

Micro-Ondas: Nova Abordagem na Síntese de Redes Metal-Orgânicas

>

Ricardo F. Mendes*
Filipe A. Almeida Paz

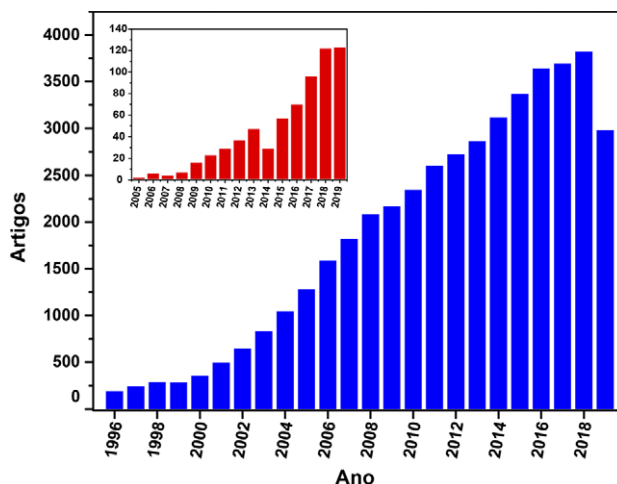
Microwave: A new approach for Metal-Organic Framework synthesis. This article presents, in a simple way, the use of microwaves in chemical synthesis. The advantages of this method are enumerated and compared to those of conventional heating with some examples being discussed. The use of this approach in the preparation of Metal-Organic Frameworks (MOF) is presented in more detail, showing the advantages of this method not only in the synthesis of MOFs but also its great potential for the modification and processing of these materials.

Este artigo apresenta, de uma forma resumida, o uso de micro-ondas em síntese química. Enumera as vantagens face ao aquecimento convencional apresentando alguns exemplos práticos. O uso desta abordagem na preparação de Redes Metal-Orgânicas (ou MOFs do Inglês) é apresentado em maior detalhe, mostrando as vantagens deste método não só na síntese de MOFs como também o seu grande potencial na modificação e processamento destes compostos em materiais.

1. Introdução

As fontes de calor usadas em síntese química têm vindo a ser melhoradas ao longo do último século. Desde a invenção do bico de Bunsen em 1855, novas fontes foram desenvolvidas permitindo fazer sínteses mais ambiciosas de forma mais controlada e segura (como, por exemplo, banhos de óleo e placas de aquecimento). Avanços tecnológicos abriram, entretanto, a possibilidade da utilização de outras formas de aquecimento. Entre estas, o uso de micro-ondas generalizou-se de forma muito rápida, primeiro no ambiente doméstico e, nas últimas décadas, em ambiente laboratorial. Desde o seu primeiro uso doméstico em 1947, o aquecimento por micro-ondas em síntese química transitou de uma mera curiosidade para um uso generalizado ao nível da investigação académica (com aumento significativo na última década – Figura 1) [1–3]. A sua utilização a nível industrial é, no entanto, muito mais limitada.

Figura 1 – Número de publicações indicando síntese genérica por micro-ondas (a azul) e, em particular, a de Redes Metal-Orgânicas, ou MOFs do Inglês (a vermelho) [4].



1.1. O que são micro-ondas?

Micro-ondas são uma forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 1 m e 1 mm ou, em termos de frequência, entre 300 MHz e 300 GHz, sendo o uso mais comum em transmissão de TV através de satélites e sistemas de radar. As micro-ondas possuem uma energia muito inferior à energia necessária para quebrar ligações químicas, o que as torna ideais como fonte de aquecimento sem alterar a estrutura química das moléculas.

