

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Fotocatálise Mediada por Nitretos de Carbono Cristalinos Aplicada na
Valorização de Nitroaromáticos**

Guilherme de Freitas Silva Rodrigues Rocha*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração QUÍMICA INORGANICA.

Orientador: Ivo Freitas Teixeira

***bolsista FAPESP (Processo: 2022/04748-9)**

São Carlos – SP
2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Guilherme de Freitas Silva Rodrigues Rocha, realizada em 27/09/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira (UFSCar)

Profa. Dra. Caterina Gruenwaldt Cunha Marques Netto (UFSCar)

Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo (University of Helsinki)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Each of us is carving a stone, erecting a column, or cutting a piece of stained glass in the construction of something much bigger than ourselves.

-Adrienne Clark

AGRADECIMENTOS

Agradeço, inicialmente, a minha mãe Selma de Freitas Silva e meu pai Almir da Silva Rodrigues Rocha, pela educação, apoio e incentivo durante minha formação, sem eles eu não estaria trilhando esse caminho.

Agradeço a minha amiga e parceira, Bruna Serino, pelo apoio em meus momentos mais obscuros, e suporte em vários momentos. Você foi o melhor presente que São Carlos me deu!

Agradeço meu orientador, Ivo Freitas Teixeira, pelas oportunidades de aprendizagem e desenvolvimento. Agradeço a paciência, ensinamentos e compreensão durante esse processo. Sem a sua presença esse trabalho não seria viável.

Agradeço todos os membros do LabIvo, em especial Marcos, Vitor, Gabriel, Pietra, Carla e Bruna por todo o apoio dentro e fora do laboratório, pelas reuniões, discussões e diversões. Tem coisa que não entra no Lattes.

Agradeço aos meus amigos e mentores de formação, que me iniciaram na carreira científica, Pedro Camargo, Rafael Geonmonond, e John Quiroz. Sua presença em diferentes pontos da minha formação me ensinou muito sobre química e ciência.

Agradeço aos meus amigos de graduação, Ellen, Júlio, Isabela, Irlan, apesar da distância que a vida nos impõe, sua presença traz muita felicidade.

Agradeço aos meus grandiosos amigos e irmãos que a vida me deu, Fernando, Vitor, Guilherme, João e Yuri. Pelas discussões, ideias e aventuras, um parágrafo não cabe tudo.

Agradeço aos meus colegas do LIKAT pelo acolhimento e ensinamentos durante a minha curta passagem pela Alemanha. Espero que nossos caminhos se cruzem novamente no futuro.

Agradeço as instituições de fomento CAPES, CNPq e FAPESP por financiarem meu projeto e viabilizarem a ciência em São Paulo e no Brasil apesar de todas as dificuldades.

Agradeço a UFSCar e ao departamento de química pela infraestrutura para realização de experimentos, análises, ambiente de divulgação científica e aprendizagem.

Agradeço a todos os funcionários técnicos e servidores da universidade. Vocês mantêm as luzes acessas e funcionando, e sem vocês a pesquisa universitária não seria viável.

Agradeço a nossa rede de colaboradores no Brasil e no exterior por auxiliarem diretamente no desenvolvimento deste e muitos outros trabalhos

Por fim, agradeço postumamente, ao meu avô Josemar da Silva. Seu apoio incondicional a minha educação me permitiu chegar aqui, gostaria de ter lhe mostrado o resultado de tanto trabalho, mas carregarei comigo suas lembranças e lições.

Muito obrigado a todos!

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AC-HAADF-STEM	<i>Aberration-corrected High-angle nnular Dark-field Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
DRX	Difração de Raios-X
EXAFS	Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X Estendida
FT-IR ATR	Espectroscopia de Refletância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier
GC-FID	Cromatografia a Gás com Detector de Ionização por Chama
GC-MS	Cromatografia a Gás com Detector de Espectroscopia de Massas
GCN	Nitreto de Carbono Grafítico
HR-TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
LMO	Oligômero Linear de Melem
MET	Microscopia Eletrônica de T
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF's	<i>Metal Organic Frameworks</i>
PCN	Nitreto de Carbono Polimérico
PHI	Poli(heptazina imida)
PTI	Poli(triazina imida)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela comparativa das características gerais entre catalisadores homogêneos e heterogêneos. ²³	6
Tabela 2: Comparativo entre diferentes agentes redutores/fontes de hidrogênio e seu preço em euro/mol. ²³	9

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de compostos formados por carbono e nitrogênio sintetizados por Liebig. ⁶	1
Figura 2: Representação a) estrutura de nitreto de carbono grafítico “perfeito” b) estrutura e organização de nitreto de carbono amorfo ou polimérico. ⁸ Carbono: Cinza; Nitrogênio: Azul	2
Figura 3: Etapas no processo de condensação dos precursores para a formação de nitretos de carbono. ⁸	3
Figura 4: Comparação conformação estrutural e distância intercâmara entre diferentes tipos de nitretos de carbono. ¹⁸ LMO: oligômeros lineares de melem; GCN: nitretos de carbono grafítico; PTI: poli(triazina imida); PHI: Poli(heptazina imida).	4
Figura 5: Comparativo estrutura e padrão cristalográfico de diferentes tipos de nitretos de carbono Na-PHI, Li-PTI e PCN. ¹⁰	4
Figura 6: Representação do nitreto de carbono com estrutura de Poli(heptazina imida) estabilizado por cátions de Na ⁺	5
Figura 7: Gráfico representando a tendência do aumento da energia livre de superfície em relação a redução do tamanho da partícula de metais. ²⁵	7
Figura 8: Esquema do procedimento experimental para o método de troca catiônica do Na-PHI para Fe-PHI. ¹⁹	8
Figura 9: Mecanismo de redução do nitrobenzeno pela rota direta (em cima) e rota de acoplamento (em baixo). ⁵²	10
Figura 10: Esquema comparativo entre duas rotas de hidrogenação a partir da água. Rota indireta (setas vermelhas), rota direta (seta verde).	11
Figura 11: Mecanismo detalhado para a síntese de quinolina pelo método de Skraup.	12
Figura 12: Imagem do fotoreator utilizado para as reações de redução fotocatalítica do nitrobenzeno.	16

Figura 13 Esquema ilustrado sobre o processo de síntese dos materiais. Síntese do nitreto de carbono cristalino Na-PHI (em cima); Esquema de troca catiônica dos íons Na^+ por Ni^{2+} (em baixo)	17
Figura 14 a) Padrão de DRX em pó para Na-PHI, b) Imagem HR-TEM do Na-PHI, c) imagem HR-TEM do Ni-PHI; d) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular do Ni-PHI.....	18
Figura 15 a) Padrões de DRX em pó para Na-PHI e diferentes Ni-PHI (0.5 a 4%).....	19
Figura 16: Espectros de FT-IR das amostras de Na-PHI e Ni-PHI a) Extensão de 3500 a 1500 cm^{-1} b) Extensão de 1500 a 400 cm^{-1}	20
Figura 17 a) Espectro de UV-vis em modo de reflectância difusa para Na-PHI e Ni-PHI b) Gráfico de plot de Tauc para os diferentes catalisadores sintetizados.	20
Figura 18 Valores de conversão e seletividade na redução de nitrobenzeno para anilina em diferentes espécies de Ni-PHI. Condições: Ni-PHI (10 mg), nitrobenzeno ($97,4\text{ }\mu\text{mol}$), TEOA (80 mg), H_2O (1 mL), 1,4-dioxano (1,5 mL), em 12 horas de reação.	22
Figura 19 Valores de conversão e seletividade na redução de nitrobenzeno para anilina em Ni-PHI 2% em diferentes tempos reacionais. Condições: Ni-PHI (10 mg), nitrobenzeno ($97,4\text{ }\mu\text{mol}$), TEOA (80 mg), H_2O (1 mL), 1,4-dioxano (1,5 mL).	23
Figura 20 Valores de conversão e seletividade na redução de nitrobenzeno para anilina em diferentes tempos relacionadas utilizando Ni-PHI 2% e glicerol como agente de sacrifício. Condições: Ni-PHI (10 mg), nitrobenzeno ($97,4\text{ }\mu\text{mol}$), Glicerol (90 mg), H_2O (1 mL), 1,4-dioxano (1,5 mL).	23
Figura 21: Valores de conversão para os testes de troca de mistura de solvente com e sem adição de glicerol Condições: Ni-PHI 2% (10 mg), nitrobenzeno ($97,4\text{ }\mu\text{mol}$), Glicerol (90 mg), H_2O (1 mL), Etanol (1,5 mL), em 16 horas de reação.	25

