

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GABRIEL ALMEIDA MENDONÇA DA SILVA

IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO *CIS*-RU(BPY)₂CL₂ NAS REDES ORGÂNICAS
COVALENTES RIO PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS
FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS

RIO DE JANEIRO

2025

Gabriel Almeida Mendonça da Silva

IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO $CIS-RU(BPY)_2CL_2$ NAS REDES ORGÂNICAS
COVALENTES RIO PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS
FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
PGQu, Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como requisito parcial à obtenção
do título de mestre em Ciências.

Orientador: Raoni Schroeder Borges Gonçalves

Coorientadora: Marciela Scarpellini

Rio de Janeiro

2025

Gabriel Almeida Mendonça da Silva

IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO $CIS-RU(BPY)_2CL_2$ NAS REDES ORGÂNICAS
COVALENTES RIO PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS
FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
PGQu, Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como requisito parcial à obtenção
do título de mestre em Ciências.

Aprovado em: 21/08/2025

Dra. Marciela Scarpellini, UFRJ

Dr. Josué Sebastián Bello Forero, UFRJ

Dr. Francisco Manoel dos Santos Garrido, UFRJ

CIP - Catalogação na Publicação

S586i Silva, Gabriel Almeida Mendonça da
Imobilização do complexo cis-Ru(bpy)₂Cl₂ nas
redes orgânicas covalentes RIO para o
desenvolvimento de novos fotocatalisadores
heterogêneos / Gabriel Almeida Mendonça da Silva. --
Rio de Janeiro, 2025.
150 f.

Orientador: Raoni Schroeder Borges Gonçalves.
Coorientadora: Marciela Scarpellini.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós
Graduação em Química, 2025.

1. Redes Orgânicas Covalentes. 2. Fotocatálise.
3. Fotocatálise Heterogênea. 4. cis-Diclorobis(2,2'-
bipiridina)rutênio(II). I. Schroeder Borges
Gonçalves, Raoni, orient. II. Scarpellini, Marciela,
coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por todo o suporte, educação e amor. Eles são o alicerce da minha vida e, sem dúvidas, cada passo dado foi possível graças a eles. Também agradeço à minha namorada, Anne Galvão, por todo o amor e carinho, tão reconfortantes e necessários em um dos momentos mais desafiadores desta jornada.

Aos meus orientadores, Raoni Gonçalves e Marciela Scarpellini, minha profunda admiração. Vocês são exemplos de pesquisadores, professores e amigos. Em especial, agradeço ao professor Raoni, que em 2019 me abriu as portas da pesquisa pela qual tenho tanto carinho, convidando-me a integrar seu projeto. Desde então, construímos uma relação profissional e de amizade que se fortaleceu ao longo dos anos, na qual pude reconhecer sua competência para orientar e paciência para guiar. À professora Marciela, que gentilmente me acolheu ainda na graduação, auxiliou-me a superar momentos difíceis e me orientou com sabedoria. Neste ano, tive a felicidade de tê-la formalmente como orientadora, sempre competente e inspiradora.

Agradeço também aos professores Pierre Esteves, José Barros, Camilo Lima e Roberto Faria pelos ensinamentos e pelo constante suporte, sempre solícitos no esclarecimento de dúvidas ao longo da pesquisa. Registro, ainda, meu agradecimento à PGQU, em especial a Luciana Benevides, pela atenção e prontidão em solucionar todas as questões e desafios que surgiram durante este percurso.

Aos companheiros de pesquisa, Leandro Sodré e Letícia Duarte, agradeço pela troca de conhecimento e pela seriedade na condução do trabalho, sempre com apoio mútuo. Estendo este agradecimento aos amigos dos labor rios LACASO e LDCB: boa parte da minha vida profissional e pessoal foi compartilhada com as pessoas que os compõem, e tive a sorte de poder contar com cada um, tornando a caminhada mais leve.

Agradeço aos profissionais do LIP, LABRMN-L e LACES, situados na UFRJ, e ao LABSPECTRO, da PUC-Rio, pelas análises realizadas neste projeto. Pelo mesmo motivo, registro meu agradecimento ao professor Sidnei Moura (UCS) e ao Labor rio de Biotecnologia de Produtos Naturais e S nticos, bem como   pesquisadora Carol Ligiero, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Seus ensinamentos e contribuições foram cruciais para a pesquisa.

Por fim, agradeço   banca examinadora, composta pelos professores Francisco Garrido e Josué Sebast  n, profissionais por quem tenho grande estima.   uma honra t -los como avaliadores, e tenho certeza de que o projeto se beneficiar  de seus valiosos conhecimentos.

RESUMO

SILVA, Gabriel Almeida Mendonça. **Imobilização do complexo *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂ nas redes orgânicas covalentes RIO para o desenvolvimento de novos fotocatalisadores heterogêneos**. Rio de Janeiro, 2025. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

O uso da luz em reações químicas, especialmente na fotocatálise, tem se destacado como uma abordagem sustentável e eficiente para a realização de sínteses orgânicas. Entre os fotossensibilizadores mais promissores, destacam-se os complexos metálicos, como o [Ru(bpy)₃]²⁺, devido à sua capacidade de realizar transferências eletrônicas após excitação por luz visível. Embora os sistemas homogêneos ofereçam vantagens como alta difusão no meio reacional e sítios ativos bem definidos, sua recuperação e reutilização representam um desafio, especialmente em aplicações em larga escala. Uma alternativa viável é a imobilização desses complexos em suportes sólidos, conciliando os benefícios dos sistemas homogêneos e heterogêneos. Nesse cenário, as redes orgânicas covalentes (COFs) surgem como excelentes plataformas de imobilização, graças à sua estrutura porosa, elevada área superficial e estabilidade térmica. Com base nisso, este trabalho propõe a imobilização do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂]·xH₂O em COFs contendo ligações imina com grupos azo, com o objetivo de desenvolver fotocatalisadores heterogêneos mais eficientes e reutilizáveis, voltados para transformações mediadas por luz. Foram sintetizados quatro COFs, denominados RIO-n (Reticular Innovative Organic Frameworks), os quais serviram como suportes para a ancoragem do complexo metálico, originando os compósitos do tipo [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-XX]Cl. A caracterização dos materiais foi realizada por técnicas como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e difração de raios X em pó (DRXP). A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) revelou teor de rutênio entre 0,20% e 0,46% em massa nos compósitos. O potencial fotocatalítico foi avaliado por meio de sondas para detecção de oxigênio singlete e arilação fotorredutiva. Os resultados indicaram que os compósitos não atuam como fotocatalisadores eficientes em reações mediadas por oxigênio singlete. Em contrapartida, demonstraram bom desempenho em processos de transferência monoelétrica. Além disso, testes de integridade revelaram limitações quanto ao uso desses materiais em acetonitrila, devido à ocorrência de lixiviação.

Palavras-chave: Fotocatálise; Redes Orgânicas Covalentes; Fotocatálise Heterogênea; *cis*-Diclorobis(2,2'-bipiridina)rutênio(II).

ABSTRACT

The use of light in chemical reactions, particularly in photocatalysis, has emerged as a sustainable and efficient approach for performing organic syntheses. Among the most promising photosensitizers are metal complexes such as $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, known for their ability to perform electron transfer processes upon visible light excitation. Although homogeneous systems offer advantages such as high diffusion in the reaction medium and well-defined active sites, their recovery and reuse pose challenges, especially for large-scale applications. A viable solution is the immobilization of these complexes onto solid supports, combining the benefits of both homogeneous and heterogeneous catalysis. In this context, covalent organic frameworks (COFs) stand out as excellent immobilization platforms due to their porous structures, high surface area, and thermal stability. Based on this, the present work proposes the immobilization of the $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ complex onto COFs containing imine linkages with azo groups, aiming to develop more efficient and reusable heterogeneous photocatalysts for light-driven transformations. Four COFs were synthesized, named RIO-n (Reticular Innovative Organic Frameworks), and used as supports for the ruthenium complex, resulting in the formation of novel composites of the type $[\text{RuII}(\text{bpy})_2@\text{RIO-XX}]\text{Cl}$. The materials were characterized by techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and powder X-ray diffraction (PXRD). Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) revealed ruthenium content ranging from 0.20% to 0.46% by weight in the composites. The photocatalytic potential was evaluated using singlet oxygen probes and phosphorescence analyses. The results indicated that the composites are not effective photocatalysts for singlet oxygen-mediated reactions. On the other hand, they showed good performance in single-electron transfer processes. Additionally, integrity tests revealed limitations in the use of these materials in acetonitrile due to leaching.

Keywords: Photocatalysis; Covalent Organic Frameworks; Heterogeneous Photocatalysis; *cis*-Dichlorobis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Os 12 Princípios da Química Verde.....	20
Figura 2: Complexos metálicos e corantes orgânicos utilizados como fotocatalisadores.	21
Figura 3: Simetria de monômeros e redes porosas.	23
Figura 4: Síntese do compósito $\text{TiO}_2@\text{COF}$	24
Figura 5: Estratégias de design de COFs e suas aplicações.	24
Figura 6: Complexo de Rutênio (II).	25
Figura 7: Diagrama de Jablonsk do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ com constantes de tempo experimentais para processos ultrarrápidos.	28
Figura 8: Abordagem geral da adsorção do fotocatalisador catiônico $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em um óxido. Essa estratégia é aplicada à síntese de dois terpenos de importância comercial.	30
Figura 9: Imagens de HRTEM nos painéis superiores de a) NCS, b) NCS-Fen e c) NCS-Ru (os círculos vermelhos destacam as regiões eletrodensas), acompanhadas nos painéis inferiores pelas respectivas regiões de nível fundamental de C 1s e N 1s (no inserto) obtidas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).	33
Figura 10: Duas formas diferentes de representar algumas unidades de construção (SBUs) de MOFs baseadas em ligantes carboxilatos. À esquerda: O, vermelho; C, preto; poliedros metal-oxigênio em azul; polígono ou poliedro definidos pelos átomos de carbono do carboxilato (SBUs) em vermelho. À direita: representação química.	35
Figura 11: Redes de Kagomé em (a) FJI-Y1 e (b) FJI-Y2. (c) Rede conectada (4,6) nos FJI-Y1 e FJI-Y2. (d) Múltiplas interações intermoleculares entre os ligantes BINDI e os cátions $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]$ no FJI-Y2. Estruturas porosas tridimensionais de (e) FJI-Y1 e (f) FJI-Y2 com os cátions $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]$ encapsulados nos poros destacados em amarelo.	37
Figura 12: Diagramas topológicos básicos para o projeto de COFs 2D e 3D.	39
Figura 13: Ilustração de uma rede adamantóide interpenetrada.	41
Figura 14: (a) Representação esquemática da alteração estrutural reversível induzida por THF, que leva à expansão dos poros do COF; (b) padrões de DRX simulados e experimentais do COF imerso em THF e do COF ativado (prístino); (c) comutação na adsorção de CO_2 pelo COF ativado ao longo de sete ciclos consecutivos. (imerso em THF: vermelho; sem THF: preto), a 273 K.	42
Figura 15: (a) espectro de refletância difusa UV-vis de estado sólido (RDS). (b) Cálculo do band-pelo plot de Tauc para o Ru-COF.	46
Figura 16: Mecanismo de abertura fotocatalisada de epóxido.	52
Figura 17: Diagrama de Jablonski do Ru (II) com o mecanismo ISC simplificado.	63
Figura 18: Fotoativação de um complexo octaédrico de rutênio do estado fundamental para o excitado via luz visível e ISC, seguida por relaxamento por redução ou oxidação.	64
Figura 19: Estruturas do (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Sudan I})]^+$, (b) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{en})]^{2+}$ e (c) $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ox})$	65
Figura 20: PXRD do RIO-12.	74
Figura 21: PXRD corrigido (RIO-12).	75
Figura 22: Ajuste Gaussiano (RIO-12).	76
Figura 23: Espectros de PXRD (RIO-13).	77
Figura 24: FTIR dos RIO-12 e -13.	78
Figura 25: PXRD CONs - a) RIO-54; b) RIO-55; c) RIO-54 com ajuste na linha base; d) RIO-55 com ajuste na linha base.	81
Figura 26: Espectro de infravermelho MID dos CONs.	83
Figura 27: Espectros de UV-vis dos complexos de Ru(II) polipiridil em acetonitrila.	86
Figura 28: Etanol recolhido na primeira lavagem e o arranjo para a extração por Soxhlet.	88

Figura 29: Espectros de infravermelho (MID) dos compósitos (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$	89
Figura 30: Espectros de infravermelho (FAR) dos compósitos (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$	90
Figura 31: Difrátogramas de raios X dos compósitos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}]\text{Cl}$	91
Figura 32: MEV dos compósitos (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ na escala de $50\mu\text{m}$	93
Figura 33: MEV dos compósitos (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ na escala de $5\mu\text{m}$	94
Figura 34: MEV-EDS dos compósitos (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ na escala de $60\mu\text{m}$. Pontos em verde são locais de análise elemental	95
Figura 35: Diagrama do orbital molecular do oxigênio tripleto e singleto.	97
Figura 36: Espectros de UV-Vis da lixiviação em acetonitrila: (a) RIO-12, (b) RIO-13, (c) RIO-54, (d) RIO-55 Linha cheia – compósito; tracejada – COF; pontilhada – padrão cis- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$...	99
Figura 37: Espectros de UV-Vis da lixiviação em diclorometano: (a) RIO-12, (b) RIO-13, (c) RIO-54, (d) RIO-55 Linha cheia – compósito; tracejada – COF; pontilhada – padrão cis- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	100
Figura 38: Espectros de UV-vis de lixiviação do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$	101
Figura 39: Espectros de UV-vis da estabilidade em acetonitrila: (a) RIO-12, (b) RIO-13, (c) RIO-54, (d) RIO-55 Linha cheia – compósito; tracejada – COF; pontilhada – padrão cis- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	103
Figura 40: Espectros de UV-vis da estabilidade em clorofórmio: (a) RIO-12, (b) RIO-13, (c) RIO-54, (d) RIO-55 Linha cheia – compósito; tracejada – COF; pontilhada – Triformilresorcinol (TFR)	104
Figura 41: Espectros de UV-vis da estabilidade em diclorometano: (a) RIO-12, (b) RIO-13, (c) RIO-54, (d) RIO-55 Linha cheia – compósito; tracejada – COF; pontilhada – padrão cis- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	105
Figura 42: Sinais observados para o espectro de massas obtido a partir do filtrado após o teste de estabilidade com o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ em acetonitrila. O padrão isotópico do complexo de rutênio $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ foi selecionado	109
Figura 43: Sinais observados para o espectro de massas obtido a partir do filtrado após o teste de estabilidade com o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$ em acetonitrila. O padrão isotópico do complexo de rutênio $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ foi selecionado	111
Figura 44: Sinais observados para o espectro de massas obtido a partir do filtrado após o teste de estabilidade com o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$ em acetonitrila. O padrão associado a processo de degradação do material foi selecionado	112
Figura 45: Perfis de fragmentação de PEG obtidos nos testes em clorofórmio: (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$; (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$	113
Figura 46: Espectro de ^1H do 1,3,5- triformilresorcinol (TFR) em DMSO-d	128
Figura 47: Espectro de ^{13}C do 1,3,5- triformilresorcinol (TFR) em DMSO-d	128
Figura 48: Espectro de RMN ^1H 2,4,6-Triformilfluoroglucinol (TFFG) em CDCl_3	129
Figura 49: Espectro de ^{13}C do 2,4,6-Triformilfluoroglucinol (TFFG) em CDCl_3	129
Figura 50: Espectro de RMN ^1H cis- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	130
Figura 51: Espectro de RMN ^1H trans- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	131
Figura 52: Espectro de RMN 3-aril-4-(N-aril)aminocumarina	132
Figura 53: Espectro de infravermelho do TFR	133
Figura 54: Espectro de infravermelho do TFFG	133
Figura 55: Espectros de infravermelho MID/FAR cis e trans- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	134

Figura 56: Espectros de infravermelho MID/FAR do compósitos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-1X}] \text{Cl}$. Em vermelho o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}] \text{Cl}$ e em preto o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}] \text{Cl}$	134
Figura 57: Espectros de infravermelho MID/FAR do compósitos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-5X}] \text{Cl}$. Em vermelho o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}] \text{Cl}$ e em preto o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}] \text{Cl}$	135
Figura 58: Espectros de UV-vis dos complexos de Ru(II) polipiridil.	136
Figura 59: Espectro de UV-vis da lixiviação em clorofórmio. Linha cheia - compósito $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}] \text{Cl}$; linha tracejada – COF RIO-XX e linha pontilhada - cis- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2 \text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}] \text{Cl}$; (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}] \text{Cl}$; (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}] \text{Cl}$; (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}] \text{Cl}$	136
Figura 60: Espectro de UV-vis de lixiviação em tetraidrofurano. Linha cheia - compósito $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}] \text{Cl}$; linha tracejada – COF RIO-XX e linha pontilhada – cis- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2 \text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}] \text{Cl}$; (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}] \text{Cl}$; (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}] \text{Cl}$; (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}] \text{Cl}$	137
Figura 61: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}] \text{Cl}$ em acetonitrila.	138
Figura 62: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}] \text{Cl}$ em acetonitrila.	138
Figura 63: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}] \text{Cl}$ em acetonitrila.	139
Figura 64: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}] \text{Cl}$ em acetonitrila.	139
Figura 65: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}] \text{Cl}$ em diclorometano.	140
Figura 66: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}] \text{Cl}$ em diclorometano.	140
Figura 67: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}] \text{Cl}$ em diclorometano.	141
Figura 68: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}] \text{Cl}$ em diclorometano.	141
Figura 69: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}] \text{Cl}$ em clorofórmio.	142
Figura 70: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}] \text{Cl}$ em clorofórmio.	142
Figura 71: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}] \text{Cl}$ em clorofórmio.	143
Figura 72: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}] \text{Cl}$ em clorofórmio.	143
Figura 73: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}] \text{Cl}$ em tetraidrofurano.	144
Figura 74: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}] \text{Cl}$ em tetraidrofurano.	144
Figura 75: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}] \text{Cl}$ em tetraidrofurano.	145
Figura 76: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}] \text{Cl}$ em tetraidrofurano.	145
Figura 77: Ajuste da linha base (RIO-12).	146
Figura 78: Ajuste do PXRD (RIO-12).	147
Figura 79: Espectros de energia dispersiva de raio-X (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}] \text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}] \text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}] \text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}] \text{Cl}$	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Otimização da reação fotocatalítica de abertura do epóxido.	51
Tabela 2: Tamanho do cristalito (RIO-12).	76
Tabela 3: Tamanho do cristalito (RIO-13).	78
Tabela 4: Conteúdo de rutênio (ICP-MS).	90
Tabela 5: Resultado do tamanho de cristalito e espaço interplanar para os compósitos [Ru ^{II} (bpy) ₂ @RIO-XX]Cl.	92
Tabela 6: Correlação dos resultados obtidos entre COFs e compósitos [Ru ^{II} (bpy) ₂ @RIO-XX]Cl. Em preto resultados após a imobilização de rutênio e em vermelho resultados antes da imobilização.	92
Tabela 7: Tabela do resultado médio da composição elementar dos materiais.	95
Tabela 8: Área superficial (S _{BET}) dos COFs-RIO determinadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) pelo grupo de pesquisa.	96
Tabela 9: Solvente x constante dielétrica a 20 °C.	102
Tabela 10: Comparativo do máximo de absorção do UV-vis para os testes de integridade em acetonitrila.	103
Tabela 11: Isótopos de rutênio.	110
Tabela 12: íon molecular.	112
Tabela 13: Composição elementar superficial do [Ru ^{II} (bpy) ₂ @RIO-12]Cl pelo EDS.	148
Tabela 14: Composição elementar superficial do [Ru ^{II} (bpy) ₂ @RIO-13]Cl pelo EDS.	149
Tabela 15: Composição elementar superficial do [Ru ^{II} (bpy) ₂ @RIO-54]Cl pelo EDS.	149
Tabela 16: Composição elementar superficial do [Ru ^{II} (bpy) ₂ @RIO-55]Cl pelo EDS.	150

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Fragmento básico presente nas estruturas dos COFs (a) RIO-1X e (b) RIO-5X. Em destaque, os grupos aza-fenol e aza-imino como possíveis sítios de coordenação com o centro metálico.	26
Esquema 2: Amidoalquilação de Friedel-Crafts sensibilizada por $[Ru(bpy)_3]^{2+}$	28
Esquema 3: Arilação de 4-(N-aril)aminocumarinas sensibilizada por $[Ru(bpy)_3]^{2+}$	29
Esquema 4: Fotooxidação do Ácido dihidroartemisinico por $[Ru(bpy)_3]^{2+}/SiO_2$	31
Esquema 5: heterogeneização de $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ em NC para foto-oxidação.	32
Esquema 6: Funcionalização de NC e imobilização de $[Ru(bpy)_2Cl_2]^{2+}$	33
Esquema 7: Síntese de produto químico bioativo relevante por oxidação fotocatalítica realizada com NCS-Ru.	34
Esquema 8: Síntese do MOFs FJI-Y1 e FJI-Y2.	36
Esquema 9: Acoplamento desidrogenativo cruzado por FJI-Y2.	38
Esquema 10: Mecanismo de catálise cooperativa proposto do radical NDI (ciclo azul) e do fotocatalisador $[Ru^{II}(bpy)_3]$ (ciclo vermelho) via SET.	38
Esquema 11: Síntese do COF 3D, estrutura interpenetrada e funcionalização com cis- $Ru(bpy)_2Cl_2$	41
Esquema 12: Reação oxidativa de Strecker.	43
Esquema 13: Mecanismo proposto para a reação oxidativa de Strecker com Ru-COF.	44
Esquema 14: Síntese do COF baseado em ligação imina e a imobilização de cis- $[Ru^{II}(bpy)_2Cl_2]$ pós síntese para gerar o Ru-COF.	45
Esquema 15: Acoplamento oxidativo cruzado (AOC) promovido pelo Ru-COF.	47
Esquema 16: Mecanismo do acoplamento oxidativo cruzado mediado por ácido de Lewis.	47
Esquema 17: Rota sintética do COF com ligação sp^2 conjugada e Ru-COF.	48
Esquema 18: Desprotonação do carbono alfa à nitrila.	49
Esquema 19: Esquema de setas para a formação do COF sp^2 conjugado semelhante a uma condensação de Knoevenagel.....	49
Esquema 20: Abertura de anel mediada por Ru-COF.....	50
Esquema 21: Imobilização dos complexos de rutênio nos COFs RIO.....	61
Esquema 22: Representação de uma reação fotocatalítica de um complexo de rutênio (II) com ligantes di-imina. L: ligante di-imina, D: doador de elétron, A: acceptor de elétron, E_{ox} : potencial de oxidação, E_{red} : potencial de redução.	63
Esquema 23: Síntese de complexos $[Ru^{II}(terpy)(L)(Cl)]^+$ e $[Ru^{II}(terpy)(L)(H_2O)]^{2+}$	65
Esquema 24: Síntese do $[Ru(HL)_2](ClO_4)_2$	66
Esquema 25: Fragmento básico presente nas estruturas dos COFs (a) RIO-1X e (b) RIO-5X. Em destaque, os grupos aza-fenol e aza-imino como possíveis sítios de coordenação com o centro metálico.	67
Esquema 26: Síntese dos blocos de montagem.	68
Esquema 27: Reação de Duff, Formação de ligação C-C.	69
Esquema 28: Reação de Duff, rearomatização e hidrólise.	69
Esquema 29: Formilação via acetato de formamidina.	70
Esquema 30: Síntese do RIO-12 e RIO-13 por condensação de cloridrato de hidrazina (51) e 2,4,6-triformilresorcinol (43), 2,4,6-triformilfluoroglucinol (45).	71
Esquema 31: Esquema geral para a reação de Schiff e o equilíbrio para formação de sua respectiva enamina.	72
Esquema 32: Equilíbrio tautomérico do RIO-13.	73
Esquema 33: Rota sintética dos CONs RIO-54 e -55.....	80
Esquema 34: Síntese dos complexos de rutênio polipiridínicos.	84
Esquema 35: Pseudorrotação de Berry, equilíbrio de conversão do complexo cis para o trans.	85

Esquema 36: Imobilização dos complexos de rutênio nos COFs RIO.....	87
Esquema 37: Foto-oxidação do 1,5-dihidroxinaftaleno para obtenção da juglona.	98
Esquema 38: Mecanismo de geração de intermediários pela degradação de corantes azo.....	106
Esquema 39: Possível esquema de degradação do bismarck brown Y pela reação de Feton.....	106
Esquema 40: Mecanismo de reação de oxigênio singlete com 4-aril-azo-1-naftol.	107
Esquema 41: Reação de arilação fotorredutiva.	114
Esquema 42: Proposição de mecanismo de arilação fotorredutiva da 4-(N-aril)aminocumarina pelo [Ru ^{II} (bpy) ₂ @RIO-55]Cl.	115

LISTA DE SIGLAS

ACN	Acetonitrila
AOC	Acoplamento oxidativo cruzado
BC	Banda de condução
BDYDAN	5,5'-bis(cianometil)-2,2'-bipiridina
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BPDCA	2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldeído
BV	Banda de valência
CCF	Cromatografia em camada fina
CG-MS	Cromatografia gasosa acoplado ao massas
COF	Covalent organic frameworks
CON	<i>Covalent organic networks</i>
DCM	Diclorometano
DFT	Teoria funcional da densidade (<i>Density functional theory</i>)
DMF	N,N-dimetilformamida
DMPO	5,5-Dimetil-1-pirrolina-N-óxido
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRXP	Difração de Raio-X em pó
EDS	Espectroscopia de raios X dispersiva de energia
EF	Estado fundamental
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
ES	Elétron secundário
ESI	Ionização por eletrospray
FJI	Fujian Institute
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HMTA	Hexametilenotetramina
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
HRMET	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
HRMS	Espectrometria de massas de alta resolução
HRTEM	Microscopia eletrônica de alta resolução por transmissão
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
ISC	Cruzamento intersistema - Intersystem crossing
LC-MS	Cromatografia líquida-espectrometria de massas de alta resolução

LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MEV-EDS	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva
MLCT	Metal-to-ligand charge transfer
MOF	Metal Organic Frameworks
NC	Nanotubo de carbono
NCS	Nanotubo de carbono de parede simples
NDI	1,4,5,8-Naftalenodiimida
PDRX	Difração de Raio-X em pó
PEG	Polietilenoglicol
pH	Potencial hidrogeniônico
RDS	Refletância difusa UV-vis de estado sólido
RF	Fator de retenção
RIO	<i>Reticular Innovative Organic Frameworks</i>
RMN	Ressonância magnética nuclear
S_{BET}	Área Superficial determinada pelo método BET
SBU_s	Unidades de construção secundárias
SET	<i>Single electron transfer</i>
TAB	1,3,5-tris-(4-aminofenil)benzeno
TAPM	Tetra(p-aminofenil)metano
TCML	Transferência de carga metal-ligante
TEE	Transferência de energia eletrônica
TEMPO	(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxidanil
TFA	Ácido Trifluoroacético
TFFG	Triformilfluoroglucinol
TFPB	5'-(4-formilfenil)-[1,1':3',1''-terfenil]-4,4''-dicarbaldeído
TFR	Triformilresorcinol
THF	Tetraidrofurano
TMSCN	Cianeto de trimetilsilila
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UV-Vis	Espectroscopia de ultravioleta-visível
UV-Vis DRS	Espectroscopia de reflectância difusa ultravioleta-visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
LED	<i>Light Emitting Diode</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

©	Copyright
°C	Graus Celsius
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
Å	Angstrom
C	Carbono
cm	Centímetros
d _{Bragg}	Espaçamento interplanar
fs	Femtosegundo
h	Hora
id	Diâmetro interno (<i>internal diameter</i>)
kV	Quilovolt
M	Molar (mol.L ⁻¹)
N	Nitrogênio
nm	Nanômetro
ns	Nanossegundos
O	Oxigênio
od	Diâmetro externo (<i>outer diameter</i>)
ppm	Parte por milhão
R ²	Coefficiente de determinação
Ru	Rutênio
S ₀	Estado fundamental singleto
S ₁	Estado fundamental singleto
T ₁	Estado excitado tripleto
β	Área do pico na metade da altura
θ	Ângulo de difração
κ	Constante de Scherrer
λ	Comprimento de onda de raio X
μs	Microsegundo
τ _A	Tempo de vida

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 QUÍMICA VERDE E ENERGIA SUSTENTÁVEL	20
1.2 FOTOCATÁLISE	21
1.3 REDES ORGÂNICAS COVALENTES	22
2 REFERENCIAL TEÓRICO	27
2.1 FOTOCATÁLISE POR COMPLEXOS DE RUTÊNIO	27
2.2 HETEROGENIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES	29
2.2.1 Sílica mesoporosa	30
2.2.2 Nanotubos de carbono (NC)	31
2.2.3 Redes metalorgânicas (MOFs)	35
2.2.4 Redes orgânicas covalentes (COFs)	39
2.3 IMOBILIZAÇÃO DE CIS-RU(BPY) ₂ CL ₂ EM COFS	40
2.3.1 Ru-COF (Kumar <i>et al.</i> , 2020)	40
2.3.2 Ru-COF (Kumar <i>et al.</i> , 2021)	45
2.3.3 Ru-COF (Wang <i>et al.</i> , 2023)	48
3 OBJETIVOS	53
3.1 OBJETIVO GERAL	53
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	53
4 MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1 REAGENTES COMERCIAIS E MATERIAIS	54
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X EM PÓ (PXRD)	54
4.3 INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	54
4.4 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS)	54
4.5 ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	54
4.6 ESPECTRO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)	55
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM DETECTOR DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV-EDS)	55
4.8 REATOR DE FOTOCATÁLISE	55
4.9 SÍNTESE DOS BLOCOS DE MONTAGEM	55
4.9.1 Síntese do 1,3,5-Triformilresolcinol (TFR)	55
4.9.2 Síntese do 1,3,5-Triformilfloroglucinol (TFFG)	56

4.10 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO	56
4.10.1 Síntese do <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ Cl ₂].xH ₂ O	56
4.10.2 Síntese do <i>trans</i> -[Ru(bpy) ₂ Cl ₂].xH ₂ O	56
4.11 SÍNTESE DOS COFS/CONS.....	57
4.11.1 Síntese do RIO-12.....	57
4.11.2 Síntese do RIO-13.....	57
4.11.3 Síntese do RIO-54.....	58
4.11.4 Síntese do RIO-55.....	58
4.12 IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO <i>CIS</i> -[Ru ^{II} (BPY) ₂ CL ₂].XH ₂ O NOS COFS RIO	58
4.12.1 Síntese do [Ru ^{II} (bpy) ₂ @RIO-1X]Cl.....	58
4.12.2 Síntese do [Ru ^{II} (bpy) ₂ @RIO-5X]Cl.....	59
4.13 OXIDAÇÃO DA 1,5-DIHIIDROXINAFTALENO VIA OXIGÊNIO SINGLETE	59
4.14 TESTES DE INTEGRIDADE DOS COMPÓSITOS	59
4.14.1 Teste de lixiviação.....	59
4.14.2 Teste de estabilidade	59
4.15 ARILAÇÃO FOTOREDUCTIVA DA 4-(N-ARIL)AMINOCUMARINA COM SAL DE DIAZÔNIO.....	60
4.15.1 Síntese do tetrafluorborato de benzenodiazônio	60
4.15.2 Arilação da 4-(N-aril)aminocumarina.....	60
5 RESULTADO E DISCUSSÃO	61
5.2 SÍNTESE DOS BLOCOS DE MONTAGEM.....	67
5.3 SÍNTESE DAS REDES ORGÂNICAS COVALENTES	70
5.3.1 COFs baseados em hidrazina e hidroxí-1,3-5-triformilbenzenos	71
5.3.1.1 Síntese dos COFs RIO-12 e -13	71
5.3.1.2 Caracterização dos COFs RIO-12 e -13	73
5.3.1.2.1 PXRD	74
5.3.1.2.2 FTIR.....	78
5.3.2.1 Síntese dos CONs RIO-54 e -55	79
5.3.2.2 Caracterização dos CONs RIO-54 e -55	80
5.3.2.2.1 PXRD RIO-54 e -55	81
5.3.2.2.2 FTIR RIO-54 e -55	82
5.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO	83
5.5 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES	86
5.5.1 Caracterização dos fotocatalisadores [Ru ^{II} (bpy) ₂ @RIO-XX]Cl.....	88
5.6 APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS	96

5.6.1 Oxidação da 5-hidroxi-1,4-naftalenodiona (juglona) via oxigênio singlete.....	96
5.6.2 Testes de lixiviação	99
5.6.3 Testes de estabilidade.....	102
5.6.4 LC-MS	109
5.6.4.1 Testes em acetonitrila.....	109
5.6.4.2 Testes em diclorometano, clorofórmio e tetraidrofurano	112
5.6.5 Arilação fotocatalisada	113
6 CONCLUSÃO.....	117
7 PERSPECTIVAS	118
REFERÊNCIAS	119
ANEXO A – ESPECTROS DE RMN ^1H E ^{13}C	128
ANEXO B – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	133
ANEXO C – ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)	136
ANEXO D – ESPECTROS DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO	138
ANEXO E – AJUSTE DA LINHA BASE DO DRXP.....	146
ANEXO F – ESPECTROS E TABELAS DE COMPOSIÇÃO ELEMENTAL DO EDS	148

1 INTRODUÇÃO

1.1 QUÍMICA VERDE E ENERGIA SUSTENTÁVEL

A implementação de um modelo econômico sustentável passa, necessariamente, pelo questionamento sobre como deve ser a indústria química do futuro. Tais perspectivas são particularmente relevantes na área de síntese orgânica, ramo da química que diz respeito à produção de substâncias complexas e com forte impacto no bem-estar social. A Química Verde, por meio de seus 12 princípios, já nos oferece diretrizes sobre como devem ser desenvolvidos os novos processos (**Figura 1**). (Anastas, Allen, 2016; Anastas, Zimmerman, 2018). No entanto, os últimos anos nos ensinaram que, além dos problemas ambientais, questões geopolíticas e fatores socioeconômicos também devem estar no horizonte dos cientistas que pensam essa nova indústria (König, 2017; Zhao *et al.*, 2020; Gong *et al.*, 2023).

Figura 1: Os 12 Princípios da Química Verde.



Fonte: Júnior, C., Jesus, D.; Júnior, G., 2022.

A pandemia de COVID-19 levou muitos países a repatriarem sua produção de matérias-primas, movimento que foi reforçado pela emergência recente de conflitos globais. O aumento do preço do petróleo tem causado um impacto cada vez maior na vida da população. Além disso, o rápido desenvolvimento das inteligências artificiais aponta para o fim de inúmeros empregos e para o surgimento de novas relações trabalhistas. Nesse cenário, características como a autonomia das indústrias, que deverão gerar sua própria energia e tratar seus próprios rejeitos, serão cada vez mais demandadas. A produção deverá ocorrer em espaços

menores e automatizados, que permitam a realização de múltiplas etapas. Outrossim, pequenas empresas e startups deverão protagonizar a produção e solucionar problemas locais.

Nesse contexto, uma tecnologia que dialoga diretamente com essas demandas é a catálise. Ela corresponde ao nono dos 12 princípios da Química Verde e oferece possibilidades únicas para a melhoria de transformações químicas. Por meio dela, é possível minimizar o consumo de energia, propiciando a formação dos produtos desejados de maneira mais seletiva.

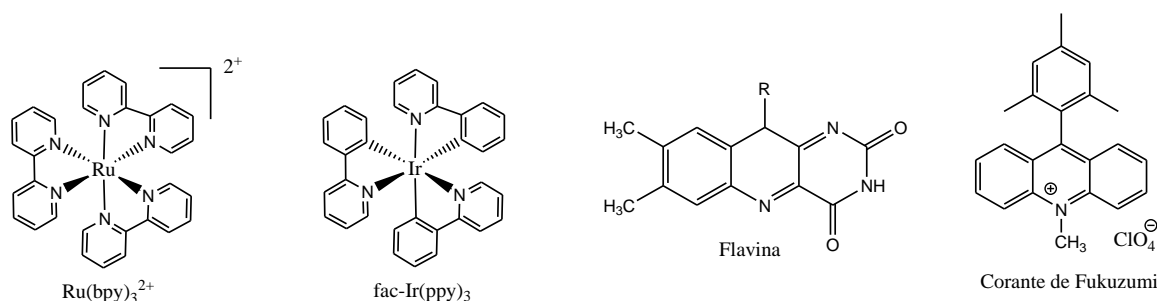
1.2 FOTOCATÁLISE

Nos últimos anos, a fotocatalise instituiu-se como um campo emergente dentro da área de catálise, nono princípio da química verde (König, 2017; Zhao *et al.*, 2020; Gong *et al.*, 2023). Seu grande destaque deve-se, principalmente, à possibilidade de utilizar a luz do sol como fonte de irradiação.

Os fotocatalisadores são substâncias que, no estado fundamental, são oxidantes e redutores fracos. No entanto, quando irradiados, absorvem luz e passam a estados excitados estáveis e relativamente longos (em torno de 1100 ns), o que permite sua participação em processos bimoleculares antes de retornarem ao estado fundamental.

As aplicações da fotocatalise são inúmeras, dentre as quais se destacam: o *splitting* da água para a geração de H₂ (Rani *et al.*, 2023), a redução fotocatalítica de CO₂ (Ma, Wang, Duan, 2023) e a síntese de moléculas orgânicas (König, 2017; Lauder, Castagnolo, 2020). Entre os principais fotocatalisadores estão os complexos inorgânicos e corantes orgânicos (**Figura 2**), comumente empregados em meio homogêneo, o que dificulta sua recuperação e reutilização (König, 2017).

Figura 2: Complexos metálicos e corantes orgânicos utilizados como fotocatalisadores.



Fonte: O autor.

Nesse contexto, o desenvolvimento de fotocatalisadores heterogêneos por meio da imobilização desses corantes é um tema de grande relevância, embora ainda pouco explorado (Xu, C. *et al.*, 2019; Lauder, Castagnolo, 2020). Isso é especialmente verdadeiro no caso de

complexos de metais de transição, como Ru e Ir, que apresentam alto custo (Blanchard *et al.*, 2020; Teixeira *et al.*, 2020; Rana *et al.*, 2022). A heterogeneização desses catalisadores permite aproveitar as vantagens de ambas as abordagens: a alta eficiência catalítica das espécies mencionadas e os benefícios da catálise heterogênea, entre os quais se destacam a fácil recuperação do fotocatalisador, a possibilidade de uso em reatores de fluxo contínuo e a baixa contaminação dos produtos. No entanto, o sucesso dessa abordagem depende, principalmente, do uso de suportes compatíveis com o processo de catálise e da adoção de estratégias eficientes de imobilização.

1.3 REDES ORGÂNICAS COVALENTES

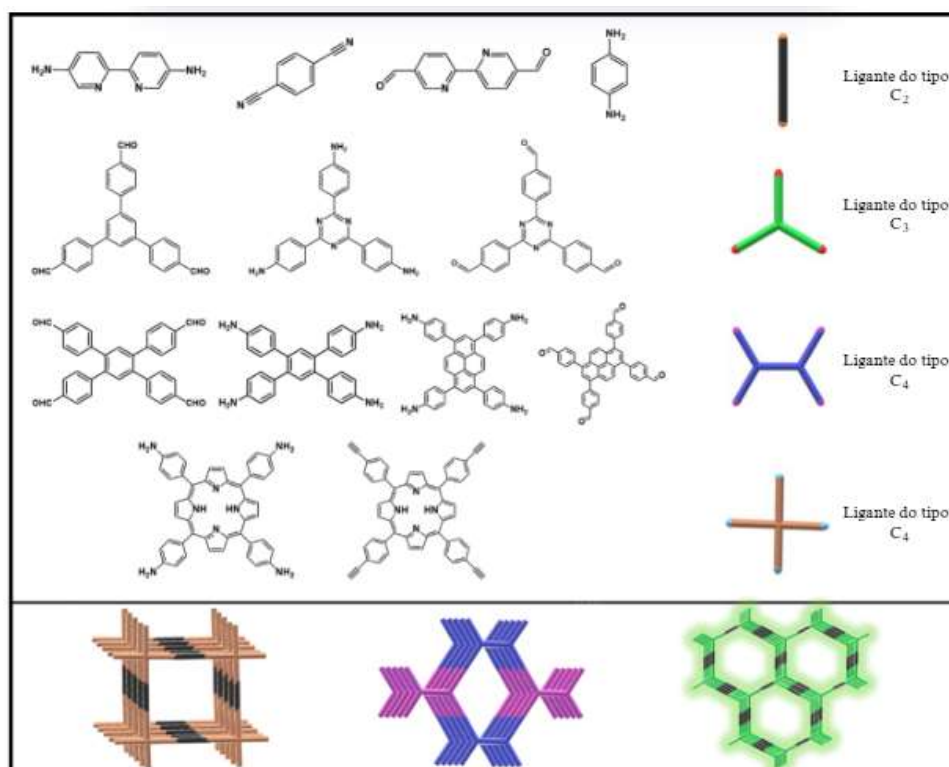
As redes orgânicas covalentes (COFs – do inglês: Covalent Organic Frameworks) constituem uma nova classe de materiais nanoestruturados com áreas específicas bastante elevadas (3472 m²/g para COF-102 e 4210 m²/g para COF-103) e baixa densidade (0.17 g/cm³ para COF-108). (Geng *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2023).

No âmbito da nanotecnologia, os COFs se enquadram na classe dos materiais porosos, de maneira semelhante às sílicas e às redes metalorgânicas (MOFs). Porém, uma particularidade dos COFs é que eles são preparados a partir de uma abordagem *bottom-up*, onde um ou mais blocos de montagem são unidos por ligações covalentes fortes (C-C, C-O, B-O e Si-C). Devido a isso, os COFs apresentam algumas vantagens, como a presença de variados grupos funcionais em sua superfície e uma maior estabilidade em meio aquoso e em condições mais severas (Huang, N. *et al.*, 2016).

Os COFs são construídos por ligações covalentes entre um ou mais blocos de montagem. Quando a ligação é bem estabelecida, o crescimento do material pode ocorrer de forma ordenada e o material carrega, em sua estrutura, a simetria dos monômeros utilizados (**Figura 3**). Para alcançar esse resultado, os monômeros precisam apresentar esqueletos rígidos, nos quais os sítios reativos viabilizam ligações químicas entre os monômeros. (Liang *et al.*, 2020).

Observa-se na **Figura 3** a presença de monômeros com diferentes simetrias e grupos funcionais, destacando-se aqueles que apresentam grupos amina e aldeído em suas extremidades. Esses grupos funcionais são particularmente favoráveis à formação de ligações imina por meio da reação de Schiff, estratégia sintética central para este trabalho. Assim, a arquitetura das redes porosas e o tamanho de seus poros são determinados pela combinação específica de monômeros selecionados para a síntese.

Figura 3: Simetria de monômeros e redes porosas.



Fonte: Kumar, R., *et al.*, 2021.

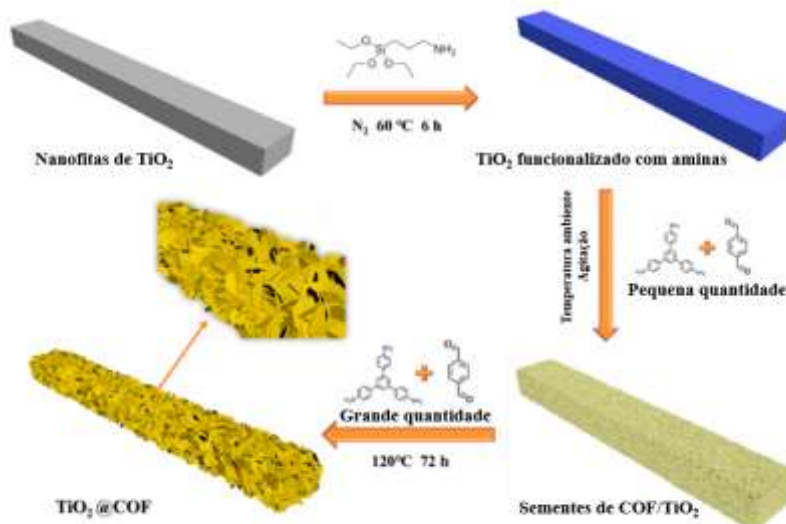
A combinação de ligantes com simetria C_2 com aqueles com simetria C_4 originam COFs com redes tetragonais, já a combinação de monômeros de simetria C_2 e C_3 proporcionam redes porosas de simetria hexagonal. Nesse sentido, há uma vasta possibilidade de construção desses materiais.

Outra estratégia relevante para a construção e aplicação de COFs é a modificação pós-síntese, que consiste na introdução de grupos funcionais — como íons metálicos ou pequenas moléculas orgânicas — em estruturas previamente sintetizadas (Segura *et al.*, 2019). Essa abordagem permite a geração de COFs funcionalizados, ampliando significativamente sua versatilidade e funcionalidade. Trata-se de um método essencial para a obtenção de materiais que seriam inacessíveis ou inviáveis por rotas sintéticas convencionais em etapa única.

Complementarmente, insere-se nesse contexto a estratégia de materiais compósitos, aplicada tanto à construção quanto à funcionalização de COFs. Essa metodologia envolve a integração de nanomateriais à rede covalente por meio de interações específicas, como ligações covalentes, ligações de hidrogênio ou interações π - π , promovendo uma combinação sinérgica das propriedades de ambos os constituintes. Como exemplo ilustrativo, Lu, G. e colaboradores (2019) desenvolveram o compósito $\text{TiO}_2@\text{COF}$ (**Figura 4**) pela incorporação de nanofitas de

TiO₂ a uma matriz de COF, resultando em um material híbrido com desempenho em reações fotocatalíticas.

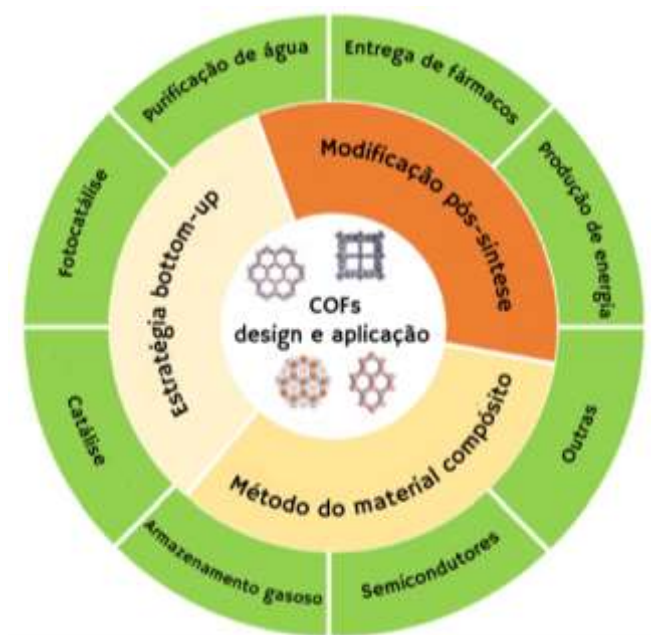
Figura 4: Síntese do compósito TiO₂@COF.



Fonte: Adaptado de Lu, G. *et al.*, 2019.

Jiao e colaboradores (2025) destacam que essas três técnicas correspondem aos principais métodos para síntese e funcionalização de COFs, utilizando-as é possível alcançar materiais versáteis e com diferentes aplicações, como é ilustrado a seguir na **Figura 5**.

Figura 5: Estratégias de design de COFs e suas aplicações.



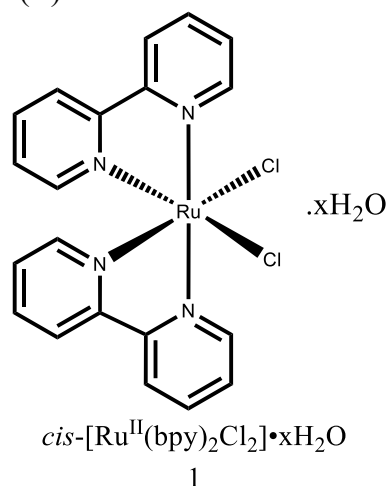
Fonte: Adaptado de Jiao *et al.*, 2025.

Nos últimos anos, diversas aplicações têm sido descritas para os COFs como a captura e o armazenamento de gases (Zeng *et al.*, 2016; Saleh *et al.*, 2022), catálise heterogênea (Lin *et al.*, 2015; Xu, H., *et al.*, 2015; Gonçalves *et al.*, 2016; Lu, S. *et al.*, 2017), produção de energia (Bai, 2016; Chung *et al.*, 2023), semicondutores orgânicos (Jin *et al.*, 2014; Chen, K. *et al.*, 2023), entrega controlada de fármacos (Li *et al.*, 2021; Ma, B. *et al.*, 2022), dentre outras. Essas múltiplas frentes de aplicação demonstram a versatilidade e o potencial desses materiais na fronteira da ciência desses materiais.

Particularmente, em nosso grupo de pesquisa, demonstramos que COFs podem ser utilizados como plataforma para a ancoragem de nanopartículas de paládio e enzimas, levando ao desenvolvimento de eficientes catalisadores heterogêneos. (Gonçalves *et al.*, 2016; Oliveira *et al.*, 2019).

Nesse contexto, tendo em vista o potencial ainda pouco explorado de COFs em fotocatalise e dando continuidade à nossa linha de pesquisa, que visa ao uso desses materiais como suporte em catalisadores heterogêneos, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de novos fotocatalisadores heterogêneos a partir da imobilização do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ (1) (**Figura 6**) em COFs.

Figura 6: Complexo de Rutênio (II).

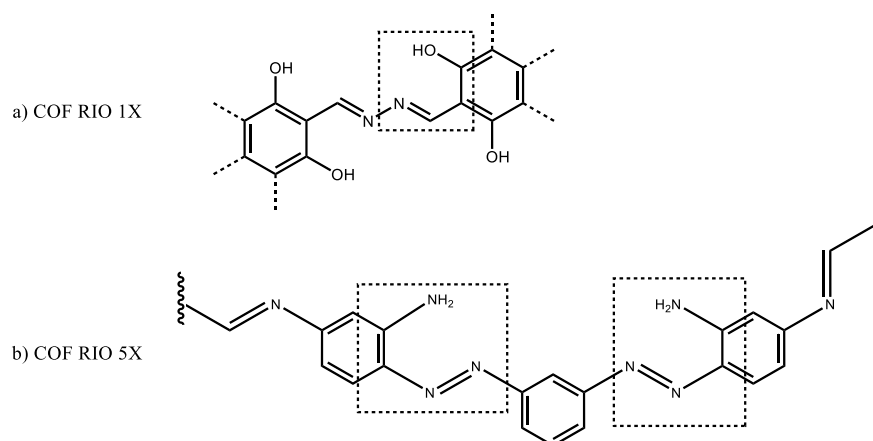


Fonte: O autor.

Para isso, a estratégia de modificação pós-síntese mostrou-se particularmente promissora para a imobilização do complexo, uma vez que representa uma abordagem recentemente explorada na literatura (Kumar *et al.*, 2020). Nesse contexto, a escolha do suporte heterogêneo foi fundamentada na presença de grupos funcionais com potencial de atuação como sítios quelantes para o complexo metálico.

Dessa forma, nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma série de COFs 2D denominados *Reticular Innovative Organic Frameworks* (RIO), os quais incluem estruturas com ligantes aza-amina (RIO-5X) (Freitas *et al.*, 2020) e aza-fenol (RIO-1X) (Maia, Oliveira, Nazarkovsky e Mothé, 2018). Esses materiais apresentam grupos funcionais capazes de atuar como ligantes para complexos metálicos, conforme ilustrado no **Esquema 1** a seguir.

Esquema 1: Fragmento básico presente nas estruturas dos COFs (a) RIO-1X e (b) RIO-5X. Em destaque, os grupos aza-fenol e aza-imino como possíveis sítios de coordenação com o centro metálico.



Fonte: O autor.

Tendo isso em vista, ancorar um metal de transição ativo na estrutura porosa de um COF possibilita heterogeneizar o processo fotocatalítico, tornando o material recuperável. Essa estratégia pode se tornar mais interessante ao se pensar um material nanoporoso como um ligante não-inocente, de forma que participe de maneira ativa no processo catalítico como doador ou aceptor de elétrons, alterando propriedades redox do centro metálico. (Mondai, Walawalkar e Lahiri, 2000; Lyaskovskyy, De Bruin, 2012; Das, Pradhan, 2015; Şahin, Apostolopoulou, Stathatos, 2018).

Ligantes do tipo aza-imino se destacam nesse papel, devido ao seu forte caráter aceptor π e à presença de orbitais π^* de baixa energia, que interagem de forma eficiente com os orbitais d do metal, gerando espécies mais reativas (Sinha *et al.*, 2017; Pratihari *et al.*, 2021). De maneira análoga, os grupos aza-fenólicos também são capazes de atuar como ligantes não inocentes, modulando as propriedades fotofísicas do centro metálico (Benson, Legg, 1980).

Portanto, o presente trabalho busca a imobilização de complexo de rutênio *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂].xH₂O nos COFs RIO supracitados para o desenvolvimento de fotocatalisadores heterogêneos versáteis que não atuem somente como suportes mas que sejam parte ativa do potencial fotocatalítico do material.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 FOTOCATÁLISE POR COMPLEXOS DE RUTÊNIO

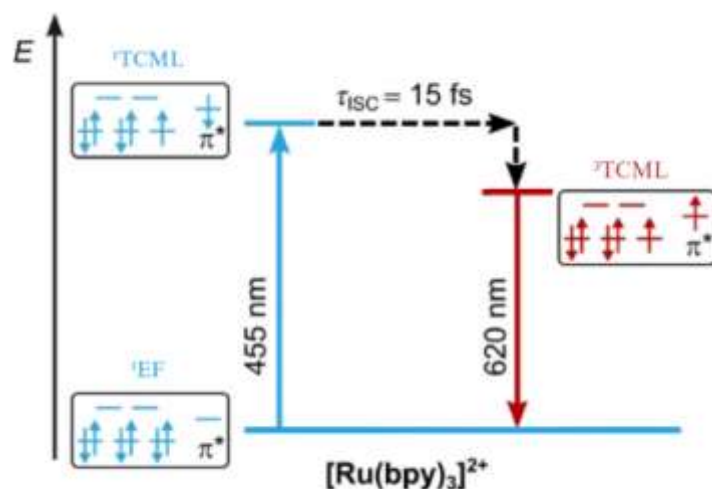
A utilização de luz para a promoção de reações químicas corresponde a um importante artifício para elaboração de sínteses orgânicas cada vez mais elegantes e rebuscadas. No âmbito da fotocatalise, sensibilizadores absorvem fótons e viabilizam reações químicas com alta eficiência e em condições brandas, ademais, utilizando uma fonte de energia limpa e renovável. (Xuan, Xiao, 2012; Fumagalli, Boyd, Greaney, 2013; Romero, Nicewicz, 2017; Qi, Tang, Xu, 2023; Su *et al.*, 2023; Zhang, Qi, Tang, XU, 2023).