1.2. Aquecimento por micro-ondas

As micro-ondas têm sido utilizadas em investigação química e biomédica, particularmente como uma forma de aquecimento. Este fenómeno foi descoberto acidentalmente em 1946 por Percy Spencer, quando um chocolate que se encontrava no seu bolso derreteu enquanto realizava uma experiência com um magnetron. Desde então verificou-se que as micro-ondas tinham a capacidade de aumentar a temperatura interna da comida de uma forma muito mais rápida do que um forno convencional, o que levou à introdução do primeiro micro-ondas comercial para uso doméstico em 1954. No entanto, só após o trabalho realizado por Gedye e colaboradores em 1986 é que o uso de micro-ondas se tornou uma tecnologia emergente e interessante no ramo de síntese química [5]. Com o aumento do interesse neste tipo de síntese, novas tecnologias foram desenvolvidas. Os micro-ondas domésticos convencionais não são adequados para serem usados em síntese química, uma vez que as micro-ondas geradas irão formar bolsas de alta e baixa energia no interior do equipamento, comprometendo a reprodutibilidade. Além disso, estes equipamentos domésticos não são equipados com sensores de temperatura e não são construídos para usarem solventes orgânicos perigosos e inflamáveis com segurança. Por estes motivos, foram desenvolvidos micro-ondas específicos para uso científico, capazes de resistir a explosões do vaso de reação, bem como para controlar a temperatura, pressão e velocidade de agitação da reação de forma bastante precisa (Figura 2). Até a data existem várias empresas que comercializam este tipo de equipamentos. Para uma descrição mais detalhada, o leitor é direcionado para os sites dos fabricantes: Anton Paar (<http://www.anton-paar.com>), Biotage (<http://www.biotage.com>), CEM Corporation (<http://www.cem.com>) e Milestone (<http://www.milestonesrl.com>).

1.2.1. Aquecimento convencional vs. aquecimento por micro-ondas

Mas o que torna, afinal, a síntese por micro-ondas tão interessante em investigação? De uma forma geral, no aquecimento convencional (como no caso de aquecimento com banho de óleo), o vaso reacional

é aquecido “*de fora para dentro*”. A temperatura interna é geralmente mais baixa que no seu exterior, dando origem a um gradiente de temperatura. Embora a agitação do vaso reacional possa minimizar este problema, o equilíbrio térmico pode demorar algum tempo até ser atingido. O uso de micro-ondas, por outro lado, não possui esta limitação pois a radiação interage diretamente com as moléculas do solvente, levando a um aumento de temperatura localizado ao longo de todo o vaso reacional. Do mesmo modo, este aumento de temperatura é mais rápido do que por aquecimento convencional. Por estas razões, o uso de micro-ondas em comparação com o aquecimento convencional possui grandes vantagens:

- i) Aquecimento uniforme de todo o conteúdo do vaso reacional;
- ii) A velocidade do processo de aquecimento é aumentada (diminuição considerável do tempo de reação);
- iii) Alta eficiência de aquecimento (diminuição do custo);
- iv) Redução de reações secundárias;
- v) Maior pureza do produto final;
- vi) Maior reprodutibilidade.



Figura 2 – Micro-ondas de pequena escala usados em investigação comercializados pela (a) CEM, (b) Anton Parr e (c) Milestone.

2. Micro-ondas em síntese

A síntese de compostos orgânicos e o desenvolvimento de novos mecanismos continua a ser um dos objetivos da comunidade científica, especialmente no âmbito da indústria farmacêutica [6,7]. Deste modo, novos métodos que permitam obter compostos sem reações secundárias e com métodos de purificação simples e em tempo reduzido continuam a ser objeto de grande interesse. Não é, por isso, de surpreender que esta seja a área da Química que mais lucrou com o desenvolvimento da síntese por micro-ondas. A simplicidade operacional dos equipamentos, aliada com a maior rapidez de síntese, permite ao investigador fazer um “*screening*” de várias reações num curto espaço de tempo. Uma outra importante vantagem do uso de micro-ondas em química orgânica prende-se com a escolha do solvente. Um químico orgânico

geralmente escolhe um solvente de acordo com o seu ponto de ebulição: xilenos (p.e. 137-140 °C) ou mesmo a *N*-metil-2-pirrolidona (p.e. 202 °C) são usados em reações que necessitem de temperaturas mais elevadas. Recorrendo a síntese por micro-ondas em vaso fechado, virtualmente qualquer solvente pode ser usado (por exemplo, etanol ou acetonitrilo podem substituir a *N*-metil-2-pirrolidona). Existem muito poucas limitações ao tipo de química orgânica possível de ser realizada com auxílio desta forma de aquecimento. Não é, então, surpreendente que a síntese por micro-ondas seja usada num grande número de reações orgânicas desde a síntese de *N*-heterociclos [8], reações de acoplamento cruzado [9], cicloadições [10], reações de hidratação de nitrilo [11], entre muitas outras.

Uma vertente da síntese orgânica é sem dúvida a preparação de novos compostos com potencial aplicação na medicina. A síntese por micro-ondas de muitos destes compostos constituiu uma grande vantagem para as empresas farmacêuticas [12, 13]. Com o aumento dos custos de investigação e desenvolvimento, e com a diminuição do número de medicamentos aprovados (com medidas cada vez mais apertadas, em especial no caso da FDA), a obtenção de novos medicamentos com custo reduzido tornou-se uma prioridade. A diminuição do tempo de reação permitiu acelerar não só a preparação de grandes quantidades de medicamentos como também aumentar a produtividade durante o processo de investigação. Em muitos casos, o uso de micro-ondas permitiu testar rotas de síntese que até então os métodos clássicos não o permitiam.

