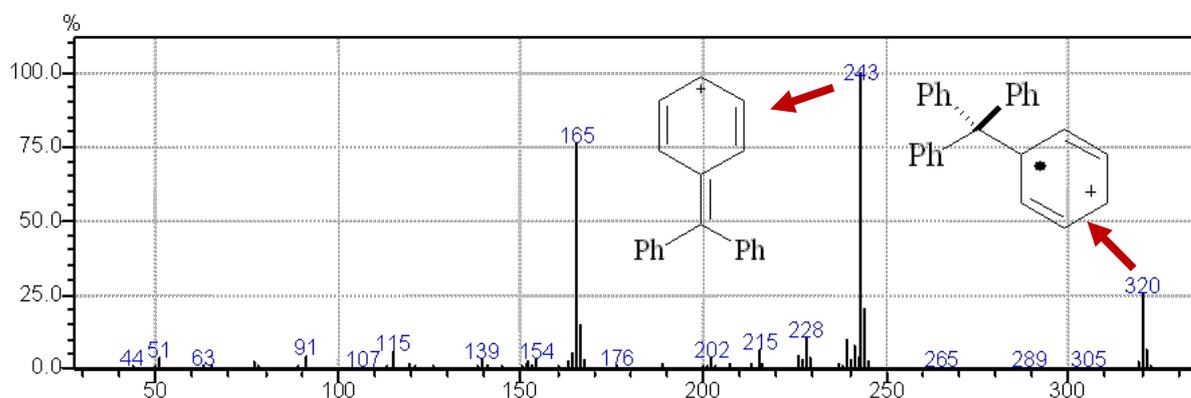


**Figura 15.** Espectro de IV do *p*-aminotetraferilmetano

#### 4.1.3. Redução do *p*-aminotetrafenilmetano para obter o tetrafenilmetano

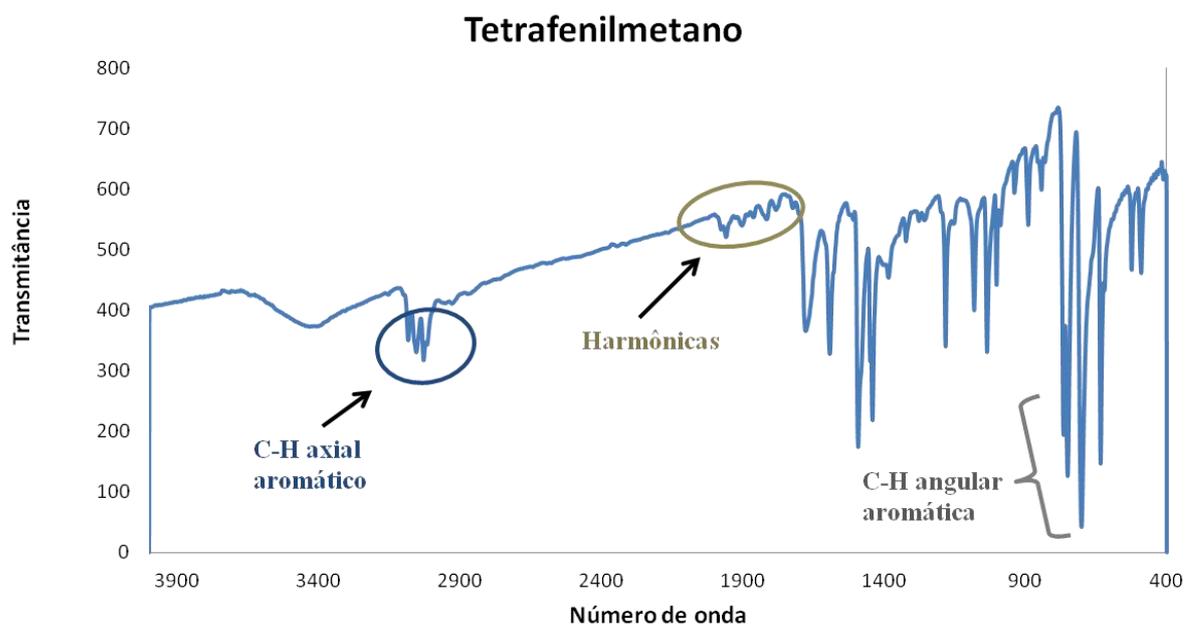
Após a síntese e caracterização do *p*-aminotetrafenilmetano, realizou-se a redução do mesmo para obter-se o tetrafenilmetano. Este foi obtido com 74% de rendimento. Abaixo estão descritas as principais relações *m/z* e as principais absorções no IV do tetrafenilmetano.

O produto foi caracterizado por espectrometria de massas e apresentou as seguintes: *m/z* 320, 243, 165; que podem ser verificadas na Figura 16, onde estão representados alguns picos.



**Figura 16.** Espectro de massas do tetrafenilmetano

O tetrafenilmetano também foi caracterizado por espectroscopia de IV, e as principais absorções características encontram-se destacadas na Figura 17 a seguir.

