

Metal-Organic Frameworks como Catalisadores Heterogêneos para a Condensação de Knoevenagel: Síntese, Caracterização e Avaliação Catalítica

João Pedro Reis Baggio¹, Katlhen L. A. Rocha¹ Caridad N. Perez¹

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 74690-900, Goiânia, Brasil

¹carynoda60@ufg.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A condensação de Knoevenagel é uma reação essencial na formação de ligações carbono-carbono, amplamente aplicada na síntese de produtos farmacêuticos e compostos biologicamente ativos. Neste estudo, foram sintetizados e caracterizados materiais do tipo Metal-Organic Frameworks (MOFs) contendo os metais Co, Cr, Ca e Mg como centros metálicos, utilizando ácido tereftálico como ligante orgânico. As estruturas foram caracterizadas por DRX, FT-IR, ASAP e MEV. A atividade dos catalisadores foi avaliada em função dos rendimentos mássicos obtidos para as reações de condensação de Knoevenagel entre derivados do benzaldeído e malononitrila. A seletividade ao produto da reação em todos os casos foi perto de 100% devido a que não foi observada a formação de nenhum subproduto nas análises por HPLC das reações. Os melhores rendimentos foram obtidos com o MOF-Cr (82%), seguido pelos materiais à base de Mg (77%) e Ca (75%). O MOF-Co não apresentou atividade catalítica detectável que poderia ser devido à baixa basicidade do ftalato de cobalto formado. Os resultados demonstram o potencial dos MOFs como catalisadores eficientes e sustentáveis em síntese orgânica.

Palavras-chave: catalisadores heterogêneos, MOFs, condensação de Knoevenagel, síntese orgânica, caracterização de materiais.

ABSTRACT - Knoevenagel condensation is an essential reaction in the formation of carbon-carbon bonds, widely applied in the synthesis of pharmaceuticals and biologically active compounds. In this study, Metal-Organic Frameworks (MOFs) containing Co, Cr, Ca and Mg as metal centers, using terephthalic acid as an organic ligand, were synthesized and characterized. The structures were characterized by XRD, FT-IR, ASAP and SEM. The catalysts activity was evaluated based on mass yields obtained for the Knoevenagel condensation reactions between benzaldehyde derivatives and malononitrile. The selectivity to reaction product in all cases was close to 100% because no formation of any side products was observed in the HPLC analysis. The best yields were obtained with the MOF-Cr (82%), followed by the materials based on Mg (77%) and Ca (75%). MOF-Co did not show detectable catalytic activity, which could be due to the low basicity of the cobalt phthalate formed. The results demonstrate the potential of MOFs as efficient and sustainable catalysts in organic synthesis.

Keywords: heterogeneous catalysts, MOFs, Knoevenagel condensation, organic synthesis, material characterization

Introdução

A condensação de Knoevenagel é uma reação clássica para a formação de ligações C=C a partir da reação entre compostos carbonílicos e compostos ativados como a malononitrila. Trata-se de uma etapa fundamental na síntese de produtos farmacêuticos, agroquímicos e intermediários orgânicos. Nas últimas décadas, os Metal-Organic Frameworks (MOFs) têm se destacado como catalisadores heterogêneos promissores, devido à sua alta área superficial, porosidade ajustável e possibilidade de funcionalização^{1,2}. Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica de MOFs contendo os metais Co, Cr, Ca e Mg, empregando o ácido tereftálico como ligante orgânico. A atividade foi avaliada em reações de

condensação de Knoevenagel com diferentes derivados do benzaldeído.

Experimental

Síntese dos MOFs.

Na síntese dos MOFs foi empregada a metodologia reportada por Laredo e col. (2016)³ com modificações. Em um reator de politetrafluoretileno (PTFE) foram adicionados 1 mol de ácido tereftálico e 7 mL de solução de LiOH (0,05 mol/L). A mistura foi submetida a agitação magnética por 10 minutos. Após esse período, foi feita a adição de 1 mol do nitrato correspondente ao sistema. A seguir a mistura reacional foi mantida sob agitação por mais 20 minutos. Terminada a agitação, o reator foi colocado em autoclave, e submetido ao aquecimento a 180 °C em estufa por 24 h.