A aplicação de radiação de micro-ondas na síntese inorgânica teve um grande impacto na preparação de nanomateriais, uma vez que as propriedades destes materiais podem ser modeladas através da variação do tamanho e morfologia das partículas. Partículas com morfologias do tipo esferas, cilindros, triângulos e cubos podem ser obtidas alterando apenas, e em muitos casos, a concentração dos reagentes e/ou temperatura de reação. Como exemplo, Kundu *et al.* conseguiram obter nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos e morfologias em apenas 90 s de reação, alterando apenas a razão de concentração dos precursores usados (Figura 3) [14]. Tamanhos das partículas podem ser controlados desde centenas de micrómetros até poucos nanómetros, com pequenas distribuições de tamanho. A utilização deste género de aquecimento permitiu fazer um *screening* de várias condições experimentais, derivando condições ideais de, por exemplo, diferentes fases cristalinas. Até à data, a síntese por micro-ondas foi utilizada para a preparação de óxidos metálicos, fosfatos metálicos, zeólitos, entre outros compósitos [15].

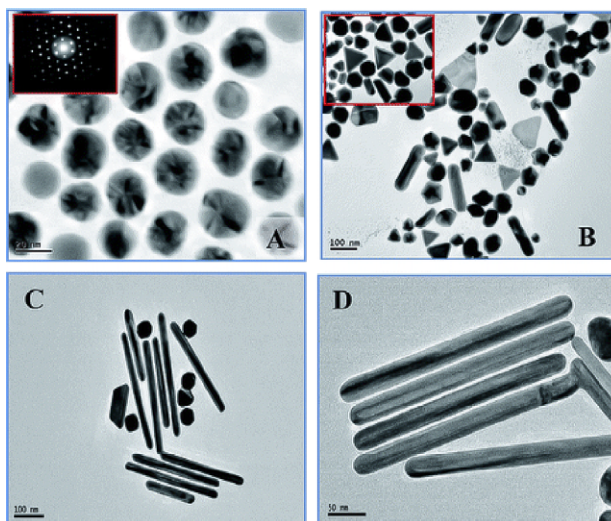


Figura 3 – Imagens de TEM de diferentes nanopartículas de ouro sintetizadas após 90 s de reação. (A) nanopartículas esféricas de ouro; (B) imagens das nanopartículas de ouro com mistura de diferentes formas; C e D mostram as imagens de nanocilindros de ouro em diferentes ampliações. Reproduzido com permissão da referência [14].

3. Síntese de Redes Metalo-Orgânicas (MOFs)

3.1. O que são MOFs

Redes Metalo-Orgânicas são uma classe de materiais cristalinos de grande importância na área de ciência dos materiais, evidenciados pelo grande número (e diversidade) de estruturas e aplicações para estes materiais. O termo Redes Metalo-Orgânicas (MOFs, do inglês Metal-Organic Frameworks) foi introduzido pela primeira vez em 1995 por Omar Yaghi e Hailian Li quando descreveram uma estrutura com grandes canais retangulares, $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5}]\cdot\text{NO}_3\cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ [16]. MOFs são redes de coordenação construídas pela “*automontagem*” de iões metálicos (desde metais alcalinos a metais de transição e lantanídeos) com uma grande diversidade de moléculas orgânicas (apresentando diferentes grupos funcionais como ácidos carboxílicos, fosfónicos ou mesmo sulfónicos), através de ligações covalentes fortes e interações intermoleculares. Dependendo das condições experimentais usadas, estes materiais podem apresentar diferentes dimensionalidades, desde cadeias 1D, camadas 2D ou redes 3D (Figura 4). Embora as investigações iniciais desses materiais se tenham baseado no conhecimento acumulado pela química de zeólitos, a sua síntese trouxe mais uma importante vantagem: a possibilidade de desenhar e controlar o tamanho dos poros (Figura 5). Ao seleccionar diferentes moléculas orgânicas (também denominados por espaçadores), pode-se virtualmente construir materiais com diferentes formas, tamanhos

e ambientes químicos (por funcionalização do ligando orgânico). Estas redes são também mais flexíveis quando comparadas com as dos zeólitos, permitindo uma modificação estrutural por troca de hóspedes ou reações químicas sem perda de cristalinidade.