Por outro lado, uma outra opção interessante de fotossensibilizantes são os complexos metálicos, como é o exemplo diclorotris(2,2'-bipiridina)-rutênio(II). Complexos do tipo $\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridina})_3^{2+}$ estão entre os mais cotados para reações fotoredox pois, ao serem expostos a luz, passam para um estado excitados viabilizando processos de oxidação ou redução através de transferência de monoelétrica (*single electron transfer* – SET). (Muniz-Miranda *et al.*, 2019).

Muniz-Miranda e coautores explicam os dois possíveis mecanismos de relaxamento do estado excitado do cátion Ru (II), levando ao processo de oxidação ou redução de substratos no meio reacional. Os autores relatam que, no estado fundamental (EF) singlete (S_0), os orbitais t_{2g} do rutênio estão completos com elétrons e, ao absorver fóton na região do visível, ocorre uma transição eletrônica singlete-singlete correspondente a transferência de carga metal-ligante (TCML) [do inglês *metal-to-ligand charge transfer* – MLCT].

Essa transferência origina uma vacância no orbital t_{2g} do metal e o estado excitado singlete (S_1) converte para um estado excitado tripleto (T_1) de menor energia através do mecanismo não radiativo chamado cruzamento intersistema (*intersystem crossing* - ISC), uma transição de spin proibida que ocorre devido à forte a efeito de acoplamento spin-orbita. Esse processo ocorre dentro de, aproximadamente, 10 a 15 fs onde é possível verificar um elétron excitado ocupando orbitais do ligante mudando de spin, como está representado na **Figura 7**. (Téply, 2011; Romero, Nicewicz, 2017; Muniz-Miranda *et al.*, 2019).

Figura 7: Diagrama de Jablonski do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ com constantes de tempo experimentais para processos ultrarrápidos.

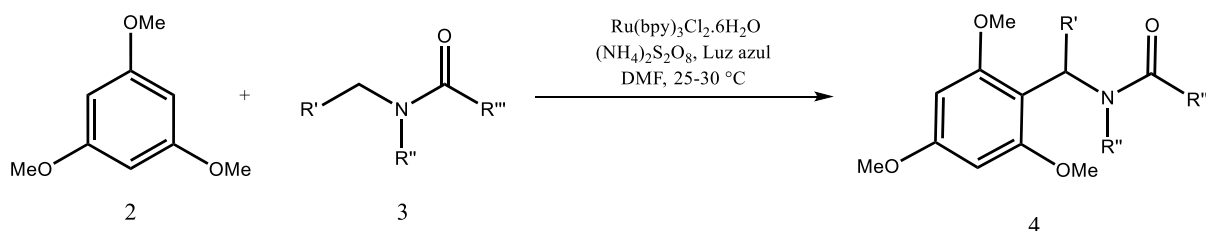


Fonte: Adaptado de Kitzmann, Heinze, 2023.

Nesse sentido, ao absorver fótons na região do azul ($\lambda = 455\text{nm}$), o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ é fotoexcitado para um estado triplete com um tempo de vida de aproximadamente 600ns, esse estado de vida mais longa é devido a transição de T_1 para S_0 ser igualmente proibida. Com isso, há tempo hábil para o complexo poder atuar em reações de oxidação ou redução via SET (Ischay, Anzovino, Du e Yoon, 2008; Narayanam, Tucker, Stephenson, 2009; Muniz-Miranda *et al.*, 2019).

Complexos rutênio polipiridil tem demonstrado alto potencial fotocatalítico em sínteses orgânicas complexas desde o início do século 20, como reporta Téply em sua revisão. (Téply, 2011). Stephenson e coautores realizaram uma amidoalquilação de Friedel-Crafts através da oxidação de dialquilamidas (**3**) usando persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) na presença do sensibilizante e 1,3,5-trimetoxibenzeno como nucleófilo (**2**) para a geração de produtos mono substituídos (**4**), como é visto no **Esquema 2**. (Dai *et al.*, 2012).

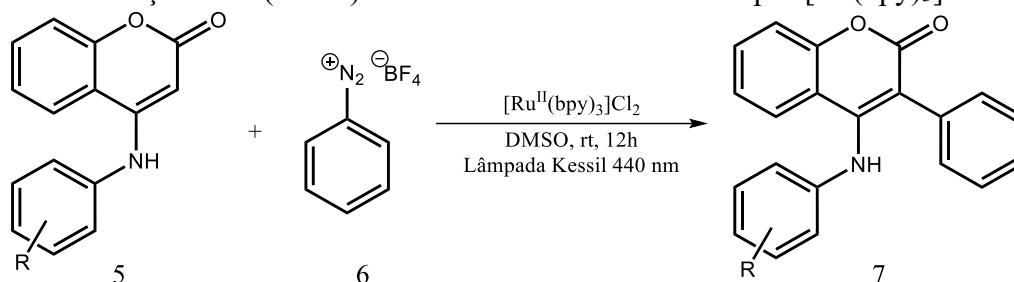
Esquema 2: Amidoalquilação de Friedel-Crafts sensibilizada por $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.



Fonte: Dai *et al.*, 2012.

Já Carneiro e coautores sintetizaram 3-aryl-4-(N-aryl)aminocumarinas (**7**) via arilação fotoredox de 4-(N-aryl)-aminocumarinas substituídas (**5**) com sal de benzenodiazônio (**6**) na presença do complexo para realização das transformações, como é visto no **Esquema 3**. (Carneiro *et al.*, 2021).

Esquema 3: Arilação de 4-(N-aryl)aminocumarinas sensibilizada por $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.



Fonte: Carneiro *et al.*, 2021.

Certamente, fotocatalisadores homogêneos a base de rutênio (II) são importantes para a síntese orgânica e, por estarem em mesma fase que os reagentes, há uma série de vantagens na aplicabilidade do material. Um ponto é sua alta difusão no meio, o que viabiliza encontros efetivos com os substratos, outro ponto fundamental são os sítios ativos bem definidos que permitem uma alta reatividade dos catalisadores. (Jorna *et al.*, 1996; Hellman *et al.*, 2023).

Em contra partida, a homogeneidade desses complexos metálicos gera dificuldade em sua recuperabilidade, que, por consequência, dificulta sua aplicabilidade em larga escala, sobretudo na indústria química. Nesse sentido há a necessidade de etapas adicionais de purificação em uma síntese para obtenção de um produto puro e recuperação do catalisador para reutilização.

2.2 HETEROGENIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES

A resolução do problema de purificação e reutilização dos fotocatalisadores homogêneos pode ser alcançada através de sua heterogeneização ao se combinar a recuperabilidade de um material heterogêneo com as vantagens do catalisador homogêneo. (Ganesamoorthy *et al.*, 2014; Choudhury *et al.*, 2024).

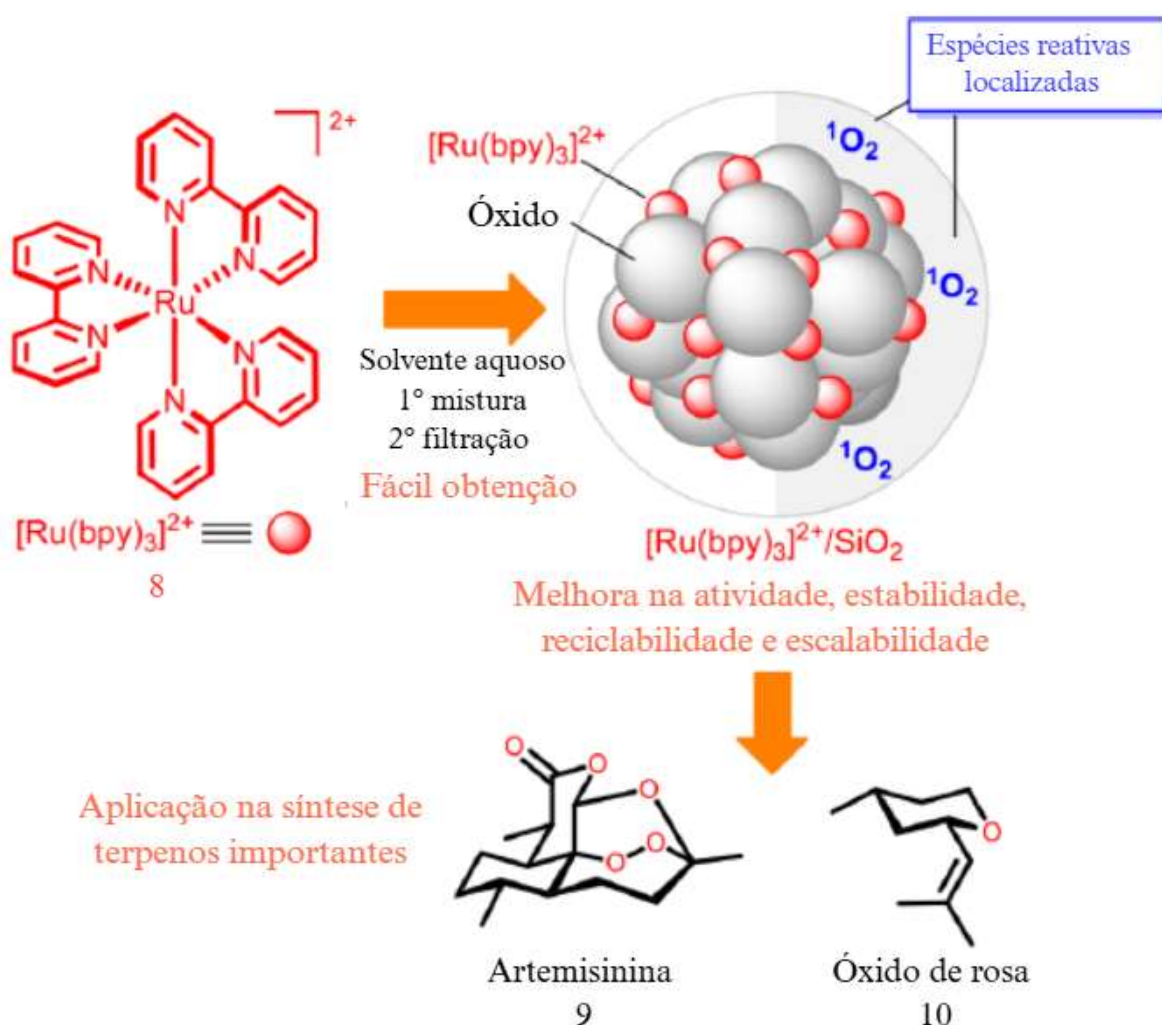
Diversas abordagens foram feitas nas últimas décadas para viabilizar heterogeneização de complexos metálicos. Uma vertente interessante e bem explorada é através da ligação covalente dos complexos com diferentes materiais, como é o caso da sílica funcionalizada (Jorna *et al.*, 1996; Ganesamoorthy *et al.*, 2014) e nanotubos de carbono (Zhan, Ahlquist, 2018).

Particularmente, a imobilização de complexos de rutênio nesses materiais é interessante por fomentar o desenvolvimento de novos fotocatalisadores heterogêneos. Nesse sentido, os materiais supracitados tem sido explorados na literatura.

2.2.1 Sílica mesoporosa

Em 2018, Tambosco e coautores relataram a adsorção do fotocatalisador $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (8) em sílica não modificada e aplicaram o material para sínteses mediadas por oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) como está ilustrado na **Figura 8** a seguir.

Figura 8: Abordagem geral da adsorção do fotocatalisador catiônico $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em um óxido. Essa estratégia é aplicada à síntese de dois terpenos de importância comercial.



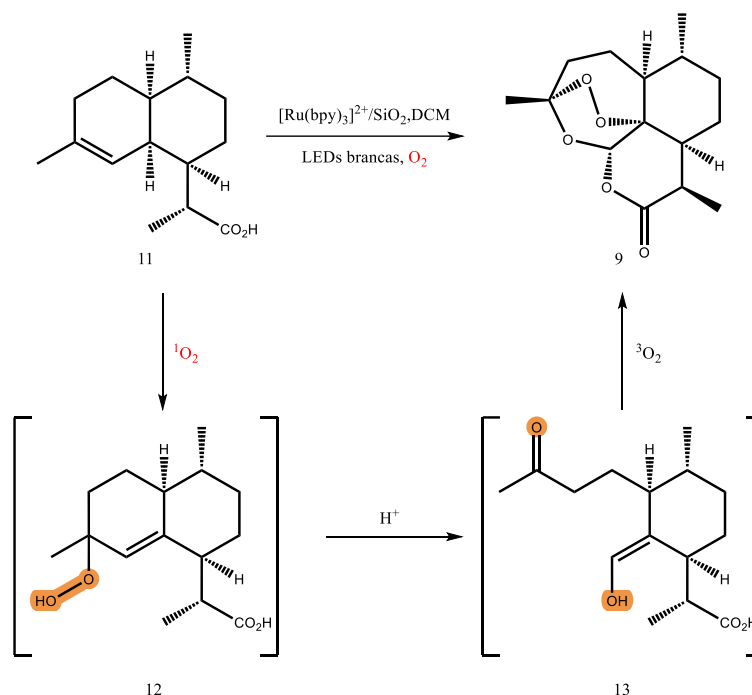
Fonte: Adaptado de Tambosco *et al.*, 2018.

Os autores propuseram a imobilização do catalisador homogêneo ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) baseando-se na área superficial a sílica e nas interações eletrostáticas do complexo com o material. Sendo observado que a adsorção do fotocatalisador é baixa quando o pH é inferior ao

ponto isoeletrônico da sílica ($\text{pH} < 3$) pois a superfície do suporte se torna neutra. Nesse sentido, o material $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{SiO}_2$ é baseado em interações atrativas de Coloumb.

A reatividade frente a fotocatalise foi avaliada na síntese de terpenos importantes como o a artemisinina (**9**) através da fotoxidação via oxigênio singlete do ácido dihidroartemisínico (**11**), como pode ser visto no **Esquema 4** a seguir.

Esquema 4: Fotoxidação do Ácido dihidroartemisínico por $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{SiO}_2$.



Fonte: Adaptado de Tambosco *et al.*, 2018.

Observa-se, pelo esquema acima que o complexo de rutênio atua para a formação do oxigênio singlete que, por sua vez, é responsável por oxidar o substrato (11) para o intermediário (12) que rearranja para o enol (13) através de catálise ácida. Por sua vez, o intermediário (13) é oxidado com $^3\text{O}_2$ para a formação da Artemisinina (9), sendo uma aplicação bem sucedida de um material baseado em rutênio.

2.2.2 Nanotubos de carbono (NC)

Ainda dentro da classe de materiais viáveis como suporte para complexos de rutênio, destacam-se os nanomateriais à base de carbono. Essa categoria abrange uma ampla variedade de estruturas, como óxidos de grafeno, nanofibras de carbono, fulerenos e nanotubos de carbono (NC), cada um com formatos e propriedades físico-químicas distintas que os tornam únicos para aplicações específicas. (Brindhadevi *et al.*, 2023).

Nesse contexto, os NC possuem características interessantes para suporte de complexos metálicos. Esses materiais possuem estrutura cilíndrica e são diferenciados pelo número de camadas que compõem o cilindro, sendo classificados como nanotubos de parede simples, dupla ou múltipla. (Rathinavel, Priyadharshini, Panda, 2021).

Esses materiais poliméricos são extremamente fortes devido a ligações sp^2 conjugadas. Essa propriedade aliada controle morfológico durante o processo de síntese, sua estabilidade térmica e possibilidade de funcionalização viabiliza o material como suporte para centro metálicos e aplicação em catálise.

Por isso, Aleman e coautores reportaram um nanotubo de carbono de parede simples (NCS) funcionalizado com um derivado de complexo de rutênio bipyridínico por meio de ligação covalente, como é possível observar na **Esquema 5** a seguir.

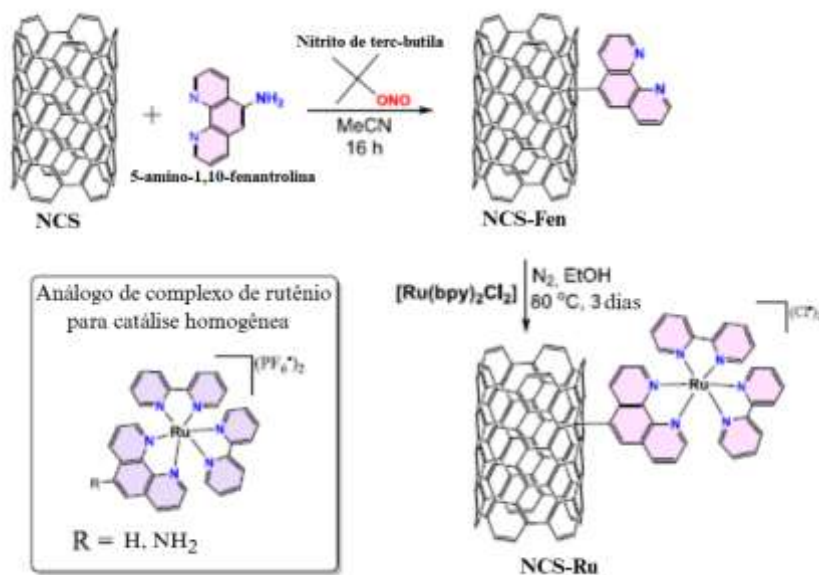
Esquema 5: heterogeneização de $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ em NC para foto-oxidação.



Fonte: Adaptado de Aleman *et al.*, 2024.

A síntese do NCS-Ru teve início com um NCS comercial, os autores modificaram sua parede para conter um grupo quelante 5-amino-1,10-fenantrolina, como é possível ver na figura acima. Essa modificação foi conduzida pela mistura do NCS com o grupo quelante e nitrito de terc-butila para gerar, *in situ*, um sal de diazônio capaz de extrusar nitrogênio e, em seguida, reagir com as paredes do nanotubo para produzir o NCS-Fen. Com o nanotubo funcionalizado, a imobilização foi realizada em atmosfera inerte, em etanol sob aquecimento de 80°C e agitação por 72 horas (**Esquema 6**).

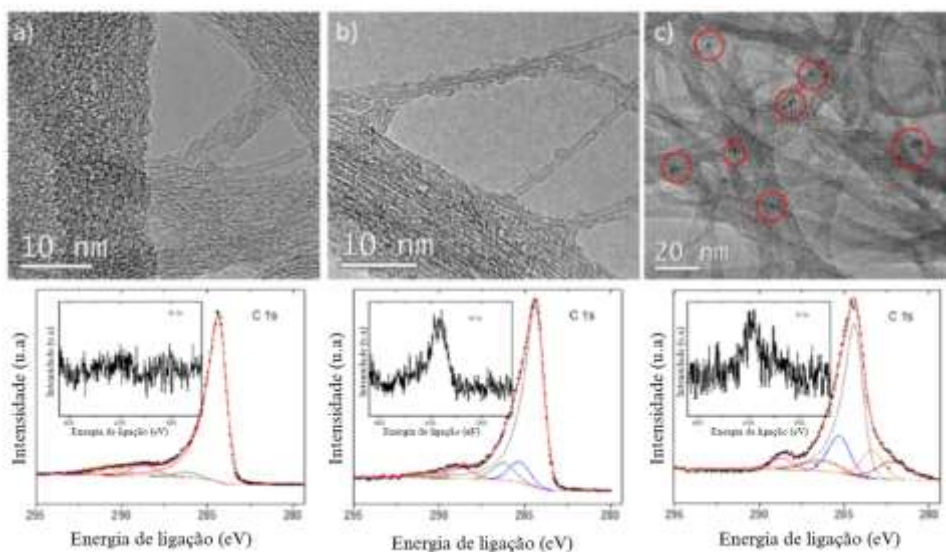
Esquema 6: Funcionalização de NC e imobilização de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]^{2+}$.



Fonte: Adaptado de Aleman *et al.*, 2024.

Após a imobilização do complexo, os autores realizaram caracterizações morfológicas para verificar modificações na estrutura do NC, a pureza do material e a resistência à temperatura, com destaque para a microscopia eletrônica de alta resolução por transmissão (HRTEM) como é visto na **Figura 9**.

Figura 9: Imagens de HRTEM nos painéis superiores de a) NCS, b) NCS-Fen e c) NCS-Ru (os círculos vermelhos destacam as regiões eletrodensas), acompanhadas nos painéis inferiores pelas respectivas regiões de nível fundamental de C 1s e N 1s (no inserto) obtidas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).



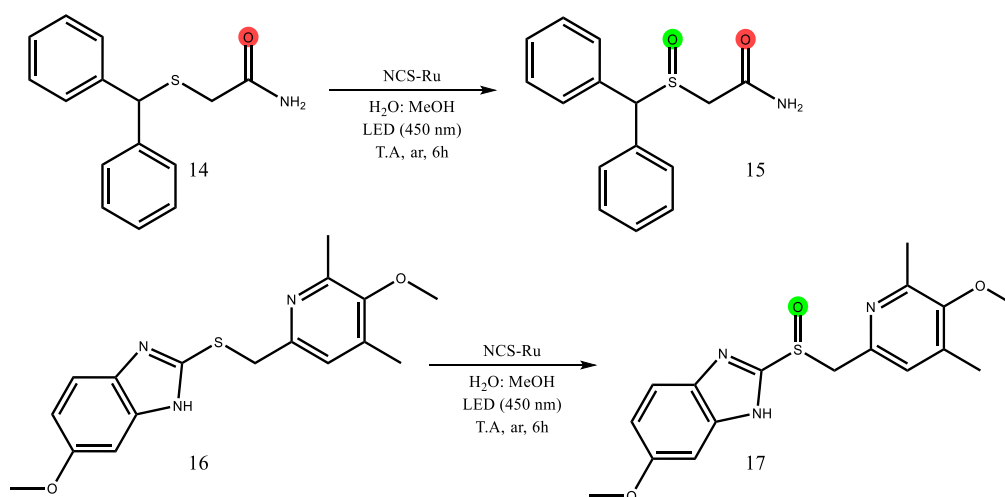
Fonte: Adaptado de Aleman *et al.*, 2024.

Os autores verificaram a manutenção da estrutura cilíndrica dos nanotubos nos três painéis, de maneira interessante observou-se na **Figura 9b** material orgânico ao redor dos nanotubos da amostra pós funcionalização. Já na **Figura 9c** algumas regiões estão destacadas, elas representam porções com alta densidade eletrônica, algo que não foi observado nos painéis anteriores.

A caracterização funcional dos materiais foi realizada por Espectroscopia de raios X dispersiva de energia (EDS) e XPS no qual a primeira registrou presença de rutênio e cloro. Já o XPS é apresentado na **Figura 9**, para o NCS puro observou-se resposta para C sp² e C sp³. Após a funcionalização, um pico de 286,3 eV foi observado, sinalizando ligação N-C. Por fim, após a imobilização de rutênio o espectro ficou mais responsivo devido à sobreposição das linhas de fotoelétrons C 1s e Ru 3d, ainda assim, identificou-se a a energia de ligação de 281,9 eV correspondente ao Ru 3d_{5/2}.

Após a caracterização, os autores aplicaram o material para a foto-oxidação de sulfetos orgânicos para os sulfóxidos correspondentes. A reação foi realizada em temperatura e atmosfera ambiente, LED de 450 nm e uma mistura 1:1 de H₂O e MeOH. As aplicações foram bem sucedidas duas das mais interessantes estão no **Esquema 7** a seguir.

Esquema 7: Síntese de produto químico bioativo relevante por oxidação fotocatalítica realizada com NCS-Ru.



Fonte: Adaptado de Aleman *et al.*, 2024.

Partindo dos sulfetos orgânicos (14) e (16) obtiveram via mecanismo SET com produção de oxigênio singlete os produtos bioativos modafinil (15) e omeprazol (17) com rendimentos de 62 e 92%, respectivamente.

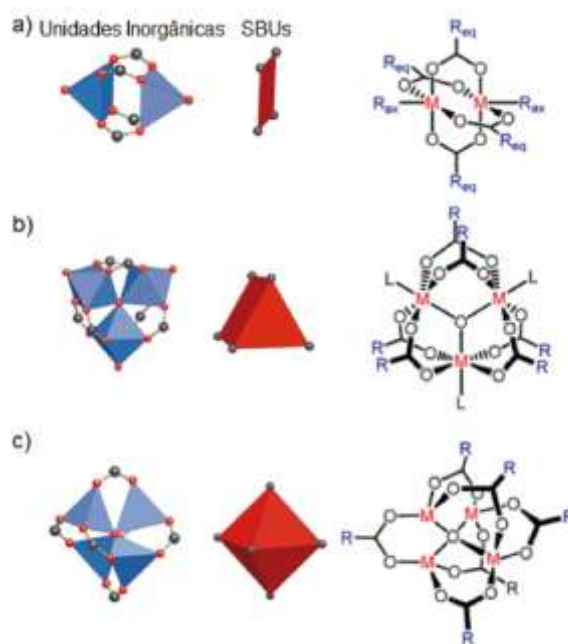
2.2.3 Redes metalorgânicas (MOFs)

As redes metalorgânicas (*Metal Organic-Frameworks - MOFs*) correspondem a outra classe de materiais cristalino com alta área superficial e poros bem definidos e, assim como os materiais previamente mencionados, eles vêm sendo explorados para a imobilização de complexos de rutênio para aplicação em catálise. (Choi *et al.* 2020; Zhang *et al.* 2021).

Os MOFs, diferentemente dos COFs, são compostos de coordenação com blocos inorgânicos e orgânicos. Nesse sentido, a ligação metal-ligante envolvida nesses materiais é de natureza covalente do tipo ácido/base de Lewis (Frem *et al.*, 2018). A topologia desses materiais é definida pelas unidades de construção secundárias (secondary Building units – SBUs), também conhecidos como “blocos de construção moleculares rígidos”.

Segundo Frem e coautores (2018) os SBUs podem ser definidos como “complexos e clusters moleculares nos quais os modos de coordenação do ligante e as geometrias de coordenação do metal podem ser utilizados na transformação desses fragmentos em redes estendidas porosas usando ligantes politópicos”. Os autores utilizaram a seguinte figura para representar esses blocos de grande importância para os MOFs (**Figura 10**).

Figura 10: Duas formas diferentes de representar algumas unidades de construção (SBUs) de MOFs baseadas em ligantes carboxilatos. À esquerda: O, vermelho; C, preto; poliedros metal-oxigênio em azul; polígono ou poliedro definidos pelos átomos de carbono do carboxilato (SBUs) em vermelho. À direita: representação química.



Fonte: Frem *et al.*, 2018.

A **Figura 10a** apresenta SBU do tipo $[M_2(O_2CR)_4L_2]$, com quatro grupos carboxilato atuando como ligantes em ponte. A **Figura 10b** exibe uma SBU $[M_3O(O_2CR)_6L_3]$, contendo seis grupos carboxilato em ponte, enquanto a **Figura 10c** mostra a unidade $[M_4O(O_2CR)_6]$. Nesses sistemas, M representa o metal de transição e L o ligante axial. Observa-se que os ligantes orgânicos desempenham um papel fundamental na organização tridimensional desses materiais, promovendo a interligação entre as SBUs. Dessa forma, a escolha criteriosa dos ligantes é uma etapa essencial para a obtenção de MOFs com morfologia bem definida e propriedades estruturais previsíveis.

No contexto de imobilização de complexos de rutênio, Tan e coautores (2018) reportam que a incorporação de complexos polipiridínicos de rutênio (II) como sítios catalíticos ativos em MOFs tem se mostrado especialmente promissora, em razão da notável estabilidade química e elevada cristalinidade dos materiais resultantes.

Os mesmos autores realizaram a imobilização do complexo $[Ru^{II}(bpy)_3]$ no MOF constituídos por 1,4,5,8-Naftalenodiimida (NDI) através de interações eletroestáticas otimizando o suporte com estruturas aniônicas enquanto o centro fotocatalítico é um cátion. Nesse sentido, os MOFs 3D FJI-Y1 e FJI-Y2 (Fujian Institute – FJI) foram desenvolvidos como mostra o **Esquema 8** a seguir.

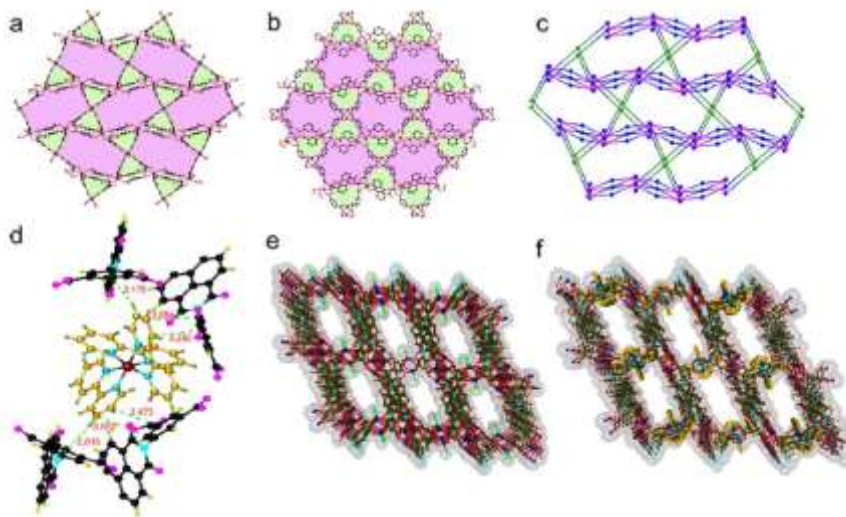
Esquema 8: Síntese do MOFs FJI-Y1 e FJI-Y2.



Fonte: Tan *et al.*, 2018.

O MOF FJI-Y1 tem como SBU o grupo $[Mn_3(BINDI)_2(H_2O)Cl] \cdot 3Me_2NH_2$ já o MOF FJI-Y2 é representado por $[Mn_6(BINDI)_4(H_2O)_2Cl_2] \cdot [Ru^{II}(bpy)_3] \cdot 4Me_2NH_2$ e sua estrutura está representada na **Figura 11** a seguir.

Figura 11: Redes de Kagomé em (a) FJI-Y1 e (b) FJI-Y2. (c) Rede conectada (4,6) nos FJI-Y1 e FJI-Y2. (d) Múltiplas interações intermoleculares entre os ligantes BINDI e os cátions $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]$ no FJI-Y2. Estruturas porosas tridimensionais de (e) FJI-Y1 e (f) FJI-Y2 com os cátions $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]$ encapsulados nos poros destacados em amarelo.



Fonte: Tan *et al.*, 2018.

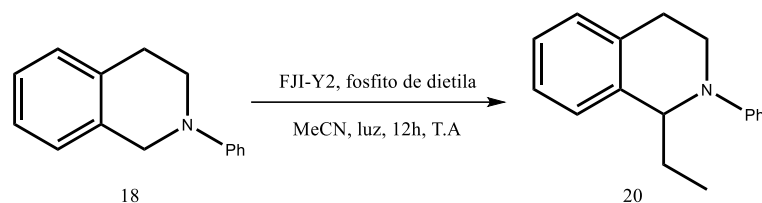
A estrutura cristalina dos materiais foi determinada por difração de raios X de monocristal. Nesta seção, o foco recai sobre o FJI-Y2, uma vez que o FJI-Y1 não contém rutênio e foi utilizado apenas como referência.

O FJI-Y2 apresenta uma rede bidimensional com topologia Kagomé, formada por duas unidades estruturais (SBUs): a SBU1, $[\text{Mn}_2(\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$, composta por dois íons Mn^{2+} com geometria piramidal quadrada, unidos por quatro grupos carboxilato em ponte e dois ligantes terminais Cl^- ; e a SBU2, $[\text{Mn}_2(\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})]^-$, contendo um Mn^{2+} coordenado a cinco átomos de oxigênio de quatro grupos carboxilato.

Uma SBU1 e duas SBU2 ligadas por quatro seções isoftalato do ligante BINDI formam um anel de três membros, enquanto quatro SBU2 e duas SBU1 conectadas por oito seções isoftalato formam um anel de seis membros. A junção desses anéis por compartilhamento de arestas dá origem à rede com topologia Kagomé. Além disso, o material apresenta em seus poros dois cátions o $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ e o centro fotocatalítico $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]$.

Após uma série de caracterizações morfológicas para verificar a composição e estrutura e caracterizações ópticas para definir fotoresposta dos materiais. Ambos foram aplicados no acoplamento desidrogenativo cruzado de N-feniltetrahidroisoquinolina com ésteres de fosfito via SET, como mostra o **Esquema 9** a seguir.

Esquema 9: Acoplamento desidrogenativo cruzado por FJI-Y2.

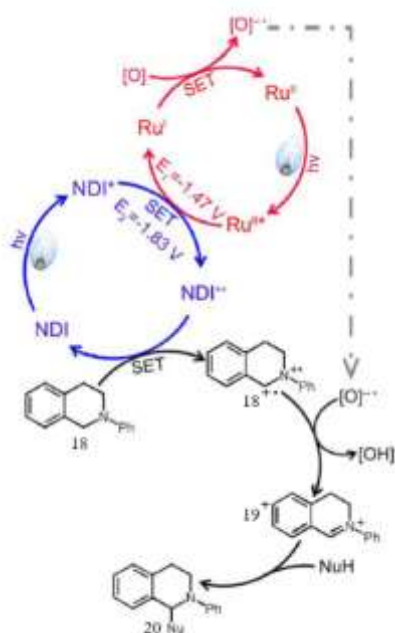


Fonte: Adaptado de Tan *et al.*, 2018.

A reação ocorreu em acetonitrila com irradiação de luz e exposição ao ar por 12 horas em temperatura ambiente. Enquanto o fotocatalisador $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ apresentou 56% de rendimento, os materiais FJI-Y1 e FJI-Y2 apresentaram 7 e 80%, respectivamente.

Os autores realizaram testes para verificar o mecanismo da reação através dos sequestradores de ânions superóxidos radicalares DMPO e TEMPO, sendo observado por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica que apenas o O_2^- foi formado no meio reacional e não houve formação de oxigênio singlete. Por isso, o mecanismo postulado foi o seguinte (**Esquema 10**).

Esquema 10: Mecanismo de catálise cooperativa proposto do radical NDI (ciclo azul) e do fotocatalisador $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]$ (ciclo vermelho) via SET.



Fonte: Adaptado de Tan *et al.*, 2018.

Quando irradiado com luz, o grupo NDI do material é promovido ao estado excitado (NDI^*), que transfere um elétron para o complexo de rutênio adjacente, gerando Ru^{I} e o radical catiônico $\text{NDI}^{\bullet+}$. Esse radical, por sua vez, realiza uma transferência monoelétrica (SET) ao

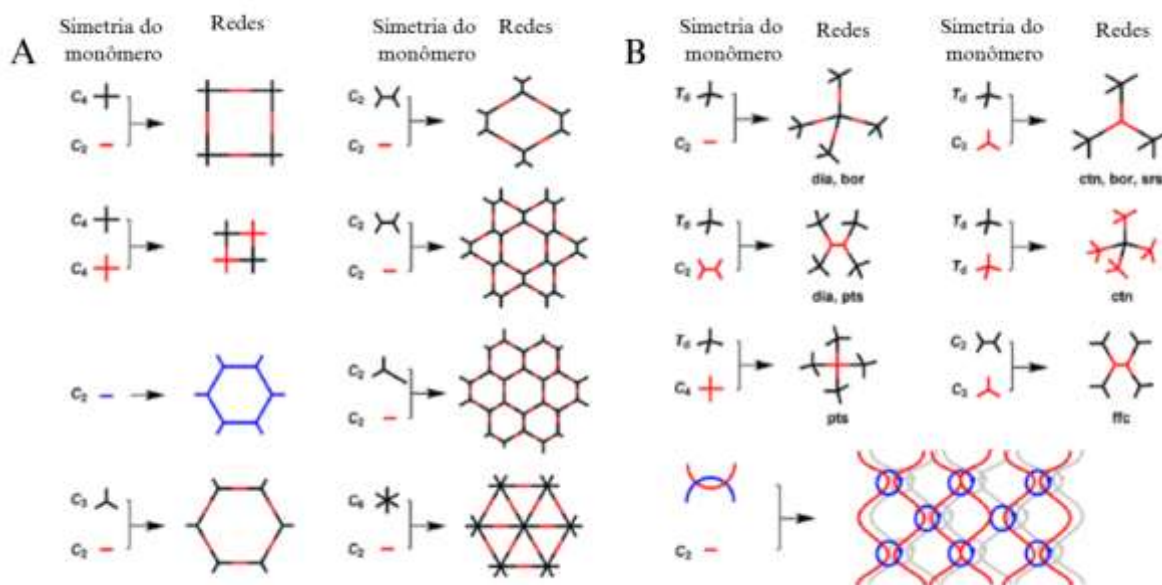
substrato (18), formando o intermediário radicalar catiônico ($18^{+\bullet}$) e retornando ao estado fundamental. O Ru^{I} então reage com O_2 para gerar o ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), que abstrai um hidrogênio do intermediário ($18^{+\bullet}$), formando o cátion imínio (19^+). Este, por fim, sofre adição nucleofílica, levando à formação do produto (20) desejado.

2.2.4 Redes orgânicas covalentes (COFs)

Nesse panorama explorado, os COFs despontam como uma classe de materiais cristalinos bidimensionais ou tridimensionais com porosidade permanente. Estes materiais são constituídos por blocos de montagens orgânicos, ligados por fortes ligações covalentes para gerar compostos altamente estruturados topologicamente, termicamente estáveis e funcionalmente previsíveis. (Geng *et al.*, 2020; Liang *et al.*, 2020; Huang, X., Sung, Feng, 2020).

Liang e coautores (2020) dizem que para o design e estruturação dos COFs, o segredo está na elaboração das direções de ligações covalentes formadas entre os blocos de montagem. Tendo isso bem definido, é possível orientar o crescimento do material de maneira bem estruturada. Para isso os monômeros devem possuir esqueletos relativamente rígidos, nos quais os sítios reativos estejam distribuídos em uma geometria bem definida, como é possível ver em exemplos de monômeros na **Figura 12** a seguir.

Figura 12: Diagramas topológicos básicos para o projeto de COFs 2D e 3D.



Fonte: Adaptado de Liang, *et al.*, 2020.

A **Figura 12** apresenta diferentes estruturas topológicas simplificadas de monômeros para a construção de COFs 2D (figura 13A) e COFs 3D (**Figura 12B**). Nesse sentido, conhecendo a geometria específica do monômero, é possível definir a estrutura da rede, a posição relativa dos sítios reativos do material.

Além disso, o arranjo periódico desses materiais confere poros regulares que proporcionam alta área superficial, dessa forma, caminhos de difusão de reagentes, bem como centros catalíticos são viabilizados. (Qin, Tung, Wu, 2023). Estas características somadas a uma estrutura interna bem definida permitem variadas aplicações, dentre elas, como suporte ativo para complexos metálicos no intuito de produzir fotocatalisadores heterogêneos.

2.3 IMOBILIZAÇÃO DE CIS-RU(BPY)₂CL₂ EM COFS

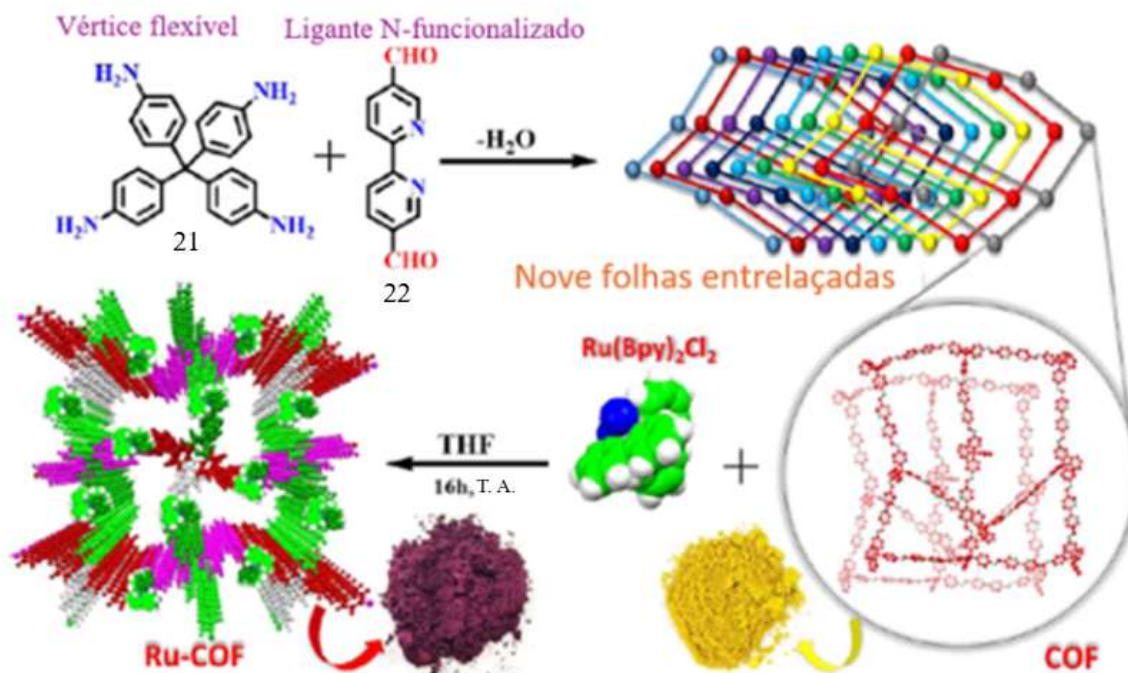
2.3.1 Ru-COF (Kumar *et al.*, 2020)

Em 2020, Kumar e colaboradores publicaram o primeiro estudo sobre a imobilização do complexo Ru(bpy)₂Cl₂ em um COF tridimensional formado por ligações do tipo imina. A estratégia adotada consistiu no uso de um bloco de construção contendo uma unidade bipyridina, permitindo o desenho de um material com sítios quelantes acessíveis ao complexo de rutênio.

Para a formação do COF, os autores utilizaram a tetra(p-aminofenil)metano (TAPM, 21) como unidade tetraédrica e o 2,2'-bipyridina-5,5'-dicarbaldeído (BPDCA, 22), um ligante linear funcionalizado com grupos aldeído, como componente complementar. A condensação imina foi realizada por meio de uma rota solvotérmica.

A etapa de pós-metalização aproveitou as paredes do COF decoradas com os grupos bipyridínicos atuando como ligantes quelantes. Essa funcionalização foi conduzida sob atmosfera inerte e temperatura ambiente, resultando na formação do Ru-COF, conforme ilustrado no **Esquema 11** a seguir.

Esquema 11: Síntese do COF 3D, estrutura interpenetrada e funcionalização com *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂.



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.*, 2020.

Os autores relataram que o bloco TAPM confere a característica tridimensional, ao material por meio de uma a rede tipo adamantóide que induz interpenetração das camadas unidimensionais (**Figura 13**) que proporcionaria uma maior adsorção de substratos nos poros do COF. Além disso, as unidades de 2,2'-bipiridina demonstraram que são ideais para a ancoragem do complexo fotocatalítico, viabilizando reações eficientes mediadas por luz visível, de acordo com os autores.

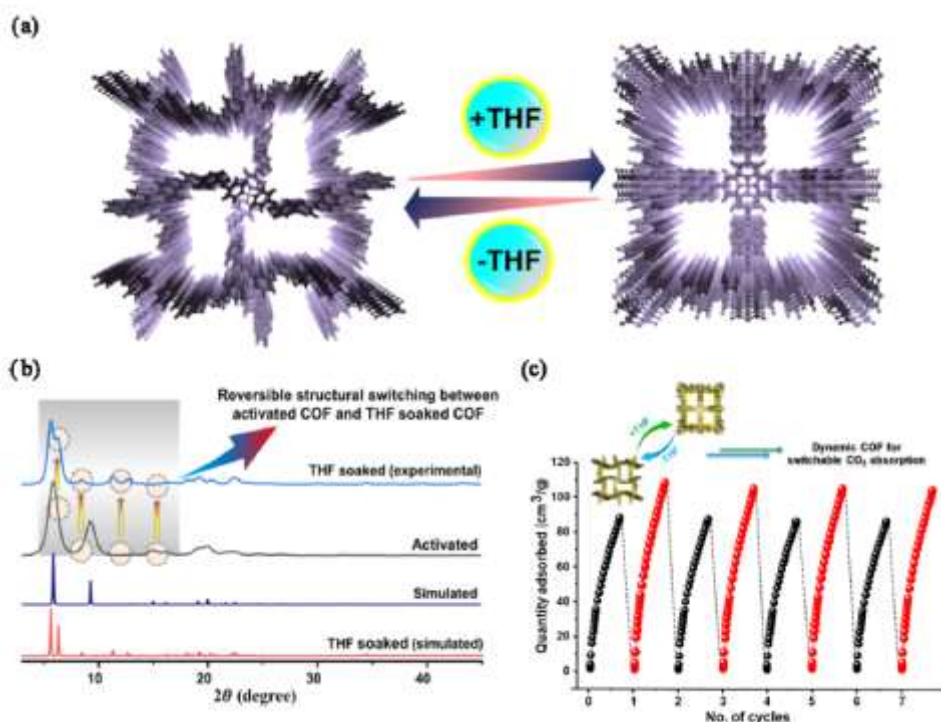
Figura 13: Ilustração de uma rede adamantóide interpenetrada.



Fonte: Ma, Y. *et al.*, 2024.

Outro ponto interessante levantado é o dinamismo das ligações atribuído ao movimento pedal proveniente da reversibilidade das ligações imina que compõem o COF utilizado pelos autores. Segundo eles, a imersão do material em tetraidrofurano (THF) proporcionou alteração estrutural e aumento da adsorção de gases como CO₂ como mostra a **Figura 14a** a seguir.

Figura 14: (a) Representação esquemática da alteração estrutural reversível induzida por THF, que leva à expansão dos poros do COF; (b) padrões de DRX simulados e experimentais do COF imerso em THF e do COF ativado (prístino); (c) comutação na adsorção de CO₂ pelo COF ativado ao longo de sete ciclos consecutivos. (imerso em THF: vermelho; sem THF: preto), a 273 K.



Fonte: Kumar *et al.*, 2020.

Após a imersão do COF em THF, observa-se pelo perfil de DRX (figura 2c) que houve uma reestruturação do material com a divisão da banda em duas ($2\theta = 5.69$ e 6.36°), bem como o deslocamento de outros picos para regiões de menor 2θ . Os autores reportam que isso é indicio de expansão da rede cristalina por meio da quebra de simetria

A **Figura 14c** exibe os resultados do teste de adsorção de CO₂. A análise comparativa entre a amostra ativada por imersão em THF e sua contraparte não tratada revelou um incremento de aproximadamente 21% na capacidade de adsorção de CO₂ após o tratamento

O movimento de pedal é uma rotação ou inversão reversível de unidades moleculares específicas dentro da estrutura do COF. Essa flexibilidade pode modular a acessibilidade aos poros, a força de interação com moléculas e a seletividade geral na adsorção. O movimento de pedal introduz um grau adicional de controle, permitindo que os COFs respondam a estímulos externos como pressão, temperatura ou composição do gás, resultando em propriedades de adsorção ajustáveis. (Beauden, 2025).

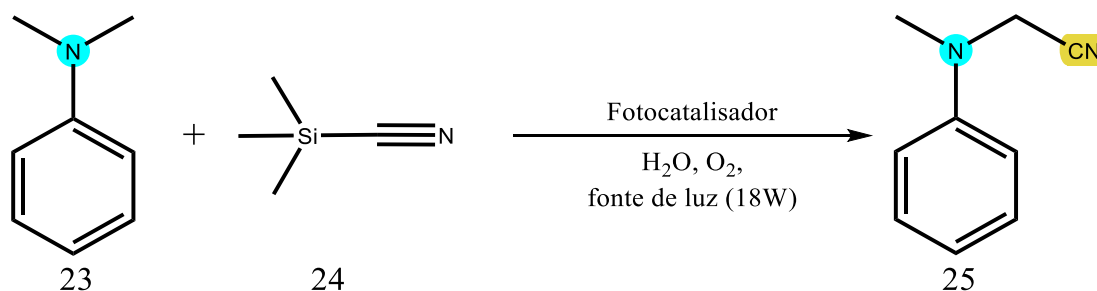
com THF. Tal resultado sugere que a ativação promove uma expansão estrutural dos poros, aumentando a acessibilidade aos sítios de adsorção.

Após a constatação do movimento de pedal causado por THF, os autores realizaram a síntese do Ru-COF nesse solvente em atmosfera inerte. Caracterização por Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) revelou uma incorporação de 12,3% de rutênio em massa do material e, pela análise termogravimétrica, não houve alteração da estabilidade térmica.

Outras análises morfológicas como a microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) indicou a distribuição homogênea de todos os elementos (C, N, O, Ru) pós-metalização. Além disso, a imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-MET) do Ru-COF evidenciou a preservação da integridade estrutural.

Com as caracterizações corroborando para a incorporação de rutênio e manutenção da condição morfológica do material, os autores aplicaram o Ru-COF para a reação de acoplamento oxidativo de grupo cianeto em aminas terciárias, utilizando cianeto de trimetilsilila (TMSCN, 24) como fonte de cianeto, como mostra o **Esquema 12** a seguir.

Esquema 12: Reação oxidativa de Strecker.



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.*, 2020.

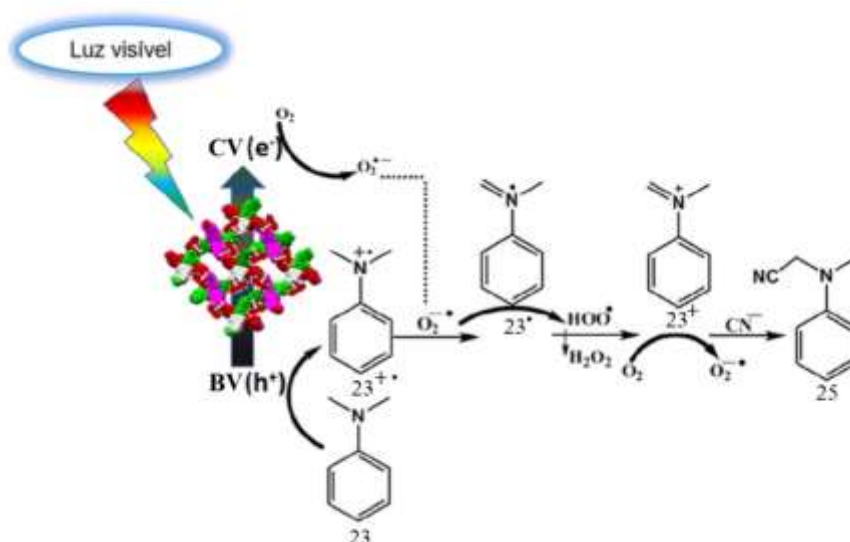
A reação apresentou rendimento de 99% na formação de 2-(metil(fenil)amino)-acetonitrila (25) após 4 horas de irradiação luminosa em temperatura ambiente. Por outro lado, não houve conversão do substrato na ausência de qualquer um dos componentes essenciais: o fotocatalisador Ru-COF, a fonte de luz, a presença de oxigênio atmosférico. O COF não funcionalizado e os blocos de montagem também foram avaliados e não houve conversão, isso evidenciou a necessidade do fotocatalisador para o sucesso da reação.

O movimento de pedal é uma rotação ou inversão reversível de unidades moleculares específicas dentro da estrutura do COF. Essa flexibilidade pode modular a acessibilidade aos poros, a força de interação com moléculas e a seletividade geral na adsorção. O movimento de pedal introduz um grau adicional de controle, permitindo que os COFs respondam a estímulos externos como pressão, temperatura ou composição do gás, resultando em propriedades de adsorção ajustáveis. (Beauden, 2025).

Tendo em vista o sucesso da reação, os autores realizam um estudo de mecanismo pautando a formação do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) como espécie gerada na reação de fotocatalise e responsável pelo papel oxidativo. Para isso, experimentos de controle foram feitos utilizando capturadores de espécies radicalares, 5,5-Dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO) e (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxidanil (TEMPO).

Na presença dos capturadores, a reação teve seu rendimento bem reduzido, além disso, os autores identificaram $DMPO-O_2^{\bullet-}$ e $TEMPO-O_2^{\bullet-}$ por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Com isso, o seguinte mecanismo de reação foi proposto (Esquema 13).

Esquema 13: Mecanismo proposto para a reação oxidativa de Strecker com Ru-COF.



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.*, 2020.

Pelo mecanismo reportado, os autores acreditam que o material é excitado pela fonte de luz levando um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), em seguida, transfere um elétron para o oxigênio via *single electron transfer* (SET), produzindo o radical superóxido aniônico. Com a banda de valência do Ru-COF disponível, o material é reduzido pela amina terciária (23) voltando para o estado fundamental e gerando uma espécie radicalar cationica ($23^{\bullet+}$). Com isso, o radical superóxido reage com abstraindo um hidrogênio do carbono sp^3 adjacente ao nitrogênio levando a espécie 23^{\bullet} e HOO^{\bullet} .

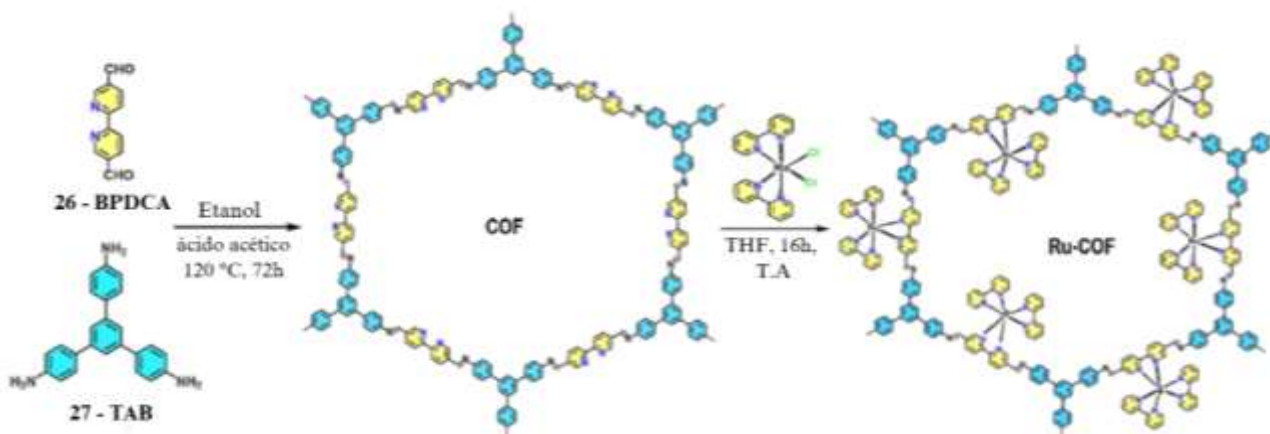
Posteriormente, o intermediário 23^{\bullet} perde um elétron ao reduzir oxigênio ao radical superóxido aniônico e é atacado por um cianeto proveniente do TMS-CN (24) por meio de uma

adição nucleofílica, levando ao produto (25). Dessa forma, os autores concluem de maneira bem sucedida a síntese, caracterização e aplicação do fotocatalisador.

2.3.2 Ru-COF (Kumar *et al.*, 2021)

Em 2021, Kumar e coautores reportaram mais uma imobilização do complexo $\text{Ru}(\text{Bpy})_2\text{Cl}_2$ em COF para realização de fotocatalise. Dessa vez, um COF 2D baseado em ligações imina constituído pelo bloco [2,2'-bipiridina]-5,5'-dicarbaldeído (BPDCA, 26) e 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benzeno (TAB, 27) como pode ser visto no **Esquema 14**.