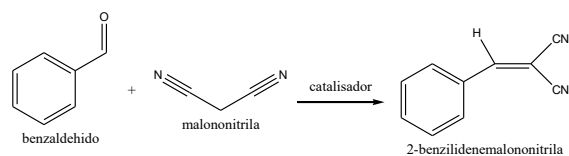
Depois de resfriada a autoclave foi aberta e o produto lavado com água destilada até o pH da água de lavagem ser igual ao da água destilada. Por fim, o produto obtido foi seco em estufa a 100 °C por 1 h. Os nitratos utilizados foram $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Os produtos obtidos foram nomeados como MOF-Me, onde “Me” corresponde ao metal presente na estrutura.

Caracterização

Análises por DRX para verificar a cristalinidade e integridade estrutural. Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier FT-IR foram realizadas para verificar a presença de grupos funcionais e a coordenação do ligante. As análises texturais ASAP permitiram obter a área específica, área externa o volume e o tamanho dos poros. E as análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiram avaliar as características morfológicas das partículas dos MOFs.

Reação de condensação de Knoevenagel

Inicialmente os catalisadores foram secos a 100°C durante 1 h. A reação ocorreu entre benzaldeído ou seus derivados (1 mmol) e malononitrila (1 mmol), em 20 mL de metanol (MeOH) e aquecidos até 40°C, sendo então adicionados 20 mg de catalisador a essa mistura. Após 4 h de reação, o catalisador foi separado por filtração. O produto foi obtido por filtração com metanol frio, e seco a temperatura ambiente. Os testes foram realizados em um balão de vidro de fundo redondo, imerso em banho maria, equipado com um condensador de refluxo e agitador magnético. O rendimento foi obtido pela pesagem dos produtos após filtração, cristalização e secagem. Os produtos da reação foram analisados por HPLC para determinar a pureza do produto e para calcular a porcentagem do produto e os reagentes ainda presentes. O catalisador separado foi lavado com metanol quente e seco para testes posteriores de reuso.



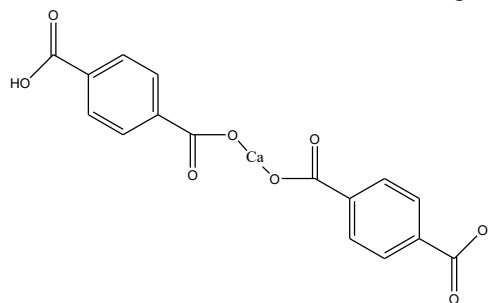
Esquema 1. Esquema da reação de condensação de Knoevenagel entre malononitrila e benzaldeído.

Resultados e Discussão

Os materiais MOF foram sintetizados e caracterizados por técnicas analíticas avançadas, como difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise textural por adsorção/dessorção

de N_2 a 77,3 K (ASAP) e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Nos difratogramas de raios X foi observada a formação das estruturas cristalinas de MOF somente com os cátions Co^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} , entanto que o MOF-Cr não apresentou características cristalinas. As reflexões dos MOFs sintetizados utilizando o ácido tereftálico como ligante orgânico e os nitratos hidratados de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, apresentaram padrões de difração característicos e bem definidos, com dois picos mais intensos em 17,4°, 25,2° e 27,9°, que correspondem aos planos cristalinos (110), (0-11) e (200), respectivamente. Os difratogramas de raios X se apresentam na Figura 1. Esse padrão de difração tem sido reportado ao ligante puro do ácido tereftálico⁴. Contudo, as tentativas de obtenção de MOFs contendo Ca, Mg e Co resultaram na formação de diterftalatos metálicos, e não os MOFs esperados com esses metais⁵. Analisando a estrutura dos compostos formados com os cátions divalentes, pode-se dizer que não seria possível obter com eles estruturas tipo MOFs como as esperadas para os cátions trivalentes com a metodologia usada neste trabalho. No Esquema 2 apresenta-se uma proposta da estrutura do diterftalato de cálcio, que poderia ser similar à estrutura formada com os metais Mg e Co.