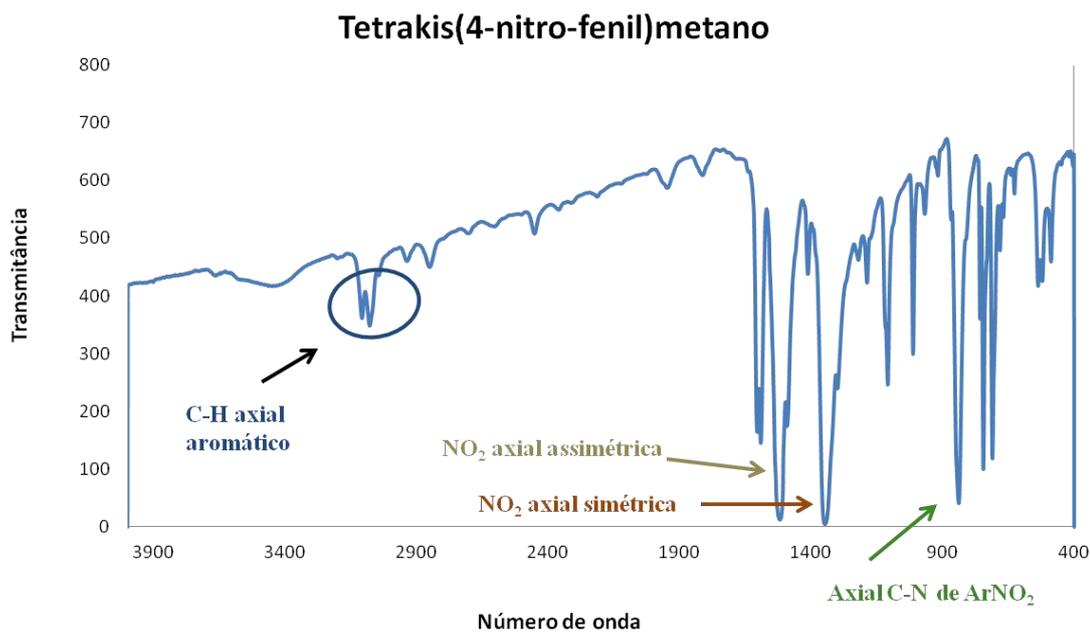


**Figura 17.** Espectro de IV do tetrafenilmetano

#### 4.2. Síntese do tetrakis(4-nitro-fenil)metano

Logo em seguida a caracterização do tetrafenilmetano, realizou-se a nitração do mesmo. Obteve-se um sólido amarelo pálido com 78% de rendimento. Mediu-se o ponto de fusão deste e obteve-se a seguinte faixa: 310 - 313°C que está de acordo com a faixa descrita na literatura<sup>17</sup> para o tetrakis(4-nitro-fenil)metano.

O produto também foi caracterizado por espectroscopia de IV, na Figura 18, a seguir, encontram-se destacadas as principais absorções.



**Figura 18.** Espectro de IV do tetrakis(4-nitro-fenil)metano

#### 4.3. Síntese do tetrakis(4-amino-fenil)metano

A partir do tetrakis(4-nitro-fenil)metano sintetizado e caracterizado, realizou-se a redução do mesmo e obteve-se o tetrakis(4-amino-fenil)metano com 96% de rendimento. Tentou-se medir o ponto de fusão do sólido obtido, mas este degradou antes de chegar à 300°C. A seguir na Figura 19 pode-se verificar as principais bandas de absorção do tetrakis(4-amino-fenil)metano. O espectro de IV obtido é similar ao relatado por Yaghi<sup>16</sup>.

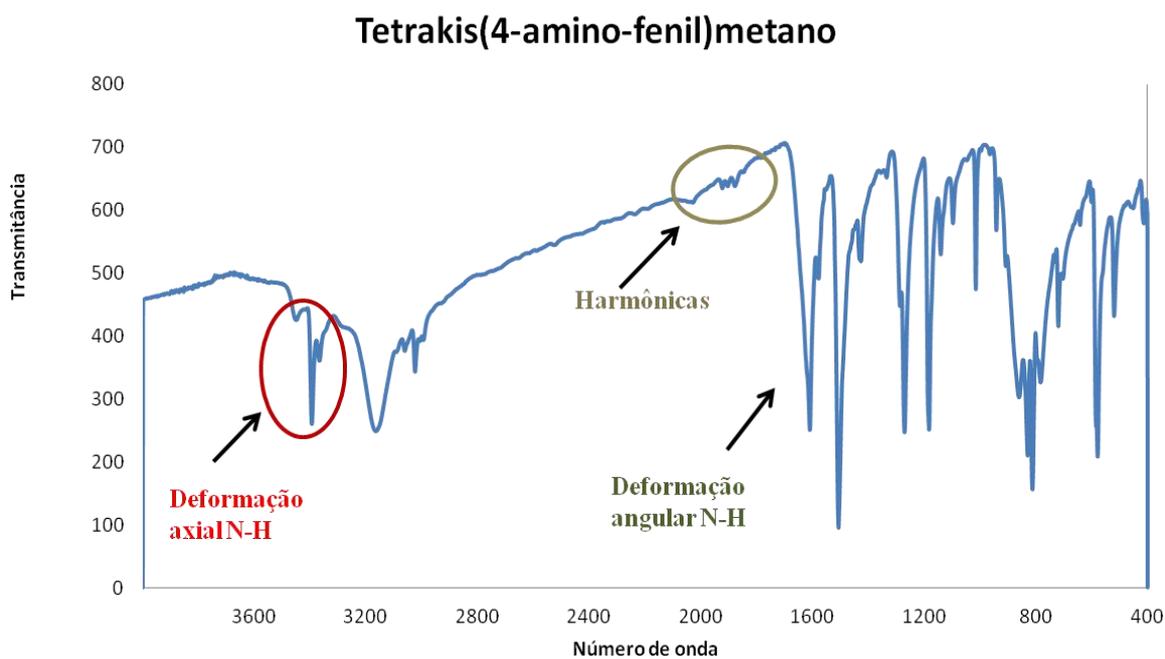


Figura 19. Espectro de IV do tetrakis(4-amino-fenil)metano

#### 4.4. Síntese do COF 300

Após a síntese e caracterização do tetrakis(4-amino-fenil)metano reagiu-se este com *p*-ftalaldeído e obteve-se então um sólido amarelo como pode ser observado na Figura 20.