Esquema 14: Síntese do COF baseado em ligação imina e a imobilização de $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ pós síntese para gerar o Ru-COF.



Fonte: Kumar *et al.*, 2021.

A estratégia seguiu o artigo previamente comentado com o BPDCA sendo o grupo quelante presente na estrutura porosa do COF para uma imobilização de rutênio pós reacional. Os autores dizem que a escolha da bipiridina está relacionada ao seu potencial quelante e capacidade de estabilizar o metal para reações fotocatalíticas, já que um análogo do $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ é formado. Nesse sentido, a imagem a seguir demonstra a rota sintética para o Ru-COF.

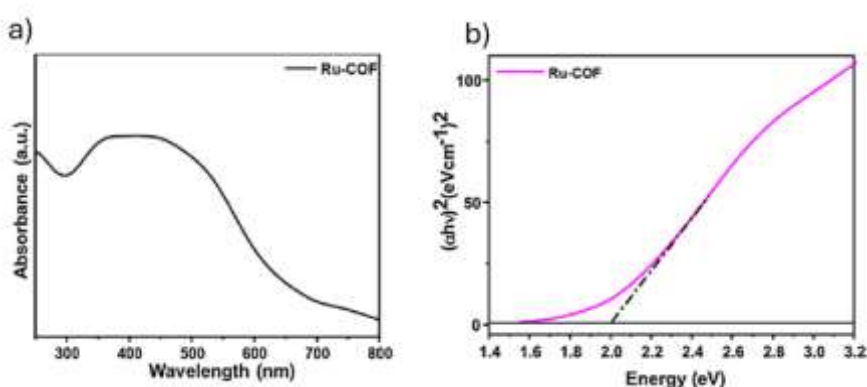
A síntese do COF foi feita pela maneira solvotérmica tradicional com ácido acético para ativação do grupo aldeído. Já a imobilização do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ seguiu o protocolo definido no artigo anterior do grupo de pesquisa do Kumar, utilizando THF como solvente em atmosfera inerte e temperatura ambiente, para proporcionar o Ru-COF.

O composto final teve sua composição química e estrutura morfológica caracterizada, vale mencionar o ICP-MS demonstrando uma incorporação de 13,6% de rutênio em massa. Já a análise morfológica por MEV-EDS demonstrou distribuição homogênea do rutênio no material, o HR-MET permitiu a verificação do espaçamento entre camadas de 0,55nm, bem

como a distribuição de rutênio na amostra analisada. Por fim, o DRX de pó confirmou a manutenção da estrutura cristalina mesmo após a imobilização.

Diferentemente do artigo anterior, os autores realizaram um estudo de modulação do *band-gap* óptico do material. Para isso, verificaram por meio de espectro de refletância difusa UV-vis de estado sólido (RDS) uma absorção larga na região do visível com pico em 455nm, como mostra a **Figura 15a**.

Figura 15: (a) espectro de refletância difusa UV-vis de estado sólido (RDS). (b) Cálculo do *band*-pelo plot de Tauc para o Ru-COF.

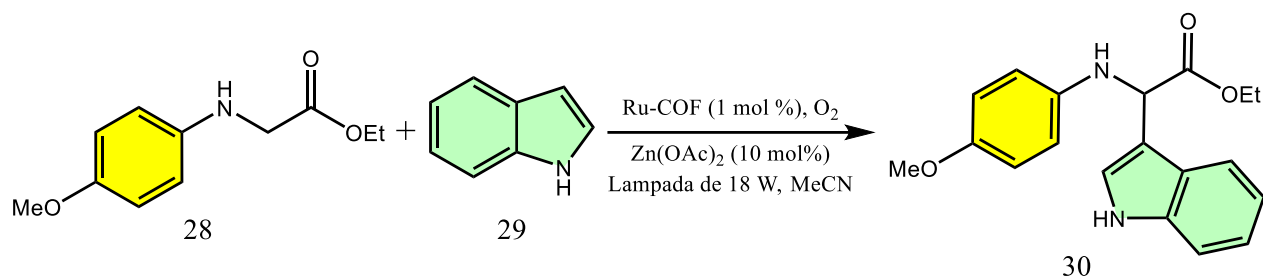


Fonte: Adaptado de Kumar *et al.*, 2021.

Ao comparar o UV com os blocos de montagem e o complexo de rutênio, os autores observaram que a intensidade de absorção para o material sintetizado é muito maior. Já o cálculo do *band-gap* visto que proporcionou a **Figura 15b** foi obtido a partir do espectro de UV-vis e a diferença de energia foi reportada como 1,94 eV, ou seja, essa é a energia entre o orbital HOMO e LUMO do material, já estudos teóricos indicaram uma diferença de energia de 2,07 eV.

Dessa forma, os autores reportam que o material pode atuar como catalisador heterogêneo mediando transformações com luz visível por apresentar absorção em 455nm, além disso, o *gap* energético favorece a funcionalização de esteres glicínicos com indóis pelo acoplamento fotocatalítico entre a ligação C α -H do nitrogênio do N-(4-metoxifenil)glicinato (28) e a ligação C-H na posição 3 do 1H-indol (29). Como pode ser visto no **Esquema 15** a seguir.

Esquema 15: Acoplamento oxidativo cruzado (AOC) promovido pelo Ru-COF.

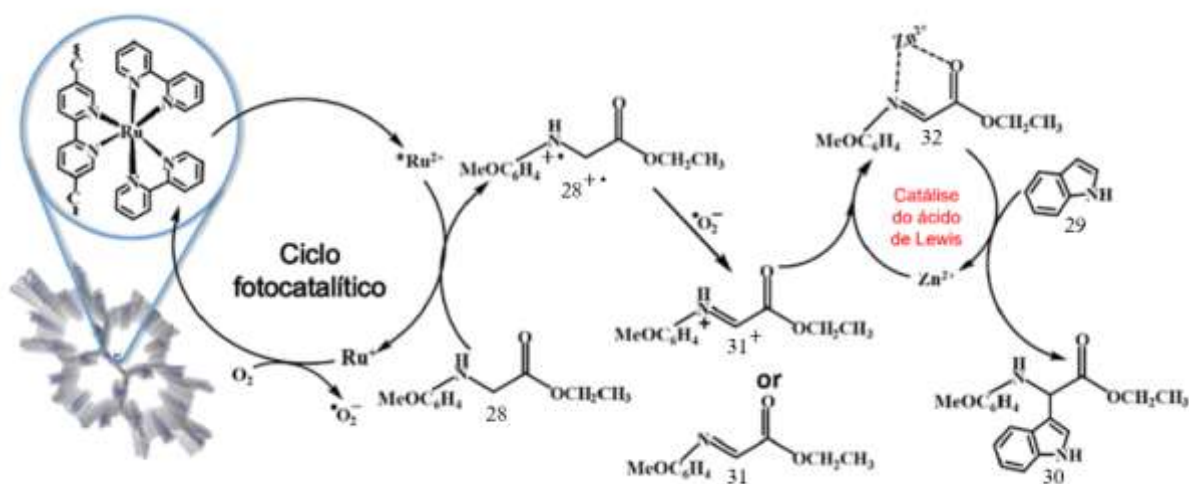


Fonte: Adaptado de Kumar *et al.*, 2021.

O fotocatalisador demonstrou alto desempenho na reação, com rendimento de 95% para essa transformação. Em seguida, os autores fizeram um escopo variando os substituintes do indol e do grupo fenila do ester glicínico, o que demonstrou versatilidade no escopo reacional.

Assim, o mecanismo foi investigado utilizando TEMPO como sequestrante de radicais e também sob atmosfera inerte. No primeiro caso, o rendimento caiu 65%; no segundo, a reação não ocorreu, evidenciando a necessidade de oxigênio e a forte dependência do processo em relação a espécies radicalares para o AOC. Nesse sentido, os autores propuseram o seguinte mecanismo (**Esquema 16**).

Esquema 16: Mecanismo do acoplamento oxidativo cruzado mediado por ácido de Lewis.



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.*, 2021.

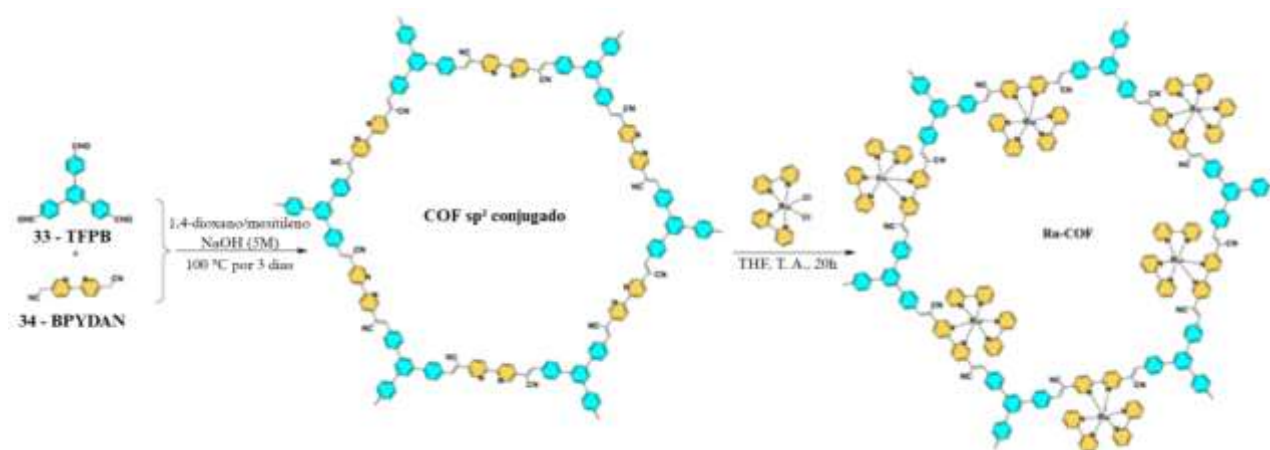
Propõe-se que, sob irradiação de luz, a porção ativa [Ru(Bpy)₃]²⁺ seja excitada para *[Ru(Bpy)₃]²⁺, sendo então reduzida pelo substrato glicínico (28) para gerar o intermediário radical 28^{•+}. O [Ru(Bpy)₃]⁺ resultante promove uma transferência eletrônica (SET) com O₂, formando o ânion radical O₂^{•-}, que desprotona o intermediário 28^{•+}, originando um cátion imina (31⁺). Sob ação do Zn(OAc)₂, forma-se um hidroperóxido ou hemiaminal no carbono alfa (32),

que atua como eletrófilo ativado e reage com o indol (29), gerando o produto final: a indolilglicina (30).

2.3.3 Ru-COF (Wang *et al.*, 2023)

Em 2023, Wang e coautores reportaram o fotocatalisador baseado em rutênio por meio da imobilização do $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Bpy})_2\text{Cl}_2$ no COF constituído por 5'-(4-formilfenil)-[1,1':3',1''-terfenil]-4,4''-dicarbaldeído (TFPB, 33) e 5,5'-bis(cianometil)-2,2'-bipiridina (BDYDAN, 34) por meio de uma modificação pós sintética do material. O material é semelhante ao de Kumar, *et al.* 2021, como mostra o **Esquema 17** a seguir.

Esquema 17: Rota sintética do COF com ligação sp^2 conjugada e Ru-COF.

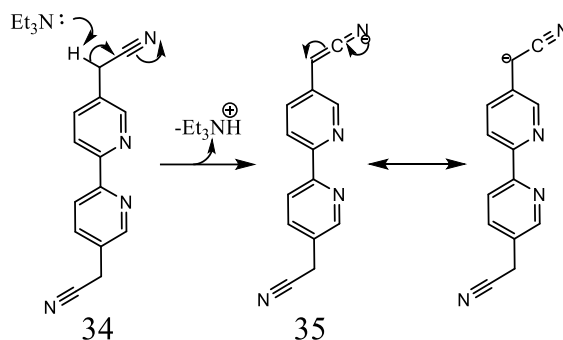


Fonte: Adaptado de Wang *et al.*, 2023.

Em contraposição ao Ru-COF desenvolvido por Kumar e colaboradores (2021), os autores do presente estudo empregam um COF construído por ligações carbono-carbono, formadas por meio de uma reação mediada por trietilamina entre os monômeros constituintes. Em meio básico, o composto BPYDAN, que contém um grupo nitrila, apresenta um próton em

posição alfa suscetível à abstração. A remoção desse próton gera um ânion estabilizado por estruturas de ressonância, conforme ilustrado no **Esquema 18** a seguir.

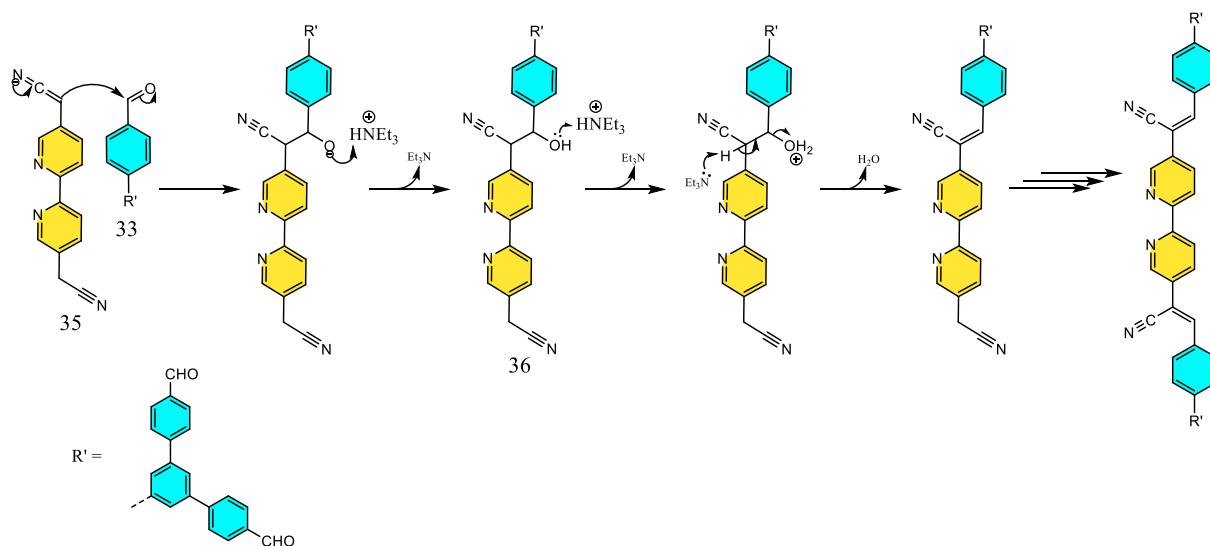
Esquema 18: Desprotonação do carbono alfa à nitrila.



Fonte: O autor.

É possível ver pelo **Esquema 18** que o carbono alfa à nitrila tem alta densidade eletrônica e, por ele ocorrerá o ataque ao grupo aldeído do TFPB levando a uma condensação parecida com a reação de Knoevenagel, como visto a seguir (**Esquema 19**).

Esquema 19: Esquema de setas para a formação do COF sp^2 conjugado semelhante a uma condensação de Knoevenagel.



Fonte: O autor.

Após a adição nucleofílica do substrato 35 ao 33, ocorre uma sequência de prototropismos mediados por trietilamina e seu ácido conjugado, culminando na formação do intermediário 36. Esse intermediário, ao ser protonado pelo ácido conjugado da trietilamina, tem o hidrogênio do carbono alfa ao grupo nitrila abstraído, o que promove a eliminação de uma molécula de água e a formação de uma ligação dupla conjugada com o sistema do COF. A

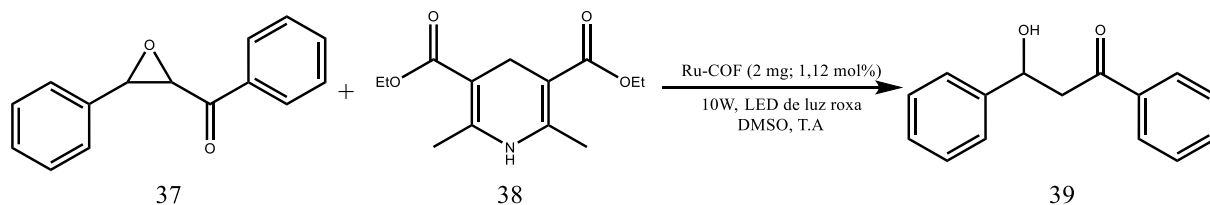
reação prossegue por três dias, tempo necessário para a substituição completa dos grupos aldeído presentes na unidade TFPB.

A imobilização do complexo de rutênio segue o mesmo método realizado por Kumar e coautores em atmosfera inerte, temperatura ambiente e com THF como solvente. Os autores utilizaram o mesmo processo de purificação do material, lavando três vezes com THF em centrifuga.

Os autores caracterizam o compósito Ru-COF por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) que revelou uma incorporação de Rutênio de 5,37% em massa de COF. Por sua vez, as caracterizações fotofísicas do material demonstraram uma absorção na região de 200-600nm pela espectroscopia de reflectância difusa ultravioleta-visível (UV-Vis DRS).

A aplicação do Ru-COF foi em uma reação fotocatalítica de abertura do anel de chalcona- α , β -epóxido (37) e a melhor condição encontrada foi a síntese em DMSO com lâmpada de luz roxa de 10W (**Esquema 20**).

Esquema 20: Abertura de anel mediada por Ru-COF.



Fonte: Adaptado de Wang *et al.*, 2023.

A otimização da reação foi realizada para diferentes solventes e foi verificado na presença apenas do complexo de rutênio, bem como do COF de partida do compósito fotocatalítico, o resultado de rendimento está expresso na **Tabela 1** a seguir.

Tabela 1: Otimização da reação fotocatalítica de abertura do epóxido.

Entrada	Fotocatalisador	Solvente	Tempo (h)	Rend. (%) ^a
1	Ru-COF	DMF	2	37
2	Ru-COF	MeCN	2	7
3	Ru-COF	Et ₂ O	2	Traço
4	Ru-COF	THF	2	25
5	Ru-COF	DMSO	2	59
6	Ru-COF	DMSO	2	71
7	Ru-COF	DMSO	2	72
8	Ru-COF	DMSO	3	93
9	Ru-COF	DMSO	4	93
10	COF	DMSO	3	Traço
11	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	DMSO	3	69
12	Ru(bpy) ₃ Cl ₂ + COF	DMSO	3	65
13 ^b	—	DMSO	3	Traço
14 ^c	Ru-COF	DMSO	3	Traço
15 ^d	Ru-COF	DMSO	3	93
16 ^e	Ru-COF	DMSO	3	42
17 ^f	Ru-COF	DMSO	3	75
18 ^g	Ru-COF	DMSO	3	34
19 ^h	Ru-COF	DMSO	3	54

Fonte: Wang *et al.*, 2023.

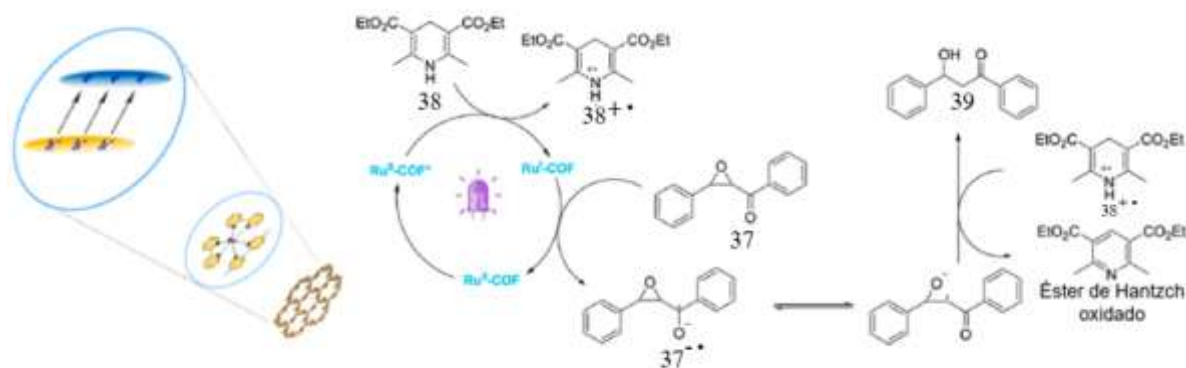
(a) Todo o rendimento reportado corresponde ao produto isolado. As legendas das entradas 13 a 19 são: (b) Na ausência de Ru-COF. (c) Na ausência de fonte de luz. (d) Luz LED roxa de 20 W. (e) LEDs brancos. (f) LEDs azuis. (g) LEDs vermelhos. (h) LEDs verdes.

Observa-se que a entrada de maior rendimento foi a 8, sendo a utilizada ao longo do projeto dos autores. Já na ausência do Ru-COF houve traço de reação, bem como na ausência de luz. Por outro lado, na presença do complexo de rutênio, o rendimento foi de 69%.

Sendo assim, os autores partiram para o estudo do mecanismo da reação utilizando TEMPO como agente sequestrador de radical. Na presença do agente em 0.5 equivalentes o rendimento foi reduzido para 62%, já com 1 equivalente o rendimento caiu para 5%. Isso indicou que o mecanismo da reação deve passar pela formação de radicais.

Utilizando um sequestrador de elétrons, o nitrato de prata (AgNO₃) não houve reação, além disso, os autores isolaram o produto da oxidação do éster de Hantzsch, como pode ser visto na **Figura 16** a seguir.

Figura 16: Mecanismo de abertura fotocatalisada de epóxido.



Fonte: Adaptado de Wang *et al.*, 2023.

Quando irradiado com luz roxa, o material $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-COF}$ é excitado ao estado $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-COF}^*$. Nesse estado, ele sofre quenching redutivo pelo éster de Hantzsch (38), recebendo um elétron e formando a espécie altamente redutora $\text{Ru}^{\text{I}}\text{-COF}$. Esta, por sua vez, transfere um elétron ao epóxido (37) via SET, gerando um ânion radical ($37^{-\bullet}$). Esse intermediário sofre abertura de anel e, ao abstrair um próton do cátion radical do éster de Hantzsch ($38^{+\bullet}$), forma-se o produto desejado (39), além da forma oxidada do éster, que foi isolada pelos autores.

Por fim, o material foi aplicado em testes de reciclabilidade, após 5 ciclos bem sucedidos de aplicação seguido de purificação e reutilização. A eficiência foi pouco afetada, o que mostrou alta performance do Ru-COF de Wang e coautores.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O projeto tem como objetivo o desenvolvimento de novos fotocatalisadores heterogêneos baseados em complexo de Rutênio (II) com a imobilização dos complexos nas redes orgânicas covalentes (COFs) RIO-12, -13, -54 e -55 para aplicação em sínteses orgânicas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar os blocos de construção triformilfluoroglucinol e triformilresolcinol.
- Sintetizar e caracterizar os COFs RIO-12, -13, -54 e -55.
- Sintetizar e caracterizar o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂]·xH₂O.
- Imobilizar o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂]·xH₂O e caracterizar os compósitos.
- Verificar a estabilidade dos compósitos em condições de lixiviação e em meio a processos de fotocatalise.
- Verificar o potencial fotocatalíticos dos materiais para transformações orgânicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES COMERCIAIS E MATERIAIS

Todos os reagentes e solventes utilizados para a elaboração deste projeto foram adquiridos comercialmente, sem a necessidade de purificação adicional. Ácido acético glacial 100% - Rioquímica LTDA; ácido clorídrico 37% - Sigma Aldrich; ácido trifloroacético 99% - Sigma Aldrich; Bismarck Brown Y – Sigma Aldrich; diclorometano PA – Neon; 1-4 dioxano – Neon; N,N dimetilformamida PA – Farmanguinhos; floroglucinol – Vetec; etanol PA – Neon; hexano PA – Neon; Hexametenotetramina – Nuclear; Resorcinol anidro – Isofar; tetraidrofurano – Anidrol. Cloreto de rutênio (III) – Sigma Aldrich; 9,10-difenilantraceno – Combi-blocks; Clorofórmio – Neon; Acetonitrila – Neon; Tetraidrofurano – Isofar; 2,2'-bipiridina – start bioscience e vertec; Led Azul Luminatti, LM287 de 12W, 120V.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X EM PÓ (PXRD)

Os padrões de difração de raios X de pó foram registrados em um difratômetro Shimadzu XRD7000 (UFRJ), usando radiação de Cu-K α na faixa contínua de 2° a 80° 2 θ e raio do goniômetro de 185 mm no feixe de saída.

4.3 INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos na região MID e FAR (200-4000 cm⁻¹) em uma pastilha de CsI por meio do detector tipo DTGS em um espectrômetro FTLA-2000 (UFRJ). Espectros obtidos na região apenas do MID (500-4000 cm⁻¹) foram feitos em uma pastilha de KBr.

4.4 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS)

Os espectros foram obtidos por meio de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado - ICP-MS 7500 – Agilent, disponibilizado pela PUC-Rio.

4.5 ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os espectros de RMN de solução foram registrados a 298 K em um FT-Bruker Ultra Shield 300 ou Espectrômetro Bruker Spectrospin 400 (Unistra) operando a 300,13 ou 400,14 MHz por ¹H e em 75,47 ou 100,61 MHz para ¹³C. Os deslocamentos químicos são referenciados ao resíduo picos de solvente não deuterados ou ¹³C.

4.6 ESPECTRO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Os espectros de UV-Vis foram obtidos em um Espectrofotômetro Varian Cary 50 Bio. A fonte de luz deste aparelho é uma lâmpada de Xenônio acoplada a um sistema óptico que concentra a luz sobre a amostra. Permite medir valores de absorbância até 5 unidades de absorbância, num intervalo de 200 a 800 nm. As amostras foram condicionadas em cubetas com caminho ótico de 1 cm e a temperatura a foi mantida em 25°C por um banho ultratermostato Nova Ética.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM DETECTOR DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV-EDS)

As microscopias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio Tescan Vega3 com detector de elétrons secundários (ES) operado em alta voltagem de 15 kV.

4.8 REATOR DE FOTOCATÁLISE

O reator de fotocatalise foi desenvolvido e montado em laboratório com materiais acessíveis e de baixo custo. Para sua construção, utilizou-se uma lata de alumínio com dimensões externas de 13 cm de altura e 9,5 cm de diâmetro, e dimensões internas de 11,5 cm de altura por 9 cm de diâmetro. O interior da lata foi completamente revestido com uma fita de LED azul de 25 W, garantindo iluminação uniforme do sistema reacional. Como solução de resfriamento, foi instalada uma ventoinha com dimensões de 12 cm × 12 cm × 2,5 cm (C × A × L) na parte superior de um suporte que cobre a abertura da lata.

4.9 SÍNTESE DOS BLOCOS DE MONTAGEM.

4.9.1 Síntese do 1,3,5-Triformilresolcinol (TFR)

O ácido Trifluoroacético (TFA) (90 mL) foi adicionado há um balão de fundo redondo de 500mL e resfriado a 0°C em banho de gelo. Foi adicionado o Hexametenotetramina (HMTA, 90 mmol, 13,49 g). A solução foi agitada até que o HMTA fosse completamente solubilizado. Em seguida, ainda em banho de gelo, o Resorcinol (40 mmol, 5,26 g) foi adicionado lentamente, porém o reagente não foi solubilizado completamente. Direcionou-se o balão ao aquecimento em banho de óleo a temperatura de 200°C, por 20 horas em sistema fechado. Após esse período, a solução apresentou uma cor amarela. Adicionou-se, então, HCl 3M (150 mL) e refluxo por mais 4 horas. Posteriormente, o balão foi retirado do refluxo e deixado esfriar a temperatura ambiente, para formação do precipitado. Após resfriamento, foi direcionado ao congelador por mais 3 dias para promover maior precipitação. A solução foi

filtrada a vácuo e lavado com etanol, resultando no produto TFR (sólido amarelo). Sua caracterização por ^1H , ^{13}C -RMN confirmou a formação do produto desejado.

4.9.2 Síntese do 1,3,5-Triformilfloroglucinol (TFFG)

O hidróxi-1,3,5-formilbenzeno ou triformilfloroglucinol foi obtido a partir da formilação do floroglucinol. A atmosfera de um balão de fundo redondo de 250 mL trocada por argônio, nele, ácido trifluoroacético (TFA) (50mL) foi vertido. Resfriou-se o TFA à 0°C e lentamente adicionou-se floroglucionol até dissolução completa. Após isso, hexametilenotetramina (HMTA) foi vertido lentamente até a solubilização completa. Após a homogeneização, o sistema foi levado para aquecimento até refluxo, permanecendo overnight em sistema fechado e atmosfera inerte. Após esse período, verteu-se 20 mL HCl 6M (20 mL) e a reação ficou por mais 4 horas sob aquecimento e refluxo. Por fim, o TFFG (sólido salmão) foi extraído com diclorometano. Sua caracterização por ^1H , ^{13}C -RMN confirmou a formação do produto desejado.

4.10 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO

4.10.1 Síntese do *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂].xH₂O

Cloreto de rutênio (III) hidratado, 2,2'-bipyridina e cloreto de lítio foram adicionados a um balão de fundo redondo de 500 mL, nele foi vertido 50 mL de N,N-Dimetilformamida à temperatura ambiente. Em seguida, deixou-se a solução sob agitação e refluxo por 8 horas. Por fim, 250 mL de acetona foram vertidos na solução e a mesma foi resfriada a 0° C overnight. O sólido cristalino (violeta) formado foi filtrado e lavado água destilada (3 x 25mL) e éter etílico (3 x 25mL). Sua caracterização foi feita a partir de infravermelho MID-FAR, ^1H -RMN e UV-Vis.

RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) revela: δ (ppm) 9,96 (dd, $J = 6,06$ e $1,13\text{Hz}$, $1,13\text{Hz}$, 2H), 8,62 (d, $J = 8,13\text{Hz}$, 2H), 8,46 (d, $J = 8,0\text{ Hz}$, 2H), 8,06 (td, $J = 7,97$; $7,82$ e $1,57\text{Hz}$, , 3H), 7,76 (ddd, $J = 5,6\text{Hz}$, 3H), 7,67 (td, $7,87$; $7,77$ e $1,46\text{Hz}$, 3H), 7,51 (d, $J = 8,13\text{Hz}$, 2H), 7,1 (ddd, $J = 7,3$; $5,76$ e $1,35\text{Hz}$, 2H).

IV (CsI) (cm^{-1}): 3070 (ν C_{sp2}-H); 1600 (ν C-C); 1460 (ν C=N); 759 (δ C-H).

4.10.2 Síntese do *trans*-[Ru(bpy)₂Cl₂].xH₂O

Cloreto de rutênio (III) hidratado, 2,2'-bipyridina e cloreto de lítio foram adicionados a um balão de fundo redondo de 250 mL, nele foi vertido 25 mL de N,N-Dimetilformamida à temperatura ambiente. Em seguida, deixou-se a solução sob agitação e refluxo por 72 horas.

Por fim, 125 mL de acetona foram vertidos na solução e a mesma foi resfriada a 0° C overnight. O sólido formado foi filtrado e lavado água destilada e éter etílico (3 x 25mL) e éter etílico (3 x 25mL). Em seguida, lavou-se o sólido com diclorometano até a purificação e obtenção do isômero *trans*-[Ru(bpy)₂Cl₂].xH₂O (vermelho). Sua caracterização foi feita a partir de infravermelho MID-FAR, ¹H-RMN e UV-Vis.

RMN de ¹H (400 MHz, DMSO) δ 8.92 (dd, J = 8,19 e 1,3Hz, 4H), 8.17 (td, J = 7,83; 7,79 e 1,46 Hz, 4H), 7.73 (dd, J = 6,23 e 1,12Hz, 4H), 7.54 (td, J = 7,21; 5,68 e 1,27Hz, 4H).

IV (CsI) (cm⁻¹): 3070 (ν C_{sp2}-H); 1600 (ν C-C); 1460 (ν C=N); 775 (δ C-H).

UV-vis (Abs): Banda em 451nm com ombro em 425nm.

4.11 SÍNTESE DOS COFS/CONS.

4.11.1 Síntese do RIO-12

Em um tubo de alta pressão (48mL, od x id = 2,5 x 1,6 cm² e comprimento 10 cm, ChemGlass, mod. CG-1880-04) verteu-se triformilresorcinol macerado (3,2 mmol), 1,4 dioxano (20,8 mL), mesitileno (1,83 mL) e cloridrato de hidrazina (7 mmol), sequencialmente. Com a adição da hidrazina, a suspensão tornou-se imediatamente alaranjada. Por último, adicionou-se solução 6M de ácido clorídrico (7 mL). O tubo foi fechado com tampa de teflon e aquecido em banho de óleo a 120°C por 72h. O sólido formado foi filtrado a vácuo, em temperatura ambiente, e lavado com etanol, DMF e THF, nesta ordem. Por fim, foi imerso em THF por 24 horas para desobstrução dos poros e lavado via sohxlet com THF por 24 horas. O material foi seco à vácuo e então, RIO-12 (vermelho) foi caracterizado via infravermelho MID-FAR e difração de Raio-X em pó (DRXP).

4.11.2 Síntese do RIO-13

Em um tubo de alta pressão (48mL, od x id = 2,5 x 1,6 cm² e comprimento 10 cm, ChemGlass, mod. CG-1880-04) verteu-se triformilfluoroglucinol macerado (3,2 mmol), 1,4 dioxano (20,8 mL), mesitileno (1,83 mL) e cloridrato de hidrazina (7 mmol), sequencialmente. Com a adição da hidrazina, a suspensão tornou-se imediatamente alaranjada. Por último, adicionou-se solução 6M de ácido clorídrico (7,05 mL). O tubo foi fechado com tampa de teflon e aquecido em banho de óleo a 120°C por 72h. O sólido formado foi filtrado a vácuo, em temperatura ambiente, e lavado com etanol, DMF e THF, nesta ordem e imerso em THF por 24 horas para desobstrução dos poros e lavado via sohxlet com THF por 24 horas. O material foi

seco à vácuo e então, RIO-13 (alaranjado) foi caracterizado via infravermelho MID-FAR e DRXP.

4.11.3 Síntese do RIO-54

Em um tubo de alta pressão (48mL, $od \times id = 2,5 \times 1,6 \text{ cm}^2$ e comprimento 10 cm, ChemGlass, mod. CG-1880-04) adicionou-se o corante Bismarck brown Y (G) e TFR macerado (RIO-54). Em seguida, à temperatura ambiente, 1,4-dioxano e ácido acético 6M foram vertidos e deixou-se o sistema sob agitação e aquecimento de 120° C por 72 horas. Após este período, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente, em seguida, o material foi filtrado e lavado com THF e metanol. Por fim, o sólido obtido foi purificado através de um processo de lavagem em um soxhlet, utilizando-se etanol como solvente, por um período de 48 horas. O RIO-54 (marrom) obtido caracterizado via infravermelho MID-FAR e DRXP.

4.11.4 Síntese do RIO-55

Em um tubo de alta pressão (48mL, $od \times id = 2,5 \times 1,6 \text{ cm}^2$ e comprimento 10 cm, ChemGlass, mod. CG-1880-04) adicionou-se o corante Bismarck brown Y (G) e TFR macerado (RIO-54) ou TFFG macerado (RIO-55). Em seguida, à temperatura ambiente, 1,4-dioxano e ácido acético 6M foram vertidos e deixou-se o sistema sob agitação e aquecimento de 120° C por 72 horas. Após este período, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente, em seguida, o material foi filtrado e lavado com THF e metanol. Por fim, o sólido obtido foi purificado através de um processo de lavagem em um soxhlet, utilizando-se etanol como solvente, por um período de 48 horas. O RIO-55 (marrom) obtido caracterizado via infravermelho MID-FAR e DRXP.

4.12 IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO *CIS*-[Ru^{II}(BPY)₂Cl₂].xH₂O NOS COFS RIO

4.12.1 Síntese do [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-1X]Cl

Em um balão de fundo redondo (125 mL), adicionaram-se etanol (45 mL) e *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂].xH₂O (0,460 mmol). Após a completa dissolução, adicionou-se COF RIO-1X (400 mg, ~1,1 mmol). O sistema foi aquecido a 105 °C por 72 h sob refluxo. O material resultante foi filtrado e lavado com etanol, THF e DCM (3 × 25 mL cada). Em seguida, o composto foi submetido à extração em soxhlet com etanol para remoção do complexo de rutênio não imobilizado. O Ru(bpy)₂@RIO-1X foi seco em alto vácuo e caracterizado por IV (MID-FAR), DRXP, ICP-MS e MEV-EDS.

4.12.2 Síntese do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-5X}]\text{Cl}$

Em um balão de fundo redondo (125 mL), adicionaram-se etanol (45 mL) e *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,460 mmol). Após a completa dissolução, foi adicionado CON RIO-5X (750 mg, ~1,1 mmol). O sistema, com condensador acoplado, foi aquecido a 105 °C por 72 h. O material obtido foi filtrado e lavado com etanol, THF e DCM (3 × 25 mL cada). Em seguida, o compósito foi submetido à extração em soxhlet com etanol para remoção do complexo de rutênio não imobilizado. O $\text{Ru}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-5X}$ foi seco em alto vácuo e caracterizado por IV (MID-FAR), DRXP, ICP-MS e MEV-EDS.

4.13 OXIDAÇÃO DA 1,5-DIHIIDROXINAFTALENO VIA OXIGÊNIO SINGLETE

Em um microrreator de vidro (15 mL) verteu-se 10 mL de acetonitrila e adicionou-se a 1,5-dihidroquinaftaleno (0,14 mmol). Após total dissolução do substrato, 10 mg de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ foram adicionados ao meio. O sistema foi vedado com septo e ficou sob agitação constante, fluxo de oxigênio e irradiação de luz azul ($\lambda \sim 455\text{nm}$) por 4 horas. Ao final, filtrou-se a suspensão e analisou-se por espectroscopia de UV-vis.

4.14 TESTES DE INTEGRIDADE DOS COMPÓSITOS

4.14.1 Teste de lixiviação

Em um frasco de vidro de 15 mL, foi adicionado o compósito $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}]\text{Cl}$ (30 mg), seguido da adição de 10 mL do solvente selecionado. O sistema foi mantido sob agitação constante à temperatura ambiente por 72 horas. Após esse período, o material sólido foi separado por filtração a vácuo utilizando funil de Büchner. O filtrado resultante foi submetido a uma segunda filtração em camada de celite para remoção de partículas residuais. Posteriormente, a solução foi analisada por espectroscopia de UV-Vis. Os solventes empregados nos experimentos foram diclorometano (DCM), tetraidrofurano (THF), acetonitrila (ACN) e clorofórmio. Testes branco foram realizados com os COFs RIO-12,-13,-54 e -55.

4.14.2 Teste de estabilidade

Em um balão de fundo redondo de 25 mL, foram adicionados 30 mg do compósito $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}]\text{Cl}$ e 10 mL do solvente selecionado. O sistema foi mantido sob agitação constante à temperatura ambiente, sob irradiação com luz azul ($\lambda \sim 455\text{ nm}$), por 72 horas. Após esse período, o material sólido foi separado por filtração a vácuo em funil de Büchner. O filtrado foi submetido a uma segunda filtração em camada de celite para remoção de resíduos particulados. As soluções obtidas foram analisadas por espectroscopia de UV-Vis,

espectrometria de massas de alta resolução (HRMS). Os solventes utilizados foram diclorometano (DCM), acetonitrila (ACN) e clorofórmio. Testes branco foram realizados com os COFs RIO-12,-13,-54 e -55.

4.15 ARILAÇÃO FOTOREDUTIVA DA 4-(N-ARIL)AMINOCUMARINA COM SAL DE DIAZÔNIO

4.15.1 Síntese do tetrafluorborato de benzenodiazônio

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, dissolveu-se NaNO₂ (50 mmol) em 30 mL de água deionizada a 0°C. Em seguida, adicionaram-se anilina (50 mmol) e 20 mL da solução de HBF₄ 50% à mistura reacional, que foi mantida sob agitação por 30 minutos em baixa temperatura. O sólido formado foi então filtrado e purificado em acetona (25 mL), com a precipitação induzida pela adição de éter etílico (20mL). O produto obtido foi novamente filtrado, lavado com éter etílico (3 × 10 mL) e seco sob alto vácuo. O armazenamento foi realizado sob atmosfera inerte, protegido da luz e mantido a -20 °C. O rendimento da reação foi de 63%.

4.15.2 Arilação da 4-(N-aril)aminocumarina

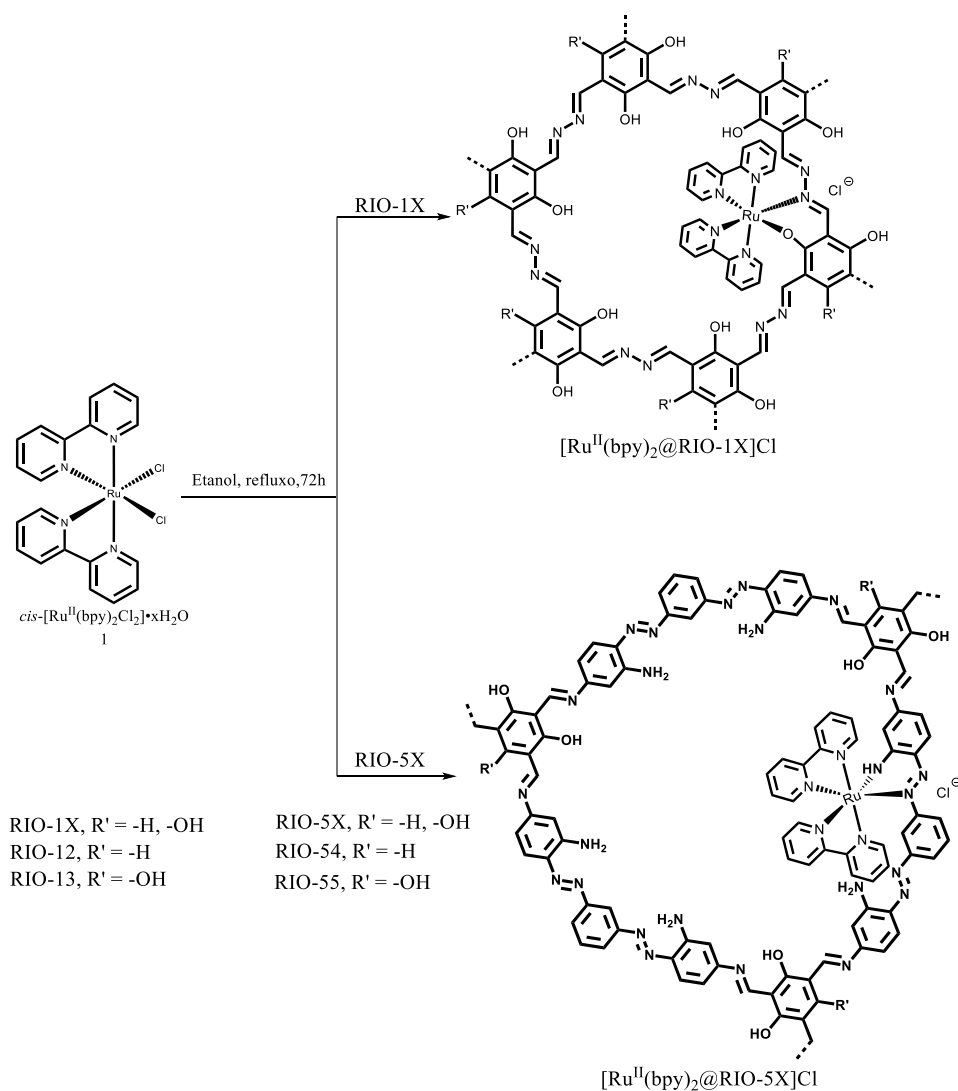
Em um microreator de vidro (15 mL), adicionaram-se 4-(N-aril)aminocumarina (0,44 mmol) e DMSO (2,5 mL). Após a completa dissolução do substrato, foram acrescentados o fotocatalisador heterogêneo [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-55]Cl (30 mg) e tetrafluorborato de benzenodiazônio (0,2 mmol). A mistura reacional foi submetida à irradiação com luz azul (λ = 455 nm), sob agitação constante à temperatura ambiente por 12 horas. Decorrido esse período, o material heterogêneo foi removido por filtração sob alto vácuo e lavado com DMSO (3 × 4 mL). O filtrado foi então saturado com NaCl e extraído com diclorometano (3 × 30 mL). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄, refiltrada e lavada com DCM. Após evaporação do solvente em rotaevaporador, obteve-se um resíduo oleoso que foi purificado por cromatografia em coluna e analisado por RMN de ¹H, com rendimento final de 18%.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (s, 1H), 8.02 (dd, 1H), 7.63 (ddd, 1H), 7.47 – 7.39 (m, 1H), 7.34 (ddd, 1H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 7.10 – 7.05 (m, 2H), 7.05 – 6.98 (m, 1H), 6.99 – 6.90 (m, 2H), 6.75 (ddt, 3H).

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

O desenvolvimento dos fotocatalisadores heterogêneos foi realizado através da reação entre o complexo *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂].xH₂O (41) com os COFs RIO-12, -13, -54 e -55, utilizando-se etanol como solvente sob refluxo (**Esquema 21**) para a obtenção dos materiais denominados [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-XX]Cl onde XX é a numeração do COF que originou o fotocatalisador.

Esquema 21: Imobilização dos complexos de rutênio nos COFs RIO.



Fonte: O autor.

Para o preparo dos COFs, foi inicialmente necessário sintetizar seus blocos de montagem: o triformilresorcinol (TFR, 43), utilizado na construção dos COFs RIO-12 e RIO-54, e o triformilfloroglucinol (TFFG, 45), empregado na síntese dos COFs RIO-13 e RIO-55. Ambos os blocos foram obtidos por reação de formilação, a partir do resorcinol (42) para o TFR

e do floroglucinol (44) para o TFFG. Nessas reações, utilizou-se ácido trifluoroacético (TFA) como solvente e hexametiltetramina (HMTA, 46) como reagente (**Esquema 23**).

A síntese dos COFs foi conduzida por meio do método solvotérmico, baseado em uma condensação de imina. No caso dos COFs RIO-12 e RIO-13, a reação ocorreu entre o cloridrato de hidrazina (51) e os aldeídos correspondentes (**Esquema 27**). Já para os COFs RIO-54 e RIO-55, utilizou-se o corante Bismarck Brown Y (55) em reação com os aldeídos.

Para a funcionalização pós síntese dos COFs, realizou-se a preparação do complexo de rutênio (41). Essa reação envolveu o cloreto de rutênio (III) com bipyridina (58) como ligante quelante, utilizando cloreto de lítio como fonte de cloreto e DMF como solvente, sob condições de refluxo (**Esquema 30**).

Com a síntese e caracterização dos fotocatalisadores concluídas, foi possível conduzir uma série de experimentos voltados à avaliação da aplicabilidade desses materiais em reações de síntese orgânica fotocatalisada, bem como à verificação de sua integridade sob condições fotocatalíticas.

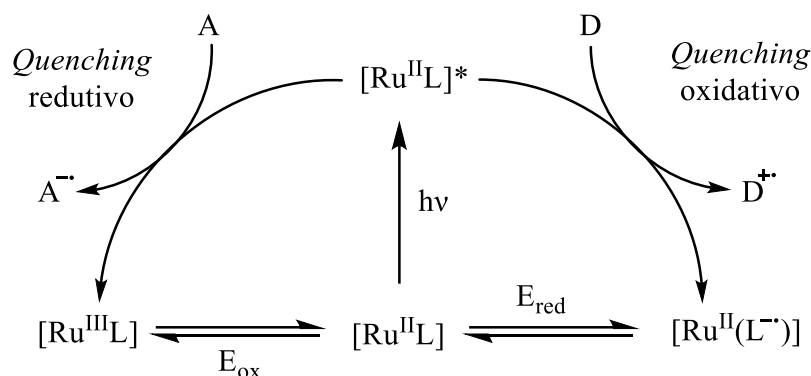
Neste ponto, é importante destacar que cada etapa do processo sintético, bem como os dados obtidos a partir das caracterizações e dos ensaios de desempenho, será discutida em detalhe nos tópicos seguintes. O encadeamento lógico entre síntese, funcionalização dos COFs e aplicação dos materiais foi estruturado de forma a permitir a compreensão, de maneira progressiva, da relevância de cada resultado apresentado.

Assim, à medida que esta seção avança, os dados experimentais serão correlacionados com os fundamentos teóricos, permitindo a validação das abordagens adotadas e a construção da análise crítica em relação ao estudo. Para isso, inicia-se a apresentação dos resultados pela fundamentação teórica que sustenta a síntese dos fotocatalisadores.

5.1 DESIGN DOS FOTOCATALISADORES

Complexos de rutênio contendo ligantes di-imínicos são fotossensibilizadores que têm sido amplamente estudados na literatura por sua capacidade de promover reações induzidas por luz na região do visível. Entre os complexos mais investigados, destaca-se o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, conhecido por seu estado excitado tripleto do tipo transferência de carga metal-ligante (TCML*) de longa vida, o que lhe confere elevada eficiência fotocatalítica. Além disso, esse complexo pode atuar tanto como agente oxidante quanto redutor após a excitação, como demonstrado no **Esquema 22**. (Sawaki *et al.*, 2020).

Esquema 22: Representação de uma reação fotocatalítica de um complexo de rutênio (II) com ligantes di-imina. L: ligante di-imina, D: doador de elétron, A: aceptor de elétron, E_{ox} : potencial de oxidação, E_{red} : potencial de redução.

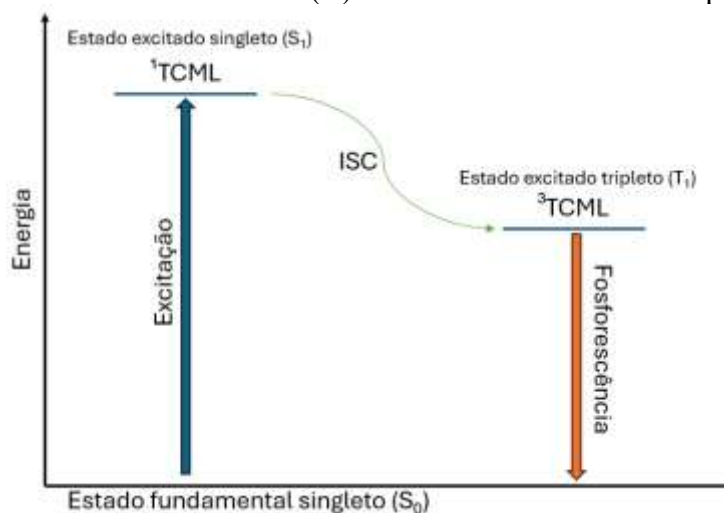


Fonte: Adaptado de Sawaki *et al.*, 2020.

Ao ser irradiado com luz na região do visível ($\lambda \sim 380$ a 700nm) os complexos de rutênio com ligantes di-imina são excitados viabilizando processos de oxidação ou redução através de transferência de elétron (*single-electron transfer* – SET).

No estado fundamental (S_0), os orbitais t_{2g} do rutênio estão completos, e a absorção de luz visível promove uma transição do tipo transferência de carga metal-ligante (TCML*), gerando uma vacância no orbital do metal. O estado excitado singlete (S_1) rapidamente sofre conversão para o estado tripleto (T_1) por cruzamento entre sistemas (*intersystem crossing* - ISC), um processo não radiativo e proibido por spin. No caso do $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, a excitação com luz azul ($\lambda \sim 455\text{ nm}$) gera um estado tripleto de longa vida ($\sim 600\text{ ns}$), o que permite tempo suficiente para reações de oxidação ou redução por transferência eletrônica (SET). A **Figura 17** a seguir representa o processo de cruzamento entre sistemas (ISC). (Muniz-Miranda *et al.*, 2019).

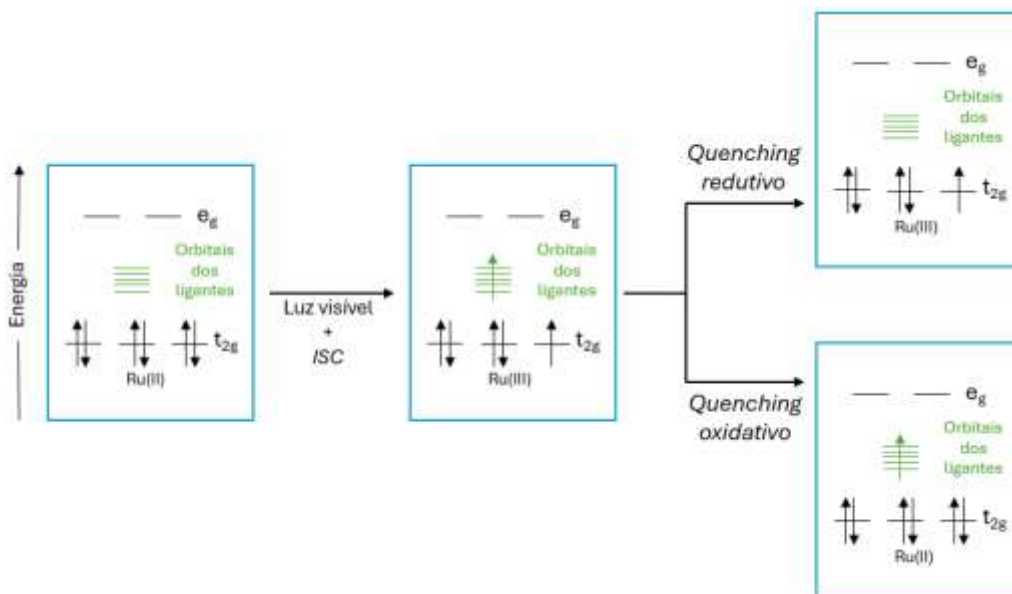
Figura 17: Diagrama de Jablonski do Ru (II) com o mecanismo ISC simplificado.



Fonte: Adaptado de Rashid, Mondal, Ghosh, 2023.

Muniz-Miranda e colaboradores explicam que o Ru(II)^* excitado por relaxar via SET por um caminho redutivo ao doar elétron para um substrato aceptor (A), mantendo-se oxidado. Por outro lado, ele pode passar por um caminho oxidativo, recebendo elétron no seu orbital t_{2g} vago e sendo revertido para Ru(II) , a **Figura 18** representa o processo de fotoativação até o relaxamento via SET.

Figura 18: Fotoativação de um complexo octaédrico de rutênio do estado fundamental para o excitado via luz visível e ISC, seguida por relaxamento por redução ou oxidação.

