



UFRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUCAS RAGGIO

**SÍNTESE DE POLÍMEROS POROSOS CONJUGADOS CONTENDO
FOTOSENSIBILIZADORES PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

RIO DE JANEIRO

2023

Lucas Raggio

**SÍNTESE DE POLÍMEROS POROSOS CONJUGADOS CONTENDO
FOTOSENSIBILIZADORES PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química através do curso de graduação de Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Raoni Schroeder Borges Gonçalves (IQ/UFRJ)

Co-orientador: Benjamin Laroche (ESPCI Paris)

RIO DE JANEIRO

2023

CIP - Catalogação na Publicação

R142s Raggio, Lucas
Síntese de polímeros porosos conjugados contendo fotossensibilizadores para aplicação em fotocatalise heterogênea / Lucas Raggio. -- Rio de Janeiro, 2023. 46 f.

Orientador: Raoni Schroeder Borges Gonçalves.
Coorientador: Benjamin Laroche.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Bacharel em Química, 2023.

1. Fotocatálise. 2. Catálise heterogênea. 3. Polímeros porosos conjugados. I. Gonçalves, Raoni Schroeder Borges, orient. II. Laroche, Benjamin, coorient. III. Título.

Lucas Raggio

**SÍNTESE DE POLÍMEROS POROSOS CONJUGADOS CONTENDO
FOTOSENSIBILIZADORES PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao Corpo Docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química através do curso de graduação de Química com Atribuições Tecnológicas.

Data da Aprovação: 24 / 03 / 2023

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Ingrid Cavalcanti Chipoline, Dr.^a IQ/UFF

Prof. Josué Sebastián Bello Forero, Dr. IQ/UFRJ

Ao Deus que disse: “Haja luz na escuridão”, àquele que brilhou em nossos corações, para que conhecêssemos a glória de Deus na face de Jesus Cristo.

Àquele que é a luz do mundo, o Rei eterno que, por sua soberana vontade, criou tudo o que veio a existir. Ao único que é digno de receber a honra, a glória e o poder, hoje e para todo o sempre.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é o encerramento de um ciclo. Fins pressupõem novos começos, e são por isso o momento ideal para fazer uma pausa e considerar com atenção os caminhos que tomei e que me trouxeram para onde estou hoje. Este trabalho é também o produto de muitas mãos. Jamais teria conseguido dar um único passo sem o suporte dos meus entes queridos e de tutores tão capazes.

Agradeço ao professor Benjamin Laroche e à toda a equipe do laboratório C3M (*Chimie Moléculaire, Macromoléculaire, Matériaux*), da ESPCI Paris, por terem me acolhido e orientado. Agradeço por terem me incentivado a trabalhar com excelência e por terem me dado as ferramentas necessárias para a realização deste projeto.

Agradeço ao professor Raoni Schroeder por ter aceitado embarcar nesta jornada comigo. Agradeço por ter me adotado como seu orientando e por expressar sua total confiança nas minhas capacidades.

Agradeço a todos os professores e mestres que tanto me ensinaram em todos os pontos da minha trajetória. Agradeço em especial a Victor Luz, Cristiane França, Lúcia Sequeira e José Carlos Netto-Ferreira por lições tão valiosas e que tanto contribuíram para que eu desenvolvesse o meu próprio “*feeling químico*” e ganhasse muita experiência de “umbigo na bancada”.

Agradeço à minha família, por ser o meu pilar e porto seguro. Agradeço aos meus avôs e avós, tios e tias, primos e primas. Agradeço aos meus pais, Rui e Vânia, por todos os sacrifícios que fizeram ao longo desses vinte e quatro anos para que eu me tornasse o homem que sou hoje. Obrigado por todos os apertos que vocês escolheram passar para que eu tivesse acesso a uma educação de qualidade. Se eu fui longe, foi porque vocês sempre acreditaram mais em mim do que eu seria capaz de acreditar.

Agradeço aos meus amigos e companheiros de tantas lutas. Agradeço aos *soldados da ciência* e eternos *tabeleiros periódicos* Paulo, Bruna e Rennan, por terem se tornado meus amigos na minha fase mais esquisita e serem, até hoje, tão presentes na minha vida.

Agradeço às amigas que fiz nos corredores do Instituto de Química. Agradeço especialmente a Hiasmin, Gustavo e Nichollas. Rimos, surtamos, estudamos, erramos pontos de viragem e aprendemos a dominar a língua espanhola, mas o mais importante é que fizemos isso juntos. Agradeço a Eva por ter sido muito mais que a minha dupla nas disciplinas de bioquímica, por ter se provado uma amiga valiosa e persistente apesar de me conhecer há tão pouco tempo. Agradeço a Luan por ter sido muito mais que um colega da época da escola ou da faculdade, por ser o maior exemplo de resiliência que conheço e um verdadeiro irmão pra mim.

Agradeço também aos amigos que fiz em solo francês. Antonio, Larissa, Anna e Viacheslav, vocês foram os primeiros amigos que tive quando a França ainda era uma terra estranha, com uma língua que eu ainda não dominava. Sobrevivemos a *Ondes et Acoustique*, debatemos em francês, cantamos Michael Jackson na linha 6 e Whitney Houston na boulevard Diderot, passamos muitas compras no mercado. Faria tudo de novo se soubesse que vocês também estariam lá.

Agradeço ao conjunto dos meus irmãos e irmãs da *Eglise Bonne Nouvelle*, em Paris. Vocês me ajudaram a atravessar um dos períodos mais desafiadores dos tempos atuais com confiança em Deus e em Sua providência. Vocês se tornaram minha segunda família enquanto estive longe da primeira e por isso os rostos e abraços de cada um de vocês ficarão para sempre guardados com muito carinho na minha memória.

Agradeço à minha noiva, Meredith-Elisheva, por aceitar a minha loucura e encarar junto comigo, mesmo à distância, todos os desafios e momentos obscuros que os últimos meses tinham reservado para mim. Eu te agradeço por me apoiar de forma tão devotada e oro a Deus para que Ele me capacite a te amar da mesma maneira.

Agradeço àqueles que não foram aqui mencionados, mas que foram (e espero que saibam que foram) fundamentais ao longo da minha trajetória.

Agradeço ao meu Criador, Redentor e Consolador. Meu refúgio, meu castelo forte e meu Deus. Obrigado por ser a minha força em meio à fraqueza, por ser a minha luz em meio à escuridão, por ser a minha calma em meio à tempestade.

Soli Deo Gloria

Nas terras áridas surgirão colônias industriais sem fumaça e sem chaminés. (...) Edifícios de vidro se erguerão por toda parte; no interior destes se realizarão os processos fotoquímicos que até então eram o segredo velado das plantas. Tais processos serão dominados pela indústria humana, que saberá fazê-los frutificar ainda mais que a natureza, pois a natureza não tem pressa, mas a humanidade sim. E, se num futuro distante, as reservas de carvão se esgotarem completamente, a civilização não será controlada por isso, pois a vida e a civilização continuarão enquanto o sol brilhar! Se nossa civilização, negra e nervosa, dependente do carvão, for seguida por uma civilização mais serena, baseada no uso da energia solar, isso não será prejudicial nem ao progresso, nem à felicidade humana.

Giacomo Ciamician (1912)

ABSTRACT

RAGGIO, Lucas. **Síntese de polímeros porosos conjugados contendo fotossensibilizadores para aplicação em fotocatalise heterogênea.** Rio de Janeiro, 2023. p. 46. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química – Atribuições Tecnológicas). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Many recent works have focused on the development and application of photocatalysts that operate in the visible light region. Most of these photocatalysts are made of toxic and expensive metals, besides being difficult to reuse. In this context, conjugated porous polymers (CPPs) containing organic dyes such as Rose Bengal (RB) are presented as a sustainable alternative to the problem.

The proposed CPPs were synthesized through a Sonogashira-Hagihara cross-coupling reaction between Rose Bengal and a polyethynylbenzene. A yield of 84% was verified for the CPP obtained from diethynylbenzene, and a yield of 61% for the PPC originating from triethynylbenzene. The CPPs obtained were characterized by diffuse reflectance analysis and by N₂ adsorption/desorption, using the BET method. The forbidden bands (1.96 and 1.87 eV), and the surface areas (680 and 490 m²/g) of each one of them were estimated. The CPPs were employed in aza-Henry reactions between 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline and nitromethane, photocatalyzed by white light. The conversion and yield of these reactions showed a strong dependence on the amount of oxygen available in the reaction medium. The synthesis of a new photocatalyst, based on tetrakis(carbazol-9-yl)-isophthalonitrile (4-CzIPN), was attempted but was not successful.

In view of the successful synthesis of the RB-based CPP, it is desired to synthesize photocatalysts containing cyanoarenes and other classes of organic dyes, such as porphyrins and thiazines. The final goal is the use of these solid photocatalysts in continuous flow reactions.

Keywords: Photocatalysis, heterogeneous catalysis, conjugated porous polymers.

RESUMO

RAGGIO, Lucas. **Síntese de polímeros porosos conjugados contendo fotossensibilizadores para aplicação em fotocatalise heterogênea.** Rio de Janeiro, 2023. p. 46. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química – Atribuições Tecnológicas). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Nos últimos anos, muitos trabalhos têm focado no desenvolvimento e aplicação de fotocatalisadores que funcionam na região da luz visível. Boa parte desses fotocatalisadores possuem metais tóxicos e caros em sua estrutura, além de serem de difícil reutilização. Nesse contexto, polímeros porosos conjugados (PPCs) contendo corantes orgânicos como o Rosa Bengala (RB) são apresentados como uma alternativa sustentável ao problema.

Os PPCs propostos foram sintetizados através de uma reação de acoplamento cruzado de Sonogashira-Hagihara entre o Rosa Bengala e um polietinilbenzeno. Verificou-se um rendimento de 84% para o PPC obtido a partir do dietinilbenzeno e um rendimento de 61% para o PPC originário do trietinilbenzeno. Os PPCs obtidos foram caracterizados por análises de reflectância difusa e por adsorção/dessorção de N₂, utilizando-se o método BET, onde estimou-se as bandas proibidas (1,96 e 1,87 eV) e as áreas superficiais (680 e 490 m²/g) de cada um deles. Os PPCs foram empregados em reações aza-Henry entre 1,2,3,4-tetra-hidroisoquinolina e nitrometano, fotocatalisadas por luz branca. A conversão e o rendimento dessas reações mostraram uma forte dependência da quantidade de oxigênio disponível no meio reacional. A síntese de um novo fotocatalisador, à base de tetraquis(carbazol-9-il)-isofalonnitrila (4-CzIPN), foi tentada mas não foi bem sucedida.

Tendo em vista o sucesso da síntese do PPC baseado em RB, deseja-se sintetizar fotocatalisadores contendo cianoarenos e outras classes de corantes orgânicos, como porfirinas e tiazinas. A meta final é a utilização desses fotocatalisadores sólidos em reações em fluxo contínuo.

Palavras-chave: Fotocatálise, catálise heterogênea, polímeros porosos conjugados.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Exemplos de alguns importantes fotocatalisadores empregados em síntese orgânica. [Ir(ppy) ₃] (1), [Ru(bpy) ₃] ²⁺ (2) e Rosa Bengala (RB , 3)..... | 16 |
| Figura 2. Diagrama simplificado de bandas de energia para semicondutores como o TiO ₂ | 16 |
| Figura 3. Espectros UV-Vis do PPC à base de RB, medido em modo de reflectância difusa..... | 19 |
| Figura 4. Exemplos de corantes orgânicos passíveis de serem incorporados em estruturas poliméricas conjugadas..... | 20 |
| Figura 5. Composto 7 e composto 17 | 23 |
| Figura 6. Espectros UV-Vis de 7 e 17 , medidos em modo de reflectância difusa..... | 24 |
| Figura 7. Determinação da banda proibida, em nanômetros, para os compostos 7 e 17 e para os PPCs da literatura | 25 |
| Figura 8. Espectro de emissão da fonte luminosa..... | 28 |
| Figura 9. Reação aza-Henry fotocatalisada pelos polímeros conjugados 7 e 17 ; carrossel usado nas reações aza-Henry fotocatalisadas | 29 |
| Figura 10. Compostos utilizados para o cálculo da conversão por RMN- ¹ H..... | 29 |
| Figura 11. Espectro de RMN- ¹ H do meio reacional contendo o substrato (21), o produto (25) e o padrão interno (26)..... | 30 |
| Figura 12. 4-CzIPN (28) e 4-CzIPN incorporado em uma matriz polimérica (29). | 32 |
| Figura 13. Tetraquis(3,6-di-iodocarbazol-9-il)-isofталонitrila (30) | 32 |
| Figura 14. 3,6-diiodocarbazol (31) obtido pela iodação do carbazol (32)..... | 33 |
| Figura 15. Tetraquis(3,6-di-iodocarbazol-9-il)-isofталонitrila (30), obtida por S _N Ar..... | 34 |
| Figura 16. Sólido obtido pela tentativa de sintetizar o PPC 29 | 35 |