Figura 22 Ensaio proposto para investigação da espécie doadora de hidrogênio na redução fotocatalítica do nitrobenzeno	25
Figura 23: Espectro de massas da reação realizada com mistura D-Etanol/H ₂ O (em cima) e Etanol/D ₂ O (meio) acompanhado das razões m/z de diferentes isótopos de anilina (em baixo).....	26
Figura 24 a) Gráfico de regime cinético para reação de redução do nitrobenzeno em H ₂ O e em D ₂ O b) Regressão linear de ambas as reações com seus componentes de inclinação.....	27
Figura 25 Mecanismo proposto para a redução fotocatalítica do nitrobenzeno para anilina em Ni-PHI.	28
Figura 26: Esquematização do processo de protonação do Na-PHI para H-PHI por diferentes concentrações de ácido clorídrico.	30
Figura 27: Padrões de DRX em pó para Na-PHI e diferentes H-PHI.	31
Figura 28: a) Espectro FT-IR para Na-PHI e H-PHI b) Espectro FT-IR para Na-PHI e H-PHI na região de 1600 a 400cm ⁻¹	32
Figura 29: a) Imagem HR-TEM do Na-PHI, b) imagem HR-TEM do H-PHI;	33
Figura 30: a) Espectro de UV-vis em modo de reflectância difusa para Na-PHI e H-PHI b) Gráfico de plot de Tauc para os diferentes catalisadores sintetizados.	34
Figura 31: Valores de conversão e seletividade da síntese de quinolina por Na-PHI e H-PHI em 12 horas de reação. Catalisador (10 mg), nitrobenzeno (48,7 μmol), Etanol (2 mL).	35
Figura 32: Valores de conversão e seletividade da síntese de quinolina por H-PHI em diferentes tempos de reação. Catalisador (10 mg), nitrobenzeno (48,7 μmol), Etanol (2 mL).	36
Figura 33: Valores de conversão e seletividade da síntese de quinolina por Ni-PHI na presença de ácidos inorgânico. Condições: Ni-PHI (10 mg),	

nitrobenzeno (48,7 μmol), Etanol (2 mL), ácido (10 μL), irradiação 10W (410 nm),
12 horas à 45 °C..... 37

Figura 34: Mecanismo proposto para a síntese de quinaldina a partir de
nitrobenzeno e etanol utilizando H-PHI..... 37

RESUMO

FOTOCATÁLISE MEDIADA POR NITRETOS DE CARBONO CRISTALINOS APLICADA NA VALORIZAÇÃO DE NITROAROMÁTICOS.

Nitretos de carbono são uma classe de compostos polimérico inorgânicos a base de carbono e nitrogênio com proporção C_3N_4 . Os nitretos de carbono vêm sendo profundamente estudados nas últimas décadas devido ao seu grande potencial fotocatalítico para reações de conversão de energia e síntese orgânica. Entretanto, boa parte dos materiais reportados em literatura apresentam um baixo grau de cristalinidade e reprodutibilidade. Neste trabalho foram sintetizados nitretos de carbono de alta cristalinidade pela reação de termo condensação da melamina na presença de NaCl, obtendo assim maior controle durante o processo de polimerização. O material obtido tem organização estrutural do tipo poli(heptazina imida) (PHI) dotado de cargas negativas que estão estabilizadas por cátions Na^+ . A característica iônica desse metal permite a substituição dos cátions alcalinos por metais de transição por meio de um procedimento de troca catiônica em meio aquoso. A estrutura do PHI permite uma forte coordenação de metais de transição à átomos de nitrogênio com alta dispersão, podendo ser classificados como *single-atoms*. Catalisadores baseados em *single-atoms* são a última fronteira na maximização de área superficial por mol de metal, aliado a um ambiente de coordenação que simula compostos de coordenação, agindo assim como um elo entre catálise homogênea e heterogênea. Além da possibilidade de coordenação de metais a estrutura do PHI também é suscetível a protonação na presença de ácidos fortes, levando a formação de uma nova estrutura com propriedades ácida (H-PHI). Materiais sintetizados por essas duas abordagens foram aplicados em reações de grande interesse químico. O Ni-PHI foi utilizado em reações de transferência de hidrogênio para redução do nitrobenzeno a anilina a partir da H_2O utilizando condições reacionais sustentáveis e renováveis. Já o H-PHI foi usado na síntese fotocatalítica em uma etapa de derivados de quinolina a partir de nitrobenzeno e etanol em condições brandas.

ABSTRACT

PHOTOCATALYSIS MEDIATED BY CRYSTALLINE CARBON NITRIDES APPLIED TO THE VALORISATION OF NITROAROMATICS. Carbon nitrides are a class of inorganic polymeric compounds composed of carbon and nitrogen with a C_3N_4 ratio. Over the past decades, carbon nitrides have been extensively studied due to their significant photocatalytic potential for energy conversion reactions and organic synthesis. However, many of the materials reported in the literature exhibit low crystallinity and reproducibility. In this work, highly crystalline carbon nitrides were synthesized by the thermal condensation of melamine in the presence of NaCl, thus achieving greater control during the polymerization process. The obtained material has a poly(heptazine imide) (PHI) structural organization with negative charges stabilized by Na^+ cations. The ionic nature of this metal allows for the substitution of alkali cations by transition metals through a cation exchange process in aqueous medium. The PHI structure enables strong coordination of transition metals to nitrogen atoms with high dispersion, which can be classified as single-atoms. Single-atom-based catalysts represent the latest frontier in maximizing surface area per mole of metal, combined with a coordination environment that simulates coordination compounds, thus acting as a bridge between homogeneous and heterogeneous catalysis. In addition to the possibility of metal coordination, the PHI structure is also susceptible to protonation in the presence of strong acids, leading to the formation of a new structure with acidic properties (H-PHI). Materials synthesized by these two approaches were applied in reactions of great chemical interest. Ni-PHI was used in hydrogen transfer reactions to reduce nitrobenzene to aniline using H_2O under sustainable and renewable reaction conditions. Meanwhile, H-PHI was employed in the one-step photocatalytic synthesis of quinoline derivatives from nitrobenzene and ethanol under mild conditions.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Nitretos de carbono	1
1.2. Catalisadores baseados em <i>single-atoms</i>	6
1.3. Redução do nitrobenzeno por transferência de Hidrogênio ...	9
1.4. Síntese de derivados de quinolina de baixo impacto	12
2. CAPÍTULO 1 – REDUÇÃO DO NITROBENZENO	14
2.1. Objetivos	14
2.2. Materiais e Métodos.....	14
2.2.1. Síntese do Catalisador	14
2.2.2. Caracterização	15
2.2.3. Testes fotocatalíticos.....	15
2.3. Resultados e Discussão.....	16
2.3.1. Caracterizações.....	17
2.3.2. Testes Fotocatalíticos.....	21
2.3.3. Estudo do Mecanismo	25
2.4. Conclusão	28
3. CAPÍTULO 2 – SÍNTESE DE DERIVADOS DE QUINOLINA	
29	
3.1. Objetivos	29
3.2. Materiais e Métodos.....	29
3.2.1. Síntese do Catalisador	29
3.2.2. Caracterização	29
3.2.3. Testes fotocatalíticos.....	29
3.3. Resultados e Discussão.....	30
3.3.1. Caracterizações.....	31

3.3.2. Testes fotocatalíticos.....	34
3.3.3. Proposta de mecanismo	37
3.4. Conclusão	38
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
5. REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nitretos de carbono