Esquema 2. Proposta da estrutura química do diterftalato de Ca sintetizado.

Os difratogramas de raios X do MOF-Cr reportados na literatura são muito similares ao obtido. Chatterjee *et al.*⁶, reportaram os valores dos índices de Miller (hkl) para os picos característicos do MOF MIL-101 (Cr), os picos em $2\theta = 3,31^\circ$, $3,97^\circ$, $5,18^\circ$, $5,91^\circ$, $9,07^\circ$, $10,34^\circ$, $16,92^\circ$, $17,28^\circ$, $19,5^\circ$, correspondem aos índices de Miller de (0 1 1), (0 0 4), (1 3 3), (1 3 5), (1 9 5), (2 2 10), (4 4 16), (10 10 10), (8 8 16), assim confirmou a forma cúbica dessa estrutura. O equipamento de DRX onde foram feitas as análises somente consegue medir acima de $2\theta = 5^\circ$. Além disso, pelo resultado de DRX podemos dizer que obtivemos a estrutura, mas que ainda tem dentro dela impurezas que podem ser devidas ao ácido tereftálico não reagido dentro dos poros da estrutura que não foi totalmente removido durante a lavagem.

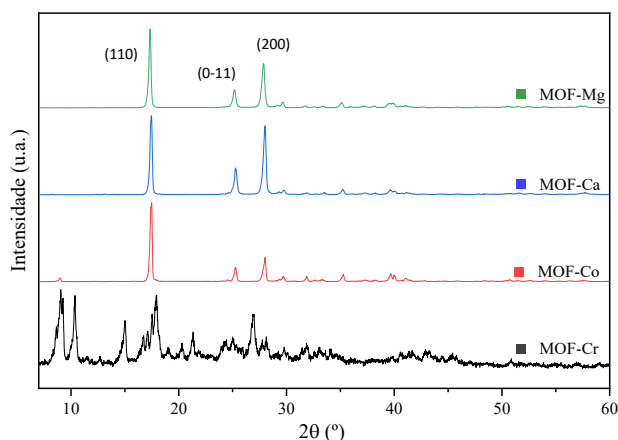


Figura 1. Padrão de difração de Raios-X dos MOFs sintetizados.

As análises por espectroscopias no infravermelho (FT-IR) corroboraram os resultados do DRX. A presença de bandas características da coordenação do ligante carboxílico ao centro metálico foi claramente observada para o MOF-Cr. Os espectros na região do infravermelho para os compostos sintetizados tipo MOF são apresentados na Figura 2.

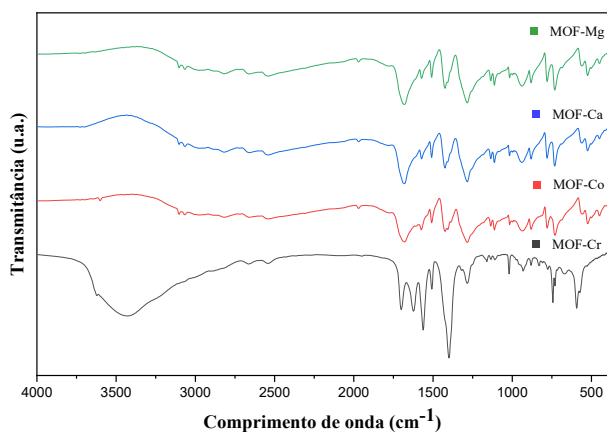


Figura 2. Espectros de FT-IV dos MOFs sintetizados.