LISTA DE ESQUEMAS

| | |
|--|----|
| Esquema 1. Acoplamento de Sonogashira-Hagihara e acoplamento de Stephens-Castro..... | 17 |
| Esquema 2. Reação de acoplamento de Sonogashira entre 1,3,5-tribromobenzeno (4) e 1,4-dietinilbenzeno (5) | 18 |
| Esquema 3. Síntese de 7 por acoplamento Sonogashira-Hagihara entre RB (3) e o dietinilbenzeno 5 | 18 |
| Esquema 4. Reação aza-Henry entre a hidroisoquinolina 8 e o nitroalcano 9 fotocatalisada pelo PPC 7 | 19 |
| Esquema 6. Acoplamento de Sonogashira entre RB e os polialcinos terminais 5 e 16 | 22 |
| Esquema 5. Mecanismo do acoplamento de Sonogashira | 23 |
| Esquema 7. Reação de aza-Henry fotocatalisada por Rosa Bengala | 27 |
| Esquema 8. Mecanismo da reação aza-Henry fotocatalisada | 27 |
| Esquema 9. Reação do tipo Ullmann entre a hidroisoquinolina 22 e o iodoareno 23 , catalisada por Cu (I), levando à formação da N-ariltetra-hidroisoquinolina (21)..... | 28 |
| Esquema 11. Formação do possível subproduto 27 da reação aza-Henry fotocatalisada..... | 31 |
| Esquema 12. Iodação do carbazol (32) para obtenção do 3,6-diiodocarbazol (31)..... | 32 |
| Esquema 13. S _N Ar entre o di-iodocarbazol (31) e a isoftalonitrila 33 para obter 30 | 33 |
| Esquema 14. Tentativa de obtenção do PPC 29 contendo cianoareno por acoplamento de Sonogashira | 34 |
| Esquema 15. Possível reação de homoacoplamento ocorrida durante a tentativa de obtenção de 29 | 35 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Banda proibida dos polímeros conjugados à base de Rosa Bengala..... | 26 |
| Tabela 2. Área superficial dos polímeros, calculada pelo método da isoterma de BET | 26 |
| Tabela 3. Conversão do substrato da reação aza-Henry para cada fotocatalisador após 15h de reação | 29 |
| Tabela 4. Conversão de substrato e rendimento da reação aza-Henry para cada fotocatalisador..... | 31 |
| Tabela 5. Comparação entre os resultados da reação de iodação do carbazol (32). | 33 |

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS, ABREVIACÕES E ACRÔNIMOS

| | |
|-------------------------------------|--|
| AcOH | Ácido acético |
| BC | Banda de condução |
| BV | Banda de valência |
| CCF | Cromatografia em camada fina |
| Cz | Carbazol |
| DCM | Diclorometano |
| DMF | Dimetilformamida |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| e⁻ | Elétron |
| eV | Elétron-volt |
| E_g | Banda proibida (<i>band gap</i>) |
| g-C₃N₄ | Nitreto de carbono |
| h⁺ | Vacância (<i>hole</i>) |
| IPN | Isoftalonitrila |
| 4F-IPN | Tetrafluoroisofltonitrila |
| 4-Cz-IPN | Tetraquis(carbazol-9-il)-isofltonitrila |
| 4-(2I-Cz)-IPN | Tetraquis(3,6-di-iodocarbazol-9-il)-isofltonitrila |
| Lit. | Literatura |
| MeOH | Metanol |
| PPC | Polímero poroso conjugado |
| RB | Rosa Bengala |
| RMN-¹H | Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H |
| SET | Transferência de um único elétron (<i>Single Electron Transfer</i>) |
| S_NAr | Substituição nucleofílica aromática |
| t.a. | Temperatura ambiente |
| UV | Ultravioleta |
| UV-Vis | Espectrofotometria na região do UV-Visível |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 2. OBJETIVOS | 21 |
| 2.1 Objetivo Geral | 21 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 21 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 22 |
| 3.1 Preparação dos polímeros à base de Rosa Bengala | 22 |
| 3.2 Caracterização dos polímeros | 24 |
| 3.3 Reação de aza-Henry | 27 |
| 3.4 Síntese de novos fotocatalisadores | 31 |
| 4. CONCLUSÃO | 36 |
| 5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 37 |
| 6.1 Materiais e métodos | 37 |
| 6.2 Sínteses | 37 |
| 6.3 Adição de padrão interno | 41 |
| 6.4 Medidas de UV-Vis | 41 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 42 |

1. INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, complexos de metais de transição têm sido reportados como eficientes catalisadores em reações de oxirredução (HEDSTRAND, KRUIZINGA e KELLOG, 1978). Muitos desses catalisadores são ativados por via térmica, porém, uma classe muito interessante desses compostos é capaz de gerar suas espécies reativas por meio da absorção de luz (JINJIAN *et al.*, 2020).

Os fotossensibilizadores são compostos capazes de absorver luz em um dado comprimento de onda e transformá-la em energia útil para uma reação química (JE-OK e KWON-SOO, 2012). Apesar de estruturas que exibem essa propriedade serem exploradas desde tempos remotos, estudos de caráter mais científico acerca de reações fotoquímicas se iniciaram apenas no século XIX e a elucidação de seus mecanismos reacionais veio somente ao longo do século XX (ROTH, 1989).

Apesar dos grandes benefícios proporcionados pela catálise fotorredox, sua aplicação ainda permaneceu limitada por várias décadas. Isto se deve principalmente à natureza da luz requerida pelos fotocatalisadores. O dióxido de titânio (TiO₂), por exemplo, tem sido extensamente estudado pois suas propriedades fotocatalíticas podem ser empregadas na produção de hidrogênio *via* hidrólise da água (RENGUI, 2015). No entanto, esse processo requer radiação ultravioleta (UV) que, além de ser nociva ao ser humano, corresponde somente a 5% da radiação solar que chega à Terra (IARC, 2012).

Graças a trabalhos em catálise fotorredox publicados no fim dos anos 2000 (ISCHAY *et al.*, 2008; NICEWICZ *et al.*, 2008), as últimas décadas foram marcadas por um súbito ressurgimento do desenvolvimento e da aplicação de novas espécies fotossensíveis em síntese orgânica (REISCHAUER e PIEBER, 2021). Entre as razões para tal interesse, destaca-se a fonte de energia requerida pelos fotocatalisadores modernos: luz visível. A fotoquímica da luz visível provê uma alternativa sustentável ao tratamento térmico e à ativação por luz UV, abrindo caminho para uma variedade de novas reações (HOLDEN e MELCHIORRE, 2019).

Apesar desses incríveis avanços, a maioria das reações fotocatalisadas realizadas atualmente se baseiam em espécies que contêm metais de transição como irídio (1) e rutênio (2) (LIPSHULTZ e MACMILLAN, 2018; conferir **Figura 1**). Esses metais costumam apresentar alta toxicidade (EGOROVA e ANANIKOV, 2017), baixa abundância natural, custo elevado e sua reciclagem é virtualmente impossível (BEHR *et al.*, 2016).

A fim de contornar os problemas recém-mencionados, é de grande interesse desenvolver fotocatalisadores livres de metais de transição. Uma solução trazida por Sharma e Sharma (2019) consistia no ancoramento de fotossensibilizadores orgânicos como o Rosa Bengala (3, **Figura 1**) em

um suporte sólido. Curiosamente, fotocatalisadores sólidos são muito menos estudados que seus análogos homogêneos, certamente por conta de questões inerentes a esse tipo de matriz, como a transmitância de luz.

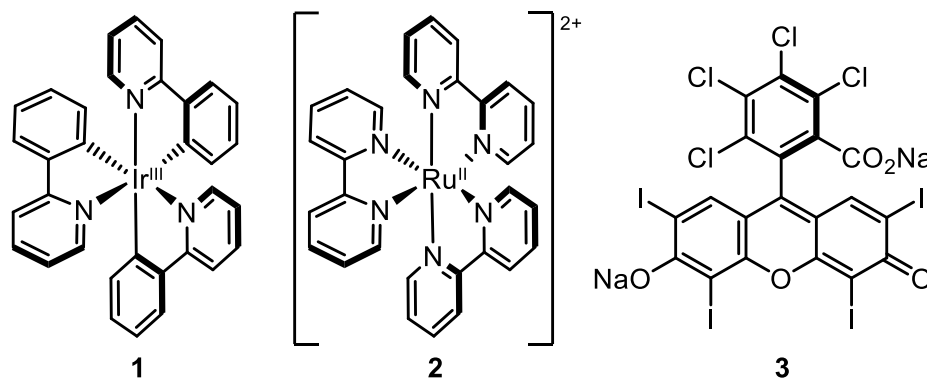


Figura 1. Exemplos de alguns importantes fotocatalisadores empregados em síntese orgânica. [Ir(ppy)₃] (**1**), [Ru(bpy)₃]²⁺ (**2**) e Rosa Bengala (**RB**, **3**).

Neste contexto, semicondutores sólidos surgem como candidatos elegantes para aplicação em fotocatalise heterogênea com elevada reciclabilidade e com grande potencial para transmitir a energia de fótons incidentes (GISBERTZ e PIEBER, 2020). Quando irradiados com luz ($h\nu$) correspondente à banda proibida (*band gap*, E_g) do material, elétrons (e^-) da banda de valência (**BV**) são promovidos para a banda de condução (**BC**), resultando em vacâncias (*holes*, h^+) na banda de valência. A vacância resultante se propaga para uma espécie vizinha por meio de transferência de elétrons, justificando assim as propriedades condutoras do material sob irradiação de luz (conferir **Figura 2**).

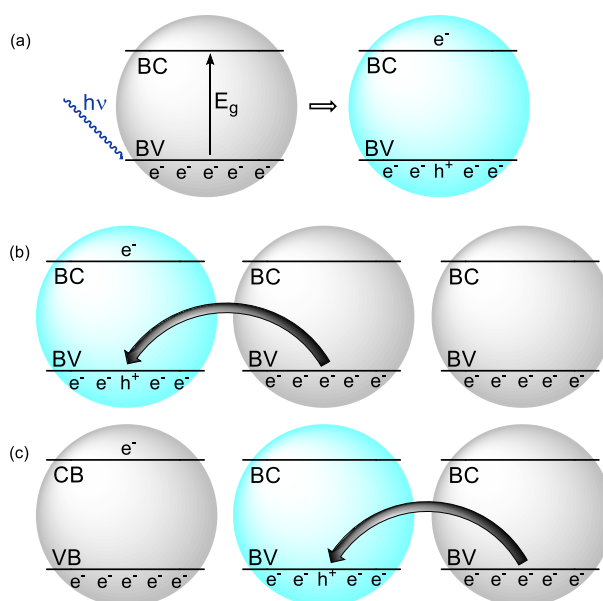
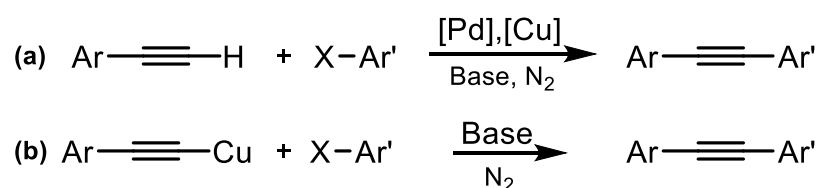


Figura 2. Diagrama simplificado de bandas de energia para semicondutores como o TiO₂. (a) Formação de buracos na banda de valência por incidência de luz ($h\nu$). (b) e (c) Preenchimento do buraco previamente formado por um elétron proveniente de outra unidade de TiO₂.

Os fotocatalisadores semicondutores de maior popularidade são compostos de TiO₂ e de nitretos de carbono (**g-C₃N₄**), que têm mostrado aplicações fascinantes em áreas como a eletrólise da água (EIDSVÅG et al., 2021) e em síntese orgânica (WEI, 2021; MARKUSHYNA, SMITH e SAVATEEV, 2019). Entretanto, suas estruturas pouco passíveis de modificação tornam estas classes de compostos pouco flexíveis e constituem uma limitação capital no design de fotocatalisadores de maior eficiência. Além disso, esses materiais tipicamente apresentam altos valores de energia da banda proibida. No caso do dióxido de titânio, o E_g de 3,2 eV corresponde à região ultravioleta do espectro eletromagnético, o que reduz consideravelmente a atratividade do seu emprego como fotocatalisador de maneira sustentável (FRANCHI e AMARA, 2020).

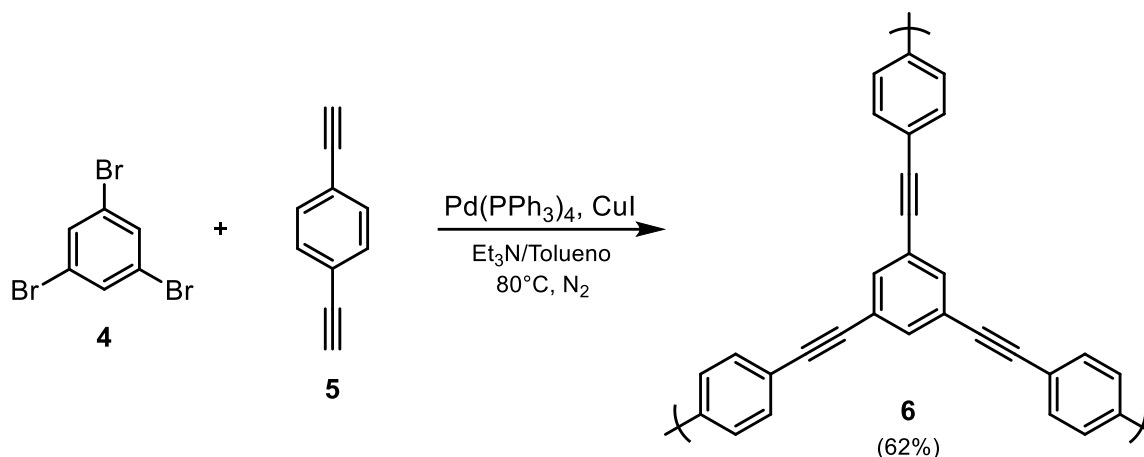
Pensando nisso, uma nova classe de semicondutores foi desenvolvida (BUNZ, 2000). Os polímeros porosos conjugados (**PPCs**) são compostos orgânicos constituídos por uma extensa rede de ligações π conjugadas entre si. Sua estrutura pode ser facilmente modulada variando-se a natureza e a proporção dos seus constituintes (ZHIFANG, 2020). Eles apresentam elevada porosidade (LEE e COOPER, 2020) e grande área superficial, podendo ser sintetizados via reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio com rendimentos razoáveis.