Nitretos de carbono são uma classe de compostos poliméricos inorgânicos a base de carbono com fórmula química geral C_3N_4 sendo reportado como um dos mais antigos polímeros artificiais na literatura científica.¹ Estes materiais foram inicialmente descobertos em 1834 por Berzelius e Liebig durante experimentos de pirólise de tiocianato de mercúrio,^{2, 3} levando a formação compostos aromáticos de carbono e nitrogênio, o melon (**Figura 1**). Após sua descoberta, entretanto essas estruturas foram brevemente estudadas até a primeira metade do século XX durante tentativas de se obter a estrutura idealizada formada por tris-s-triazinas (heptazinas).^{4, 5}

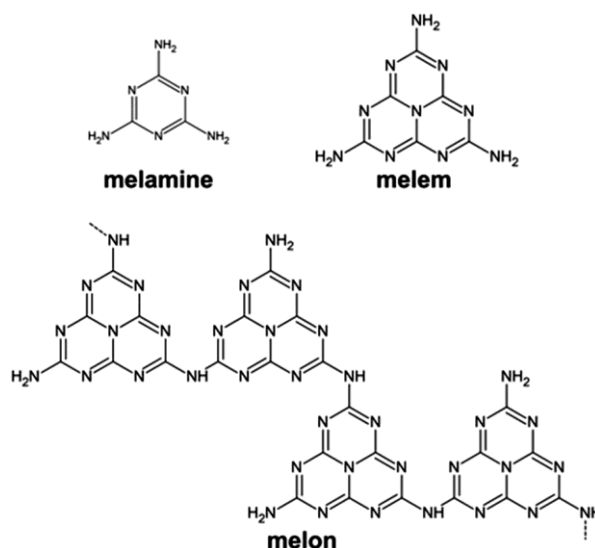


Figura 1: Exemplos de compostos formados por carbono e nitrogênio sintetizados por Liebig.⁶

A “redescoberta” do C_3N_4 só foi iniciada após o trabalho pioneiro realizado por Wang *et al.* em 2009, onde nitretos de carbono grafítico $g-C_3N_4$ foram utilizados como fotocatalisadores para evolução de H_2 a partir da água.⁷ Desde então grandes esforços foram realizados em busca de melhor compreender o potencial do $g-C_3N_4$ como catalisador.¹ Devido à escassez de dados experimentais houve grande esforço para tentar elucidar a real existência de uma estrutura grafítica com estequiometria C_3N_4 além de quais outras possíveis conformações estruturais $g-C_3N_4$ poderia vir a se apresentar.

A existência do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ideal até hoje é fortemente discutida pela comunidade científica, tendo em vista que tal estrutura seria composta apenas por carbono e nitrogênio em uma razão molar C/N de 0,75 e, portanto, dotada apenas de ligações do tipo sp^2 sustentando uma estrutura essencialmente plana e de alta cristalinidade (**Figura 2a**),⁸ apesar disso na literatura $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é normalmente associado a materiais que apresentam alto grau de desordem estrutural. A forma mais adequada de reportá-los seria como nitretos de carbono polimérico (PCN) cuja razão molar C/N é próxima de 0,75, mas é dotado de ligações do tipo sp^3 que levam a torções e rotações aleatórias nos centros de heptazina, essencialmente configurando-se como uma estrutura amorfa (**Figura 2b**).⁸⁻¹⁰

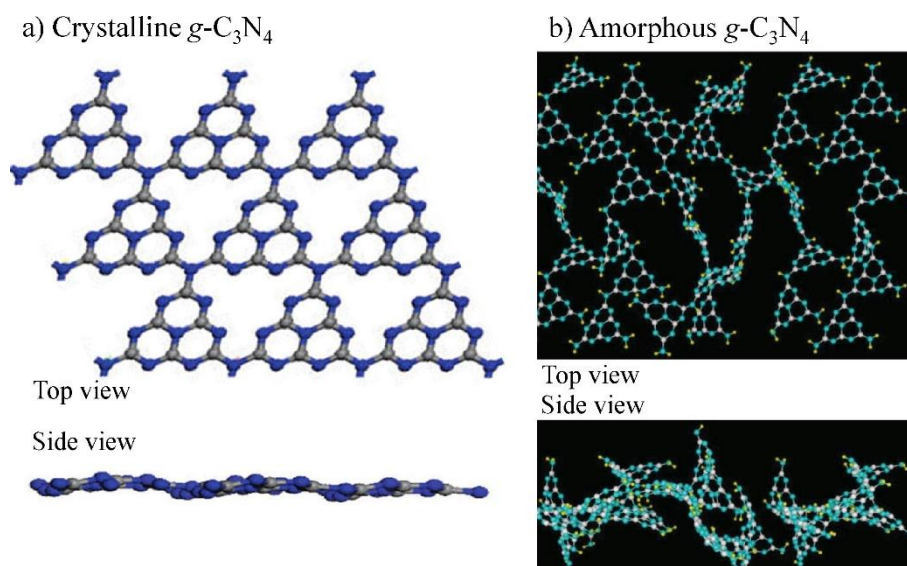


Figura 2: Representação **a)** estrutura de nitreto de carbono grafítico “perfeito” **b)** estrutura e organização de nitreto de carbono amorfo ou polimérico.⁸ Carbono: Cinza; Nitrogênio: Azul

O principal gargalo na síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ está no seu processo de polimerização, várias rotas de síntese de nitretos de carbono já foram exploradas como deposição a vapor, sonoquímico, solvotérmico e anelamento térmico de precursores ricos em carbono e nitrogênio.^{11, 12} Além de uma vasta gama de moléculas precursoras: ureia, melamina, cianamida, tioureia e etilenodiamina. O método mais bem sucedido até hoje é a condensação térmica de precursores ricos em nitrogênio, sendo vantajoso por sua simplicidade e custo associado.

A **Figura 3** abaixo, apresenta as etapas presentes no processo de condensação térmica do nitreto de carbono a partir de diferentes precursores.

Durante esse processo a decomposição térmica dos precursores leva a formação de amônia (NH_3) que em altas concentrações direciona o equilíbrio para a formação de compostos menores, além disso, o surgimento ou presença de aminas primárias ocasiona a decomposição de grupos s-triazina.^{2, 13} A combinação desses fatores favorece a formação de defeitos na estrutura que diminuem a cristalinidade e extensão do material final.

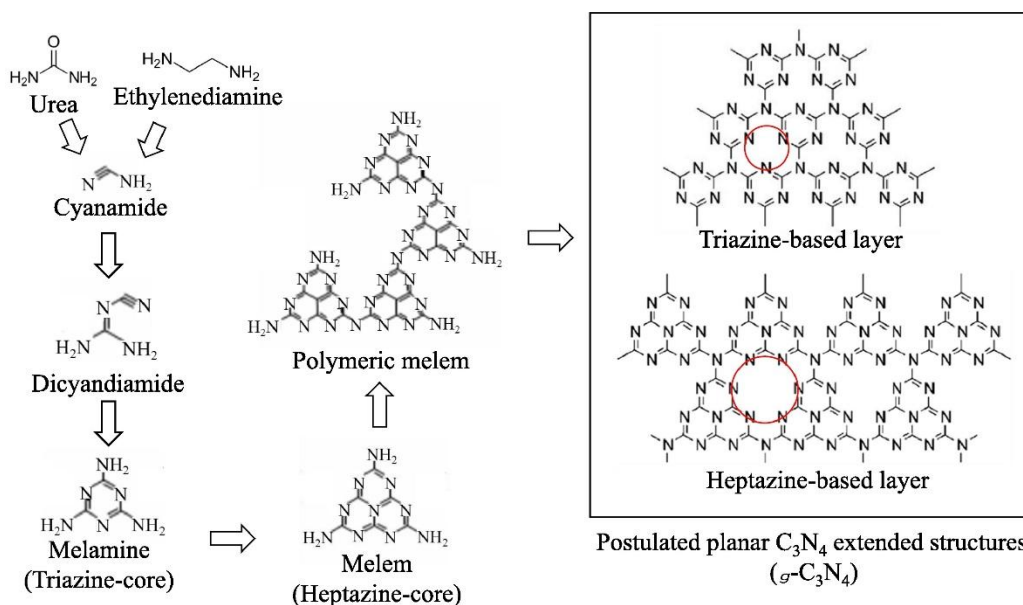


Figura 3: Etapas no processo de condensação dos precursores para a formação de nitretos de carbono.⁸

Com o intuito de mitigar a ocorrência desses eventos e maximizar a possibilidade de síntese de nitretos de carbono de alta cristalinidade foram desenvolvidas as sínteses ionotérmicas. Nesses protocolos além dos precursores de carbono e nitrogênio são adicionados sais de metais alcalinos.¹⁴⁻¹⁶ Os primeiros métodos envolviam a utilização de misturas eutéticas de sais como LiCl/KCl que permitiam a fusão desses componentes nas temperaturas de polimerização do nitreto de carbono, agindo como um “solvente” para a síntese.¹⁷ Como produtos dessa abordagem surgiram as poli(triazina imidas) PTI e as poli(triazina imidas) PHI (**Figura 4**), estruturas dotadas de alto grau de cristalinidade comparadas ao PCN tradicionais e se assemelhando ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$, porém se tratam de compostos com caráter iônico negativo estabilizados eletrostaticamente por cátions alcalinos como contra-íons.