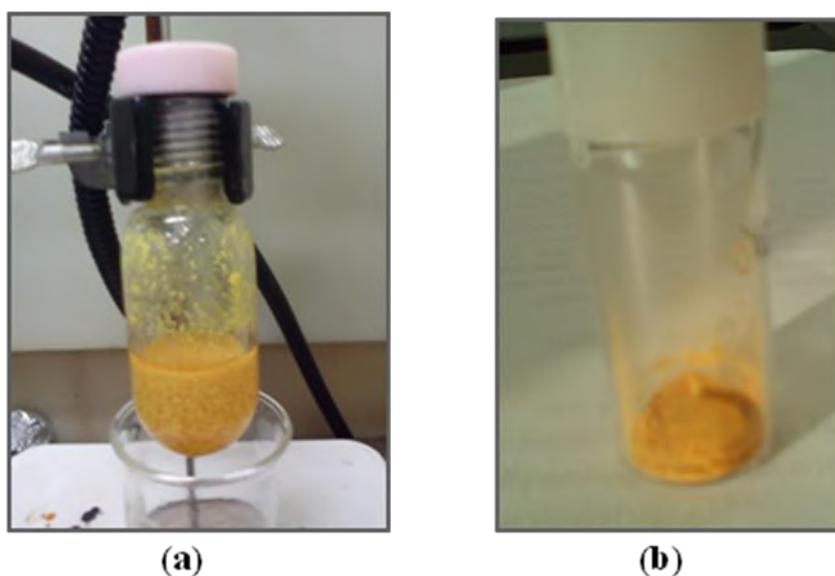
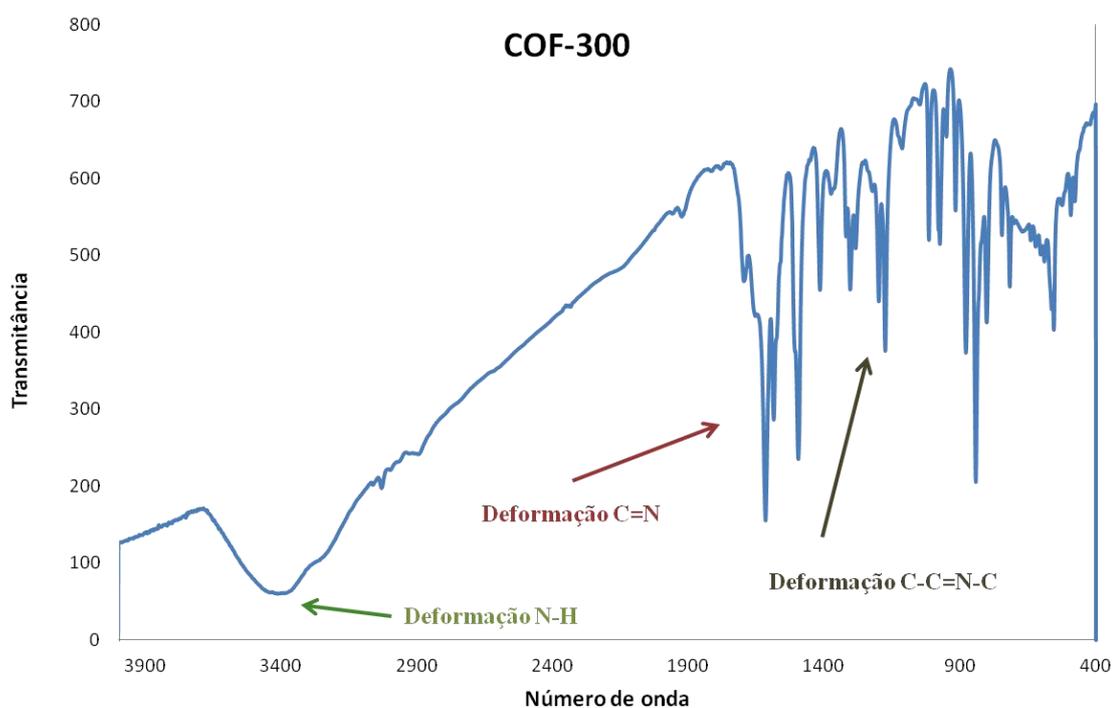


Figura 20. Sólido amarelo obtido (a) inicialmente, (b) após o tratamento

Como esta síntese já é conhecida na literatura realizou-se então algumas análises para se confirmar que o sólido obtido era realmente o COF 300.

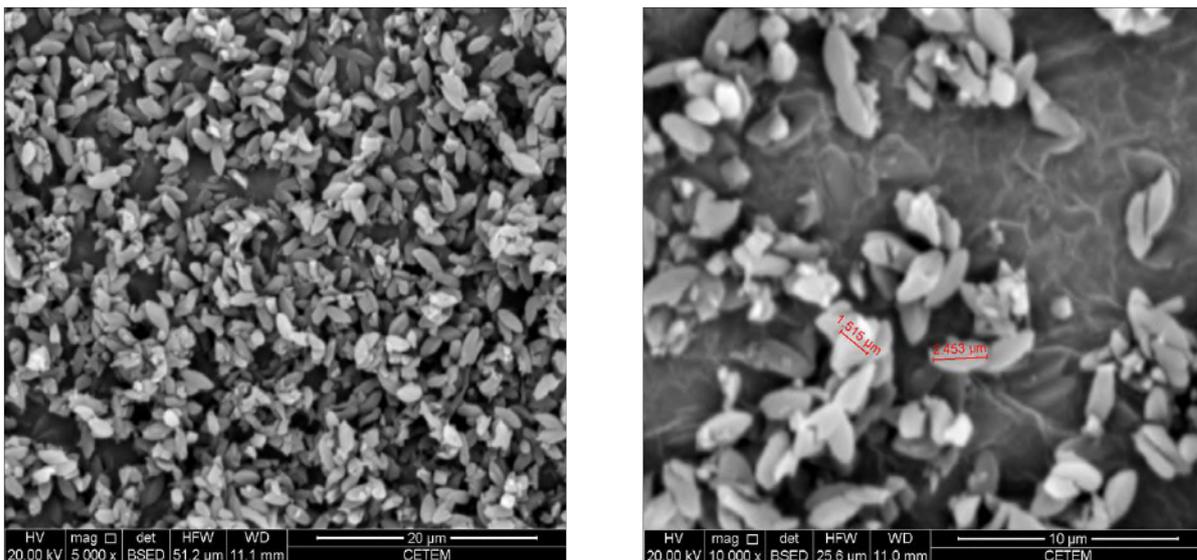
Inicialmente mediu-se a área BET do sólido, e esta foi de  $1473 \text{ m}^2/\text{g}$  um pouco superior até do que a descrita para o COF-300 na literatura, que é de  $1360 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>16</sup>. Esta área altíssima demonstra que o sólido obtido é nano-estruturado. Realizou-se também a isoterma de adsorção, a curva obtida é característica de isoterma do tipo I, pois o COF-300 possivelmente é um sólido microporoso, a curva obtida encontra-se no Anexo 1.

Foi realizada também análise por IV, cujas principais bandas de absorção estão destacadas na Figura X abaixo. O espectro de IV obtido é similar ao relatado por Yaghi<sup>16</sup>



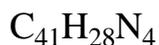
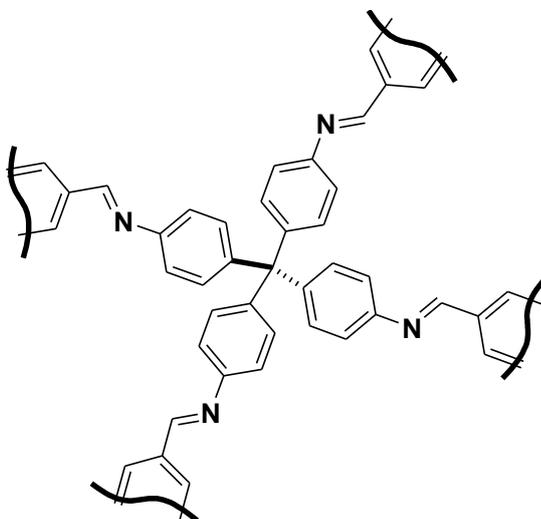
**Figura 21.** Espectro de IV do COF-300

Além das técnicas descritas acima foram realizadas também análises por MEV, CHN e por DRX. A seguir se pode observar na Figura 22 a imagem obtida pela MEV, a partir desta pode-se estimar o tamanho dos cristais que é de aproximadamente  $1,515 \times 2,543 \mu\text{m}$ , e que este está de acordo com o tamanho descrito na literatura<sup>16</sup>.