Um exemplo é o acoplamento de Sonogashira-Hagihara (**Esquema 1a**), reportada por Sonogashira, Tohda e Hagihara (1975), foi desenvolvida como uma alternativa ao acoplamento de Stephens-Castro (**Esquema 1b**). Ambas as transformações descrevem o acoplamento entre arilacetiletos de cobre e haletos de arila. No acoplamento de Sonogashira, entretanto, faz-se necessário o uso de um catalisador de paládio. A grande vantagem consiste na geração *in situ* do intermediário altamente reativo arilacetileto de cobre.



Esquema 1. (a) Acoplamento de Sonogashira-Hagihara e (b) acoplamento de Stephens-Castro.

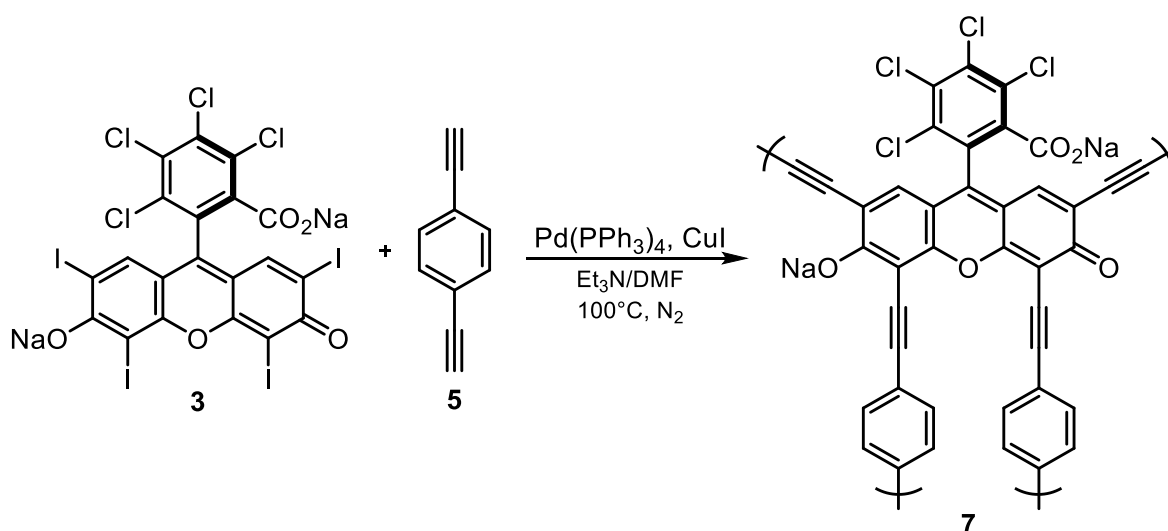
A reação de Sonogashira permite assim a formação de um alcino dissubstituído a partir de haleto de arila e um alcino terminal. Ao se expandir esse conceito para a reação entre um poli-haleto de arila e um polialcino terminal, o composto resultante é um polímero conjugado. Um exemplo é o acoplamento entre o tribromobenzeno **4** e o dietinilbenzeno **5**, levando à formação do PPC **6** (COOPER et al., 2007; conferir **Esquema 2**).



Esquema 2. Reação de acoplamento de Sonogashira entre 1,3,5-tribromobenzeno (**4**) e 1,4-dietinilbenzeno (**5**).

Contudo, análises espectrofotométricas do PPC **6** indicaram que os máximos de absorvância do composto se encontram em 287 e 380 nm, isto é, na região da luz ultravioleta.

Um trabalho posterior de Cooper e colaboradores (2013) demonstrou a possibilidade de aumentar a capacidade dos PPCs de absorverem luz visível por meio da incorporação de fotossensibilizadores como o Rosa Bengala (**RB**) em uma matriz polietinilbenzênica. Submetendo-se Rosa Bengala a um acoplamento de Sonogashira-Hagihara com o polietinilbenzeno **5**, obteve-se o PPC enriquecido com RB (**7**, conferir **Esquema 3**), que apresentou considerável absorção de luz na faixa da luz visível (entre 400 e 700 nm) (**Figura 3**). Análises do polímero pelo método da isoterma de BET (utilizando-se N_2) também revelaram que o material possuía uma elevada área superficial ($833 \text{ m}^2/\text{g}$).



Esquema 3. Síntese de **7** por acoplamento Sonogashira-Hagihara entre RB (**3**) e o dietinilbenzeno **5**.

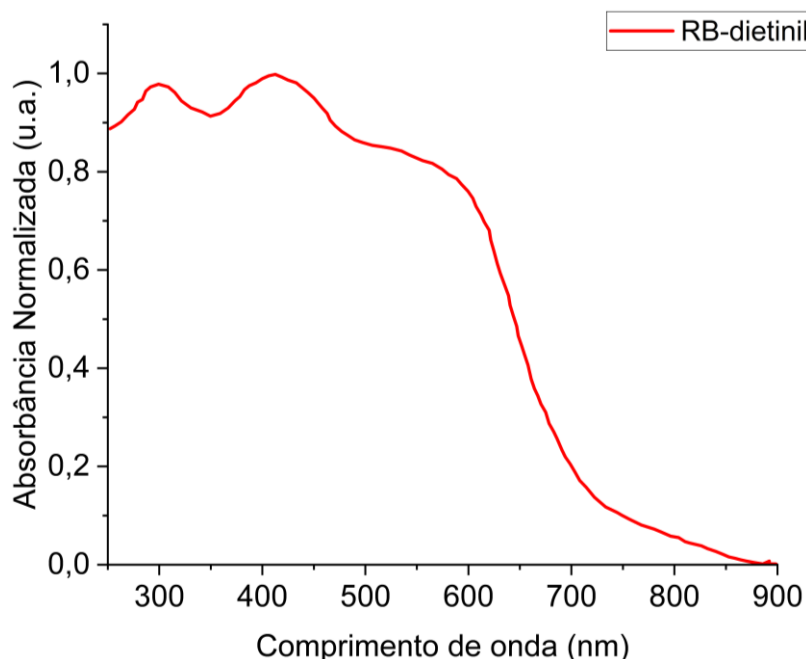
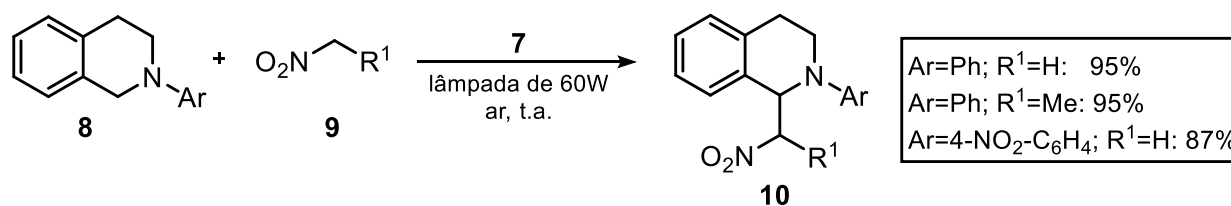


Figura 3. Espectros UV-Vis do PPC à base de RB, medido em modo de reflectância difusa. Adaptado de Cooper *et al.* (2013).

O polímero **7** apresentou bons resultados em reações aza-Henry fotocatalisadas entre hidroisoquinolinas (**8**) e nitroalcanos (**9**), levando à formação de compostos contendo grupos nitro (**10**) com excelentes rendimentos (**Esquema 4**). Além disso, após ser reutilizado por mais de 10 vezes, o catalisador não apresentou queda significativa na sua eficiência, mostrando que pode ser reciclado de forma satisfatória.



Esquema 4. Reação aza-Henry entre a hidroisoquinolina **8** e o nitroalcano **9** fotocatalisada pelo PPC **7**.

Esta estratégia inspirou o nosso grupo a buscar novos fotocatalisadores heterogêneos eficientes que pudessem ser preparados através do acoplamento cruzado Sonogashira-Hagihara. Diferentes classes de corantes orgânicos podem ser incorporadas em estruturas poliméricas conjugadas. Entre elas, pode-se citar os xantenos (**11**, como o Rosa Bengala), os sais de acridínio (**12**), as tiazinas (**13**), as porfirinas (**14**) e os cianoarenos (**15**) (**Figura 4**).

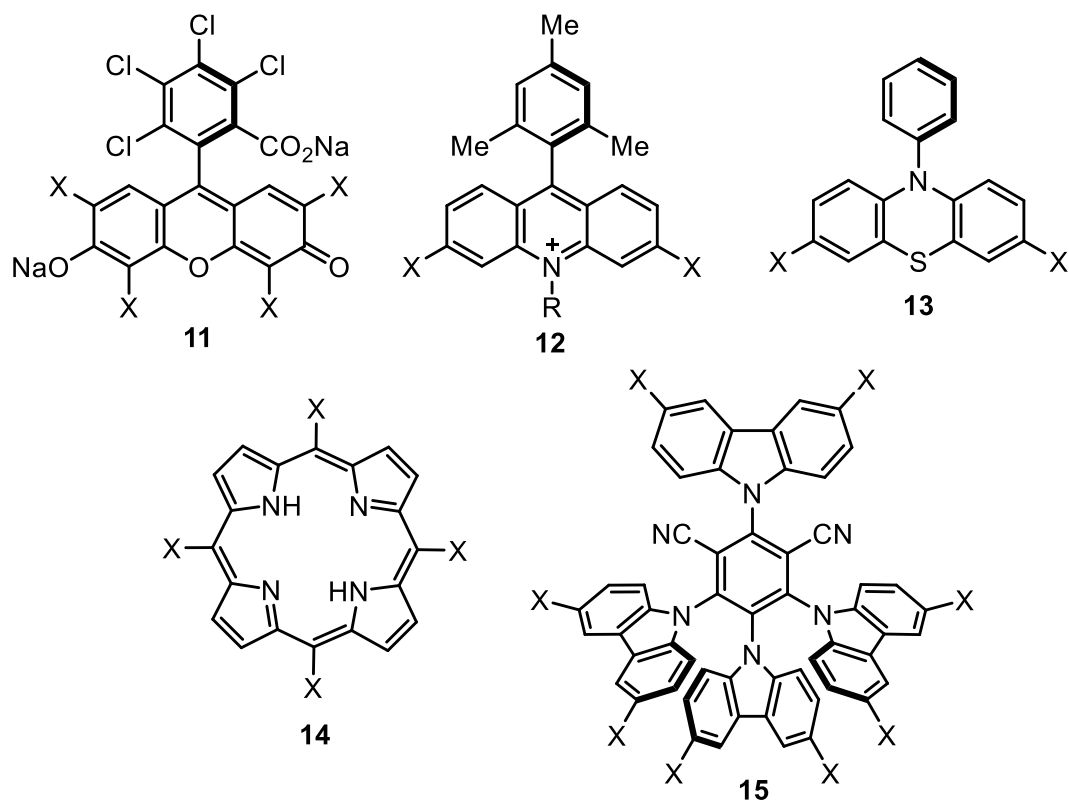


Figura 4. Exemplos de corantes orgânicos passíveis de serem incorporados em estruturas poliméricas conjugadas.

Os PPCs resultantes teriam suas eficiências testadas por meio de transformações fotocatalíticas clássicas. Além disso, os mesmos poderiam ser aplicados em um sistema fotocatalítico em fluxo contínuo com reatores de leito compactado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo a síntese de novos polímeros porosos conjugados e o estudo de sua eficiência e reciclabilidade como fotocatalisadores heterogêneos em transformações químicas classicamente catalisadas por luz visível.

2.2 Objetivos Específicos

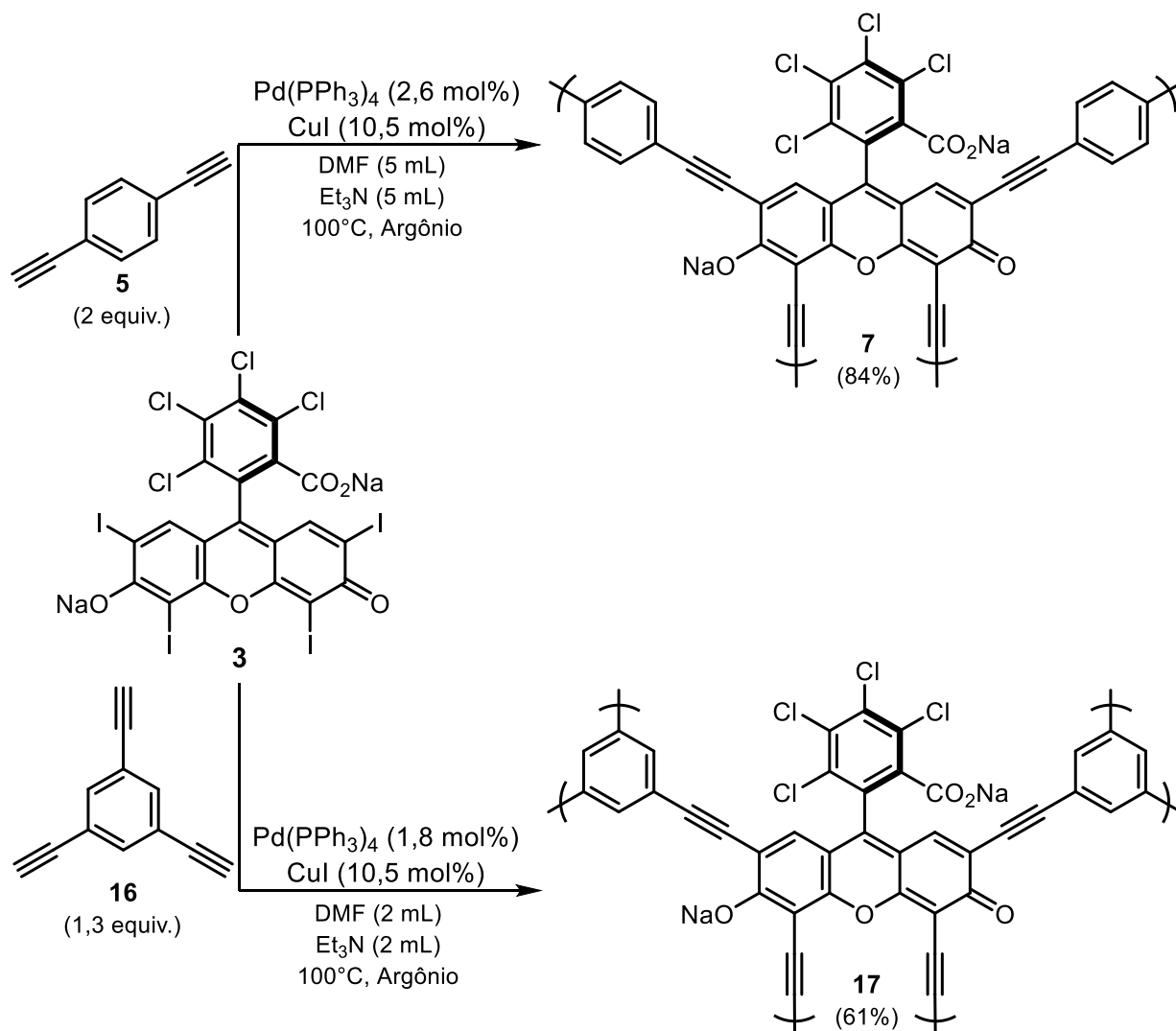
- Sintetizar os fotocatalisadores à base de Rosa Bengala por reação de acoplamento de Sonogashira, já descritos na literatura (COOPER *et al.*, 2013).
- Caracterizar os fotocatalisadores obtidos por espectrofotometria na região do UV-Visível e pelo método da isoterma de BET.
- Sintetizar a hidroisoquinolina (**8**) a ser utilizada para determinar a eficiência do fotocatalisador.
- Caracterizar a hidroisoquinolina (**8**) por ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN- ^1H).
- Determinar a eficiência dos fotocatalisadores sintetizados através da conversão e do rendimento da reação aza-Henry, calculados a partir dos resultados de RMN- ^1H .
- Sintetizar um fotocatalisador inédito a partir de um corante orgânico que não foi utilizado por Cooper e colaboradores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Preparação dos polímeros à base de Rosa Bengala

