



UNIVERSIDADE FEDERAL  
DO RIO DE JANEIRO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Projeto Final de Curso

IQWX01

**Estudo de propriedades fotoquímicas e fotofísicas de Covalent Organic Frameworks (COFs) e de seus blocos de construção**

Geisa Pires Nogueira de Lima

Rio de Janeiro  
2021

**Estudo de propriedades fotoquímicas e fotofísicas de Covalent Organic Frameworks (COFs) e seus blocos de construção**

Geisa Pires Nogueira de Lima

Projeto final de curso apresentado à banca examinadora e ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Química (Curso: Química - Atribuições Tecnológicas) sob orientação de Prof. Dr. Pierre Mothé Esteves e Dr. Rodolfo Inez Teixeira.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

Rio de Janeiro  
2021

## CIP – Catalogação na Publicação

Pires Nogueira de Lima, Geisa

Estudo de propriedades fotoquímicas e fotofísicas de Covalent Organic Frameworks (COFs) e seus blocos de construção: UFRJ, 2017.

66 p., il. col., 29,7 cm x 21,0 cm.

Orientadores: Pierre Mothé Esteves

Rodolfo Inêz Teixeira

Trabalho de Conclusão de Curso – Química com Atribuições Tecnológicas – UFRJ.

Bibliografia: p. 60-64.

1. Química Orgânica de Materiais. 2. Fotoquímica. 3. Fotofísica. I. Esteves, Pierre M. *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. III. Título.

**Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser a rocha principal sobre a qual eu me levanto.

Agradeço a minha mãe Genisce por ter feito tudo, literalmente tudo o que foi possível para que eu tivesse uma educação de qualidade e por ter me incentivado a sempre fazer meu melhor. Os sacrifícios feitos nunca serão desperdiçados. Também agradeço à toda minha família, especialmente à minha avó Lindalva por ser a amiga de todas as horas, e à minha irmã Gabriela a quem dediquei tanto da minha vida.

Agradeço ao meu esposo Jaime pelos anos de companheirismo e confiança. Obrigada por segurar minha mão durante todas as vezes nas quais achei que não havia sentido em continuar. Obrigada por todas as discussões científicas que tanto me enriqueceram quanto me irritaram de uma boa forma. Sua amizade é uma das grandes preciosidades que pude viver. Também agradeço aos meus sogros Josélia e Jaime e minha cunhada Camila pela convivência e carinho que têm por mim, serei eternamente grata.

Agradeço às minhas amigas Fernanda, Cristiane e Crislaine pelos anos de amizade que construíram meu caráter e personalidade. Nunca perderemos o que há de mais precioso entre nós, que é o amor de irmãs.

Agradeço às minhas amigas (maridas) Marcella e Elisa pelos últimos 4 anos de amizade. Se não fosse por vocês talvez eu não estivesse aqui. Obrigada por lerem minha mente sem que eu diga uma palavra. Obrigada por me abraçarem quando eu não tinha amigos. Obrigada por estarem comigo no meu melhor e no meu pior. Simplesmente obrigada.

Agradeço pelos amigos que fiz durante a faculdade e os que estiveram comigo durante minha jornada na Comissão Organizadora da Semana da Química: Raphael, Mariana, Karol, Amir, Thaissa, Camilla, Gabriela, Rabelo, Igor, Marcos Aurélio, Wilken, Yasmim, Gustavo, Paulo, Amanda, Camila Fernandes, Thayná, Jesus, Rebecca, Tarouq e tantos outros amigos que me apoiaram, estudaram comigo e choraram comigo durante das provas unificadas da Física. Nunca poderei contemplar o nome de todos vocês, porém minha gratidão segue a mesma.

Agradeço ao meu orientador Pierre pelos 10 anos de muita ciência. Obrigada por ter mostrado o caminho, por ter dado as lições do livrinho preto, por ter me questionado e feito com que eu me questionasse. Obrigada por todas as reuniões de grupo que me enriqueceram inestimavelmente. Obrigada por prover um ambiente no qual tantos jovens cientistas se apaixonam pela ciência vendo a sua paixão, é disso que precisamos para nutrir as próximas gerações de cientistas. Não tenho sequer palavras para agradecer.

Agradeço meu orientador Rodolfo por ter aceitado a missão de me orientar para o TCC, especialmente em algo no qual eu não tinha qualquer experiência. Obrigada pelas risadas, cantorias e discussões científicas que tivemos, mas especialmente pela amizade que forjamos, que é muito especial para mim. Espero que continuemos a colaborar no futuro.

Agradeço à Livia (minha eterna “professora”) por ter me apresentado ao mundo da química orgânica e ter me dado a oportunidade de fazer iniciação científica pela

primeira vez. Se não fosse pela sua aposta na garota doidinha que queimava dipirona na colher e tentava fazer sabão na frigideira da avó, eu talvez nunca tivesse trilhado esse caminho. Obrigada por tudo.

Agradeço aos meus amigos e colegas de laboratório por toda a colaboração e experiências compartilhadas, vocês foram os melhores companheiros de pesquisa que qualquer pessoa poderia querer. Agradeço em especial às minhas amigas Sunny e Renata por serem companheiras e amigas além do laboratório e por me apoiarem em absolutamente tudo o que precisei. Vocês são meus exemplos.

Agradeço à professora Nanci por não apenas ter aberto as portas do Laboratório de Fotoquímica David E. Nicodem para mim, mas por também ter me aconselhado quando me senti perdida, o que significou muito para mim e me deu forças para continuar meu trabalho. Também agradeço ao João por ter me ajudado e por toda paciência e didática ao me ensinar a utilizar os equipamentos. Obrigada pela solicitude e ajuda.

Agradeço aos professores incríveis que o Instituto de Química possui. Obrigada especialmente aos professores Oswaldo, Chaer e Marcio Contrucci pelas melhores aulas que já tive na vida, quem dera todos os alunos pudessem ter o privilégio de aprender com vocês.

Agradeço aos servidores técnicos e terceirizados do Instituto de Química por todos os momentos nos quais precisei e fui atendida com toda solicitude e alegria. Agradeço por poder utilizar as instalações e laboratórios do IQ, como o laboratório de Espectroscopia no Infravermelho e o de Difração de Raios-X, que apesar do sucateamento da educação brasileira, continuam fazendo o impossível para que a ciência avance.

Agradeço pelas políticas de permanência estudantil. Sem elas seria impossível que eu tivesse me mantido durante a faculdade. Agradeço à UFRJ num geral, por ser o lugar onde a educação persiste mesmo sem investimento. O meu sonho de ser graduada na Universidade Federal do Rio de Janeiro está se concretizando.

*“Não tenho de ser bom porque eles acham que vou ser bom.”*

*(Richard Feynman)*



## RESUMO

### PROJETO FINAL DE CURSO – IQWX01

**TÍTULO:** Estudo de propriedades fotoquímicas e fotofísicas de Covalent Organic Frameworks (COFs) e de seus blocos de construção

**ALUNA:** Geisa Pires Nogueira de Lima

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Pierre Mothé Esteves; DQO – IQ – CCMN – UFRJ.

**CO-ORIENTADOR:** Dr. Rodolfo Inêz Teixeira; University of Nottingham

**Palavras-chave:** COF, fotoatividade, fotofísica, material orgânico

Treliças Orgânicas Covalentes (*Covalent Organic Frameworks* - (COFs)) são materiais orgânicos reticulados que apresentam uma série de aplicações em áreas tecnológicas. Eles se baseiam na formação de ligações covalentes entre moléculas de topologia bem definida (blocos de construção), levando a materiais com características estruturais que podem ser planejadas, como porosidade definida, alta área específica, boa estabilidade química e térmica, que dependem essencialmente das moléculas envolvidas em sua formação e dos tipos de ligações e geometrias presentes. Entre aplicações possíveis para esses materiais, encontram-se catálise, armazenamento e separação de gases, transporte de moléculas e fotoatividade. Especialmente para fotoatividade, diversos trabalhos vêm estudando as propriedades fotoquímicas dos COFs, principalmente a atividade fotocatalítica e propriedades de emissão. No presente estudo utilizou-se os blocos de construção 4,4'-(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)dibenzaldeído (1) e [4-[Bis(4-aminofenil)metilideno]-1-ciclohexa-2,5-dienilideno]azano (2), como prospectos para conferir ao material resultante de sua reação propriedades fotofísicas positivas. O material resultante da reação de solvólise e os blocos de construção foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X, que confirmaram a síntese de um novo material orgânico chamado de RIO-75. Pela espectroscopia no UV-Vis em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e metanol como solventes para os blocos de construção e por reflectância difusa de sólidos no UV-Vis verificou-se as bandas características das transições dos blocos de construção e para o material, confirmando a incorporação dos blocos de construção na estrutura. Para 4,4'-(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)dibenzaldeído foram estudadas as características de emissão de fluorescência, observando-se um rendimento quântico de fluorescência de quase 80% e tempo de vida do estado excitado de 4,51 ns. As reações de fotooxidação mediada por oxigênio singleto de furfural, e hidroxilação fotooxidativa de ácido fenilborônico, ambas irradiadas com luz LED azul (450 nm) se mostraram inconclusivas para os blocos de construção e para RIO-75.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Sistema de poros do TPB-DMTP-COF.....	13
<b>Figura 2.</b> Aplicações dos COFs em diversas áreas.....	16
<b>Figura 3.</b> Estrutura do 2,1,3-benzotiadiazol e das estruturas para fucsina básica ou p-rosanilina.....	19
<b>Figura 4.</b> Possíveis caminhos de desexcitação de moléculas excitadas.....	22
<b>Figura 5.</b> Diagrama de Perrin-Jablonski.....	24
<b>Figura 6.</b> Blocos de construção e estrutura de poro esperada para RIO-75.....	27
<b>Figura 7.</b> Esquema da reação para obtenção do RIO-75.....	30
<b>Figura 8.</b> Material resultante da síntese de GN23 (RIO-75).....	30
<b>Figura 9.</b> Fotooxidação mediada por oxigênio singlete.....	31
<b>Figura 10.</b> Hidroxilação fotooxidativa de ácido fenil borônico.....	33
<b>Figura 11.</b> Estrutura do 4,4'-(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)dibenzaldeído (CHOBTZDZ).....	34
<b>Figura 12.</b> Espectro de infravermelho de CHOBTZDZ.....	35
<b>Figura 13.</b> Estruturas do cloreto de [4-[Bis(4-aminofenil)metilideno]-1-ciclohexa-2,5-dienilideno]azanio (fucsina básica ou cloreto de p-rosanilina).....	35
<b>Figura 14.</b> Espectro de infravermelho de p-rosanilina.....	36
<b>Figura 15.</b> Espectro de infravermelho de GN23.....	37
<b>Figura 16.</b> Espectro de infravermelho dos blocos de construção e GN23 sobrepostos.....	37
<b>Figura 17.</b> Difratoograma de Raios-X em pó de GN23.....	39
<b>Figura 18.</b> Combinação de estruturas de simetria C <sub>2</sub> e C <sub>3</sub> em formato hexagonal e dependência do tamanho de poro com L.....	40
<b>Figura 19.</b> Difratoograma normalizado de Raios-X em pó de GN23 em comparação com os reagentes.....	41
<b>Figura 20.</b> Espectro UV-VIS para CHOBTZDZ em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> em diferentes concentrações.....	42
<b>Figura 21.</b> Curva de Lambert-Beer para CHOBTZDZ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> a 376 nm.....	43
<b>Figura 22.</b> Espectro UV-VIS para CHOBTZDZ em MeOH em diferentes concentrações.....	44
<b>Figura 23.</b> Curva de Lambert-Beer para CHOBTZDZ MeOH a 375 nm.....	44

<b>Figura 24.</b> Espectro UV-VIS para p-rosanilina em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> em diferentes concentrações.....	45
<b>Figura 25.</b> Curva de Lambert-Beer para p-rosanilina CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> a 537 nm.....	46
<b>Figura 26.</b> Espectro UV-VIS para p-rosanilina em MeOH em diferentes concentrações.....	47
<b>Figura 27.</b> Curva de Lambert-Beer para p-rosanilina em MeOH a 544 nm.....	47
<b>Figura 28.</b> Espectro de reflectância difusa para CHOBTZ, p-rosanilina e GN23.....	48
<b>Figura 29.</b> Espectro de absorvância em estado sólido normalizada para CHOBTZ, p-rosanilina e GN23.....	49
<b>Figura 30.</b> Tauc Plot de GN23 para a primeira transição permitida.....	50
<b>Figura 31.</b> Espectro de emissão a 386 nm para CHOBTZ em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	51
<b>Figura 32.</b> Espectro de emissão a 386 nm para Sulfato de Quinina em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M.....	52
<b>Figura 33.</b> Espectro de emissão integrado para CHOBTZ em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> e Sulfato de Quinina em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M.....	53
<b>Figura 34.</b> Espectro de emissão e excitação de CHOBTZ em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> normalizado.....	54
<b>Figura 35.</b> Fit de Decaimento do tempo de vida do estado excitado para CHOBTZ em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	55
<b>Figura 36.</b> Cromatograma do furfural utilizado.....	56
<b>Figura 37.</b> Espectro de massas do furfural utilizado.....	56
<b>Figura 38.</b> Fragmentos mais abundantes para o furfural.....	57
<b>Figura 39.</b> Espectro de massas da espécie desconhecida.....	57
Figura 40. Fragmentos mais abundantes para o acetal.....	57
Figura 41. Comparação entre cromatogramas dos blocos de construção e RIO-75 para furfural e acetal em termos de conversão cromatográfica de área integrada.....	57

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b> Lei de Lambert-Beer.....	21
<b>Equação 2.</b> Fórmula do rendimento quântico.....	25
<b>Equação 3.</b> Fórmula do rendimento quântico de fluorescência experimental.....	25
<b>Equação 4.</b> Fórmula do tempo de vida de fluorescência no estado excitado.....	25

**Equação 5.** Fórmula do tempo de vida natural.....26

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

COF – *Covalent Organic Framework*

MOF – *Metal Organic Framework*

DCC – *Dynamic Covalent Chemistry*

CON – *Covalent Organic Network*

DRX – Difração de raios-X

UV-Vis – Espectroscopia no ultravioleta-visível

CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

LED – *Light Emitting Diode*

MeOH – Metanol

DIPEA – Diisopropiletilamina

TEA – Trietilamina

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	13
1.1 Principais propriedades dos COFs .....	14
1.2 Aplicações dos COFs .....	15
1.3 Aplicações específicas dos COFs .....	17
1.4 Benzotiadiazóis e corantes .....	18
2. Revisão conceitual de processos fotofísicos .....	20
2.1 Processos de Absorção e Emissão de Luz.....	20
3. Objetivos .....	26
4. Materiais e Métodos .....	27
4.1 Materiais .....	28
4.2 Difração de Raios-X em pó (DRX).....	28
4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....	28
4.4 Espectroscopia de absorção e reflectância difusa (UV-Vis) .....	28
4.5 Espectroscopia de Emissão.....	28
4.6 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	29
4.7 Testes Fotocatalíticos .....	29
5. Procedimentos .....	29
5.1 Síntese do RIO-75 .....	29
5.2 Fotooxidação mediada por oxigênio singlete.....	31
5.2.1 CHOBTDZ – GN30.....	31
5.2.2 <i>p</i> -rosanilina – GN31 .....	31
5.2.3 GN23 + BaSO <sub>4</sub> – GN35.....	31
5.2.4 BaSO <sub>4</sub> (branco irradiado) – GN37 .....	31
5.2.5 CHOBTDZ (branco sem irradiação) – GN38.....	32
5.2.6 <i>p</i> -rosanilina (branco sem irradiação) – GN39.....	32

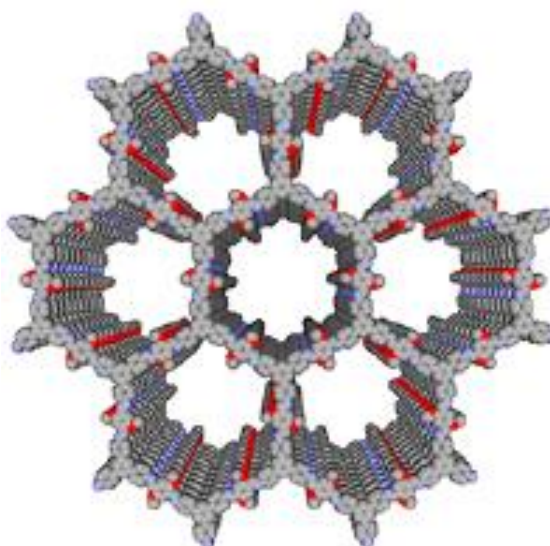
5.2.7 BaSO <sub>4</sub> (branco sem irradiação) – GN40 .....	32
5.2.8 GN23 + BaSO <sub>4</sub> (branco sem irradiação) – GN41 .....	32
5.3 Reação de hidroxilação oxidativa de ácido fenil borônico.....	32
5.3.1 CHOBTZ – GN32.....	33
5.3.2 <i>p</i> -rosanilina – GN33 .....	33
5.3.3 GN23 + BaSO <sub>4</sub> – GN34.....	33
5.3.4 BaSO <sub>4</sub> (branco) – GN36.....	33
6. Resultados e discussão.....	33
6.1 Caracterização do RIO-75 e blocos de construção .....	34
6.1.1 Espectroscopia no infravermelho .....	34
6.1.2 Difração de Raios-X .....	38
6.2 Caracterização Fotofísica .....	41
6.2.1 Absorção no UV-Vis .....	42
6.2.2 Reflectância Difusa no UV-Vis .....	48
6.2.3 Emissão de Fluorescência .....	51
6.3 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	56
6.3.1 Reação de Fotooxidação mediada por oxigênio singlete .....	56
6.3.2 Reação de hidroxilação oxidativa de ácido fenil borônico .....	59
7. Conclusões.....	59
8. Referências .....	60

## 1. Introdução

As treliças orgânicas covalentes ou redes orgânicas covalentes, do inglês *Covalent Organic Frameworks* (COFs) são classes de materiais orgânicos reticulados que apresentam uma série de aplicações em áreas tecnológicas. Eles se baseiam na formação de ligações covalentes entre substratos orgânicos de topologia bem definida, chamados de blocos de construção, levando a macromoléculas nanoporosas com características estruturais e funcionais que podem ser previstas<sup>1</sup>. Esse sistema pode ser imaginado como um objeto construído a partir de um “lego” molecular, onde as peças de determinado formato (monômeros) são conectados por conexões de encaixe macho-fêmea (grupamentos funcionais dos monômeros) e a ferramenta para encaixar as peças é uma reação química.

Os COFs mais comuns são estruturas baseadas em um esqueleto de carbono e heteroátomos que definem a topologia do retículo. Os primeiros COFs sintetizados por Yaghi e colaboradores eram baseados nas ligações entre carbono, boro e oxigênio, geralmente entre boroxinas, borazinas, ésteres e ácidos<sup>2</sup>. Os COFs vieram de uma evolução da área dos Metal Organic Frameworks (MOFs), análogos híbridos que utilizam metais como centros de coordenação e ligantes orgânicos diversos como arestas, formando materiais com estruturas tridimensionais. COFs seguem os mesmos princípios, tendo ambos os blocos de construção têm parte conjunta na definição da estrutura bi e tridimensional.

**Figura 1:** Sistema de poros de TPB-DMTP-COF3. Adaptado de GENG et al. (2015) (Imagem utilizada com a permissão da ACS Publications)



## 1.1 Principais propriedades dos COFs

No geral, para materiais heterogêneos, a morfologia da rede impacta profundamente suas propriedades. Especialmente para os COFs, as mínimas mudanças em termos de estrutura, blocos de construção e condições reacionais são essenciais para esses materiais, portanto, entender as propriedades que regem sua síntese, é de importância essencial para o desenho e aplicação

### a) Baixa densidade

COFs são constituídos de átomos leves como boro, carbono, nitrogênio, oxigênio entre outros, portanto, a estrutura estendida, possui densidades marcadamente baixas, como por exemplo, a do COF-108 de apenas  $0.17 \text{ g cm}^{-3}$ , menor do que a de qualquer outro sólido cristalino<sup>4</sup>. Além dos átomos leves, outro fator que diminui a densidade dos COFs é o espaço vazio criado pelos poros do material, fazendo com que a razão da massa pelo volume se torne ainda menor se comparados a outros materiais porosos como MOFs e zeólitas, que possuem átomos mais pesados em sua constituição.