Os espectros apresentaram bandas características do grupo carboxilato (COO-) de 1300 a 1700 cm^{-1} , com vibrações de estiramento assimétrico de 1490 a 1600 cm^{-1} e simétrico de 1350 e 1450 cm^{-1} . A faixa de absorção entre 3200 e 3600 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento da hidroxila (OH-), indicando a presença de moléculas de água na amostra. As bandas exibidas entre 690-900 cm^{-1} são associadas a vibrações de anéis aromáticos, enquanto as faixas entre 540-670 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações de estiramento (Metal-O)^{7,8}. O pico de absorção em 1690 cm^{-1} , presente nos espectros dos MOFs com Ca, Mg e Co, pode ser atribuído a moléculas livres de ácido

tereftálico, mais uma explicação à obtenção dos diftertalatos de Ca, Mg e Co e não estruturas tridimensionais dos MOF⁹.

No espectro de FT-IR do MOF-Cr apresentado na Figura 2 também se identificaram picos na região de 1300 – 1700 cm^{-1} , indicando a presença de ligante dicarboxilato nas estruturas desse MOF. Mas, também apresentou bandas fracas em torno de 1000 e 750 cm^{-1} que podem estar relacionadas às vibrações de flexão C-H dos anéis aromáticos. O pico na faixa de 585 cm^{-1} corresponde ao estiramento Cr-O e as bandas em 1620 cm^{-1} podem ser atribuídas às ligações C=N¹⁰. Esta análise, associada à análise por DRX confirma a formação da estrutura do MOF-Cr, composto que apresentou características de pó.

Os resultados da caracterização textural dos MOFs sintetizados, quanto a área específica BET, área externa, volume de microporos e diâmetro de poros obtidos pela análise de adsorção/dessorção de N_2 a 77K, estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise textural dos MOFs sintetizados.

Amostra	S_{BET} (m^2g^{-1})	A_{EXT} (m^2g^{-1})	V_{Micro}^* (cm^3g^{-1})	D_{Poro} (Å)
MOF-Cr	1.139,517	856,607	0,5788	27,804
MOF-Mg	271,354	125,855	0,2193	57,926
MOF-Ca	53,870	33,490	0,0605	57,418
MOF-Co	40,189	32,737	0,0502	52,739

* Volume total de poros menor que 3.763,326 Å de largura em $P/P_0 = 0,994894952$.

As amostras dos compostos com os cátions Ca, Mg e Co apresentaram isotermas do tipo III, na classificação da IUPAC, que indica a formação de sólidos não porosos ou macroporosos^{11,12}. Os baixos valores de área específica BET para as amostras de MOFs com Ca, Mg e Co, podem estar relacionados às espécies orgânicas aprisionadas nas cavidades da estrutura, que não foram removidas após os processos de lavagem e secagem. O MOF-Mg apresentou uma maior área BET e volume de poros do que os MOFs Ca e Co. A análise textural do MOF-Cr corroborou a formação de um composto microporoso, isoterma do tipo I, na classificação da IUPAC, durante a adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. Destaca-se ainda que o MOF-Cr foi o que maior área específica BET e área externa apresentou dentre os MOFs sintetizados. Além disso, apresentou o maior volume de poros e menor diâmetro de poros quando comparado com os outros MOF Me sintetizados¹³⁻¹⁵.

As imagens de MEV dos MOFs sinterizados apresentaram sólidos com morfologias lamelares em camadas com tamanhos irregulares. A literatura relata formas de placas ou hastes¹⁶⁻²⁰, formas rômicas²¹,

poliédricos agregados²² ou tipo lançadeiras²³⁻²⁵. O MOF-Cr apresentou cristais bem definidos, com geometria prismática e distribuição de tamanho uniforme, enquanto MOF-Co apresentou morfologia mais irregular, embora ainda com aspecto cristalino. Os materiais à base de Mg e Ca apresentaram estruturas amorfas e aglomeradas, com superfícies rugosas e heterogêneas. Na Figura 3 se apresentam os resultados das micrografias obtidas dos MOFs sintetizados.