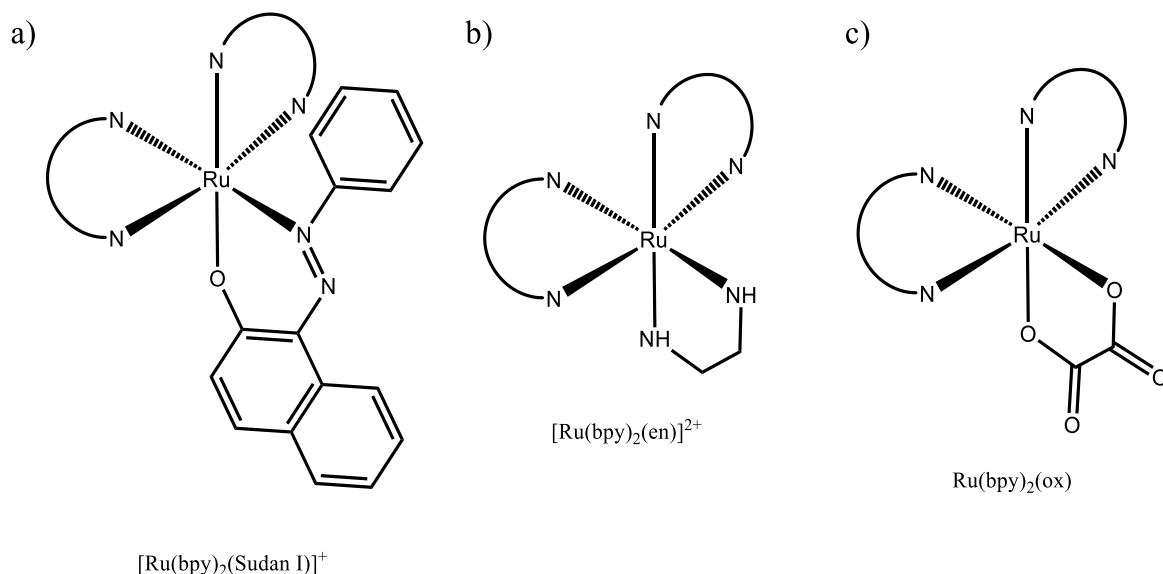


Fonte: Adaptado de Muniz-Miranda *et al.*, 2019.

Visando o desenvolvimento de novos fotocatalisadores heterogêneos de maneira elegante e eficiente, foi planejada a imobilização do complexo de rutênio *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nos COFs da série RIO. Esses materiais porosos, estruturados por ligações aza-imino (RIO-54 e RIO-55) ou aza-fenol (RIO-12 e RIO-13), apresentam grupos funcionais que podem servir como sítios de coordenação ao centro metálico.

Grupos aza-fenólicos são bons sítios de coordenação para complexos de rutênio, como demonstrado por Benson, P. E., Legg, I. J. (1980), que sintetizaram uma série de complexos bis(2,2'-bipiridina)(azofenol) de rutênio(II), dentre eles o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{SudanI})]^+$ (**Figura 19**). Os autores compararam os espectros de absorção desses complexos com os de compostos modelo, como $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{en})]^{2+}$ e $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ox})$, e concluíram que a complexação do ligante aza-fenólico induz um deslocamento do máximo de absorção visível para menores energias (deslocamento batocrômico).

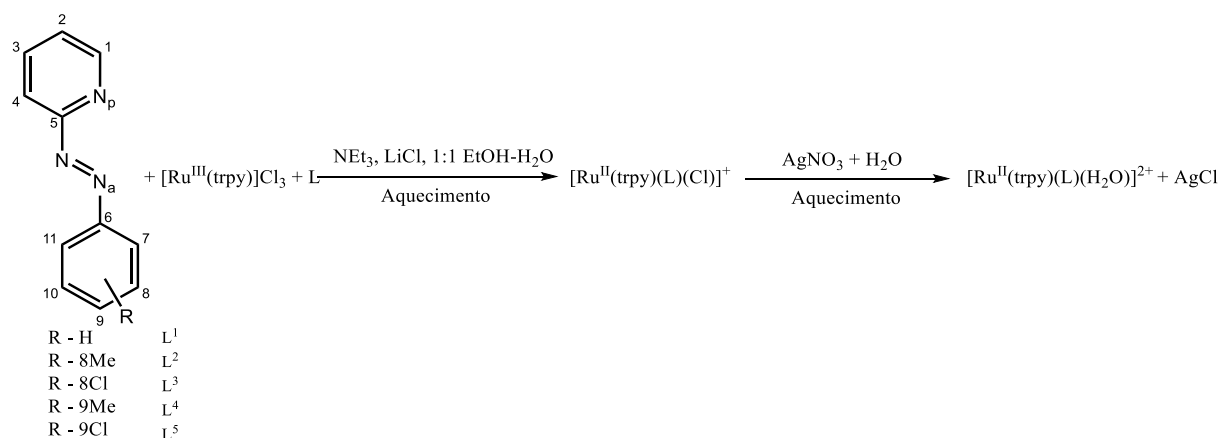
Figura 19: Estruturas do (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Sudan I})]^+$, (b) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{en})]^{2+}$ e (c) $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ox})$.



Fonte: Adaptado de Benson, Legg, 1980.

Ligantes Aza-imina são particularmente interessantes para a coordenação e modulação das propriedades de transferência eletrônica metal-ligante, ou seja, atuam como ligantes não inocentes. Em 2000, Mondai e coautores desenvolveram uma série de complexos de rutênio terpiridínicos com a utilização de diferentes ligantes aza-imina como mostra o **Esquema 23** a seguir.

Esquema 23: Síntese de complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{L})(\text{Cl})]^+$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.



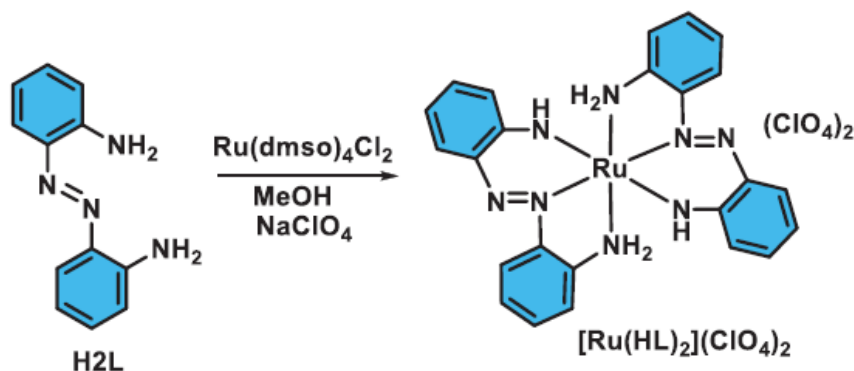
Fonte: Adaptado de Mondal *et al.*, 2000.

Os ligantes $\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4(\text{R})\}$, representados no esquema anterior e coordenados ao complexo contendo terpiridina, apresentam forte caráter ácido π devido à presença da função azo-imina. Atuaram como ligantes bidentados, coordenando-se por meio dos átomos de nitrogênio azo (N_a) e piridínico (N_p). Os autores investigaram as propriedades eletrônicas dos complexos contendo cloro como ligante terminal e observaram que a natureza eletronicamente

ácida desses ligantes exerceu um deslocamento batocrômico nas bandas de transferência de carga metal-ligante em comparação a análogos como $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{bpy})\text{Cl}]^+$. (Mondai, B., *et al.* 2000).

Pratihari e coautores realizaram a síntese de complexos de rutênio com ligante aza-imina tridentado (**Esquema 24**). Os autores destacaram que grupos aza-imina podem atuar como ligantes redox não inocentes, nesse sentido, são capazes de modular propriedades eletrônicas do complexo resultante por conter orbitais energeticamente acessíveis que interagem com os orbitais d do metal, influenciando a transferência de carga metal-ligante. (Pratihari *et al.*, 2021).

Esquema 24: Síntese do $[\text{Ru}(\text{HL})_2](\text{ClO}_4)_2$.

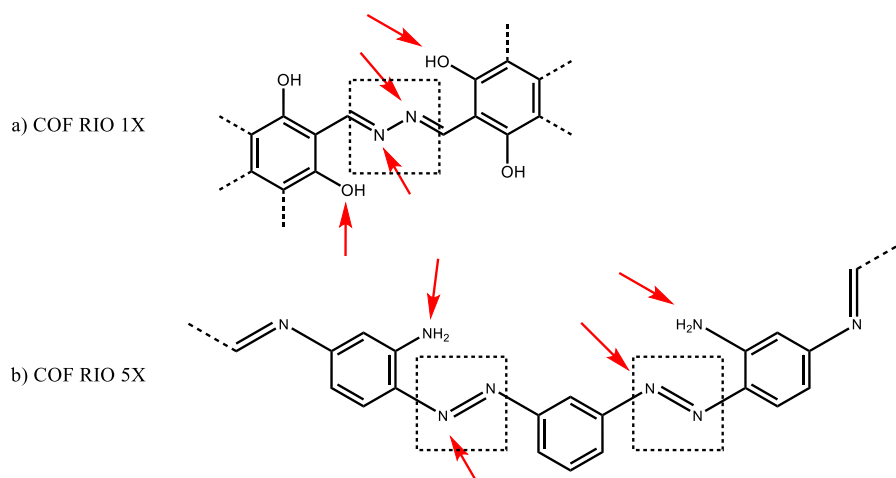


Fonte: Adaptado de Pratihari *et al.*, 2021.

O complexo foi sintetizado com sucesso e foi verificado por cristalografia de raio-X de monocristal a coordenação de duas moléculas do ligante ao centro metálico. Já as propriedades eletrônicas foram avaliadas por voltametria cíclica onde o $[\text{Ru}(\text{HL})_2]^{2+}$ apresentou uma resposta oxidativa irreversível a 0,06 V vs. SCE. Segundo os cálculos de teoria funcional da densidade (*Density Functional Theory* – DFT), a densidade eletrônica do orbital HOMO está concentrada tanto no metal quanto nos anéis aromáticos do ligante, enquanto o LUMO apresenta orbitais π consideráveis localizados nos ligantes.

Os trabalhos supracitados demonstram o potencial dos grupos aza-imina e aza-fenol como ligantes não inocentes para complexos de rutênio. Podendo modular as propriedades fotofísicas dos complexos após a coordenação, atuando diretamente na TCML. Nesse sentido, os COFs RIO foram selecionados com base nesses grupos funcionais presentes e a síntese foi definida fundamentada nos artigos analisados (**Esquema 25**).

Esquema 25: Fragmento básico presente nas estruturas dos COFs (a) RIO-1X e (b) RIO-5X. Em destaque, os grupos aza-fenol e aza-imino como possíveis sítios de coordenação com o centro metálico.



Fonte: O autor.

Além disso, a porosidade do material desempenha um papel crucial na coordenação do complexo metálico, permitindo que, ao ser imobilizado nos grupos funcionais internos do COF, canais uniformes favorecem o contato direto entre os substratos adsorvidos e o centro metálico do fotocatalisador. Outrossim está relacionado à periodicidade desses materiais, sua distribuição ordenada permite a distribuição do complexo metálico pelo material, evitando processos de supressão da atividade catalítica devido ao *self-quenching*.

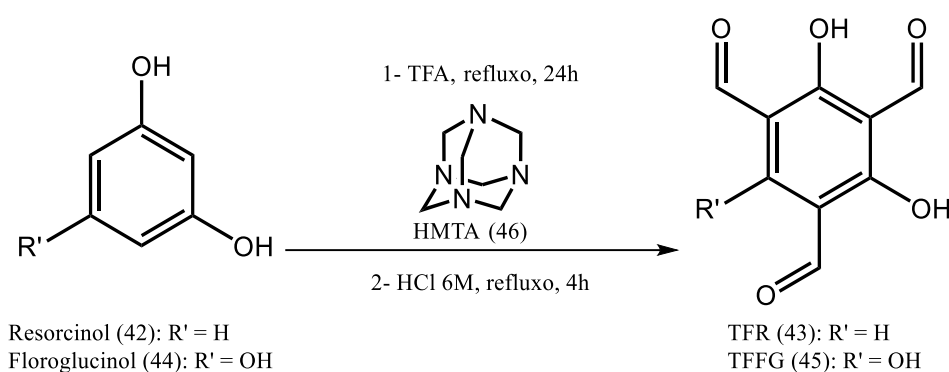
Dessa forma, a estratégia proposta no presente trabalho consiste em utilizarmos os grupos aza-imino presentes na estrutura dos COFs RIO-XX como sítios de complexação para a ancoragem covalente do complexo *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂].xH₂O (1) (**Esquema 21**). Assim, podemos combinar as vantagens do grupo aza-fenol ou aza-imino na modulação das propriedades eletrônicas do complexo, com as vantagens da catálise heterogênea. Nossa hipótese central é que o COF poderá interagir com o centro metálico, favorecendo a atividade catalítica. Com isso, o material não irá atuar como um simples suporte, mas como parte ativa do catalisador em uma estratégia elegante e inovadora para o desenvolvimento de fotocatalisadores heteogêneos.

5.2 SÍNTESE DOS BLOCOS DE MONTAGEM

Aldeídos aromáticos são constantemente utilizados como blocos de montagem para COFs. Sua reatividade perante nucleófilos os tornam ótimos substratos para o crescimento de redes orgânicas. (Mehr *et al.*, 2017).

Nesse contexto, os blocos de montagem 2,4,6-triformilresorcinol (TFR, 42) e 2,4,6-triformilfloroglucinol (TFFG, 44) dos COFs RIO utilizados nesta pesquisa foram sintetizados por meio de uma reação de formilação do resorcinol (42) e do floroglucinol (44), respectivamente, utilizando hexametilenotetramina (HMTA, 45) em uma solução homogênea com ácido trifluoroacético (TFA). A equação da reação está representada a seguir (**Esquema 26**).

Esquema 26: Síntese dos blocos de montagem.



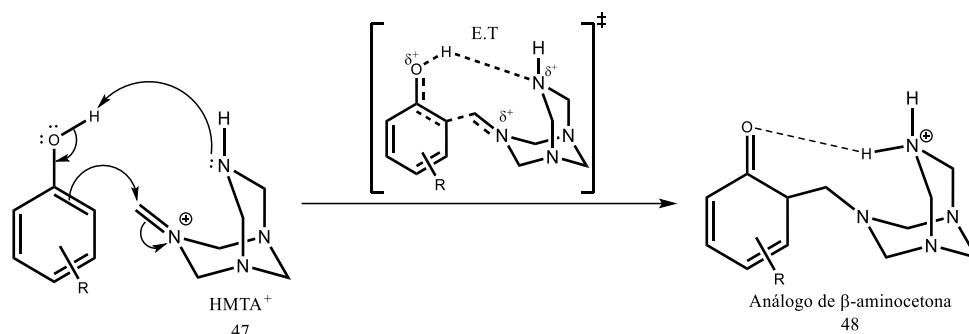
Fonte: O autor.

As reações de formilação do resorcinol (41) e floroglucinol (43) são reações de Duff para compostos. (Duff, J.C., 1972). Nessa reação, um fenol reage com HMTA em ácido trifluoroacético, para gerar o salicialdeído de desejo. Consequentemente, o substrato aromático é convertido em imina e gera o aldeído arílico após hidrólise.

Diversos mecanismos para a reação de Duff foram propostos e, atualmente, o mais aceito passa pela formação do íon imínio (47) que é resultado da protonação e abertura do anel do HMTA (**Esquema 27**). Subsequentemente, ocorre o ataque nucleofílico por parte do fenol, levando a um tipo de β -aminocetona (48) que será oxidada e, posteriormente, rearomatizada, levando ao produto desejado. (Grimblat *et al.*, 2016).

Por outro lado, Grimblat e coautores fazem um estudo do mecanismo da reação de Duff em seu artigo e, por consequência escrevo a etapa inicial de formação de ligação C-C proposta pelos autores, como pode ser visto no **Esquema 27**.

Esquema 27: Reação de Duff, Formação de ligação C-C.

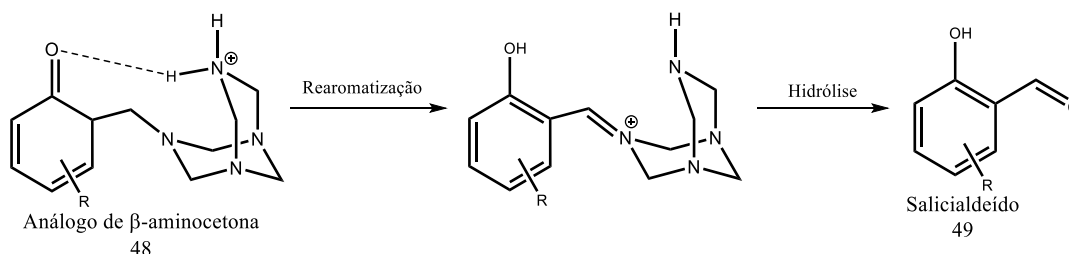


Fonte: Adaptado de Grimblat *et al.*, 2016.

Diferentemente do mecanismo mais aceito atualmente, é proposto pelos autores que a desprotonação de um grupo fenólico por um nitrogênio aceptor do agente de formilação (47) ocorre concomitantemente com a desaromatização do composto fenólico e formação da ligação carbono-carbono. Nessa situação, há formação de um estado de transição cíclico de menor energia, configurando-se como um caminho preferencial para a reação.

Posterior a isto, o análogo de β-aminocetona (48) irá passar por uma rearomatização e desprotonação com posterior hidrólise, levando ao salicialdeído (49) desejado (**Esquema 28**).

Esquema 28: Reação de Duff, rearomatização e hidrólise.



Fonte: Adaptado de Grimblat *et al.*, 2016.

A síntese do TFR e TFFG ocorreram como planejado, porém, com baixos rendimento, sendo 41% para o TFR e 27% para o TFFG. A formilação de fenóis é conhecida por seus baixos rendimentos por conta de subprodutos poliméricos. (Mehr *et al.*, 2017). Além disso, ao adicionar grupos retiradores de elétrons no anel sequencialmente, a tripla formilação torna-se cada vez mais difícil.

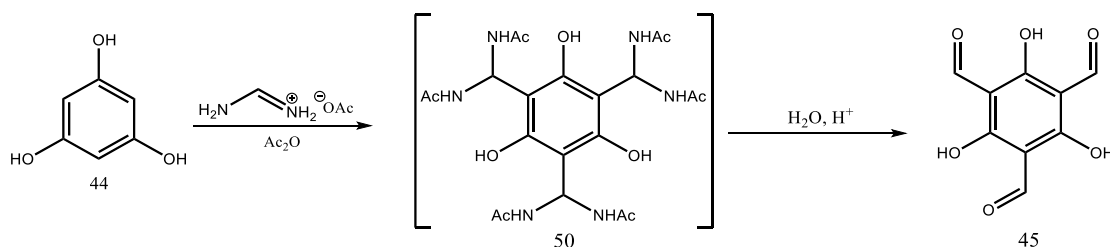
Suas caracterizações foram realizadas por meio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C e espectroscopia UV/Vis. Os resultados encontram-se nos anexos **A** e **C**.

Os blocos TFR e TFFG apresentaram diferença em suas densidades eletrônicas pela diferença de um grupo hidroxila ausente em um dos blocos, ainda assim, os espectros de FTIR dos mostram bandas similares deslocadas.

Por conta do baixo rendimento e pela utilização de TFA que é um solvente caro para a reação, buscou-se outra maneira de realizar a formilação e obter o TFFG. Para tal, a síntese proposta por Mehr e coautores foi explorada.

Os autores propõem a substituição do TFA e HMTA por acetato de formamidina e anidrido acético, como exemplifica o **Esquema 29** a seguir.

Esquema 29: Formilação via acetato de formamidina.



Fonte: Adaptado de Mehr *et al.*, 2017.

Comparado ao íon imínio presente no análogo de β -aminocetona produzido na reação de Duff. A proposição dos autores passa por um intermediário menos desativante do anel aromático (50). Dessa forma, a nucleofilicidade do composto é menos prejudicada pela substituição dos grupos acetamida, o que permite sucessivos ataques.

Os autores reportaram um rendimento de 82% e 51% de TFR e TFFG respectivamente pelo método. Porém, nossos testes para a produção de TFFG por esse método não apresentaram resultados satisfatórios levando a formação majoritária de subprodutos e com um rendimento de apenas 2% do composto formilado desejado.

Por não ser o objetivo dessa dissertação, definiu-se que não havia necessidade de explorar e identificar possíveis problemas de reprodução desse método e os subprodutos formados. Por isso, a reação de Duff permaneceu como estratégia principal para a síntese dos blocos de montagem.

5.3 SÍNTESE DAS REDES ORGÂNICAS COVALENTES

As Redes Orgânicas Covalentes RIO – acrônimo para *Reticular Innovative Organic Frameworks* – baseadas em ligação imina foram sintetizados através do método solvotérmico

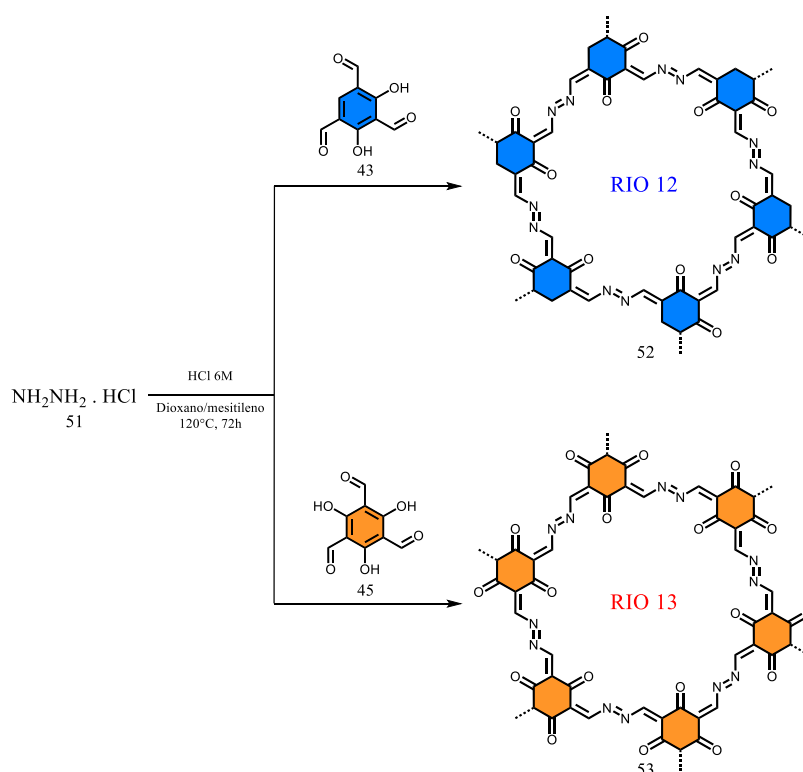
de acordo com trabalhos anteriores reportados pelo grupo de pesquisa do professor Pierre Mothé Esteves.

5.3.1 COFs baseados em hidrazina e hidroxi-1,3-5-triformilbenzenos

5.3.1.1 Síntese dos COFs RIO-12 e -13

Os COFs foram nomeados como RIO-1X, sendo **X** indicativo da quantidade de grupos hidroxila ligados ao anel aromático da estrutura. Assim, o COF RIO-12 apresenta dois grupos hidroxila, enquanto o COF RIO-13 contém três. Ambos os materiais foram sintetizados por meio de uma reação de condensação entre hidrazina e aldeídos, utilizando-se o TFR na construção do RIO-12 e o TFFG para o RIO-13. A reação resultou na formação de ligações imina, conforme ilustrado no **Esquema 30** a seguir. (Maia *et al.*, 2018).

Esquema 30: Síntese do RIO-12 e RIO-13 por condensação de cloridrato de hidrazina (51) e 2,4,6-triformilresorcinol (43), 2,4,6-triformilfluoroglucinol (45).

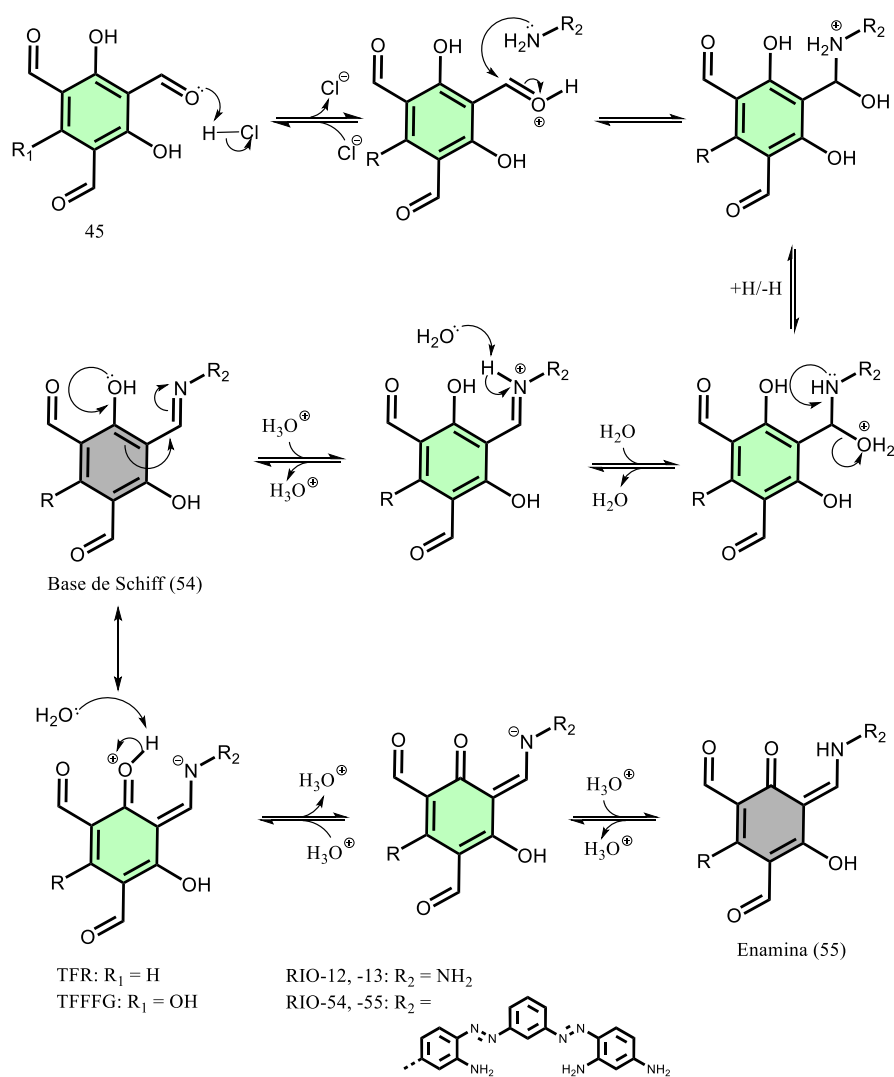


Fonte: O autor.

A reação foi reproduzida com uma pequena diferença do reportado na literatura, houve a utilização de cloridrato de hidrazina no lugar da hidrazina pois a compra desse último está sendo fortemente controlada. Nesse sentido, houve a necessidade de substituição do ácido acético por ácido clorídrico 6M para atuar como um catalisador da reação e para proporcionar íons cloreto atuando no equilíbrio da hidrazina e seu ácido conjugado.

A reação de Schiff é uma condensação de imina que ocorre em meio ácido onde um aldeído ou uma cetona reage com uma amina para formar uma ligação imina e água. Nessa reação o ácido é responsável por protonar a carbonila e tornar seu carbono mais eletrofílico. O **Esquema 31** representa o caminho da reação para a formação da base de Schiff, bem como o equilíbrio para sua respectiva enamina.

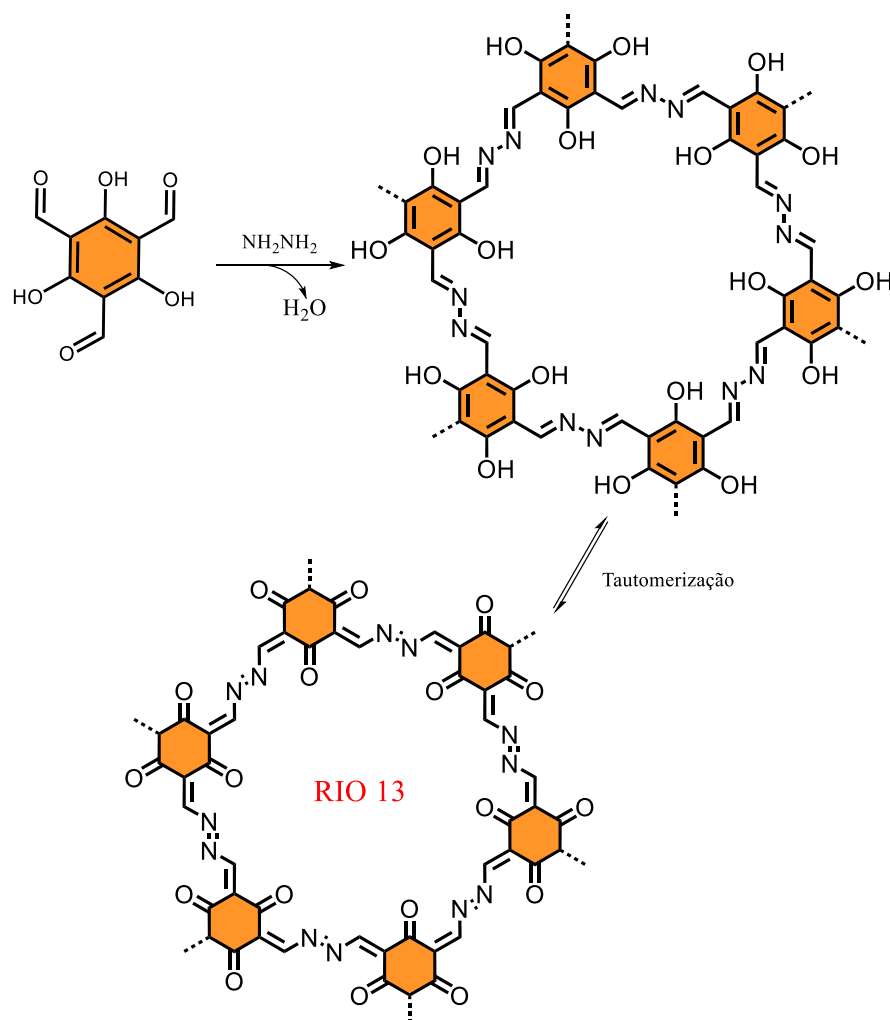
Esquema 31: Esquema geral para a reação de Schiff e o equilíbrio para formação de sua respectiva enamina.



Fonte: O autor.

No esquema há a representação do tautomerismo da forma enol-imina para a formação da ceto-enamina. Lotsch e coautores analisaram o COF RIO-13 através de espectroscopia de RMN ^{15}N de sólido e observaram a presença dos dois tautômeros. Os autores observaram sinal de ressonância $C=C-N$ em -202 ppm, correspondendo a enamina. Além desse sinal, um mais abaixo no espectro na região de -92 ppm foi observado e atribuído ao nitrogênio imínico. (Stegbauer *et al.*, 2015). O equilíbrio tautomérico está representado no **Esquema 32**.

Esquema 32: Equilíbrio tautomérico do RIO-13.



Fonte: O autor.

Além do equilíbrio tautomético presente, a reação é altamente reversível em meio ácido, uma característica muito importante para a reestruturação do material que permite um maior ordenamento e, conseqüentemente, a melhora de sua cristalinidade. Isso é justificado pela reversibilidade das ligações imina viabilizar o retorno dos monômeros de partida, e assim permitir a correções conformacionais dentro da estrutura do polímero. (Machado *et al.*, 2021). Entretanto, vale ressaltar que quando o material atinge sua forma cristalina, o mesmo torna-se mais estável e menos susceptível à hidrólise.

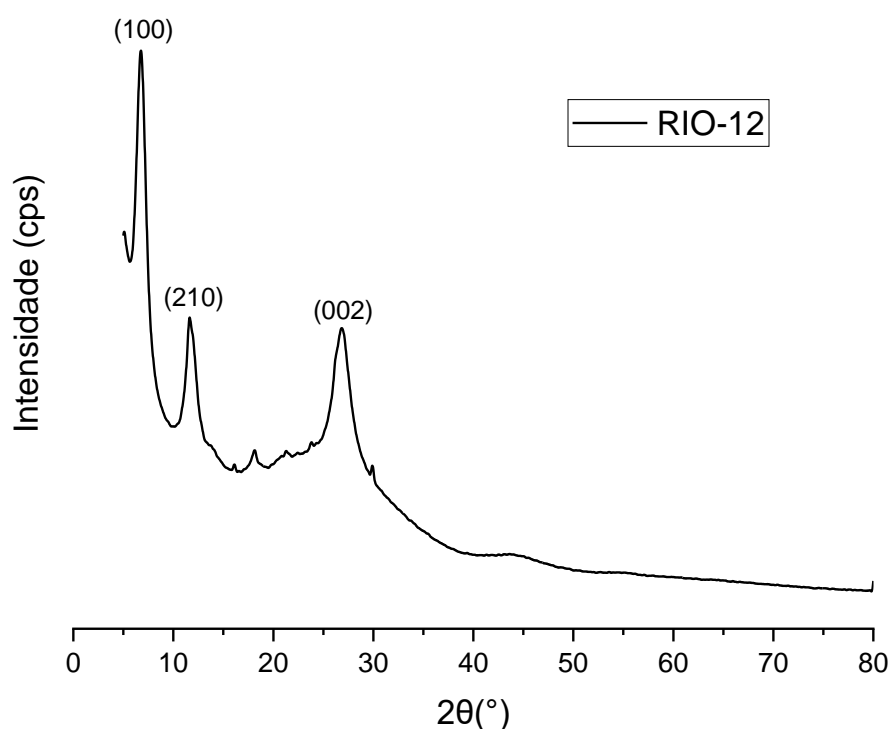
5.3.1.2 Caracterização dos COFs RIO-12 e -13

Os COFs foram caracterizados por infravermelho MID-FAR com transformada de Fourier e difração de Raio-X em pó (PXRD).

5.3.1.2.1 PXRD

O espectro de difração de Raio-X em pó do RIO-12 revelou três picos de difração referentes aos planos (100), (210) e (002) referentes à empilhamento de camadas e reportados em trabalhos anteriores. A **Figura 21** a seguir revela os picos e seus respectivos planos. (Maia, R. A. *et al.*, 2018).

Figura 20: PXRD do RIO-12.

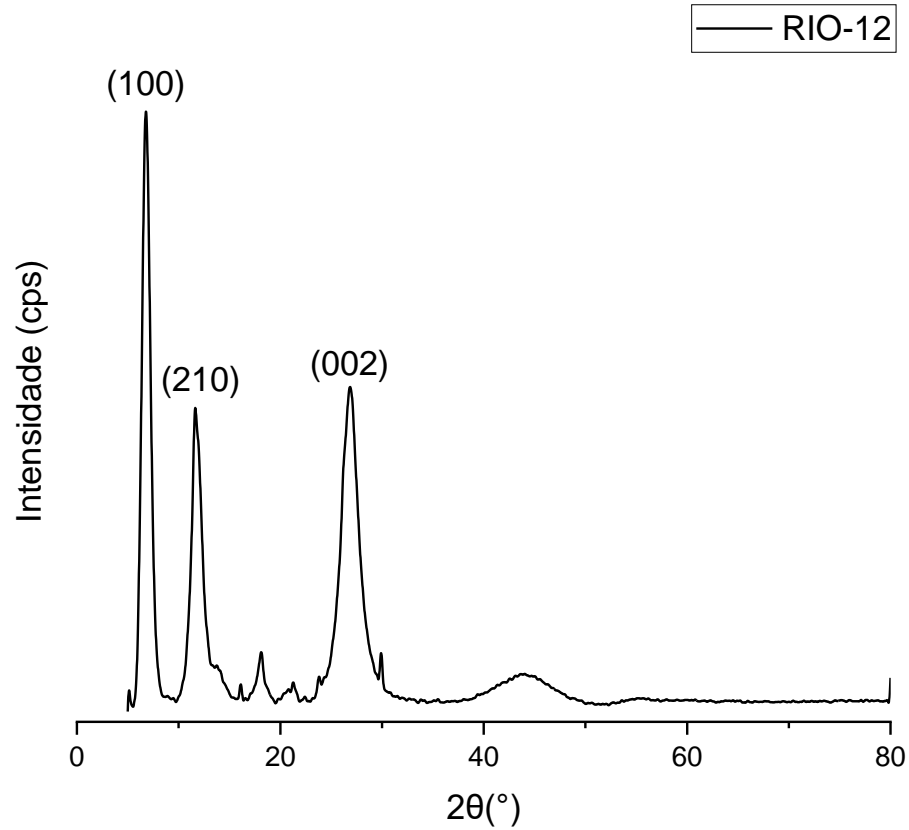


Fonte: O autor.

O espectro apresenta pico intensos e estreitos, o que indica uma alta cristalinidade do material. Além disso, é possível observar pequenos ruídos na linha base que podem ser provenientes de imperfeições na estrutura cristalina.

Com o intuito de realizar cálculos referentes ao tamanho do cristalito e comparar o resultado com a literatura, o espectro foi submetido a um ajuste da linha base como descrito no **Anexo E**. O espectro obtido está em melhor concordância com o reportado na literatura e foi utilizado como base para os cálculos. Ele é representado na **Figura 22** a seguir.

Figura 21: PXRD corrigido (RIO-12).



Fonte: O autor.

Prosseguiu-se com a análise do DRX para o cálculo do tamanho do cristalito com base na equação de Scherrer, que tem a seguinte forma. (Patterson, 1939).

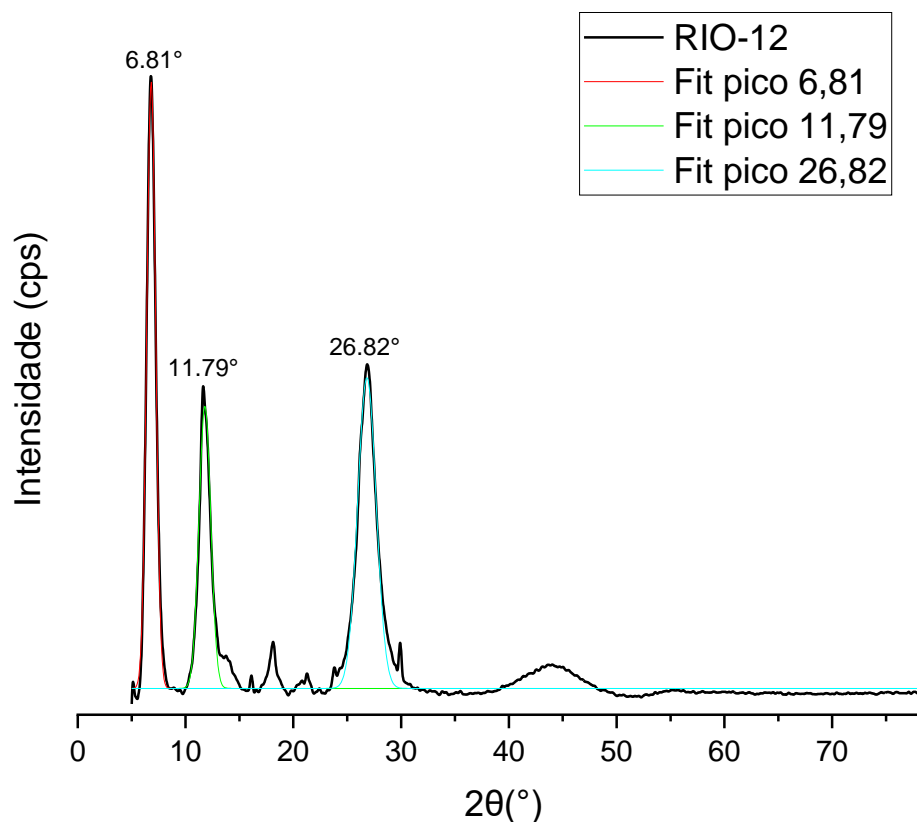
Equação de Scherrer:

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde D é o domínio cristalino, θ é o ângulo de difração em radianos, β é a área do pico na metade da altura, κ é a constante de Scherrer tipicamente igual a 0.89, mas pode ir de 0.62 a 2.08 e λ é o comprimento de onda de raio X, como foi utilizado um emissor de cobre tem-se $\lambda_{\text{Cu K}\alpha_1} = 0.154 \text{ nm}$.

Por meio de um ajuste gaussiano no Origin© foi possível determinar o β e o θ do material como pode ser observado na **Figura 23** e na **Tabela 2**.

Figura 22: Ajuste Gaussiano (RIO-12).



Fonte: O autor.

Foi possível obter um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,983, demonstrando que o modelo de regressão foi bem ajustado aos dados, o que não foi possível fazer sem o ajuste da linha base.

O resultado da regressão proporcionou as variáveis necessárias para o cálculo do tamanho do cristalito e, por meio da equação, foi possível determinar o tamanho do cristalito para cada um dos picos analisados (**Tabela 2**).

Tabela 2: Tamanho do cristalito (RIO-12).

RIO-12			
Plano	2θ (graus)	β (graus)	D (Å)
(100)	6,81	0,96	81,8
(210)	11,79	1,27	62,1
(002)	26,85	2,12	36,4

Fonte: O autor.

O tamanho do cristalito referente a cada pico foi calculado em Microsoft Excel onde foi necessário passar o ângulo de difração (θ) e a área do pico na metade da altura (β) para radianos.

O resultado da média do tamanho do cristalito revelou um tamanho de 60,1 Å, o que é ligeiramente maior que o encontrado na literatura (56,35 Å).

O cálculo do espaçamento interplanar (d_{Bragg}) foi realizado por meio da equação de Bragg onde o λ é igual a 0,154 nm e o θ é o ângulo de espalhamento observado no pico (002), já n é um número inteiro. (Bragg, W. H., Bragg, W. L., 1913).

$$2d_{\text{Bragg}}\sin\theta = n\lambda \text{ (Equação 2)}$$

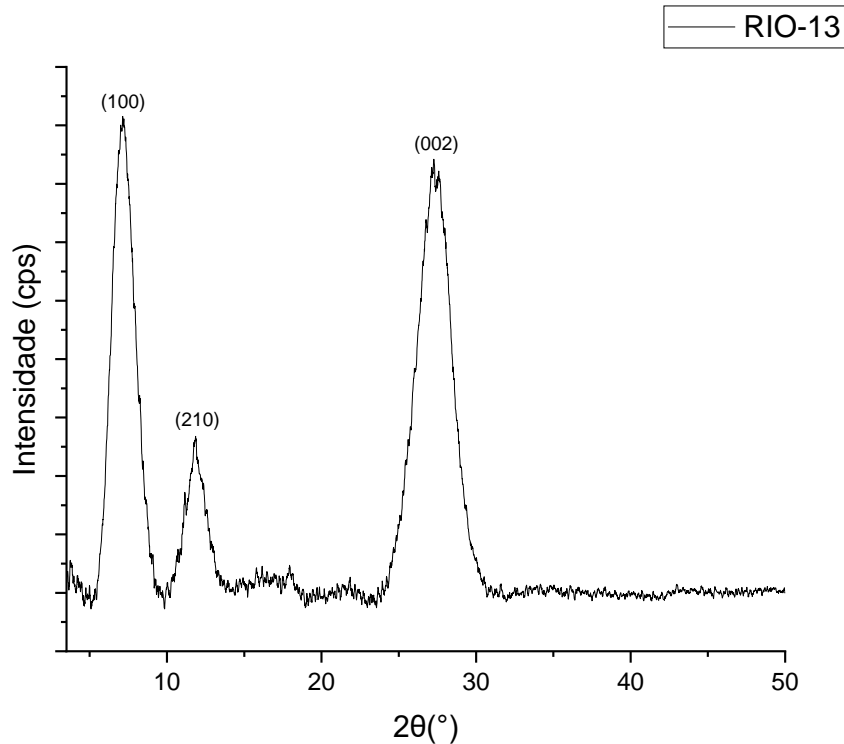
$$d_{002} = \frac{(1) * 0,154nm}{(2) * \sin\left(\frac{26,86^\circ}{2}\right)} = \frac{0,154nm}{0,464} = 0,331nm = 3,31\text{\AA}$$

$$d_{100} = \frac{(1) * 0,154nm}{(2) * \sin\left(\frac{6,8133^\circ}{2}\right)} = \frac{0,154nm}{0,118} = 1,30nm = 13,05\text{\AA}$$

$$d_{210} = \frac{(1) * 0,154nm}{(2) * \sin\left(\frac{11,8^\circ}{2}\right)} = \frac{0,154nm}{0,205} = 0,751nm = 7,51\text{\AA}$$

Da mesma forma, o RIO-13 foi investigado. Utilizou-se da mesma estratégia de subtração da linha base para fazer a correção e o espectro é representado na **Figura 24**.

Figura 23: Espectros de PXRD (RIO-13).



Fonte: O autor.

Observa-se em ambos os espectros a presença dos picos de difração referentes aos ângulos 7° (100), 11° (210) e 27° (002). Outro ponto importante que diferencia significativamente o RIO-13 do RIO-12 pelo DRX é o pico 002, ele é mais intenso que o pico 210, assim como reportado na literatura. Os picos intensos e estreitos denotam uma alta cristalinidade do material.

Com base no espectro ajustado do RIO-13, buscou-se calcular o tamanho do cristalito utilizando os picos de difração 210 e 002 que foram melhor ajustados, sendo assim, obteve-se os seguintes tamanhos por meio da equação de Scherrer (**Tabela 3**).

Tabela 3: Tamanho do cristalito (RIO-13).

RIO-13			
Plano	2θ (graus)	β (graus)	D (Å)
(100)	7,18	1,73	47,7
(210)	11,87	1,59	51,6
(002)	27,30	2,68	30,0

Fonte: O autor.

Além disso, foi possível calcular a distância interplanar referente ao plano 002 e compara-la com a literatura, isso foi feito pela equação de Bragg:

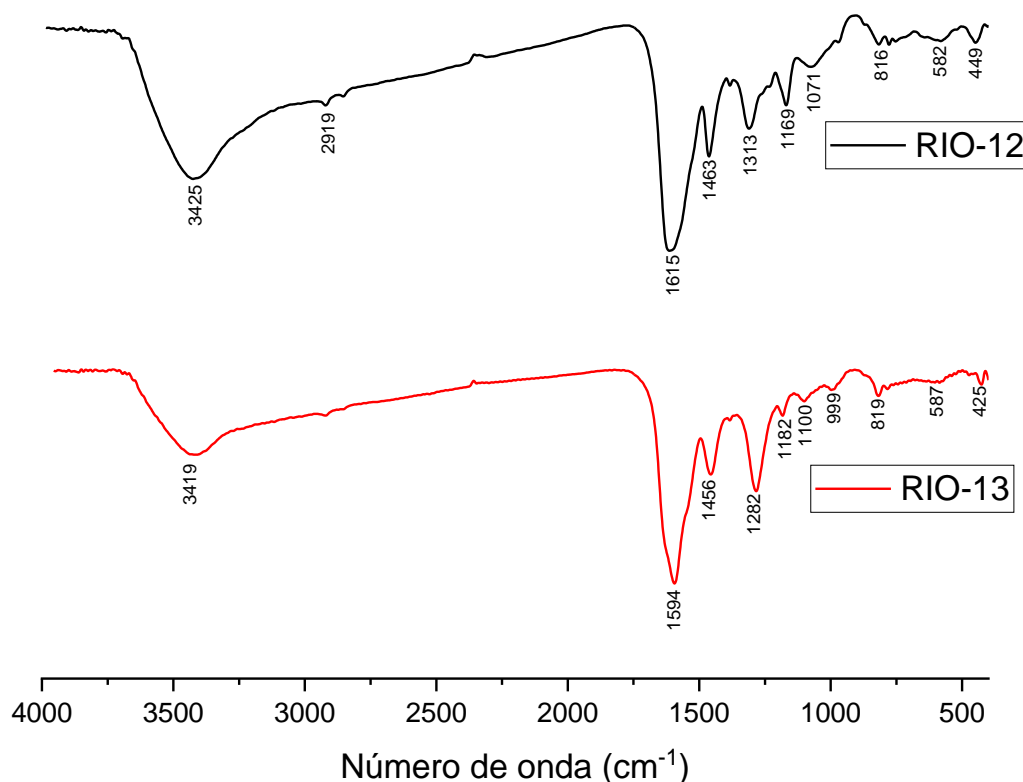
$$d_{002} = \frac{(1) * 0,154nm}{(2) * \sin\left(\frac{27.12^\circ}{2}\right)} = \frac{0,154nm}{0,469} = 0,328nm = 3,28\text{\AA}$$

Essa distância entra em acordo com o que foi reportado na literatura (3,25Å).

5.3.1.2.2 FTIR

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos COFs RIO-12 e -13 (**Figura 24**) revelaram a presença de grupos funcionais importante. As bandas com estiramento simétrico de 1615 e 1594 cm⁻¹ que estão relacionadas a ligação C=O da ceto-enamina do RIO-12 e 13, respectivamente. Já a absorções em 3425 cm⁻¹ corresponde ao estiramento simétrico axial de uma imina (C=N) com sobreposição de estiramento simétrico axial de (O-H) no RIO-12. Ao comparar com o RIO-13, é possível relacionar a banda 3419 cm⁻¹ com o estiramento das ligações imina e hidroxila.

Figura 24: FTIR dos RIO-12 e -13.



Fonte: O autor.

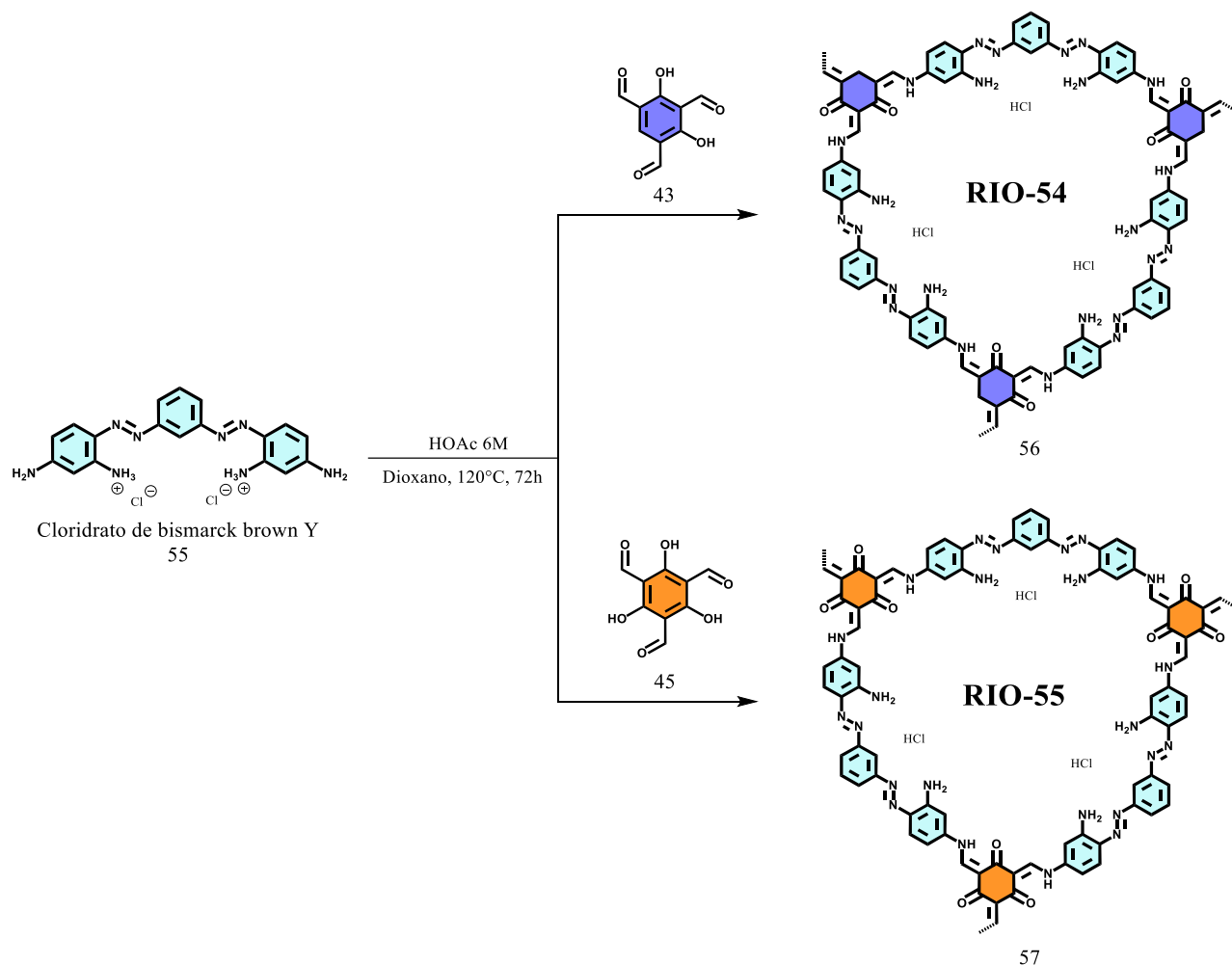
Outro dado importante que o espectro de infravermelho traz é que não há resíduo dos blocos de montagem TFR e TFFG devido à ausência das bandas de estiramento de carbonila de aldeído $\nu(\text{H-C=O})$ em aproximadamente $\sim 2890 \text{ cm}^{-1}$ que podem ser vistas nas **(Figuras 53 e 54, Anexo B)**.

Esses resultados demonstram que os COF RIO-12 e RIO-13 apresentam tautomerismo entre a forma ceto-enol e fenol-imina e são corroborados pela literatura. (Maia, R. A. *et al.*, 2018).

5.3.2.1 Síntese dos CONs RIO-54 e -55

As redes orgânicas covalentes (covalente organic networks – CON) baseadas em corantes orgânicos foram sintetizadas com base na literatura. (Freitas *et al.*, 2020). Essa classe de materiais 2D porosos são constituídos pelos blocos triformilresorcinol (43) ou 2,4,6-triformilfluoroglucinol (45) e são obtidos pela reação de Schiff ao reagir-los com o cloridrato de bismarck brown Y (55) de maneira solvotérmica, como pode ser visto no **Esquema 33**.

Esquema 33: Rota sintética dos CONs RIO-54 e -55.



Fonte: O autor.

A reação foi reproduzida de acordo com o que foi reportado na literatura e o mecanismo proposto da reação segue o relatado no **Esquema 31**, onde ocorre a catálise ácida, tornando o carbonila mais suscetível ao ataque nucleofílico da porção amínica menos impedida do substrato (55). Com o resultado, ligação imina são formadas com o processo de condensação.

Os CONs apresentam estrutura organizada e bem definida, são ligados por ligação covalente e, da mesma forma que os COFs, podem ter suas funções orgânicas previstas. Em contra partida, esses materiais apresentam baixa cristalinidade e esse é o caso dos RIO-54 e -55.