### b) Estabilidade

Apesar de serem materiais orgânicos, os COFs possuem boa estabilidade térmica. Os blocos de construção formam ligações cruzadas entre si e outros domínios do material, criando uma estrutura reticulada e resistente morfologicamente a variados pHs e ambientes redutores e oxidantes. Isso se deve à estabilidade das ligações covalentes entre os átomos, graças à reversibilidade da formação da ligação química durante a síntese material. Uma alta reversibilidade ou *Dynamic Covalent Chemistry* (DCC) é um equilíbrio químico que permite que a estrutura final seja mais termodinamicamente estável (de menor energia livre de Gibbs)<sup>5</sup>, processo também chamado de autocorreção. Além disso, diversos COFs formam ligações de hidrogênio entre os blocos de construção, o que confere uma estabilidade extra ao retículo cristalino do material<sup>6</sup>.

### c) Cristalinidade

COFs são materiais cristalinos podem ser caracterizados por técnicas como difração de raios-x, além de apresentarem uma previsibilidade posicional dos grupos



funcionais<sup>7</sup>. Um dos maiores desafios ao sintetizar uma estrutura orgânica estendida e cristalina é o controle termodinâmico através da DCC, como citado anteriormente. Uma maior cristalinidade é gerada pelos processos de autocorreção que também são responsáveis pela sua maior estabilidade<sup>8</sup>.

#### **d) Porosidade**

A porosidade é uma das características mais marcantes de um COF. Os principais parâmetros para a definição da porosidade em um material são a área específica  $\left(\frac{\text{área total de superfície (m}^2\text{)}}{\text{massa do sólido poroso (g)}}\right)$ , tamanho de poro e sua distribuição, volume específico de poro  $\left(\frac{\text{volume total de poro (cm}^3\text{)}}{\text{massa do sólido poroso (g)}}\right)$  e porcentagem de porosidade  $\left(\frac{\text{volume dos poros}}{\text{volume do sólido}} \times 100\right)$ <sup>8</sup>. O tamanho e formato desses poros podem variar fazendo com que esses materiais apresentem curvas de adsorção de gases características e que tenham alta área específica, que se acessível, pode ser utilizada para diversas aplicações como catálise, armazenamento e separação de gases e energia entre outros<sup>9</sup>.

#### **e) Modularidade**

As propriedades de um COF podem ser ajustadas quando a síntese é planejada desde a escolha dos blocos de construção, até a escolha do meio reacional e moléculas que funcionarão como moldes para os poros. Essas escolhas podem afetar diretamente o controle sobre as propriedades, especialmente a cristalinidade, porosidade e estabilidade<sup>10</sup>.

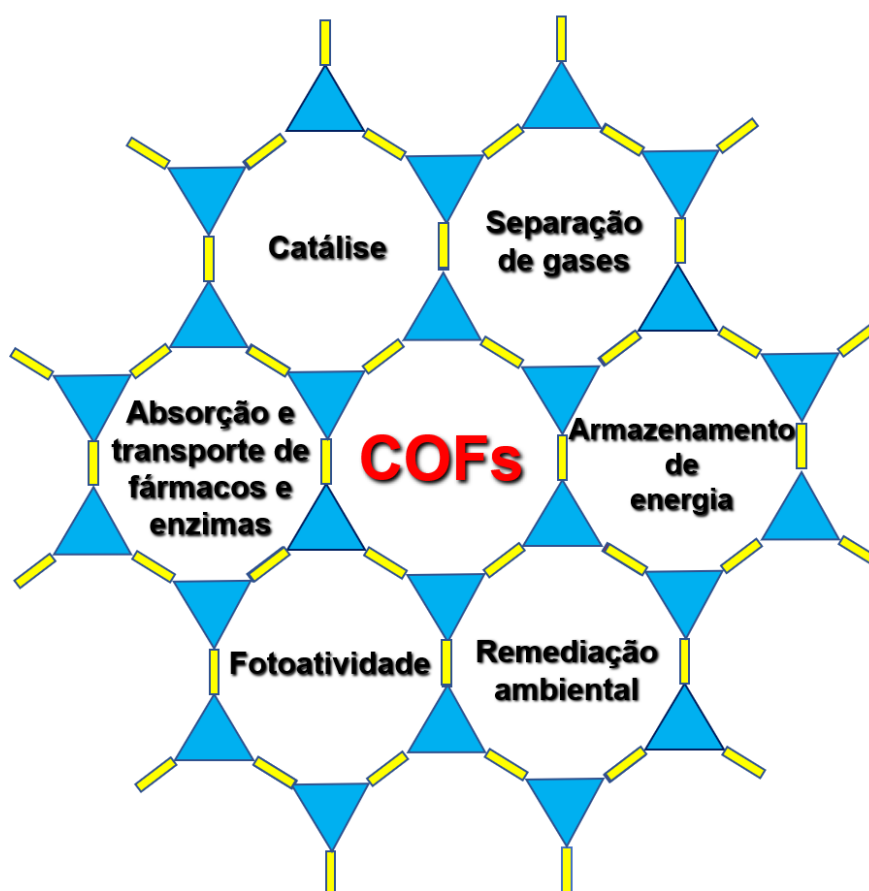
### **1.2 Aplicações dos COFs**

Por se tratar de materiais com propriedades tão únicas e moduláveis, os COFs podem ser utilizados em diferentes aplicações. Uma das primeiras aplicações explorada foi a separação e armazenamento de gases, que desde o início dos anos 2000, era uma preocupação tanto no quesito de segurança quanto no de espaço de armazenamento e muitos materiais baseados em carbono como nanotubos, grafite e grafenos já eram cogitados como possíveis candidatos para substituir tanques volumosos e

pressurizados pelo gás adsorvido no material, especialmente ao se pensar no armazenamento de gás hidrogênio<sup>11</sup>. Ainda nos primeiros trabalhos publicados por Yaghi e colaboradores sobre os COFs, as áreas específicas obtidas nas sínteses desses materiais acima de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  já se mostravam promissoras para adsorção de diversos gases.

Outra aplicação muito explorada em COFs é a catálise, podendo ela envolver metais adsorvidos ou covalentemente ligados na estrutura ou a própria estrutura e geometria do poro. É importante salientar que pelo simples fato de os COFs serem materiais porosos (sendo esses poros acessíveis), a proximidade de moléculas dentro deles se torna um fator importante para que uma reação química possa ocorrer, já que as reações dependem principalmente da densidade de moléculas por seção, das colisões entre elas e energia dessas colisões<sup>12</sup>.

**Figura 2:** Aplicações dos COFs em diversas áreas



### 1.3 Aplicações específicas dos COFs

Dentro das necessidades tecnológicas atuais, muitas não seriam possíveis sem os avanços dos estudos de moléculas e materiais que possuem propriedades distintas em presença de radiação luminosa. Nesse aspecto, o design racional de COFs tem permitido avanços significativos nas mais diversas aplicações, especialmente se considerando que a modularidade é uma das maiores vantagens da área. Aplicações envolvem desde geração de energia, transporte de elétrons, reações fotoquímicas, processos fotofísicos, redução catalítica à  $H_2$  entre outras. Outro exemplo é o “*water splitting*”, um processo de quebra eletrolítica da água gerado pela formação de uma molécula no estado excitado, que fornece energia suficiente para a quebra das ligações na molécula de água<sup>13</sup>, cujo interesse despertou estudos na área de fotossíntese artificial<sup>14</sup> e na reação de evolução de hidrogênio. Outra aplicação recente é a utilização de materiais orgânicos e híbridos metálicos para redução catalítica de  $CO_2$  em possíveis combustíveis, como exemplificado no trabalho de YAGHI et al. (2015), em que os autores reportam o uso de COFs baseados em porfirinas complexadas com cobalto para realizar a redução eletroquímica de  $CO_2$  à  $CO$ , aproveitando-se da conjugação e das ligações imínicas dos COFs para facilitar o processo de transferência de carga<sup>15</sup>.

Blocos de construção que possuem núcleos com propriedades fotoquímicas e fotofísicas já conhecidas, como núcleos pirenila que emitem fluorescência, podem contribuir para que o material que utilize esse bloco de construção tenha propriedades fotofísicas similares<sup>16</sup>, como COFs baseados em núcleos de triazina, sintetizados por BANERJEE e colaboradores (2017), que facilitam a transferência de carga intramolecular e podem ser utilizados como fotossensibilizadores<sup>17</sup>. Também é recente é a utilização desses materiais para geração de oxigênio no estado singlete, uma espécie ativa de oxigênio molecular com propriedades antibacterianas<sup>18</sup>, e na terapia fotodinâmica, uma técnica utilizada para causar processos inflamatórios em tumores, melhorando a chance de um inibidor de via de sinalização, uma droga que atua na inibição de proteínas que causam uma resposta imune exacerbada e impedem as células T de matar uma célula tumoral, funcionar. Nesse caso, o COF funciona como um fotosensibilizador de absorção de dois fótons, além de evitar a

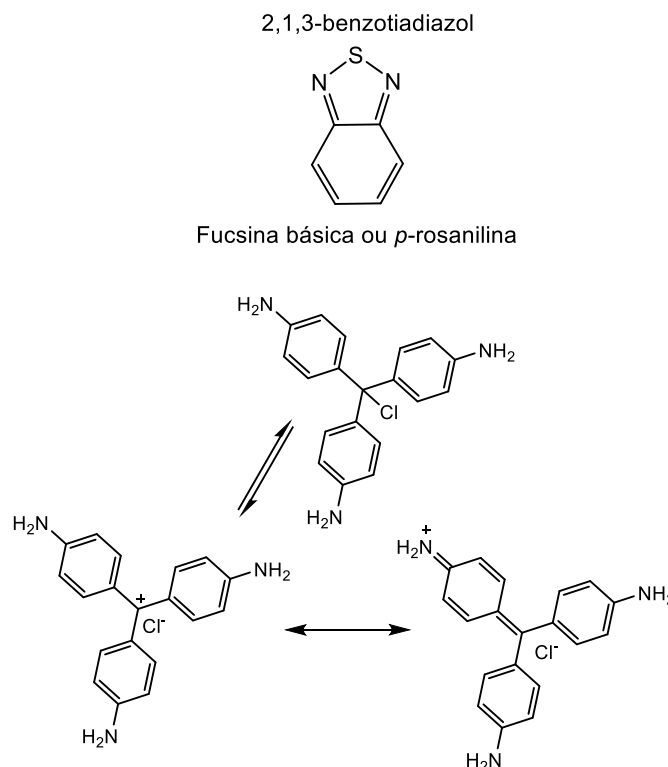
extinção das espécies fotoquimicamente ativas causada por agregação de moléculas geradoras de fótons, por causa de sua estrutura rígida e cristalina<sup>19</sup>.

Diversas estratégias vêm sendo utilizadas para melhorar a transferência de carga em sistemas moleculares e em materiais, como por exemplo, o desenvolvimento de sistemas de mobilidade eletrônica do tipo *push-pull*. Nesse tipo de sistema, grupos doadores e retiradores de elétrons, conectados via conjugação, são incorporados no material, aumentando a mobilidade eletrônica entre as diferentes partes da molécula ou do material<sup>20</sup>. Um exemplo da combinação entre blocos de construção com sinergia “*push-pull*” é o IISERP-COF7, que combina os blocos de construção 2,4-dihidroxibenzeno-1,3,5-tricarbaldeído e 2,6-diaminoantraceno via ligação de Schiff. Esse COF possui emissão em diversos comprimentos de onda quando disperso em diferentes solventes, incluindo emissão de luz branca em N-metilpirrolidona quando excitado em 340 nm e emissão do vermelho ao verde pelo tautomerismo ceto-enólico entre o resorcinol e as unidades imínicas do COF<sup>21</sup>. Materiais que emitem fluorescência em diversos comprimentos de onda, especialmente materiais orgânicos, são muito promissores para aplicações em telas de aparelhos eletrônicos, pois além de serem menos densos, também possuem maior flexibilidade e dinâmica estrutural, o que permite a formação de filmes finos e flexíveis<sup>22</sup>.

#### 1.4 Benzotiadiazóis e corantes

2,1,3-benzotiadiazóis são classes de moléculas ricas em elétrons, conhecidas por suas características como agente redutor, que apresentam uma alta deslocalização de elétrons pelo sistema  $\pi$  do núcleo benzotiadiazol<sup>23</sup>, sendo um aceptor de elétrons. Da mesma forma, corantes como a fucsina básica e outras variantes como a p-rosanilina mostram alta sensibilidade crômica e estrutural ao serem submetidas a diferentes pH, mudanças eletrônicas no meio, solventes, entre outros, o que os tornam excelentes candidatos a blocos de construção para materiais orgânicos como COFs e seus análogos não cristalinos Covalent Organic Networks (CONs) planejados para exibir propriedades fotoquímicas, fotofísicas, eletrônicas e eletroquímicas.

**Figura 3:** Estrutura do 2,1,3-benzotiadiazol e da fucsina básica ou *p*-rosanilina



Alguns poucos COFs baseados em núcleos benzotiadiazóis, embora poucos, já foram sintetizados e vêm demonstrando especial desempenho na reação de evolução de hidrogênio induzido por luz visível<sup>24</sup>, como agente redutor de íons Cr (VI) via redução fotoquímica<sup>25</sup> e como catalisador para fotoclivagem de água<sup>26</sup>. No caso dos corantes como blocos de construção, também há poucos trabalhos na área, sendo um dos mais relevantes o de FREITAS *et. al.* (2020) que relata a síntese de CONs baseados em corantes e aplicação na captura de íon sulfato<sup>27</sup>. Em outro estudo, FREITAS *et. al.* (2021), relata a síntese de um CON utilizando o cloreto de *p*-rosanilina (corante) como um dos blocos de construção e sua aplicação para adsorção de CO<sub>2</sub>, tendo sido demonstrado um grande potencial para adsorção desse gás<sup>28</sup>.

Considerando as estruturas citadas e o design racional de materiais com objetivos de aplicação, a reação entre moléculas com núcleo de 2,1,3-benzotiadiazóis e corantes pode ser um excelente prospecto para as diversas aplicações já mencionadas. Dessa forma, o trabalho a seguir visa utilizar o 4,4'-(benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)dibenzaldeído (CHOBTDZ), que possui o núcleo 2,1,3-benzotiadiazol em sua estrutura e o cloreto de *p*-rosanilina (ROSA) como blocos de construção para síntese de um material orgânico formado pela reação de

condensação entre os grupos aldeído e amina, gerando uma base de Schiff que conecta ambos núcleos. A estrutura imaginada para esse material, possuiria dois centros retiradores de elétrons (núcleo p-rosanilina e núcleo benzotiadiazol), que poderia agir como um super aceptor de elétrons. Além disso, também pode-se verificar a possibilidade da geração de oxigênio singlete pela estrutura sob irradiação, também visando sua aplicação futura em áreas como a terapia fotodinâmica.

## **2. Revisão conceitual de processos fotofísicos**

### **2.1 Processos de Absorção e Emissão de Luz**

Os processos relacionados à radiação absorvida ou emitida por moléculas podem ser de diversos tipos como radioluminescência, catodoluminescência, eletroluminescência entre outros. Cada um deles se baseia em um mecanismo diferente de doação de energia ou fótons para a excitação e decaimento radiativo (embora existam outros processos de decaimento que não são radiativos) em um determinado material. A fotoluminescência é um dos casos mais estudados dentre os citados anteriormente, já que é um processo mais comum e é um fenômeno no qual um fóton é absorvido por uma molécula através da fotoexcitação, seguido pela emissão desses fótons em um processo de relaxamento, que pode ser instantâneo ou retardado<sup>29</sup>.

Transições eletrônicas em átomos e moléculas são caracterizados pela promoção de um elétron de nível fundamental para um nível de mais alta energia, para tanto, essas transições seguem padrões chamados de “Regras de Seleção”. Essas regras são baseadas na probabilidade de uma transição ocorrer, caso as transições sejam de alta probabilidade, são chamadas de “transições permitidas”, se forem de baixa probabilidade, são chamadas de “transições proibidas”. O estado eletrônico de um átomo ou molécula é dado pelas informações de número quântico principal, momento angular orbital e de spin. Sendo o momento angular total e as regras de seleção para transições eletrônicas estão diretamente relacionadas a essas informações. Assumindo acoplamento de Russel-Saunders para átomos multieletrônicos, tal que um estado atômico possa ser caracterizado momento angular

orbital (L), de momento angular de spin total (S) e momento angular eletrônico total (J) e sua projeção ( $m_j$ ), as regras de seleção elétricas e de dipolo para L, S, J e  $m_j$  são<sup>29</sup>:

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta m_j = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

Para a área de fotoquímica, o estudo do comportamento dos elétrons em orbitais moleculares e suas transições é de fundamental importância para a compreensão da absorção e emissão de fótons. Cada átomo e grupo funcional dos quais se constituem as moléculas serão determinantes para entender o tipo de transição eletrônica e quais orbitais moleculares estão envolvidos. De forma geral, para moléculas orgânicas, orbitais moleculares se apresentam a partir da sobreposição frontal colinear entre orbitais  $s$ , ou entre  $s$  e  $p$ , gerando orbitais moleculares ligantes do tipo  $\sigma$ . Se os átomos participantes da ligação interagirem com seus orbitais lateralmente, já havendo uma ligação do tipo  $\sigma$ , a ligação formada gera um orbital molecular do tipo  $\pi$ . Há ainda orbitais atômicos não-ligantes do tipo  $n$ , que se situam em átomos específicos com elétrons não ligados. Para todo orbital molecular ligante gerado através de uma ligação química, há orbitais antiligantes da mesma natureza, para os quais pode-se excitar tanto os elétrons envolvidos na ligação química quanto os não-participantes, que são denotados como  $\sigma^*$  e  $\pi^*$ . As transições eletrônicas podem ocorrer entre os orbitais ligantes e não-ligantes com antiligantes, e o valor de uma absorção proveniente de uma transição eletrônica pode ser formulado empiricamente pela Lei de Lambert-Beer:

**Equação 1:** Lei de Lambert-Beer

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$$

Onde:

A = absorvância da amostra

$I_0$  = intensidade da luz incidente na célula da amostra

$I$  = intensidade da luz que sai da célula

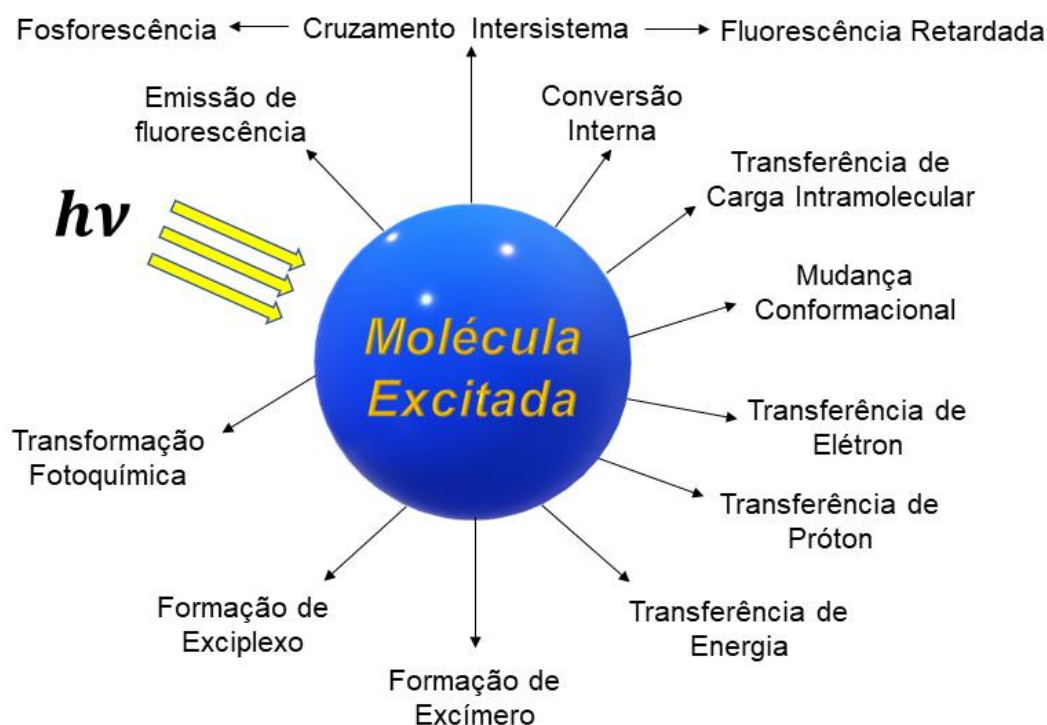
$c$  = concentração molar do soluto

$l$  = comprimento da célula da amostra

$\epsilon$  = absorptividade molar

Após a transição eletrônica, existem diversos caminhos possíveis para um processo de desativação do estado excitado que podem ser radiativos e não-radiativos (**Figura 4**).