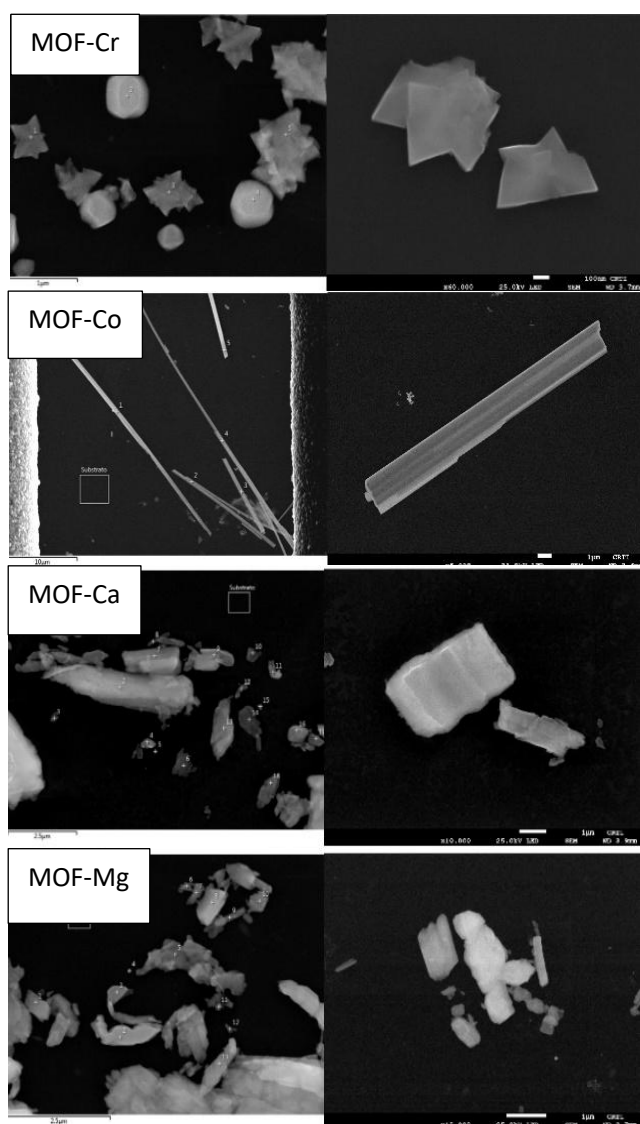


Figura 3. Micrografias dos MOFs sintetizados.

Os MOFs obtidos foram submetidos a testes catalíticos como catalisadores heterogêneos na reação de condensação de Knoevenagel, utilizando malononitrila e diversos derivados de benzaldeído (benzaldeído, 4-nitrobenzaldeído, 4-clorobenzaldeído, 2-metoxibenzaldeído e 3,4-metoxibenzaldeído). Os testes foram realizados em triplicata

e analisados por HPLC. Os testes iniciais permitiram avaliar o desempenho catalítico dos MOFs-Me na reação de condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e malononitrila. Os produtos obtidos foram purificados por recristalização tripla a temperatura ambiente. Estes testes revelaram que o MOF-Cr apresentou o maior rendimento ao produto desejado com uma seletividade de quase 100%. Na reação catalisada pelo MOF-Cr observou-se a formação do produto já na primeira hora de reação, além de alcançar os maiores rendimentos ao final do experimento. Os rendimentos médios obtidos para os MOFs usados como catalisadores à base de Cr, Mg, Ca e Co se apresentam na Tabela 2.

Tabela 2. Rendimento médio da reação de condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e malononitrila catalisada pelos MOF-Me.