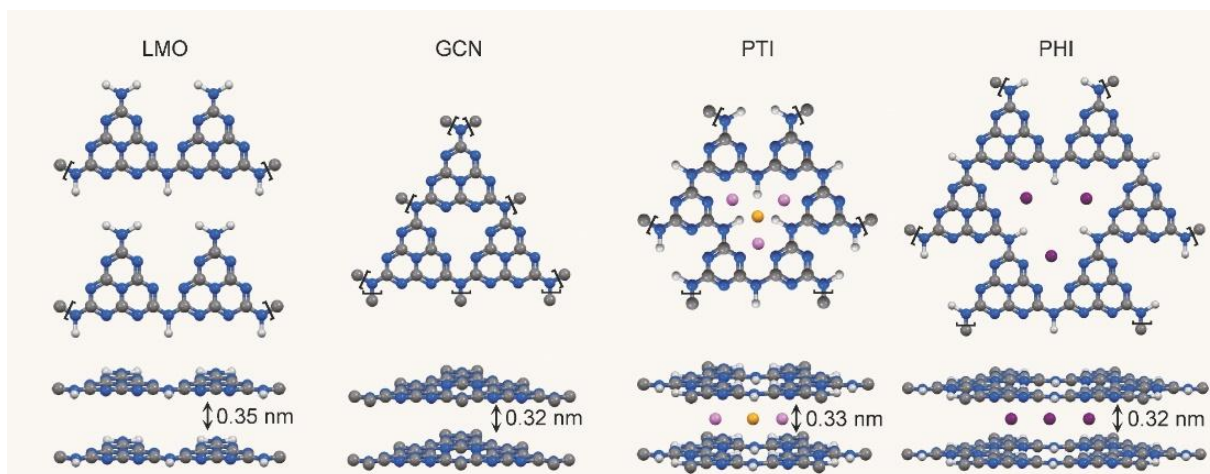


Figura 4: Comparação conformação estrutural e distância intercamada entre diferentes tipos de nitretos de carbono.¹⁸ LMO: oligômeros lineares de melon; GCN: nitretos de carbono gráfico; PTI: poli(triazina imida); PHI: Poli(heptazina imida).

Posteriormente um método simplificado foi desenvolvido por Chen *et al.* onde apenas um sal é utilizado onde estruturas do tipo PHI são obtidas por sais como NaCl, KCl ou CsCl enquanto PTI pode ser obtido por LiCl.¹⁵ Nessa abordagem o processo de polimerização leva a uma reação entre os precursores e os sais, e como resultado obtém-se estrutura com alto grau de cristalinidade quando comparados aos materiais reportados na literatura (**Figura 5**) e com sítios de nitrogênio negativo estabilizados pelo cátions do sal correspondente (Na^+ , K^+ ou Cs^+).¹⁹⁻²¹

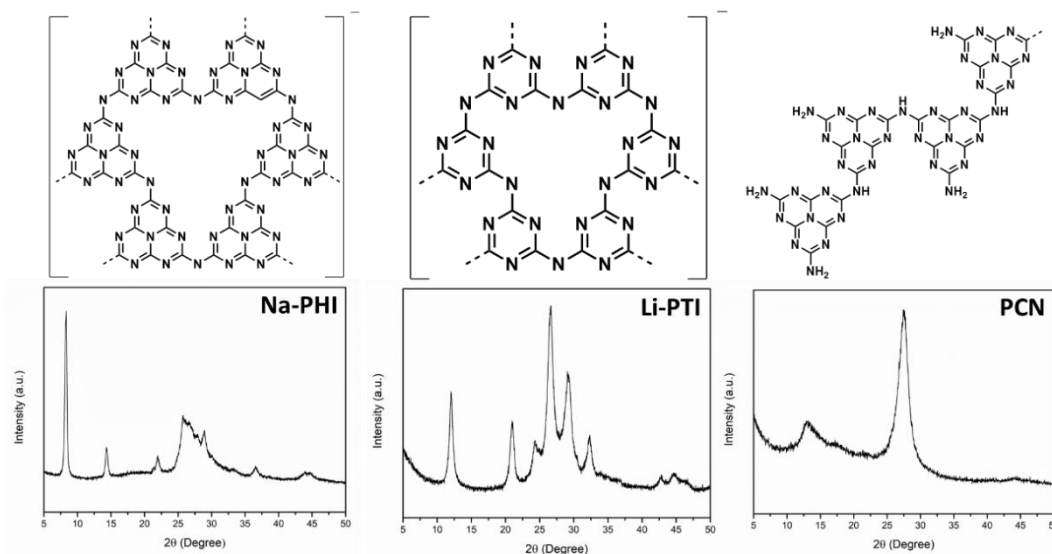


Figura 5: Comparativo estrutura e padrão cristalográfico de diferentes tipos de nitretos de carbono Na-PHI, Li-PTI e PCN.¹⁰

O esforço empregado no desenvolvimento de rotas seguras e reprodutíveis de nitretos de carbono se deve ao fato das excelentes vantagens e propriedades desse material. Dentre eles se destacam sua alta estabilidade, atoxicidade, baixo custo e facilidade de síntese, além disso se trata de um semicondutor com *bandgap* situado na região visível do espectro eletromagnético, o que permite a sua aplicação como fotocatalisador de fácil implementação.¹⁰ Ademais, nitretos de carbono tem se destacado ainda mais pela sua versatilidade de modificação por meio de dopagem com heteroátomos associação com nanopartículas e suporte para estabilização de *single-atoms*.^{9, 10, 22}

Os nitretos de carbono utilizados durante o desenvolvimento desse projeto de mestrado e reportados nessa dissertação foram sintetizados seguindo a metodologia descrita por Chen *et al.*, por meio da reação de melamina e NaCl.¹⁵ O catalisador produzido tem a estrutura de poli(heptazina imida) com cátions de Na⁺ estabilizados pelo nitreto de carbono (Na-PHI) (**Figura 6**). A utilização do Na-PHI tem como principal vantagem a sua alta cristalinidade definida, que permite usá-la como um parâmetro de qualidade para reprodutibilidade de sua síntese e posteriores modificações para direcionar suas propriedades.

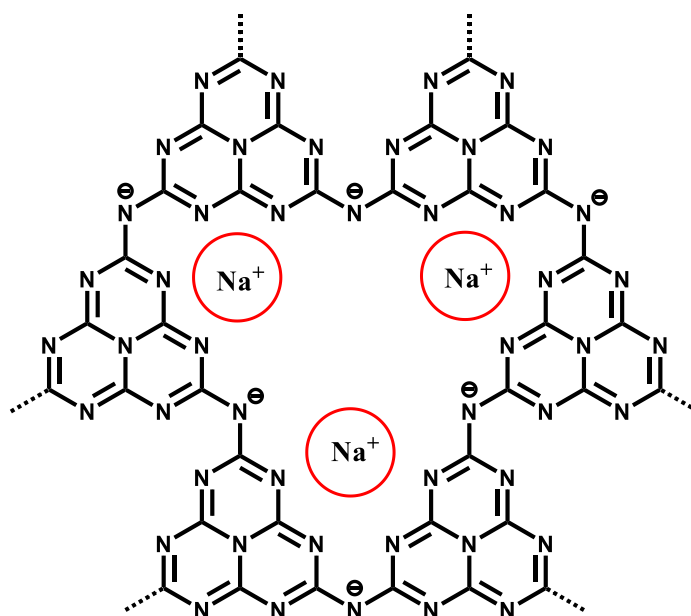


Figura 6: Representação do nitreto de carbono com estrutura de Poli(heptazina imida) estabilizado por cátions de Na⁺

1.2. Catalisadores baseados em *single-atoms*

A área da catálise é classicamente conhecida pela divisão entre catalisadores que operam em uma fase distinta do substrato (catalisadores heterogêneos) e catalisadores que atuam na mesma fase do substrato (catalisadores homogêneos), a **Tabela 1** sumariza de forma comparativa as características gerais entre esses dois tipos de catalisadores.