**Figura 4:** Possíveis caminhos de desexcitação de moléculas excitadas. Adaptado de VALEUR<sup>29</sup> (2002) (Imagem utilizada com permissão da John Wiley and Sons).



Os estados eletrônicos possíveis para uma molécula de acordo com sua multiplicidade podem ser diversos, sendo singlete ou triplete os mais comuns para moléculas orgânicas. Estados singlete são denotados com a letra S, a partir de 0, seguindo os níveis de energia, o mesmo para estados triplete (T). Normalmente, o estado fundamental para moléculas é o singlete  $S_0$ , havendo poucas exceções como o a molécula do gás oxigênio ( $O_2$ ), a qual tem seu estado fundamental em triplete  $^3\Sigma_g^-$ .



O diagrama de Perrin-Jablonski (**Figura 5**) indica as possíveis transições e processos de emissão e relaxamento entre os estados, abaixo, breves descrições dos processos mais comuns.

*Conversão interna*: Transição não-radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade;

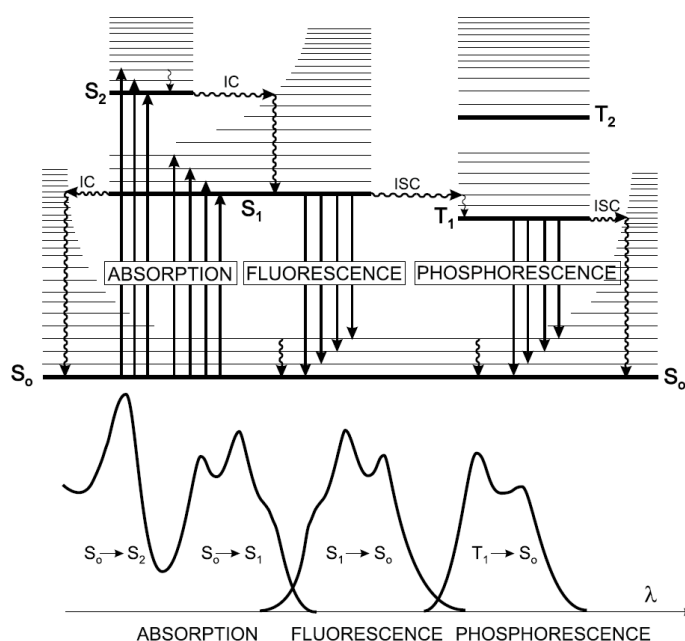
*Fluorescência*: Emissão de fótons seguida de relaxação entre estados  $S_1 \rightarrow S_0$ .

*Cruzamento Intersistema*: Transição não-radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos pertencentes a estados eletrônicos de diferentes multiplicidades (ex:  $S_1 \rightarrow T_n$ ) (também são transições proibidas). Dentro do cruzamento intersistema, existem outros processos que respeitam as mesmas regras:

- *Fosforescência*: Processo não-radiativo de desexcitação do estado  $T_1$ . Como a transição  $T_1 \rightarrow S_0$  é proibida, a constante de taxa radiativa é baixa e o processo de decaimento para  $S_0$  é lento se comparado a ordem de tempo de outros processos como fluorescência ou conversão interna;

- *Fluorescência retardada*: Processo inverso de cruzamento intersistema do estado  $T_1 \rightarrow S_1$  que ocorre quando a diferença de energia entre esses estados é pequena o suficiente e o tempo de vida do estado  $T_1$  é longo o suficiente, gerando uma emissão no comprimento de onda da fluorescência, porém com tempo de decaimento maior. É um processo termicamente ativado, com aumento de eficiência em temperaturas maiores. Também dentro da fluorescência retardada, há o processo de aniquilação triplete-triplete, na qual duas moléculas em estado  $T_1$  podem colidir, gerando energia o suficiente para que uma delas volte ao estado  $S_1$ ;

**Figura 5:** Diagrama de Perrin-Jablonski - VALEUR, 2002. Onde IC é Conversão Interna, ISC é Cruzamento Intersistema, S é o estado singlete e T o triplete (Imagem utilizada com permissão da John Wiley and Sons).



A emissão ocorre predominantemente a partir do estado mais baixo singlete S<sub>1</sub>, logo, não é observada emissão a partir do estado S<sub>2</sub>. A Regra de Kasha postula através de dados empíricos que: “O nível de emissão de uma dada multiplicidade é o nível excitado mais baixo dessa multiplicidade”<sup>31</sup>. Na ausência de processos secundários (como transferência de carga, solvatação do estado excitado, formação de excíplexos, entre outros) o espectro de emissão e absorção são imagens especulares para transições de S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub>, essa simetria é resultado das mesmas transições para absorção e emissão e de níveis vibracionais similares em energia de S<sub>0</sub> e S<sub>1</sub>. O princípio de Franck-Condon diz que todas as transições são verticais, ou seja, elas ocorrem sem mudança na posição do núcleo dado seu caráter instantâneo (da ordem de 10<sup>-15</sup> s), dessa forma, se uma probabilidade particular de transição entre os níveis vibracionais 0 e 1 é mais larga em absorção, também será para a emissão<sup>32</sup>.

Para uma molécula ou sistema, pode-se definir o Rendimento Quântico ( $\Phi$ ) como o número de eventos que ocorrem por fóton absorvido pelo sistema<sup>12</sup>. Sendo o rendimento quântico integrado:

**Equação 2:** Fórmula do rendimento quântico

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{número de eventos}}{\text{número de fótons absorvido}}$$

Pode-se determinar para um fluoróforo o rendimento quântico de fluorescência, que por sua definição, é o número de fótons emitidos pelo fluoróforo pelo número de fótons absorvidos em um processo de relaxação do estado  $S_1$  para  $S_0$  radiativamente. Experimentalmente, pode-se determinar o rendimento quântico de um fluoróforo, escolhendo-se uma molécula que possua comprimento de onda de emissão máxima próximo e de rendimento quântico conhecido, com fatores de correção como absorvância das soluções da amostra e do padrão o mais próximas o possível e eliminando a diferenciação dos solventes através do índice de refração<sup>32</sup>.

$$Q = Q_R \frac{I}{I_R} \frac{OD_R}{OD} \frac{n^2}{n_R^2}$$

**Equação 3:** Fórmula do rendimento quântico de fluorescência experimental

Onde:

Q = rendimento quântico

$Q_R$  = rendimento quântico da substância de referência

I = intensidade integrada da emissão

$I_R$  = intensidade integrada da emissão da substância de referência

OD = densidade óptica ou absorvância

$OD_R$  = densidade óptica ou absorvância da substância de referência

n = índice de refração

$n_R$  = índice de refração da substância de referência

Outra característica importante de um fluoróforo é o tempo de vida do estado excitado, que é definido pelo tempo que a molécula fica no estado excitado antes de retornar ao estado fundamental e é definido por:

**Equação 4:** Fórmula do tempo de vida de fluorescência do estado excitado

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + \kappa_{nr}}$$

Onde:

$\tau$  = tempo de vida de fluorescência do estado excitado

$\Gamma$  = taxa de emissão

$\kappa_{nr}$  = taxa de decaimento não-radiativo

Também pode-se determinar o tempo de vida natural  $\tau_n$ , que é o tempo de vida do estado excitado desprezando-se os processos não-radiativos:

**Equação 5:** Fórmula do tempo de vida natural

$$\tau_n = \frac{1}{\Gamma}, \text{ ou } \tau_n = \frac{\tau}{Q}$$

Onde:

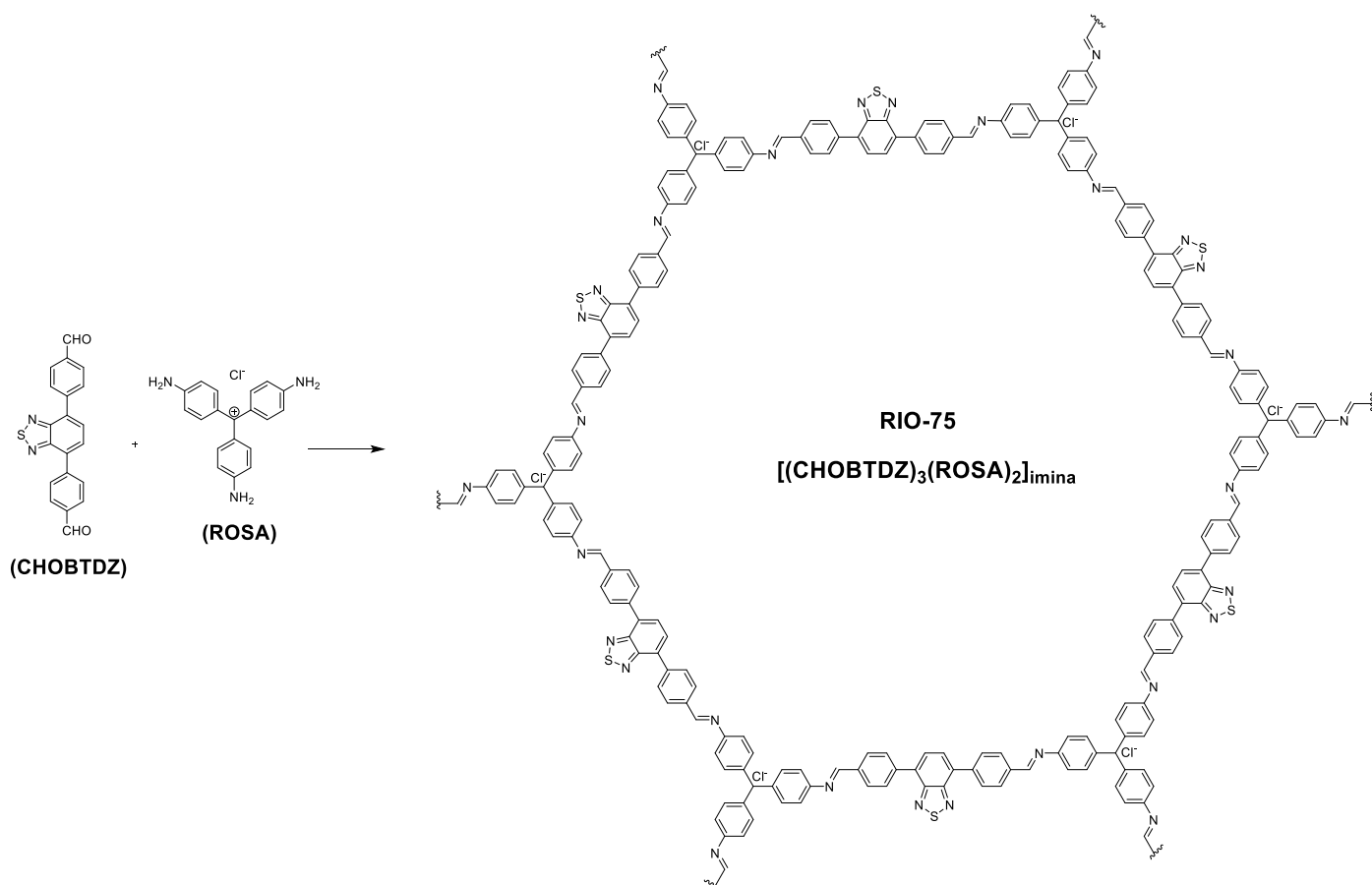
Q = Rendimento quântico experimental

### 3. Objetivos

#### 3.1 Objetivo geral

Sintetizar um novo material chamado RIO-75 a partir dos blocos de construção 4,4'-(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)dibenzaldeído (CHOBTDZ) e cloreto de pararosanilina (ROSA) (RIO-75 = [(CHOBTDZ)<sub>3</sub>(ROSA)<sub>2</sub>]<sub>imina</sub>), a partir de uma condensação imínica.

**Figura 6:** Blocos de construção e estrutura de poro esperada para RIO-75



### 3.2 Objetivos específicos

- I. Caracterizar o RIO-75 por difração de raio-X de pó, espectroscopia no infravermelho e isoterma de adsorção de N<sub>2</sub>;
- II. Caracterizar o material resultante fotofisicamente através da obtenção dos espectros de reflectância difusa no UV-Vis visando obter os valores de “band gap”;
- III. Caracterizar fotofisicamente os blocos de construção do COF RIO-75 por absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência;
- IV. Estudar a atividade fotocatalítica do COF e de seus blocos de construção usando reações de transferência de elétron e transferência de energia fotoinduzida.

### 4. Materiais e Métodos

#### 4.1 Materiais

O 4,4'-(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)dibenzaldeído foi preparado pelo Prof. Dr. Jones Limberg da PUC-RIO e sua aluna Raquel Mazzoli da Rocha Fiuza e gentilmente cedido para a síntese do RIO-75. Todos os outros reagentes e solventes foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificação prévia.

#### 4.2 Difração de Raios-X em pó (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD7000, usando radiação Cu-K $\alpha$ ,  $\Delta 2\theta=0.02^\circ$  na faixa de  $2^\circ$  a  $90^\circ 2\theta$ . Para todos os difratogramas foi descontado o valor de difração do porta-amostras.

#### 4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho Nicolet 6700 com transformada de Fourier, na faixa de  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ , sendo as amostras preparadas como pastilhas diluídas em KBr.

#### 4.4 Espectroscopia de absorção e reflectância difusa (UV-Vis)

A caracterização fotofísica dos reagentes e material foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2450, utilizando os módulos de absorção em solvente e de reflectância difusa, varrendo a faixa de 200 à 800 nm.

#### 4.5 Espectroscopia de Emissão

Os experimentos de emissão de fluorescência foram realizados em um espectrofluorímetro Edinburgh Instruments modelo FS5, com lâmpada de Xe (Xe900, 450W) e monocromador TMS300. Para os valores de rendimento quânticos das moléculas foi utilizado procedimento em solução conforme relatório técnico da IUPAC<sup>33,34</sup>, além dos valores de tempo de vida no estado excitado.

#### 4.6 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

As reações foram acompanhadas e analisadas por CG-EM utilizando uma coluna DB-5 com 30 m, acoplado a um espectrômetro de massas modelo GCMS-QP2010S (Shimadzu). A técnica de ionização utilizada foi a de impacto de elétrons (70eV) e os fragmentos foram descritos a respeito de sua relação massa/carga ( $m/z$ ).

#### 4.7 Testes Fotocatalíticos

O RIO-75 e os blocos de construção foram utilizados como catalisadores para reações de transferência de elétrons e geração de oxigênio singlete como testes para futuras aplicações<sup>35,36,37</sup>.

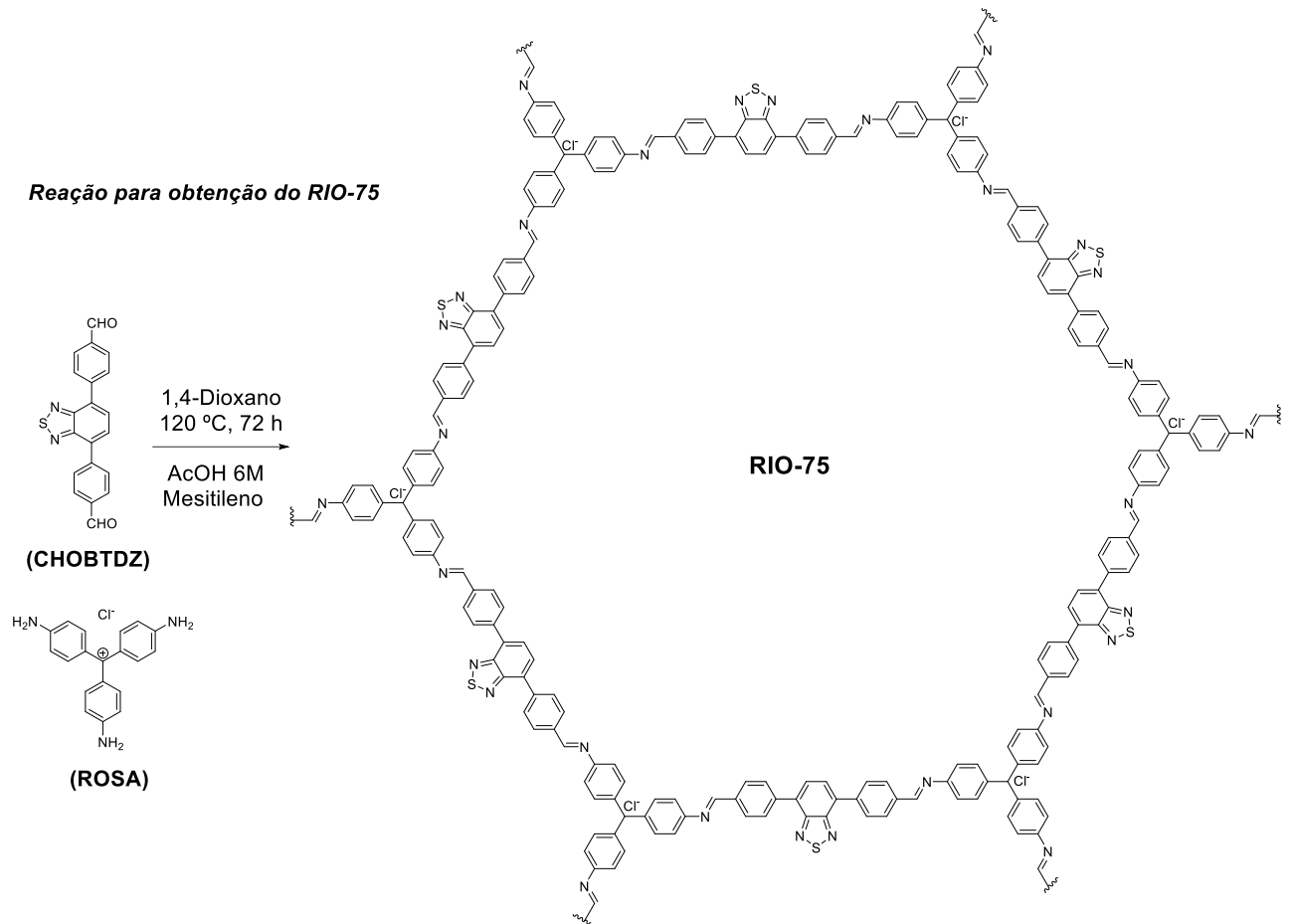
### 5. Procedimentos

#### 5.1 Síntese do RIO-75

Em um frasco pyrex, adicionou-se 136,2 mg de 4,4'-(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)dibenzaldeído (CHOBTDZ), 88,6 mg de cloridrato de *p*-rosanilina (*p*-rosanilina), 3 mL de uma solução de ácido acético 6M, 2 mL de mesitileno e 15 mL de 1,4-dioxano. O frasco foi selado e a mistura foi deixada sob leve agitação a 120° C por 7 dias. Após os 7 dias, desligou-se o aquecimento e agitação e o reator ficou fechado e intocado por aproximadamente 1 ano\*, então a mistura reacional foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com metanol e etanol. A massa seca obtida do material foi de 14,3 mg.

\*Devido à pandemia associada à COVID-19 não pudemos ter acesso ao laboratório durante esse período.

**Figura 7:** Esquema da reação para obtenção do RIO-75



**Figura 8:** Material resultante da síntese de GN23 (RIO-75). À esquerda o material pós filtração do meio reacional e à direita o material seco.