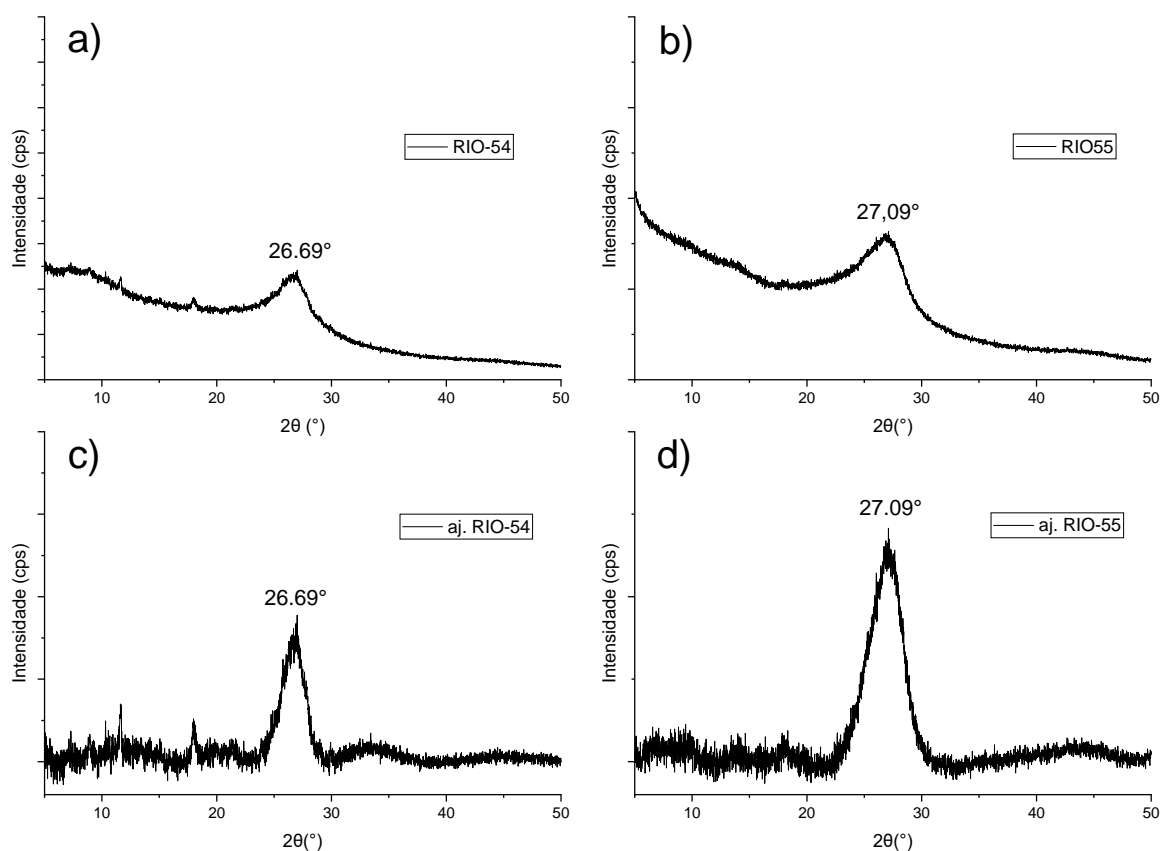
5.3.2.2 Caracterização dos CONs RIO-54 e -55

A formação dos materiais foi verificada por FTIR. Já o DRXP foi utilizado para verificar a cristalinidade, o tamanho dos cristalitos e a distância interplanar reportados na literatura.

5.3.2.2.1 PXRD RIO-54 e -55

Os espectros de difração de raio-X em pó dos materiais foram realizados e comparados com a literatura. Desse modo, foi possível constatar, para ambos os CONs, que picos pouco intensos e alargados na região de $\sim 27^\circ$ foram obtidos, o que caracteriza a baixa cristalinidade dos materiais. (Freitas *et al.*, 2020). Os espectros de difração antes e após o ajuste da linha base estão representados na **Figura 25** a seguir.

Figura 25: PXRD CONs - a) RIO-54; b) RIO-55; c) RIO-54 com ajuste na *linha base*; d) RIO-55 com ajuste na *linha base*.



Fonte: O autor.

Foi feito um recorte para melhor visualização do espectro desses CONs, notou-se a similaridade das difrações (**Figura 25c e 25d**) com o que foi reportado na literatura. Além disso, não houve deslocamento do pico após o processo de ajuste da linha base, sendo assim, utilizou-se dos espectros para o cálculo do tamanho do cristalito e da distância interplanar segundo as equações 1 e 2. A **Tabela 3** a seguir demonstra o resultado dos cálculos.

Tabela 3: Tamanho do cristalito (CONs) e distância entre planos.

RIO-	CONs			
	2 θ (graus)	β (graus)	D (Å)	d _{Bragg} (Å)
54	26,69	2,26	35,6	3,33
55	27,09	3,33	24,1	3,31

Fonte: O autor.

O tamanho do cristalito tem grande efeito no comportamento químico e mecânico do material, os cristalitos estão ligados entre si no material por ligações regulares gerando um sólido com regiões organizadas. Nesse contexto, cristalitos com diâmetro de 10 a 1000 Å são característicos de matérias nanocristalinos, esse estado pode proporcionar melhora nas propriedades mecânicas, fotocatalíticas ou magnéticas. (Hassanzadeh-Tabrizi, 2023).

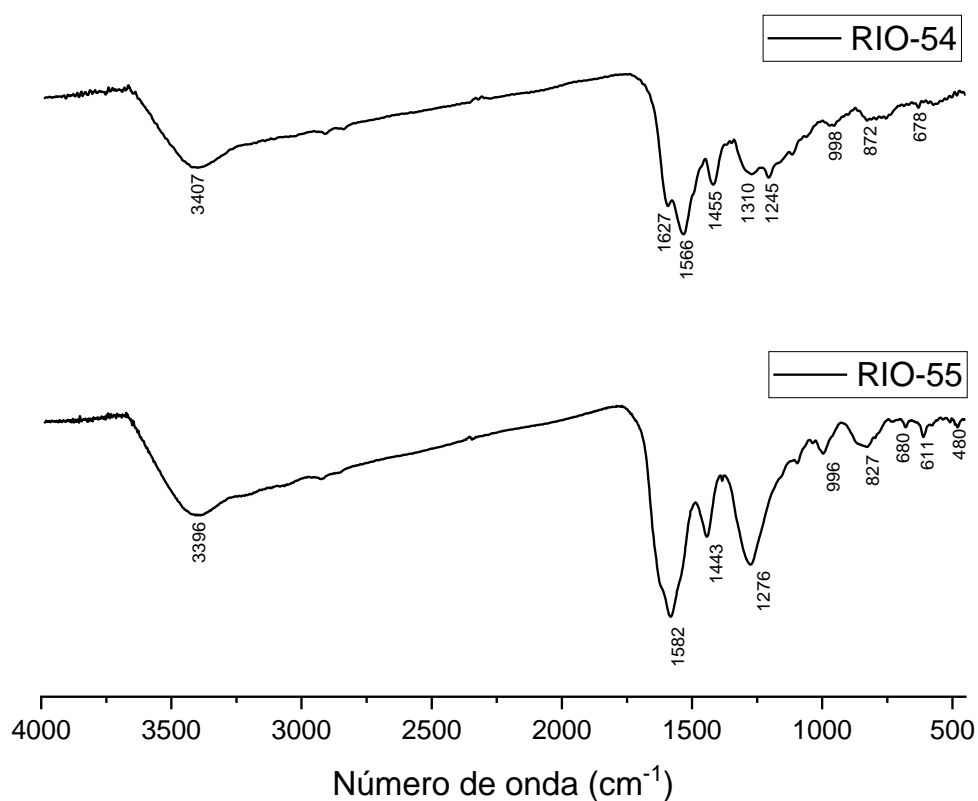
Com base nos cálculos, os cristalitos dos CONs correspondentes ao pico em $\sim 27^\circ$ sugerem que os materiais são nanocristalinos, ou seja, possuem cristalitos na escala nanométrica. Além disso, é interessante observar que picos mais amplos são característicos de cristais de dimensão menor, pode-se comparar com os COFs RIO-1x que possuem picos bem definidos e estreitos.

Com relação à distância interplanar calculada, ela refere-se aos planos 2D dos CONs que interagem por meio de empilhamento π (π - π *stacking*). A distância obtida vai de encontro com o que foi reportado pelo grupo de pesquisa, confirmando-se o perfil cristalino dos materiais

5.3.2.2.2 FTIR RIO-54 e -55

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos CONs RIO-54 e -55 revelaram a presença do grupo funcional (C-N=N) do Bismarck brown Y com estiramentos em 1455 e 1443 cm^{-1} respectivamente. Além disso, os espectros revelam o desaparecimento do grupo aldeído em ambos os CONs pela ausência da banda de estiramento $\nu(\text{H-C=O})$ em aproximadamente $\sim 2890 \text{ cm}^{-1}$ que podem ser vistas nas **(Figuras 53 e 54, Anexo B)**. Já bandas observadas com o estiramento de aproximadamente $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ referem-se à presença de ligação (N-H) de enamina. Outra banda que é corroborada na literatura é a 1276 cm^{-1} para o RIO-55, ela está relacionada ao estiramento da ligação $\nu(\text{Ar-N})$ do Bismarck brown Y. A **Figura 26** a seguir representa os espectros de infravermelho discutidos.

Figura 26: Espectro de infravermelho MID dos CONs.



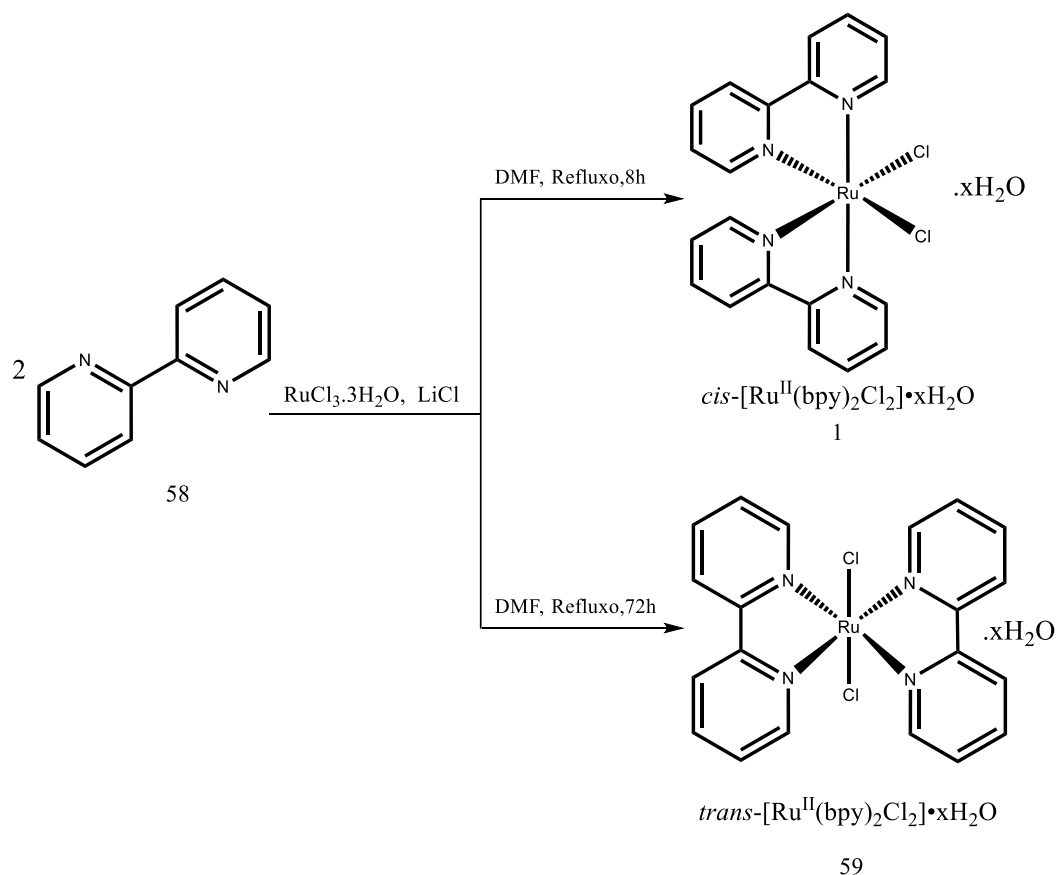
Fonte: O autor.

Verifica-se a presença das bandas em 1566 e 1582 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento da ligação C=O do grupo ceto-enamina dos RIO-54 e -55, respectivamente. Logo, os resultados de DRX e FTIR estão de acordo com a literatura, nesse sentido, os materiais foram sintetizados de maneira satisfatória.

5.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO

Os complexos polipiridínicos *cis*, *trans*-diclorobis(2,2'-bipiridina)rutênio(II) foram sintetizados com base nos trabalhos de Sullivan, B. (1977) e Soares, L. (2019). As reações ocorreram como reportado na **Sessão 4.8** e estão representadas no **Esquema 34** a seguir.

Esquema 34: Síntese dos complexos de rutênio polipiridínicos.

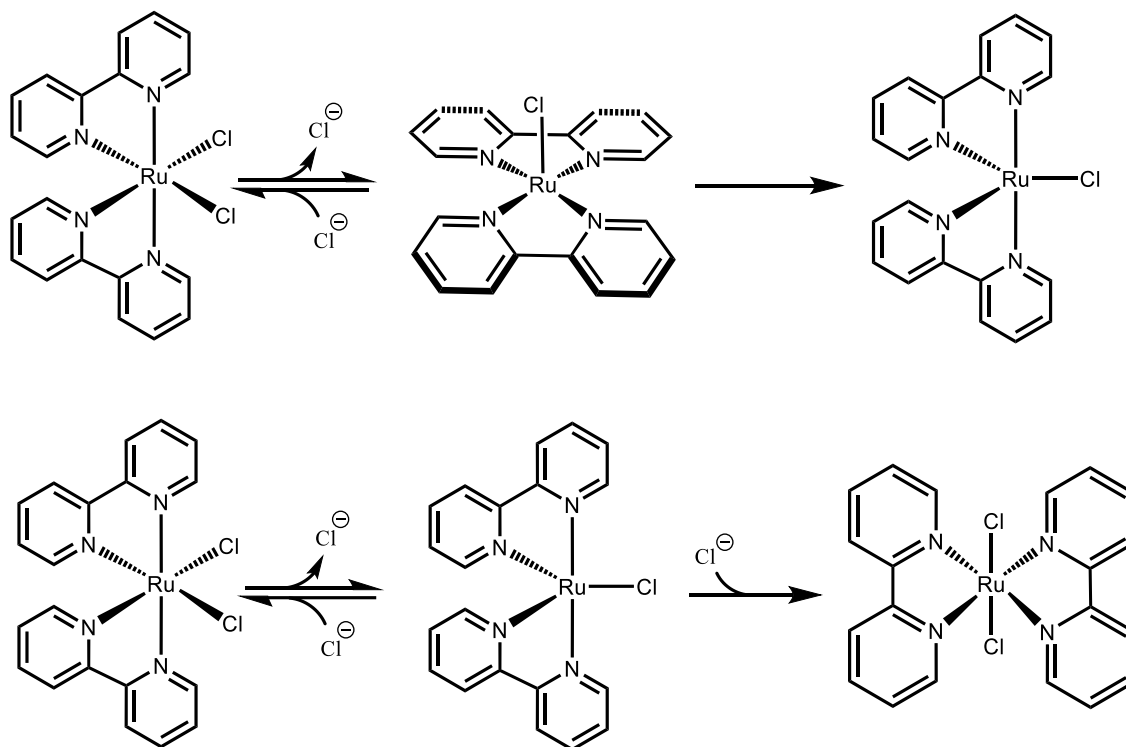


Fonte: O autor.

A síntese dos complexos polipiridínicos de rutênio apresenta alta dependência da temperatura, sendo essencial atingir a temperatura de refluxo do solvente *N,N*-dimetilformamida (DMF). Caso contrário, a reação não prossegue adequadamente, comprometendo a conversão do precursor de rutênio (III) no complexo desejado. Esse requisito se deve ao fato de que, ao atingir sua temperatura de ebulição, o DMF sofre decomposição térmica, gerando monóxido de carbono e dimetilamina, esta última atuando como agente redutor responsável pela conversão do rutênio (III) em rutênio (II).

O complexo de rutênio *trans* é o produto termodinâmico da reação, enquanto que o *cis* é o produto cinético. Esse processo de isomerização se dá por via dissociativa e ocorre em decorrência de uma maior estabilidade do isômero *trans* devido ao distanciamento dos grupos volumosos minimizando a repulsão estérica. O **Esquema 35** a seguir representa o processo de isomerização pela pseudorrotação de Berry.

Esquema 35: Pseudorrotação de Berry, equilíbrio de conversão do complexo *cis* para o *trans*.



Fonte: O autor.

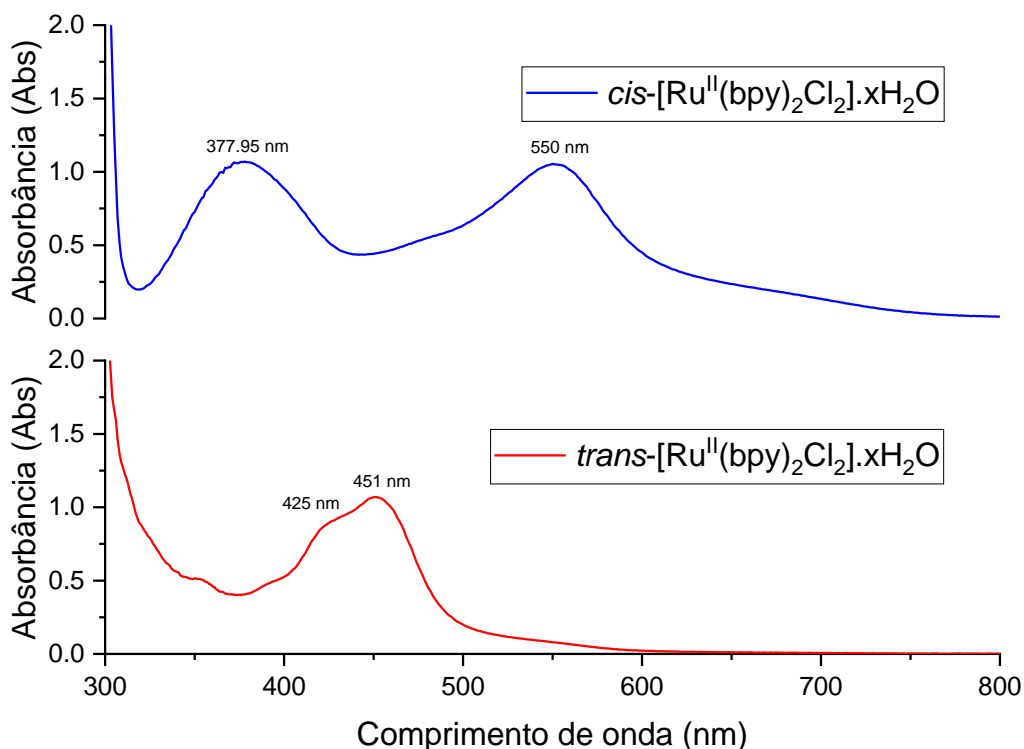
A perda do ligante cloreto ocorre preferencialmente devido à natureza quelante da 2,2'-bipiridina (58), que promove maior estabilidade ao complexo. Isso leva à formação de um intermediário de geometria pirâmide de base quadrada, seguido por um rearranjo geométrico que favorece a redistribuição eletrônica nos orbitais *p* e *d* do metal. A introdução de um novo ligante ao sistema gera um complexo de geometria bipirâmide trigonal, resultando na formação de dois isômeros. Como o isômero *trans* apresenta maior estabilidade termodinâmica, a pseudorrotação ocorre com menor frequência a partir dele. Assim, é possível converter o isômero *cis* em *trans* com um tempo de reação mais prolongado.

A caracterização dos compostos foi feita por meio de RMN de ¹H e infravermelho MID-FAR e UV-Vis. Os espectros encontram-se em anexo e os resultados comprovaram a síntese bem sucedida dos complexos de rutênio (II) polipiridínicos.

Chama-se atenção para o UV-vis (**Figura 27**) que vai ao encontro com propriedades fotofísicas dos complexos de rutênio (II) contendo ligantes polipiridínicos. Nessa classe de compostos, o estado de transferência de carga metal-ligante (TCML) tende a ser o estado excitado mais estável e energeticamente acessível. As transições eletrônicas associadas a esse estado são caracterizadas por bandas de absorção na região do visível, atribuídas à promoção

de um elétron de um orbital HOMO com predominante caráter metálico para um LUMO com caráter antiligante localizado no ligante.

Figura 27: Espectros de UV-vis dos complexos de Ru(II) polipiridil em acetonitrila.



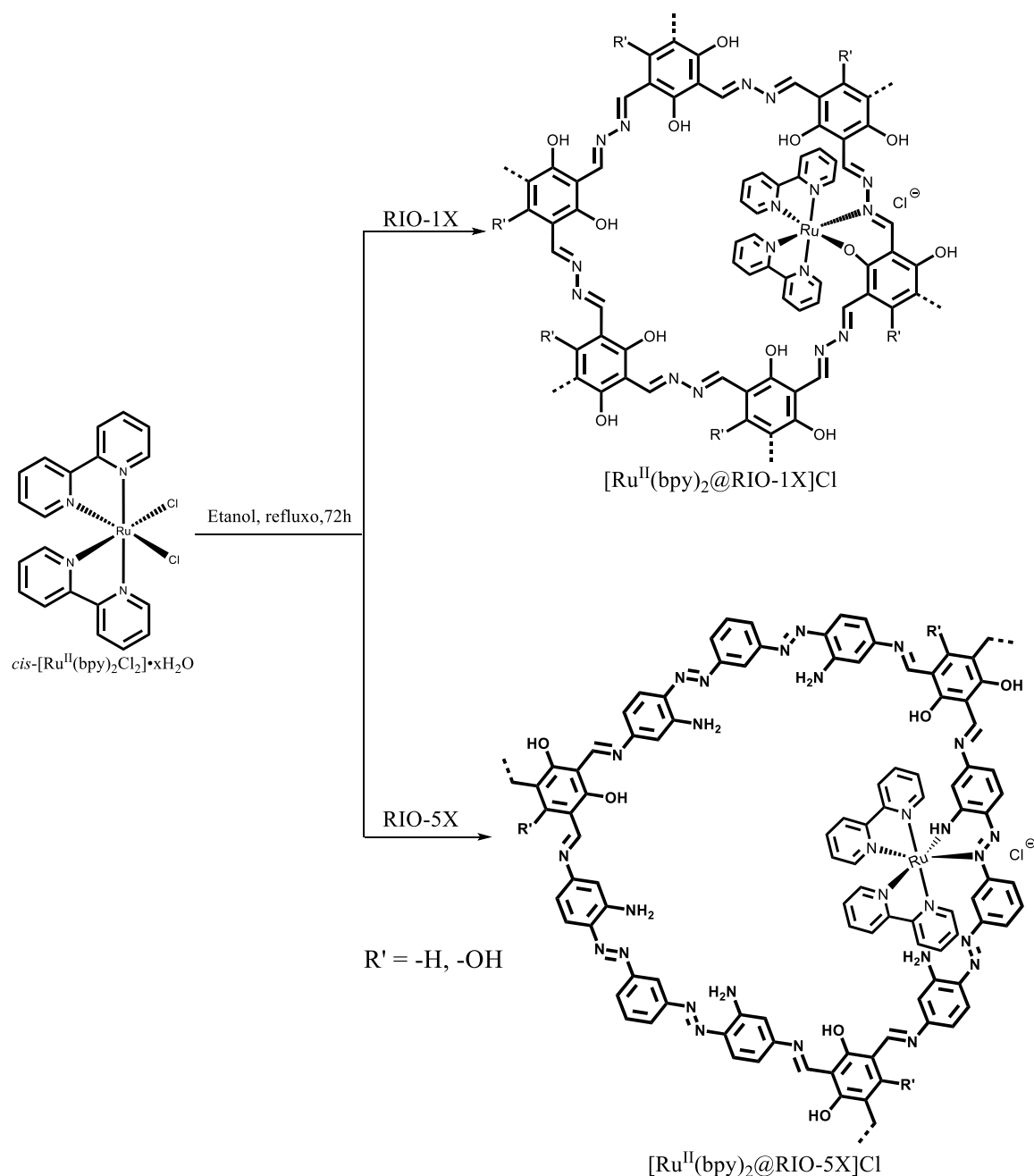
Fonte: O autor.

O espectro de absorção no UV-Vis do complexo *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂].xH₂O revelou bandas de absorvância em 378 nm e 550 nm, atribuídas a transições de carga do tipo metal-ligante ($d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi(\text{ligante})$). Por sua vez, o espectro correspondente ao complexo *trans*-[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂].xH₂O apresentou uma banda principal em 451 nm, com um ombro em 425 nm, também relacionados a transições de carga $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi(\text{ligante})$.

5.5 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES

A quantidade de COF empregado na reação foi planejada de modo a conter apenas um grupo funcional quelante, visando garantir que cada poro acomode uma única molécula do complexo de rutênio. Para isso, definiu-se a massa molar dos materiais com base em um grupo quelante por unidade porosa. Essa estratégia foi pensada para promover uma dispersão homogênea dos centros metálicos no material para que o complexo metálico possa atuar de maneira efetiva nos ciclos oxidativos ou redutivos e evitar *self quenching*. (Chang *et al.*, 2007). O **Esquema 36** representa a rota sintética de imobilização do complexo de rutênio nos RIOs.

Esquema 36: Imobilização dos complexos de rutênio nos COFs RIO.



Fonte: O autor.

A imobilização foi realizada pela solubilização do complexo de rutênio polipiridil em etanol, com adição sequencial do compósito heterogêneo. O sistema ficou em refluxo por 72 horas e, após esse período o material foi obtido através de filtragem à vácuo.

Durante o processo de lavagem utilizando funil de Büchner, observou-se a lixiviação contínua do complexo de rutênio. Diante disso, optou-se pela aplicação do extrator Soxhlet como alternativa de extração contínua, visando a remoção eficiente do complexo não imobilizado. Essa abordagem permitiu maior economia de solvente, além de viabilizar a

recuperação subsequente do metal de transição presente no sistema. A **Figura 28** ilustra o etanol recolhido na primeira lavagem e o arranjo para a extração por Soxhlet.

Figura 28: Etanol recolhido na primeira lavagem e o arranjo para a extração por Soxhlet.



Fonte: O autor.

O material foi removido do sistema Soxhlet após a verificação de que o etanol se encontrava completamente límpido, conforme ilustrado na imagem acima. A análise por espectroscopia de UV-Vis foi então realizada com o objetivo de detectar possíveis bandas de absorção associadas ao complexo de rutênio residual. Com a confirmação da ausência de lixiviação do complexo, os compósitos foram submetidos à secagem em alto-vácuo, garantindo a remoção completa de solventes.

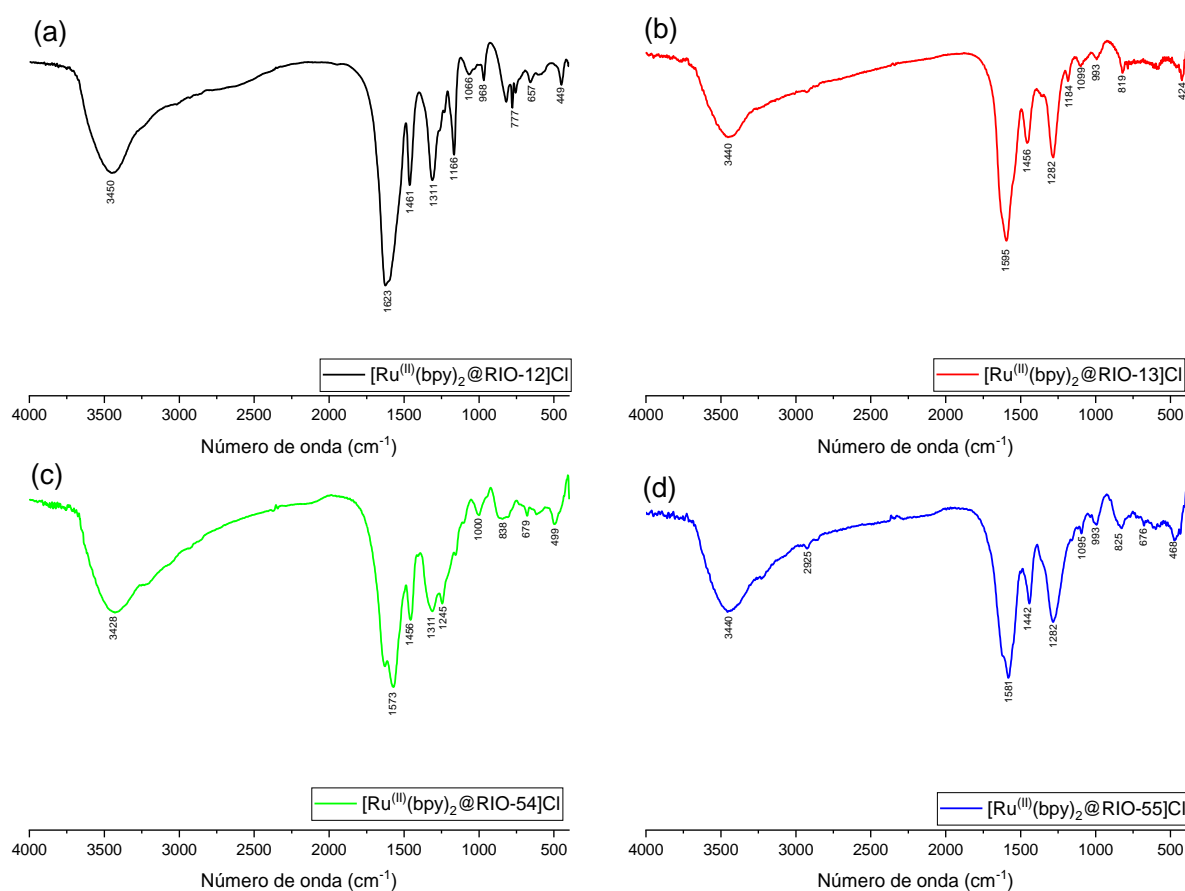
Em seguida, os materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV, regiões (MID e FAR), difração de raios X em pó (PDRX), espectrometria de massas com plasma induzido (ICP-MS) e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), com o intuito de avaliar a morfologia, a presença de impurezas, a composição química e os grupos funcionais presentes nos fotocatalisadores.

5.5.1 Caracterização dos fotocatalisadores $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}] \text{Cl}$

A caracterização estrutural dos compósitos foi realizada por meio de infravermelho com transformada de Fourier na região do MID e FAR e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Os espectros de infravermelho revelaram a manutenção dos grupos funcionais presentes nas estruturas dos COFs RIO. Observa-se o estiramento da ligação do grupo enamina $\nu(\text{N-H}) \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ resultante do tautomerismo do grupo ceto-enamina em todos os espectros. Em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ o estiramento da ligação (C=O) é verificada, como pode ser observado na **Figura 29** a seguir.

Figura 29: Espectros de infravermelho (MID) dos compósitos (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$

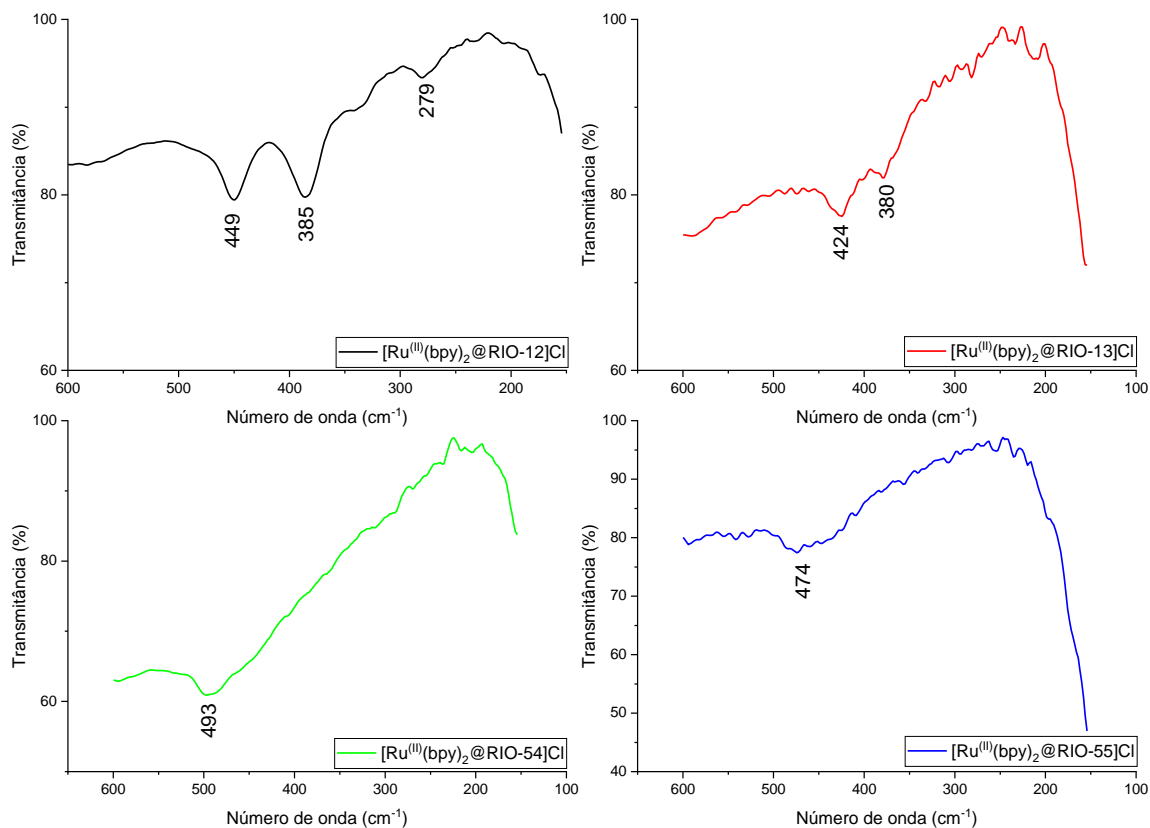


Fonte: O autor

Bandas na região de $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos modos vibracionais da ligação (Ru-N). (Kumar *et al.*, 2020) Nesse sentido, uma nova banda foi observada no $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$, já os outros COFs possuíam bandas nessa região antes da imobilização.

Os espectros na região do FAR (**Figura 30**) não apresentaram novas bandas intensas quando comparados aos espectros das redes orgânicas e ao espectro do complexo de rutênio (**Figura 55, Anexo B**). A ausência dessas bandas pode estar relacionada ao baixo teor de rutênio nos materiais visto pelo ICP-MS (**Tabela 4**).

Figura 30: Espectros de infravermelho (FAR) dos compósitos (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$.



Fonte: O autor.

O teor de rutênio imobilizado nos materiais foi quantificado por ICP-MS, confirmando a presença do metal em todos os compósitos. Os materiais originados pela imobilização nos COFs RIO-13 e RIO-55 apresentaram os maiores valores de rutênio após as etapas de síntese e purificação, conforme mostrado na **Tabela 4** a seguir.

Tabela 4: Conteúdo de rutênio (ICP-MS).

Conteúdo de rutênio (% em massa)	
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}]\text{Cl}$	(% Rutênio)
12	0,23
13	0,38
54	0,12
55	0,46

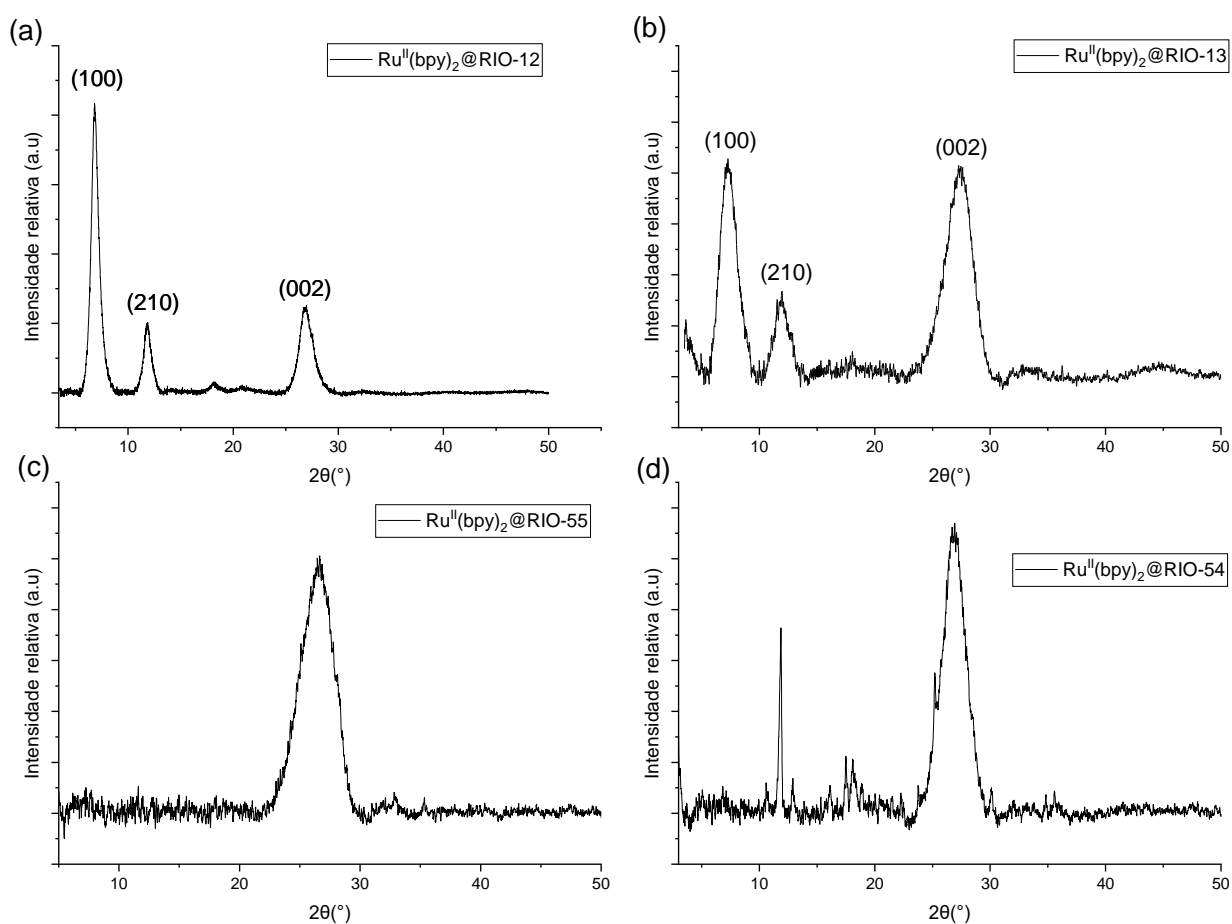
Fonte: O autor.

Os COFs RIO-13 e RIO-55 são sintetizados a partir do monômero TFFG, que contém uma hidroxila adicional em comparação ao TFR, favorecendo a ancoragem funcional no

interior dos poros do RIO-13 e disponibilizando sítios de coordenação específicos. No caso do RIO-55, a elevada área superficial aliada à presença de grupos azo-imina, potenciais sítios coordenantes, indicava uma maior capacidade de imobilização de rutênio.

A caracterização morfológica dos compósitos foi realizada por PDRX e MEV-EDS. Os difratogramas de RX (PDRX) confirmaram a preservação dos planos de reflexão característicos dos materiais, embora com pequena redução da cristalinidade, evidenciada pelo alargamento das bandas, especialmente nos compósitos derivados dos COFs RIO-13 e RIO-55. Essa diminuição pode estar associada à incorporação do complexo de rutênio, que altera a morfologia dos materiais, ou ao tratamento de purificação por Soxhlet. Os espectros estão apresentados na **Figura 31** a seguir.

Figura 31: Difratogramas de raios X dos compósitos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}]\text{Cl}$.



Fonte: O autor.

Os difratogramas foram tratados de acordo com o procedimento apresentado no anexo E. Nesse sentido, realizou-se cálculos para a obtenção do tamanho do cristalito e espaço entre

planos, apresentados nas equações 1 e 2. Os resultados obtidos estão expressos na **Tabela 5** a seguir.

Tabela 5: Resultado do tamanho de cristalito e espaço interplanar para os compósitos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}] \text{Cl}$

DRX					
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@$	Plano (hkl)	2θ (graus)	β (graus)	D (Å)	d_{Bragg} (Å)
12	100	6,86	0,93	88,3	12,8
	210	11,8	0,92	89,0	7,46
	002	26,93	1,58	50,9	3,30
13	100	7,33	1,73	47,7	12,04
	210	11,94	1,45	56,6	7,4
	002	27,28	2,71	29,6	3,26
54	-	26,85	2,47	32,5	3,31
55	-	26,44	3,24	24,8	3,36

Fonte: O autor.

Os resultados obtidos corroboram a manutenção da estrutura morfológica dos materiais, com variações discretas no tamanho dos cristalitos e na distância interplanar, como era esperado. De modo geral, observou-se uma redução no tamanho dos cristalitos para os compósitos baseados nos COFs RIO-12 e RIO-54, enquanto os derivados de RIO-13 e RIO-55 apresentaram um pequeno aumento. A **Tabela 6** a seguir facilita a comparação entre os materiais.

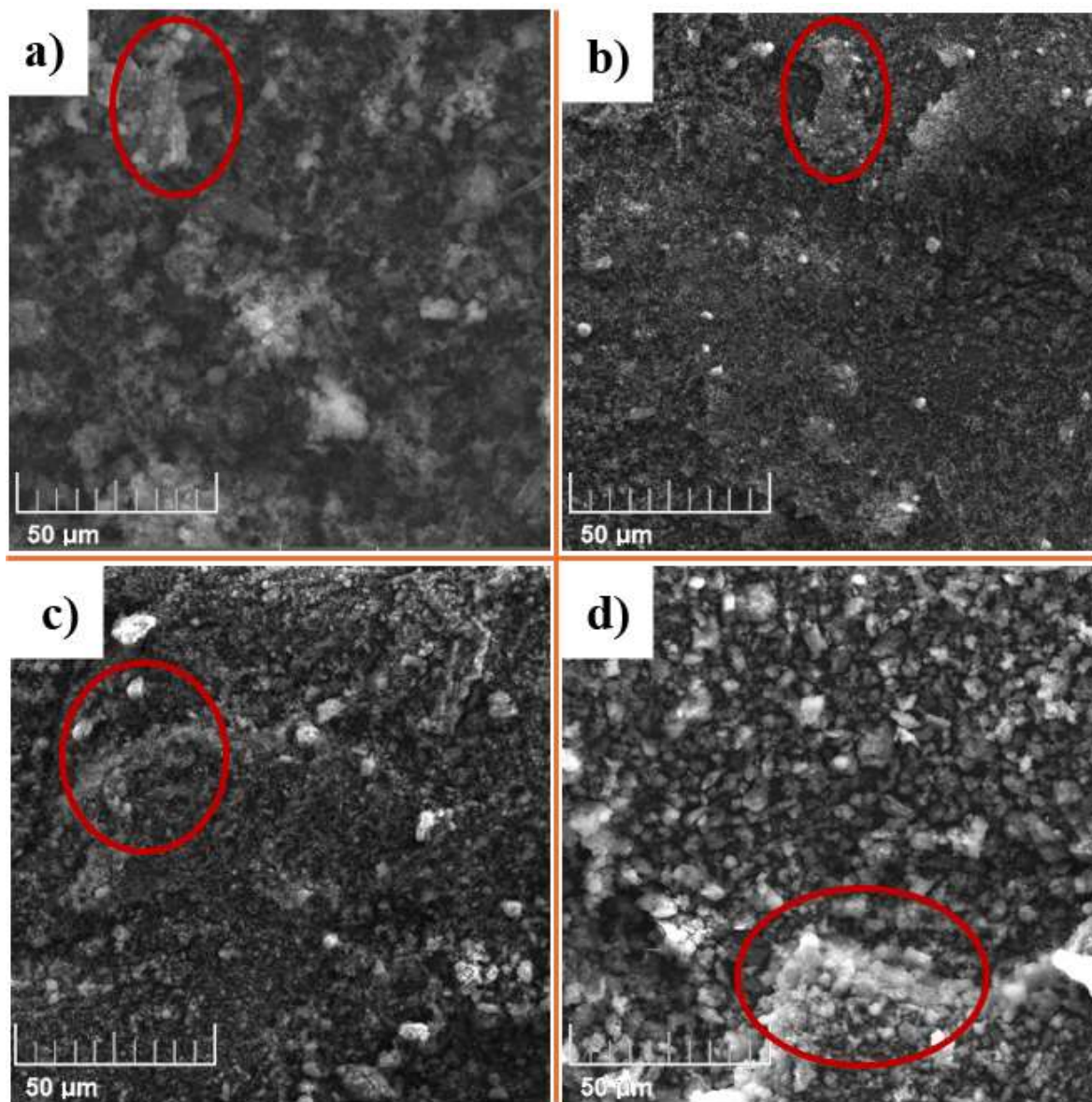
Tabela 6: Correlação dos resultados obtidos entre COFs e compósitos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}] \text{Cl}$. Em preto resultados após a imobilização de rutênio e em vermelho resultados antes da imobilização.

Comparação ($\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-}$ / COF RIO-)					
Compósito	Plano (hkl)	2θ (graus)	β (graus)	D (Å)	d_{Bragg} (Å)
12	100	6,86 / 6,81	0,93 / 0,96	88,3 / 81,8	12,8
	210	11,8 / 11,8	0,92 / 1,27	89,0 / 62,1	7,46
	002	26,93 / 26,85	1,58 / 2,12	50,9 / 36,4	3,30
13	100	7,33 / 7,18	1,73 / 1,73	47,7 / 47,7	12,04 / 12,28
	210	11,94 / 11,87	1,45 / 1,59	56,6 / 51,6	7,40 / 7,44
	002	27,28 / 27,30	2,71 / 2,68	29,6 / 30,0	3,26 / 3,26
54	-	26,85 / 26,69	2,47 / 2,26	32,5 / 35,6	3,31 / 3,33
55	-	26,44 / 27,09	3,24 / 3,33	24,8 / 24,1	3,36 / 3,31

Fonte: O autor.

As microscopias eletrônicas de varredura revelaram a morfologia da superfície dos materiais que se dão de maneira uniforme, como é visto na **Figura 32**.

Figura 32: MEV dos compósitos (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ na escala de $50\mu\text{m}$.



Fonte: O autor.

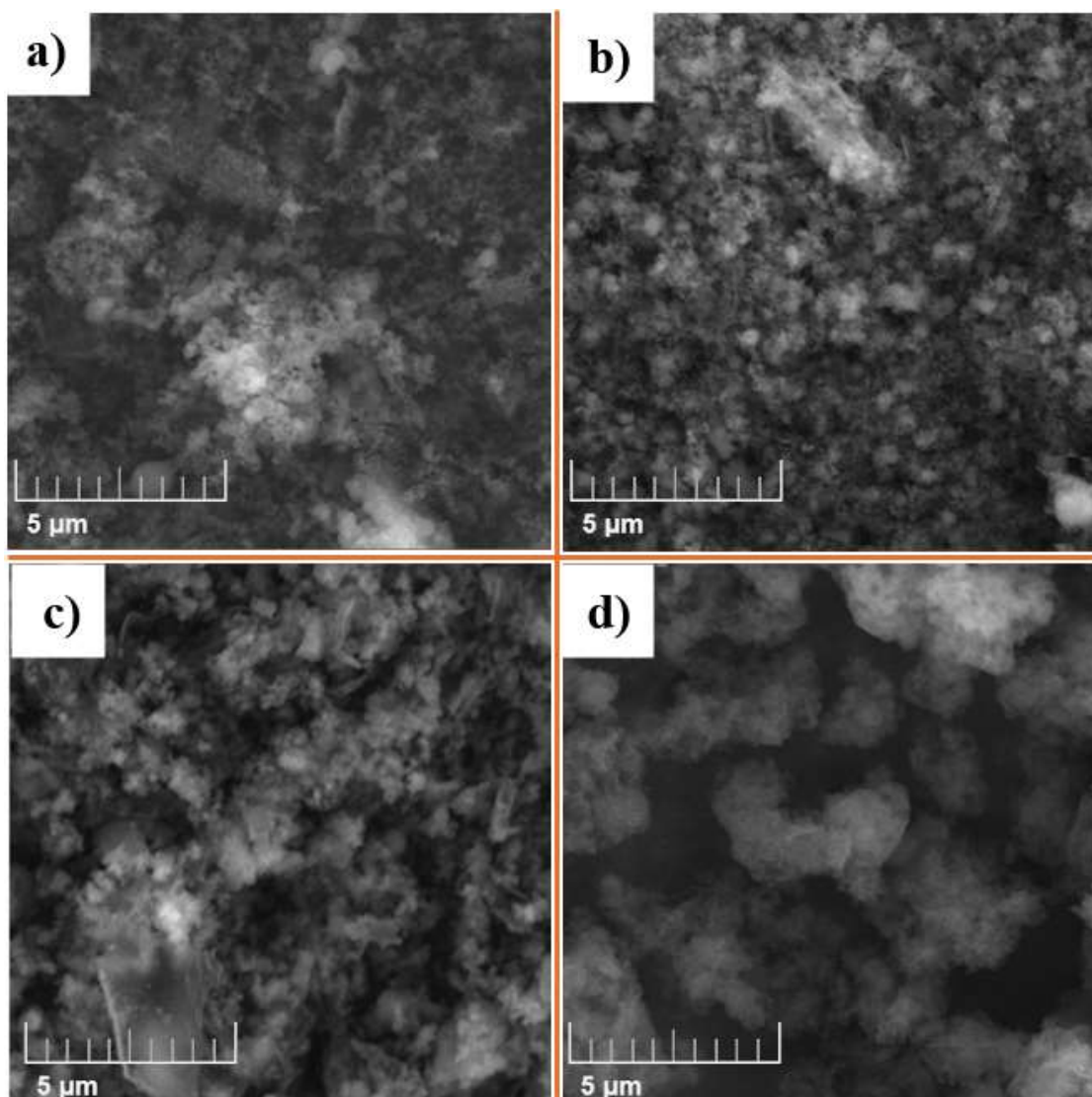
As micrografias revelam matrizes rugosas, com áreas mais claras indicando regiões de maior espalhamento eletrônico e, portanto, maior intensidade de sinal no detector. Já as regiões escuras correspondem a menor emissão de elétrons. As áreas destacadas em vermelho evidenciam o relevo e a organização em camadas da estrutura do material, graças ao contraste gerado pela variação na topografia e a posição do detector de elétrons secundários (ES).

Destaca-se o compósito proveniente do RIO-55 na figura 32-d onde a intensidade do espalhamento é maior visto pela intensidade de áreas claras. Isso pode estar relacionado com a

maior carga de rutênio no material. Tendo o metal alta densidade eletrônica, o efeito de espalhamento é mais intenso.

Ao magnificar a imagem, evidencia-se a rugosidade e a estrutura porosa característica desses materiais pelas áreas ausentes de cor onde não houve resposta de interações eletrostáticas (**Figura 33**).

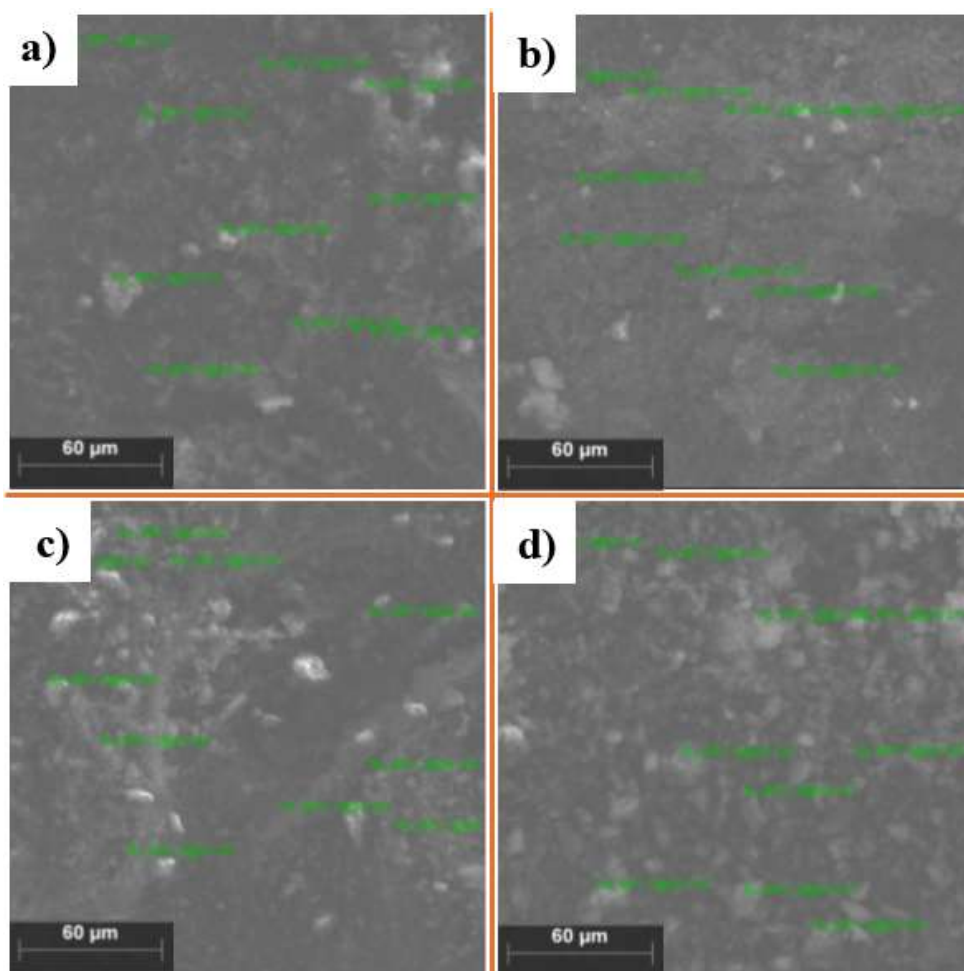
Figura 33: MEV dos compósitos (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}] \text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}] \text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}] \text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}] \text{Cl}$ na escala de $5 \mu\text{m}$.



Fonte: O autor.

As análises semiquantitativas da composição elemental na superfície desses materiais foi obtida através da espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV. As micrografias analisadas estão representadas na **Figura 34** a seguir.

Figura 34: MEV-EDS dos compósitos (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-12}]\text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-13}]\text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-54}]\text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}$ na escala de 60 μm . Pontos em verde são locais de análise elemental.



Fonte: O autor.

A análise de energia dispersiva foi realizada para mapear a composição elemental distribuída na superfície dos materiais, sendo selecionado dez fases para a verificação. Os resultados do conteúdo de elemental médio estão explicitados na **Tabela 7** a seguir.

Tabela 7: Tabela do resultado médio da composição elemental dos materiais.

Composição elemental média dos compósitos (%)					
Material	C	N	O	Cl	Ru
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-12}]\text{Cl}$	80,47	-	19,06	0,10	0,38
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-13}]\text{Cl}$	65,99	12,76	20,20	0,13	0,92
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-54}]\text{Cl}$	63,77	13,69	12,82	3,96	5,44
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}$	68,61	15,63	14,24	0,41	1,11

Fonte: O autor.

A **Tabela 7** apresenta o conteúdo elementar médio dos materiais analisados. Os espectros de EDS e a composição elementar para cada região avaliada encontram-se no **Anexo F**. Com base nos resultados acima, é possível afirmar que há complexo de rutênio na superfície dos materiais. Além disso, por meio das tabelas no **Anexo F**, ressalta-se a distribuição homogênea do metal na superfície dos fotocatalisadores, logo, não há agregação podendo-se evitar supressão de atividade catalítica ocasionada por *self-quenching*.