**Figura 22.** MEV do COF-300

No Anexo 2 encontra-se o resultado da análise de CHN realizada. Caso o COF-300 estivesse na base seca, ou seja sem interação com água ele teria a seguinte fórmula molecular,  $C_{41}H_{28}N_4$  que seria representado pela unidade de repetição que esta na Figura 23 a seguir.

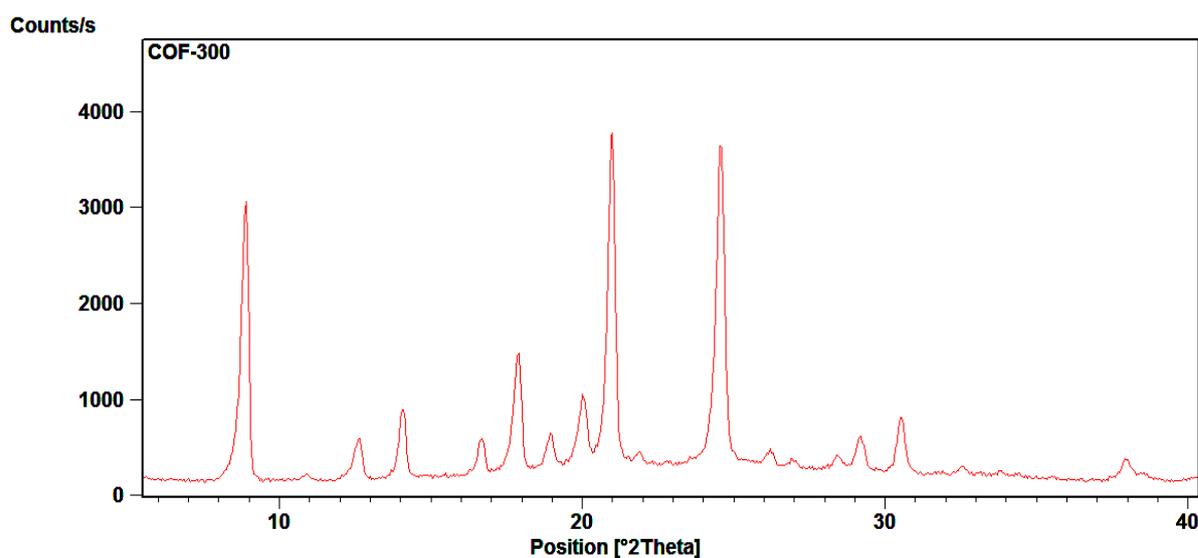


**Figura 23.** Unidade de repetição do COF-300

E por esta base seca ele teria: 85,4% de C, 9,77% de N e 4,8% de H. Pode-se verificar que estes percentuais não estão de acordo com os resultados obtidos que são: 73,8% de C,

9,13% e 6,0% de H, na literatura<sup>16</sup> relata-se que o COF-300 tem duas águas na sua estrutura, ou seja, ele teria a seguinte fórmula molecular,  $C_{41}H_{28}N_4 \cdot 2H_2O$  e por conseguinte a seguinte relação percentual: 80,37% de C, 9,14% de N e 5,26% de H, esta relação calculada também não está de acordo com os dados obtidos. Sendo assim, possivelmente o COF sintetizado tem outra fórmula molecular, e como a cidade do Rio de Janeiro é muito úmida, acredita-se que o COF-300 pode estar com interagindo com mais moléculas de água e por conseguinte teria mais águas na sua unidade de repetição. Então considerando-se esta possibilidade calculou-se e verificou-se que o COF-300 sintetizado possivelmente tem 5 águas na sua estrutura, número que faz a análise de CHN obtida ficar próxima ao teórico. Considerando-se assim que a fórmula molecular do COF-300 sintetizado é  $C_{41}H_{28}N_4 \cdot 5H_2O$  calculou-se a relação percentual e encontrou-se: 73,8% de C, 8,6% de N e 5,8% de H, e esta está bem mais próxima dos dados experimentais obtidos.

Já na Figura 24 pode-se observar o DRX obtido para o COF sintetizado, este é ligeiramente diferente do difratograma representado na literatura<sup>16</sup> para o COF-300 que pode ser observado na Figura 25 abaixo. Mas a partir do difratograma obtido pode-se afirmar que o COF-300 analisado ainda estava impregnado com THF, uma vez que ele é idêntico ao descrito na literatura<sup>16</sup> para o COF-300 imerso em THF, este encontra-se reproduzido na Figura 26 a seguir.