MOFs	Cr	Co	Ca	Mg
Rendimento (%)	82,00	0,00	75,00	77,00

Como pode ser observado na Tabela 2, a formação dos produtos da condensação de Knoevenagel catalisada por MOFs contendo Cr, Mg e Ca ocorreu com rendimentos superiores a 75%. Em contraste, nas reações catalisadas pelo MOF-Co não houve formação de produtos detectáveis, isto pode ser associado à menor basicidade do Co frente aos átomos de Mg e Ca. O Mg e o Ca são metais alcalino terrosos, já o Co pertence aos metais de transição que pode apresentar número de oxidação +2 e +3, mas na maioria dos casos ocorre no estado de oxidação +2. Estes resultados são similares aos obtidos previamente na reação de condensação de Knoevenagel entre 4-nitrobenzaldeído e etilciano acetato⁵. A literatura relata a formação de MOF-Co usando como ligante orgânico o 2-metilimidazol, nesse caso, os compostos formados também são denominados ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework), mas é muito difícil obter o MOF-Co usando ácido tereftálico nas condições de síntese usadas neste trabalho²⁶.

Nos testes com os MOFs de Ca e Mg foi impossível recuperar os catalisadores por filtração, ao final a reação pois esses dissolveram-se em MeOH, o que pode ter influenciado nos rendimentos mais elevados dos seus produtos. A dissolução pode dever-se a que o tereftalato é solúvel em MeOH e foram obtidos os ditereftalatos de Ca e Mg e não os MOFs esperados. Nestes testes os MOFs de Ca e Mg atuaram como catalisadores homogêneos, mas foi possível os separar do produto da reação porque é insolúvel em MeOH a temperatura ambiente.

Considerando o melhor desempenho do MOF-Cr como catalisador, a seguir foi usado nas reações entre malononitrila e derivados de benzaldeído. Estas reações

foram efetuadas nas mesmas condições de síntese descritas em materiais e métodos. Os rendimentos obtidos variaram de acordo com as características eletrônicas e estéricas dos substituintes, sendo observados valores médios de 81,00% para 4-nitrobenzaldeído, 77,00% para 4-clorobenzaldeído, 66,00% para 2-metoxibenzaldeído e 64,00% para 3,4-dimetoxibenzaldeído. Esses resultados evidenciam a influência dos efeitos eletrônicos dos grupos nitro e cloro na posição *para* do anel aromático, que favorece a formação do produto de reação por serem doadores de elétrons. Já o grupo metoxi na posição *orto*, também favorece a formação do produto, mesmo sendo um composto que retira elétrons do anel, levou a um rendimento menor quando comparado aos obtidos com os derivados de benzaldeído 4-nitro e 4-cloro. Mas, para o derivado 3,4-dimetoxibenzaldeído, além do efeito eletrônico não ser favorável, porque o grupo metoxi estar nas posições *meta* e *para* do anel aromático, também poderia se pensar em impedimento estérico devido aos dois grupos metoxi presentes no composto.

Adicionalmente, foi realizado um experimento controle com a reação entre benzaldeído e malononitrila na presença de KOH, nas mesmas condições descritas anteriormente a fim de avaliar o efeito catalítico relacionado à basicidade do sistema, obtendo-se um alto rendimento e seletividade ao produto desejado. A ideia de substituir o NaOH como catalisador por catalisadores heterogêneos deve-se a que não se faz necessário neutralizar o produto da reação, pois os catalisadores são separados por filtração. Diminuindo assim o uso de ácidos na neutralização e a formação dos sais. Além disso, foi observado que tanto o MOF-Mg quanto o MOF-Ca atuam como catalisadores básicos homogêneos na reação de Knoevenagel, devido a que os difterfatos formados foram solúveis no MeOH usado como solvente. No caso do MOF-Co não foi observada a solubilidade no MeOH.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram a viabilidade do uso de MOFs como catalisadores heterogêneos em reações de condensação de Knoevenagel. Dentre os materiais testados, o MOF-Cr apresentou a melhor performance, destacando-se como um catalisador eficiente e potencialmente reutilizável. Este estudo contribui para o desenvolvimento de processos catalíticos mais verdes e sustentáveis na síntese orgânica.