Os resultados de ICP corroboram com os com a composição de rutênio nos materiais. Vale destacar o material derivado do RIO-54 que apresenta maior concentração do metal na sua superfície. Isso ocorre pois, de todos os COFs, o RIO-54 possui a menor área porosa (**Tabela 8**), o que resulta em uma baixa imobilização do complexo na rede porosa do material.

Tabela 8: Área superficial (S_{BET}) dos COFs-RIO determinadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) pelo grupo de pesquisa.

Áreas superficiais dos COFs determinadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)		
COF	Área superficial (S_{BET}) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Referência
RIO-12	1008	Maia <i>et al.</i> , 2018
RIO-13	1205	Maia <i>et al.</i> , 2018
RIO-54	35	Freitas <i>et al.</i> , 2020
RIO-55	280	Freitas <i>et al.</i> , 2020

Fonte: Maia *et al.*, 2018; Freitas *et al.*, 2020.

Essa afirmação leva em consideração trabalhos anteriores do grupo de pesquisa que realizaram isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e reportaram as áreas superficiais S_{BET} dos COFs pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Nesse sentido, levando em consideração o domínio das sínteses dos COFs pelo nosso grupo de pesquisa, atribui-se a baixa área superficial ao RIO-54.

5.6 APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS

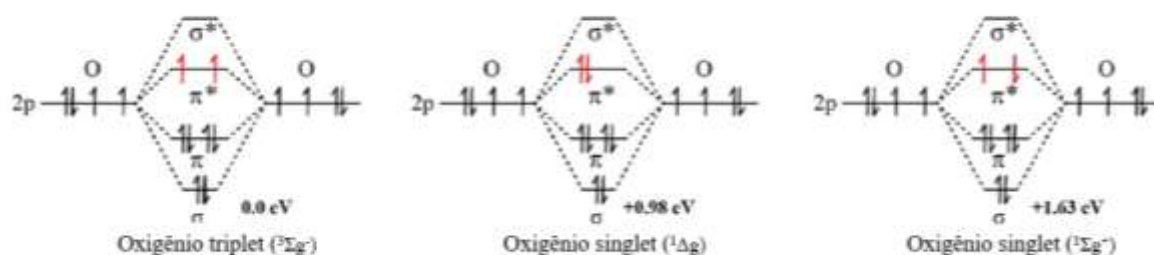
5.6.1 Oxidação do 1,5-dihidroxi-naftaleno para obtenção da juglona via oxigênio singlete

Com o intuito de aplicar os materiais sintetizados em reações orgânicas fotossensibilizadas, escolheu-se investigar a promoção de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) em luz azul ($\lambda \sim 455 \text{ nm}$) como uma avaliação inicial do potencial fotocatalítico dos materiais.

O oxigênio singlete é uma forma excitada e não radicalar do oxigênio molecular ($^3\text{O}_2$), caracterizada por alta reatividade e grande potencial como um forte agente oxidante. Pode

existir em dois estados eletrônicos permitidos por spin: o primeiro estado excitado ($^1\Delta_g$) de camada fechada e responsável pela ativação de diversos processos fotoquímicos e o estado de maior energia ($^1\Sigma_g^+$). (Tvrdá, Benko, 2020). A **Figura 33** representa o diagrama do orbital molecular no estado fundamental tripleto do oxigênio molecular e seus estados excitados singleto.

Figura 35: Diagrama do orbital molecular do oxigênio tripleto e singleto.



Fonte: Adaptado de Chen, G. *et al.*, 2021.

No estado fundamental, os elétrons desemparelhados estão paralelos em spin no orbital π antiligante π^* , isso torna a molécula paramagnética. Além disso, esse estado tem sua repulsão eletrônica reduzida devido a interações de troca, o que estabiliza a configuração de camada aberta. (Chen, G. *et al.*, 2021).

Por outro lado, no estado singleto, todos os estados eletrônicos são de camada fechada, com dois elétrons de spins opostos compartilhando o mesmo orbital. Nessa configuração, não ocorrem interações de troca, tornando o estado singleto metaestável e energeticamente menos favorável que o estado tripleto. Especificamente, o estado singleto $^1\Sigma_g^+$ apresenta energia 0,65 eV superior ao $^1\Delta_g$ e é rapidamente convertido para este último, que representa o estado singleto de menor energia, com tempo de vida de até 1 hora em fase gasosa (Chen, G. *et al.*, 2021).

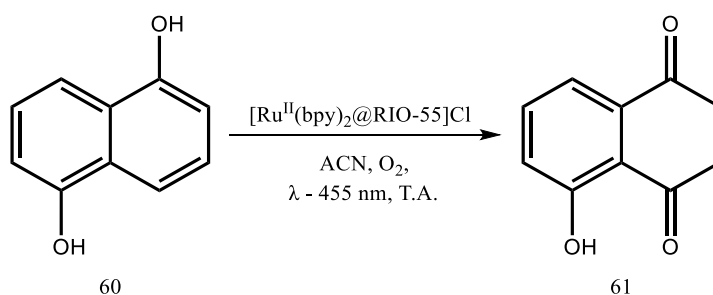
Dentre os diversos fotosensibilizadores, os complexos de rutênio (II) polipiridil destacam-se pela capacidade de gerar oxigênio singleto, graças ao seu estado excitado tripleto 3TCML de longa vida, que permite a interação direta com o oxigênio molecular no estado fundamental e, como consequência, a transferência de energia. Assim, muitos desses complexos atuam como eficientes produtores de oxigênio singleto em soluções saturadas em oxigênio. (Verrucchi *et al.*, 2023).

Neste contexto, o compósito $[Ru^{II}(bpy)_2@RIO-55]Cl$ foi selecionado para um ensaio preliminar de oxidação do 1,5-dihidroxi-naftaleno (60) para obtenção da 5-hidroxi-1,4-

naftalenodiona (juglona, 61) (**Esquema 37**). A juglona é um produto natural encontrado em espécies da família Juglandaceae, que além de apresentar propriedades farmacológicas é um importante material de partida para o preparo de antraquinonas de interesse comercial

A escolha do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}$ deve-se ao seu maior teor de rutênio imobilizado, em comparação aos demais compósitos sintetizados, além de sua elevada área porosa, fator considerado favorável para promover microambientes que permitam o contato entre o substrato e o centro metálico fotocatalítico. Acetonitrila foi empregada como solvente por apresentar maior tempo de vida do oxigênio singlete (τ_{Δ} de 80,9 μs a 25°C), condição necessária para a eficiência da transformação. (Bregnhøj *et al.*, 2016).

Esquema 37: Foto-oxidação do 1,5-dihidroxinaftaleno para obtenção da juglona.



Fonte: O autor.

Os primeiros ensaios foram realizados em acetonitrila e, com o objetivo de analisar transformações de correntes da foto-oxidação do substrato (60) buscou-se realizar um qualitativo através de cromatografia em camada fina (CCF). Para isso, foi necessário filtrar o material heterogêneo afim de separa-lo da matriz reacional. Após o processo de filtração, notou-se que o filtrado possuía coloração violeta causada pelo complexo de rutênio polipiridil imobilizado. A presença de cor indicou um processo de lixiviação do complexo metálico do interior da rede porosa do material heterogêneo.

O processo de lixiviação do complexo de rutênio afetou a análise do produto obtido após a reação, uma vez que quaisquer resultados de fotocatalise heterogênea exercida pelo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}$ teriam sua atribuição questionada, já que o complexo poderia atuar como fotocatalisador homogêneo. Nesse sentido, uma série de testes de lixiviação e estabilidade foram realizados para verificar a integridade dos materiais e a dependência do solvente, para o replanejamento da síntese.

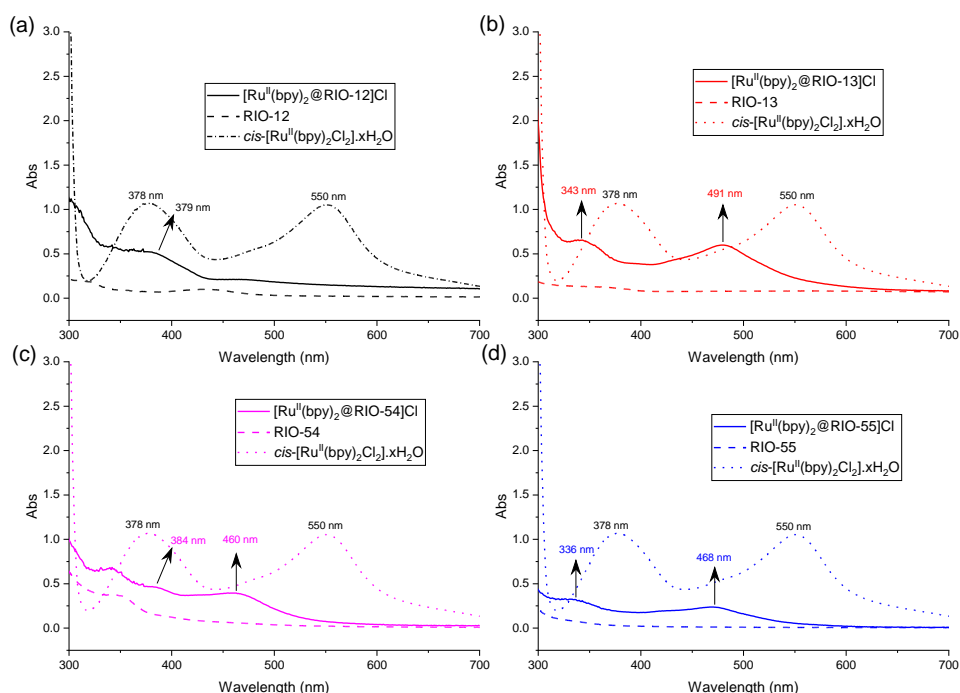
5.6.2 Testes de lixiviação

Para as análises, quatro solventes foram escolhidos com base nas suas utilizações no processo de síntese do COF, do compósito objeto de estudo e aplicabilidades em reações fotocatalisadas, foram eles a acetonitrila (ACN), diclorometano (DCM), tetraidrofurano (THF), clorofórmio. Os testes ocorreram como descrito na **sessão 4.13** desse documento.

Os testes de lixiviação foram realizados para verificar em quais solventes ocorria a extração do complexo de rutênio da rede orgânica covalente; nesse sentido, o compósito ficou em contato com o solvente por 48h sob agitação constante. Já o teste de estabilidade teve como intuito simular o ambiente de aplicação do fotocatalisador, ou seja, com o fluxo de oxigênio e irradiação de luz azul ($\lambda \sim 455$ nm), para verificar se houve degradação dos COFs em seus respectivos monômeros ou se o processo de lixiviação está condicionado ao ambiente reacional.

Ao realizar os testes de lixiviação, analisou-se o filtrado proveniente do processo de separação de fases por espectroscopia de UV-vis. Dessa forma, pode-se verificar um processo de absorção na região do visível quando o teste foi realizado com acetonitrila (**Figura 36**). Já os outros solventes não manifestaram resposta para o teste. Nesse sentido, foi feito um recorte nos espectros de UV-vis que são apresentados **nessa sessão** e no **anexo C**.

Figura 36: Espectros de UV-Vis da lixiviação em acetonitrila: (a) RIO-12, (b) RIO-13, (c) RIO-54, (d) RIO-55. Linha cheia – compósito; tracejada – COF; pontilhada – padrão $\text{cis-[Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$.



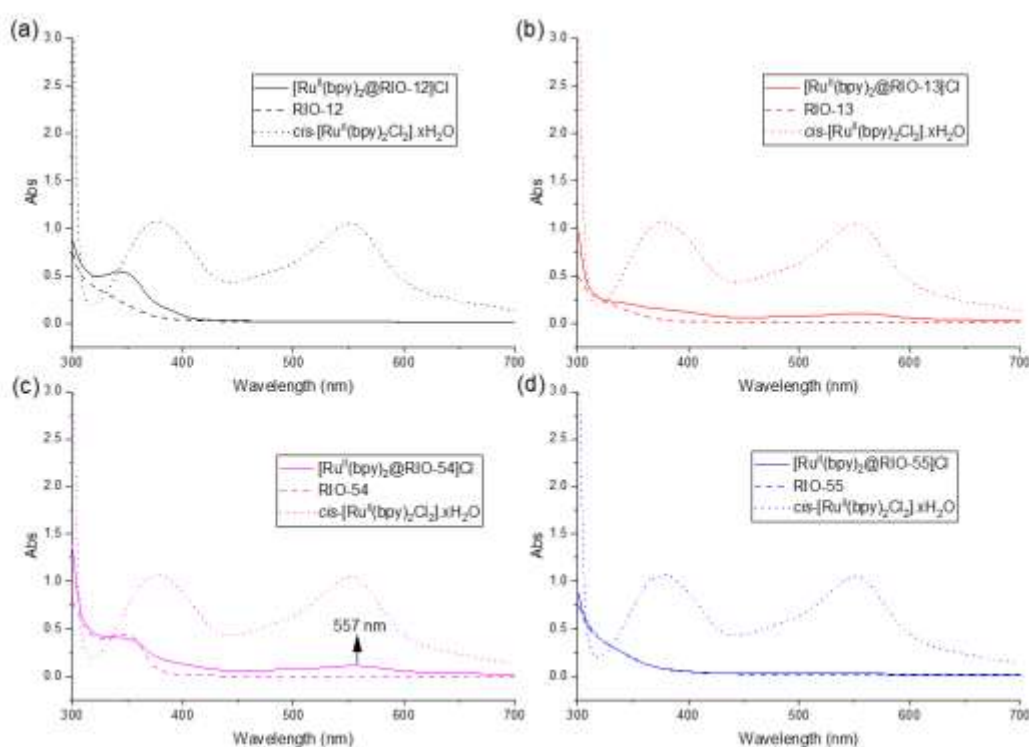
Fonte: O autor.

Foi realizado uma comparação do processo de lixiviação entre os compósitos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}]\text{Cl}$ com seus COFs de origem e o *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ por meio dos espectros de UV-vis. Com base nos resultados, notou-se que o filtrado do tratamento dos COFs com os respectivos solventes não apresentaram absorção na região de 300 a 700nm onde ocorre a absorção do complexo de rutênio relacionado a transferência de carga metal ligante.

Quando comparado com os compósitos sintetizados, houve resposta para os materiais provenientes dos RIO-13, 54 e 55 no qual, cada um apresentou duas novas bandas deslocadas para o azul (deslocamento hipsocromico). Ao comparar com a ausência de bandas no teste realizado com o COF, pode-se intuir um processo de lixiviação do complexo de rutênio. É interessante olhar para o **(b)** $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$ que apresenta intensa resposta e com o perfil da absorção do complexo de rutênio, porém, deslocado para o azul.

O mesmo teste foi realizado para diclorometano, clorofórmio e tetraidrofurano, em todos os casos, não foi observado absorção que poderia ser consequência de um processo de lixiviação. Como é possível verificar nos espectros a seguir do teste em DCM (**Figura 37**) e para o clorofórmio e THF (**Figuras 59 e 60, anexo C**).

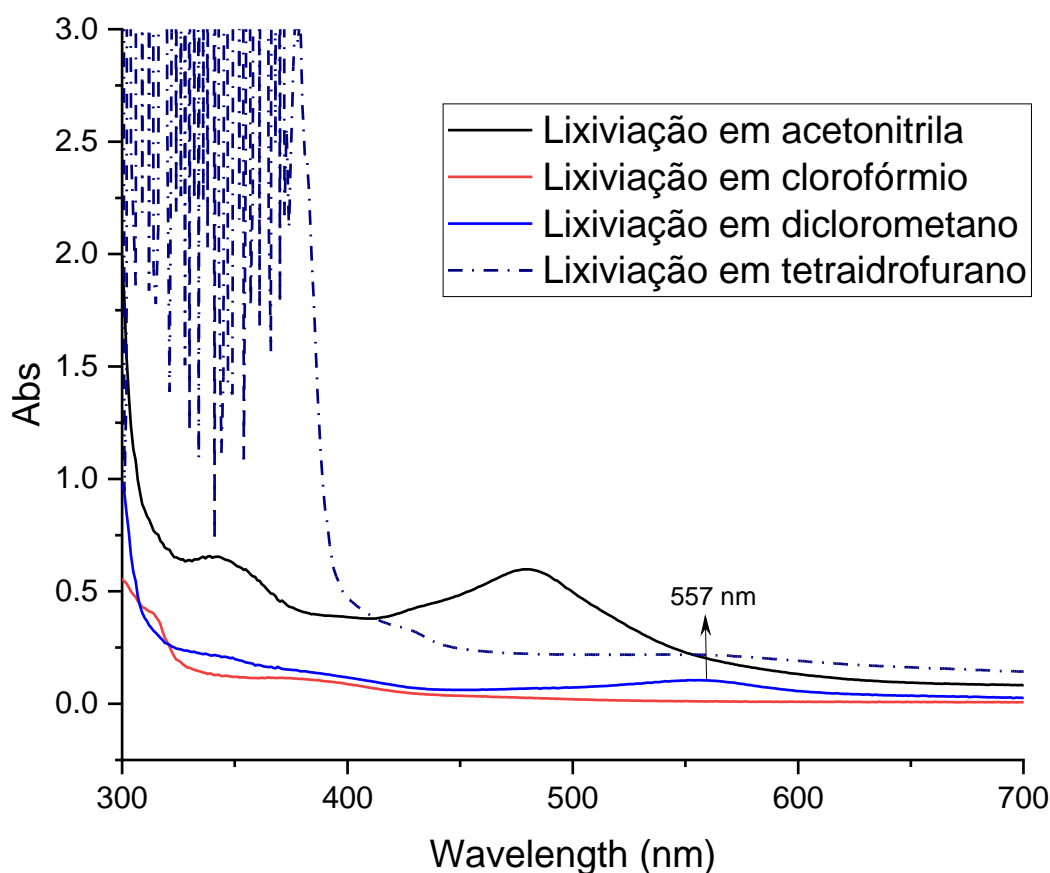
Figura 37: Espectros de UV-Vis da lixiviação em diclorometano: (a) RIO-12, (b) RIO-13, (c) RIO-54, (d) RIO-55 Linha cheia – compósito; tracejada – COF; pontilhada – padrão *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: O autor.

Ao comparar os espectros de UV-vis para o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$ (**Figura 37c**), notou-se uma banda de baixa intensidade em 557 nm que contrasta com as bandas duplas características do complexo de rutênio. A **Figura 38** a seguir representa a comparação do compósito em diferentes solventes.

Figura 38: Espectros de UV-vis de lixiviação do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$.



Fonte: O autor.

É importante ressaltar que a intensa absorção no espectro proveniente da análise em THF é decorrente da absorção do solvente na região, bem como dos seus estabilizantes de peróxido. (Pickett, Hoeflich, Liu, 1951).

Para a resolução desse problema poderia ser realizado uma destilação do solvente para uso imediato, porém, como o processo de teste ocorre por 48 horas, a ausência do estabilizante de peróxido resultaria na formação de peróxido. Além disso, a faixa de interesse para análise não sofre interferência pelas bandas de absorção do solvente.

Os ensaios de lixiviação realizados corroboraram a hipótese de liberação do complexo de rutênio em solução durante a reação de foto-oxidação do 1,5-dihidroxi-naftaleno (**Esquema 37**) em acetonitrila, indicando limitações na aplicação do compósito em solventes polares. A

Tabela 9 relaciona a constante dielétrica dos solventes utilizados nos testes de lixiviação com solventes bem conhecidos quanto suas polaridades.

Tabela 9: Solvente x constante dielétrica a 20 °C.

Solvente	Constante dielétrica (ϵ)	Momento dipolo (μ)
Acetonitrila	37,5	3,44
Diclorometano	9,08	1,14
Tetraidrofurano	7,6	1,75
Clorofórmio	4,8	1,15

Fonte: Maryott, Smith, 1951.

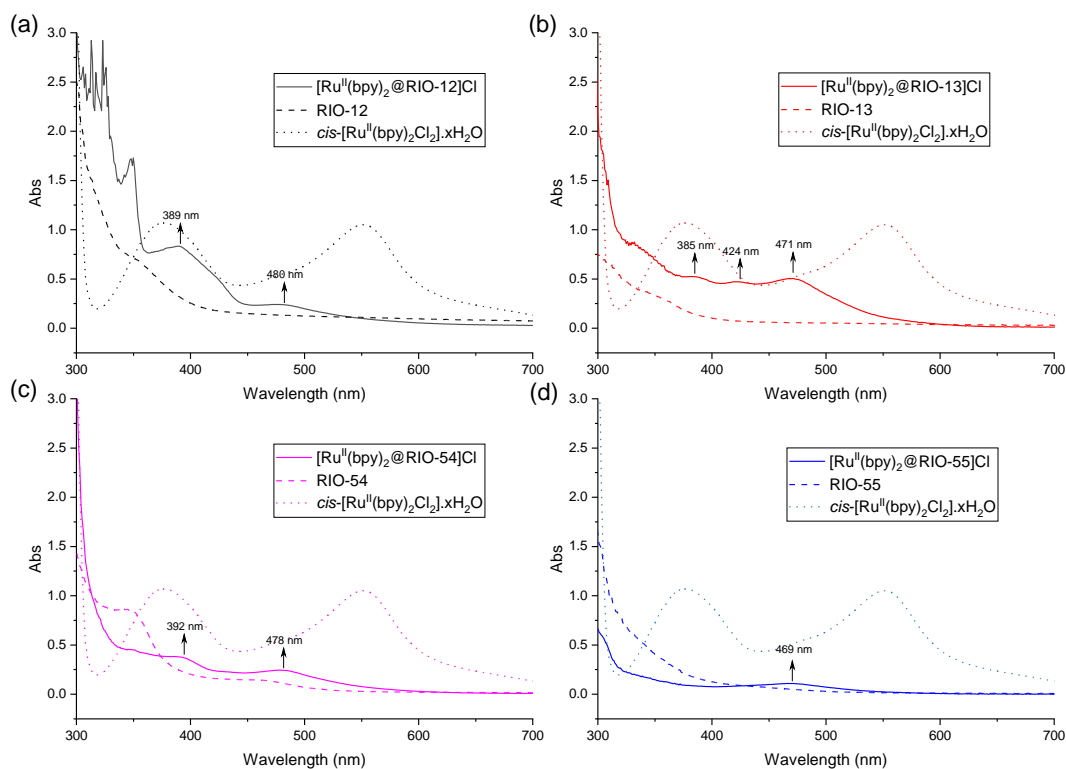
Em contraste com a acetonitrila, solvente polar com alta constante dielétrica, o clorofórmio, o diclorometano e o tetraidrofurano apresentam constantes dielétricas próximas ao do benzeno e são considerados solventes de baixa polaridade. Esses últimos demonstraram maior compatibilidade com o sistema, tanto em termos de estabilidade do material quanto de desempenho catalítico. Para aprofundar essa análise, foi conduzido um teste de estabilidade sob condições simuladas de reação, incluindo a geração de oxigênio singlete.

5.6.3 Testes de estabilidade

Os testes de estabilidade foram realizados nos COFs e seus respectivos compósitos contendo Ru, com o objetivo de compará-los, utilizando os mesmos solventes previamente mencionados, exceto o THF, que foi excluído por apresentar bandas de absorção na região de interesse da análise.

Os testes realizados em acetonitrila, revelaram bandas na região do visível (390–780 nm) que não estavam presentes nos outros solventes, indicando um possível processo de lixiviação do complexo de rutênio (**Figura 39**). Por outro lado, houve intensificação das bandas na região do UV próximo (180–390 nm) o que sugere a presença de compostos orgânicos insaturados na solução que possivelmente são resultantes de um processo de degradação dos COFs. (Kalsi, 2005).

Figura 39: Espectros de UV-vis da estabilidade em acetonitrila: (a) RIO-12, (b) RIO-13, (c) RIO-54, (d) RIO-55 Linha cheia – compósito; tracejada – COF; pontilhada – padrão $\text{cis-[Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: O autor.

O teste de estabilidade resultou em bandas distintas daquelas observadas no ensaio de lixiviação, conforme apresentado na **Tabela 10** a seguir.

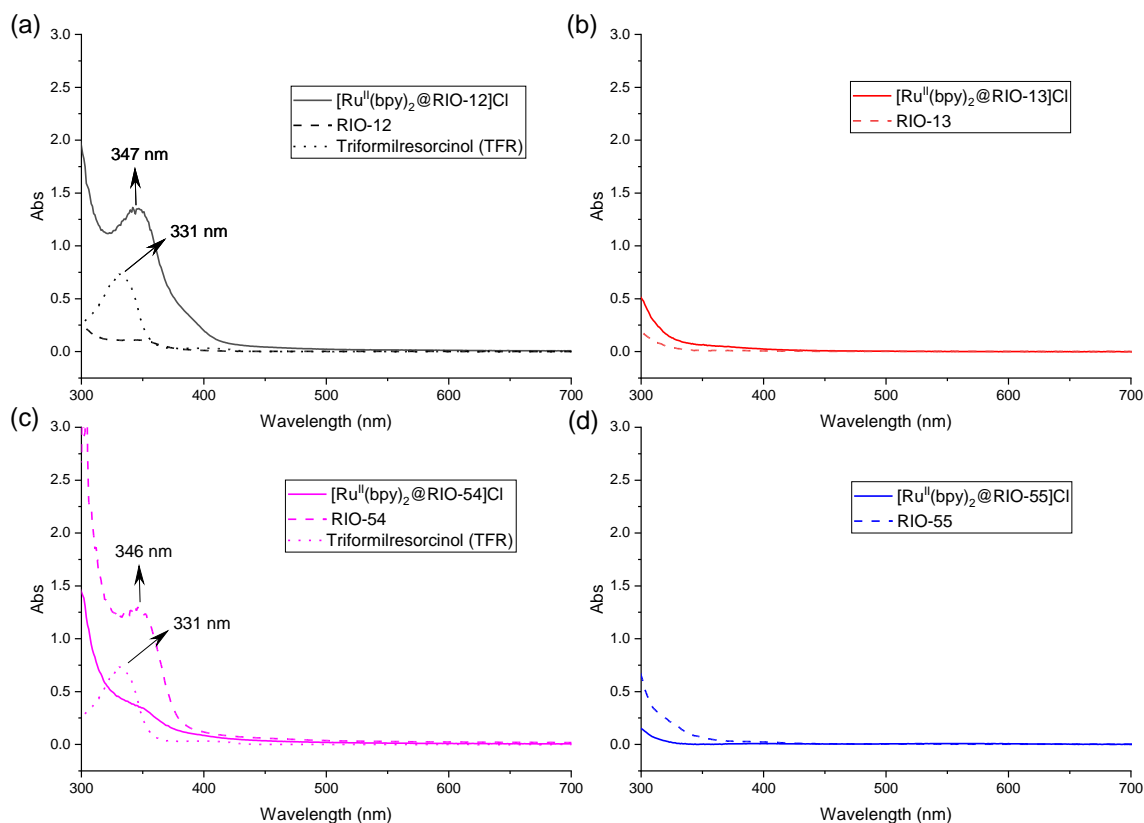
Tabela 10: Comparativo do máximo de absorção do UV-vis para os testes de integridade em acetonitrila.

Comparativo de UV-vis		
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@$	Lixiviação	Estabilidade
12	379 nm	389 e 480 nm
13	343 e 491 nm	385, 424 e 471 nm
54	384 e 460 nm	392 e 478 nm
55	336 e 468 nm	469 nm

Fonte: O autor.

A **Tabela 10** evidencia uma disparidade nas bandas de absorção obtidas nos testes, indicando possíveis processos de transformação do complexo de rutênio. Destaca-se, no teste de estabilidade do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-13}]\text{Cl}$, o aparecimento de três bandas. Já os testes nos solventes de baixa polaridade, em todos os casos, não houve absorção na região do visível. Como é possível ver na **Figura 40** a seguir.

Figura 40: Espectros de UV-vis da estabilidade em clorofórmio: (a) RIO-12, (b) RIO-13, (c) RIO-54, (d) RIO-55. Linha cheia – composto; tracejada – COF; pontilhada – Triformilresorcinol (TFR).

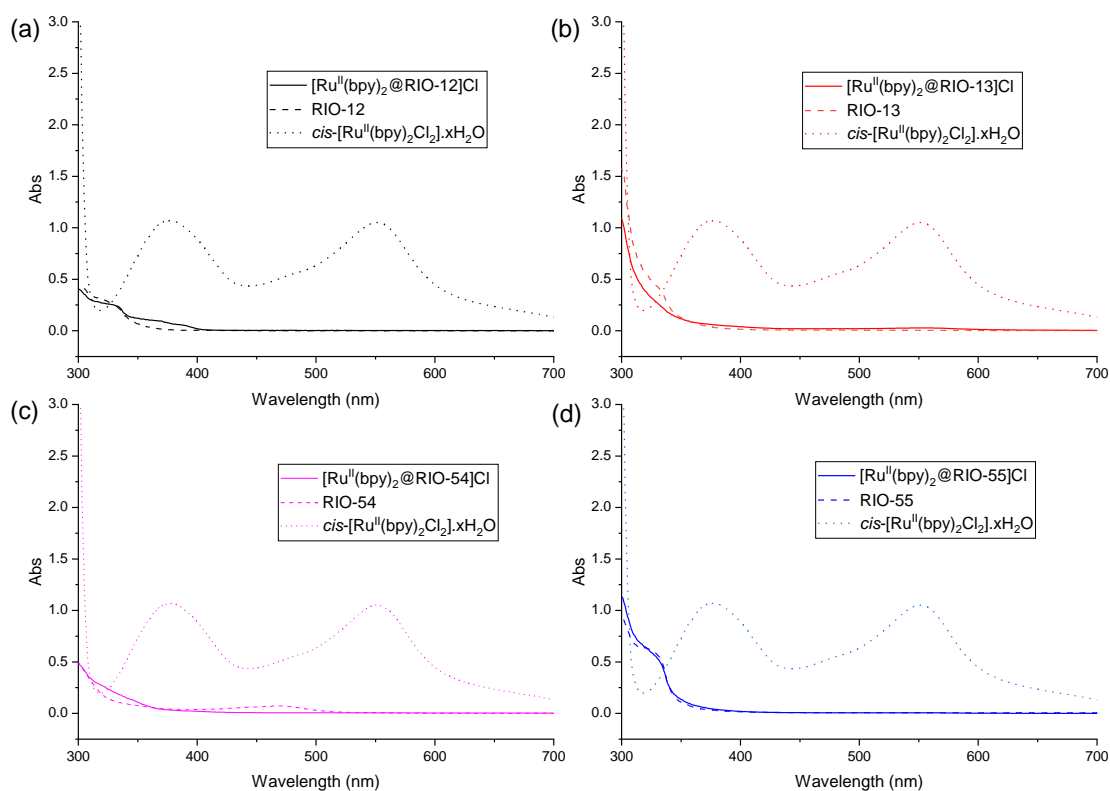


Fonte: O autor.

A **Figura 40** apresenta os espectros obtidos na análise em clorofórmio. Nos espectros (a) e (c), observou-se uma banda de absorção em aproximadamente 347 nm. Quando comparado ao espectro de um dos monômeros utilizados na construção dos COFs RIO-12 e RIO-54, foi identificada uma banda característica em 331 nm. Isso indica um processo de degradação dos materiais.

Já os espectros do teste de estabilidade realizados em DCM estão apresentados na **Figura 41** e também não foi observado processo de lixiviação.

Figura 41: Espectros de UV-vis da estabilidade em diclorometano: (a) RIO-12, (b) RIO-13, (c) RIO-54, (d) RIO-55. Linha cheia – compósito; tracejada – COF; pontilhada – padrão *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂]·xH₂O.



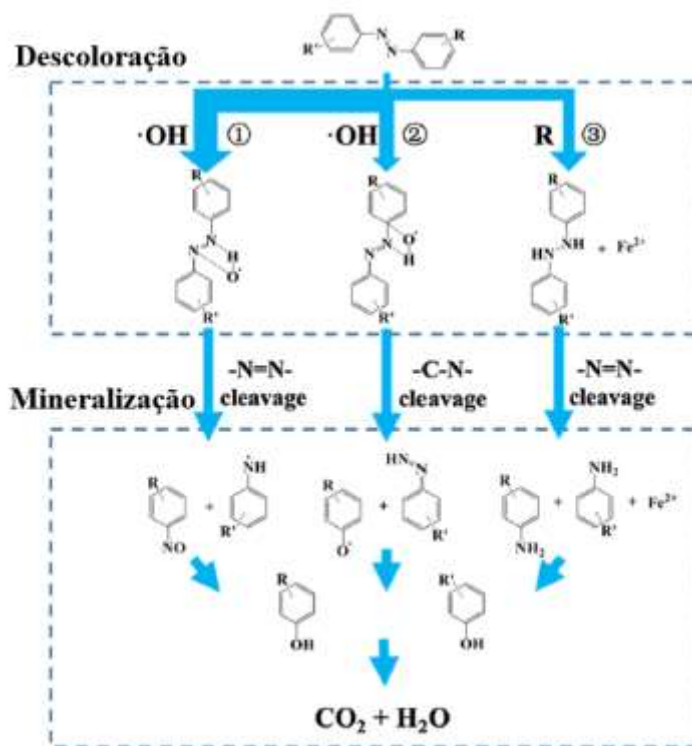
Fonte: O autor.

A comparação entre solventes revelou que, embora os solventes apresentem caráter polar, a lixiviação foi observada apenas em acetonitrila, enquanto clorofórmio e diclorometano preservaram a integridade do compósito. Esses dados sugerem que a polaridade do solvente exerce papel determinante na extração do complexo de rutênio da matriz porosa, impactando diretamente a estabilidade e reusabilidade do material.

Já a possibilidade de degradação dos COFs está relacionada a natureza frágil da ligação azo em ambiente oxidante. É bem reportado na literatura que reações de Fenton são capazes de clivar a ligação resultando em aminas e nitro compostos, com posterior mineralização.

A reação de Fenton é um dos processos de oxidação avançados de tratamento de resíduos aquosos contaminados pela indústria têxtil. Nela Fe^{2+} é responsável por reduzir H_2O_2 para gerar um radical HO^\bullet mais HO^- ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$). A espécie radicalar é um forte oxidante que é responsável pelo processo de degradação, como é possível ver no **Esquema 38** a seguir.

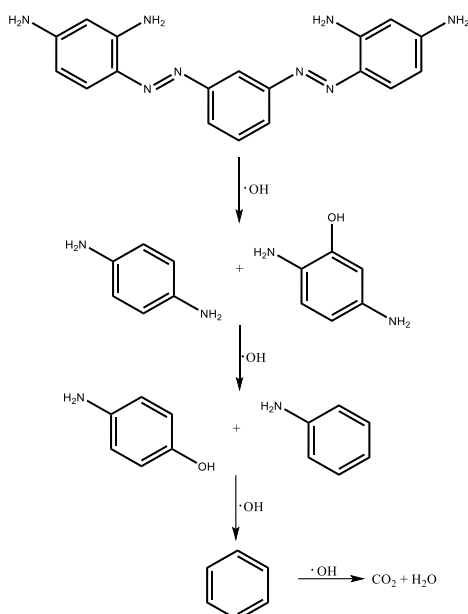
Esquema 38: Mecanismo de geração de intermediários pela degradação de corantes azo.



Fonte: Adaptado de Tang *et al.*, 2024.

Devi e colaboradores reportaram a fotodegradação do bismarck brown Y por meio da reação de Fenton no qual propuseram um possível mecanismo de degradação com auxílio de cromatografia gasosa acoplado ao massas (CG-MS).

Esquema 39: Possível esquema de degradação do bismarck brown Y pela reação de Feton.



Fonte: Adaptado de Devi *et al.*, 2011.

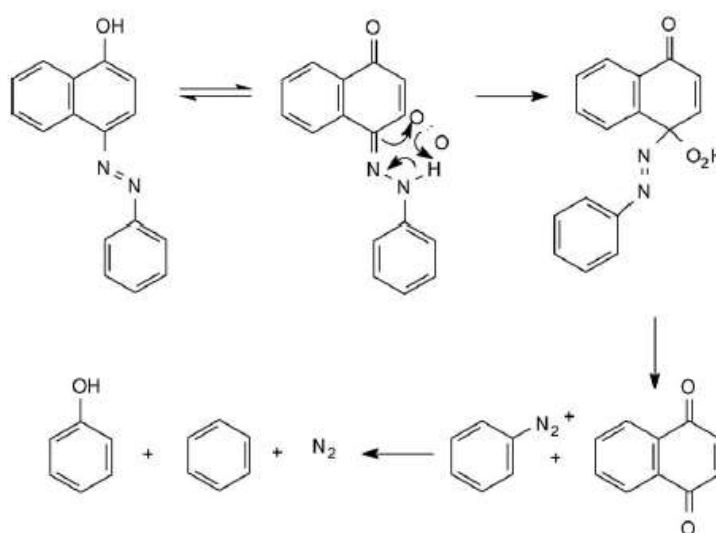
Os autores observaram que a ligação diazo é atacada pela espécie radicalar, levando à formação de 4-aminoanilina e 2-hidroxi-4-aminoanilina, as quais são subsequentemente atacadas pelo radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), resultando na perda dos substituintes $-\text{NH}_2$ (como $-\text{NH}_2\text{OH}$) e $-\text{OH}$ (como H_2O), originando os intermediários anilina e 4-aminofenol que dão lugar ao benzeno que, por fim, é levado a CO_2 e H_2O .

A degradação de azo compostos é comumente realizada por oxidantes como peróxido de hidrogênio, hipoclorito e perácidos. Nesse sentido, oxigênio singlete poderia atuar no processo de quebra dessas ligações devido a sua alta reatividade e por serem espécies metaestáveis.

Ruyff elare e coautores investigaram a reatividade de aril-azo-naftóis frente ao oxigênio singlete para determinar se atuariam como fotossensibilizantes e seus possíveis mecanismos de desativação do oxidante. Na pesquisa, verificaram que os azo compostos atuam como sensibilizadores fracos e o mecanismo de oxidação ocorre via transferência de carga. Além disso, oxigênio singlete pode gerar hidroperóxidos que atuariam como iniciadores de radicais para a degradação oxidativa. (Ruyffelare *et al.*, 2006).

Os autores propõem que o mecanismo pelo qual $^1\text{O}_2$ reage depende da estrutura do corante azo, para o 4-aril-azo-1-naftol ocorre uma reação similar a Alder-eno, o **Esquema 40** representado a seguir.

Esquema 40: Mecanismo de reação de oxigênio singlete com 4-aril-azo-1-naftol.



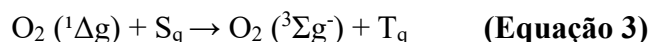
Fonte: Ruyffelare *et al.*, 2006.

Pelo esquema, observa-se um tautomerismo ceto-enólico seguido por uma reação pericíclica de ciclo adição, com abstração concertada do próton do grupo –NH e rearranjo da ligação dupla do grupo azo, levando à formação de um hidroperóxido. Este, por sua vez, pode se decompor homoliticamente ou heteroliticamente, originando 1,4-naftoquinona e o íon tolueno-p-diazônio. (Griffiths, Hawkins, 1977).

Na literatura, diversos autores relataram a foto-oxidação dos arilazo-naftóis por meio do mecanismo Alder-eno, bem como pela formação de radicais hidroperóxidos. No entanto, uma revisão criteriosa não identificou estudos que investiguem compostos azo com estrutura semelhante à do Bismarck Brown Y, ou das ligações azo presentes nos COFs RIO-12 e 13.

Schweitzer e Schmidt (2003), em sua revisão, descreveram os mecanismos físicos de desativação do oxigênio singlete. De acordo com os autores, moléculas que apresentam um estado excitado com energia inferior à do $O_2 (^1\Delta g)$ ou $O_2 (^1\Sigma g^+)$ podem desativar essas espécies reativas por meio de mecanismos de transferência de energia eletrônica (TEE), resultando na formação de um estado excitado da própria molécula desativadora, conhecida como *quencher*.

Complementando essa visão, Chakraborty e colaboradores (2019) destacam que o oxigênio singlete pode ser desativado por moléculas com estados de energia mais baixos, como os corantes azometínicos ($-C=N-$) seguindo a **equação 3**.



Nela um *quencher* em seu estado fundamental singlete (S_q) é promovido para o estado excitado tripleto (T_q) após colidir com o oxigênio. Nesse caso, ocorre a conversão do oxigênio singlete ($^1\Delta g$) para seu estado fundamental tripleto ($^3\Sigma g^-$) pela transferência de energia entre a espécie meta estável e o *quencher*.

Ao colidir com os *quenchers*, a estrutura eletrônica do oxigênio singlete é perturbada, o que torna as transições eletrônicas parcialmente permitidas. Dessa forma, o 1O_2 é desativado por meio de um *quenching* físico, sem consumo de oxigênio ou transformação química. Assim, a ligação ($-C=N-$) não sofre alteração, logo, a degradação dos COFs não deve ocorrer por meio desses grupos funcionais.

Ainda assim, com base na literatura consultada, conclui-se que o oxigênio singlete pode comprometer diretamente a integridade estrutural dos materiais, principalmente ao oxidar os grupos azo presentes nos COFs.

As soluções obtidas por meio do teste de estabilidade foram analisadas por espectrometria de massas (MS) utilizando ionização por eletrospray (ESI), tendo como objetivo verificar possíveis produtos de lixiviação ou degradação dos materiais.

5.6.4 LC-MS

Os espectros de massas foram obtidos em colaboração com o laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos coordenado pelo professor Sidnei Moura da Universidade de Caxias do Sul (UCS) – RS. Todas as amostras foram analisadas utilizando metanol como solvente, visando a geração de íons moleculares com carga positiva.

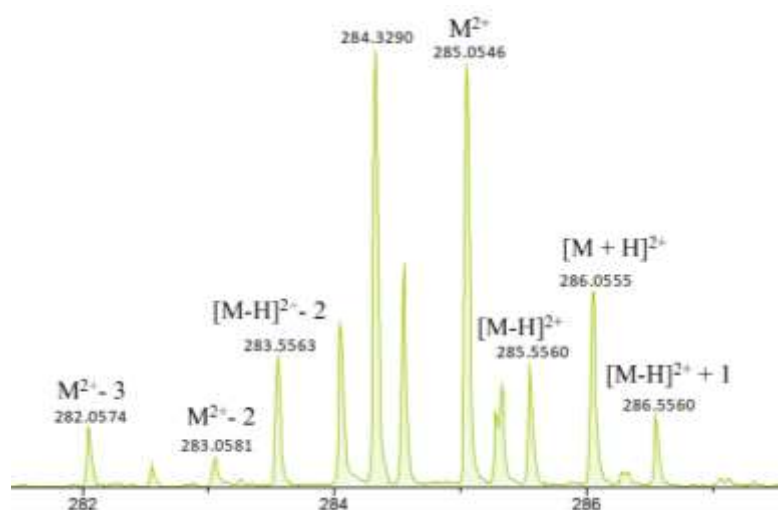
A interpretação dos espectros será organizada conforme a natureza dos solventes utilizados, iniciando-se pela acetonitrila, objeto de interesse pela possível lixiviação de rutênio.

Devido a questões de formatação do documento, os espectros completos encontram-se disponíveis no **Anexo D**. Para fins analíticos e para adequação ao formato exigido, os espectros apresentados ao longo do texto foram recortados de forma a facilitar a discussão dos resultados.

5.6.4.1 Testes em acetonitrila

A análise foi iniciada pelo composto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ por ter sido o material aplicado no teste de foto-oxidação do 1,5-dihidroxi-naftaleno. Foi observado a presença de complexo de rutênio no espectro e seu padrão isotópico está apresentado na **Figura 42**.

Figura 42: Sinais observados para o espectro de massas obtido a partir do filtrado após o teste de estabilidade com o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ em acetonitrila. O padrão isotópico do complexo de rutênio $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ foi selecionado.



Fonte: O autor.

O padrão isotópico observado no espectro de massas ESI para o material $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ mostra um pico de razão massa-carga (m/z) igual a 285,0546 que corresponde ao complexo de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$, o íon-molecular (M^{2+}).

O isótopo mais abundante do rutênio possui massa igual a 102 u. No entanto, o elemento apresenta diversos outros isótopos naturais com massas inferiores e superiores à do isótopo majoritário, os quais também ocorrem com frequências significativas. Essa distribuição isotópica pode ser observada na **Tabela 11** a seguir.

Tabela 11: Isótopos de rutênio.

Principais isótopos de rutênio		
Isótopos	Abundância (%)	Meia-vida ($t_{1/2}$)
^{96}Ru	5,5	Estável
^{97}Ru	Sintetizado	3 dias
^{98}Ru	1,9	Estável
^{99}Ru	12,7	Estável
^{100}Ru	12,6	Estável
^{101}Ru	17,1	Estável
^{102}Ru	31,6	Estável
^{103}Ru	Sintetizado	40 dias
^{104}Ru	18,6	Estável

Fonte: Adaptado de Livingstone, p.1168, 1975.

Pelo espectro apresentado na **Figura 42**, o íon molecular (M^{2+}) atribuído ao $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ possui a massa do complexo dividido pela metade, o que indica sua carga 2+. Os isótopos Ru^{99} e Ru^{100} são observáveis e com abundância esperada. Por outro lado, não é observado o isótopo Ru^{104} . O íon de massa 286,055 corresponde ao complexo de rutênio com um aduto de hidrogênio.

O íon de m/z 285.5560 corresponde ao complexo tris(bipiridina)rutênio(II) protonado, sendo observado no espectro o isótopo Ru^{100} e o complexo com um aduto de hidrogênio de m/z 286.5560.

No espectro de massas apresentado no **anexo D**, observa-se um pico com razão massa-carga (m/z) de 477,0047, correspondente ao complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{OMe})(\text{HOMe})]^+$, em que os ligantes cloreto foram substituídos por grupos metóxi e metanol, possivelmente devido à natureza do solvente utilizado na injeção.

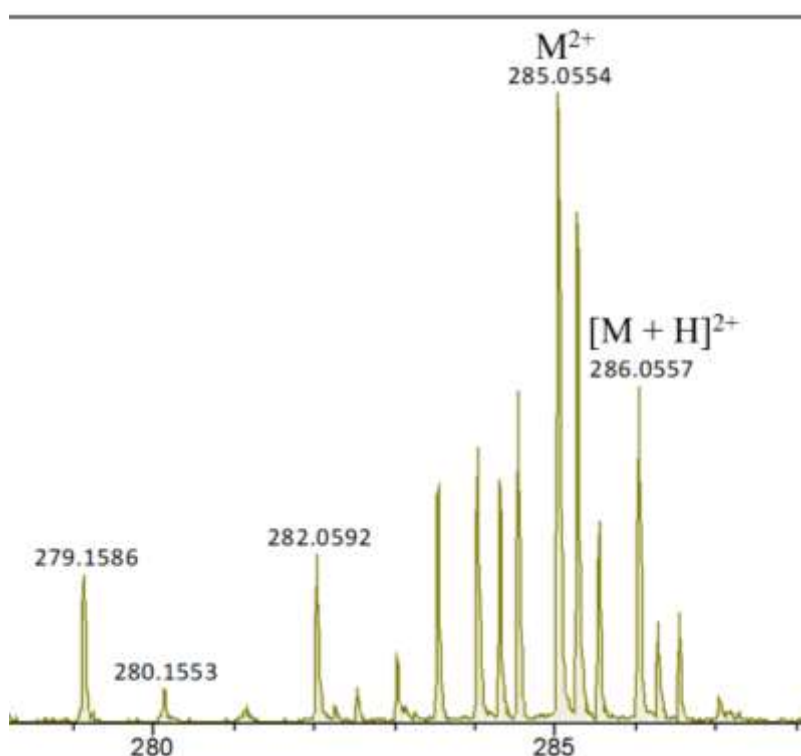
Não foram detectados outros íons característicos que pudessem indicar fragmentação de ligantes como bipiridina, TFFG ou Bismarck Brown Y, monômeros do COF. Apesar disso, picos ao longo do espectro podem estar relacionados a algum processo de degradação.

O pico mais intenso em 173,0782 é um artefato de polietilenoglicol (PEG) característica de $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n\text{H}_2\text{O}+\text{H}^+$. Randin (2018) relata que esse é um contaminante recorrente em LC-MS podendo ser resultado de contaminação por plastificantes ou pelo ar ambiente do laboratório que contenha PEGs. (Randin, 2018).

Dessa forma, tem-se a indicação clara de que há lixiviação do complexo de rutênio do material heterogêneo em ACN. Percebe-se a presença de dois complexos de rutênio, sendo que, o complexo tris(bipiridina)rutênio(II) pode ter sido originado durante o processo de imobilização no COF RIO-55.

O teste de estabilidade do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-12}]\text{Cl}$ revelou o íon molecular de razão massa-carga 285.0554 anteriormente atribuído ao $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Além disso, o íon molecular com um aduto de hidrogênio também é encontrado, como pode ser visto na **Figura 43** ampliada do espectro.

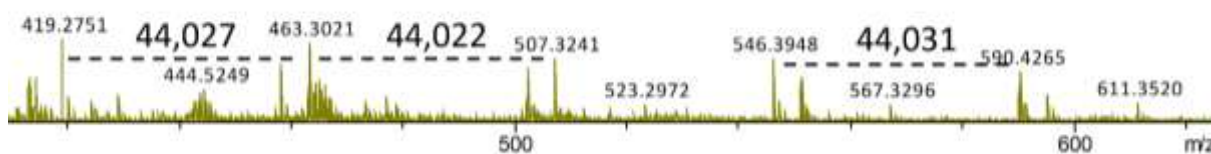
Figura 43: Sinais observados para o espectro de massas obtido a partir do filtrado após o teste de estabilidade com o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-12}]\text{Cl}$ em acetonitrila. O padrão isotópico do complexo de rutênio $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ foi selecionado.



Fonte: O autor.

Além do íon molecular do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$, identificou-se um padrão proveniente da degradação de PEG onde o mesmo padrão isotópico de íons moleculares foi observado com uma diferença de m/z de aproximadamente 44,02 (**Figura 44**). (Randin, 2018).

Figura 44: Sinais observados para o espectro de massas obtido a partir do filtrado após o teste de estabilidade com o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$ em acetonitrila. O padrão associado a processo de degradação do material foi selecionado.



Fonte: O autor.

Os íons moleculares observados podem ter se originado a partir da perda de um monômero $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ presente na estrutura do PEG. Essa fragmentação é consistente com a estrutura do material e tem o padrão comumente observado.

No teste de estabilidade do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$, observa-se a presença do íon molecular com razão massa-carga 477,01, atribuído ao complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{OMe})(\text{HOMe})]^+$. Por outro lado, a análise do composto derivado do RIO-13 não revelou sinais correspondentes ao rutênio. A **Tabela 12** a seguir apresenta os íons com maior frequência de detecção nos espectros obtidos.

Tabela 12: íon molecular.

Demonstrativo do ESI-MS		
Razão massa-carga (m/z)	Carga	Íon molecular
477,01	+	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{OMe})(\text{HOMe})]^+$
285,05	2+	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$
286,05	2+	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+} + \text{H}$
173,07	+	$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n\text{H}_2\text{O}$
151,09	+	$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n\text{H}_2\text{O}$

Fonte: O autor.

5.6.4.2 Testes em diclorometano, clorofórmio e tetraidrofurano

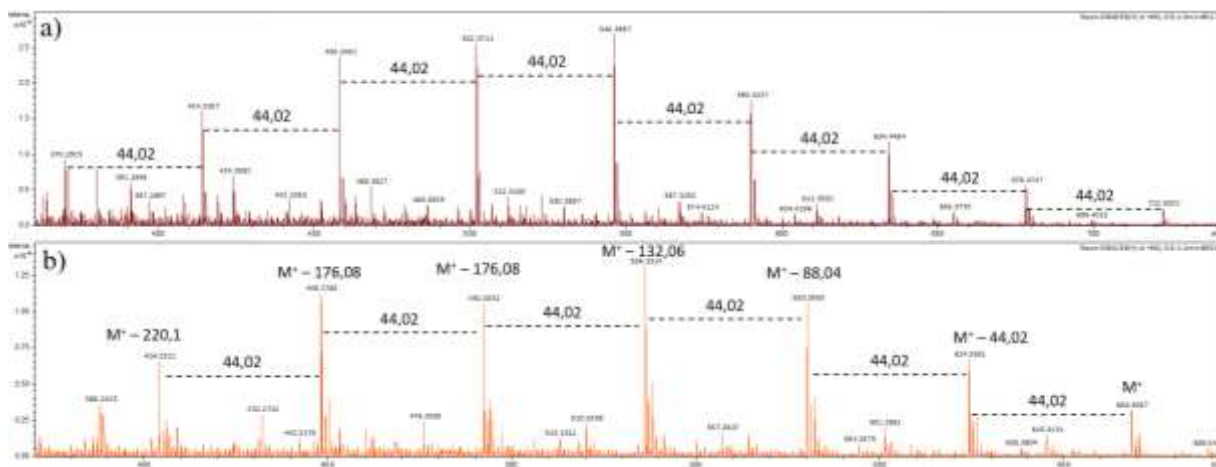
Os testes de estabilidade realizados nos solventes de baixa polaridade encontram-se descritos no **anexo D**. A análise detalhada dos espectros revelou ausência de lixiviação de rutênio, uma vez que não foi identificado nenhum perfil isotópico característico de íons moleculares de complexos de rutênio nas amostras analisadas.

Seguindo os mecanismos de descoloração e mineralização discutidos no tópico de testes de integridade, não foi possível identificar fragmentos que pertençam à quebra das ligações azo ou imina presentes na estrutura dos COFs.

Observou-se nos espectrogramas o perfil de fragmentação polimérica de polietilenoglicol com a perda de grupos com razão massa carga igual a 44,02. Esse perfil esteve

presente nos testes em DCM e clorofórmio, já em THF não foi observado. A seguir, o perfil de fragmentação em clorofórmio (**Figura 45**).

Figura 45: Perfis de fragmentação de PEG obtidos nos testes em clorofórmio: (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$; (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$.



Fonte: O autor.

O teste realizado em THF foi restrito à análise de lixiviação, sendo posteriormente avaliado por HRMS. Observa-se que não houve o processo de lixiviação do complexo de rutênio nesse solvente, bem como a ausência dos artefatos provenientes de PEG.

Não foram identificadas estruturas de degradação dos compósitos por meio de oxidação das ligações azo seguindo os mecanismos dos **Esquemas 39 e 40**. Nesse sentido, picos encontrados nos espectros estão relacionados a contaminantes PEG. Ainda assim, a possibilidade de degradação não é descartada na presença de oxigênio singlete.