Diferentes métodos de síntese têm sido utilizados nas últimas décadas para a preparação de MOFs (difusão lenta, reação em vaso aberto, eletroquímica, etc.) sendo o mais usual a síntese hidrotérmica, em que a reação é feita dentro de autoclaves aquecidas com auxílio de um forno. No entanto, com o crescente interesse em MOFs funcionais, e com a investigação a ser

mais direcionada para a indústria em prejuízo da investigação mais puramente académica, o desenvolvimento de novas técnicas na preparação destes materiais é fundamental. A grande maioria dos materiais descritos na literatura são sintetizados com auxílio de métodos que necessitam de tempos de reação longos (*e.g.* até vários dias) e de grandes equipamentos (como por exemplo, fornos). Isto leva a um consumo de energia elevado, tornando estes materiais pouco apetecíveis em termos industriais. O uso de micro-ondas permite reduzir este custo, proporcionando uma redução considerável no tempo de reação (em alguns casos para apenas alguns segundos), e sem uso de grandes quantidades de solventes e, inclusive, a utilização de apenas água como meio reacional.

3.2. Uso de micro-ondas em MOFs

Uma das grandes vantagens do uso de micro-ondas na preparação de MOFs em comparação com métodos clássicos é a diminuição considerável do tempo de reação já que o processo promove a nucleação de cristais em detrimento do processo de crescimento dos mesmos. O primeiro MOF sintetizado com o auxílio de micro-ondas foi reportado por Jhung *et al.*, conhecido como MIL-100 (MIL significa *Materials of Institute Lavoisier*) [17]. Inicialmente este material era sintetizado com auxílio de um forno (método denominado por hidrotérmico), a 220°C por um período de 4 dias. Recorrendo à síntese por micro-ondas o mesmo material pode ser preparado em apenas 4 horas, mantendo o rendimento. Vários autores reportam a mesma tendência, com tempos de reação a diminuírem de semanas para horas, ou mesmo minutos. Este favorecimento do processo de nucleação em detrimento do crescimento promove não só uma redução do tempo de reação, mas também do tamanho dos cristais obtidos. Com um controlo das condições experimentais, é possível ajustar o tamanho de partículas do micro para o nanométrico.

Vários materiais bem conhecidos foram preparados usando esta metodologia (Tabela 1). Inicialmente, este método foi utilizado como uma alternativa para a preparação de MOFs de uma maneira mais eficiente e rápida. Embora essa principal motivação ainda seja utilizada, com o tempo evoluiu para a possibilidade de triagem e estudo da influência de diferentes variáveis na preparação de novos materiais. No nosso grupo em Aveiro, o método de micro-ondas é utilizado em muitos casos como ferramenta de *screening* de diferentes condições experimentais, permitindo verificar a influência de temperatura, potência e tempos de reação nos materiais obtidos, num curto espaço de tempo. Usando este método é possível de uma forma mais simples e rápida obter as melhores condições experimentais para a preparação de determinado

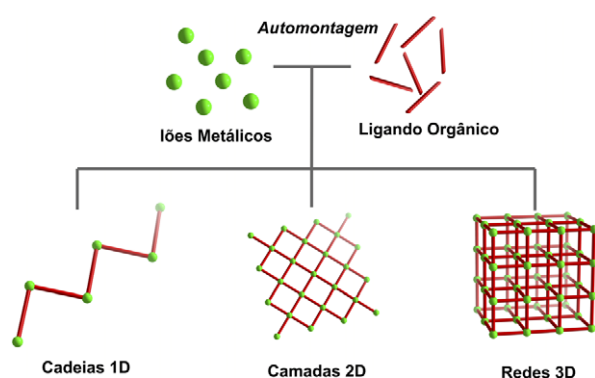


Figura 4 – Representação da formação de Redes Metal-Orgânicas com diferentes dimensionalidades.