Inicialmente, foi necessário validar os procedimentos experimentais descritos no artigo de referência (COOPER *et al.*, 2013). Primeiramente, foi necessário sintetizar os fotocatalisadores por acoplamento cruzado de Sonogashira-Hagihara.

A síntese dos fotocatalisadores à base de Rosa Bengala **7** e **17** foi realizada de acordo com o procedimento relatado. Para isso, realizamos policondensações de Sonogashira-Hagihara com 1,4-dietinilbenzeno (**5**) e 1,3,5-trietinilbenzeno (**16**) respectivamente, usando tetraquis-trifenilfosfinapaládio (0) como catalisador e iodeto de cobre (I) como co-catalisador. Utilizou-se trietilamina como base e dimetilformamida como solvente. A mistura reacional foi mantida sob agitação à temperatura de 100 °C e em atmosfera inerte durante 24h (**Esquema 5**).



Esquema 5. Acoplamento de Sonogashira entre Rosa bengala e os polialcinos terminais **5** e **16**.

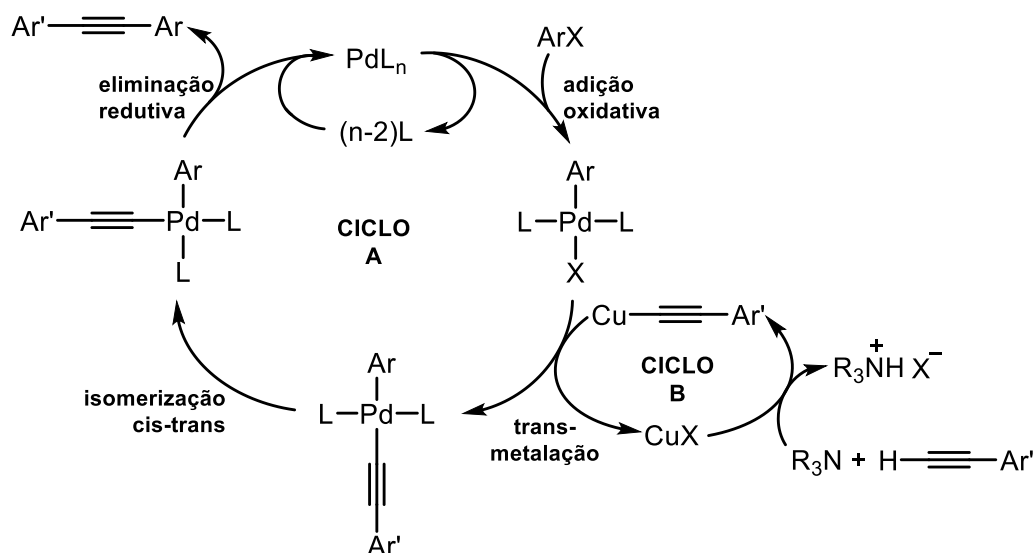
Os produtos foram lavados diversas vezes com clorofórmio, água destilada, metanol e acetona para remover qualquer resíduo de monômero não reagido, catalisador e eventuais subprodutos. Realizou-se ainda uma purificação adicional do polímero pela extração por Soxhlet em metanol.

De forma gratificante, obteve-se 84% de rendimento do composto **7** e 61% de rendimento do composto **17**. Esses valores foram bastante semelhantes àqueles relatados na literatura (respectivamente, 76% e 73%). O produto **7** obtido tinha uma coloração marrom-avermelhada intensa, enquanto o produto **17** apresentava uma coloração violeta (**Figura 5**).



Figura 5. Composto **7** (à esquerda) e composto **17** (à direita).

O mecanismo da reação de Sonogashira compreende dois ciclos catalíticos, relativos a cada um dos dois metais usados como catalisador: paládio (Ciclo A) e cobre (Ciclo B), conforme detalhado no **Esquema 6**.



Esquema 6. Mecanismo do acoplamento de Sonogashira, onde L é um ligante neutro, X é um halogênio, Ar e Ar' são grupos aril e R é um grupo alquil.

O ciclo A se inicia com a adição oxidativa de um haleto de arila (ArX) ao complexo de paládio (0), levando à formação do complexo tetracoordenado de paládio (II) [PdL₂ArX]. Enquanto isso, no ciclo B, o alcino terminal reage, na presença de base, com o sal de cobre (I), levando à formação de

um acetilato de cobre (I). Ocorre então uma reação de transmetalção, verificada pela substituição do ligante X no complexo $[PdL_2ArX]$ pelo acetilato. Após uma etapa de isomerização cis-trans, dá-se a eliminação redutiva do alcino dissubstituído de interesse e restauração do catalisador de paládio (0).

3.2 Caracterização dos polímeros

Como esperado, ambos os produtos se mostraram insolúveis em solventes orgânicos, como acetona, diclorometano (**DCM**), dimetilformamida (**DMF**), dimetilsulfóxido (**DMSO**) e metanol (**MeOH**). A baixa solubilidade dos compostos nos solventes orgânicos convencionais mencionados permite o seu uso e reuso em catálise heterogênea, mas oferece obstáculo à sua caracterização, que não pode contar com métodos como RMN.

3.2.1 Reflectância Difusa

Os sólidos foram analisados por espectrofotometria na região do UV-Visível em modo reflectância difusa. Os espectros obtidos (**Figura 6**) apresentaram um aspecto semelhante ao dos espectros fornecidos pela literatura (COOPER *et al.*, 2013; **Figura 3**), porém os comprimentos de onda de absorvância máxima (441 nm e 550 nm, para **7**; 390 nm e 566 nm, para **17**) não tiveram uma correspondência consistente com a literatura (414 nm/550 nm e 317 nm/450 nm, respectivamente).

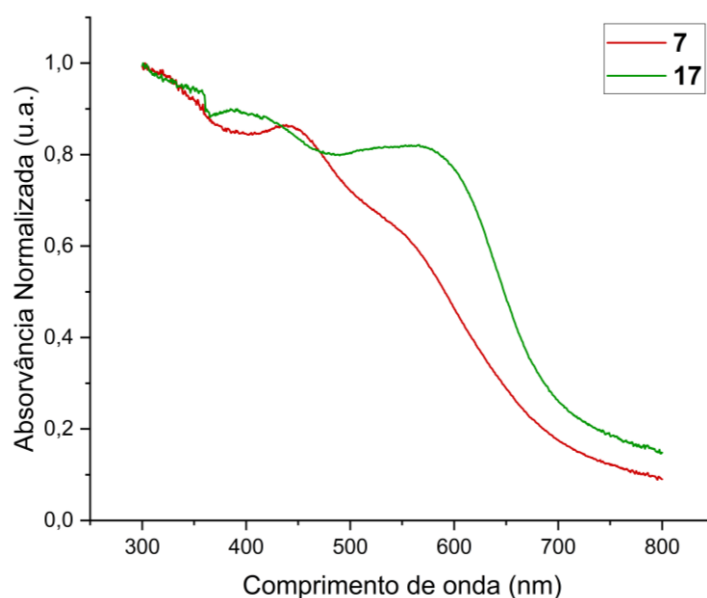


Figura 6. Espectros UV-Vis de **7** e **17**, medidos em modo de reflectância difusa.

A banda proibida de cada composto foi estimada a partir dos gráficos. Para tanto, foi necessário identificar em cada curva a seção onde o espectro exibe um comportamento linear. Após

traçar as respectivas retas, observou-se a partir de que valor de comprimento de onda o espectro de absorção se distinguia de forma significativa da reta traçada.

Os valores obtidos foram de 633 nm para o composto **7** e de 662 nm para o composto **17** (**Figura 7a**). Utilizando-se o gráfico da **Figura 3**, estimou-se a banda proibida para os polímeros à base de Rosa Bengala. Estimou-se 670 nm para o composto à base de dietinilbenzeno e 666 nm para o composto formado à partir de trietinilbenzeno (**Figura 7b**).

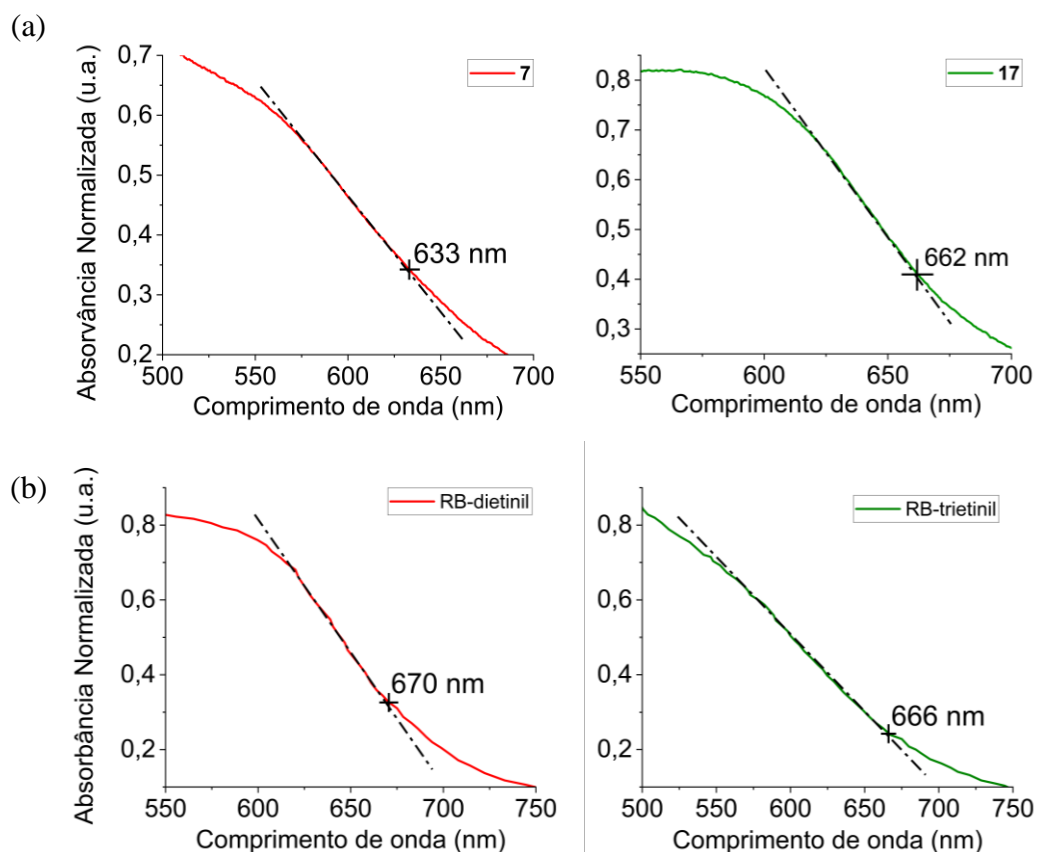


Figura 7. Determinação da banda proibida, em nanômetros, (a) para os compostos **7** e **17** e (b) para os PPCs da literatura.

Esses valores foram convertidos de nanômetros para elétron-volts através da relação:

$$E_g = \frac{1239,8}{\lambda}$$

Onde E_g é o band gap (em elétron-volts) e λ é o comprimento de onda (em nanômetros). Os valores calculados foram agrupados na **Tabela 1**, onde foi possível constatar que os *band gaps* dos polímeros à base de trietinilbenzeno foram aproximadamente os mesmos. No entanto, uma diferença significativa foi observada para os compostos de dietinilbenzeno.

Tabela 1. Banda proibida dos polímeros conjugados à base de Rosa Bengala, expressa em nanômetros e em elétron-volts.

| | λ (nm) | E_g (eV) |
|----------------------------|----------------|------------|
| Composto 7 | 633 | 1,96 |
| Composto 17 | 662 | 1,87 |
| RB-dietinil (lit.) | 670 | 1,85 |
| RB-trietinil (lit.) | 666 | 1,86 |

Essas discrepâncias podem estar relacionadas à técnica analítica empregada (que não é especificada pelos autores), mas também podem indicar diferenças estruturais entre as cadeias poliméricas preparadas pelo grupo e os compostos descritos na literatura.