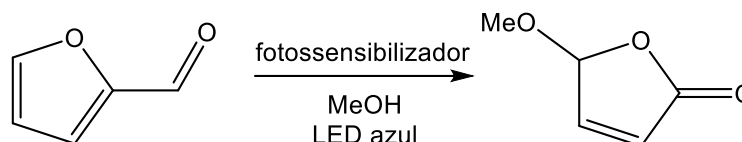




## 5.2 Fotooxidação mediada por oxigênio singlete

Em virtude da pouca quantidade de material obtido, decidiu-se realizar as análises de UV-vis sólido antes das reações para evitar contaminações em caso de se filtrar o material para realizar as análises depois. Dessa forma, todas as reações com o material GN23 também possuem BaSO<sub>4</sub> que foi utilizado para diluição na proporção 1:5 em massa e por isso, também foram realizados testes em branco apenas com o BaSO<sub>4</sub>.

**Figura 9:** Fotooxidação mediada por oxigênio singlete



### 5.2.1 CHOBTDZ – GN30

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 1,0 mg de CHOBTDZ, 6,3 mg de furfural, 1,5 mL de metanol e 1,5 mL de acetonitrila. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

### 5.2.2 *p*-rosanilina – GN31

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 1,3 mg de *p*-rosanilina, 5,3 mg de furfural, 1,5 mL de metanol e 1,5 mL de acetonitrila. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

### 5.2.3 GN23 + BaSO<sub>4</sub> – GN35

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 20 mg de uma mistura 1:4 de GN23 e BaSO<sub>4</sub> em massa, 20 µL de furfural, 3 mL de metanol. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

### 5.2.4 BaSO<sub>4</sub> (branco irradiado) – GN37

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 19,3 mg de BaSO<sub>4</sub>, 20 µL de furfural, 3 mL de metanol. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

### 5.2.5 CHOBTDZ (branco sem irradiação) – GN38

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 1,6 mg de CHOBTDZ, 20 µL de furfural, 3 mL de metanol. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

### 5.2.6 *p*-rosanilina (branco sem irradiação) – GN39

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 2,2 mg de *p*-rosanilina, 20 µL de furfural, 3 mL de metanol. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

### 5.2.7 BaSO<sub>4</sub> (branco sem irradiação) – GN40

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 20,0 mg de BaSO<sub>4</sub>, 20 µL de furfural, 3 mL de metanol. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

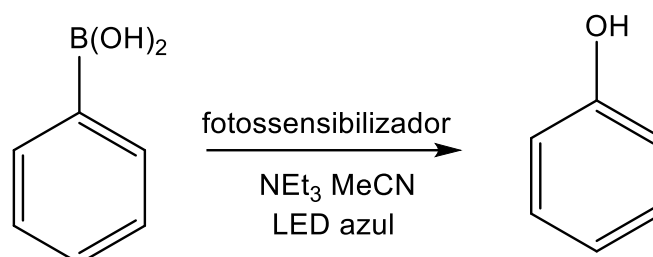
### 5.2.8 GN23 + BaSO<sub>4</sub> (branco sem irradiação) – GN41

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 19,3 mg de BaSO<sub>4</sub>, 20 µL de furfural, 3 mL de metanol. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

## 5.3 Reação de hidroxilação oxidativa de ácido fenil borônico

Para a reação de hidroxilação oxidativa de ácido fenil borônico variando os substratos como fotossensibilizadores, a reação de referência feita por DING<sup>38</sup> *et al.* (2019) utiliza diisopropiletilamina (DIPEA) como doador de elétrons para a reação, porém, não se teve acesso ao reagente, procedendo assim com a trietilamina (TEA) como doadora de elétrons, pois de acordo com os autores, TEA demonstrou rendimentos levemente menores se comparados ao DIPEA.

**Figura 10:** Hidroxilação fotooxidativa de ácido fenil borônico



### 5.3.1 CHOBTDZ – GN32

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 1,0 mg de CHOBTDZ, 1,0 mg de ácido fenilborônico, 20  $\mu\text{L}$  de trietilamina e 3 mL de acetonitrila. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

### 5.3.2 *p*-rosanilina – GN33

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 1,0 mg de *p*-rosanilina, 1,0 mg de ácido fenilborônico, 20  $\mu\text{L}$  de trietilamina e 3 mL de acetonitrila. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

### 5.3.3 GN23 + BaSO<sub>4</sub> – GN34

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 20 mg de uma mistura 1:4 de GN23 e BaSO<sub>4</sub> em massa, 4,6 mg de ácido fenilborônico, 20  $\mu\text{L}$  de trietilamina e 3 mL de acetonitrila. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

### 5.3.4 BaSO<sub>4</sub> (branco) – GN36

Em um vial de 10 mL, adicionou-se 19,4 mg de BaSO<sub>4</sub>, 20  $\mu\text{L}$  de trietilamina, 3 mL de acetonitrila. A mistura foi deixada sob agitação e sobre ela foi irradiada luz LED azul por 2 horas.

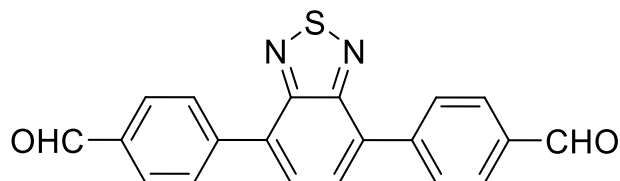
## 6. Resultados e discussão

## 6.1 Caracterização do RIO-75 e blocos de construção

### 6.1.1 Espectroscopia no infravermelho

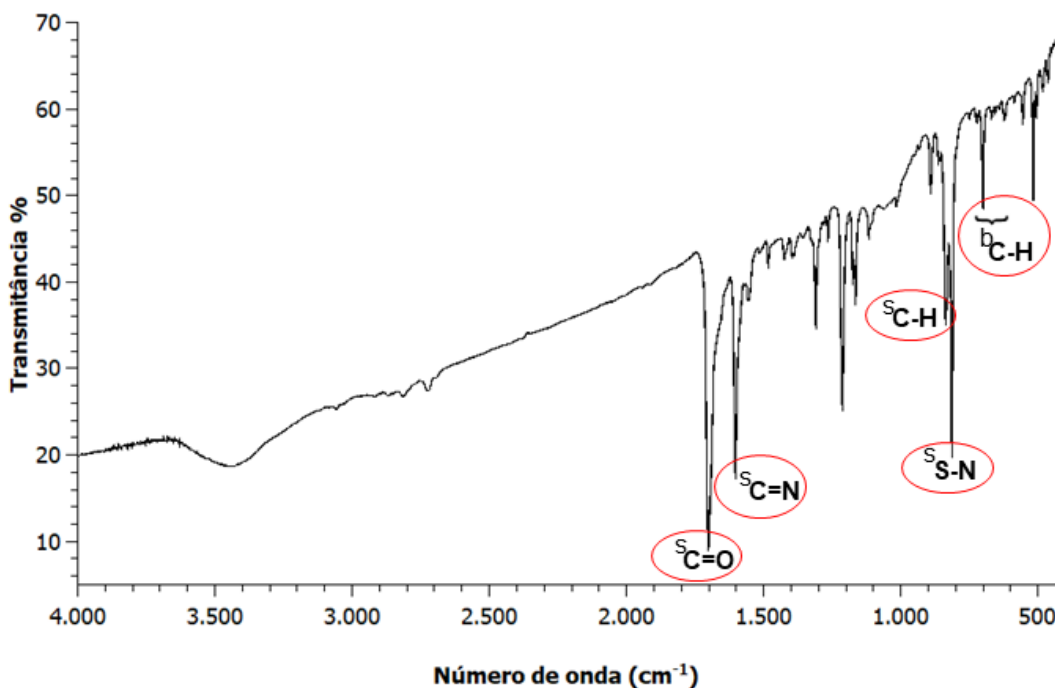
#### 6.1.1.1 CHOBTZ

**Figura 11:** Estrutura do 4,4'-(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)dibenzaldeído (CHOBTZ)



O espectro de infravermelho do CHOBTZ (**Figura 12**) mostra bandas características em  $1701\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=O do aldeído, em  $1603\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=N do núcleo benzotriazol, em  $836\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-H em anéis 1,4-dissubstituídos, em  $814\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento S-N do núcleo benzotriazol e um conjunto de bandas em torno de  $700\text{ a }750\text{ cm}^{-1}$  referentes ao dobramento C-H em anéis 1,4-dissubstituídos.

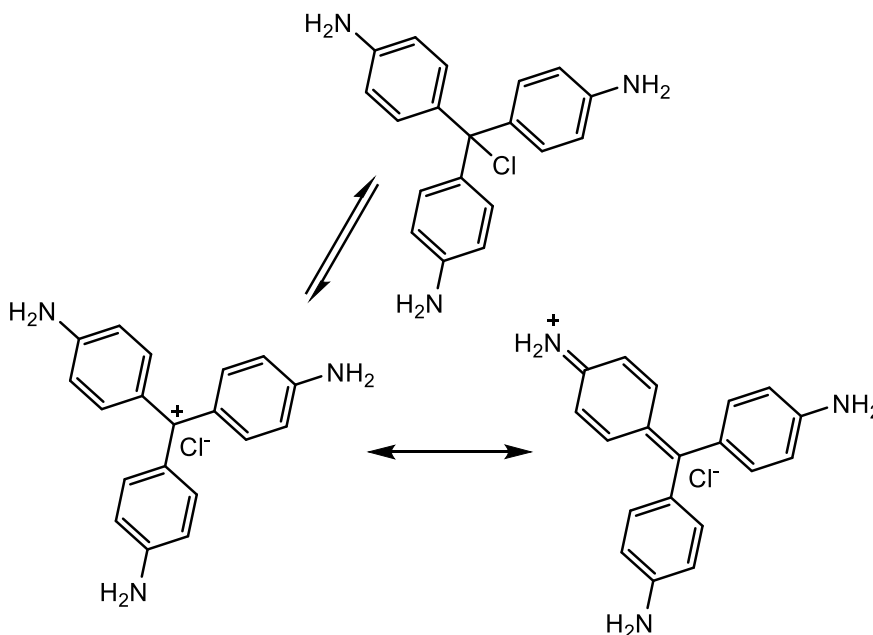
**Figura 12:** Espectro de infravermelho de CHOBTZ (s = estiramento, b = dobramento)



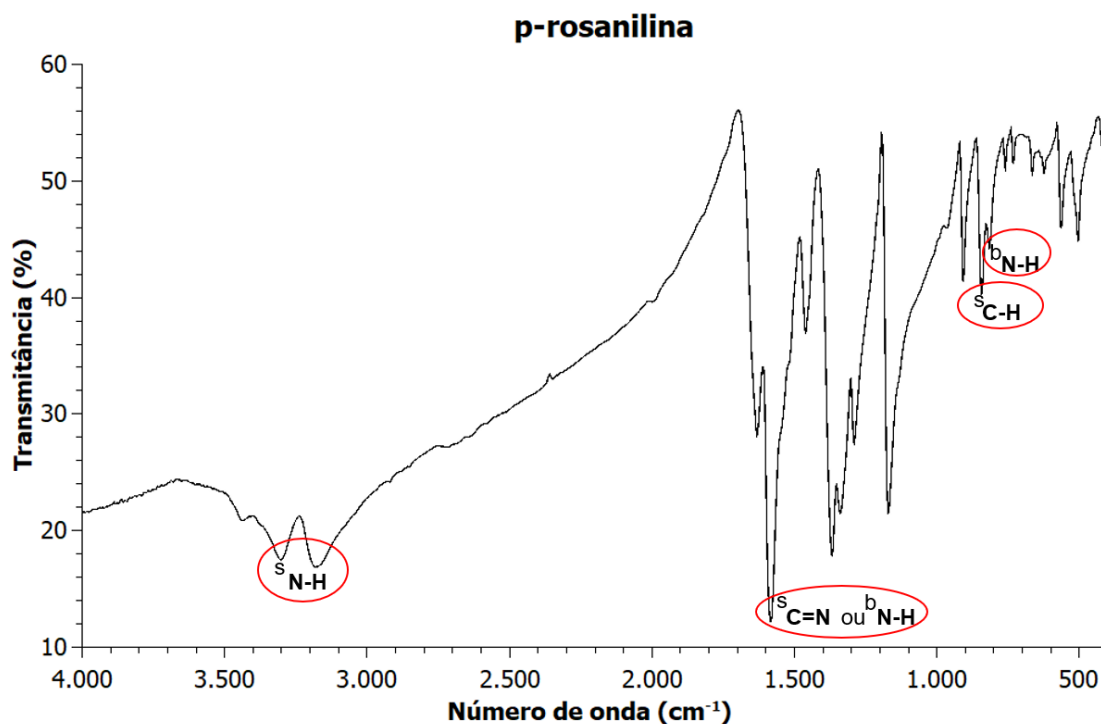
### 6.1.1.2 *p*-rosanilina

O espectro de infravermelho da *p*-rosanilina (**Figura 14**) mostra bandas características em 3302 e 3180  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento N-H de aminas primárias, em 1631  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=C aromático, em 1532  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=N da forma hidrocloreto da *p*-rosanilina, em 843  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-H de anéis 1,4-dissubstituídos, além de um conjunto de bandas em torno de 700 a 750  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao dobramento C-H em anéis 1,4-dissubstituídos.

**Figura 13:** Estruturas do cloreto de [4-[Bis(4-aminofenil)metilideno]-1-ciclohexa-2,5-dienilideno]azânio (fucsina básica ou cloreto de *p*-rosanilina)

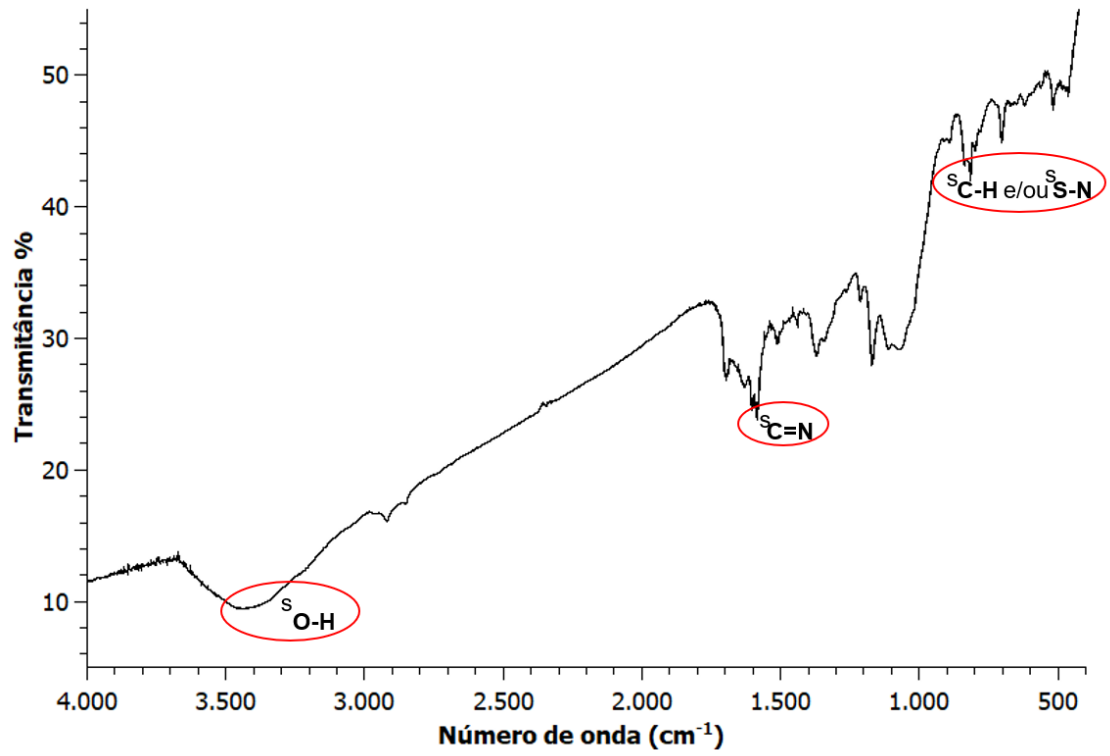


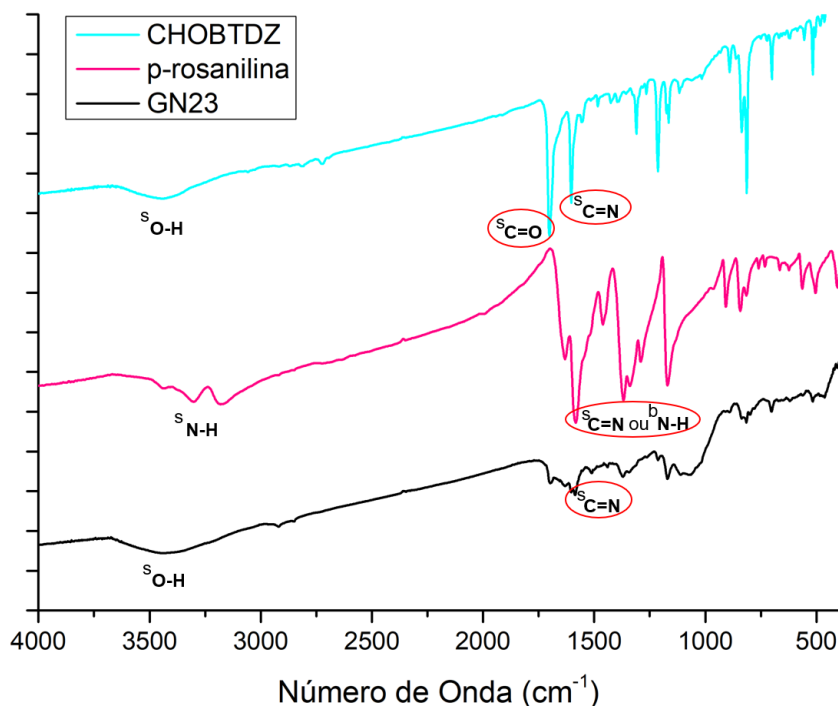
**Figura 14:** Espectro de infravermelho de p-rosanilina



### 6.1.1.3 RIO-75 (GN23)

Encontrou-se dificuldade para caracterizar o pó resultante da reação de condensação entre os blocos de construção pela pouca quantidade formada de produto. Embora o espectro (**Figura 15**) tenha pouca resolução, pode-se inferir a banda em 1603 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C=N do grupamento imina, em 837 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C-H de anéis 1,4-dissubstituídos, em 815 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento S-N do grupamento benzotiadiazol do material.

**Figura 15:** Espectro de infravermelho de GN23**Figura 16:** Espectro de infravermelho dos blocos de construção e GN23 sobrepostos



Pelo espectro sobreposto dos blocos de construção e do material resultante da reação (**Figura 16**), pode-se perceber nos 3 espectros a sobreposição de algumas bandas comuns, como as do estiramento C=N, e em torno de 800 a 850  $\text{cm}^{-1}$  que englobam os estiramentos S-N do grupo benzotiadiazol e GN23 e estiramentos C-H de anéis 1,4-dissubstituídos. Além disso, os estiramentos C=N podem estar com bandas sobrepostas e de diferentes valores pois o ambiente químico varia entre as espécies. Pode-se observar também que não se vê as bandas características de estiramento N-H de amins primárias, o que pode ser uma evidência para a formação do COF, entretanto, com a baixa resolução do espectro, uma quantidade maior de amostra deve ser utilizada para garantir uma resolução que permita indicar as bandas com maior segurança.