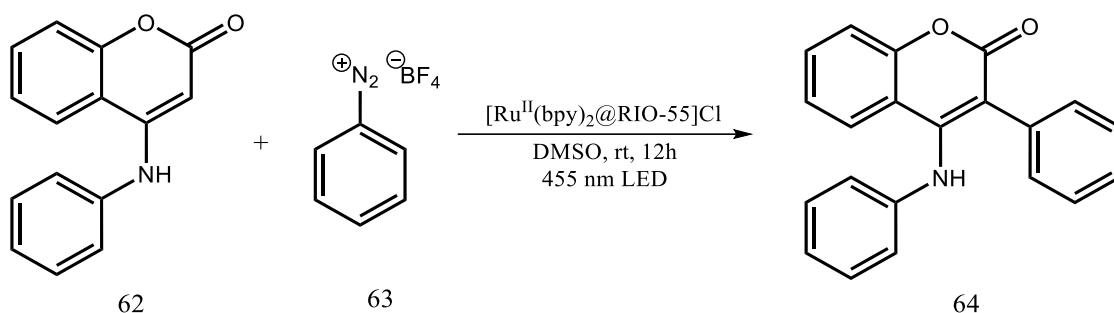
5.6.5 Arilação fotocatalisada

Devido a possibilidade de degradação dos compósitos em reações conduzidas por oxigênio singlete, optou-se por investigar uma nova rota reacional baseada no mecanismo de transferência monoelétrica (SET). Nesse contexto, fotocatalisadores à base de rutênio destacam-se como uma alternativa promissora para promover esse tipo de transformação, assim como visto na **sessão 2.3**.

Nesse sentido, 3-aryl-4-(N-aryl)aminocoumarinas despertaram interesse, sobretudo pela sua promissora atividade contra células cancerígenas e acessibilidade por meio de reação fotocatalítica de acoplamento carbono(sp²) – carbono(sp²) mediado por $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$. (Carneiro *et al.*, 2021).

Tendo isso em vista, a arilação fotoredutiva da 4-(N-aril)aminocumarina (62) foi investigada pela reação com o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}$ e pelo sal tetrafluoroborato de benzenodiazônio (63) para a obtenção da 3-aryl-4-(N-aril)aminocumarina (64), como mostra o **esquema 41** a seguir.

Esquema 41: Reação de arilação fotorredutiva.



Fonte: O autor.

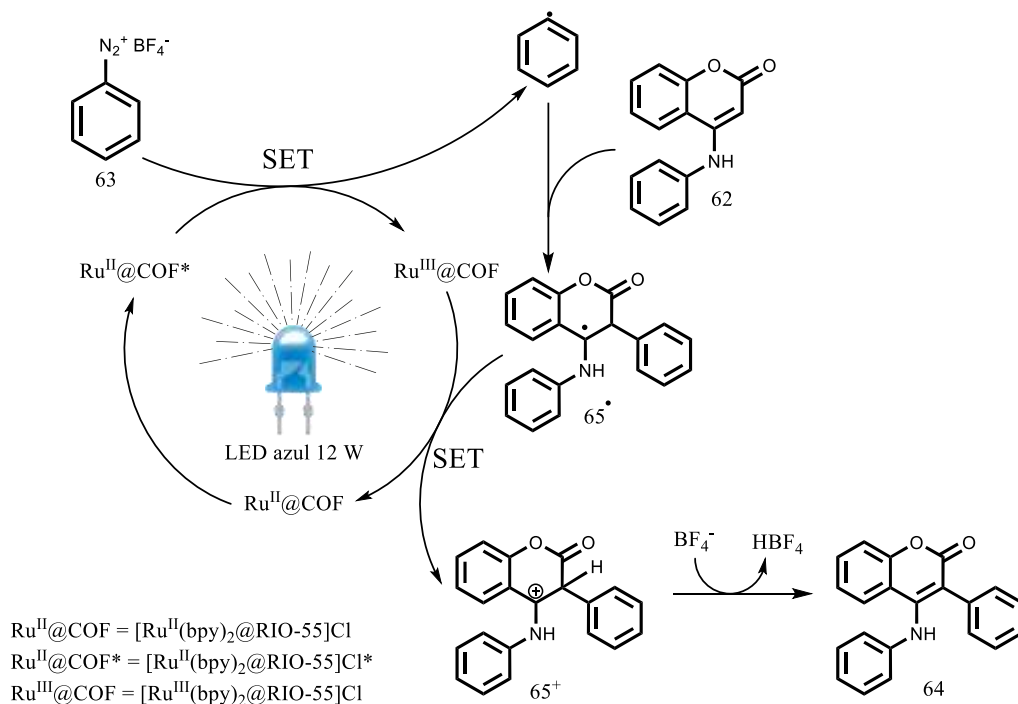
A síntese do sal de diazônio foi feita com base no artigo de Gribanov e coautores (2016) onde não houve a utilização de fontes de azida, como azida de sódio. Além disso, como alternativa mais sustentável, água é o solvente da reação.

Já a reação de arilação fotorredutiva foi conduzida como relatado na **sessão 4.15.2**. Como consequência, obteve-se um produto oleoso que foi purificado por cromatografia em coluna de sílica e submetido para caracterização por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H , o espectro está apresentado no **Anexo A**.

Após o processo de purificação, a 3-aryl-4-(N-aril)aminocoumarina (64) foi efetivamente isolada obtendo-se um rendimento de 18% do composto puro. Contudo, esse não é o rendimento bruto da reação, uma vez que parte do produto coletado da coluna apresentou impurezas no espectro de RMN.

Propõe-se como mecanismo de fotocatalise heterogênea do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}$ uma reação que passa por mecanismo SET e um *quenching* redutivo onde o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}$ é excitado à $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}^*$ ao ser irradiado com luz azul $\lambda \sim 455 \text{ nm}$. Após isso, transfere um elétron para o sal de diazônio (63) para iniciar a fotorredução, como pode ser visto no **Esquema 42**.

Esquema 42: Proposição de mecanismo de arilação fotorredutiva da 4-(N-aril)aminocumarina pelo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}$.



Fonte: O autor.

Após a transferência do elétron, forma-se o intermediário radical fenila e o complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}$ com uma vacância, etapa favorecida pela liberação de N_2 . O radical fenila adiciona-se ao substrato (62) ocorrendo a homólise da ligação dupla e originando o radical 3-aril-4-(N-aril)aminocumarina (65^\bullet), o qual reduz o $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}$, regenerando o fotocatalisador em seu estado fundamental para um novo ciclo. Durante essa redução do fotocatalisador heterogêneo pelo intermediário radical (65^\bullet), a arilaminocumarina é simultaneamente oxidada ao cátion intermediário (65^+). Por fim, esse cátion tem o hidrogênio alfa da carbonila abstraído pelo ânion tetrafluorborato, oriundo do sal de diazônio, resultando na formação da 3-aril-4-(N-aril)aminocumarina (64).

Em contraste com o artigo do grupo de pesquisa de Carneiro e coautores que utilizaram o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ como fotocatalisador homogêneo, esse trabalho demonstrou o potencial do material heterogêneo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@\text{RIO-55}]\text{Cl}$ como fotocatalisador.

É importante ressaltar que a carga de rutênio presente em 30 mg de material equivale a 0,14 mg, cálculo esse baseado no conteúdo total de rutênio obtido pelo ICP-MS (**Tabela 4**). Tendo os Carneiro e coautores utilizado 1 mol% do fotocatalisador homogêneo em relação ao sal de diazônio (0,2 mmol) e obtendo 53% de rendimento. Nossa carga de rutênio (o centro

metálico) equivale a 0,69 mol% (**Equação 4**) em relação a mesma quantidade de substrato (0,2 mmol) e obteve-se um rendimento de 18%.

30 mg de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO} - 55]\text{Cl}$ contém 0,14 mg de rutênio.

A massa molar de rutênio é igual $101 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Logo, 0,14 mg equivale a $1,38 \mu\text{mol}$ do metal.

Foram utilizados 0,2 mmol de sal de diazônio, tal que 0,00138 mmol

$$\frac{0,00138 \text{ mmol de Ru}}{0,2 \text{ mmol de sal}} \times 100 = 0,69 \text{ mol\% (Equação 4)}$$

Levando em consideração que a reação foi aplicada em um sistema heterogêneo, o sucesso na obtenção do produto desejado abre a perspectiva da utilização do material para sínteses via mecanismo SET. Para isso, porém, deve-se otimizar as condições para obtenção de um maior rendimento da reação.

Outro ponto que vale ser ressaltado é a facilidade de separação do material heterogêneo do sistema reacional. Apenas com uma filtração foi possível extrair o fotocatalisador, algo que para os fotocatalisadores homogêneos necessitam de etapas adicionais como extração ou cromatografia em coluna.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, novos compósitos foram sintetizados e caracterizados com sucesso. Análises de FTIR confirmaram a preservação da estrutura ceto-enamina dos COFs, enquanto a DRXP demonstrou manutenção da cristalinidade após a imobilização, com mínimas alterações estruturais.

As análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram superfícies rugosas e uma organização em planos. A presença de rutênio nos COFs foi confirmada por ICP-MS, com teores variando entre 0,23% e 0,46% em massa, sendo o compósito derivado do COF RIO-55 o que apresentou a maior proporção. Adicionalmente, os resultados de MEV-EDS evidenciaram uma imobilização homogênea do complexo, sem alterações significativas na morfologia dos materiais.

Ao serem submetidos a aplicações voltadas à geração de oxigênio singlete, os compósitos não demonstraram atividade fotocatalítica relevante nessa transformação. Observou-se também lixiviação de rutênio em acetonitrila durante a reação de oxidação do 1,5-dihidroxi-naftaleno, o que motivou uma investigação aprofundada da integridade dos compósitos.

Os testes de integridade revelaram que acetonitrila não é um solvente ideal para aplicações prolongadas, uma vez que favorece o processo de lixiviação, extraindo o complexo de rutênio da matriz porosa dos materiais. Esse resultado foi corroborado por espectroscopia UV-Vis e confirmado por espectrometria de massas de alta resolução.

Além disso, os testes de estabilidade nas condições da reação de geração de oxigênio singlete não confirmaram a degradação dos compósitos uma vez que possíveis estruturas de degradação pela oxidação da ligação azo (N=N) não foram identificadas.

Por fim, o compósito $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ apresentou desempenho promissor na arilação fotorredutiva da 4-(N-aril)aminocumarina, com rendimento de 18%, evidenciando seu potencial em reações mediadas por transferência monoelétrica (SET). Esse resultado reforça a relevância do estudo para o entendimento da imobilização de complexos de rutênio em COFs e amplia as perspectivas de aplicação desses materiais em fotocatalise.

7 PERSPECTIVAS

- Concluir as caracterizações de área superficial (S_{BET}) nos materiais $[\text{Ru}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}]\text{Cl}$.
- Investigar as caracterizações por voltametria cíclica dos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}]\text{Cl}$ para identificar a presença de ciclos reversíveis de oxidação e redução.
- Investigar os fotocatalisadores em reações envolvendo geração de oxigênio singlete em diclorometano.
- Explorar todos os materiais na reação de arilação fotorredutiva em diferentes condições para verificar qual dos fotocatalisadores é mais efetivo e estudar seu papel na fotocátalise.
- Verificar o uso dos fotocatalisadores em outros processos fotocatalíticos.
- Averiguar novas condições de imobilização do complexo de rutênio no material com base nas referências encontradas na literatura.

REFERÊNCIAS

- ALEMAN, J.; BLANCO, M.; NAVÍO, C.; CAAMANO, P. B. Single walled carbon nanotubes covalently functionalized by a ruthenium complex for photocatalytic oxidations. **Journal of Colloid and Interface Science**, 669, 495–505, 2024.
- ANASTAS, P. T.; ALLEN, D. T. Twenty-five years of green chemistry and green engineering: The end of the beginning. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 4, 5820, 2016.
- ANASTAS, P. T.; ZIMMERMAN, J. B. The United Nations sustainability goals: How can sustainable chemistry contribute? **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 13, 150–153, (2018).
- BAI, L.; GAO, Q.; ZHAO, Y. Two fully conjugated covalent organic frameworks as anode materials for lithium ion batteries. **J Mater Chem A Mater**, 4, 14106–14110, 2016.
- BEAUDEN, J. Pedal Motion in Covalent Organic Frameworks: A Dynamic Mechanism for elective Isobutene Adsorption. ResearchGate, 2025.
- BENSON, P. E.; LEGG, I. J. Ruthenium (II) Azophenol and Azonaphthol Complexes. **Inorganic Chemistry**, Vol. 20, No. 8, 1981.
- BLANCHARD, V.; *et al.* Continuous Flow Photo-oxidations Using Supported Photocatalysts on Silica. **Org Process Res Dev**, 24, 822–826, 2020.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. **Proc. R. Soc. Lond. A**, 88, 428–438, 1913.
- BREGNHØJ, M.; WESTBERG, M.; JENSEN, F.; OGILBY, P. R. Solvent-Dependent Singlet Oxygen Lifetimes: Temperature Effects Implicate Tunneling and Charge-Transfer Interactions. **Phys. Chem. Chem. Phys**, 18, 22946–22961, 2016.
- BRINDHADEVI, K. *et al.* Carbon materials: Types, synthesis strategies and their application as drug delivery system for cancer therapy. **Biochemical Engineering Journal**, 192, 108828, 2023.
- CARNEIRO, L. S. A. *et al.* Synthesis of 3-aryl-4-(N-aryl)aminocoumarins via photoredox arylation and the evaluation of their biological activity. **Bioorganic Chemistry** 114, 105141, 2021.
- CHAKRABORTY, J.; *et al.* Porous organic polymer composites as surging catalysts for visible-light-driven chemical transformations and pollutant degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 41, 100319, 2019.

CHANG, C.-W.; *et al.* Relaxation Dynamics of Ruthenium Complexes in Solution, PMMA and TiO₂ Films: The Roles of Self-Quenching and Interfacial Electron Transfer. **J. Phys. Chem. C.**, 111, 13288-13296, 2007.

CHEN, G.; *et al.* A discussion on the possible involvement of singlet oxygen in oxygen electrocatalysis. **J. Phys. Energy**, 3, 031004, 2021.

CHEN, K.; CAI, A.; LI, T. Covalent Organic Framework-Semiconductor-Based Heterostructures for Photocatalytic Applications. **ChemSusChem**, 16, 2023.

CHOI, I.-H.; *et al.* Photophysical Properties and Heterogeneous Photoredox Catalytic Activities of Ru(bpy)₃@InBTB Metal–Organic Framework (MOF). **Chem. Eur. J.** 26, 14580 – 14584, 2020.

CHUNG, W. T., *et al.* Recent advances in metal/covalent organic frameworks based materials: Their synthesis, structure design and potential applications for hydrogen production. **Coord Chem Rev**, 483, 215066, 2023.

DAI, C.; MESCHINI, F.; NARAYANAM, J. M. R.; STEPHENSON, C. R. J. Friedel–Crafts Amidoalkylation via Thermolysis and Oxidative Photocatalysis. **J. Org. Chem**, 77, 4425–4431, (2012).

DAS, S., PRADHAN, B. Photophysical and photochemical properties of a family of isoelectronic tris chelated ruthenium(ii) aza-/azo-aromatic complexes. **RSC Adv**, 5, 73726–73731, 2015.

DEVI, L. G.; RAJU, A. K. S.; KUMAR, G. S.; RAJASHEKHAR, E. K. Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron poder. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 42, 341–349, 2011.

DUFF, J. C. Formylation of Aromatic Compounds with Hexamethylenetetramine and Trifluoroacetic Acid. **J. Org. Chem.**, Vol. 37, No. 24, 1972.

FREITAS, S. K. S.; *et al.* Dye-based covalent organic networks. **JPhys Materials**, 3, 2020.

FREM, R. C. G.; *et al.* MOFs (Metal-Organic Frameworks): uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. **Quim. Nova**, 41, 10, 1178-1191, 2018.

FUMAGALLI, G.; BOYD, S.; GREANEY, M. F. Oxyarylation and aminoarylation of styrenes using photoredox catalysis, **Org. Lett.**, 15, 4398–4401, 2013.

GANESAMOORTHY, S.; JEROME, P.; SHANMUGASUNDARAM, K.; KARVEMBU, R. Highly efficient homogeneous and heterogenized ruthenium catalysts for transfer hydrogenation of carbonyl compounds. **RSC Adv.**, 4, 27955, 2014.

GENG, K.; *et al.* Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. **Chemical Reviews**, 120, 8814–8933, 2020.

GONÇALVES, R. S. B.; *et al.* Heterogeneous Catalysis by Covalent Organic Frameworks (COF): Pd(OAc)₂@COF-300 in Cross-Coupling Reactions. **ChemCatChem**, 8, 743–750 2016.

GONG, Y. N.; GUAN, X.; JIANG, H. L. Covalent organic frameworks for photocatalysis: Synthesis, structural features, fundamentals and performance. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 475, 2023.

GRIBANOV, P. S.; *et al.* Unprecedentedly Simple Method of Synthesis of Aryl Azides and 3-Hydroxytriazenes. **Green Chem.**, 18, 5984–5988, 2016.

GRIFFITHS, J.; HAWKINS, C. Oxidation by Singlet Oxygen of Arylazonaphthols exhibiting AzoHydrazone Tautomerism. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. II**, 747–752, 1977.

GRIMBLAT, N. O.; SAROTTI, A.; M., KAUFMAN, T. S.; SIMONETTI, S. A Theoretical study of the Duff reaction: Insights into its selectivity. **Org. Biomol. Chem.**, 00, 1–3, 2016.

HASSANZADEH-TABRIZI, S.A. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, 968, 171914, 2023.

HELLMAN, A. N.; *et al.* Heterogenization of Homogeneous Ruthenium(II) Catalysts for Carbon-Neutral Dehydrogenation of Polyalcohols. **ACS Appl. Energy Mater**, 6, 7353–7362, 2023.

HUANG, N.; WANG, P.; JIANG, D. Covalent organic frameworks: A materials platform for structural and functional designs. **Nat Rev Mater**, 1, 2016.

HUANG, X.; SUN, C.; FENG, X. Crystallinity and stability of covalent organic frameworks. **Science China Chemistry**, 63, 1367–1390, 2020.

ISCHAY, M. A.; ANZOVINO, M. E.; DU, J.; YOON, T. P. Efficient visible light photocatalysis of [2+2] enone cycloadditions. **J Am Chem Soc**, 130, 12886–12887, 2008.

JIAO, T. *et al.* Recent advances in covalent organic frameworks as photocatalysts for organic transformations. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 13, 116253, 2025.

JIN, E.; *et al.* Two-dimensional sp² carbon-conjugated covalent organic frameworks. **Science (1979)**, 357, 673–676, 2017.

JORNA, A. M. J.; BOELRIJK, A. E. M.; HOORN, H. J.; REEDIJK, J. Heterogenization of a ruthenium catalyst on silica and its application in alcohol oxidation and stilbene epoxidation. **Reactive & Functional Polymers**, 29, 101–114, 1996.

JÚNIOR, C. A. S.; JESUS, D. P.; JÚNIOR, G. G. Química verde e a tabela periódica de Anastas e Zimmerman; Tradução e alinhamentos com o desenvolvimento sustentável. **Quim. Nova**, 45, 8, 1010-1019, 2022.

KALSI, P. S. **Spectroscopy of Organic Compounds**. Reimpressão, 6^o edição, India, New age international (P) Ltd, (2005).

KITZMANN, W., HEINZE, K. Charge-Transfer and Spin-Flip States: Thriving as Complements. **Angew. Chem. Int.**, 62, 15, 2023.

KÖNIG, B. Photocatalysis in Organic Synthesis – Past, Present, and Future. **European J Org Chem**, 2017, 1979–1981, 2017.

KUMAR, G.; GOSWAMI, R.; SINGH, M.; NEOGI, S. Structural Dynamism-Actuated Reversible CO₂ Adsorption Switch and Postmetalation-Induced Visible Light Cα–H Photocyanation with Rare Size Selectivity in N-Functionalized 3D Covalent Organic Framework. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 12, 48642–48653, 2020.

KUMAR, G.; PILLAI, R. S., KHAN, N. R., NEOGI, S. Structural engineering in pre-functionalized, imine-based covalent organic framework *via* anchoring active Ru(II)-complex for visible-light triggered and aerobic cross-coupling of α-amino esters with indoles. **Applied Catalysis B: Environmental**, 292, 120149, 2021.

KUMAR, R.; *et al.* Progress and Perspectives on Covalent-Organic Frameworks (COFs) and Composites for Various Energy Applications. **Chem. Eur. J.**, 27, 55, 13669-13698, 2021.

LAUDER, K.; CASTAGNOLO, D. Photo-Biocatalytic Cascades for the Synthesis of Volatile Sulfur Compounds and Chemical Building Blocks. **Synlett**, 31, 737–744, 2020.

LI, M.; *et al.* A cage-based covalent organic framework for drug delivery. **New Journal of Chemistry** 45, 3343–3348, 2021.

LIANG, R.-R.; JIANG, S.-Y., RU-HAN, A.; ZHAO, X. Two-dimensional covalent organic frameworks with hierarchical porosity. **Chemical Society Reviews**, 49, 3920–3951, 2020.

LIN, S. *et al.* Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO₂ reduction in water. **Science (1979)**, 349, 1208–1213, 2015.

LIVINGSTONE, S. E. **The Chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum**. Capitulo 43 de “comprehensive Inorganic Chemistry”. Pergamon Press, Grã-Bretanha, Editor: Trotman-Dickenson, A.F. p. 1165-1370, 1975.

LU, G.; *et al.* Construction of covalently integrated core-shell TiO₂ nanobelts@COF hybrids for highly selective oxidation of alcohols under visible light, **Appl. Surf. Sci.**, 493, 551–560, 2019.

LU, S.; et al. Synthesis of Ultrafine and Highly Dispersed Metal Nanoparticles Confined in a Thioether-Containing Covalent Organic Framework and Their Catalytic Applications. **J. Am Chem Soc**, 139, 17082–17088, 2017.

LYASKOVSKYY, V.; DE BRUIN, B. Redox non-innocent ligands: Versatile new tools to control catalytic reactions. **ACS Catalysis**, vol. 2, 270–279, 2012.

MA, B. *et al.* Fluorinated covalent organic frameworks for efficient drug delivery. **RSC Adv** 12, 31276–31281, 2022.

MA, Y.; *et al.* Design of Three-Dimensional Mesoporous Adamantane-Based Covalent Organic Framework with Exceptionally High Surface Areas. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 16, 45383–45388, 2024.

MA, Y.; WANG, S.; DUAN, X. Recent advances in direct gas–solid-phase photocatalytic conversion of CO₂ for porous photocatalysts under different CO₂ atmospheres. **Chemical Engineering Journal**, 455, 2023.

MACHADO, T. F.; *et al.* Covalent Organic Frameworks: Synthesis, Properties and Applications—An Overview. **Polymers**, 13, 970, 2021.

MAIA, R. A.; OLIVEIRA, F. L.; NAZARKOVSKY, M.; MOTHÉ, P. E. Crystal Engineering of Covalent Organic Frameworks Based on Hydrazine and Hydroxy-1,3,5-Triformylbenzenes. **Cryst. Growth Des**, 18, 5682–5689, 2018.

MANDAL, T.; KUMAR, R.; KUMAR, S.; CHOUDHURY, J. Single-Site Heterogenized Molecular Catalysts towards CO₂ Hydrogenation to Formates, Formamides and Methanol. **ChemCatChem**, 16, 2024.

MARYOTT, A. A.; SMITH, E. R. **Table of Dielectric Constants of Pure Liquids**. National Bureau of Standards Circular n° 514, Agosto de 1951.

MEHR, S. H. M.; *et al.* Formylation of phenols using formamidine acetate. **Org. Biomol. Chem.**, 3, 2017.

MONDAI, B.; WALAWALKAR, M. G.; LAHIRI, G. K. Ruthenium terpyridine complexes incorporating azo-imine based ancillary ligands. Synthesis, crystal structure, spectroelectrochemical properties and solution reactivities. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, 4209–4217, 2000.

MUNIZ-MIRANDA, F.; *et al.* Optical Properties of Isolated and Covalent Organic Framework- Embedded Ruthenium Complexes. **J. Phys. Chem.** 123, 32, 6854–6867, 2019.

NARAYANAM, J. M. R.; TUCKER, J. W.; STEPHENSON, C. R. J. Electron-transfer photoredox catalysis: Development of a tin-free reductive dehalogenation reaction. **J Am Chem Soc** 131, 8756–8757, 2009.

OLIVEIRA, F. L.; *et al.* Enzyme Immobilization in Covalent Organic Frameworks: Strategies and Applications in Biocatalysis. **ChemPlusChem**, 85, 9, 2051-2066, 2020.

OLIVEIRA, F. L.; *et al.* Enzyme-Decorated Covalent Organic Frameworks as Nanoporous Platforms for Heterogeneous Biocatalysis. **Chemistry – A European Journal**, 25, 2019.

PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical review**, 56, 978, 1939.

PICKETT, L. W., HOEFLICH, N. J., LIU, T. C. The Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra of Cyclic Compounds. Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, 4-Dioxane and Furan. **South Hadley mass**, 73, 4865-4869, 1951.

PRATIHAR, J. L.; *et al.* Spectroscopic characterization, structural investigation, DFT study, and Hirshfeld surface analysis of rhodium and ruthenium amido azo complexes. **Journal of Molecular Structure**, 1241, 130671, 2021.

QI, M.Y.; TANG, Z.-R.; XU, Y.-J. Near field scattering optical model-based catalyst design for artificial photoredox transformation, **ACS Catal.** 13, 3971–3982, 2023.

QIN, W. K.; TUNG, C. H.; WU, L. Z. Covalent organic framework and hydrogen-bonded organic framework for solar-driven photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, 11, 12521–12538, 2023.

RANA, P.; KAUSHIK, B.; SOLANKI, K.; SAINI, K. M.; SHARMA, R. K. Development of heterogeneous photocatalysts via the covalent grafting of metal complexes on various solid supports. **Chemical Communications**, 58, 11354–11377, 2022.

RANI, V. *et al.* Formulation strategies for the photocatalytic H₂ evolution and photodegradation using MoO₃-based Z-scheme photocatalysts. **Mater Chem Phys**, 299, 2023.

RARDIN, M. J. Rapid Assessment of Contaminants and Interferences in Mass Spectrometry Data Using Skyline. **J. Am. Soc. Mass Spectrom.**, 6, 1327-1330, 2018.

RASHID, A.; MONDAL, S.; GHOSH, P. Development and Application of Ruthenium(II) and Iridium(III) Based Complexes for Anion Sensing. **Molecules**, 28, 1231, 2023.

RATHINAVEL, S., PRIYADHARSHINI, K., PANDA, D., A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. **Materials Science and Engineering B**, 268, 115095, 2021.

ROMERO, N. A.; NICEWICZ, D. A. Organic Photoredox Catalysis. **Chem. Rev.**, 116, 17, 10075–10166, 2016.

RUYFFELARE, F.; NARDELLO, V.; SCHMIDT, R.; AUBRY, J. M. Photosensitizing properties and reactivity of aryl azo naphtol dyes towards singlet oxygen. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 183, 98–105, 2006.

ŞAHİN, Ç.; APOSTOLOPOULOU, A.; STATHATOS, E. New bipyridine ruthenium dye complexes with amide based ancillary ligands as sensitizers in semitransparent quasi-solid-state dye sensitized solar cells. **Inorganica Chim Acta**, 478, 130–138, 2018.

SALEH, T. *et al.* Design, synthesis, structure, and gas (CO₂, CH₄, and H₂) storage properties of porous imine-linkage organic compounds. **Mater Sci Energy Technol**, 5, 344–352, 2022.

SAWAKI, T.; *et al.* Photocatalytic Hydrogen Evolution Using a Ru(II)-Bound Heteroaromatic Ligand as a Reactive Site. **Dalton Trans.**, 49, 17230-17242, 2020.

SCHWEITZER, C.; SCHMIDT, R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. **Chem. Rev.**, 103, 1685-1757, 2003.

SEGURA, J.L.; ROYUELA, S., RAMOS, M. M. Post-synthetic modification of covalent organic frameworks, **Chem. Soc. Rev.** 48, 14, 3903–3945, 2019.

SINHA, S. *et al.* Redox Noninnocent Azo-Aromatic Pincers and Their Iron Complexes. Isolation, Characterization, and Catalytic Alcohol Oxidation. **Inorg Chem**, 56, 14084–14100, 2017.

SOARES, L. G. L. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TESTES EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES UTILIZANDO COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTES BIPYRIDÍNICOS E PIRIDÍNICOS; 2019; Tese (Doutorado em Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; Orientador: Roberto Salgado Amado; Coorientador: Marciela Scarpellini.

STEGBAUER, L.; *et al.* Tunable Water and CO₂ Sorption Properties in Isostructural Azine-based Covalent Organic Frameworks through Polarity Engineering. **Chem. Mater.** 27, 7874–7881, 2015.

SU, D.-J.; *et al.* Kinetic understanding of catalytic selectivity and product distribution of electrochemical carbon dioxide reduction reaction, **JACS Au**, 3, 905–918, 2023.

SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium. **Inorganic Chemistry**, Vol. 17, No. 12, 1978.

TAMBOSCO, B.; *et al.* Outer-Sphere Effects in Visible-Light Photochemical Oxidations with Immobilized and Recyclable Ruthenium Bipyridyl Salts. **ACS Catal.**, 8, 4383–4389, 2018.

TAN, K. T. *et al.* Covalent organic frameworks. **Nature Reviews Methods Primers**, 3, 1, 2023.

TAN, Y.-X.; *et al.* Boosting photocatalytic cross-dehydrogenative coupling reaction by incorporating [Ru^{II}(bpy)₃] into a radical metal-organic framework. **Applied Catalysis B: Environmental**, 227, 425–432, 2018.

TANG, Z. *et al.* Evaluation of Key Intermediates in Azo Dye Degradation by Advanced Oxidation Processes: Comparing Anilines and Phenols. **ACS EST Water**, 4, 4872–4880, 2024.

TEIXEIRA, R. I.; DE LUCAS, N. C.; GARDEN, S. J.; LANTERNA, A. E.; SCAIANO, J. C. Glass wool supported ruthenium complexes: Versatile, recyclable heterogeneous photoredox catalysts. **Cat. Sci. Tech.** 10, 1273–1280, 2020.

TÉPLY, F. Photoredox catalysis by [Ru(bpy)₃]²⁺ to trigger transformations of organic molecules. Organic synthesis using visible-light photocatalysis and its 20th century roots. Czech. **Chem. Commun.** Vol. 76, No. 7, pp. 859–917, 2011.

TVRDÁ, E.; BENKO, F. **Oxidative Stress and Dietary Antioxidants, Chapter 1 - Free radicals: what they are and what they do.** Academic press, Pathology, Editor: Victor R. Preedy, p. 3-13, 2020.

VERRUCCHI, M. *et al.* Characterization of a Ruthenium (II) Complex in Singlet Oxygen-Mediated Photoelectrochemical Sensing. **Langmuir**, 39, 679–689, 2023.

WANG, M. *et al.* Synthesis of ruthenium-based metallo-covalent organic frameworks for efficient photocatalytic ring opening of α -ketoepoxides under visible light. **Journal of Catalysis**, 427, 115112, 2023.

WU, Z. *et al.* Doping [Ru(bpy)₃]²⁺ into metal-organic framework to facilitate the separation and reuse of noble-metal photosensitizer during CO₂ photoreduction. **Chinese Journal of Catalysis**, 42, 1790–1797, (2021).

XU, C.; RAVI Anusuyadevi, P.; Aymonier, C.; Luque, R.; Marre, S. Nanostructured materials for photocatalysis. **Chem Soc Rev**, 48, 3868–3902, 2019.

XU, H.; GAO, J.; JIANG, D. Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts. **Nat Chem**, 7, 905–912, 2015.

XUAN, J.; XIAO, W.-J. Visible-light photoredox catalysis, **Angew. Chem. Int.**, 51, 6828–16838, 2012.

ZENG, Y.; ZOU, R.; ZHAO, Y. Covalent organic frameworks for CO₂ capture. **Advanced Materials**, 28, 2855–2873, 2016.

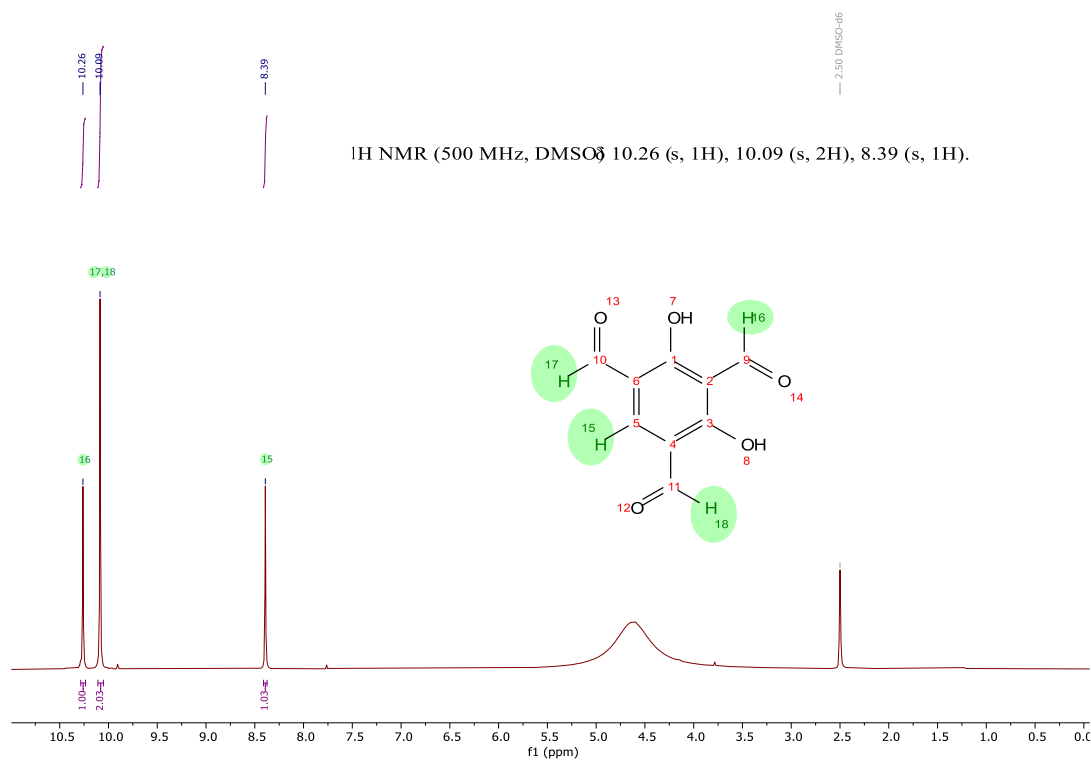
ZHAN, S.; AHLQUIST, M. S. G. Dynamics and reactions of molecular Ru catalysts at carbon nanotube–water interfaces. **J. Am. Chem. Soc.**, 140, 7498–7503, 2018.

ZHANG, Y.; QI, M.Y.; TANG, Z.R.; XU, Y.-J. Photoredox-catalyzed plastic waste conversion: nonselective degradation versus selective synthesis, **ACS Catal.** 13, 3575–3590, 2023.

ZHAO, Y.; *et al.* Two-dimensional photocatalyst design: A critical review of recent experimental and computational advances. **Materialstoday**, 34, 78–91, 2020.

ANEXO A – ESPECTROS DE RMN ^1H E ^{13}C

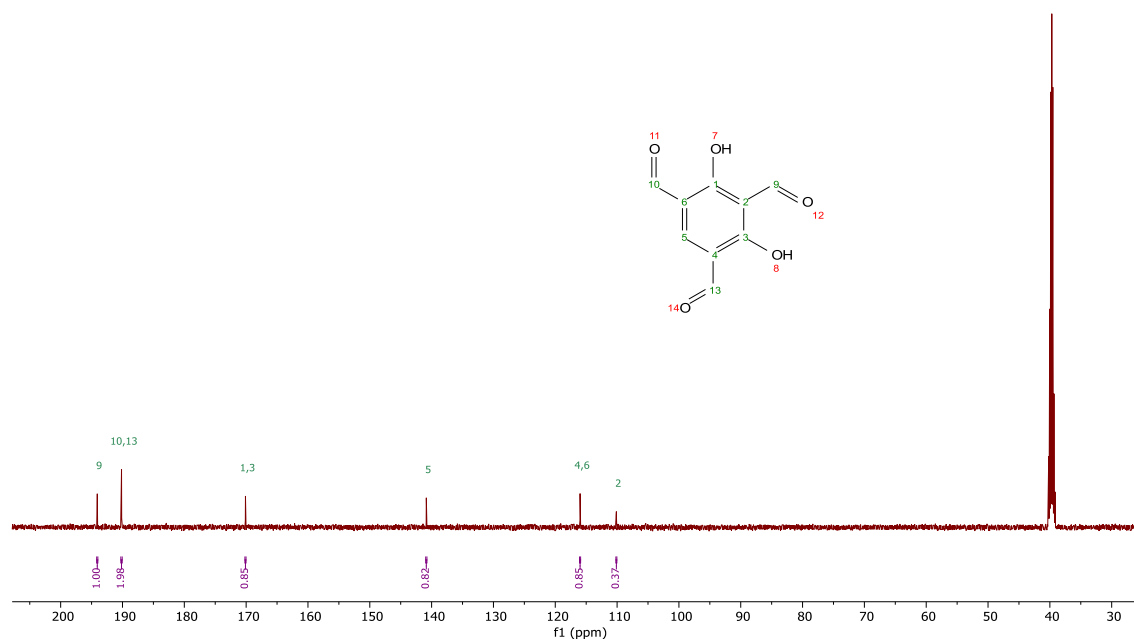
Figura 46: Espectro de ^1H do 1,3,5- triformilresorcinol (TFR) em DMSO-d.



Fonte: O autor.

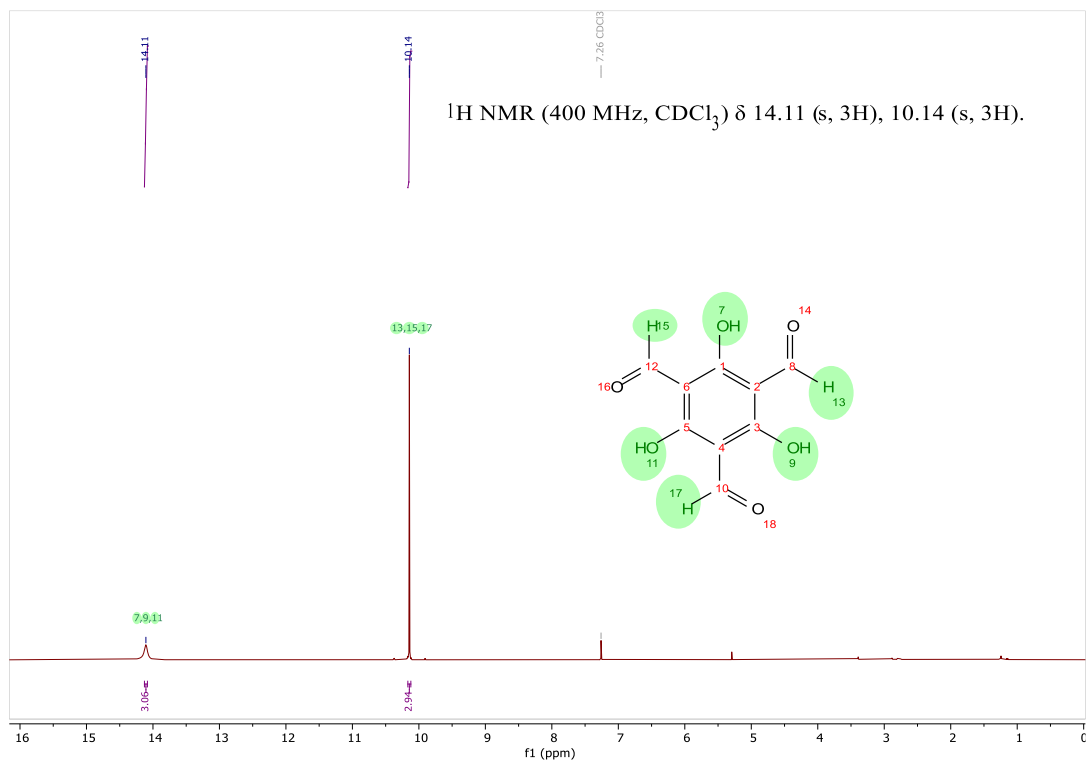
Figura 47: Espectro de ^{13}C do 1,3,5- triformilresorcinol (TFR) em DMSO-d.

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ 194.08, 190.16, 170.11, 140.86, 115.99, 110.11.



Fonte: O autor.

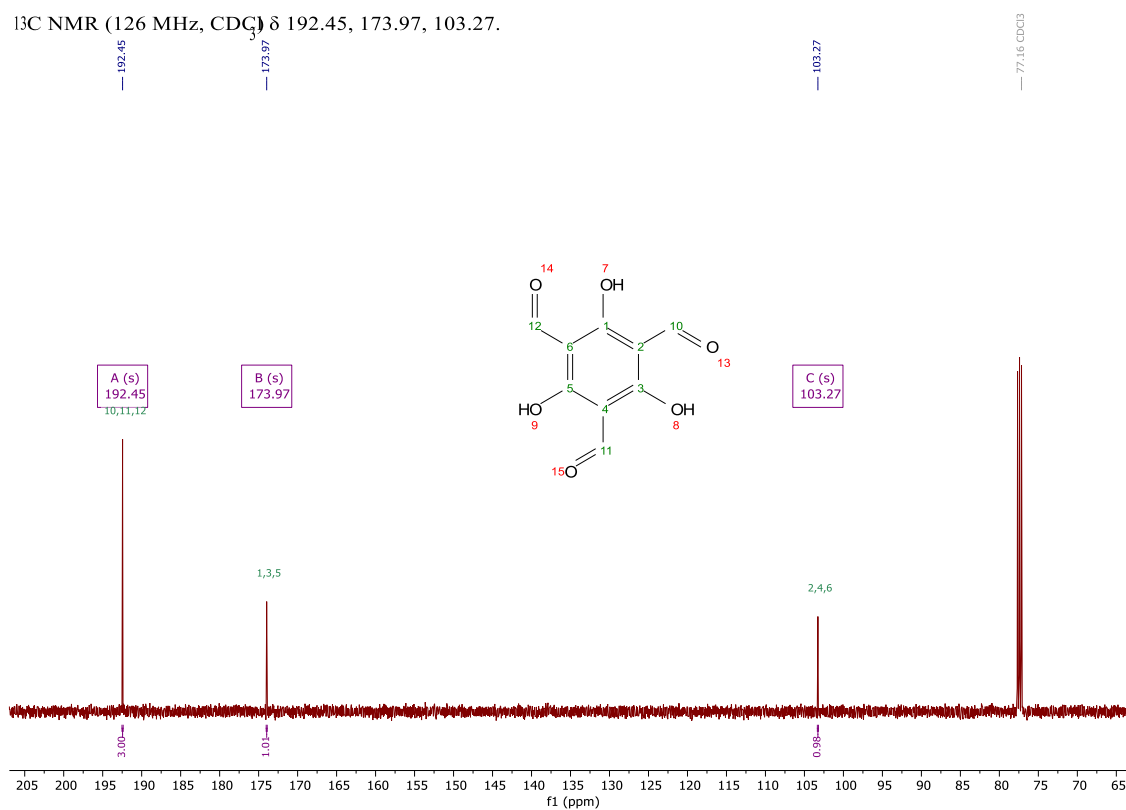
Figura 48: Espectro de RMN ^1H 2,4,6-Triformilfluoroglucinol (TFFG) em CDCl_3



Fonte: O autor.

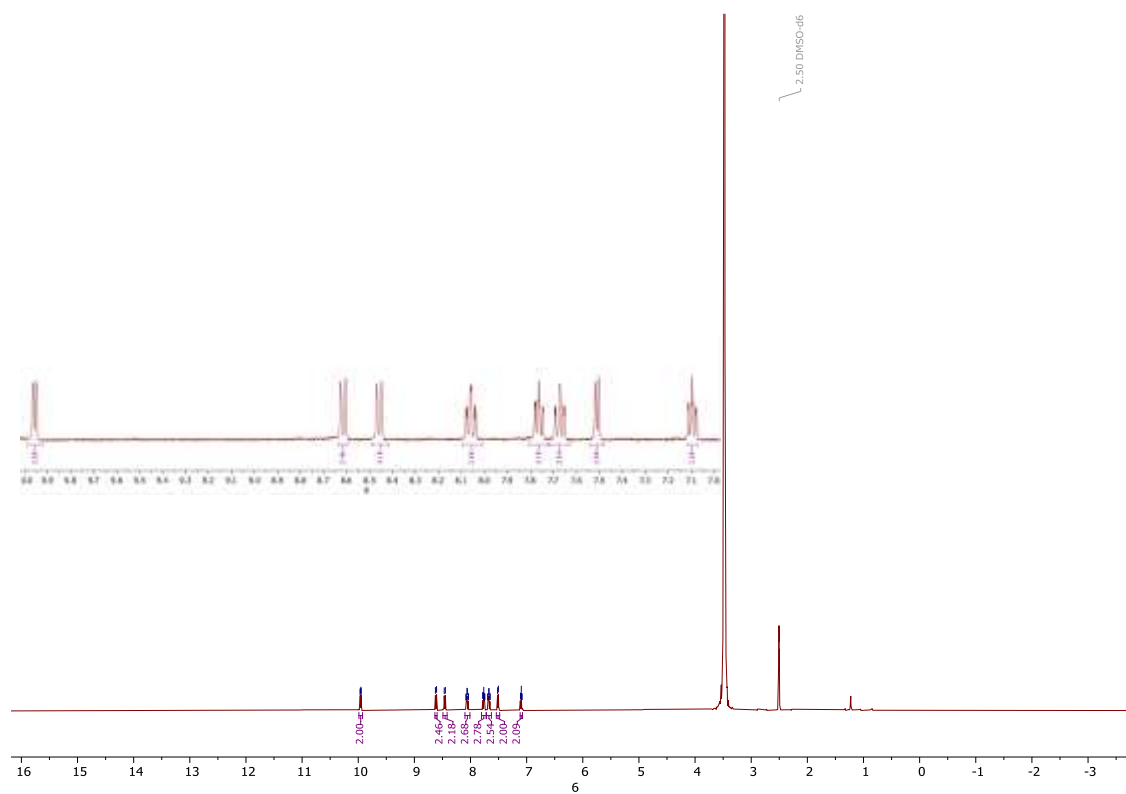
Figura 49: Espectro de ^{13}C do 2,4,6-Triformilfluoroglucinol (TFFG) em CDCl_3 .

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 192.45, 173.97, 103.27.



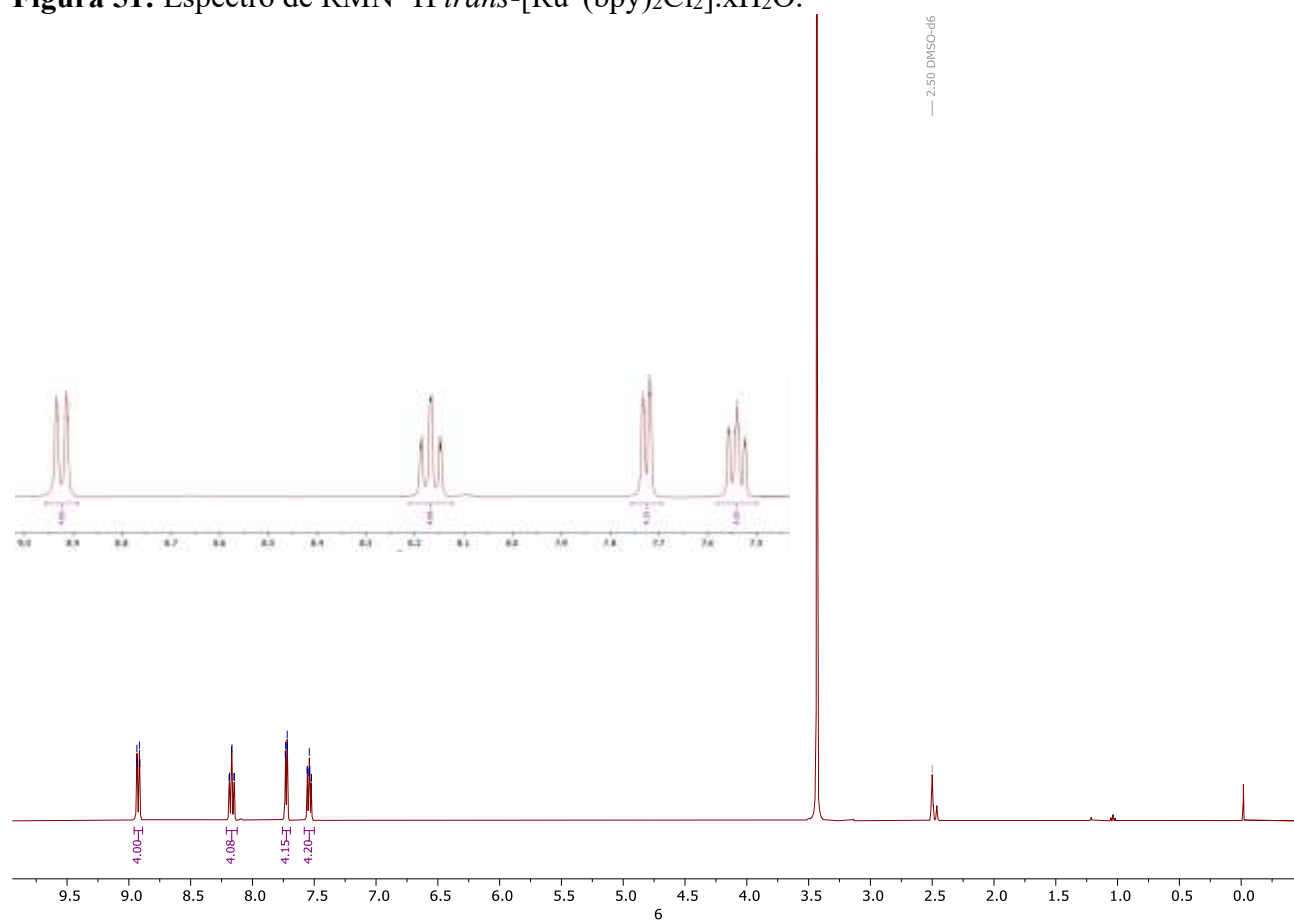
Fonte: O autor.

Figura 50: Espectro de RMN ^1H *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$.



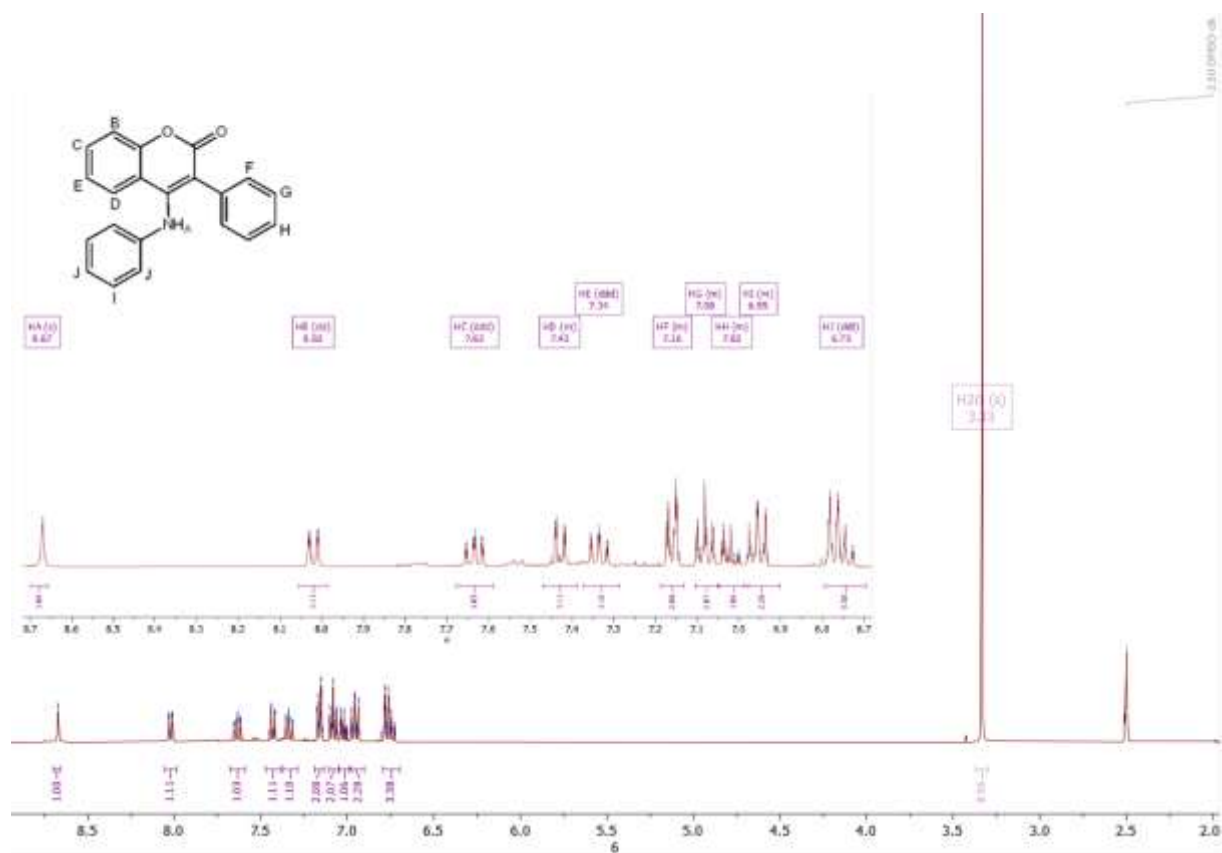
Fonte: O autor.

Figura 51: Espectro de RMN ^1H *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: O autor.

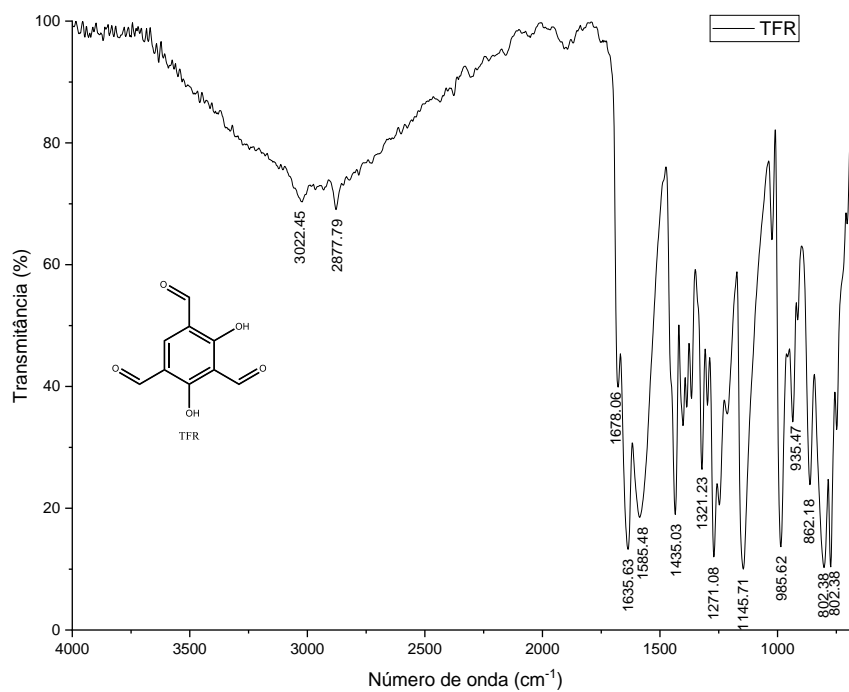
Figura 52: Espectro de RMN 3-aril-4-(N-aril)aminocumarina.