3.3.2 Área superficial

Os sólidos também foram caracterizados quanto à sua área superficial pelo método da isoterma de BET, fazendo-se uso de N₂. As áreas superficiais dos compostos **7** e **17**, determinadas experimentalmente pelo grupo, e as áreas dos polímeros correspondentes, descritas na literatura, foram reunidas na **Tabela 2**.

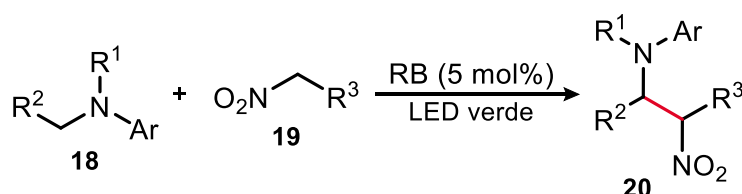
Tabela 2. Área superficial dos polímeros, calculada pelo método da isoterma de BET.

| | Área superficial (m ² /g) |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Composto 7 | 680 |
| Composto 17 | 490 |
| RB-dietinil (lit.) | 833 |
| RB-trietinil (lit.) | 801 |

Os resultados revelaram assim uma grande inconformidade entre os resultados obtidos pelo nosso grupo e aqueles obtidos por Cooper e colaboradores, especialmente com respeito aos polímeros à base de trietinilbenzeno. Isto reforça a hipótese de que devem haver diferenças estruturais importantes entre os sólidos sintetizados pelos dois grupos. Entretanto, antes de ir mais a fundo na determinação da natureza exata dessas diferenças nas propriedades ópticas e superficiais dos compostos, decidiu-se verificar a sua aplicabilidade em fotocatalise.

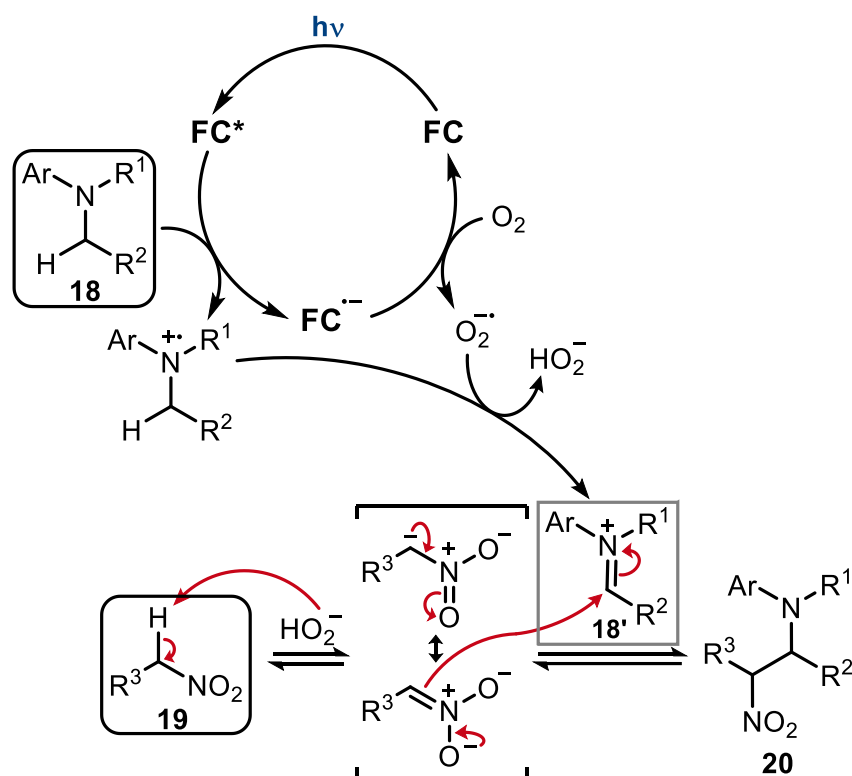
3.3 Reação de aza-Henry

A reação de aza-Henry, também conhecida como reação de nitro-Mannich, se dá entre aminas (**18**) e nitroalcanos (**19**) para a obtenção das β -nitroaminas **20** (NOBLE e ANDERSON, 2013). Esta reação é particularmente interessante por proporcionar a formação de ligações C–C, entretanto, ela utiliza tipicamente catalisadores metálicos (CONDIE, GONZÁLEZ-GÓMEZ e STEPHENSON, 2010). Curiosamente, trabalhos como os de Pan e colaboradores (2011) exploraram a viabilidade de reações aza-Henry fotocatalisadas por Rosa Bengala (**Esquema 7**).



Esquema 7. Reação de aza-Henry fotocatalisada por Rosa Bengala.

O mecanismo dessa reação, discutido por Sharma e Sharma (2019), encontra-se detalhado no **Esquema 8**.



Esquema 8. Mecanismo da reação aza-Henry fotocatalisada.

De forma resumida, após a irradiação do fotocatalisador (**FC**), a amina **18** reage com o mesmo em seu estado excitado (**FC***) em uma reação de transferência de um único elétron (*Single Electron*

Transfer, SET). A espécie resultante reage com o ânion-radical $O_2^{\cdot-}$ para formar a espécie reativa **18'**. Paralelamente, o nitroalcano **19** é atacado por uma base, que pode ser o peróxido (HO_2^-) gerado na reação anterior. A reação do nitroalcano desprotonado com a espécie **18'** leva ao produto de acoplamento desejado (**20**).

Apesar de a caracterização por reflectância difusa e por área superficial mostrar que os PPCs obtidos não são rigorosamente os mesmos descritos por Cooper, é razoável admitir sua eficiência na fotocatalise de reações aza-Henry. Tal hipótese é fortalecida pela área superficial demasiadamente elevada dos PPCs obtidos e pelo fato de a fonte luminosa se tratar de um LED de luz branca que apresenta o espectro de emissão que consta na **Figura 8**.

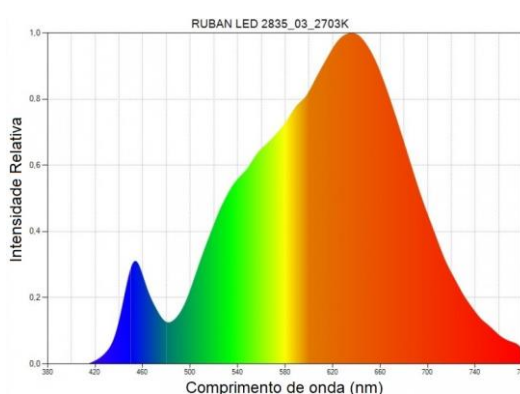
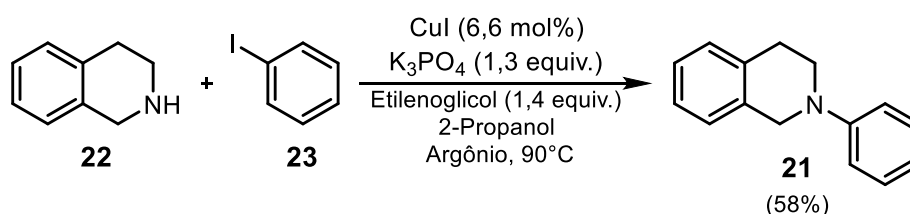


Figura 8. Espectro de emissão da fonte luminosa (adaptado de *boulevard-des-leds.fr*).

Proseguiu-se então para o teste da eficiência dos PPCs **7** e **17**, na fotocatalise da reação aza-Henry proposta como modelo (**Esquema 4**). Para isto, o material de partida utilizado na reação, 2-fenil-1,2,3,4-tetra-hidroisoquinolina (**21**), foi sintetizado a partir da reação entre a 1,2,3,4-tetra-hidroisoquinolina (**22**) e iodobenzeno (**23**). A reação se trata de um acoplamento do tipo Ullmann catalisado por cobre, previamente relatado na literatura (WEIWEI *et al.*, 2018) e ilustrado no **Esquema 9**. Após 24h de reação, produto desejado foi purificado por cromatografia em coluna. Obteve-se um rendimento de 58% do produto, que foi caracterizado por RMN- 1H .



Esquema 9. Reação do tipo Ullmann entre a isoquinolina **22** e o iodoareno **23**, catalisada por Cu (I), levando à formação da N-aryl-tetrahydro-isoquinolina (**21**).

Com o composto **21** em mãos, seguiu-se para a realização da reação aza-Henry entre a hidroisoquinolina **21** e nitrometano (**24**). A reação foi promovida pelos fotocatalisadores **7** e **17** e levou à formação da 1-(nitrometil)-2-fenil-1,2,3,4-tetra-hidroisoquinolina (**25**) (**Figura 9**). A reação foi feita em tubos de micro-ondas que foram posicionados no carrossel da **Figura 9**. Os meios reacionais foram irradiados durante 15h, a temperatura foi mantida entre 32 e 35 °C com o auxílio de um fluxo de ar comprimido e os produtos foram caracterizados por RMN-¹H.

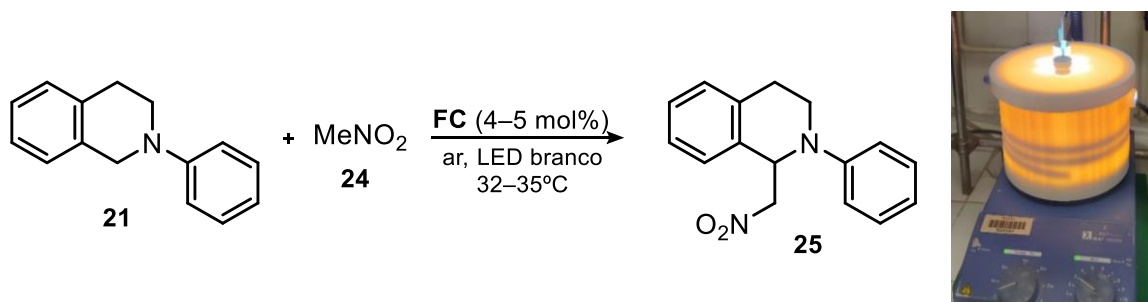


Figura 9. À esquerda, reação aza-Henry fotocatalisada pelos polímeros conjugados **7** e **17**; à direita, carrossel usado nas reações aza-Henry fotocatalisadas.

A fim de determinar a eficiência dos fotocatalisadores, calculou-se a conversão de substrato (**21**). O cálculo foi feito comparando-se a integração do sinal a 4,43 ppm (singlete, referente a 2 hidrogênios) da hidroisoquinolina de partida à integração do sinal do padrão interno (1,3,5-trimetóxi-benzeno, **26**) a 6,02 ppm (singlete, referente a 3 hidrogênios) (**Figura 10**).

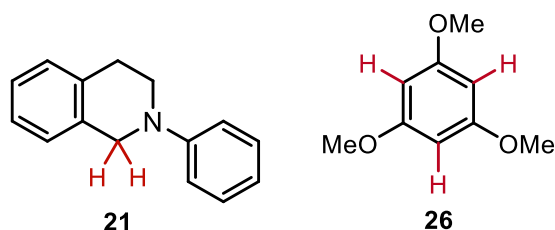


Figura 10. Compostos utilizados para o cálculo da conversão por RMN-¹H.

Os resultados de conversão obtidos experimentalmente e aqueles informados pela literatura foram reunidos na **Erro! Autoreferência de indicador não válida..**

Tabela 3. Conversão do substrato da reação aza-Henry para cada fotocatalisador após 15h de reação. Comparação entre os resultados da literatura e os resultados experimentais.

| Fotocatalisador | Conversão por RMN (%) | |
|-----------------|-----------------------|--------------|
| | Literatura | Experimental |
| RB-dietinil | 99* | > 99 |
| RB-trietinil | 90 | > 99 |

* Resultado após 12h de reação.

O resultado experimental para o PPC à base de dietinilbenzeno foi considerado equivalente àquele que consta na literatura. O resultado obtido para o segundo fotocatalisador também foi considerado satisfatório, sendo, inclusive, superior ao valor relatado pelo grupo de Cooper.

O **Esquema 8** evidencia a importância da presença de oxigênio (O₂) para a ocorrência da reação. Assim sendo, três condições reacionais foram estabelecidas a fim de verificar o mecanismo proposto:

- tubo de reação aberto;
- tubo de reação selado com um septo e aberto para o ar através de uma agulha;
- tubo de reação selado com um septo em atmosfera de oxigênio.

Foi feito um total de seis ensaios, a fim de abranger os dois fotocatalisadores (**7** e **17**) e as três condições reacionais. Em todos os casos, os meios reacionais foram irradiados com LED branco durante 15h, e a temperatura foi mantida entre 32 e 35 °C com o auxílio de um fluxo de ar comprimido no interior do carrossel. Ao final da reação, os produtos foram caracterizados por RMN-¹H utilizando-se 1,3,5-trimetóxi-benzeno como padrão interno e foram feitos os cálculos de conversão e rendimento de cada reação. O primeiro ensaio, que empregou o PPC **7** como fotocatalisador em um tubo de reação aberto (condição (a)), resultou no espectro que pode ser visto na **Figura 11**.