## 6.1.2 Difração de Raios-X

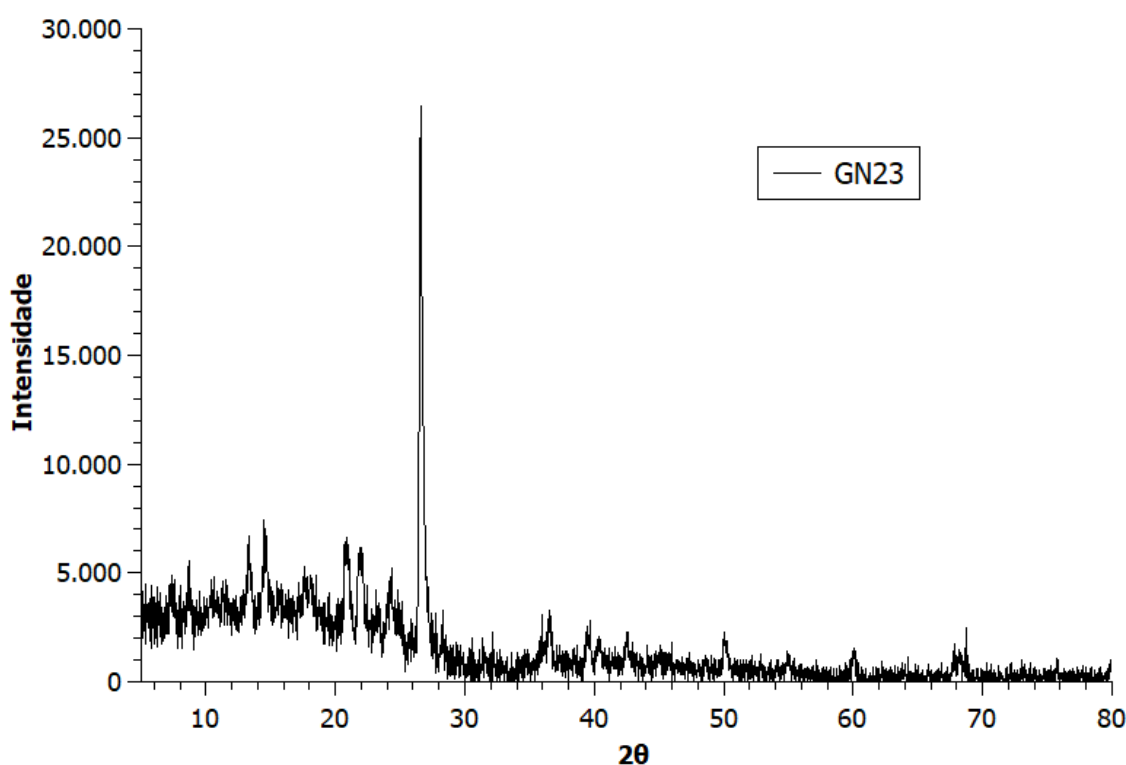
### 6.1.2.1 RIO-75 (GN23)

Os blocos de construção p-rosanilina e CHOBTZ são respectivamente de simetria  $C_3$  e  $C_2$ , que formam poros do tipo hexagonal, sendo o COF gerado na teoria um COF em duas dimensões, com empilhamento na terceira dimensão. Em termos



de intensidade de difração, um determinado plano cristalino no difratograma de raios-X em pó depende sumariamente do número de cristalitos que o feixe de energia encontra em um determinado ângulo, sendo assim, quanto mais amostra disponível para a análise, maior a probabilidade de o feixe encontrar cristalitos e assim a intensidade do pico ser maior. No caso da amostra GN23 (**Figura 17**), essa pode ter sido uma das causas de uma baixa intensidade dos picos, se comparada aos materiais de partida, além da possibilidade de possuir cristalitos pequenos também em comparação aos blocos de construção.

**Figura 17:** Difratograma de Raios-X em pó de GN23

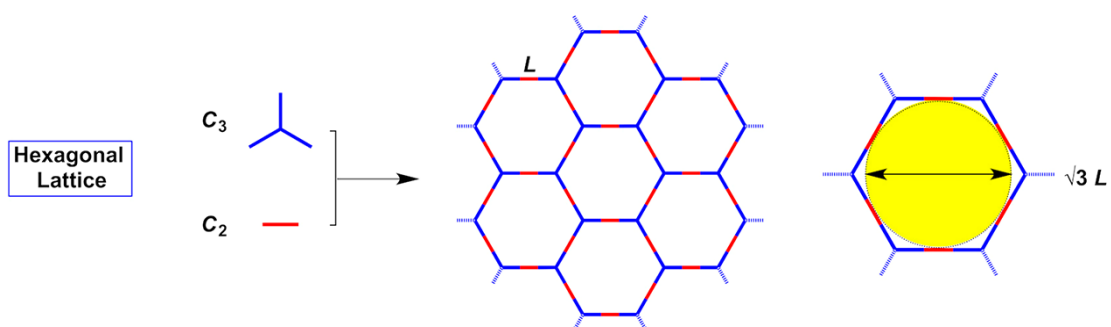


Do trabalho de FREITAS *et. al.* (2021) pode-se observar mistura entre as formas neutra e ionizada na própria formação da rede orgânica covalente (CON) RIO-70, que também possui o bloco p-rosanilina. Os autores explicam que a forma iônica p-rosanilina é favorecida em solventes polares próticos e que na formação da rede orgânica, efeitos de ressonância estabilizam a carga do carbono central, o que torna a espécie menos nucleofílica do que a estrutura covalente, já que os pares de elétrons do  $-NH_2$  participam da estrutura de ressonância, então o material é parcialmente

ionizado, com os íons cloreto dentro dos poros e entre suas folhas, o que dificulta o empilhamento, tornando a estrutura de baixa cristalinidade<sup>28</sup>.

Baseando-se nas informações do artigo, pode-se prever o mesmo comportamento para o caso do material resultante GN23, visto que, ambos as estruturas são de poros hexagonais, apesar de GN23 ser de combinação  $C_2 + C_3$  (**Figura 18**) e RIO-70 ser de combinação  $C_3 + C_3$  em seus blocos de construção, a diferença entre eles fica em seus tamanhos de poro e ordens no empilhamento  $\pi^3$ . Outro artigo sobre CONs 2D mostra que picos largos entre 20 e 30° podem ser decorrentes de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  no plano 001 entre as folhas do CON de forma antiparalela<sup>39</sup>. Esse mesmo pico pode ser observado no difratograma de GN23 em 27°, o que pode ser indicativo desse empilhamento, porém, os picos desse empilhamento são geralmente largos, diferente do observado em GN23, e baseado em informações sobre outros CONs, o difratograma de raios-X de GN23 possui picos de baixa intensidade e poucos picos em mais baixo ângulo que sejam característicos de materiais cristalinos orgânicos, portanto, pelo difratograma observado é mais coerente assumir que o material seja de muito baixa cristalinidade ou sem cristalinidade.

**Figura 18:** Combinação de estruturas de simetria  $C_2$  e  $C_3$  em formato hexagonal e dependência do tamanho de poro com  $L$  (GENG, 2020)<sup>3</sup> (Imagem utilizada com permissão da ACS publications).

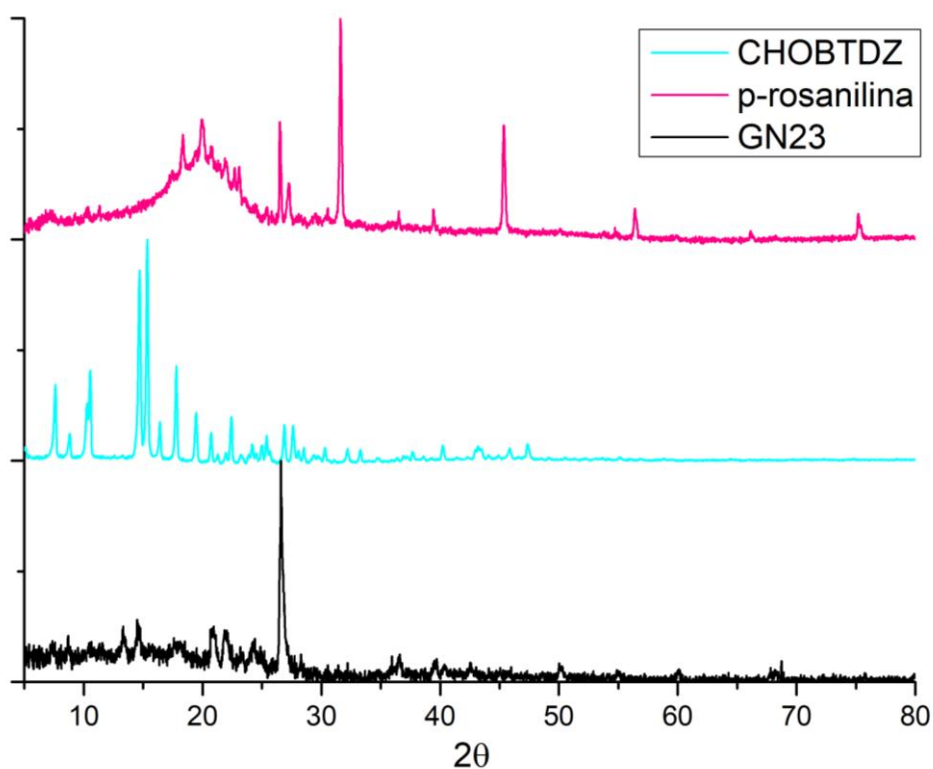


### 6.1.2.2 GN23 e blocos de construção

Em comparação dos difratogramas normalizados (**Figura 19**), pode-se perceber que GN23 possui um número menor de picos, especialmente se comparando a partir de 30°, com coincidências de alguns picos, que podem ser resultado de algum plano cristalino que ocorre tanto nos reagentes quanto no produto,

ou até mesmo possibilidade de contaminação do material com blocos de construção não reagidos na superfície ou ocluídos, entretanto, como a intensidade desses picos para GN23 é muito baixa, é difícil afirmar com certeza, porém, é possível afirmar que o material obtido é diferente dos blocos de construção.

**Figura 19:** Difratoograma normalizado de Raios-X em pó de GN23 em comparação com os reagentes



## 6.2 Caracterização Fotofísica

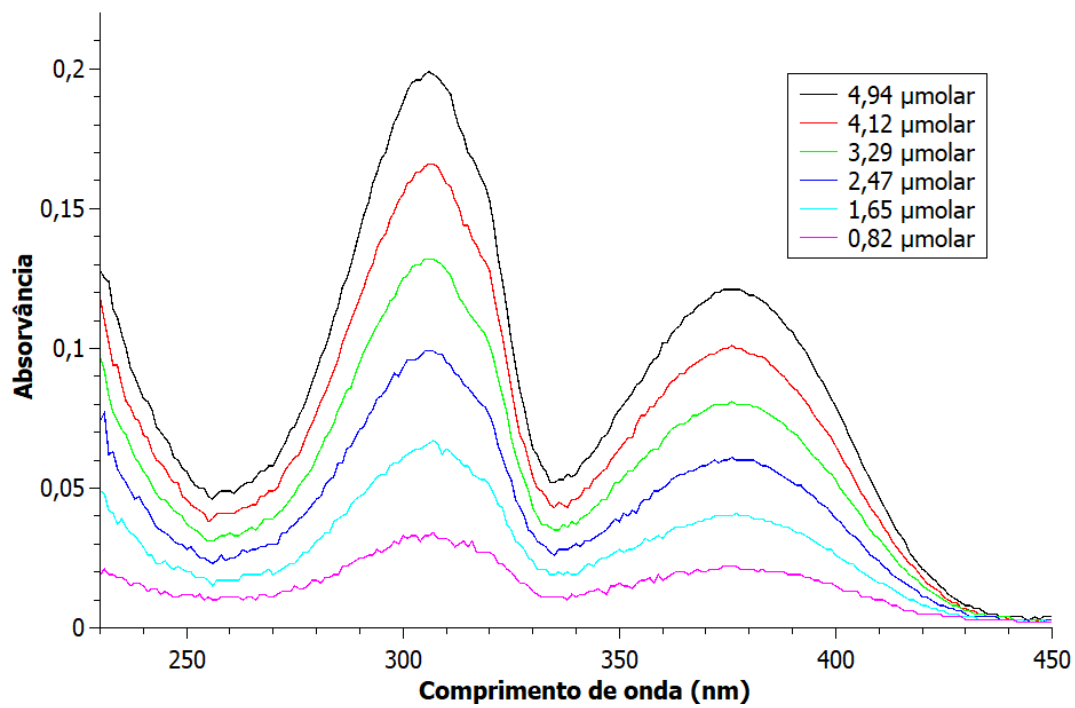
### 6.2.1 Absorção no UV-Vis

Para a caracterização fotofísica através de espectros de absorção no UV-Vis dos blocos de construção CHOBTZ e p-rosanilina, decidiu-se utilizar dois solventes para estudar o comportamento do espectro, diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e metanol (MeOH). A escolha desses solventes foi devida tanto a fatores de solubilidade, sendo CHOBTZ mais solúvel em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e p-rosanilina em MeOH, ambas sendo mais bem estabilizadas em termos de caráter de forças intermoleculares solvente-molécula nos respectivos solventes nos quais são mais solúveis.

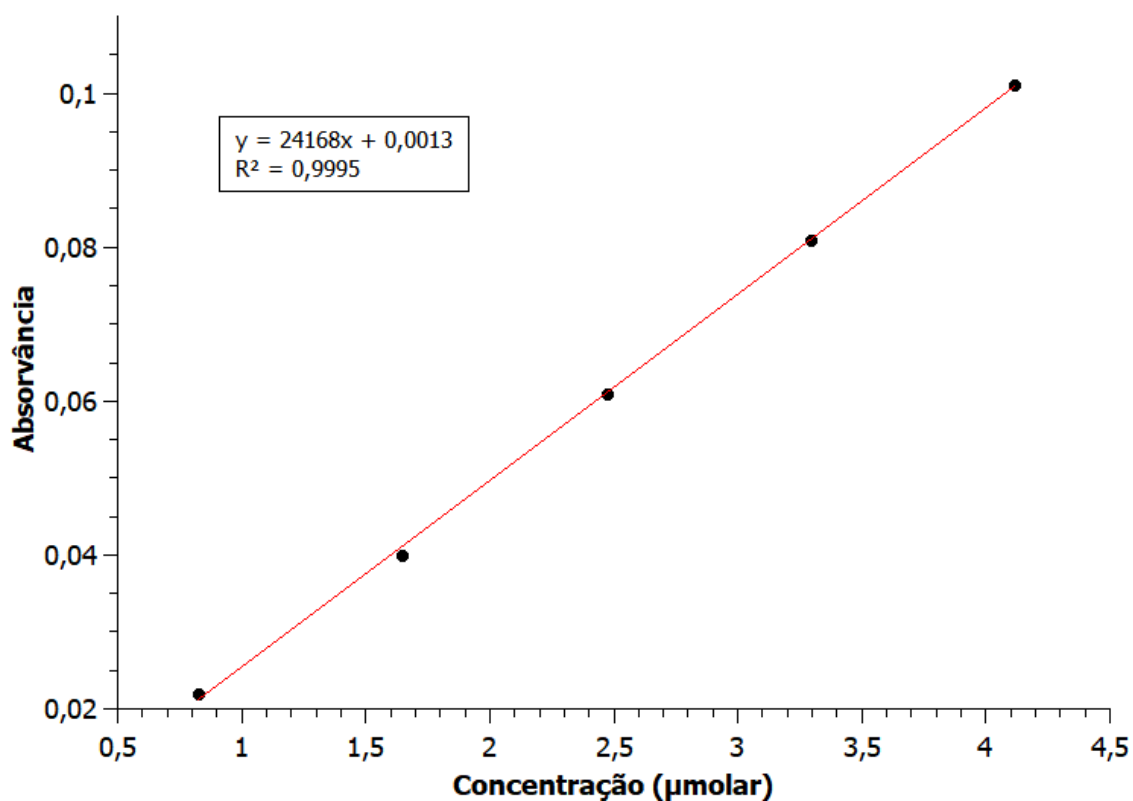
#### 6.2.1.1 CHOBTZ

Pelo espectro de absorção de CHOBTZ (**Figura 20**) para diferentes concentrações em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , podemos determinar a absorvidade molar ( $\epsilon$ ) em 376 nm que é a primeira transição na faixa, pelo valor do coeficiente angular da equação da reta encontrada de  $24168 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (**Figura 21**). O valor de  $\epsilon$  encontra-se acima de  $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  caracterizando uma transição de alta intensidade sendo, portanto, uma transição de alta probabilidade (permitida) em  $\lambda = 376 \text{ nm}$ . O estudo de SHIN *et al.* (2011) para benzotiadiazóis e derivados, mostra que as absorções na região de 300-600 nm para esses compostos são relacionadas a transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^{*40}$ , o que pode ser um indicativo do caráter das transições também presentes nessa molécula, como apontado também por DOU *et al.* (2011)<sup>41</sup>.

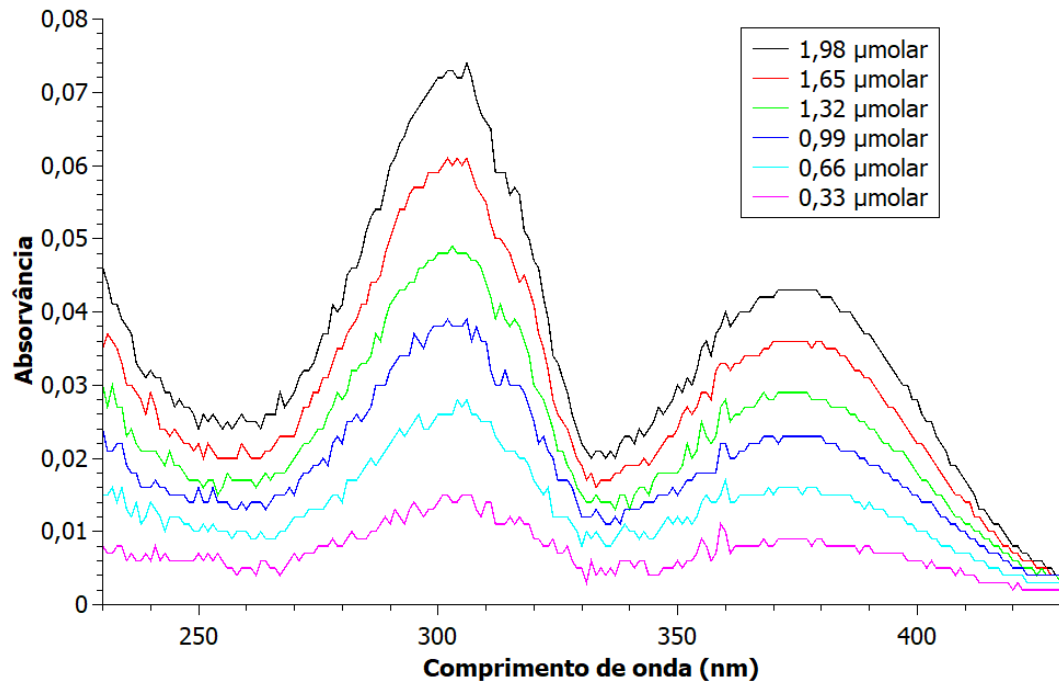
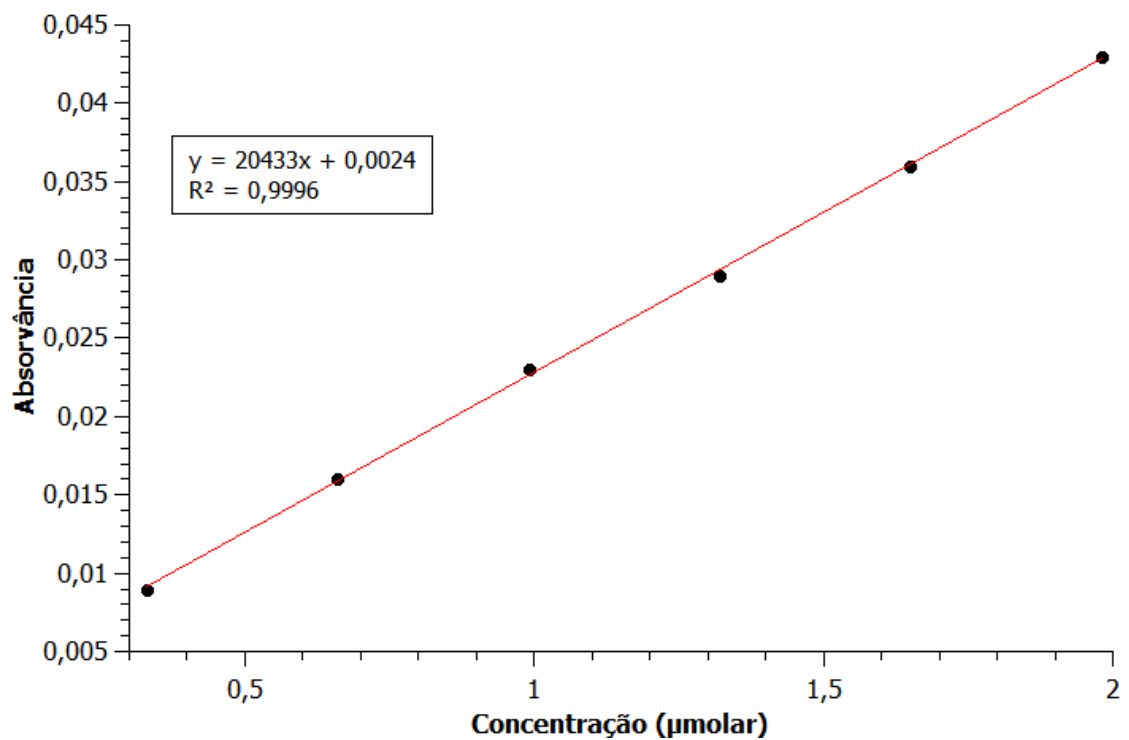
**Figura 20:** Espectro UV-VIS para CHOBTZ em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  em diferentes concentrações