Tabela 1: Tabela comparativa das características gerais entre catalisadores homogêneos e heterogêneos.²³

	Heterogêneo	Homogêneo
Atividade	Baixa	Alta
Seletividade	Baixa	Alta
Condições de operação	Severas	Brandas
Sensitividade a impurezas	Baixa*	Alta
Problemas difusionais	Possíveis	Não há
Separação do catalisador	Simples	Difícil e/ou caro

*Dependente do sistema e/ou tipos de impurezas

As características inerentes destes catalisadores os direcionaram a aplicações específicas, onde catalisadores heterogêneos são usualmente empregados em transformações de larga escala e com baixo grau de complexidade, enquanto catalisadores homogêneos são aplicados em transformações com alto grau de complexidade usualmente associada a produção de compostos de alto valor agregado.²³

Uma das muitas abordagens utilizadas para aumentar a atividade de catalisadores se dá por meio do aumento da área superficial, ou seja, maximização de átomos na superfície por volume de material, tornando os catalisadores mais eficientes e reduzindo a quantidade de massa utilizada.²⁴ Através dessa abordagem catalisadores baseados em *single-atoms* podem ser considerados a fronteira final na busca de maximização de área superficial e minimização de uso de metais para catalisadores heterogêneos. (**Figura 7**).²⁵

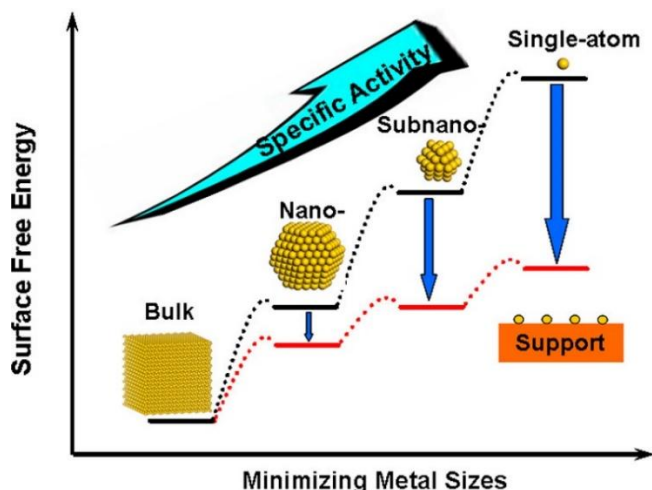


Figura 7: Gráfico representando a tendência do aumento da energia livre de superfície em relação a redução do tamanho da partícula de metais.²⁵

Como consequência desse processo de miniaturização também ocorrem alterações significativas na configuração eletrônica desses materiais. Para materiais do tipo *bulk* são observadas bandas de condução e valência devido a enorme quantidade de átomos que os compõe, porém à medida que a quantidade de átomos é reduzida os níveis de energia se tornam mais discretos, culminando em orbitais atômicos para os *single-atoms*.²⁶ Essa nova configuração permite uma interação distinta entre os orbitais moleculares do substrato com os orbitais do metal do que comparado a nanopartículas por exemplo. Deste modo, catalisadores baseados em *single-atoms* se apresentam como o elo de conexão entre a catálise heterogênea e a homogênea.^{18, 27, 28}

Uma vasta gama de materiais tem sido estudados e desenvolvidos para atuarem como suportes de *single-atoms*, por exemplo, óxidos metálicos,²⁹⁻³¹ zeólitas,^{32, 33} MOFs^{34, 35} e COFs,³⁶ grafeno,^{36, 37} e nitretos de carbono.³⁸⁻⁴⁰ Dentre as possibilidades de suporte, materiais poliméricos apresentam um grau de vantagem por permitirem a possibilidade de fornecer centros de coordenação onde átomos serão estabilizados.^{26, 41} Nesse contexto os nitretos de carbono iônicos de alta cristalinidade do tipo PHI e PTI, mencionados previamente, tem a chance de ofuscar a competição uma vez que seus sítios de nitrogênio negativo oferecem um ambiente propício para a ancoragem de *single-atoms* com alta eficácia.¹⁰

Em nosso grupo de pesquisa da Silva *et al.* demonstraram que *single-atoms* podem ser facilmente coordenados na estrutura do PHI por meio de uma metodologia simples e reprodutível de troca catiônica.¹⁹ Essa abordagem essencialmente substitui de maneira irreversível os cátions de metais alcalinos (ex: Na^+) por metais de transição de interesse, em meio aquoso **Figura 8**. Essa metodologia se provou robusta, sendo aplicável tanto para metais nobres quanto para metais de transição da primeira série.⁴²

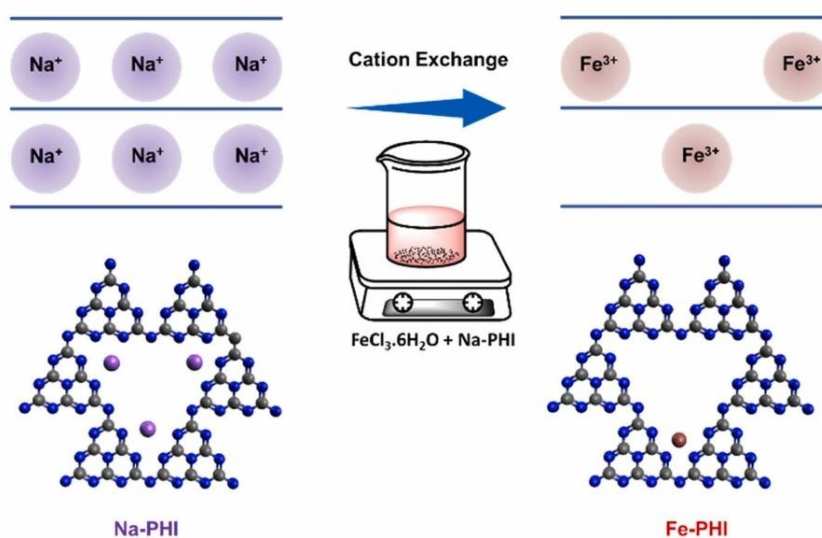


Figura 8: Esquema do procedimento experimental para o método de troca catiônica do Na-PHI para Fe-PHI.¹⁹

O desenvolvimento de catalisadores baseados em *single-atoms* é de grande interesse no ramo da catálise por possibilitar a realização de reações de forma mais eficiente e com menor impacto. O estabelecimento de protocolos de síntese de fácil operação e com controle dos produtos obtidos é um desafio a ser superado a aplicações em maior escala.

Neste trabalho foram sintetizados nitretos de carbono cristalino com estrutura de poli(heptazina imida) estabilizado por cátions Na^+ (Na-PHI), esse material foi submetido a dois tipos de modificações, a estabilização de metais isolados na sua estrutura e a protonação por ácido inorgânico. As diferentes propriedades adquiridas por esse material foram testadas frente a reações fotocatalíticas em reações de grande interesse. As próximas sessões serão dedicadas a descrição das reações selecionadas.