**Figura 24.** DRX do COF-300

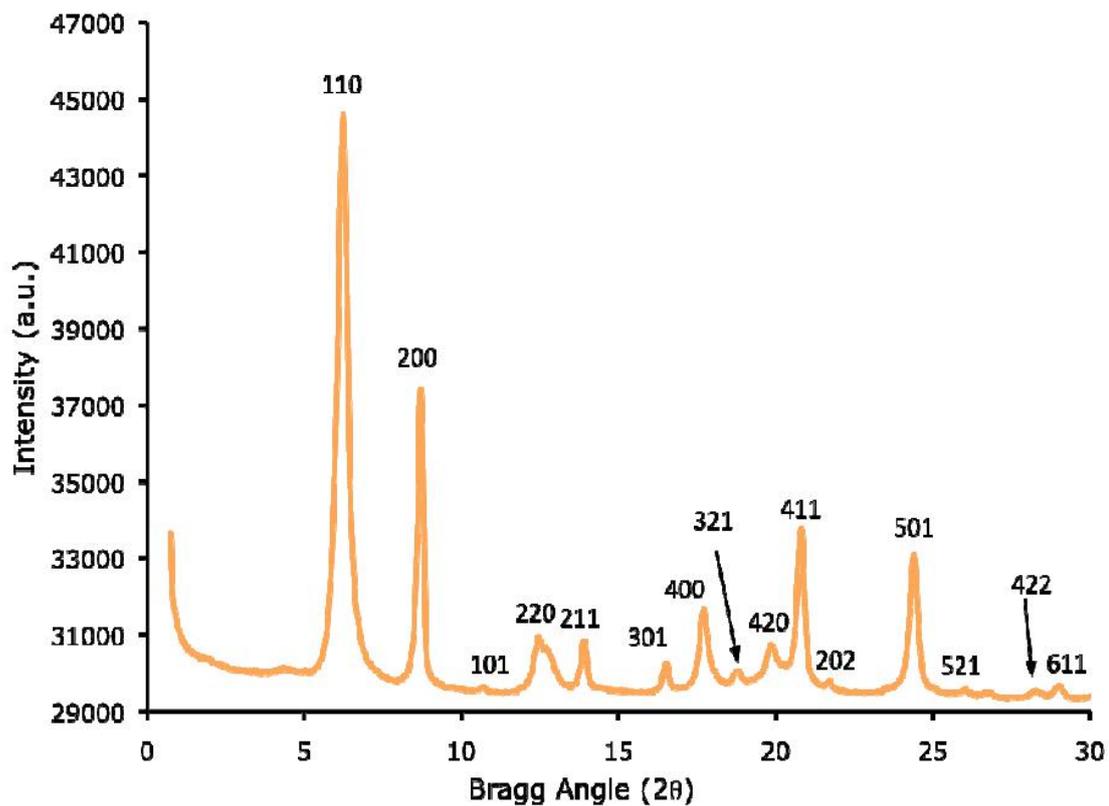


Figura 25. DRX do COF 300 reproduzido da ref. 16.

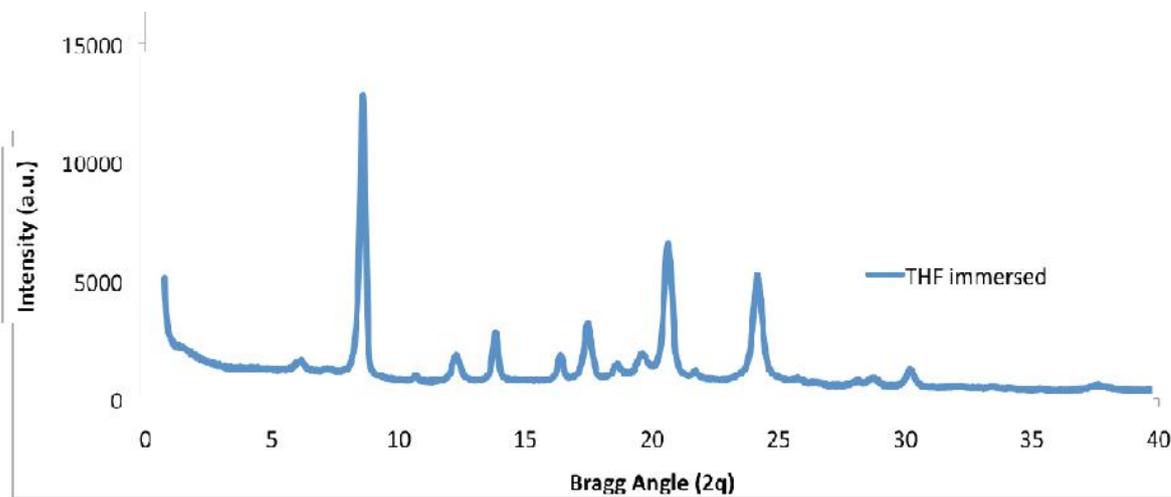
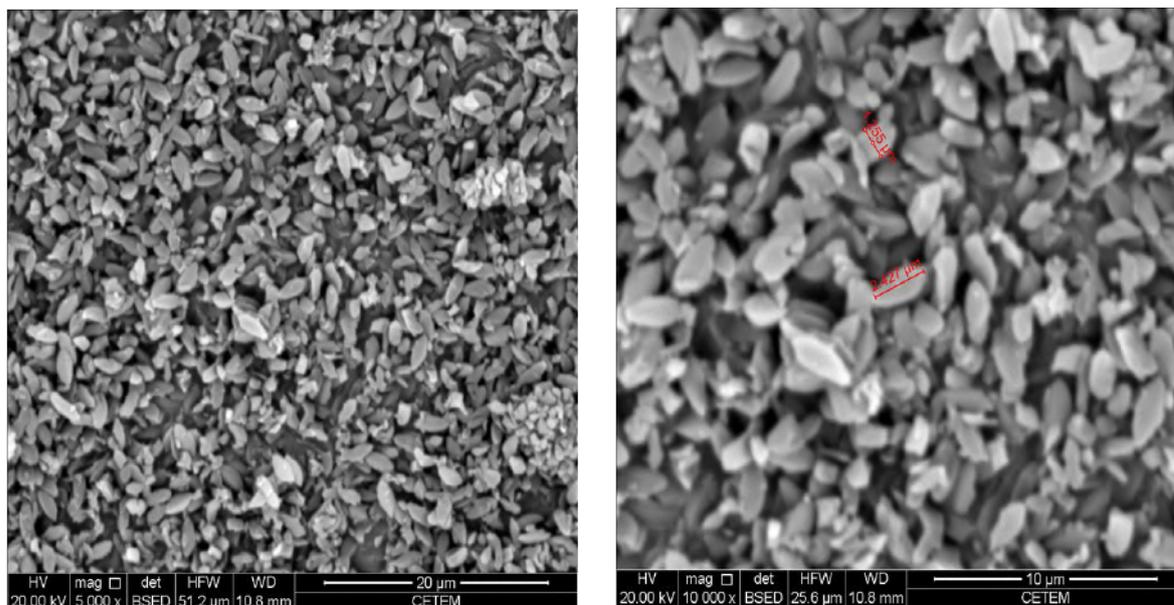


Figura 26. DRX do COF 300 imerso em THF reproduzido da ref. 16.