**Figura 21:** Curva de Lambert-Beer para CHOBTDZ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 376 nm



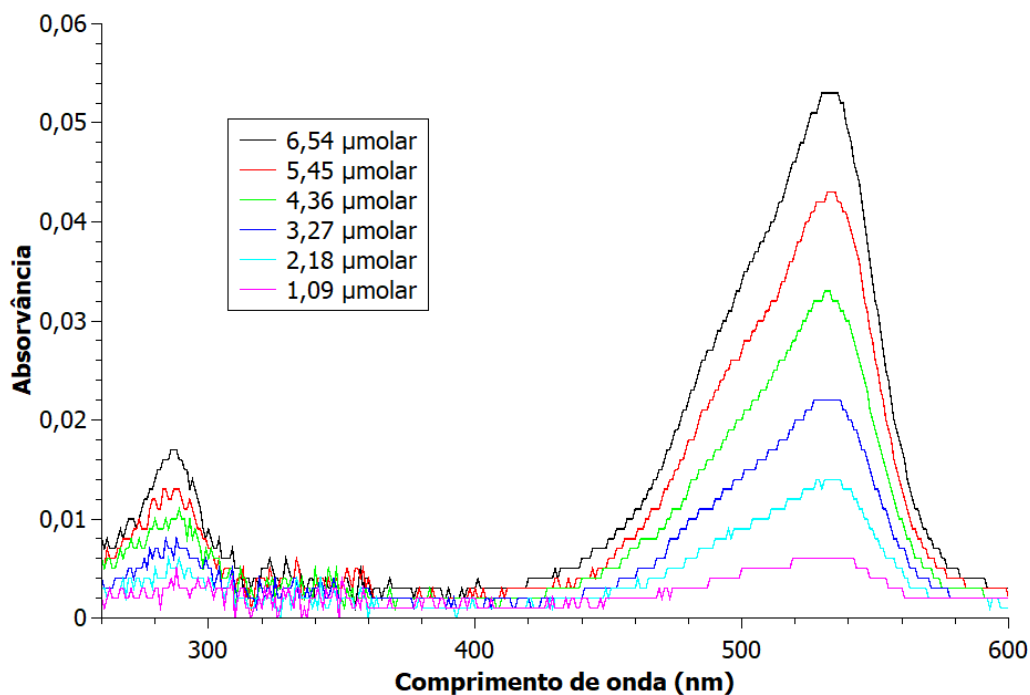
Pela curva de calibração para diferentes concentrações em metanol (**Figura 22**),  $\epsilon$  para CHOBTBZ pelo valor do coeficiente angular da equação da reta encontrada é de  $20433 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (**Figura 23**), valor menor do que o  $\epsilon$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , o que demonstra o efeito do solvente sobre a estabilização da molécula em termos de interação eletrônica intermolecular.

**Figura 22:** Espectro UV-VIS para CHOBTDZ em MeOH em diferentes concentrações**Figura 23:** Curva de Lambert-Beer para CHOBTDZ MeOH a 375 nm

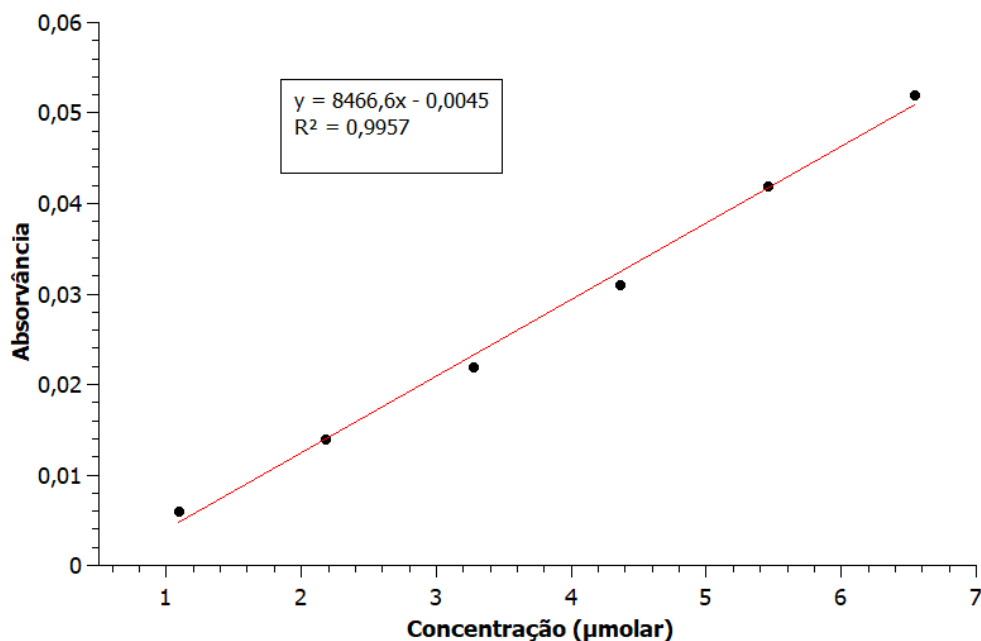
### 6.2.1.2 *p*-rosanilina

Pelo espectro de absorção de *p*-rosanilina para diferentes concentrações em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**Figura 24**),  $\epsilon$  em 537 nm, pelo valor do coeficiente angular da equação da reta encontrada é de  $8466,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (**Figura 25**). O valor de  $\epsilon$  está na faixa entre  $10^3$  e  $10^4$ , caracterizando uma transição de baixa para alta intensidade, pelo formato e intensidade da banda pode-se inferir que seja uma banda de transferência de carga, essa suposição converge com o fato de que a *p*-rosanilina possui ambas as formas cloreto e hidrocloreto, nas quais há uma deslocalização de carga positiva através dos sistemas aromáticos e nitrogênicos como mostrado na **Figura 13**.

**Figura 24:** Espectro UV-VIS para *p*-rosanilina em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  em diferentes concentrações

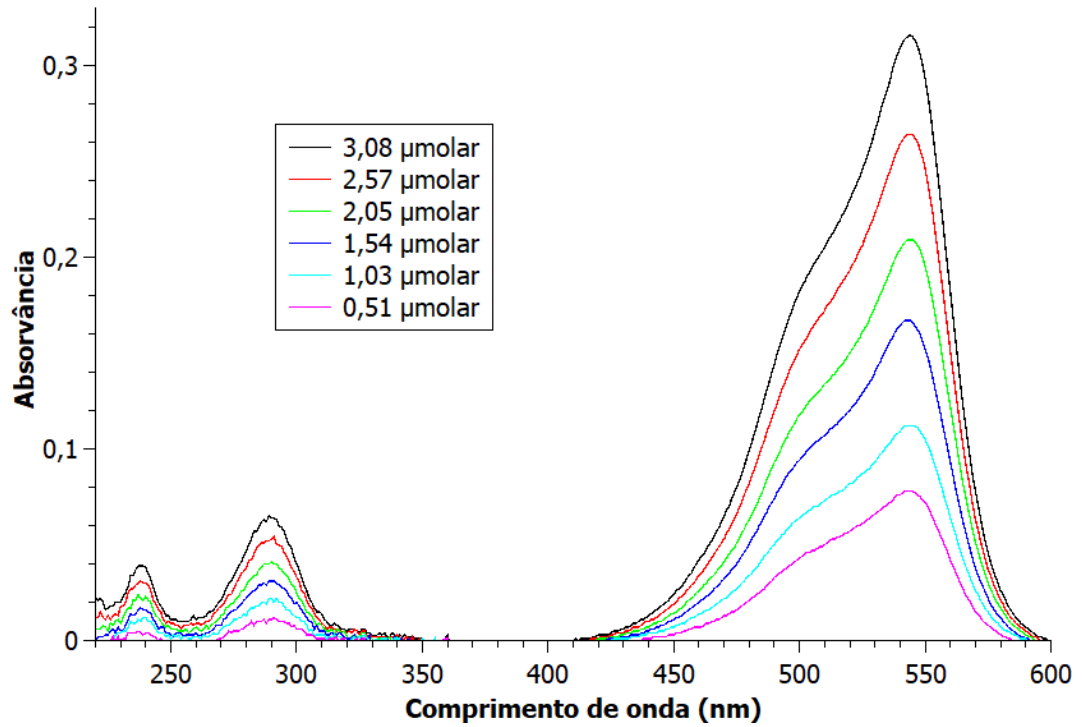




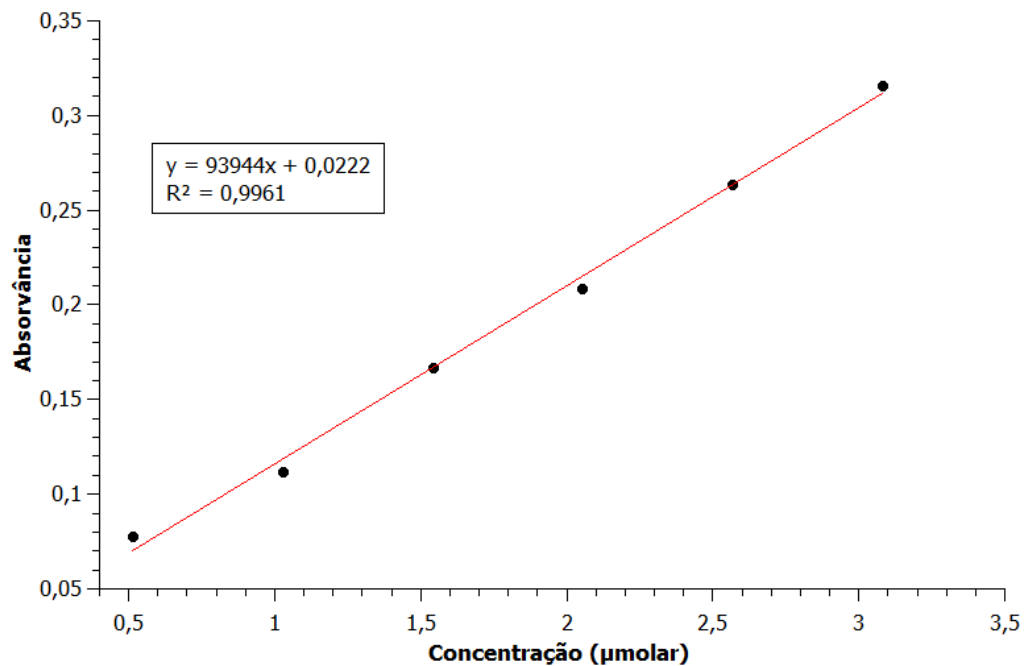
**Figura 25:** Curva de Lambert-Beer para p-rosanilina CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 537 nm

Observando o espectro da p-rosanilina em MeOH (**Figura 26**), percebe-se um aumento da absorvância das bandas em relação à concentração se comparadas com o espectro em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, isso se reflete diretamente no valor de  $\epsilon$ , que salta para 93944 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (**Figura 27**), quase 10 vezes maior. Comparando com o valor da literatura para o espectro de absorção em etanol, que é de 93000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, o valor do épsilon para ambos os solventes é praticamente o mesmo, considerando que as interações intermoleculares presentes nos dois solventes é a mesma<sup>42</sup>, já para dimetilsulfóxido, solvente polar aprótico, o valor de épsilon cai substancialmente<sup>43</sup> indo para 14 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, o que demonstra que o valor de épsilon está diretamente ligado com as interações intermoleculares entre solvente e molécula.

**Figura 26:** Espectro UV-VIS para p-rosanilina em MeOH em diferentes concentrações



**Figura 27:** Curva de Lambert-Beer para p-rosanilina em MeOH a 544 nm

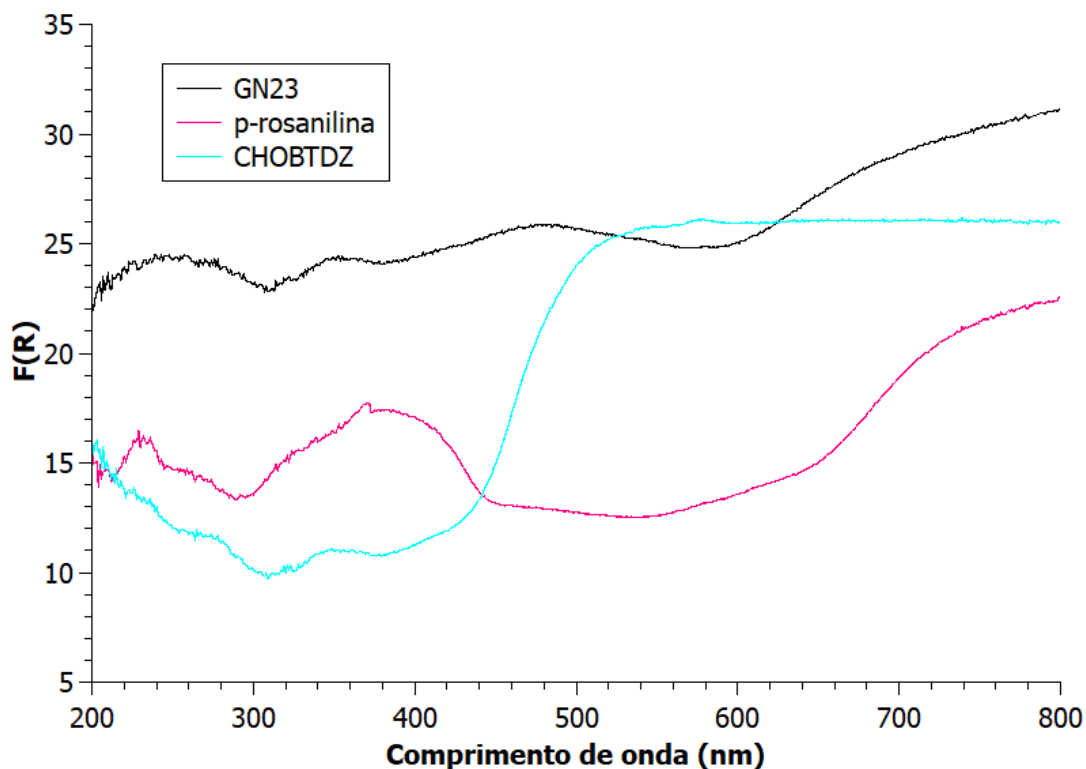


### 6.2.2 Reflectância Difusa no UV-Vis

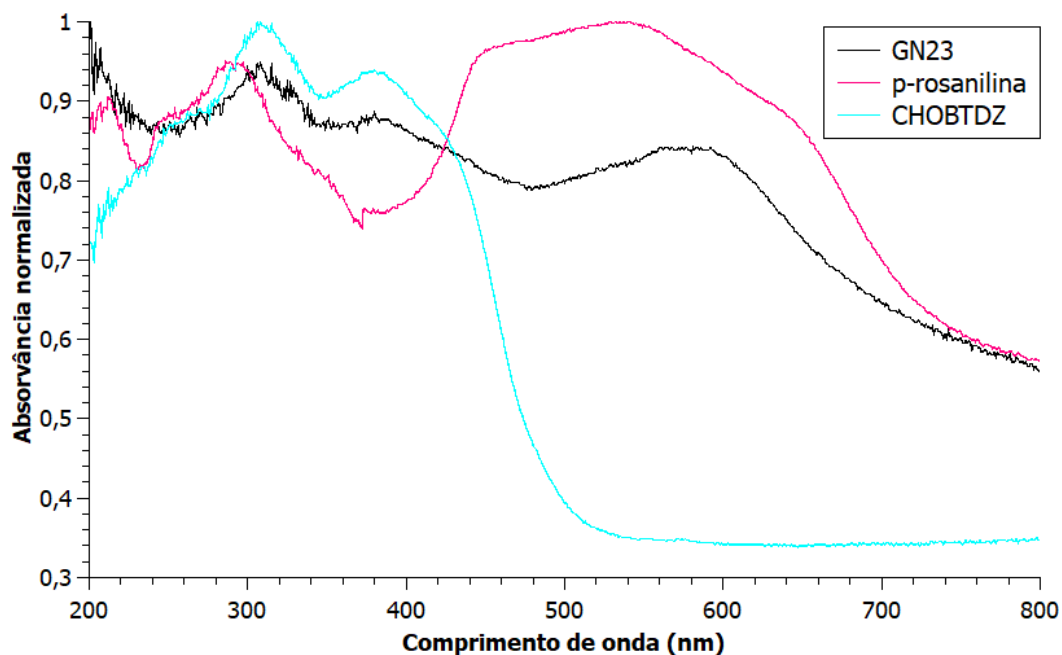
O espectro de reflectância difusa de GN23 (**Figura 28**) mostra bandas distinguíveis em 243, 355 e 478 nm, tendo uma absorção contínua a partir 600 nm. O perfil de reflectância de GN23 possui semelhanças tanto com a p-rosanilina como com

o CHOBTZ, especialmente a partir de 300 nm. Ao se observar o espectro normalizado de absorção em estado sólido (**Figura 29**) das três amostras, a semelhança entre as bandas na faixa de 280 a 430 nm, e a partir de 500 nm, uma maior semelhança com o espectro da *p*-rosanilina, sendo assim, é ainda mais evidente e o espectro de GN23 pode ser visto um somatório dos espectros dos blocos de construção, possivelmente porque as bandas responsáveis pelas transições características dos blocos que constituem o material. Comparativamente, o perfil de absorção no estado sólido para os blocos de construção são praticamente os mesmos em termos de comprimentos de onda de absorção para CHOBTZ, já para a *p*-rosanilina, o espectro de absorção em sólido mostra que há 3 bandas sobrepostas porém distinguíveis entre 400 e 800 nm, diferentemente do espectro em solvente, que mostra 2 bandas sobrepostas nessa região, o que pode ser devido à diferentes transições em estado sólido que não ocorrem nos solventes observados, ou são suprimidas.