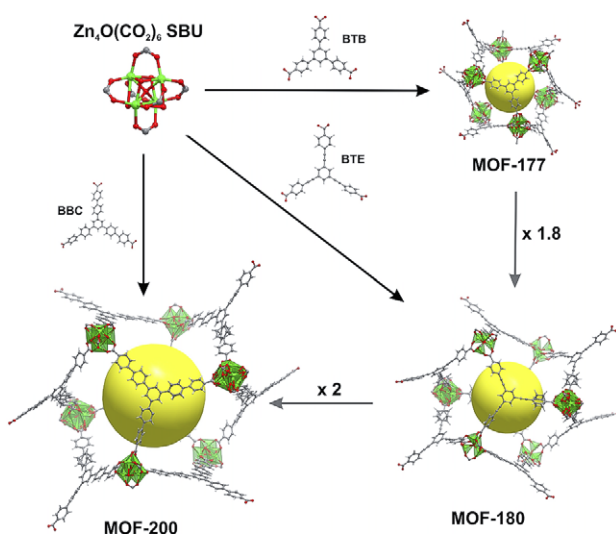


Figura 5 – Ilustração do controlo de tamanho de poro nos MOFs por alteração do tamanho do ligando orgânico usado.

Tabela 1 - Composição e condições de síntese por micro-ondas usadas na preparação de diferentes MOFs.

	Formula*	Condições			Ref.
		Potência (W)	Temperatura (°C)	Tempo de Reação (minutos)	
MOF-5	$[Zn_4O(bdc)_3]$	--	95-135	10-60	[20]
HKUST-1	$[Cu_3(btc)_2]$	300	150-220	1-240	[21]
MIL-101	$[Cr_3OH(H_2O)_2(bdc)_3]$	300	220	15	[22]
NH ₂ -MIL-101	$[Fe_3O(OH)(abdc)_3]$	--	150	15	[23]
MIL-100	$[Cr_3O(OH)(btc)_2]$	--	220	240	[17]
MIL-53(Al)	$[Al(OH)(bdc)_3]$	--	200	150	[24]
MIL-53(Cr)	$[Cr(OH)(bdc)_3]$	--	210	120	[24]
MIL-53(Fe)	$[Fe(OH)(bdc)_3]$	300	100	60	[25]
MIL-147(V)	$[V(OH)(bdc)_3]$	--	175	120	[24]
MIL-140A	$[ZrO(bdc)_3]$	--	220	1	[26]
MIL-88B	$[Fe_3O(bdc)_3]$	200	150	15	[27]
NH ₂ -MIL-88B	$[Fe_3O(abdc)_3]$	200	150	15	[27]
ZIF-8	$[Zn(Melm)_2]$	80	243	180	[28]
MOF-74(Co)	$[Co_4O(dhbdca)_3]$	300	130	60	[29]
CPO-27	$[Co_2(DHTP)(H_2O)_2]$	400	70	44-180	[30]
UiO-66	$[Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6]$	--	120	15	[31]

*H₂bdc - Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico; H₃btc - Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico; H₂dhbdc - Ácido 1,2-di-hidroxibenzeno-1,4-dicarboxílico; H₂abdc - Ácido 2-amino-1,4-dicarboxílico; Melm - 2-metilimidazolato; H₂DHTP - Ácido 1,5-di-hidroxitereftálico.

material, sendo também possível observar transições de um composto para o outro após, por exemplo, o aumento de temperatura (Figura 6) [18,19].

Para além da síntese de MOFs, esta técnica tem sido utilizada com bastante sucesso em duas novas vertentes: na pós-funcionalização de MOFs e na preparação de filmes finos/membranas. Embora ainda na sua infância, no que respeita a pós-funcionalização por micro-ondas, esta ocorre na componente orgânica do material, ou seja, no ligando orgânico. A introdução de novos grupos funcionais em MOFs, que de outro modo seria impossível obter por método de síntese normal, abre caminho a novas possibilidades e propriedades. Por exemplo, o grupo do Professor Yaghi utilizou esta abordagem na modificação do IRMOF-74-III (um MOF de magnésio) em que o grupo amino do ligando orgânico foi protegido com o grupo protetor Boc (Boc = *tert*-butiloxicarbonilo). A desproteção deste grupo necessita normalmente de condições mais drásticas (ácidos fortes, por exemplo), que pode levar ao colapso da estrutura do MOF [32,33]. No entanto, com o uso de micro-ondas, esta desproteção pode ser realizada em condições mais suaves, permitindo a pós-funcionalização contínua do IRMOF-74-III com diferentes aminoácidos (Figura 7) [34]. Esta incorporação de vários