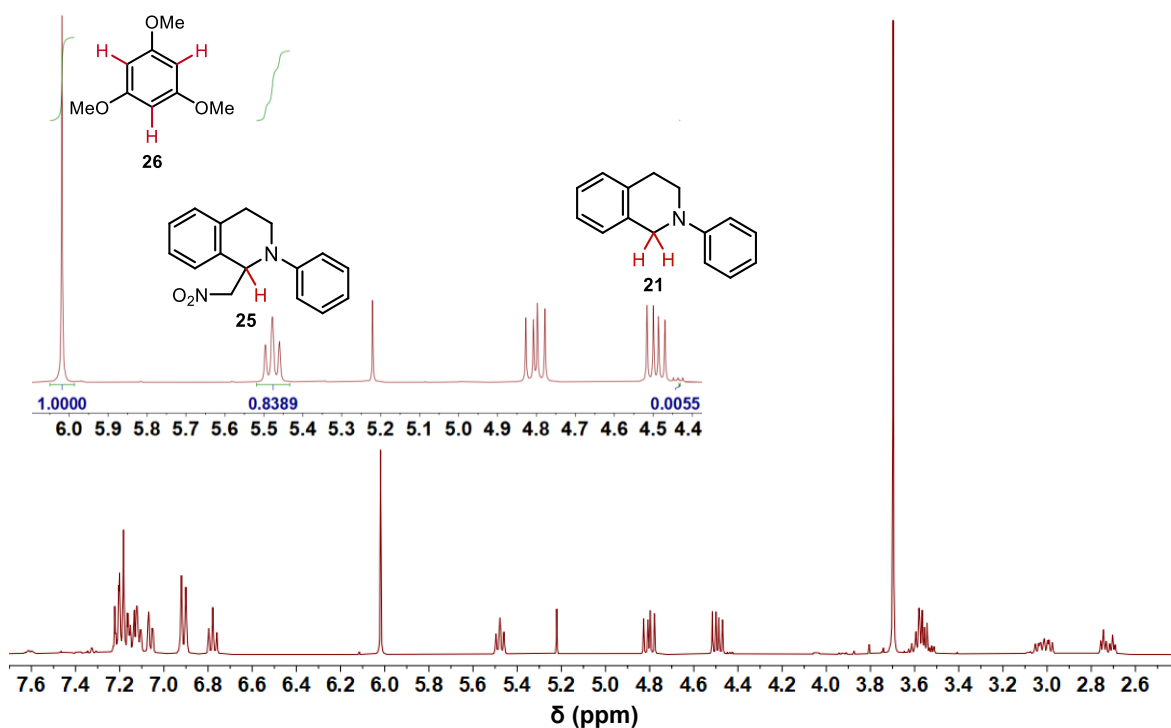


Figura 11. Espectro de RMN-¹H do meio reacional contendo o substrato (**21**), o produto (**25**) e o padrão interno (**26**).

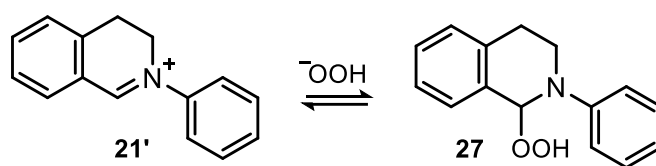
Os resultados de todos os seis ensaios foram agrupados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Conversão de substrato e rendimento da reação aza-Henry para cada fotocatalisador após 15h de reação, sob diferentes condições reacionais.

| Ensaio | Fotocatalisador | Condições | Cálculos por RMN (%) | |
|--------|-----------------|-----------|----------------------|------------|
| | | | Conversão | Rendimento |
| 1 | 7 | (a) | > 99 | 84 |
| 2 | 17 | (a) | > 99 | 88 |
| 3 | 7 | (b) | 53 | 41 |
| 4 | 17 | (b) | 61 | 33 |
| 5 | 7 | (c) | 98 | 80 |
| 6 | 17 | (c) | > 99 | 77 |

Os ensaios 1 e 2 revelaram que o produto **25** esperado foi formado com 84 e 87% de rendimento, respectivamente. Ainda que ligeiramente inferiores, esses resultados foram considerados suficientemente próximos ao descrito na literatura (95%). A utilização das condições (b) nos ensaios 3 e 4 resultou numa queda expressiva na conversão e no rendimento, destacando a importância da presença de oxigênio no meio reacional.

Os ensaios 5 e 6 mostraram que a atmosfera de oxigênio não implicou em grandes mudanças na conversão de substrato, mas pode ter um efeito negativo no rendimento da reação. Um possível motivo, conforme explicado por BERTLING *et al.* (2016), seria a formação do peróxido **27** como subproduto. Uma atmosfera rica em oxigênio levaria à formação do íon hidrogenoperóxido ($^{\ominus}\text{OOH}$) em concentrações suficientemente altas para atuar como nucleófilo e reagir com a espécie **21'** (**Esquema 10**).



Esquema 10. Formação do possível subproduto **27** da reação aza-Henry fotocatalisada conduzida em condições aeróbias.

3.4 Síntese de novos fotocatalisadores

Validados os resultados de Cooper, prosseguiu-se para a síntese de PPCs inéditos contendo corantes orgânicos. A tetraquis(carbazol-9-il)-isofaltonitrila (**4-CzIPN**, **28**) possui uma grande atratividade em síntese orgânica devido a suas propriedades fotorredox (SPECKMEIER, FISCHER e ZEITLER, 2018). Por esse motivo, intentou-se a preparação de um PPC (**29**) contendo o cianoareno (**Figura 12**). Ao contrário dos PPCs **7** e **17**, não há registros do composto **29** na literatura.

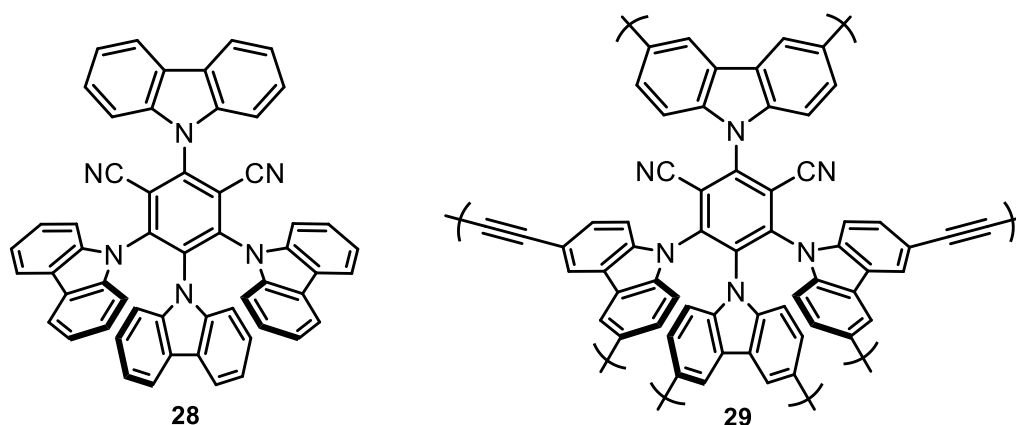


Figura 12. 4-CzIPN (**28**) e 4-CzIPN incorporado em uma matriz polimérica (**29**).

Seguindo a mesma lógica utilizada até então, a síntese do composto **29** deveria ser possível a partir do acoplamento de Sonogashira entre polietinilbenzenos (como **5** ou **16**) e o análogo iodado de **28**: Tetraquis(3,6-di-iodocarbazol-9-il)-isofталонitrila (4-(**2I-Cz**)IPN, **30**) (**Figura 13**).

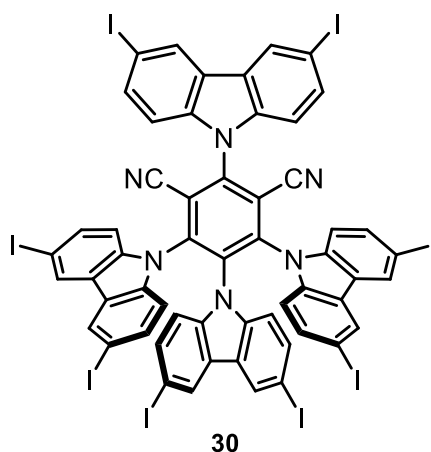
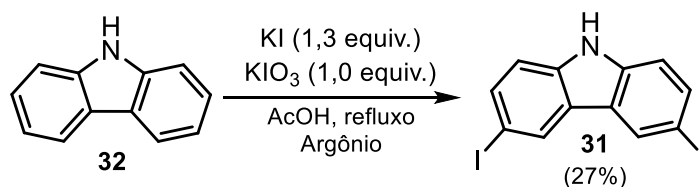


Figura 13. Tetraquis(3,6-di-iodocarbazol-9-il)-isofталонitrila (**30**).

Portanto, buscou-se a formação do 3,6-di-iodocarbazol (**31**) a partir do carbazol (**32**) utilizando-se a metodologia de iodação de compostos aromáticos relatada por Prachumrak e colaboradores (2013, ver **Esquema 11**).



Esquema 11. Iodação do carbazol (**32**) para obtenção do 3,6-diiodocarbazol (**31**).

O consumo do material de partida foi acompanhado por cromatografia em camada fina (CCF). De maneira intrigante, obteve-se apenas 27% de rendimento, embora a literatura relatasse 92%. Esta inconformidade foi atribuída ao exaustivo processo de extração. A mesma reação foi reproduzida posteriormente com uma quantidade maior de solvente de reação (**Tabela 5**), obtendo-se um rendimento muito mais próximo do relatado (71%). Em ambas as sínteses, o produto possuía um aspecto granular e coloração amarronzada (**Figura 14**). A caracterização se deu por RMN-¹H.

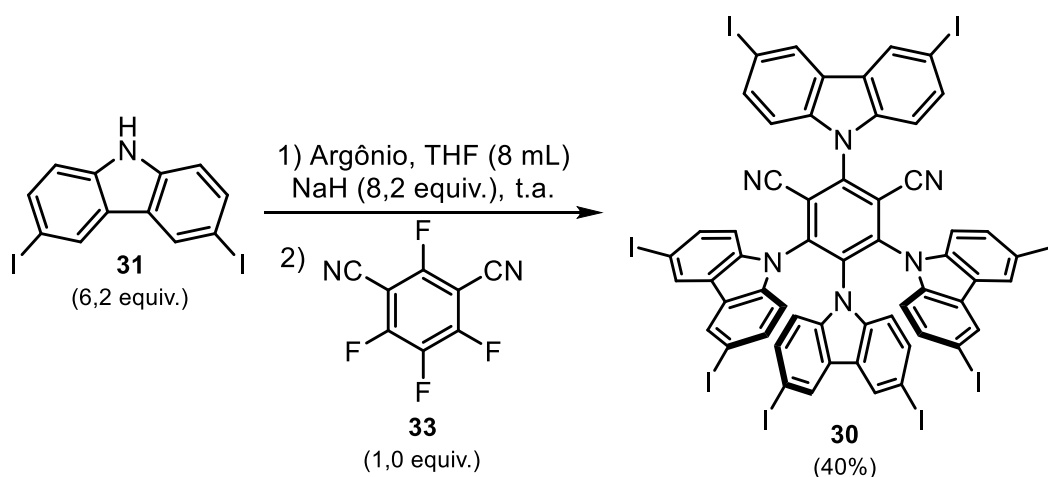
Tabela 5. Comparação entre os resultados da reação de iodação do carbazol (**32**).

| Condições | Quantidade de carbazol | Volume de AcOH | Rendimento (%) |
|--------------|------------------------|----------------|----------------|
| Menor escala | 9,8 mmol | 25 mL | 27 |
| Maior escala | 60,2 mmol | 335 mL | 71 |



Figura 14. 3,6-diiodocarbazol (**31**) obtido pela iodação do carbazol (**32**).

Após a preparação do di-iodocarbazol, seguiu-se para a síntese de **30** por uma reação de substituição nucleofílica aromática (S_NAr) em tetrafluoroisofalonnitrila (**4F-IPN**, **33**). O procedimento abrangia duas etapas realizadas à temperatura ambiente sob condições anidras e atmosfera inerte (**Esquema 12**), seguindo o procedimento relatado por Kretzschmar *et al.* (2015).



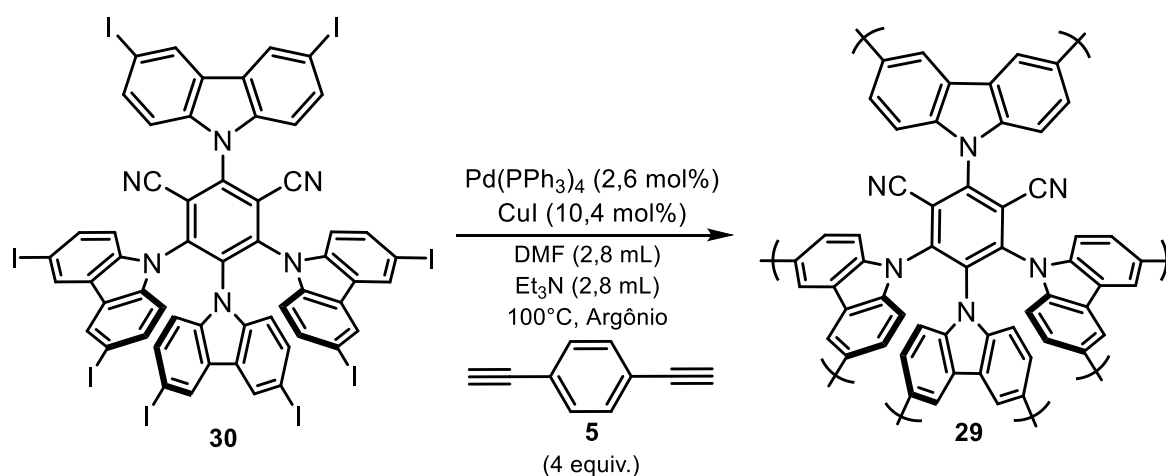
Esquema 12. S_NAr entre o di-iodocarbazol **31** e a isofalonnitrila **33** para obter **30**.

Após a desprotonação de **31** com o hidreto de sódio, a isoftalonitrila **33** foi adicionada à mistura reacional e o cianoareno iodado **30** foi obtido com rendimento de 40%, na forma de um pó amarelo brilhante (**Figura 15**). O produto foi caracterizado por RMN-¹H.



Figura 15. Tetraquis(3,6-di-iodocarbazol-9-il)-isoftalonitrila (**30**), obtida por S_NAr.

Apesar de o rendimento da reação ter se mostrado bem abaixo do relatado (80%), a quantidade produto obtido foi suficiente para seguir com o acoplamento de Sonogashira. A policondensação foi testada com 1,4-dietinilbenzeno (**5**) em condições similares às empregadas para a obtenção de **7** (**Esquema 13**).