**Figura 28:** Plot de Kubelka-Munk para reflectância difusa de CHOBTZ, *p*-rosanilina e GN23

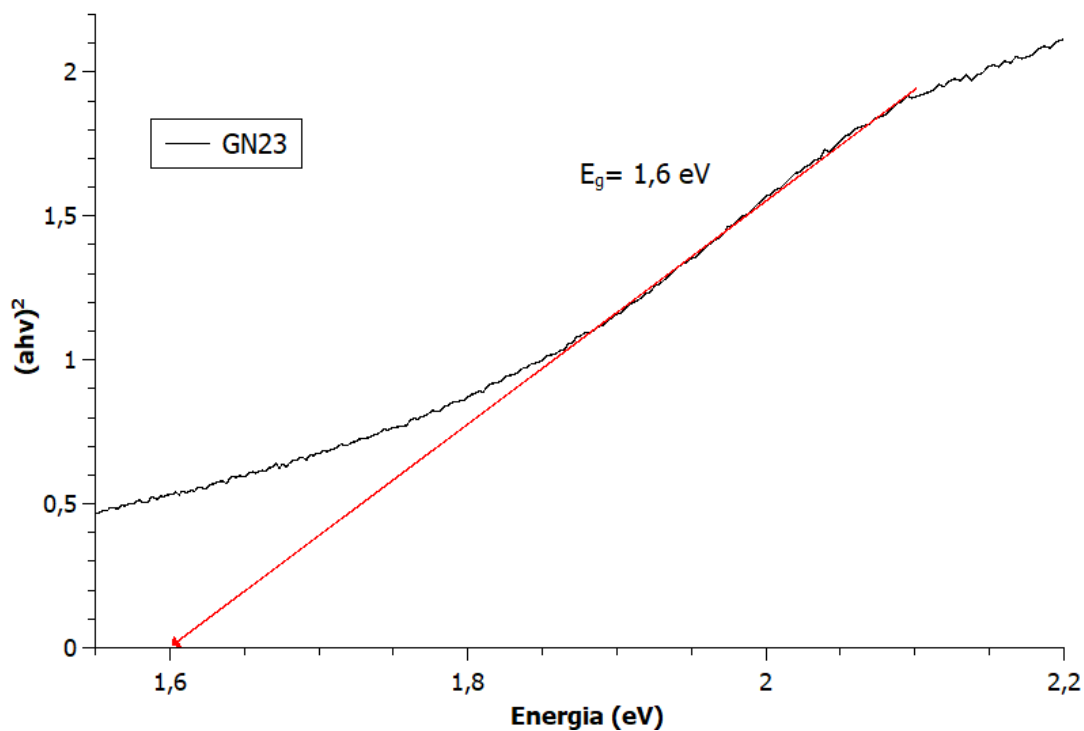


**Figura 29:** Espectro de absorvância em estado sólido normalizada para CHOBTZDZ, p-rosanilina e GN23



### 6.2.2.1 Tauc Plot

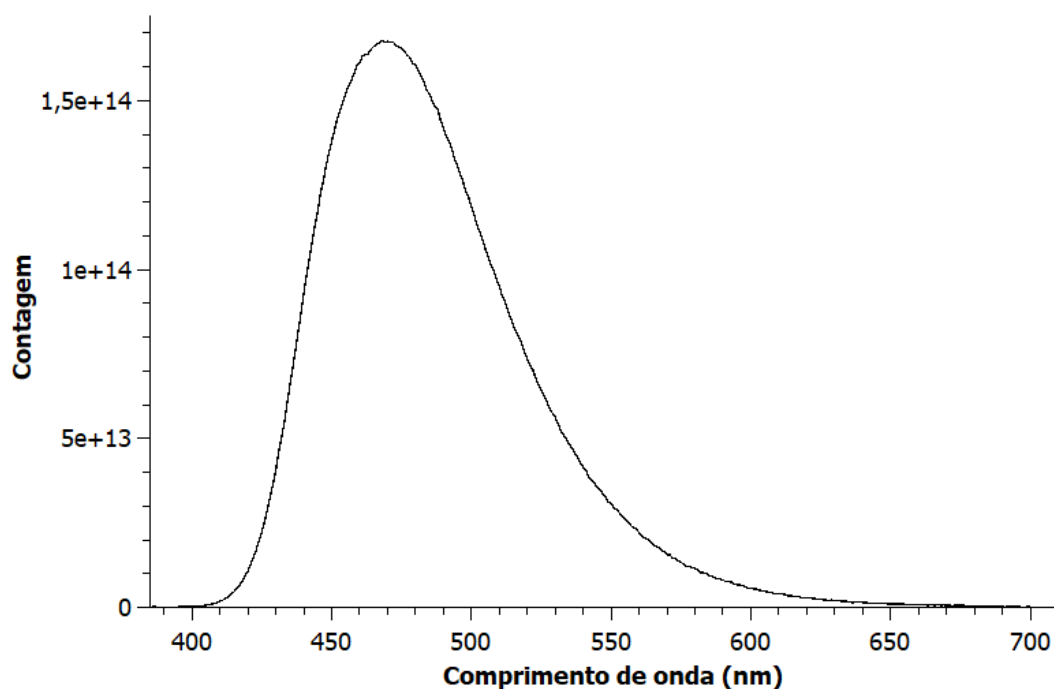
Pelo Tauc Plot (**Figura 30**) do material, observa-se que o band gap ótico  $E_g$  é de aproximadamente 1,6 eV para uma transição direta permitida ( $r = \frac{1}{2}$ ), logo, o material possui baixa diferença de energia entre a banda de condução e de valência que são as mais próximas do nível de Fermi do material, provavelmente, indicando que a passagem de elétrons entre os níveis é mais próxima a de semicondutores inorgânicos do que a de um semicondutor orgânico convencional. Essa baixa energia pode ser decorrente das conjugações e grande abundância de elétrons no sistema, o que permite alta mobilidade eletrônica, além da carga positiva na estrutura do material que poderia funcionar como um “buraco” para elétrons. Quando comparado a valores para semicondutores orgânicos mais conhecidos como poli(tiofeno) de aproximadamente 2 eV ou poli(acetileno) de aproximadamente 1,8 eV, os 1,6 eV do RIO-75 concorda em valor com semicondutores orgânicos poliméricos. Comparado a outros COFs, RIO-75 estaria próximo à faixa considerada como “*Low-bandgap*” para COFs, que é considerada menor do que 1,5 eV<sup>44</sup>. Para que a medida do Tauc Plot seja válida, a amostra precisa necessariamente ser de muito baixa cristalinidade ou amorfa, já que o método foi baseado em um modelo matemático para amostras amorfas<sup>45</sup>.

**Figura 30:** Tauc Plot de GN23 para a primeira transição permitida

### 6.2.3 Emissão de Fluorescência

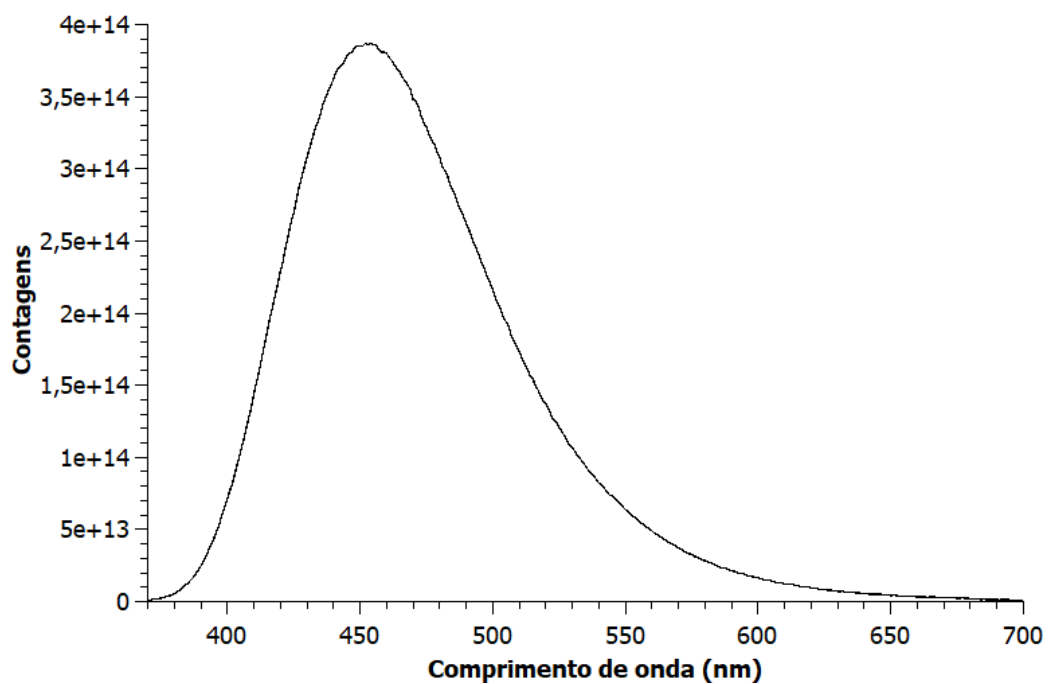
Para a emissão de fluorescência apenas foi possível realizar os experimentos com CHOBTDZ, por questões de tempo e apenas em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  já que *p*-rosanilina possui uma caracterização extensa em termos de absorção e emissão de fluorescência na literatura, a qual não foi encontrada com abundância para CHOBTDZ.

Com as informações do espectro de absorção, escolheu-se a faixa de 386 nm, o comprimento de onda do máximo de absorção da última banda para observar se havia emissão de fluorescência da molécula e o espectro de emissão encontra-se na **Figura 31**, abaixo.

**Figura 31:** Espectro de emissão a 386 nm para CHOBTZ em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

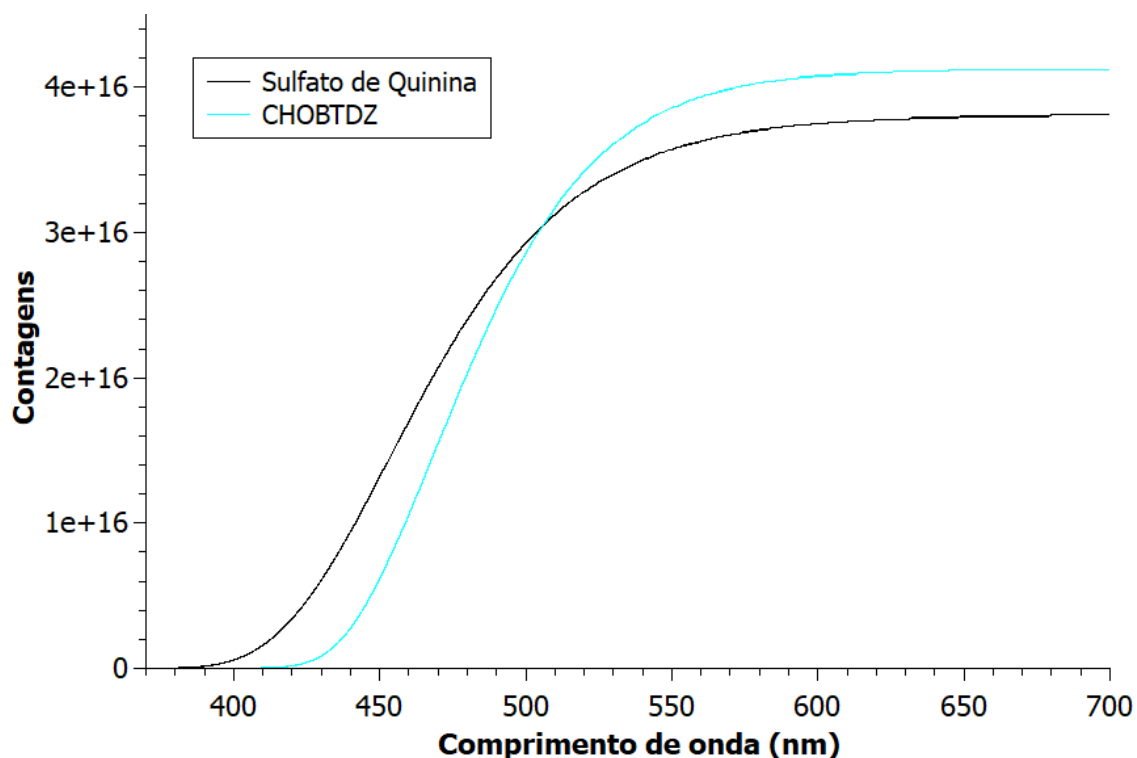
De posse do espectro de emissão do CHOBTZ, para determinar o rendimento quântico da amostra, escolheu-se um padrão com comprimento máximo de excitação mais próximo ao da amostra, que foi o Sulfato de Quinina, de comprimento de excitação máximo ( $\lambda_{ex}$ ) de 350 nm (**Figura 32**). Foi preparada a solução de Sulfato de Quinina a 0,1 M em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e ajustada a concentração para se obter uma absorção mais próxima o possível de 0,1. O mesmo foi feito para a solução de CHOBTZ em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , tentando ajustar a absorvância em 0,1, obtendo 0,129 para o Sulfato de Quinina e 0,116 para o CHOBTZ.

**Figura 32:** Espectro de emissão a 386 nm para Sulfato de Quinina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M



Com as soluções de absorvância conhecida, e o espectro de emissão do Sulfato de Quinina, realizado nas mesmas condições do CHOBTZ (figura x), integrou-se o espectro de emissão de ambas as substâncias para obter a informação de intensidade e calcular o rendimento quântico do CHOBTZ nessas condições, como mostra a **Figura 33**.

**Figura 33:** Espectro de emissão integrado para CHOBTDZ em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e Sulfato de Quinina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M



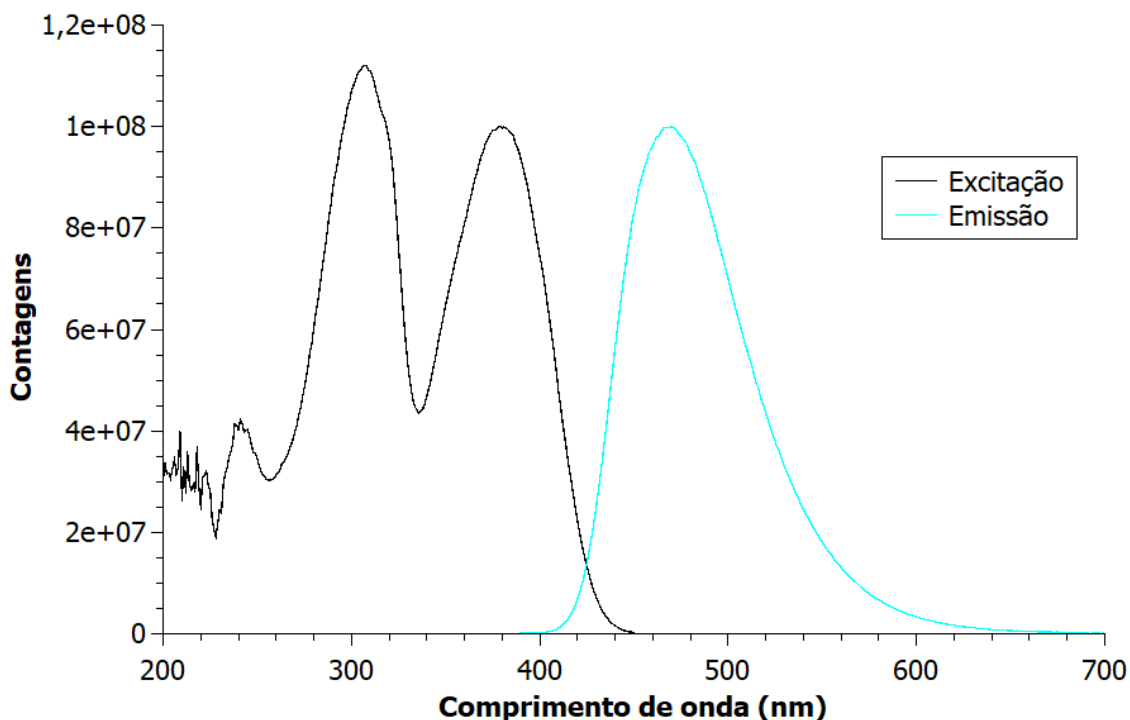
Para calcular o rendimento quântico de fluorescência ( $Q$ ), utiliza-se a **Equação 3**. Substituindo os valores abaixo na equação temos:

$Q_R = 0,577$ ;  $I = 4,12 \times 10^6$ ;  $I_R = 3,81 \times 10^6$ ;  $OD = 0,116$ ;  $OD_R = 0,129$ ;  $n = 1,424$ ;  $n_R = 1,333$

$$Q = 0,577 \times \frac{4,12 \times 10^6}{3,81 \times 10^6} \times \frac{0,129}{0,116} \times \frac{1,424^2}{1,333^2} = 0,792$$

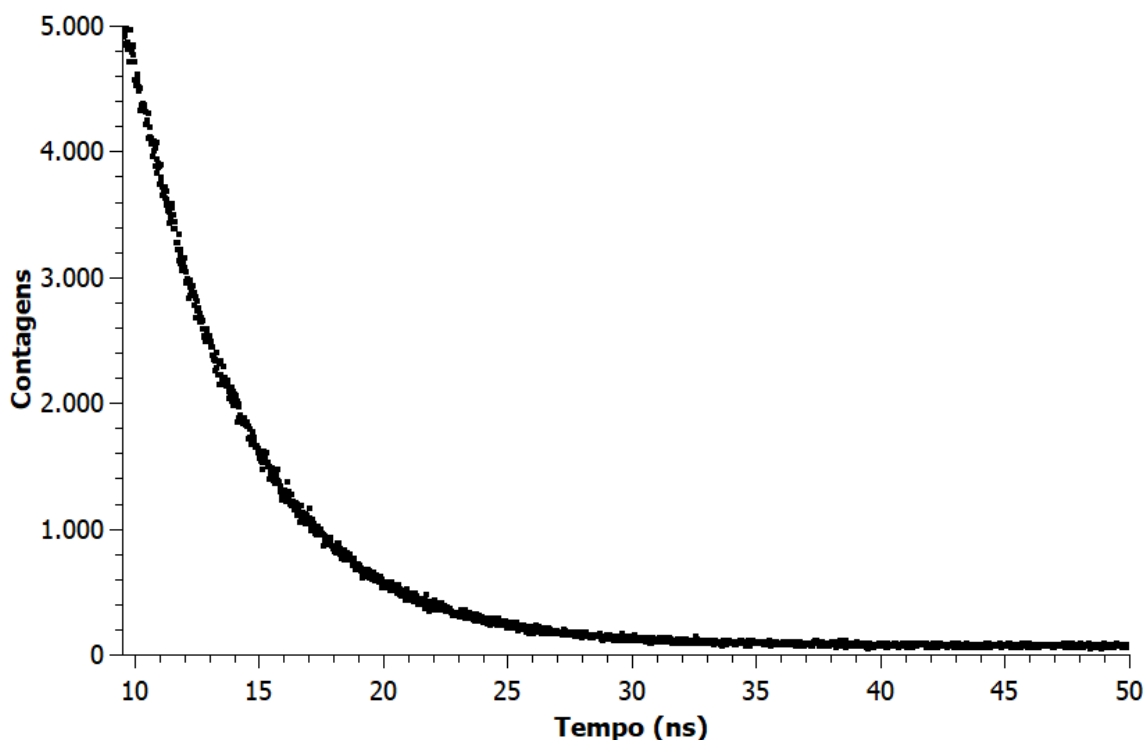
O valor de rendimento quântico de fluorescência experimental para CHOBTDZ, indicando que por volta de 80% das moléculas em estado excitado, decaem via fluorescência e os outros 20% passam por processos não-radiativos de relaxação do estado excitado.



**Figura 34:** Espectro de emissão e excitação de CHOBTDZ em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> normalizado

Do espectro de emissão e excitação normalizado (**Figura 34**), pode-se perceber as imagens especulares entre os espectros, relativo à transição entre os estados S<sub>0</sub> e S<sub>1</sub> da molécula, portanto, é possível afirmar que não há formação de exciplexo para a molécula no estado excitado, visto que os espectros de emissão e excitação são imagens especulares, logo não há transições provenientes de outras espécies no estado excitado. Além disso, o fit de decaimento do tempo de vida do estado excitado (**Figura 35**) é monoexponencial, ou seja, conta com a contribuição de apenas 1 espécie decaindo.