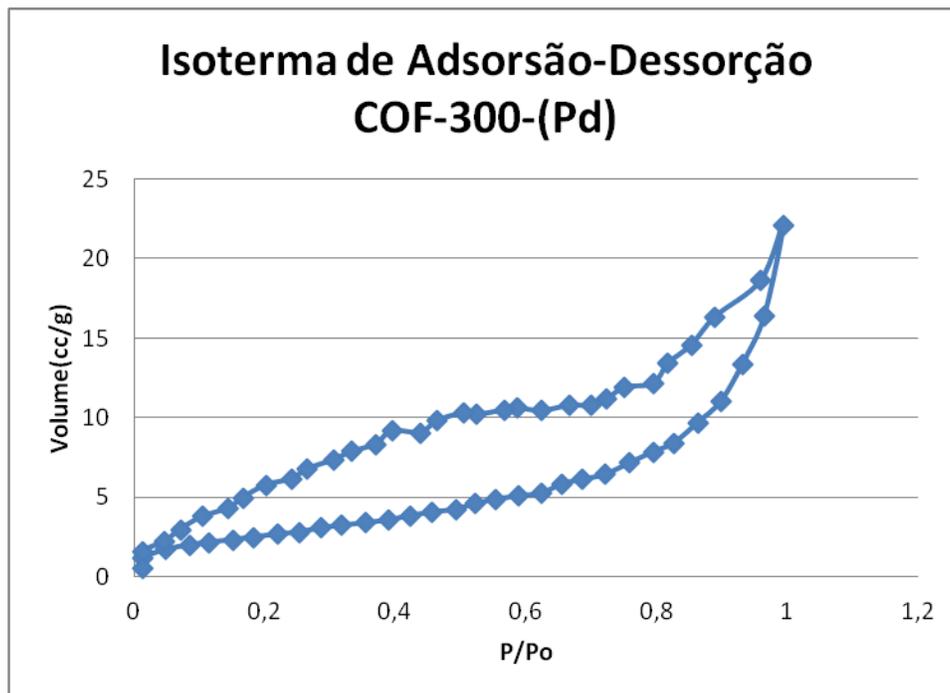
#### 4.5. Síntese do COF-300 modificado – Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300

Tentou-se modificar o COF-300 sintetizado com Pd(OAc)<sub>2</sub> pela incorporação de Pd(OAc)<sub>2</sub> em seus poros. O sólido obtido foi analisado inicialmente por MEV e MEV-EDS. Pelas imagens obtidas pela MEV pode-se prever que aparentemente a morfologia dos cristais do COF-300 e do sólido - COF-300 modificado é basicamente o mesmo e que o tamanho – 1,255 x 2,427µm, dos cristais do sólido - COF-300 modificado é muito similar ao encontrado para o COF-300. Pelo outro detector utilizado para a análise, o EDS, pode-se verificar pelo gráfico que encontra-se no Anexo 3 que houve a impregnação de paládio a estrutura do sólido, por conseguinte ocorreu uma modificação no COF-300, obteve-se então o COF-300 modificado, que será referenciado como Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 daqui por diante.



**Figura 27.** MEV do Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300

Além do MEV, realizou-se também a medida da área BET e a isoterma de adsorção e dessorção do Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300, esta encontra-se representada na Figura X abaixo, e encontrou-se um área BET de 9,72m<sup>2</sup>/g. Esta área é muito baixa, compatível com a não existência de microporosidade. Este dado, associado com a forma da isoterma de adsorção e dessorção encontrada poderiam estar atreladas possivelmente a dois fatores: ou o paládio criou uma proteção na parte externa dos cristais, uma espécie de “capa protetora”, que selou a entrada dos poros possivelmente aprisionando o solvente dentro dos poros, o que faria com que a área diminuísse drasticamente e com que a isoterma apresentasse uma histerese grande; ou então o paládio destruiu a estrutura do COF 300 formado, o que faria com que o sólido deixasse de ser microporoso e gerasse os resultados descritos para área BET e isoterma.



**Figura 28.** Isoterma de adsorção – Curva inferior, e de dessorção – Curva superior

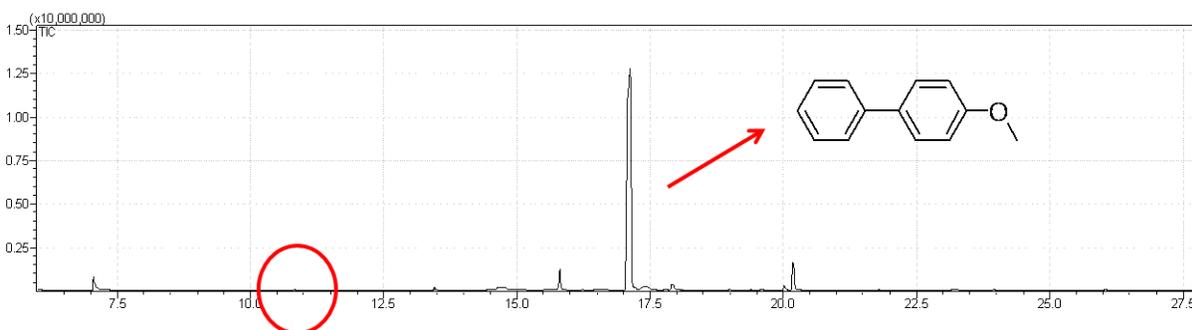
Infelizmente não dispúnhamos de quantidade de material para realizar mais análises que pudessem comprovar ou não a estrutura do novo material. Preferiu-se, entretanto, utilizar o pouco de material restante para o objetivo central desta monografia que era o teste catalítico destes materiais em reações envolvendo catálise por paládio, tal como a reação de Suzuki. Este

aspecto da estrutura do Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 será retomado assim que dispusermos de mais desse material, que está sendo sintetizado.

#### 4.6. Reação de acoplamento de Suzuki com Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 sob irradiação de microondas.

Uma vez que se conseguiu obter o Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 decidiu-se testar a atividade catalítica do mesmo para reação de Suzuki, mesmo não se tendo a certeza de que Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 sintetizado mantém-se nano-estruturado.

E o resultado para reação de acoplamento do *p*-bromo-anisol com o ácido-fenil-borônico foi surpreendente, uma vez que ocorreu o acoplamento total com apenas vinte e cinco minutos de reação, com consumo quase total do substrato. A seguir na Figura 29 encontra-se o cromatograma obtido para tal reação, nele encontra-se destacado com um círculo a região onde dever-se-ia encontrar o sinal do *p*-bromo-anisol (*t*<sub>retenção</sub> = 10,2 min) e o produto de acoplamento, que foi determinado por espectrometria de massas.