Agradecimentos

Ao Instituto de Química da UFG, ao grupo de pesquisa coordenado pela Prof.^a Dr^a Caridad N. Perez e à FAPEG pelo apoio financeiro, à CAPES pela bolsa de mestrado e à CNPq pela bolsa de pesquisador nível 2.

Referências

1. Taher, A.; Lumbiny, B. J.; Lee, I.-M. Catalytic Performance of Metal-Organic Frameworks in Knoevenagel Condensation. *Inorg. Chem. Commun.* 2020, 119, 108092.
2. Martinez Joaristi, A.; et al. Synthesis and Characterization of Functionalized MOFs for Enhanced Catalysis. *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 3489–3498.
3. Laredo, G.; et al. Metal-Organic Frameworks as Catalysts in Organic Reactions: A Case Study with Knoevenagel Condensation. *Fuel* 2016, 180, 284–292.
4. Flores, J. G.; Delgado-García, R.; Sánchez-Sánchez, M. Semiamorphous Fe-BDC: The Missing Link between the Highly Demanded Iron Carboxylate MOF Catalysts. *Catal. Today* 2022, 390–391, 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.004>
5. Rocha, K.L.A., de Souza, P.S., Lião, L.M. et al. Synthesis, characterization and functionalization of MOFs and their use in Knoevenagel condensation reactions between ethyl cyanoacetate and 4 nitrobenzaldehyde. *Braz. J. Chem. Eng.* (2024).
6. Chatterjee, A.; Hu, X.; Lam, F. L.-Y. Catalytic Activity of an Economically Sustainable Fly-Ash-Metal Organic- Framework Composite towards Biomass Valorization. *Catal. Today* 2018, 314, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.01.018>.
7. Gumilar, G.; Kaneti, Y.; Henzie, J.; Chatterjee, S.; Na, J.; Yuliarto, B.; Patah, A.; Bhaumik, A.; Yamauchi, Y. General Synthesis of Hierarchical Sheet/Plate-Like M BDC (M = Cu, Mn, Ni, and Zr) Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Non-Enzymatic Glucose Sensing. *Chem. Sci.* 2020, 11. <https://doi.org/10.1039/C9SC05636J>.
8. Samahe S.; Fatemeh K.; Palladated Composite of Cu BDC MOF and Perlite as an Efficient Catalyst for Hydrogenation of Nitroarenes. *J. of Mol. Struc.* 2022, 1250, 131793. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131793>.
9. Chen, X.; Hoang, V.-T.; Rodrigue, D.; Kaliaguine, S. Optimization of Continuous Phase in Amino Functionalized Metal–Organic Framework (MIL-53) Based Co-Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *RSC Advances* 2013, 3, 24266. <https://doi.org/10.1039/c3ra43486a>.
10. Gholipour, F.; Rahmani, M.; Panahi, F. Separation of 1-Naphthol from Wastewater Using HF-Free