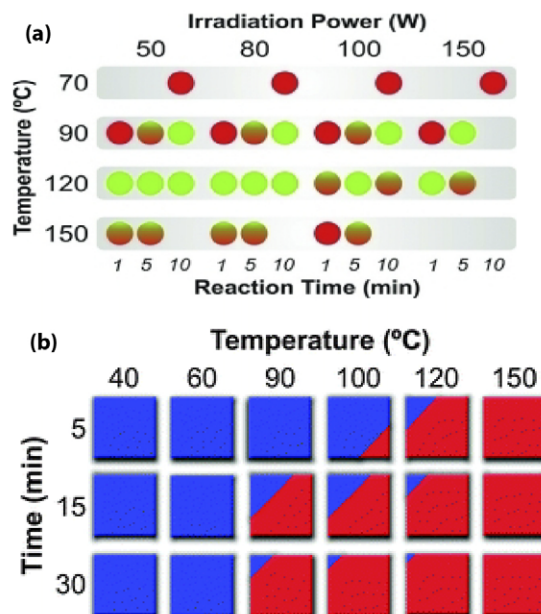


Figura 6 - Esquemas de otimização da temperatura, potência e do tempo de reação na preparação de dois sistemas de MOFs: (a) $[Ce_2(pydc)_3(H_2O)_2]$ (vermelho: material amorfo; verde: fase pura) e (b) $[La(H_3bmt)(H_3bmt)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (azul) e $[La_2(H_3bmt)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (vermelho) usando micro-ondas como método de síntese. Reproduzido com permissão das referências [18,19].

aminoácidos só foi possível usando esta abordagem de micro-ondas, que preserva a cristalinidade do material mesmo após quatro ciclos.

Relativamente à preparação de filmes finos/membranas, o ZIF-8 (de *Zeolitic Imidazole Framework*) tem sido o mais utilizado, principalmente devido ao seu potencial para adsorção e separação de gases. Kwon *et al.* desenvolveram com sucesso uma película fina de ZIF-8 sobre um suporte de alumina porosa (α - Al_2O_3) através de um método de *seeding* (Figura 8). O suporte foi imerso numa solução contendo o precursor metálico (nitrato de zinco) e transferido de seguida para uma solução com o ligando orgânico. A rápida formação de

cristais foi promovida pela radiação de micro-ondas (100 W, 1,5 minutos) [35]. Segundo os autores, os iões metálicos absorvem a radiação de micro-ondas, levando a um aumento de temperatura localizado que promove a rápida formação de nano-cristais de ZIF-8. O aumento da temperatura localizada, causado pela interação dos iões metálicos com a radiação de micro-ondas, leva a uma melhor fixação dos cristais de semente no suporte, resultando em filmes e membranas mais homogêneos e reproduzíveis do que os obtidos pelos métodos convencionais de *seeding*. O método foi também empregue com outros MOFs, tais como o ZIF-7 e SIM-1.

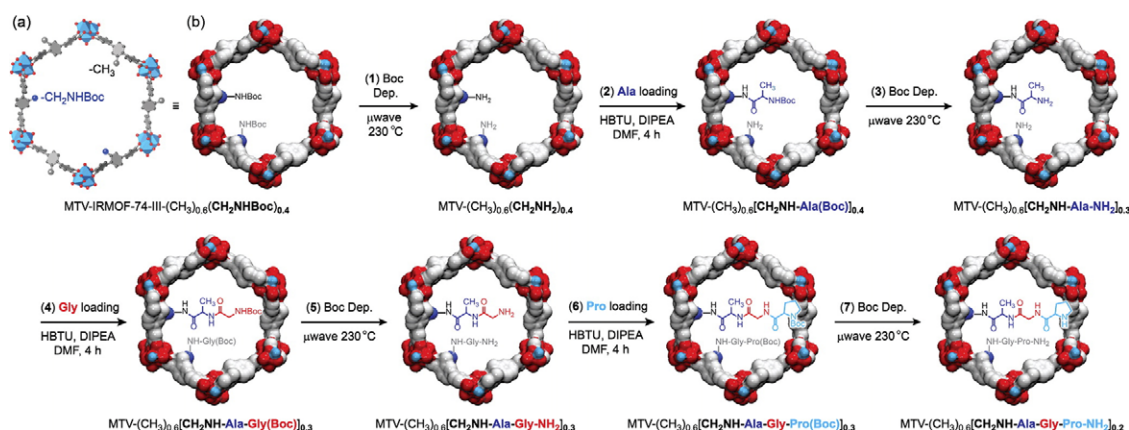


Figura 7 - (a) Representação poliédrica do poro do IRMOF-74-III funcionalizado com $-\text{CH}_2\text{NH(Boc)}$. (b) As modificações pós-sintéticas (1) - (7) são ilustradas usando uma superfície de van der Waals: desproteções térmicas de Boc usando radiação de micro-ondas para (1), (3), (5) e (7); etapas de carregamento de aminoácidos para (2), (4) e (6) (Ala, Gly e Pro, respetivamente). Reproduzido com permissão da referência [34].