1.3.Redução do nitrobenzeno por transferência de Hidrogênio

Reações de hidrogenação são uma das mais importantes transformações da indústria química, estando presentes em pelo menos uma etapa em 25% de todos os processos industriais.⁴³ Sendo aplicada desde o beneficiamento de produtos petroquímicos quanto para a sínteses de compostos de química fina e fármacos.⁴⁴ Hidrogenações são tradicionalmente realizadas pelo uso de H₂ associado ao uso de catalisadores metálicos como Ni, Pd e Pt, porém elas também podem ser realizadas por diferentes tipos de fontes de hidrogênio a depender da demanda e condições. A **Tabela 2** abaixo apresenta algumas fontes de hidrogênio e seu custo por kg associado.²³

O uso proliferado de H₂ como reagente para hidrogenação se dá por vantagens chave como o baixo custo, alta eficiência atômica, e a já existência de processos e catalisadores otimizados. Contudo, atualmente H₂ é majoritariamente obtido pela reforma a vapor de metano, processo com uma grande pegada de CO₂ e inerentemente não-renovável.⁴⁵ Enquanto o H₂ verde oriundo da água tem surgido como uma fonte viável, ele ainda apresenta um custo elevado de implementação em larga escala, além da dependência de eletrolisadores a base de metais nobre para alta eficiência.⁴⁶

Nesse contexto, fontes alternativas baseadas em compostos não tóxicos, de fácil transporte e renováveis demonstram uma rota viável de transição para realização de hidrogenações com baixo impacto ambiental apesar de maior custo, sendo etanol e glicerol exemplos clássicos visto que são produtos de larga escala na cadeia produtiva de álcool e açúcar e da produção de biodiesel respectivamente.

Tabela 2: Comparativo entre diferentes agentes redutores/fontes de hidrogênio e seu preço em euro/mol.²³

Fonte de hidrogênio		Preço (€/Mol)
Gas	H ₂	0,01
Orgânica	Etanol	0,04

	Isopropanol	0,07
	Glicerol	0,07
Outras	Ácido fórmico	0,08
	Hidrazina	0,19
	NaBH ₄	0,80

Anilina é uma matéria prima de altíssimo interesse, sendo utilizada como intermediário para compostos de química fina aplicados nas áreas de pesticidas, fármacos, polímeros, aditivos, entre outros. Anilina é majoritariamente obtida pela hidrogenação de nitrobenzeno (85%),⁴⁷ sendo comercialmente aplicada a redução por H₂ na presença de Ni, porém na literatura é reportado uma série de fontes alternativas de hidrogênio para essa realizar essa reação como NaBH₄,⁴⁸ N₂H₄,⁴⁹ e álcoois de cadeia curta.⁵⁰

A redução do nitrobenzeno pode ocorrer por duas rotas distintas (**Figura 9**) a via direta onde nitrobenzeno é sucessivamente hidrogenado à anilina passando por nitrobenzeno e fenilidroxilamina altamente reativos, e pela via do acoplamento onde há a formação de intermediários estáveis azo-azoxy benzeno.⁵¹

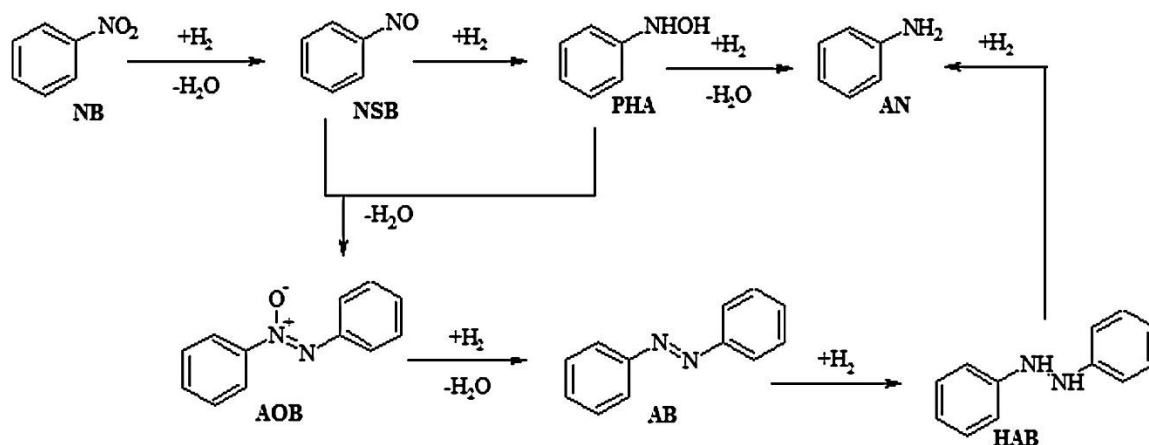


Figura 9: Mecanismo de redução do nitrobenzeno pela rota direta (em cima) e rota de acoplamento (em baixo).⁵²

Uma outra fonte de hidrogênio pouco explorada para reações de hidrogenação é a H₂O devido à grande estabilidade termodinâmica associada. Usualmente H₂O é considerada uma fonte de H₂ pela reação de quebra da água,

neste caso o H_2 é gerado, transportado e utilizado, sendo necessário então a utilização de dois catalisadores distintos para realizar cada operação.⁵³ Uma alternativa (**Figura 10**) seria a hidrogenação direta da molécula alvo pela água, desse modo o catalisador realiza apenas uma reação de transferência de hidrogênio, reduzindo o número de etapas e operações. Esse conceito foi provado de forma bem-sucedida utilizando fotocatalisadores de nitreto de carbono funcionalizados com Pd e Pt.^{53, 54}

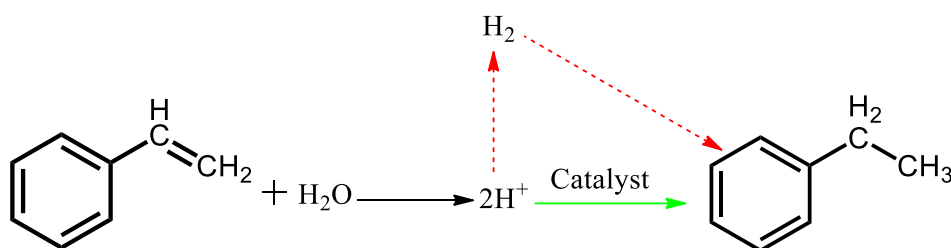


Figura 10: Esquema comparativo entre duas rotas de hidrogenação a partir da água. Rota indireta (setas vermelhas), rota direta (seta verde).

Neste trabalho, foi realizado o estudo da viabilidade da reação de transferência de hidrogênio a partir da água para redução de nitrobenzeno para anilina, utilizando um catalisador de metal não-nobre Ni-PHI e reagentes de sacrifício renováveis.

1.4. Síntese de derivados de quinolina de baixo impacto

Na indústria química, o processo de transformação de commodities normalmente obtidos a partir da indústria petroquímica em produtos de maior valor agregado é considerada química fina.⁵⁵ O beneficiamento de hidrocarbonetos simples em moléculas orgânicas dotadas de ramificações específicas ou inserção de heteroátomos que conferem maior reatividade, leva a um aumento significativo no valor do produto. Estes compostos são então aplicados em reações cada vez mais específicas para que finalmente se tornem produtos utilizáveis em diferentes esferas da sociedade.⁵⁶

Derivados de quinolina são uma classe de moléculas consideradas de química fina, pois se encontram no último estágio antes de aplicações para síntese produtos químicos especializados, como fármacos, corantes e pigmentos e inibidores de corrosão.^{57,58} Industrialmente quinolina são produzidas pelo método de Skraup (**Figura 11**).⁵⁹ Nesse método, anilina e acroleína (oriunda da desidratação catalítica do glicerol) reagem por adição-1,4; o composto intermediário é convertido por tautomerismo ao 2-(fenilamino)etanol, este último favorece a reação de fechamento de anel que na presença de H_2SO_4 forma a 1,2-dihidroquinolina. Ao final nitrobenzeno reduz a 1,2-dihidroquinolina à quinolina e forma anilina que é reutilizada para um novo ciclo.