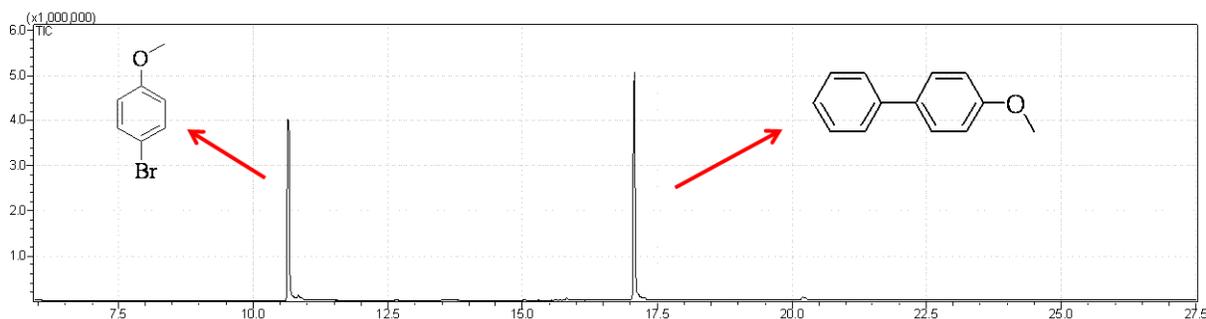
**Figura 29.** Cromatograma da reação de acoplamento de Suzuki com Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 sob irradiação de microondas

Não foi possível a realização de um maior número de experimentos, como por exemplo em outras reações de Suzuki e reações assemelhadas, porque não se dispunha mais de Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300, como mencionado anteriormente. Entretanto, foi possível demonstrar que para a reação estudada o Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 se mostrou um catalisador ativo. Todavia, para se

ter certeza do desempenho deste material como catalisador e se o mesmo é eficiente, é necessário a comparação com um teste em branco.

#### 4.7. Teste da reação de acoplamento de Suzuki com $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ sob irradiação de microondas – “Teste em branco”

Uma vez que a reação de acoplamento de Suzuki utilizando-se  $\text{Pd}(\text{OAc})_2@ \text{COF-300}$  como catalisador funcionou bem, decidiu-se realizar um teste em branco para a mesma reação, mantendo-se as mesmas condições reacionais trocando-se apenas o substituindo-se o  $\text{Pd}(\text{OAc})_2@ \text{COF-300}$  por  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . Isto visa verificar a influência do material nanoestruturado na reação de acoplamento. E nesta reação teste pode-se verificar por CGAR-EM que mesmo após uma hora de reação o acoplamento não era total, restando-se aproximadamente 45% de *p*-bromo-anisol, conforme está descrito na Figura 30 abaixo.



**Figura 30.** Cromatograma da reação de acoplamento de Suzuki com  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  em MO

Isso demonstra que o  $\text{Pd}(\text{OAc})_2@ \text{COF-300}$ , quando utilizado como catalisador na reação de Suzuki tem uma eficiência maior quando comparado com o acetato de paládio sem ligantes. Isto sugere que a natureza nanoestruturada tenha sido mantida no  $\text{Pd}(\text{OAc})_2@ \text{COF-300}$ . Entretanto, para se afirmar isso ainda são necessárias outras análises com este material, tais como DRX, para determinar se o sólido ainda mantém-se cristalino, entre outras análises.

## 5. Conclusão

Foi possível sintetizar todos os precursores necessários para a síntese do COF-300, com rendimentos similares ou até mesmo superiores aos descritos na literatura. Iniciou-se pela síntese do cloridrato de anilínio, passando-se pelo *p*-aminotetrafenilmetano, pelo tetrafenilmetano e pelo tetrakis(4-nitro-fenil)metano e enfim obteve-se o tetrakis(4-amino-fenil)metano.

A partir deste foi possível obter eficientemente o COF-300 com área BET (1473 m<sup>2</sup>/g) superior ao descrito na literatura para esse material (1360 m<sup>2</sup>/g), e modificá-lo estruturalmente, obtendo-se assim o Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300.

Verificou-se também que o Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 é um bom catalisador para reação de acoplamento de Suzuki entre *p*-bromoanisol e ácido-fenil borônico em comparação ao teste em branco.

## 6. Perspectivas

- Utilizar outras técnicas para melhor caracterizar o Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300;
- Testar o Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 como catalisador em reações de Suzuki com outros substratos;
- Testar a eficiência do Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300 em outras reações de acoplamento;
- Sintetizar outros catalisadores.