Esquema 13. Tentativa de obtenção do PPC **29** contendo cianoareno por acoplamento de Sonogashira.

O número de equivalentes de **5** foi ajustado em função da quantidade disponível de átomos de iodo em **29** necessária para sintetizar **29**. O produto obtido foi um sólido marrom escuro contaminado com alguns pontos amarelos (**Figura 16**). Até então, não havia sido possível chegar a conclusões assertivas sobre o sucesso da incorporação do corante na matriz polimérica. Entretanto, dada a heterogeneidade do produto obtido, há fortes indícios de que a incorporação não foi bem sucedida. Análises elementares realizadas posteriormente comprovaram que o sólido resultante não possuía átomos de nitrogênio, confirmando a falha na incorporação do corante.

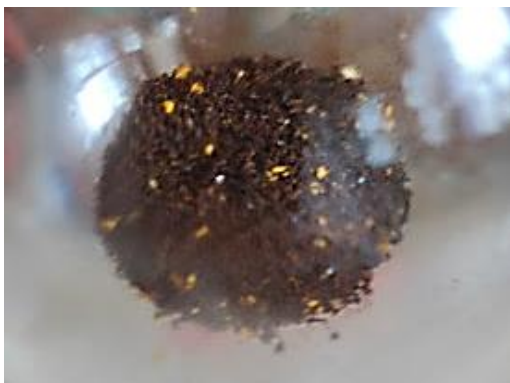
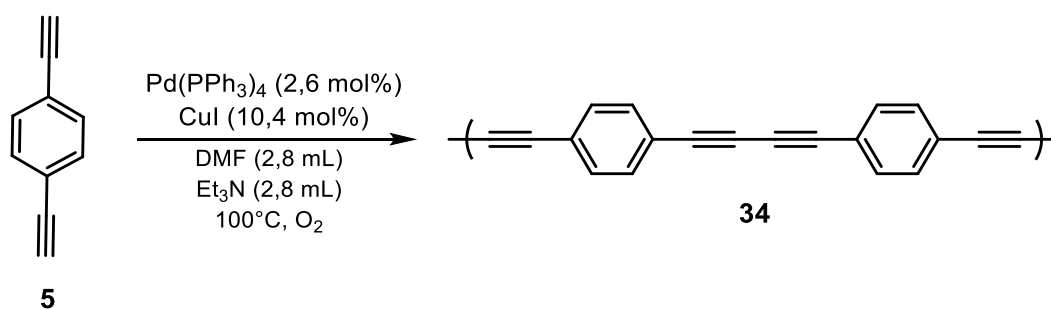


Figura 16. Sólido obtido pela tentativa de sintetizar o PPC 33.

Como justificativa para o insucesso da reação de acoplamento cruzado pretendida, pode-se postular que o produto obtido tenha sido formado pelo homoacoplamento de alquinos terminais. Jin-Heng, Yun e Ye-Xiang (2005) mostraram que o homoacoplamento ocorre se a reação de Sonogashira se der em condições aeróbicas. Sendo assim, especulou-se que o estabelecimento da atmosfera inerte (fazendo-se uso de argônio) não foi realizado de forma suficientemente rigorosa, levando possivelmente à reação mostrada no **Esquema 14**. Esta reação será investigada mais detalhadamente no futuro.



Esquema 14. Possível reação de homoacoplamento ocorrida durante a tentativa de obtenção de **29**.

4. CONCLUSÃO

Em conclusão, este projeto teve como foco a síntese de fotocatalisadores à base de polímeros porosos conjugados para aplicações em fotoquímica heterogênea. Foi possível reproduzir de maneira satisfatória as investigações anteriores descritas na literatura para polímeros conjugados contendo Rosa Bengala. Isto foi aplicado com sucesso à reação fotocatalisada de aza-Henry entre a isoquinolina e o nitrometano. A incorporação de cianoareno também foi tentada, mas provou ser mais desafiadora. Assim sendo, não houve sucesso na síntese de PPC contendo cianoareno.

Como perspectiva futura deste trabalho, deseja-se explorar a atividade catalítica destes fotocatalisadores conhecidos em outras reações fotoquímicas. Além disso, as condições reacionais ótimas para a síntese de PPCs contendo cianoarenos e outras classes de corantes orgânicos estão sendo atualmente estudadas. Por fim, visa-se aplicar, no futuro próximo, os fotocatalisadores obtidos em um sistema de fluxo contínuo.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1 Materiais e métodos

Os solventes foram adquiridos da *Carlo Erba Reagents*[®], e os reagentes da *Sigma-Aldrich*[®]. Todos os reagentes comerciais foram empregados sem uma purificação prévia, a menos que de outra forma indicado. O THF seco foi utilizado após destilação sobre Na e benzofenona. Para as reações sob condições anidras, a vidraria foi seca com o auxílio de uma pistola de ar quente, estando o sistema sob vácuo. A evolução das reações foi seguida por cromatografia de camada fina (placa de TLC com base de alumínio, sílica gel 60 revestida com indicador fluorescente F254, da *Merck*[®]), revelada por luz UV (365 nm) e/ou ácido fosfomolibdico (PMA). O eluente padrão utilizado foi o éter de petróleo (EP)/ acetato de etila (AE) (9:1). As purificações por cromatografia em coluna de sílica gel foram obtidas utilizando o eluente indicado para cada composto. Todas as reações fotoquímicas foram realizadas na mesma célula de LED branco, composta por um carrossel impresso em 3D, uma fita LED (modelo: BDLF300CW-2835-12V-01, adquirida do *Boulevard des LEDs*). Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN-¹H) foram obtidos com um equipamento Brücker (400 MHz). Os deslocamentos químicos (δ) foram medidas em partes por milhão (ppm) em relação a um pico de deslocamento químico conhecido (em geral, o pico residual do solvente deuterado empregado). As análises foram realizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃, $\delta = 7,26$ ppm) ou dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-d₆, $\delta = 2,50$ ppm). As medições UV-Vis foram realizadas em um equipamento SHIMADZU UV-2401 PC (UV-Vis Recording Spectrometer), fazendo-se uso de uma esfera integradora ISR-2200 Integrating Sphere Attachment para realizar as análises por reflectância difusa relativa. Para o preparo das amostras a serem analisadas por reflectância difusa, foi utilizado sulfato de bário adquirido da *Wako Chemicals*[®].

6.2 Sínteses

6.2.1 Obtenção do PPC 7

Seguindo o procedimento de Cooper *et al.* (2013), uma mistura de Rosa Bengala (**3**, 509 mg, 0,50 mmol, 1,0 equiv.), 1,4-dietinilbenzeno (**5**, 126 mg, 1,00 mmol, 2,0 equiv.), tetraquis-(trifenilfosfina)paládio (**0**) (15 mg, 0,013 mmol, 0,026 equiv.) e iodeto de cobre (I) (10 mg, 0,053 mmol, 0,105 equiv.) foram dissolvidos em DMF (2 mL) e Et₃N (2 mL). A mistura reacional foi aquecida a 100 °C e agitada durante 24h sob atmosfera de argônio. A mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e o polímero precipitado foi filtrado e lavado com

clorofórmio (4 vezes), água destilada (4 vezes), metanol (4 vezes) e acetona (4 vezes) para remover qualquer resíduo de monômero ou catalisador não reagido. Purificação adicional do polímero foi realizada pela extração por Soxhlet em metanol por 24h. Após secagem à vácuo por aproximadamente 1h, o produto desejado (**7**) foi obtido na forma de um pó marrom-avermelhado (319 mg, **84%**). Este pó foi utilizado em reações fotocatalíticas sem outras purificações.

6.2.2 Obtenção do PPC 17

Seguindo o procedimento de Cooper *et al.* (2013), uma mistura de **3** (305 mg, 0,30 mmol, 1,0 equiv.), 1,3,5-trietinilbenzeno (**16**, 60 mg, 0,40 mmol, 1,3 equiv.), tetraquis-(trifenilfosfina) paládio (0) (6 mg, 0,005 mmol, 0,018 equiv.), e iodeto de cobre (I) (6 mg, 0,032 mmol, 0,105 equiv.) foram dissolvidos em DMF (2 mL) e Et₃N (2 mL). A mistura reacional foi aquecida a 100 °C e agitada durante 24h sob atmosfera de argônio. A mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e o polímero precipitado foi filtrado e lavado com clorofórmio (4 vezes), água destilada (4 vezes), metanol (4 vezes) e acetona (4 vezes) para remover qualquer resíduo de monômero ou catalisador não reagido. Purificação adicional dos polímeros foi realizada pela extração por Soxhlet em metanol por 24h. Após secagem no vácuo por aproximadamente 1h, o produto desejado (**17**) foi obtido como pó roxo profundo (130 mg, **61%**). O sólido obtido foi utilizado em reações fotocatalíticas sem outras purificações.

6.2.3 Obtenção da 2-fenil-1,2,3,4-tetra-hidroisoquinolina (**21**)

Seguindo o procedimento de Weiwei *et al.* (2018), em um balão de duas bocas previamente seco e sob atmosfera de argônio, foram adicionados iodeto de cobre (I) (190 mg, 1,0 mmol, 0,066 equiv.) e fosfato de potássio (4,25 g, 20,0 mmol, 1,3 equiv.). Propan-2-ol (10,0 mL), etilenoglicol (1,15 mL, 20,6 mmol, 1,4 equiv.), 1,2,3,4-tetra-hidroisoquinolina (**22**, 1,90 mL, 15,2 mmol, 1,0 equiv.) e iodobenzeno (**23**, 1,15 mL, 10,3 mmol, 0,7 equiv.) foram adicionados em seguida. A mistura reacional resultante foi aquecida a 90°C e mantida sob agitação a essa temperatura por 24h. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, adicionou-se éter etílico (20 mL) e água destilada (20 mL), observando-se a separação do meio em duas fases. A fase aquosa foi lavada com éter etílico (2×20 mL) e as fases orgânicas combinadas foram lavadas com salmoura e secas sobre MgSO₄. O solvente foi removido por rotaevaporação e o resíduo foi purificado por cromatografia de coluna de gel de sílica (AE/EP, 3%). O composto **21** foi obtido na forma de um óleo amarelo que cristalizou como um sólido amarelo pálido após algumas horas no freezer (1,3 g, 6,00 mmol, **58%**).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,35–7,25 (*m*, 2H), 7,25–7,12 (*m*, 4H), 7,01 (*d*, J = 8,1 Hz, 2H), 6,85 (*t*, J = 7,3 Hz, 1H), 4,43 (*s*, 2H), 3,58 (*t*, J = 5,9 Hz, 2H), 3,00 (*t*, J = 5,9 Hz, 2H). Os dados de caracterização foram totalmente consistentes com a literatura (COOPER *et al.*, 2013).

6.2.4 Obtenção da 1-(nitrometil)-2-fenil-1,2,3,4-tetra-hidroisoquinolina (25)

O procedimento de Cooper *et al.* (2013) foi seguido. Três conjuntos de condições (*a*, *b* e *c*) foram testadas.

Condições (a)

Em um tubo de micro-ondas de 10 mL seco na estufa, adicionou-se o fotocatalisador (**7** ou **17**, 19 mg), **21** (104 mg, 0,50 mmol), e nitrometano (**24**, 1,0 mL). Mantendo-se o tubo aberto, a mistura reacional foi agitada magneticamente durante 15h sob irradiação de LED branco. A temperatura no interior do carrossel foi mantida entre 32 e 35 °C, com o auxílio de um fluxo de ar comprimido. A mistura resultante foi filtrada à vácuo através de um filtro de papel. Foi utilizado DCM a fim de lavar o fotocatalisador e facilitar a transferência de todo o sólido contido no tubo. O filtrado resultante foi deixado no rotaevaporador até secar. O resíduo foi analisado por RMN-¹H usando 1,3,5-trimetoxibenzeno (**26**) como padrão interno.

Condições (b)

Em um tubo de micro-ondas de 10 mL seco na estufa, adicionou-se o fotocatalisador (**7** ou **17**, 19 mg), **21** (104 mg, 0,50 mmol), e nitrometano (**24**, 1,0 mL). O tubo foi selado com um septo e o septo foi atravessado com uma agulha. A mistura reacional foi agitada magneticamente durante 15h sob irradiação de LED branco. A temperatura no interior do carrossel foi mantida entre 32 e 35°C, com o auxílio de um fluxo de ar comprimido. A mistura resultante foi filtrada à vácuo através de um filtro de papel. Foi utilizado DCM a fim de lavar o fotocatalisador e facilitar a transferência de todo o sólido contido no tubo. O filtrado resultante foi deixado no rotaevaporador até secar. O resíduo foi analisado por ¹H-RMN usando 1,3,5-trimetoxibenzeno (**26**) como padrão interno.

Condições (c)

Em um tubo de micro-ondas de 10 mL seco na estufa, adicionou-se o fotocatalisador (**7** ou **17**, 19 mg), **21** (104 mg, 0,50 mmol), e nitrometano (**24**, 1,0 mL). O tubo foi selado com um septo e, após evacuação, foi estabelecida uma atmosfera de gás oxigênio. A mistura reacional foi agitada magneticamente durante 15h sob irradiação de LED branco e atmosfera de O₂. A

temperatura no interior do carrossel foi mantida entre 32 e 35°C, com o auxílio de um fluxo de ar comprimido. A mistura resultante foi filtrada à vácuo através de um filtro de papel. Foi utilizado DCM a fim de lavar o fotocatalisador e facilitar a transferência de todo o sólido contido no tubo. O filtrado resultante foi deixado no rotaevaporador até secar. O resíduo foi analisado por ¹H-RMN usando 1,3,5-trimetoxibenzeno (**26**) como padrão interno.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,23–7,17 (*m*, 3H), 7,17–7,04 (*m*, 4H), 6,91 (*d*, J = 7,8 Hz, 2H), 6,78 (*t*, 1H), 6,02 (*s*, 1H), 5,48 (*t*, 1H), 4,80 (*m*, 1H), 4,49 (*m*, 1H), 3,64 - 3,49 (*m*, 2H), 3,07 - 2,95 (*m*, 1H), 2,72 (*m*, 1H). Os dados de caracterização foram consistentes com a literatura.