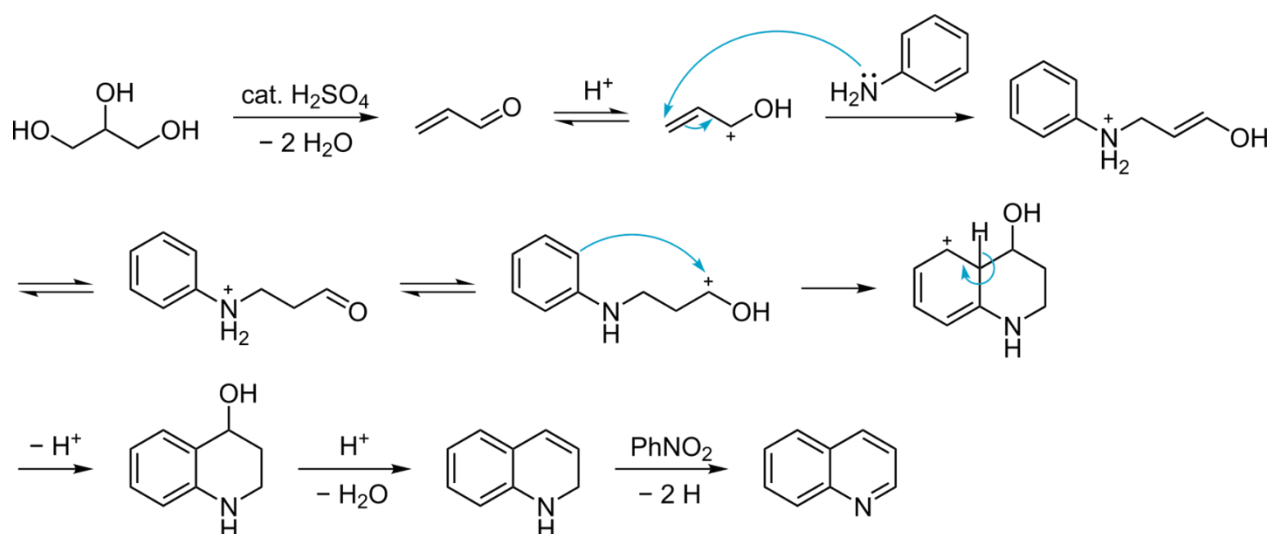


Figura 11: Mecanismo detalhado para a síntese de quinolina pelo método de Skraup.

Apesar da eficiência da reação ela apresenta desvantagens e riscos, como o uso de nitrobenzeno como solvente e baixa eficiência atômica além de utilizar anilina como reagente inicial que eleva os custos. O desenvolvimento de um processo seguro e mais eficiente é de grande interesse para a indústria, especialmente considerando-se o valor associado a produção dessas moléculas.

A literatura apresenta rotas alternativas que utilizam nitrobenzeno e álcoois alifáticos como blocos de partida. Exemplos utilizando catalise homogênea (complexos de rutênio e ródio),⁶⁰ catálise térmica (MoS)⁵⁸ e fotocatalise (T-S-ArSO₃H)⁶¹ tem em comum o mecanismo onde nitrobenzeno é reduzido a anilina *in situ* pelo álcool, e posteriormente reage com o aldeído correspondente levando a formação de diferentes derivados de quinolina.

Nesse contexto, foi realizada a síntese de um nitreto de carbono modificado por ácido H-PHI, para ser testado como candidato para a fotoredução de nitrobenzeno a anilina seguido pela formação de derivados de quinolina catalisador por ácido em um único ciclo utilizando etanol como agente redutor e fonte de carbono.

2. CAPÍTULO 1 – Redução do Nitrobenzeno

2.1. Objetivos

- Síntese de nitretos de carbono cristalino com estrutura de Poli(Heptazina Imida) (PHI)
- Estabilização de metal de transição (Ni) no PHI
- Caracterização dos materiais sintetizados
- Aplicação do Ni-PHI em reações fotocatalíticas de redução do nitrobenzeno

2.2. Materiais e Métodos

2.2.1. Síntese do Catalisador

Nitretos de carbono grafíticos com estrutura Na-PHI foram preparados por um método de ionotérmico.¹⁵ Nesse procedimento, melamina (10 g) e NaCl (100 g) são misturados e moídos em um moinho de bolas, com bolas de zircônia (1 cm³), por cinco minutos para homogeneização, o pó obtido é então transferido para um cadinho de alumina. O cadinho é aquecido em uma mufla sob fluxo constante de nitrogênio (1 L.min⁻¹) a 600 °C com taxa de aquecimento de 2,3 °C.min⁻¹, e mantido a 600 °C por 4 horas. A amostra obtida é decantada com água deionizada (1,5 L), depois lavada completamente com água deionizada em três ciclos de suspensão e centrifugação em tubos de plástico de 50 mL. Após esse processo, o produto é seco durante 16 horas em uma estufa a vácuo a 80 °C.

Para a introdução de íons de Ni²⁺ na estrutura do PHI, foi utilizado o método de troca catiônica. Em um procedimento típico para a síntese de Ni-PHI, Na-PHI (0,150 g) é adicionado a uma solução de NiCl₂.6H₂O e em seguida a mistura é sonicada durante 15 minutos. Os fotocatalisadores de Ni-PHI resultante são submetidos a sucessivos ciclos de lavagem com água deionizada (entre 10 e 12 mL) por meio de centrifugações (10.000 rpm, 5 min) em tubos de plástico de 2 mL e secos durante 12 horas a 80 °C em uma estufa.

2.2.2. Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados utilizando-se uma série de técnicas analíticas, para análises de difração de raios-X amostras em pó foram analisadas em difratômetro Bruker D8 Advance equipado com um detector do tipo cintilador com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) aplicando passo 2θ de $0,05^\circ$ com intervalo de 2θ entre 5° e 60° e tempo de contagem de 3s por etapa. Os espectros de absorção UV-vis foram adquiridos usando Shimadzu UV 2600i no modo de refletância difusa. Os espectros de refletância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foram registrados em um espectrômetro IRSpirit FT-IR equipado com uma unidade de reflexão total atenuada com diamante em um intervalo de 3500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Para análise por imageamento através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV), uma suspensão da amostra em etanol foi sonicada por 10 minutos e depois lançada em uma grade de Cu com um suporte de carbono rendado e seca por 5 minutos. TEM foi realizado usando um duplo Cs corrigido JEOL JEM-ARM200F (S)TEM operado a 80 kV e equipado com uma pistola de emissão de campo frio e um detector de raios X dispersivo de energia de desvio de silício (EDX) de alto ângulo (ângulo sólido até $0,98$ esterradianos com uma área de detecção de 100 mm^2).

2.2.3. Testes fotocatalíticos

As reações de redução fotocatalítica do nitrobenzeno foram realizadas em vials de vidro de 4 mL em um fotoreator (**Figura 12**) com irradiação LEDs de luz roxa (410 nm) com 10 W de intensidade e agitação magnética. Em um ensaio típico são adicionados, Ni-PHI (10 mg), nitrobenzeno ($97,4 \mu\text{mol}$), Trietanolamina (TEOA) (80 mg), H_2O (1 mL), 1,4-dioxano (1,5 mL). A mistura reacional é purgada com Argônio durante 30 segundos antes de iniciar a reação.



Figura 12: Imagem do fotoreator utilizado para as reações de redução fotocatalítica do nitrobenzeno.

Os produtos de reação foram analisados por GC-FID e GC-MS. O rendimento da reação para anilina foi calculado pela equação abaixo:

$$\text{Convers\~{a}o} = \frac{\text{Mols (Anilina + azobenzeno + azoxybenzeno)}}{\text{mols}_{\text{nitrobenzeno}}} \times 100\%$$

E a seletividade para anilina foi calculada pela seguinte equação:

$$\text{Sel.}_{\text{Anilina}} = \frac{\text{mols}_{\text{anilina}}}{\text{Mols (anilina + azobenzeno + azoxybenzeno)}} \times 100\%$$

Experimentos subsequentes onde houve a variação de reagentes de sacrifício e solvente, foram realizados nas mesmas condições operacionais e de análise.