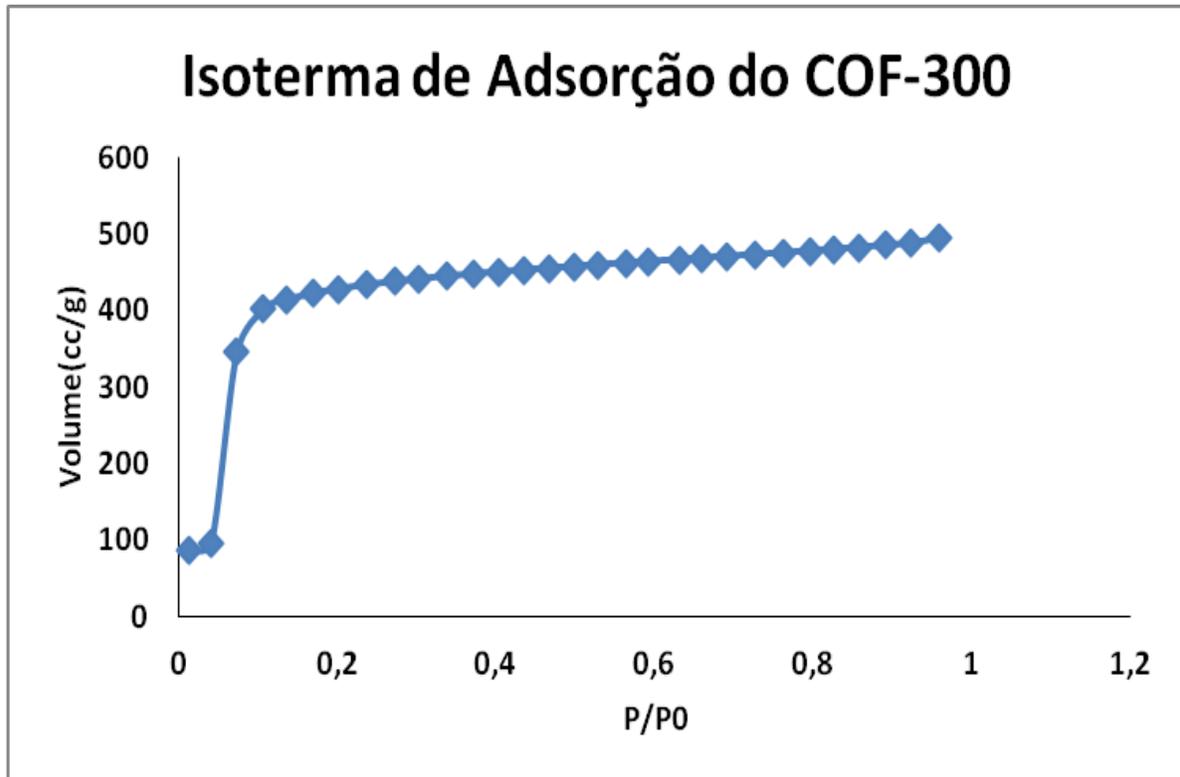
## 7. Referências

- <sup>1</sup> DING, S.-Y. 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, Dec 14 2011. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000298719800048 >.
- <sup>2</sup> JAMES, S. L. Metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 5, Sep 2003. ISSN 0306-0012. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000185485800004 >.
- <sup>3</sup> ROSI, N. L. et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. **Science**, v. 300, n. 5622, May 16 2003. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000182886500039 >.
- <sup>4</sup> FROST, H.; DUREN, T.; SNURR, R. Q. Effects of surface area, free volume, and heat of adsorption on hydrogen uptake in metal-organic frameworks. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 19, May 18 2006. ISSN 1520-6106. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000237590800028 >.
- <sup>5</sup> PAN, L. et al. Zn(tbip) (H<sub>2</sub>tbip=5-tert-butyl isophthalic acid): A highly stable guest-free microporous metal organic framework with unique gas separation capability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 13, Apr 5 2006. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000236518300008 >.
- <sup>6</sup> WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J.; YAGHI, O. M. Exceptional H<sub>2</sub> saturation uptake in microporous metal-organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 11, Mar 22 2006. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000236299700012 >.
- <sup>7</sup> FURUKAWA, H.; MILLER, M. A.; YAGHI, O. M. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 30, 2007 2007. ISSN 0959-9428. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000248335300032 >.
- <sup>8</sup> TILFORD, R. W. et al. Facile synthesis of a highly crystalline, covalently linked porous boronate network. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 22, Oct 31 2006. ISSN 0897-4756. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000241492900025 >.
- <sup>9</sup> EL-KADERI, H. M. et al. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks. **Science**, v. 316, n. 5822, p. 268-272, Apr 2007. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000245654500048 >.

- <sup>10</sup> DING, S. Y.; WANG, W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 2, p. 548-568, 2013. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000312460600010 >.
- <sup>11</sup> SUZUKI, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 576, n. 1-2, Mar 15 1999. ISSN 0022-328X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000080387900011 >.
- <sup>12</sup> KOTHA, S.; LAHIRI, K.; KASHINATH, D. Recent applications of the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis. **Tetrahedron**, v. 58, n. 48, Nov 25 2002. ISSN 0040-4020. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000179433400001 >.
- <sup>13</sup> LITKE, A. F.; DAI, C. Y.; FU, G. C. Versatile catalysts for the Suzuki cross-coupling of arylboronic acids with aryl and vinyl halides and triflates under mild conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 17, May 3 2000. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000086950500005 >.
- <sup>14</sup> WITTEN, B.; REID, E. E. PARA-AMINOTETRAPHENYLMETHANE - PARA-TOLUIDINE, ALPHA,ALPHA,ALPHA-TRIPHENYL. **Organic Syntheses**, v. 30, 1950 1950. ISSN 0078-6209. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1950UZ34700003 >.
- <sup>15</sup> ZIMMERMANN, T. J.; MULLER, T. J. J. Convenient syntheses of tetraarylmethane starting materials. **Synthesis-Stuttgart**, n. 9, 2002 2002. ISSN 0039-7881. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000176746300006 >.
- <sup>16</sup> URIBE-ROMO, F. J. et al. A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 13, Apr 8 2009. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000264806300009 >.
- <sup>17</sup> GANESAN, P. et al. Tetrahedral n-type materials: Efficient quenching of the excitation of p-type polymers in amorphous films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 42, Oct 26 2005. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000232780900001 >.

## 7. Anexos

### Anexo 1. Isoterma de adsorção do COF-300



## Anexo 2. CHN do COF-300



Número do Relatório: CQ 12.1329

### Relatório de Ensaio

Laboratório de Análise e Caracterização Química (LACQ)

Endereço: Rua Marquês de São Vicente, 225 - Departamento de Química - salas 480, 578 e 580

Tel: (21) 3527-1326

FAX: (21) 3527-1637

Cliente:

Nicolas

Endereço:

PUC Rio - Departamento de Química, Predio Cardeal Leme

Informações da Amostra					
Identificação Interna:	CQ 12.1329				
Identificação do Cliente:	COF 300 camilla	Tipo de amostra:	Desconhecido		
Equipamentos Utilizados					
Identificação do Equipamento:	Análise realizada no Equipamento EA 1112 - LCPB008		Identificação da Balança:	LCPB 006	
Informações sobre o Ensaio					
Procedimento:	PO LCPB 016	Norma:	ASTM 5291		
Data da solicitação:	28/09/2012	Data do Recebimento:	28/09/2012		
Resultados Obtidos					
Replicata	Massa (mg)	Nitrogênio (%m/m)	Carbono (%m/m)	Hidrogênio (%m/m)	Enxofre (%m/m)
1	2,304	9,064070702	73,899581909	6,002685070	-
2	2,003	9,041864395	73,748741150	5,962213516	-
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-
Desvio Padrão	-	0,0	0,1	0,0	-
Média	-	<b>9,1</b>	<b>73,8</b>	<b>6,0</b>	-
Material de referência	Metionina	9,390000343	40,250000000	7,429999828	-
Valor lido pelo aparelho (antes da análise da amostra)	1,954	9,673949242	40,694782257	7,476922512	-
Valor lido pelo aparelho (após a análise da amostra)	2,649	9,706904411	40,360046387	7,296321392	-
Observações:	-----				
Técnico Executor:	Jefferson Rodrigues		Data da realização do ensaio:	05/10/2012	
Coordenadora técnica:	Cristiane Portella		Data da emissão do relatório:	08/10/2012	

Os resultados apresentados valem única e exclusivamente para as amostras ensaiadas.

Este documento só pode ser reproduzido por inteiro. Reprodução de partes requer aprovação escrita do laboratório.

Fim de relatório.

Anexo 3. Gráfico MEV-EDS do Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300