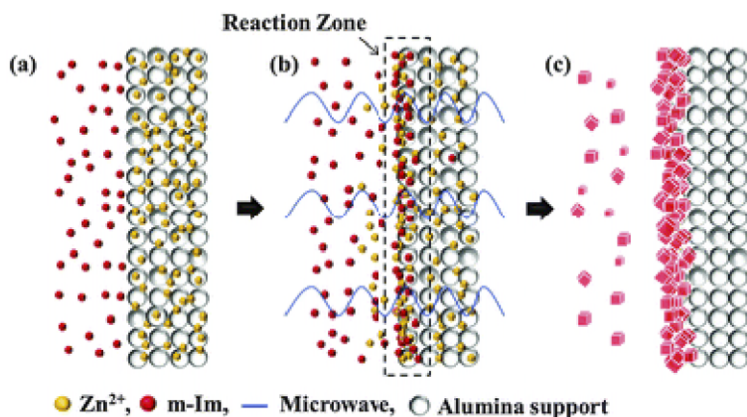


Figura 8 - Representação esquemática de um processo de *seeding* assistida por micro-ondas: (a) suporte saturado com uma solução de Zn^{2+} ; (b) formação de uma zona de reação na interface sob irradiação por micro-ondas; e (c) nucleação heterogênea perto da superfície do suporte. Reproduzido com permissão da referência [35].

4. Conclusões

Nos tempos modernos, em que novas tecnologias são o motor de novas descobertas, qualquer técnica de síntese de materiais que economize tempo e use solventes mais amigos do ambiente constitui um avanço para a investigação química. O aquecimento por micro-ondas surge como uma dessas novas tecnologias, proporcionando um método de síntese mais rápido, ecológico e de custo mais reduzido. Esta nova abordagem permite não só uma redução de tempo, como também evita a formação de reações secundárias, melhorando não só o rendimento das reações como a sua reprodutibilidade. É por estas razões que a síntese por micro-ondas tem vindo a ser cada vez mais uma

técnica preferencial, tanto no contexto académico como industrial. Permite não só a síntese de compostos orgânicos, mas também estruturas mais complexas do ponto de vista hierárquico tais como os MOFs.

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICE-CO-Instituto de Materiais de Aveiro, UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020, financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC e quando aplicável cofinanciado pelo FEDER, no âmbito do Acordo de Parceria PT2020. RFM reconhece com gratidão a FCT pela posição de Investigador Júnior (CEECIND/00553/2017).