6.2.5 Obtenção do 3,6-di-iodocarbazol (**31**)

Seguindo o procedimento de Prachumrak (2013), uma mistura de carbazol (**32**, 1,6 g, 9,83 mmol, 1 equiv.), iodeto de potássio (2,1 g, 12,82 mmol, 1,3 equiv.) e iodato de potássio (2,1 g, 9,83 mmol, 1 equiv.) em ácido acético (25 mL) foi agitada e aquecida até refluxo sob atmosfera de argônio por 30 minutos. Após resfriamento até a temperatura ambiente, adicionou-se água destilada (25 mL) à mistura e esta foi lavada com diclorometano (3×20 mL). As fases orgânicas resultantes foram combinadas, lavadas com água destilada (2×20 mL) e salmoura (30 mL), secas com Na₂SO₄ anidro e filtradas. O solvente foi removido à vácuo. O resíduo sólido foi purificado por recristalização com DCM/hexano (1:1). Obteve-se 3,6-diiiodocarbazol (**31**, 1,1 g, 2,65 mmol, 27%) como um pó marrom claro.

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 11,55 (*s*, 1H), 8,57 (*d*, J = 1,7 Hz, 2H), 7,66 (*dd*, J = 8,5, 1,8 Hz, 2H), 7,35 (*d*, J = 8,5 Hz, 2H). Os dados de caracterização foram totalmente consistentes com a literatura.

6.2.6 Obtenção da tetraquis(3,6-di-iodocarbazol-9-il)-isofталonitrila (4-(2I-Cz)-IPN, **30**)

Seguindo o procedimento de Kretzschmar *et al.* (2015), sob atmosfera de argônio, o composto **31** (1,0 g, 2,41 mmol, 6,16 equiv.) foi dissolvido em THF seco (8 mL). Adicionou-se hidreto de sódio (127 mg de uma dispersão de 60% de óleo, 3,18 mmol, 8,15 equiv.) e manteve-se a suspensão resultante sob agitação à temperatura ambiente por 30 minutos. Tetrafluoroisofталonitrila (**33**, 78 mg, 0,39 mmol, 1,00 equiv.) foi adicionada e manteve-se a mistura sob agitação por 1h. A reação foi então interrompida pela adição cuidadosa de água destilada (8 mL). O THF foi removido por rotaevaporação e a mistura resultante foi filtrada à vácuo. A purificação foi feita primeiramente pela recristalização em tolueno, e em seguida em

acetona, formando um sólido amarelo correspondente à tetraquis(3,6-diiodocarbazol-9-il)-isofalonnitrila (**30**, 279 mg, 40%).

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 8,85 (*s*, 2H), 8,41 (*s*, 4H), 8,10 (*d*, J = 8,2 Hz, 2H), 8,05 (*s*, 2H), 7,88 (*d*, J = 8,6 Hz, 2H), 7,56–7,48 (*m*, 8H), 7,29 (*d*, J = 8,6 Hz, 2H), 7,15 (*d*, J = 8,6 Hz, 2H). Os dados de caracterização eram totalmente consistentes com a literatura.

6.2.7 Tentativa de obtenção do PPC 29

Baseada no procedimento de Cooper *et al.* (2013). Em um balão de duas bocas previamente seco e sob atmosfera de argônio, 4-(2I-Cz)-IPN (**30**, 208 mg, 0,116 mmol, 1,00 equiv.), 1,4-dietinilbenzeno (59 mg, 0,464 mmol, 4,00 equiv.), tetraquis(trifenilfosfina)paládio (0) (8 mg, 0,0068 mmol, 5,9 mol%), e iodeto de cobre (I) (6 mg, 0,032 mmol, 28 mol%) foram dissolvidos em DMF (2,4 mL) e Et₃N (2,4 mL). A mistura reacional foi aquecida a 100 °C e agitada durante 24 h sob atmosfera de argônio. A mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e o polímero precipitado foi filtrado e lavado com clorofórmio (4–5 vezes), água destilada (4 vezes), metanol (4 vezes) e acetona (4–5 vezes) para remover qualquer resíduo de monômero ou catalisador não reagido. Purificação adicional do PPC foi realizada pela extração por Soxhlet em diclorometano durante 24 h, e depois em THF durante 48 h. Após secagem à vácuo por aproximadamente 5 h, foi obtido um pó marrom escuro (259 mg).

6.3 Adição de padrão interno

Após a secagem do filtrado, relatada no item **6.2.4 Obtenção da 1-(nitrometil)-2-fenil-1,2,3,4-tetra-hidroisoquinolina (25)**, adicionou-se 28 mg (0,17 mmol) de padrão interno (1,3,5-trimetóxi-benzeno). Após análise da amostra por RMN-¹H (400 MHz), utilizou-se a integração do pico com deslocamento químico de 6,01 ppm (singlete, referente a 3 hidrogênios) como base para os cálculos de conversão e rendimento.

6.4 Medidas de UV-Vis

Para o preparo da amostra, BaSO₄ foi adicionado à placa de amostra. Com o auxílio de um pilão de vidro, o sólido foi comprimido na placa de amostra até preenchê-la completamente preenchida. O fotocatalisador (**7** ou **17**) foi então depositado sobre o BaSO₄ e comprimido com o pilão de vidro, a fim de garantir a sua aderência e de minimizar as irregularidades da superfície do material.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEHR, A. et al. First efficient catalyst recycling for the iridium-catalysed hydroformylation of 1-octene. *Catalysis Science and Technology* **2016**, 6, 208, DOI: 10.1039/C5CY01018G.

BOULEVARD DES LEDS. Spectre ruban led 12V smd 2835 2700K. Disponível em: https://www.boulevard-des-leds.fr/299-ruban-led-smd-2835.html?search_query=BDLF300CW-+2835-12V-01&results=184. Último acesso: dia 27/02/2023, às 19h32 (horário de Brasília).

BUNZ, U. H. F. Poly(aryleneethynylene)s: Syntheses, Properties, Structures, and Applications. *Chemical Reviews* **2000**, 100(4), 1605, DOI: 10.1021/cr990257j.

COOPER, A. I. et al. Conjugated Microporous Poly(aryleneethynylene) Networks. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46(45), 8574, DOI: 10.1002/anie.200701595.

COOPER, A. I. et al. Conjugated Microporous Polymers with Rose Bengal Dye for Highly Efficient Heterogeneous Organo-Photocatalysis. *Macromolecules* **2013**, 46, 8779, DOI: 10.1021/ma402104h.

EGOROVA, K. S.; ANANIKOV, V. P. Toxicity of Metal Compounds: Knowledge and Myths. *Organometallics* **2017**, 36, 4071, DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00605.

EIDSVÅG, H. et al. TiO₂ as a Photocatalyst for Water Splitting – An Experimental and Theoretical Review. *Molecules* **2021**, 26(6), 1687, DOI: 10.3390/molecules26061687.

FRANCHI, D.; AMARA, Z. Applications of Sensitized Semiconductors as Heterogeneous Visible-Light Photocatalysts in Organic Synthesis. *ACS Sustainable Chemical Engineering* **2020**, 8(41), 15405, DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c05179.

GISBERTZ, S.; PIEBER, D. B. Heterogeneous Photocatalysis in Organic Synthesis. *ChemPhotoChem* **2020**, 4(7), 456, DOI: 10.1002/cptc.202000014.

HEDSTRAND, D. M.; KRUIZINGA, W. H.; KELLOG, R. M. Light induced and dye accelerated reductions of phenacyl onium salts by 1,4-dihydropyridines. *Tetrahedron Letters* **1978**, 19(14), 1255, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)94515-0.

HIRONAKA, Katsuhiko; FUKUZUMI, Shunichi; TANAKA, Toshio. Tris(bipyridyl)ruthenium(II)-photosensitized reaction of 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide with benzyl bromide. *Journal of the Chemical Society* **1984**, Perkin Transactions 2, 1705, DOI: 10.1039/P29840001705.

HOLDEN, C.; MELCHIORRE, P. Photochemistry and excited-state reactivity of organocatalytic intermediates. In: "Photochemistry: volume 47", *Royal Society of Chemistry* **2019**, 344, DOI: 10.1039/9781788016520-00344.

IARC (International Agency for Research on Cancer) Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. *Radiation* **2012**. (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 100D.) SOLAR AND ULTRAVIOLET RADIATION. Lyon (FR). Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK304366/> .

ISCHAY, M. A. *et al.* Efficient Visible Light Photocatalysis of [2+2] Enone Cycloadditions. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130(39), 12886, DOI: 10.1021/ja805387f.

JE-OK, Yoo; KWON-SOO, Ha. Chapter four – New Insights into the Mechanisms for Photodynamic Therapy-Induced Cancer Cell Death. *International Review of Cell and Molecular Biology* **2012**, 295, 139, DOI: 10.1016/B978-0-12-394306-4.00010-1.

JIE, Jack Li. Castro-Stephens coupling. In: Name Reactions. *Springer* **2009**, Berlin, Heidelberg, DOI: 10.1007/3-540-30031-7_54.

JIN-HENG, Li; YUN, Liang; YE-XIANG, Xie. Efficient Palladium-Catalyzed Homocoupling Reaction and Sonogashira Cross-Coupling Reaction of Terminal Alkynes under Aerobic Conditions. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70(11), 4393, DOI: 10.1021/jo0503310.

JINJIAN Liu *et al.* New Redox Strategies in Organic Synthesis by Means of Electrochemistry and Photochemistry. *ACS Central Science* **2020**, 6(8), 1317, DOI: 10.1021/acscentsci.0c00549.

KRETZSCHMAR, A. *et al.* Development of Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials with Shortened Emissive Lifetimes. *Journal of Organic Chemistry* **2015**, 80(18), 9126, DOI: 10.1021/acs.joc.5b01496.

LEE, Jet-Sing M.; COOPER, A. I. Advances in Conjugated Microporous Polymers. *Chemical Reviews* **2020**, 120(4), 2171, DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00399.

LIPSHULTZ, J. M.; MACMILLAN, D. W. C. Iridium and Ruthenium Photocatalysts for Visible Light Photocatalysis in Organic Synthesis. *The Strem Chemiker*, vol. XXX, n. 2, Newburyport, EUA: Strem Chemicals, Inc. **2018**.

MARKUSHYNA, Y.; SMITH, C. A.; SAVATEEV, A. Organic Photocatalysis: Carbon Nitride Semiconductors vs. Molecular Catalysts. *European Journal of Organic Chemistry* **2019**, 1294, DOI: 10.1002/ejoc.201901112.

NOBLE, A.; ANDERSON, J. C. Nitro-Mannich Reaction. *Chemical Reviews* **2013**, 113(5), 2887, DOI: 10.1021/cr300272t.

NICEWICZ, D. A.; MACMILLAN, D. W. C. Merging photoredox catalysis with organocatalysis: the direct asymmetric alkylation of aldehydes. *Science* **2008**, 322, 77, DOI: 10.1126/science.1161976.

PAN, Yuanhang; KEE, Choon Wee; CHEN, Li; TAN, Choon-Hong. Dehydrogenative coupling reactions catalysed by Rose Bengal using visible light irradiation. *Green Chemistry* **2011**, 13(10), 2682, DOI: 10.1039/C1GC15489C.

PRACHUMRAK, Narid *et al.* Synthesis and Characterization of Carbazole Dendrimers as Solution-Processed High T_g Amorphous Hole-Transporting Materials for Electroluminescent Devices. *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, 2013(29), 6619, DOI: 10.1002/ejoc.201300757.

REISCHAUER, S.; PIEBER, B. Emerging concepts in photocatalytic organic synthesis. *iScience* **2021**, 24(3), 102209, DOI: 10.1016/j.isci.2021.102209.

RENGUI, Li *et al.* Achieving overall water splitting using titanium dioxide-based photocatalysts of different phases. *Energy & Environmental Science* **2015**, 8, 2377, DOI: 10.1039/c5ee01398d.

ROTH, H. D. The Beginnings of Organic Photochemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **1989**, 28(9), 1193, DOI: 10.1002/anie.198911931.

SHARMA, Shivani; SHARMA, Anuj. Recent advances in photocatalytic manipulations of Rose Bengal in organic synthesis. *Organic and Biomolecular Chemistry* **2019**, 17, 4384, DOI: 10.1039/C9OB00092E.

SONOGASHIRA, Kenkichi; TOHDA, Yasuo; HAGIHARA, Nobue. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Letters* **1975**, 16(50), 4467, DOI: 10.1016/S0040-4039(00)91094-3.

SPECKMEIER, E.; FISCHER, T. G.; ZEITLER, K. A Toolbox Approach To Construct Broadly Applicable Metal-Free Catalysts for Photoredox Chemistry: Deliberate Tuning of Redox Potentials and Importance of Halogens in Donor–Acceptor Cyanoarenes. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, 140(45), 15353, DOI: 10.1021/jacs.8b08933.

WEI, Ou *et al.* Harnessing Photoexcited Redox Centers of Semiconductor Photocatalysts for Advanced Synthetic Chemistry. *Solar RRL* **2021**, 5(2), 2170024, DOI: 10.1002/solr.202170024.

WEIWEI, Liang *et al.* Polydimethylsiloxane Sponge-Supported Nanometer Gold: Highly Efficient Recyclable Catalyst for Cross-Dehydrogenative Coupling in Water. *ChemSusChem* **2018**, 11(20), 3586, DOI: 10.1002/cssc.201801180.

ZHIFANG, Wang *et al.* Covalent organic frameworks for separation applications. *Chemical Society Reviews* **2020**, 49(3), 647, DOI: 10.1039/C9CS00827F.