**Figura 35:** Fit de Decaimento do tempo de vida do estado excitado em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

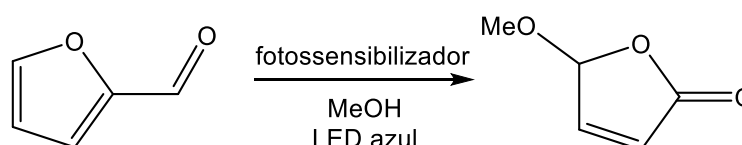


De posse do valor de tempo de vida do estado excitado  $\tau = 4,51 \text{ ns}$ , pode-se calcular o tempo de vida natural,  $\tau_n = \frac{\tau}{Q} = \frac{4,51}{0,792} = 5,69 \text{ ns}$ , e a partir de  $\tau_n$ , calcula-se a taxa de emissão  $\Gamma$  pela expressão  $\tau_n = \frac{1}{\Gamma}$ , onde  $\Gamma = \frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{5,69 \times 10^{-9}} = 1,8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Com a informação de  $\Gamma$  e  $\tau$ , a partir da equação  $\tau = \frac{1}{\Gamma + \kappa_{nr}}$ , pode-se calcular a taxa de decaimento não-radiativo reorganizando a expressão para  $\kappa_{nr} = \frac{1 - (\tau \times \Gamma)}{\tau} = \frac{1 - ((4,51 \times 10^{-9}) \times 175746924,43)}{4,51 \times 10^{-9}} = 4,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

### 6.3 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

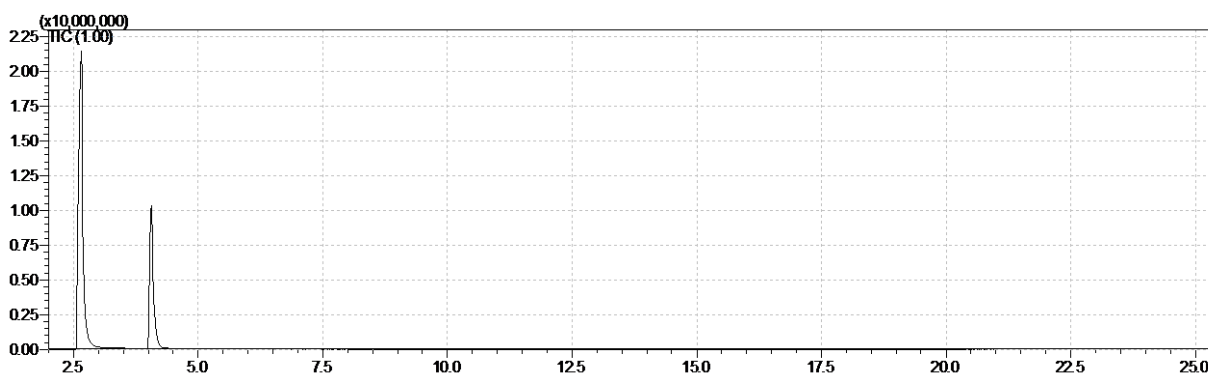
#### 6.3.1 Reação de Fotooxidação mediada por oxigênio singlete

**Figura 9:** Fotooxidação mediada por oxigênio singlete

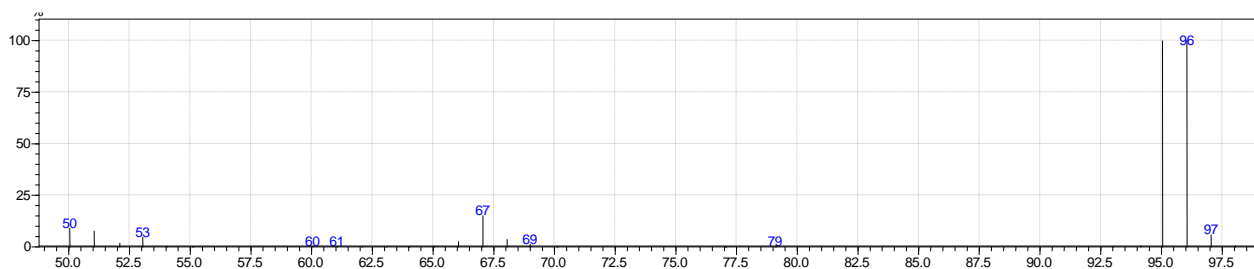


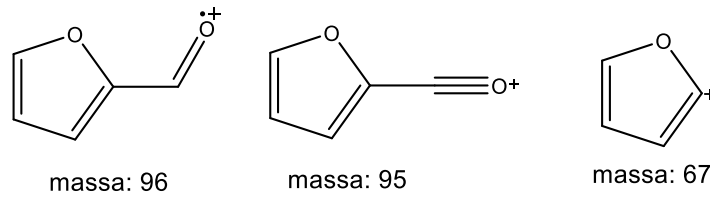
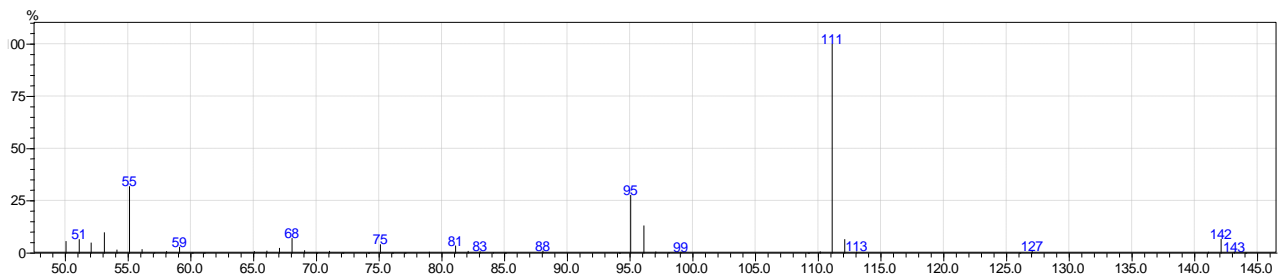
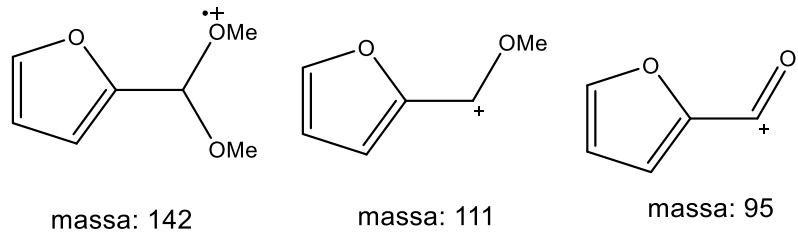
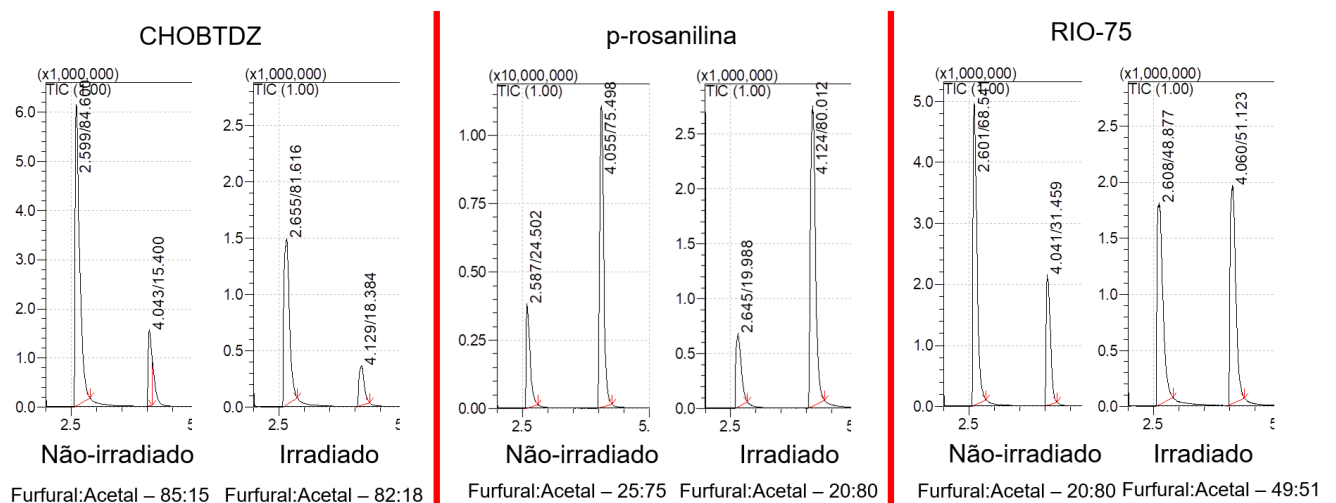
Para as reações de fotooxidação mediada por oxigênio singlete, incluindo os brancos sem irradiação, observou-se cromatogramas idênticos ao do furfural injetado (**Figura 36**), que mostra 2 picos, o primeiro referente ao furfural (m/z 96, 95 e 67) (**Figuras 37 e 38**), e o segundo referente ao produto de adição à carbonila do metanol, formando o acetal (m/z 142, 111 e 95) (**Figuras 39 e 40**). Dessa forma não se pode afirmar sobre os blocos de construção CHOBTDZ, *p*-rosanilina ou RIO-75 como fotossensibilizadores para essa reação de fotooxidação mediada por oxigênio singlete. Pela formação do acetal ser uma reação catalisada por ácido, tanto a *p*-rosanilina, quanto o RIO-75 mostraram um perfil de aumento de conversão cromatográfica do acetal em relação ao furfural. Porém, ao se observar os cromatogramas de RIO-75 irradiados e não-irradiados (**Figura 41**), observa-se um aumento de conversão cromatográfica para a reação irradiada em relação à não-irradiada, o que poderia indicar um aumento da acidez do meio, causada pela irradiação da luz LED azul no material através um processo de transferência de carga.

**Figura 36:** Cromatograma do furfural utilizado



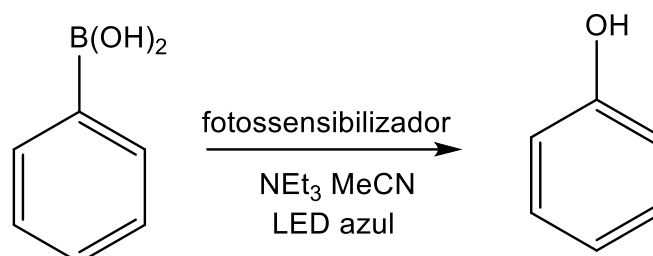
**Figura 37:** Espectro de massas do furfural utilizado (primeiro pico)



**Figura 38:** Fragmentos mais abundantes para o furfural**Figura 39:** Espectro de massas da espécie desconhecida (segundo pico)**Figura 40:** Fragmentos mais abundantes para o acetal**Figura 41:** Comparação entre cromatogramas dos blocos de construção e RIO-75 para furfural e acetal em termos conversão cromatográfica de área integrada para os dois picos.

### 6.3.2 Reação de hidroxilação oxidativa de ácido fenil borônico

Figura 10: Hidroxilação fotooxidativa de ácido fenil borônico



Para as reações de hidroxilação fotooxidativa de ácidos borônicos o produto (fenol) não foi detectado tanto nos cromatogramas quanto nas cromatografias em camada fina utilizando fenol como padrão de comparação, logo, não foi possível ter uma conclusão quanto à participação dos blocos de construção ou do RIO-75 na reação de hidroxilação fotooxidativa.

Uma das possibilidades para explicar o fato de tanto para a reação de fotooxidação mediada por oxigênio singlete quanto para a hidroxilação fotooxidativa não apresentarem resultados concretos é de que o éxciton gerado no processo de excitação se recombine muito rapidamente, por causa da transferência de carga nas espécies de forma intramolecular, e não haja tempo para a transferência de energia ou elétrons para as outras espécies no meio reacional. Sendo assim, apesar de não apresentar boa perspectiva como fotossensibilizador em reações fotoquímicas, RIO-75 poderia ser um bom prospecto em relação à condutividade de carga intramolecular.

## 7. Conclusões

A reação dos blocos de construção CHOBTZ e *p*-rosanilina via método solvotérmico gerou um material (RIO-75) de baixa cristalinidade e de espectros de infravermelho e difratograma de raios-X diferentes de seus reagentes. Os blocos de construção foram caracterizados através de espectroscopia no UV-Vis, para CHOBTZ e *p*-rosanilina, tanto para soluções em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  quanto para as soluções em

metanol, sendo as mesmas transições vistas no espectro de absorção UV-Vis em sólido para os blocos de construção, enquanto o espectro de absorção UV-Vis em sólido para RIO-75 mostra um padrão de soma entre os espectros dos reagentes, demonstrando que ambos estão incorporados ao material. CHOBTDZ exibe emissão de fluorescência, com rendimento quântico de aproximadamente 80% e tempo de vida do estado de transição de 4,51 ns para o decaimento do estado  $S_1$  para  $S_0$ . As reações de fotooxidação mediada por oxigênio singlete e hidroxilação fotooxidativas foram inconclusivas.

## 8. Referências

1. YAGHI, Omar M. *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**. [S. l.], v. 423, p. 705-714, 2003.
2. CÔTÈ, Adrian P. *et al.* Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. **Science**, [S. l.], v. 310, Ed. 5751, p. 1166-1170, 2005.
3. GENG, Keyu, *et al.* Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions **Chem. Rev.** [S. l.], v.120, p. 8814-8933, 2020.
4. EL-KADERI, Hani M. *et al.* Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. *Science*. [S. l.], v. 316, p. 268, 2007.
5. NAGAI, Atsushi. **Covalent Organic Frameworks**. Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd. 2020.
6. SONG, Yanpei. *et al.* Opportunities of Covalent Organic Frameworks for Advanced Applications. **Adv. Sci.** [S. l.], v. 6, Ed. 2 p. 1801410, 2019.
7. SONG, Yanpei. *et al.* Opportunities of Covalent Organic Frameworks for Advanced Applications. **Adv. Sci.** [S. l.], v. 6, Ed. 2 p. 1801410, 2019.
8. YAGHI, Omar M.; KALMUTZKI, Markus J.; DIERCKS, Christian S. **Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019.
9. LI, Xinle, *et al.* Expedient synthesis of covalent organic frameworks: a review. **J. Mater. Chem. A**. [S. l.], v. 8, p. 16045-16060, 2020.

10. ZENG, Yongfei. *et al.* Covalent organic frameworks formed with two types of covalent bonds based on orthogonal reactions. **J. Am. Chem. Soc.** [S. I.], v. 137, p. 1020-1023, 2015.
11. SCHLAPBACH, L., ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature** [S. I.], v. 414, p. 353-358, 2001.
12. IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, Ed.2 (the "Gold Book"). Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
13. FUSHIJIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**. [S. I.] v. 238, p. 37-38, 1972.
14. WANG, Han, *et al.* Covalent Organic Framework Photocatalysts: Structures and Applications. **Chemical Society Reviews** [S. I.] v. 49, p. 4135-4165, 2020.
15. LIN, Song, *et al.* Covalent Organic Frameworks Comprising Cobalt Porphyrins for Catalytic CO<sub>2</sub> Reduction in Water. **Science**, [S. I.] v. 349, p. 1208-1213, 2015.
16. WAN, Shun, *et al.* A belt-shaped, blue luminescent, and semiconducting covalent organic framework. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** [S. I.] v. 47(46), p. 8826-8830, 2008.
17. BANERJEE, Tanmay *et al.* Single-Site Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution from Covalent Organic Frameworks with Molecular Cobaloxime Co-Catalysts. **J. Am. Chem. Soc.** [S. I.] v. 139, p. 16228–16234, 2017.
18. HYNEK, Jan, *et al.* Designing Porphyrinic Covalent Organic Frameworks for the Photodynamic Inactivation of Bacteria. **ACS Appl Mater Interfaces**. [S. I.], v. 10, p. 8527-8535, 2018.
19. YANG, Lei-Lei, *et al.* Two-Photon Absorption Induced Cancer Immunotherapy Using Covalent Organic Frameworks. **Adv. Funct. Mater.** [S. I.], 2103056, 2021.
20. BURES, Filip. Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules. **RSC Adv.** [S. I.], v. 4, p. 58826, 2014.
21. HALDAR, Sattwick, *et al.*, Anthracene-Resorcinol Derived Covalent Organic Framework as Flexible White Light Emitter. **J. Am. Chem. Soc.** [S. I.], v. 140, p. 13367-13374, 2018.

22. WANG, Han, *et al.* Recent Progress in Covalent Organic Framework thin films: fabrications, applications and perspectives. **Chem. Soc. Rev.** [S. I.], v. 48, p. 488-516, 2019.
23. DUAN, Wentao *et al.* "Wine-Dark Sea" in an Organic Flow Battery: Storing Negative Charge in 2,1,3-Benzothiadiazole Radicals Leads to Improved Cyclability. **ACS Energy Letters** [S. I.], v. 5, p. 1156-1161, 2017.
24. WANG, Guang-Bo, *et al.* A benzothiadiazole-based covalent organic framework for highly efficient visible-light driven hydrogen evolution. **Chem. Commun.** [S. I.], v. 56, p. 12612-12615, 2020.
25. (CHEN, Weiben, *et al.* Benzothiadiazole functionalized D–A type covalent organic frameworks for effective photocatalytic reduction of aqueous chromium(VI). **J. Mater. Chem. A.** [S. I.], v. 7, p. 998-1004, 2019.
26. CHEN, Weiben, *et al.* Modulating Benzothiadiazole-Based Covalent Organic Frameworks via Halogenation for Enhanced Photocatalytic Water Splitting. **Angew. Chem. Int. Ed.** [S. I.], v. 59, p. 16902, 2020.
27. FREITAS, Sunny K. S. *et al.* Dye-based covalent organic networks. **JPhys Materials.** [S. I.], v. 3, 025011, 2020.
28. FREITAS, Sunny K. S. *et al.* A Carbocationic Triarylmethane-Based Porous Covalent Organic Network. **Chem. Eur. J.** [S. I.], v. 27, p. 2342, 2021.
29. VALEUR, Bernard. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications.** Alemanha: WILEY-VCH, 2002.
30. LEVINE, I. N. **Molecular Spectroscopy.** Ed.2 . New York: Wiley, 1975.
31. KASHA, Michael. Characterization of Eletronic Transitions in Complex Molecules. **Disc. Faraday Soc.** [S. I.], v.9 p.14-19, 1950.
32. LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy.** Ed. 3. Nova Iorque: Springer Science+Business Media, LLC. 2006.
33. BROUWER A. M., Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report), **Pure Appl. Chem.** [S. I.], v. 83, pp. 2213–2228, 2011.



34. RURACK K., Fluorescence Quantum Yields: Methods of Determination and Standards. **Springer Ser. Fluoresc.** [S. I], v.5, p.101–145, 2008.
35. Li *et al.*, Covalent organic framework as an efficient, metal-free, heterogeneous photocatalyst for organic transformations under visible light. **J. Mater. Chem. A.** [S. I], v.5, p.22933-229380, 2017.
36. WANG, Zi J. *et al.*, Porous conjugated polymer via metal-free synthesis for visible light-promoted oxidative hydroxylation of arylboronic acids. **Polymer.** [S. I], v.126, p.291-295, 2017.
37. TEIXEIRA, Rodolfo I. *et al.*, Glass wool supported ruthenium complexes: versatile, recyclable heterogeneous photoredox catalysts. **Catal. Sci. Technol.** [S. I], v.10, p.1273-1280.
38. DING, Aishun, *et al.* Visible light induced oxidative hydroxylation of boronic acids. **Tetrahedron Letters.** [S. I], v.60, p. 660–663, 2019.
39. DAS, Gobinda, *et al.* Viologen-Based Conjugated Covalent Organic Networks via Zincke Reaction. **J. Am. Chem. Soc.** [S. I.], v.139, p. 9558–9565, 2017.
40. SHIN, Richard Y. C., *et al.* Electron-Accepting Conjugated Materials Based on 2-Vinyl-4,5-dicyanoimidazoles for Application in Organic Electronics. **J. Org. Chem.** [S. I], v. 54, p. 3293–3298, 2009.
41. DOU, Chuandong, *et al.* Multistimuli-Responsive Benzothiadiazole-Cores Phenylene Vinylene Derivative with Nanoassembly Properties. **Langmuir.** [S. I], v. 27, p. 6323-6329, 2011.
42. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>>**Acesso em: 27/08/2021**
43. RATIVANICH, *et al.* Liquid Radiochromic Dosimetry. **Radiat. Phys. Chem.** [S. I], v.18. p. 1001-1010, 1981.
44. WANG, Rong, *et al.* An n-Type Benzobisthiadiazole-Based Covalent Organic Framework with Narrowed Bandgap and Enhanced Electroactivity. **Chem. Matter.** [S. I.], v. 33, p. 3566-3574, 2021.

45. TAUC, J. *et al.* Optical Properties and Electronic Structure of Ge. **Phys. Stat. Sol.** [S. I], v.15, p.627, 1966.