- Microwave-Assisted Synthesized MIL-101(Cr): Kinetics, Thermodynamics and Reusability Studies**. *Chem. Sel.* 2022, 7 (16), e202200096. <https://doi.org/10.1002/slct.202200096>.
11. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Appl. Chem.* 2015, 87 (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
 12. Chang, P.-H.; Hsu, H.-P.; Wu, S.-C.; Peng, C.-H. Synthesis and Formation Mechanism of Limestone-Derived Porous Rod Hierarchical Ca-Based Metal–Organic Framework for Efficient CO₂ Capture. *Materials* 2020, 13 (19), 4297. <https://doi.org/10.3390/ma13194297>.
 13. Aljaddua, H. I.; Alhumaimess, M. S.; Hassan, H. M. A. CaO Nanoparticles Incorporated Metal Organic Framework (NH₂-MIL-101) for Knoevenagel Condensation Reaction. *Arab. J. of Chem.* 2022, 15 (2), 103588. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103588>.
 14. Fallah, M.; Sohrabnezhad, S.; Abedini, M. Synthesis of Chromene Derivatives in the Presence of Mordenite Zeolite/MIL-101 (Cr) Metal–Organic Framework Composite as Catalyst. *Appl. Organomet. Chem.* 2019, 33 (4), e4801. <https://doi.org/10.1002/aoc.4801>.
 15. Chen, J.; Sun, X.; Lin, L.; Dong, X.; He, Y. Adsorption Removal of O-Nitrophenol and p-Nitrophenol from Wastewater by Metal–Organic Framework Cr-BDC. *Chin. J. of Chem. Eng.* 2017, 25 (6), 775–781. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.10.014>.
 16. Wang, L.; Mou, C.; Sun, Y.; Liu, W.; Deng, Q.; Li, J. Structure-Property of Metal Organic Frameworks Calcium Terephthalates Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* 2015, 173, 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.067>.
 17. Dermanaki Farahani, S.; Zolgharnein, J. Removal of Alizarin Red S by Calcium-Terephthalate MOF Synthesized from Recycled PET-Waste Using Box-Behnken and Taguchi Designs Optimization Approaches. *J. of Solid-State Chem.* 2022, 316, 123560. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123560>.
 18. Gou, W.; Jiang, T.; Wang, W.; Fan, Q.; Zhang, Y. Calcium–Organic Frameworks Cathode for High-Stable Aqueous Zn/Organic Batteries. *Chin. Chem. Lett.* 2023, 34 (7), 107760. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.107760>.
 19. El-Shahat, M.; Abdelhameed, R. M. Metal Precursors from Eggshells Wastes for the Production of Calcium–Organic Frameworks and Their Use in Accelerating the Formation of Carbon–Carbon Bonds. *Appl. Catal. A: Gen.* 2022, 635, 118558. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118558>.
 20. Xiao, F.; Gao, W.; Wang, H.; Wang, Q.; Bao, S.; Xu, M. A New Calcium Metal Organic Frameworks (Ca-MOF) for Sodium Ion Batteries. *Mat. Lett.* 2021, 286, 129264. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129264>.
 21. Mazaj, M.; Mali, G.; Rangus, M.; Žunkovič, E.; Kaučič, V.; Zabukovec Logar, N. Spectroscopic Studies of Structural Dynamics Induced by Heating and Hydration: A Case of Calcium-Terephthalate Metal–Organic Framework. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117 (15), 7552–7564. <https://doi.org/10.1021/jp311529e>.
 22. Dhawa, T.; Chattopadhyay, S.; De, G.; Mahanty, S. In Situ Mg/MgO-Embedded Mesoporous Carbon Derived from Magnesium 1,4-Benzenedicarboxylate Metal Organic Framework as Sustainable Li–S Battery Cathode Support. *ACS Omega* 2017, 2, 6481–6491. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01156>.
 23. Wu, X.; Bao, Z.; Yuan, B.; Wang, J.; Sun, Y.; Luo, H.; Deng, S. Microwave Synthesis and Characterization of MOF-74 (M=Ni, Mg) for Gas Separation. *Micro. and Meso. Mat.* 2013, 180, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.023>.
 24. Pu, S.; Wang, J.; Li, L.; Zhang, Z.; Bao, Z.; Yang, Q.; Yang, Y.; Xing, H.; Ren, Q. Performance Comparison of Metal–Organic Framework Extrudates and Commercial Zeolite for Ethylene/Ethane Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57 (5), 1645–1654. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04391>.
 25. Bao, Z.; Yu, L.; Ren, Q.; Lu, X.; Deng, S. Adsorption of CO₂ and CH₄ on a Magnesium-Based Metal Organic Framework. *J. of Coll. and Interf. Sci.* 2011, 353 (2), 549–556. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.065>.
 26. Ya Xu, Ru Zhou, Gang Ma, *et al.* Preparation of a cobalt metal-organic framework (Co-MOF) and its application as a polypropylene flame retardant by compounding with melamine polyphosphate; *Poly. Test.*, 2022, 116, 107765; <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107765>.