Referências

- [1] T.V. de Medeiros, J. Manioudakis, F. Noun, J.R. Macairan, F. Victoria, R. Naccache, *J. Mater. Chem. C*, **7** (2019) 7175–7195.
- [2] N.R. Khan, V.K. Rathod, *Process Biochem.*, **75** (2018) 89–98.
- [3] G. Yang, S.J. Park, *Materials*, **12** (2019).
- [4] ISI Web of Knowledge, www.webofknowledge.com, (acedido em 30-10-2019).
- [5] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, **27** (1986) 279–282.
- [6] D. Avinash, S. Akshata, S. Ravindra, *J. Drug Deliv. Ther.*, **9** (2019) 531–536.
- [7] P. Cao, N.E. Leadbeater, *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry*, in: N.E. Leadbeater (Ed.), CRC Press, **2010**, pp. 73–103.
- [8] S. Chitra, N. Paul, S. Muthusubramanian, P. Manisankar, *Green Chem.*, **13** (2011) 2777–2785.
- [9] G. Burton, P. Cao, G. Li, R. Rivero, *Org. Lett.*, **5** (2003) 4373–4376.
- [10] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 2004–2021.
- [11] R.B.N. Baig, R.S. Varma, *Chem. Commun.*, **48** (2012) 6220–6222.
- [12] E. Berrino, C.T. Supuran, *Expert. Opin. Drug Discov.*, **13** (2018) 861–873.
- [13] F. Mavandadi, A. Pilotti, *Drug Discov. Today*, **11** (2006) 165–174.
- [14] S. Kundu, L.H. Peng, H. Liang, *Inorg. Chem.*, **47** (2008) 6344–6352.
- [15] I. Bilecka, M. Niederberger, *Nanoscale*, **2** (2010) 1358–1374.
- [16] O.M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 10401–10402.
- [17] S.H. Jung, J.H. Lee, J.S. Chang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **26** (2005) 880–881.
- [18] S.M.F. Vilela, A.D.G. Firmino, R.F. Mendes, J.A. Fernandes, D. Ananias, A.A. Valente, H. Ott, L.D. Carlos, J. Rocha, J.P.C. Tomé, F.A.A. Paz, *Chem Commun.*, **49** (2013) 6400–6402.
- [19] P. Silva, D. Ananias, S.M. Bruno, A.A. Valente, L.D. Carlos, J. Rocha, F.A.A. Paz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013** (2013) 5576–5591.
- [20] J.S. Choi, W.J. Son, J. Kim, W.S. Ahn, *Microporous Mesoporous Mat.*, **116** (2008) 727–731.
- [21] N.A. Khan, S.H. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30** (2009) 2921–2926.
- [22] L. Bromberg, Y. Diao, H.M. Wu, S.A. Speakman, T.A. Hatton, *Chem. Mat.*, **24** (2012) 1664–1675.
- [23] K.M.L. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, Z.G. Xie, S. Tran, W.B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 14261–+.
- [24] N.A. Khan, J.W. Jun, J.H. Jeong, S.H. Jung, *Chem. Commun.*, **47** (2011) 1306–1308.
- [25] J. Jia, F.J. Xu, Z. Long, X.D. Hou, M.J. Sepaniak, *Chem. Commun.*, **49** (2013) 4670–4672.
- [26] W.B. Liang, R. Babarao, D.M. D'Alessandro, *Inorg. Chem.*, **52** (2013) 12878–12880.
- [27] M.Y. Ma, A. Betard, I. Weber, N.S. Al-Hokbany, R.A. Fischer, N. Metzler-Nolte, *Cryst. Growth Des.*, **13** (2013) 2286–2291.
- [28] Y.R. Lee, M.S. Jang, B.Y. Cho, H.J. Kwon, S. Kim, W.S. Ahn, *Chem. Eng. J.*, **271** (2015) 276–280.
- [29] H.Y. Cho, D.A. Yang, J. Kim, S.Y. Jeong, W.S. Ahn, *Catal. Today*, **185** (2012) 35–40.
- [30] E. Haque, S.H. Jung, *Chem. Eng. J.*, **173** (2011) 866–872.
- [31] M. Taddei, P.V. Dau, S.M. Cohen, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, F. Costantino, S. Sabatini, R. Vivani, *Dalton Trans.*, **44** (2015) 14019–14026.
- [32] G.L. Stahl, R. Walter, C.W. Smith, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 2285–2286.
- [33] M. Prashad, D. Har, B. Hu, H.Y. Kim, M.J. Girgis, A. Chaudhary, O. Repic, T.J. Blacklock, *Org. Process Res. Dev.*, **8** (2004) 330–340.
- [34] A.M. Fracaroli, P. Siman, D.A. Nagib, M. Suzuki, H. Furukawa, F.D. Toste, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (2016) 8352–8355.
- [35] H.T. Kwon, H.K. Jeong, *Chem. Commun.*, **49** (2013) 3854–3856.

>

Filipe A. Almeida Paz

Licenciou-se pela Universidade de Aveiro (UA, 2000), e doutorou-se pela Universidade de Cambridge (Peterhouse College, Reino Unido) em Metal-Organic Frameworks (MOFs) e materiais zeolíticos. É atualmente Investigador Principal da UA, onde leciona nos três ciclos de estudos, e membro do CICECO – Instituto

de Materiais de Aveiro, Departamento de Química, UA. É detentor de vários prémios, destacando-se a Medalha Vicente de Seabra (2015) da SPQ. Fundou o Grupo de Cristalografia da SPQ e preside à Divisão de Química Inorgânica e Bioinorgânica. filipe.paz@ua.pt
ORCID.org/0000-0003-2051-5645.

>

*Ricardo F. Mendes

Obteve o seu doutoramento em Química em 2017 pela Universidade de Aveiro (UA) em Redes Metal-Orgânicas (MOFs). É membro do CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, Departamento de Química, UA – e ocupa o cargo de Investigador Júnior. Os seus interesses mais recentes têm-se focado na preparação

de novos eletrólitos de estado sólido baseados em Redes Metal-Orgânicas a serem incorporados na nova geração de baterias de Lítio e Sódio.
rfmendes@ua.pt
ORCID.org/0000-0001-8242-324X.