Fonte: O autor.

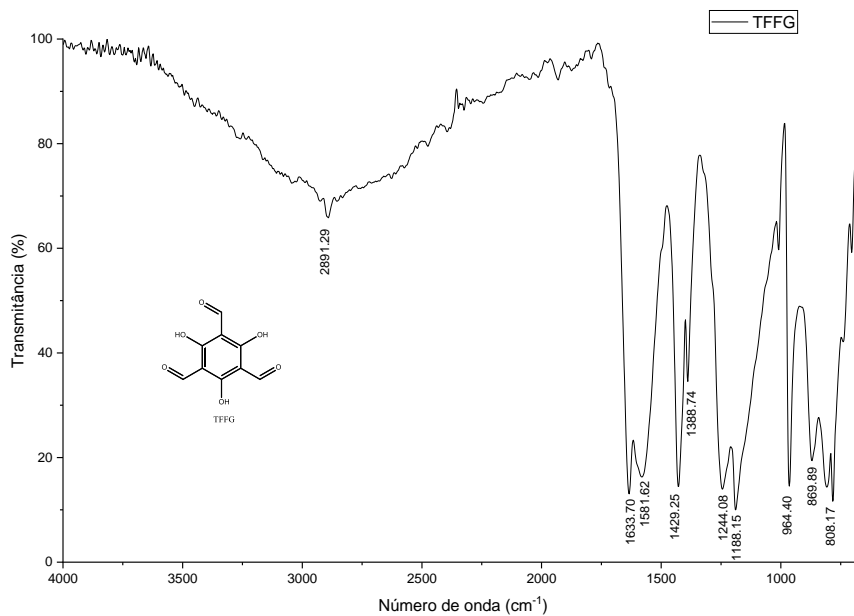
ANEXO B – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Figura 53: Espectro de infravermelho do TFR.



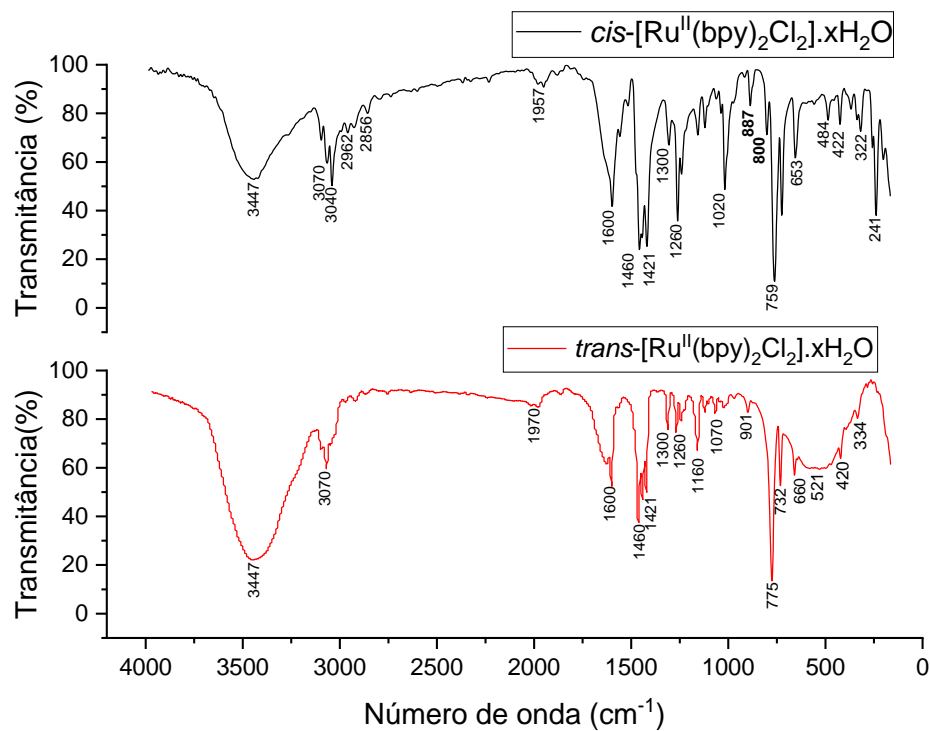
Fonte: O autor.

Figura 54: Espectro de infravermelho do TFFG.



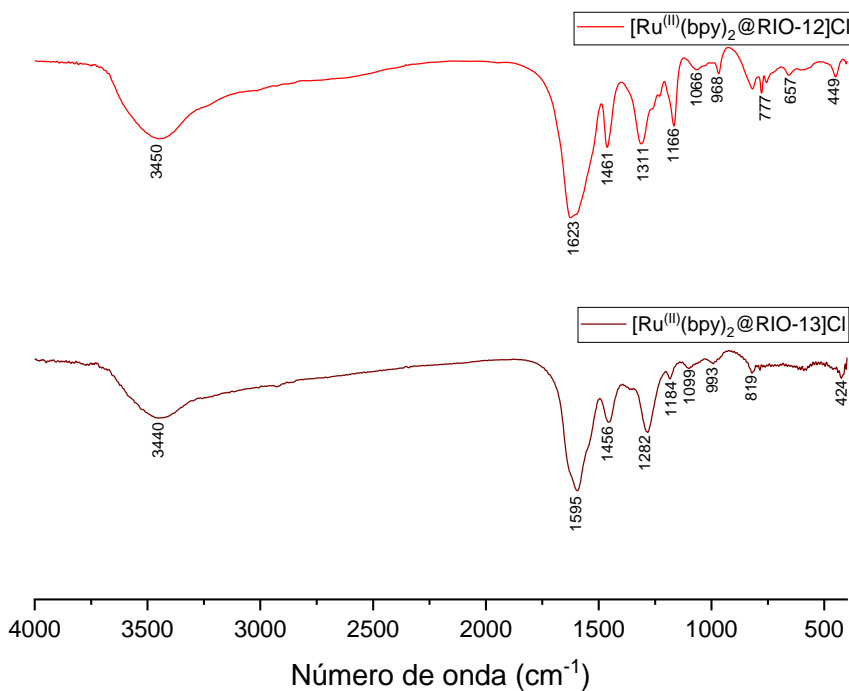
Fonte: O autor

Figura 55: Espectros de infravermelho MID/FAR cis e trans-[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂].xH₂O.



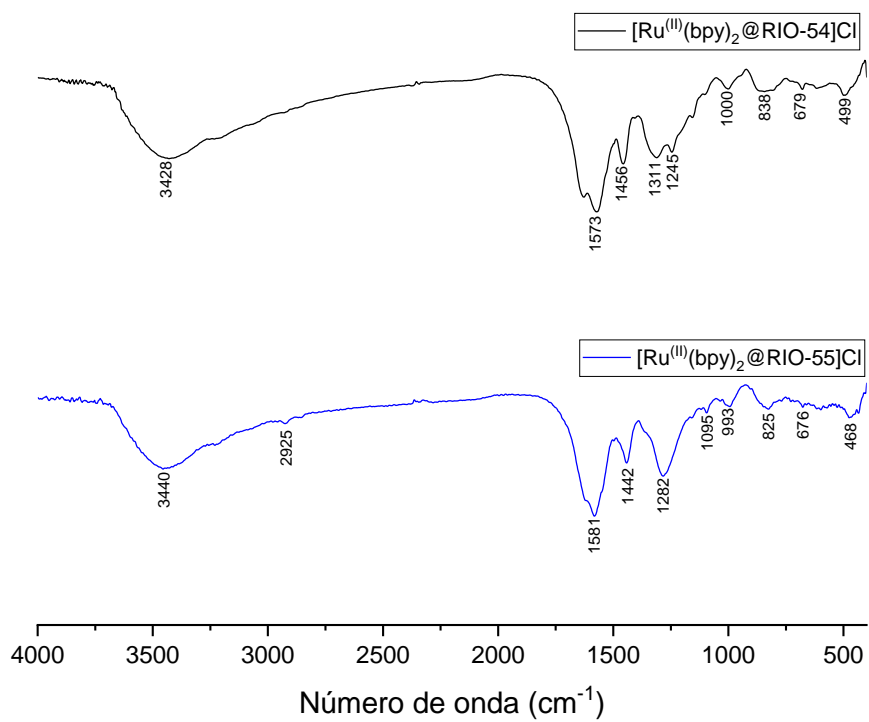
Fonte: O autor.

Figura 56: Espectros de infravermelho MID/FAR do compósitos [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-1X]Cl. Em vermelho o [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-12]Cl e em preto o [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-13]Cl.



Fonte: O autor.

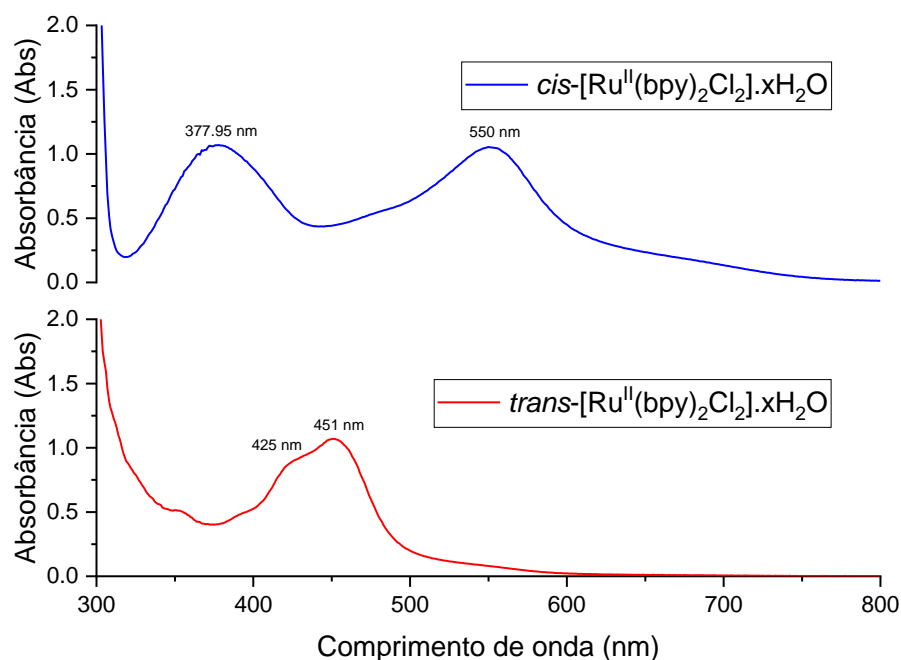
Figura 57: Espectros de infravermelho MID/FAR do compósitos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-5X}]\text{Cl}$. Em vermelho o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ e em preto o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$.



Fonte: O autor.

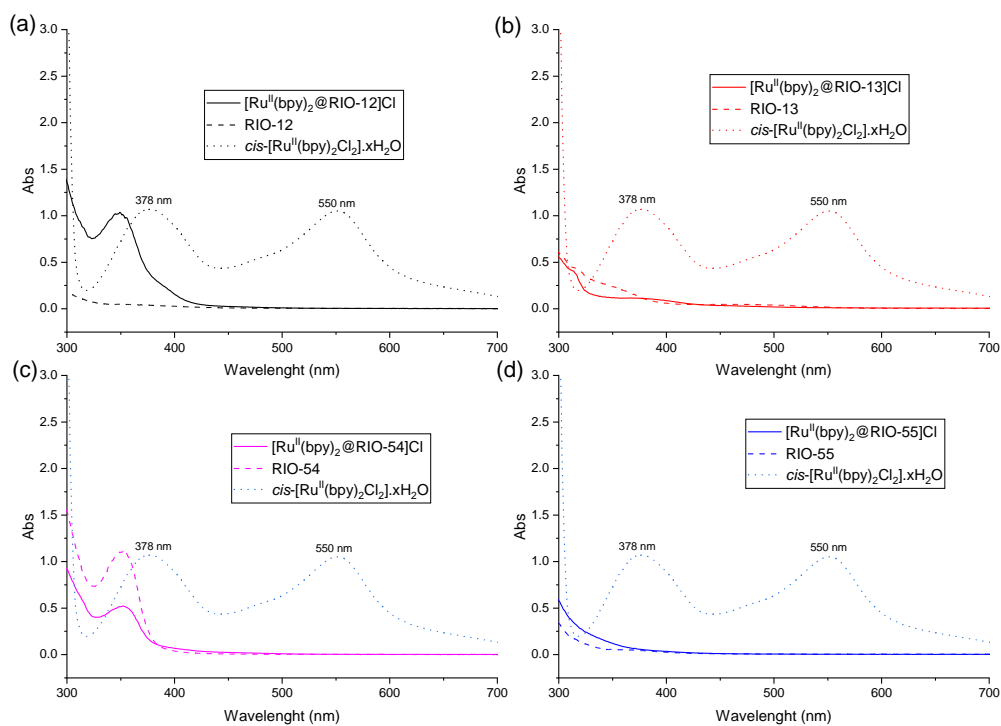
ANEXO C – ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Figura 58: Espectros de UV-vis dos complexos de Ru(II) polipiridil.



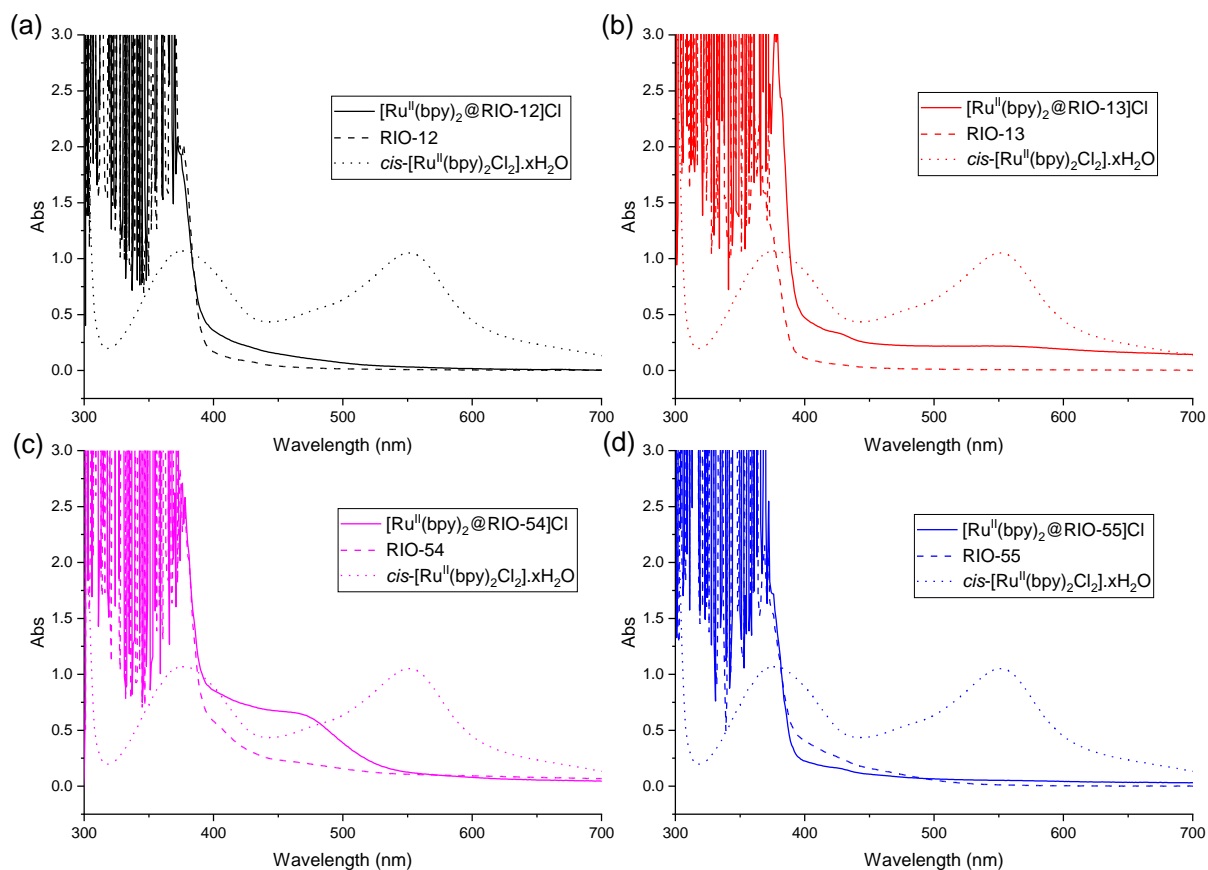
Fonte: O autor.

Figura 59: Espectro de UV-vis da lixiviação em clorofórmio. Linha cheia - composto [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-XX]Cl; linha tracejada – COF RIO-XX e linha pontilhada - *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂].xH₂O. (a) [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-12]Cl; (b) [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-13]Cl; (c) [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-54]Cl; (d) [Ru^{II}(bpy)₂@RIO-55]Cl.



Fonte: O autor.

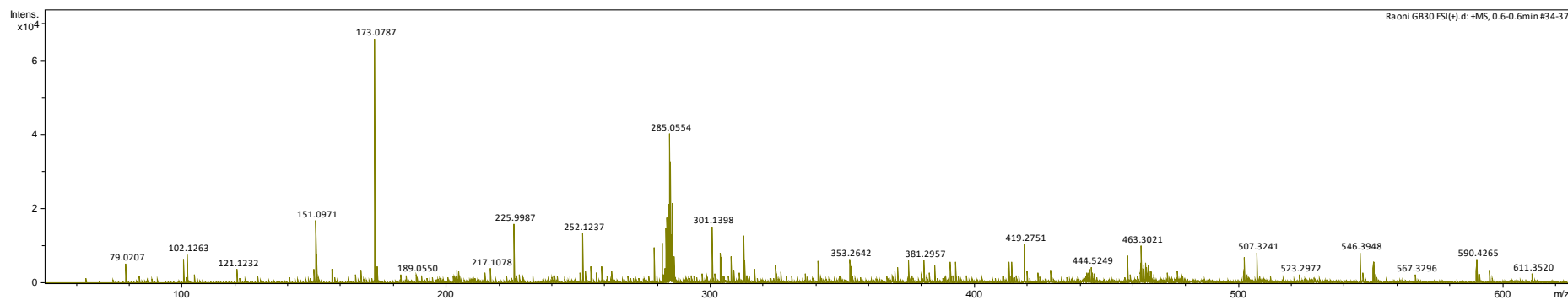
Figura 60: Espectro de UV-vis de lixiviação em tetraidrofurano. Linha cheia - composto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-XX}]\text{Cl}$; linha tracejada – COF RIO-XX e linha pontilhada – *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$; (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$; (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$; (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$.



Fonte: O autor.

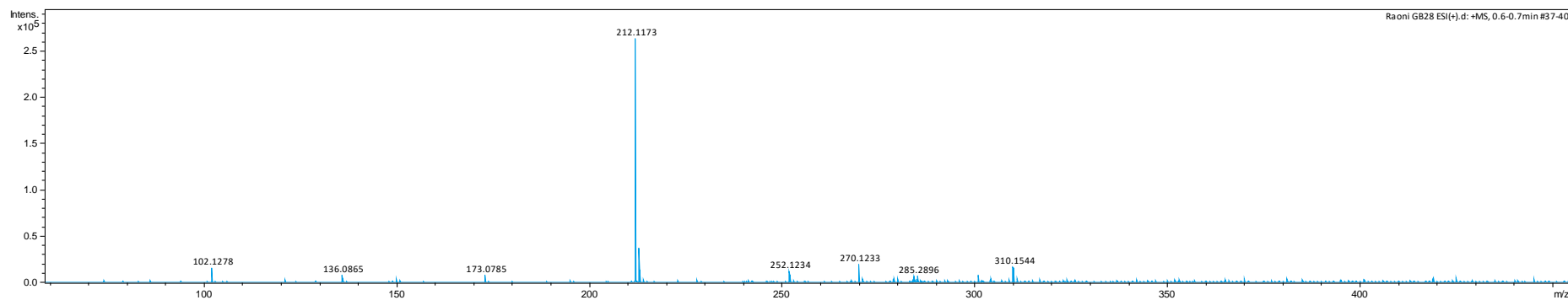
ANEXO D – ESPECTROS DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO

Figura 61: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$ em acetonitrila.



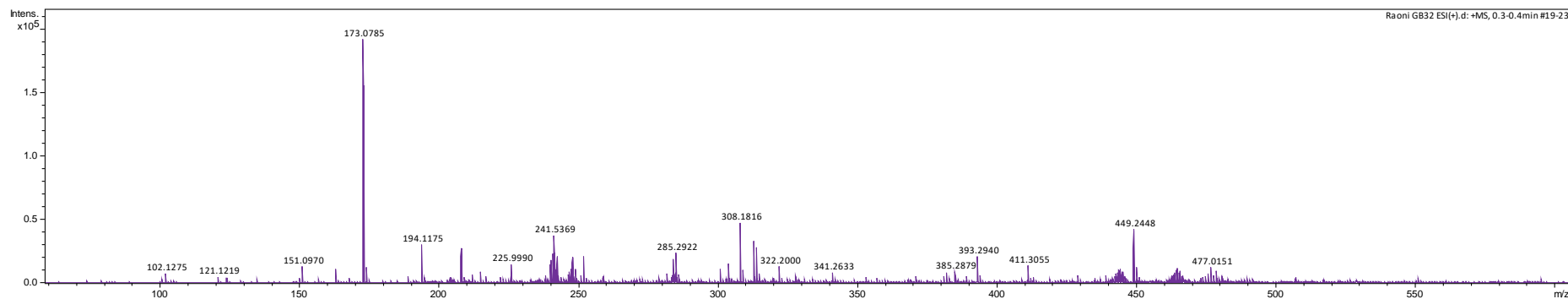
Fonte: O autor

Figura 62: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$ em acetonitrila.



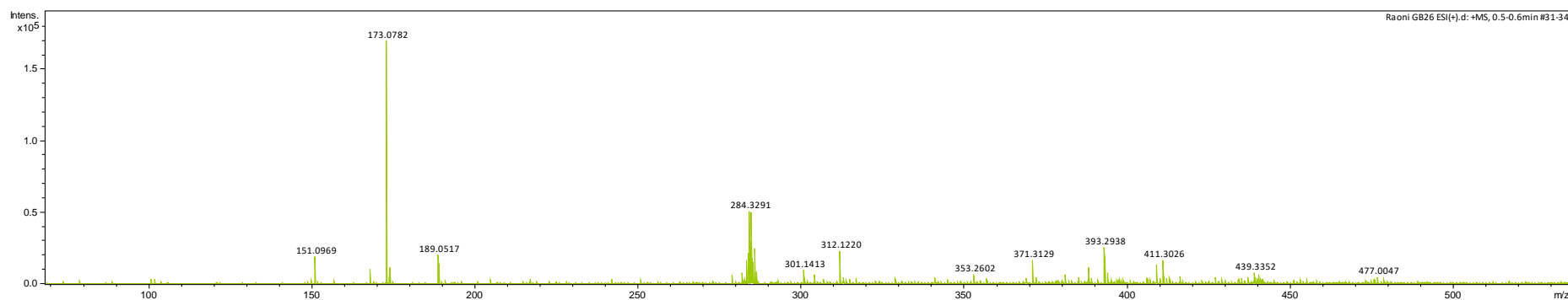
Fonte: O autor.

Figura 63: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ em acetonitrila.



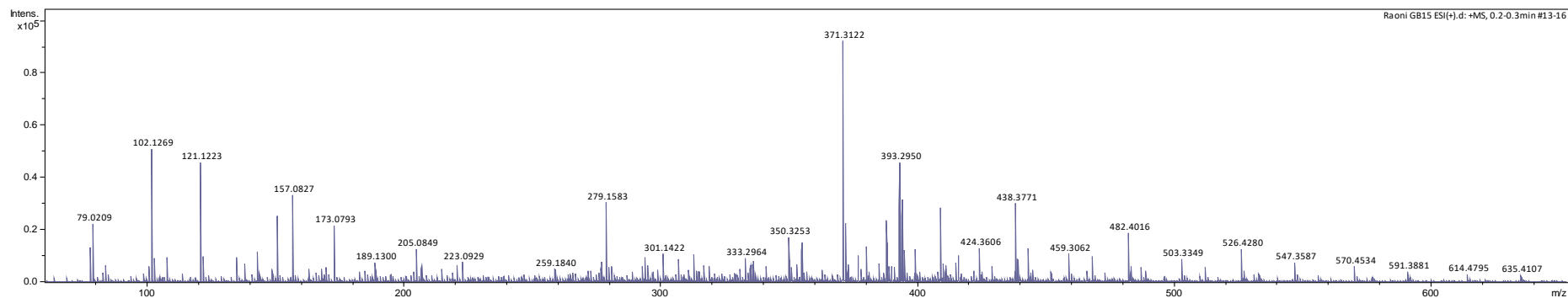
Fonte: O autor.

Figura 64: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ em acetonitrila.



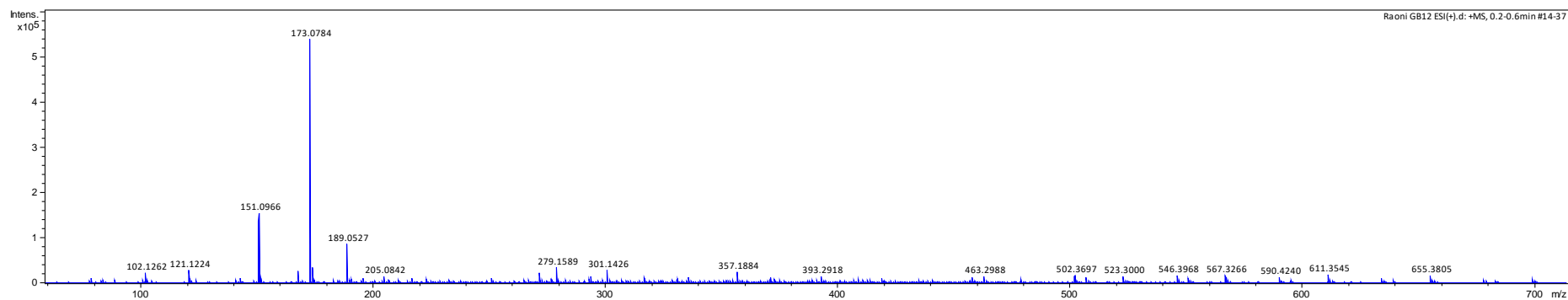
Fonte: O autor.

Figura 65: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$ em diclorometano.



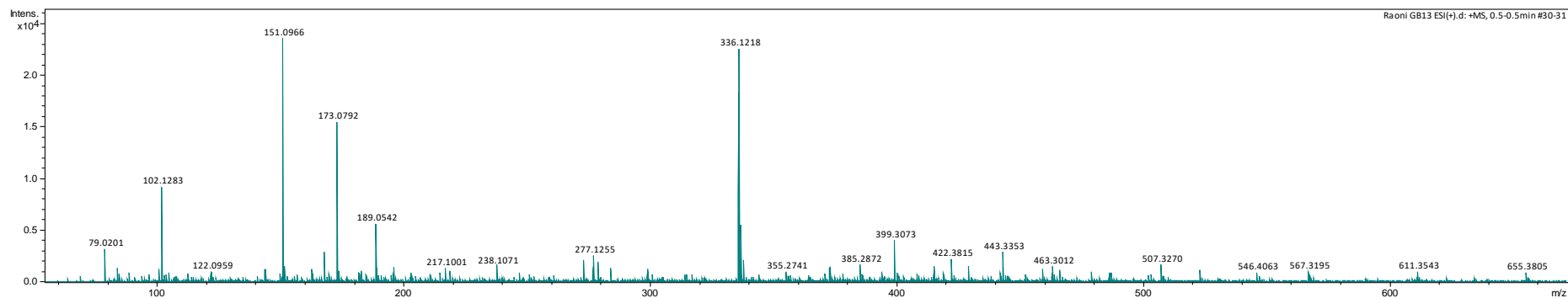
Fonte: O autor.

Figura 66: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$ em diclorometano.



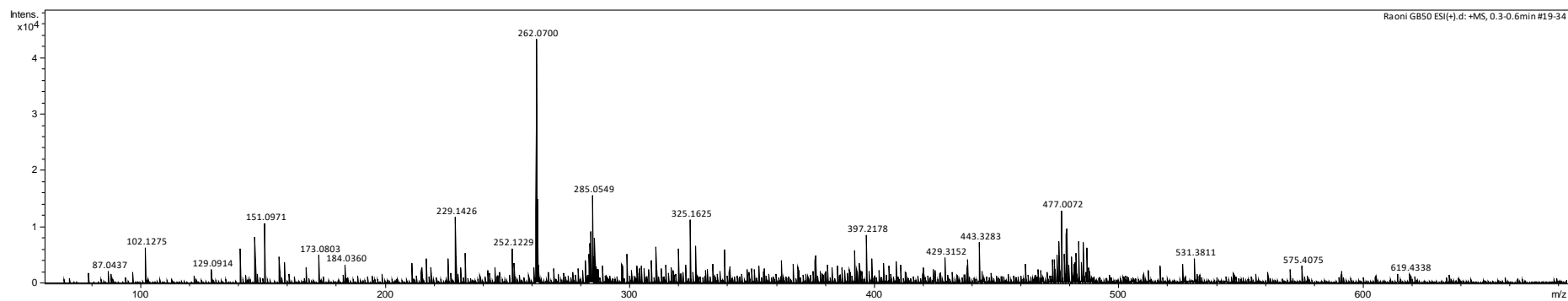
Fonte: O autor.

Figura 67: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ em diclorometano.



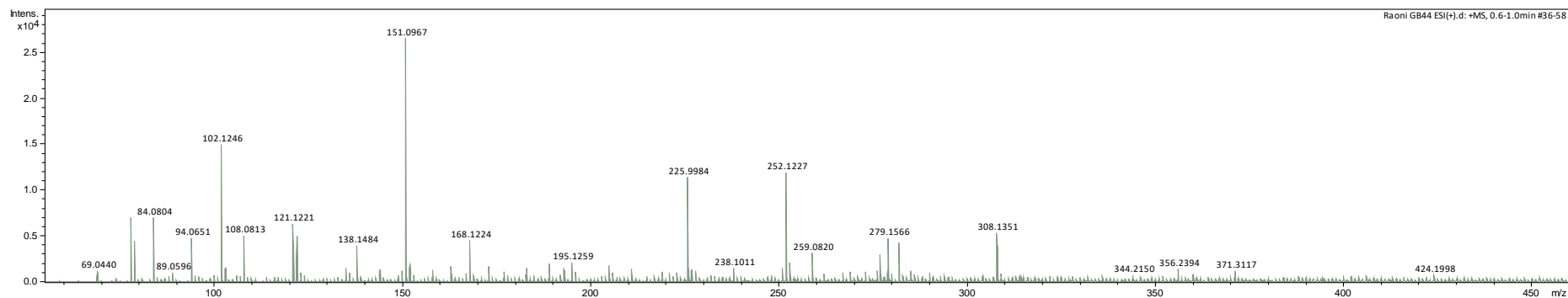
Fonte: O autor.

Figura 68: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ em diclorometano.



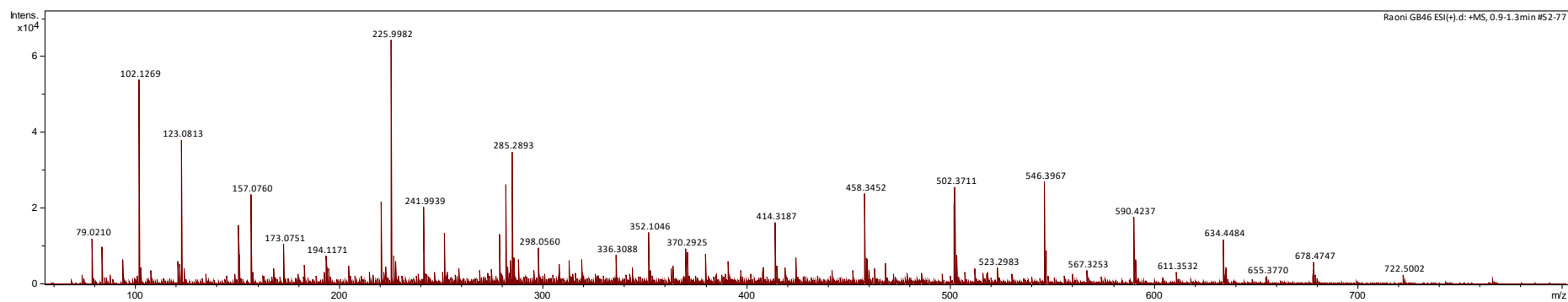
Fonte: O autor.

Figura 69: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$ em clorofórmio.



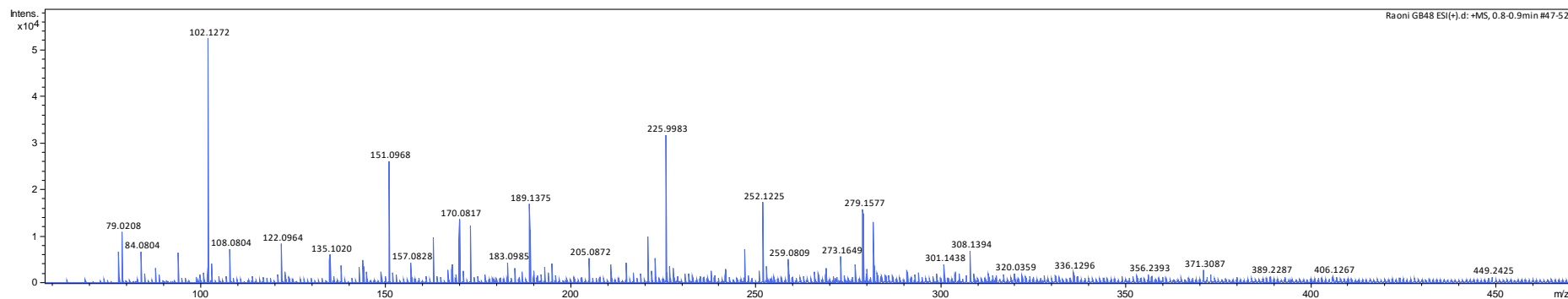
Fonte: O autor.

Figura 70: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$ em clorofórmio.



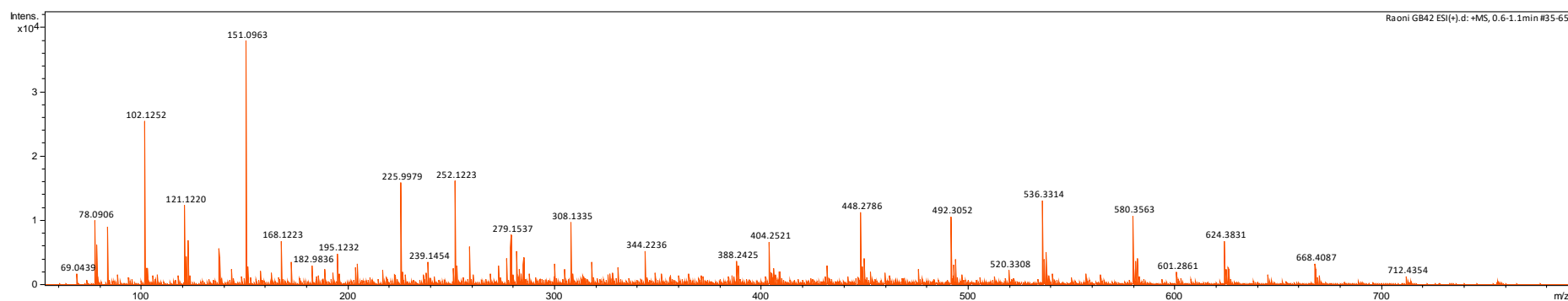
Fonte: O autor.

Figura 71: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ em clorofórmio.



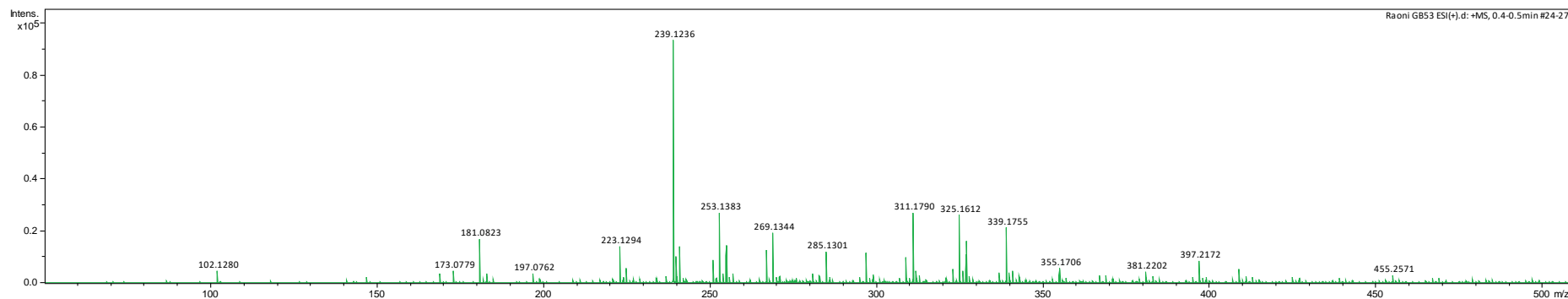
Fonte: O autor.

Figura 72: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ em clorofórmio.



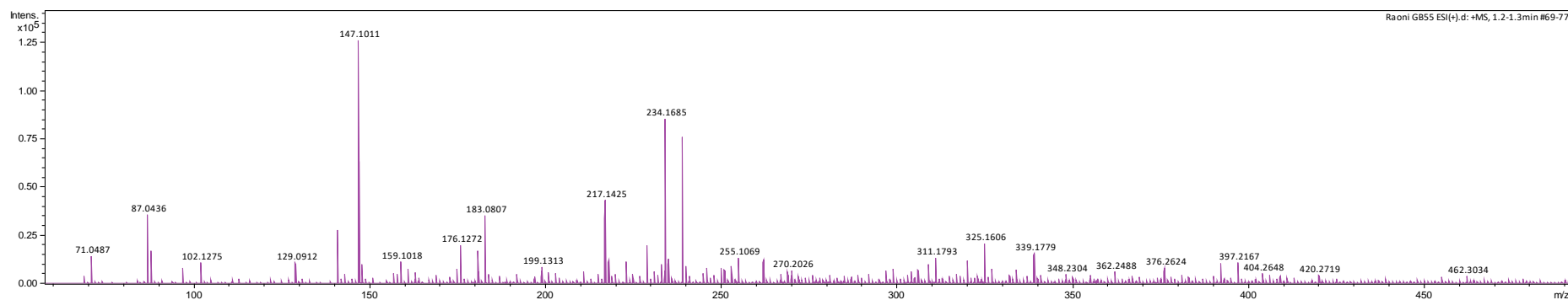
Fonte: O autor.

Figura 73: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$ em tetraidrofurano.



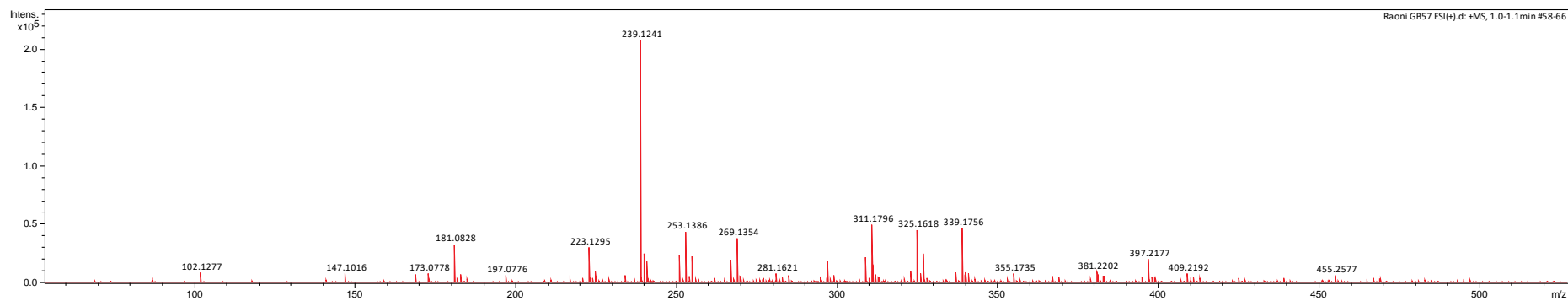
Fonte: O autor

Figura 74: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$ em tetraidrofurano.



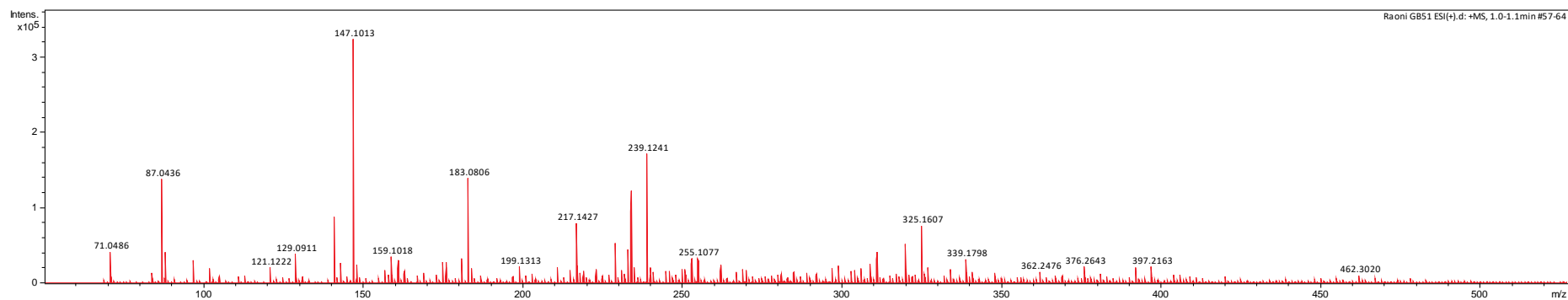
Fonte: O autor.

Figura 75: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ em tetraidrofurano.



Fonte: O autor

Figura 76: Espectro HRMS $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ em tetraidrofurano.



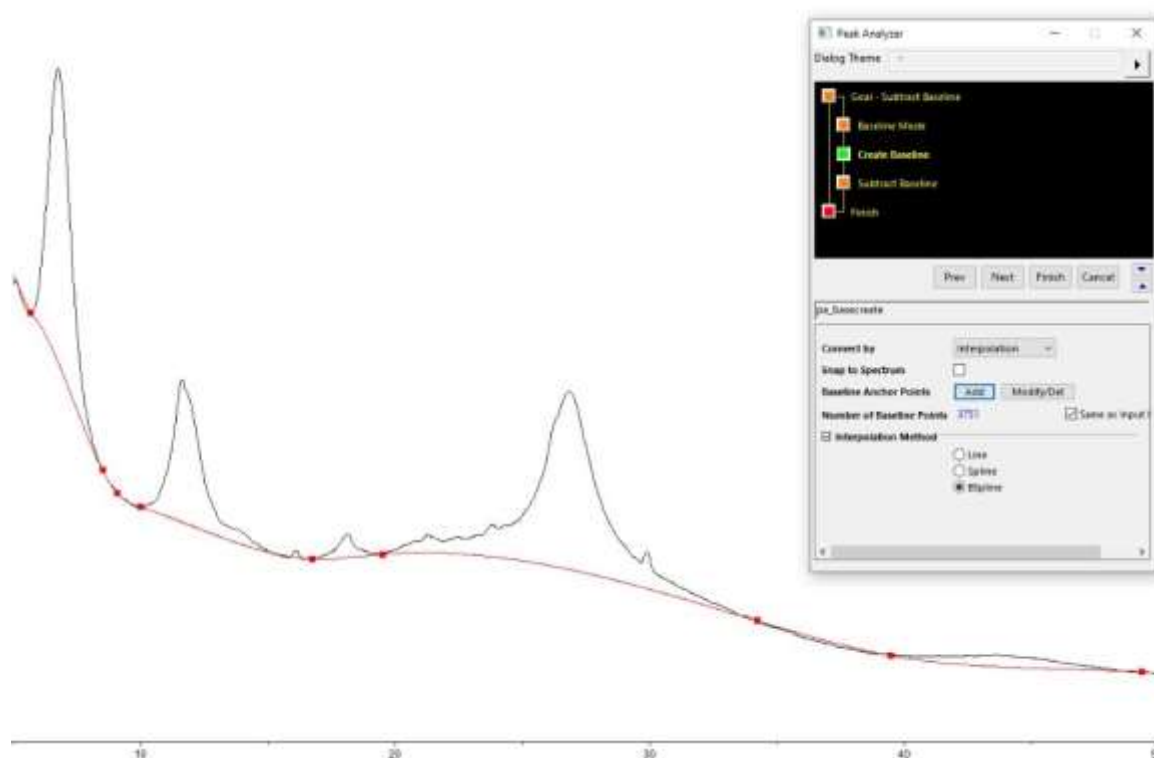
Fonte: O autor.

ANEXO E – AJUSTE DA LINHA BASE DO DRXP

Com o intuito de melhor visualização dos picos e comparação com a literatura, bem como o cálculo do tamanho médio do cristalito e distância interplanar. O DRXP foi submetido a um ajuste da linha base executado no Origin ©.

A correção foi feita utilizando a ferramenta Origin © pelo seguinte caminho “Analysis” > ”Peaks and linha base” > ”Peak analyzer” > ”Open dialog” > “subtract linha base” > “Linha base mode: user defined”. O ajuste criterioso da linha base foi viabilizado graças às ferramentas de modificação e adição de pontos de ancoragem do programa, que são os pontos vermelhos observados na **Figura 77** a seguir.

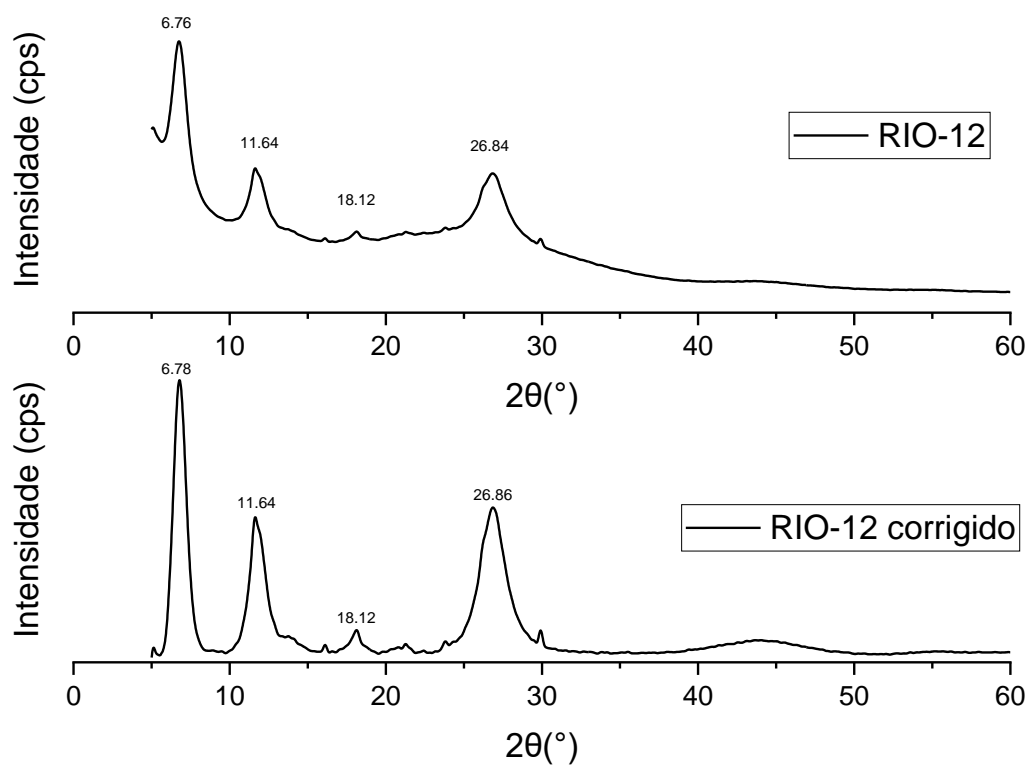
Figura 77: Ajuste da linha base (RIO-12).



Fonte: O autor.

O ajuste é feito para que os mínimos da linha base sejam traçados pela linha de subtração em vermelho. É importante que essa linha não corte, em momento algum, a linha base do espectro, pois resultaria em perda de informação. Tendo isso em vista, o resultado da correção é demonstrado na **Figura 78** a seguir.

Figura 78: Ajuste do PXRD (RIO-12).

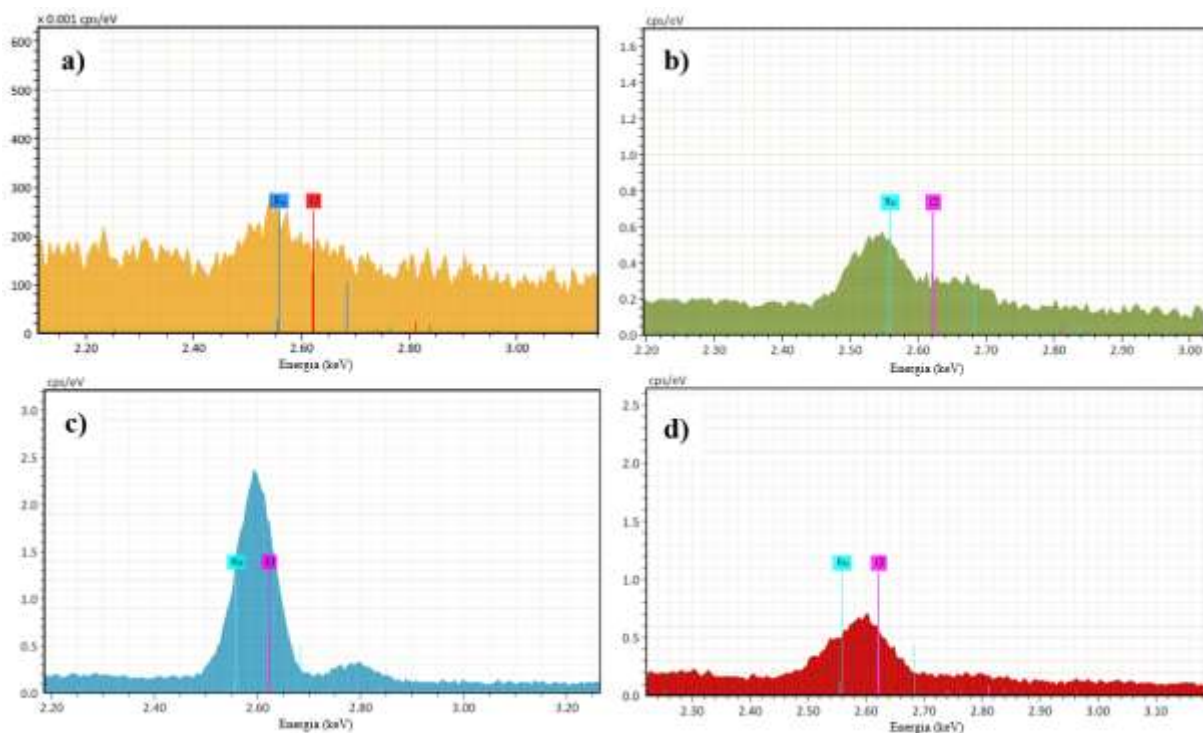


Fonte: O autor

É possível notar um pequeno deslocamento em duas bandas que ocorreram na ordem de 0.02° , por ser um deslocamento mínimo, dei continuidade com a análise por meio do espectro corrigido, caso contrário, seria inviável obter os parâmetros necessários para o cálculo do tamanho do cristalito.

ANEXO F – ESPECTROS E TABELAS DE COMPOSIÇÃO ELEMENTAL DO EDS

Figura 79: Espectros de energia dispersiva de raio-X (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$, (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}]\text{Cl}$, (c) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}]\text{Cl}$ e (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$.



Fonte: O autor.

Tabela 13: Composição elemental superficial do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-12}]\text{Cl}$ pelo EDS.

Massa normalizada (%)					
Ponto	C	N	O	Cl	Ru
331	78,82	-	20,89	0,04	0,26
332	73,78	-	26,00	0,02	0,20
333	87,22	-	12,53	0,04	0,20
334	72,71	-	26,89	0,00	0,40
335	88,17	-	10,56	0,45	0,82
336	77,16	-	22,36	0,11	0,38
337	76,78	-	22,82	0,04	0,36
338	91,68	-	7,98	0,12	0,22
339	78,06	-	21,63	0,03	0,28
340	80,23	-	18,90	0,11	0,66
Média	80,74	-	19,06	0,10	0,38
Sigma	6,40	-	6,52	0,13	0,21

Fonte: O autor.

Tabela 14: Composição elemental superficial do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-13}] \text{Cl}$ pelo EDS.

Massa normalizada (%)					
Ponto	C	N	O	Cl	Ru
301	63,78	15,41	19,27	0,25	1,28
302	63,41	13,39	21,88	0,00	1,31
303	59,27	15,32	24,75	0,16	0,51
304	70,93	10,72	17,86	0,07	0,42
305	63,05	13,77	22,17	0,14	0,87
306	62,47	13,91	21,97	0,33	1,33
307	66,65	12,61	19,91	0,12	0,71
308	68,40	11,57	19,33	0,05	0,65
309	73,86	9,01	16,01	0,12	1,00
310	68,08	11,86	18,87	0,09	1,10
Média	65,99	12,76	20,20	0,13	0,92
Sigma	4,41	2,02	2,52	0,10	0,34

Fonte: O autor.

Tabela 15: Composição elemental superficial do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-54}] \text{Cl}$ pelo EDS.

Massa normalizada (%)					
Ponto	C	N	O	Cl	Ru
321	58,77	20,02	14,61	2,77	3,83
322	63,58	15,54	11,84	3,83	5,21
323	72,59	8,10	6,64	5,25	7,43
324	65,56	10,68	11,58	5,12	6,54
325	69,25	8,73	7,52	5,58	7,33
326	66,58	11,56	12,38	3,78	5,17
327	54,60	13,75	16,65	6,29	8,70
328	59,63	19,51	17,51	1,37	1,98
329	75,95	10,46	10,95	1,10	1,54
330	51,19	18,55	18,51	4,47	6,66
Média	63,77	13,69	12,82	3,96	5,44
Sigma	7,83	4,48	4,01	1,75	2,37

Fonte: O autor.

Tabela 16: Composição elementar superficial do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2@ \text{RIO-55}]\text{Cl}$ pelo EDS.

Massa normalizada (%)					
Ponto	C	N	O	Cl	Ru
312	64,10	17,63	17,15	0,36	0,76
313	64,72	19,28	15,16	0,17	0,67
314	70,84	15,95	12,33	0,07	0,81
315	69,88	14,85	13,56	0,52	1,18
316	66,05	16,72	15,51	0,50	1,23
317	66,17	17,07	15,77	0,22	0,77
318	70,05	14,10	13,95	0,59	1,32
319	79,14	8,46	9,21	0,93	2,26
320	66,56	16,59	15,54	0,35	0,96
Média	68,61	15,63	14,24	0,41	1,11
Sigma	4,63	3,08	2,36	0,26	0,49

Fonte: O autor.