2.3. Resultados e Discussão

Através da metodologia de síntese ionotérmica onde Melamina e NaCl em proporção 1:10 (m/m) são submetidos a um tratamento térmico em uma mufla a 550 °C (2,3 °C.min⁻¹) durante 4 horas, foi possível obter materiais de nitreto de carbono cristalino com estrutura do tipo poli(heptazina imida) (PHI) com cátions de Na⁺ presentes nas unidades de heptazina. A partir desses materiais por meio de um procedimento simples e direto de troca catiônica utilizando sais de Ni²⁺, há uma substituição de cátions Na⁺ por Ni²⁺ na matriz do nitreto de carbono. O novo material obtido nessa etapa é denominado Ni-PHI. (**Figura 13**)

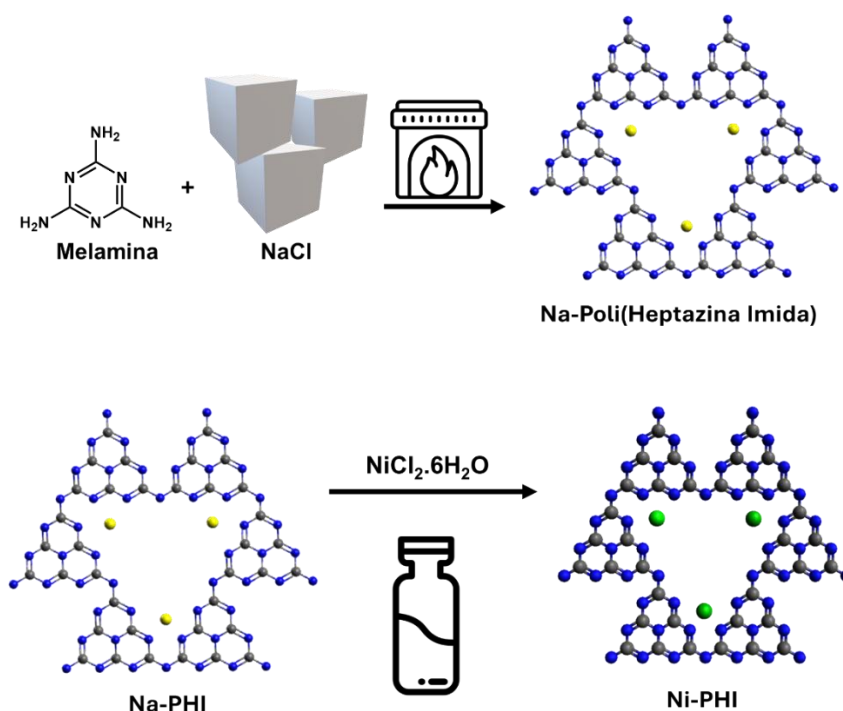


Figura 13 Esquema ilustrado sobre o processo de síntese dos materiais. Síntese do nitreto de carbono cristalino Na-PHI (em cima); Esquema de troca catiônica dos íons Na⁺ por Ni²⁺ (em baixo)

2.3.1. Caracterizações

Os materiais Na-PHI e Ni-PHI foram inicialmente analisados com relação a sua estrutura cristalina por meio de difratometria de raios-X (DRX) e morfológica através de microscopia eletrônica de alta resolução (HR-TEM) (**Figura 14a-c**). Observando as imagens de HR-TEM é possível inferir o alto grau de organização dos catalisadores sintetizados, demonstrando a vantagem do método de síntese empregado frente a métodos clássicos associados a produção de nitretos de carbono. A partir dos padrões de DRX da amostra de Na-PHI é possível corroborar seu alto grau de cristalinidade, apresentando um pico bem definido para a extensão (100) associada ao plano horizontal das folhas de heptazina. A microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular de alto ângulo com aberração corrigida (AC-HAADF-STEM) indica a presença de *single-atoms* de Ni do Ni-PHI, indicado na **Figura 14d**.

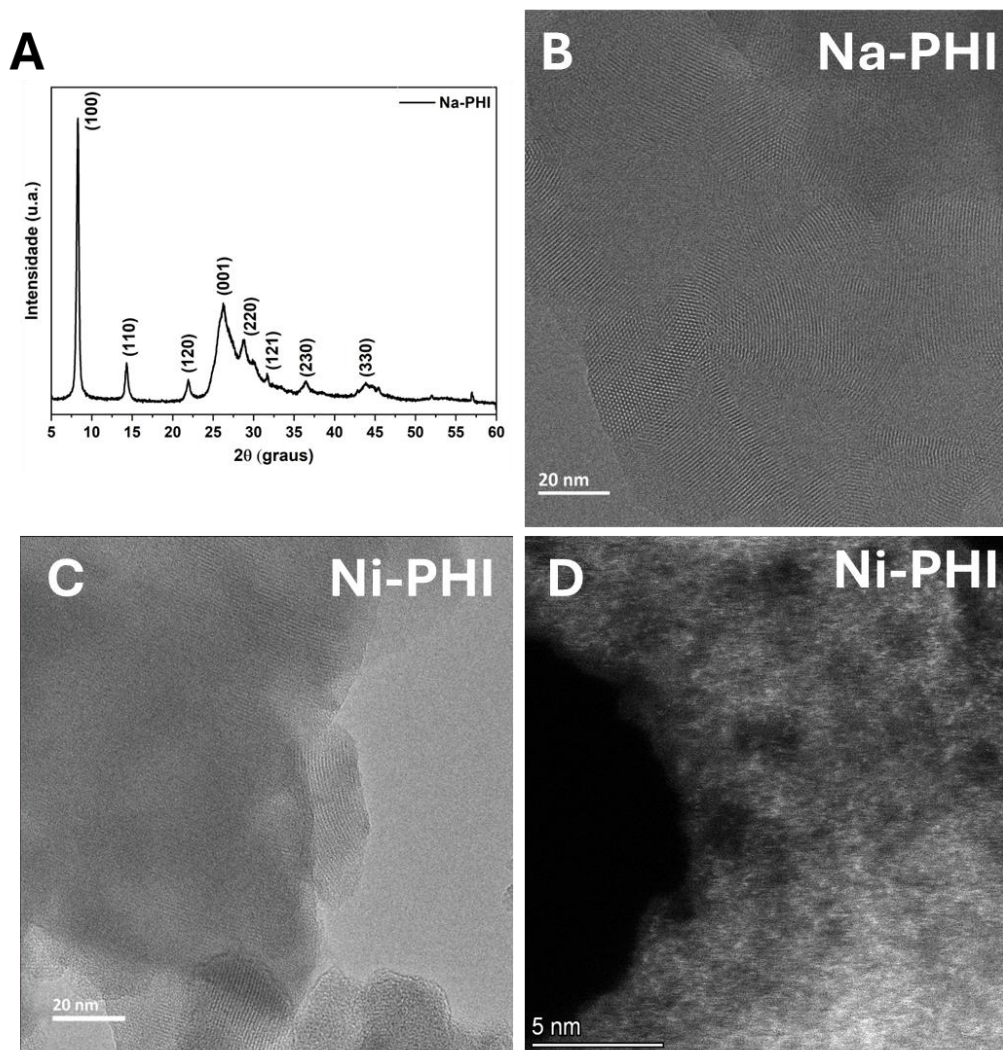


Figura 14 a) Padrão de DRX em pó para Na-PHI, b) Imagem HR-TEM do Na-PHI, c) imagem HR-TEM do Ni-PHI; d) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular do Ni-PHI

Para melhor investigar as modificações que a inserção de Ni^{2+} causam na estrutura do PHI, análises de DRX e FT-IR de todas as amostras sintetizadas foram realizadas e sumarizadas na **Figura 15**. Um comportamento inicialmente pode ser observado nos padrões de DRX, há uma tendência em que à medida que se aumenta a concentração de Ni^{2+} nas amostras mais exacerbada são alterações na estrutura cristalina do nitrato de carbono. Na porção de $2\theta = 8^\circ$, associado extensão 2D das folhas de heptazina, tem seu pico característico reduzido, fenômeno que pode ser atribuído ao processo troca catiônica, onde para cada íon de Ni^{2+} que é incorporado, dois íons de Na^+ são removidos para preservar o balanço de cargas, ademais somada a diferença entre raios iônicos entre ambas as

espécies (Ni = 83 pm; Na = 107 pm) pode afetar como os anéis de heptazina acomodam as espécies levando a deformações estruturais mínimas. Já na região de $2\theta = 25^\circ$ à 28° , associada a empilhamento das folhas de PHI, observa-se um singelo deslocamento para a esquerda, indicando um menor espaçamento interplanar, comportamento que pode estar associado a saída dos íons Na^+ e subsequentemente de moléculas de água de hidratação, permitindo assim um empilhamento mais compacto entre as folhas.

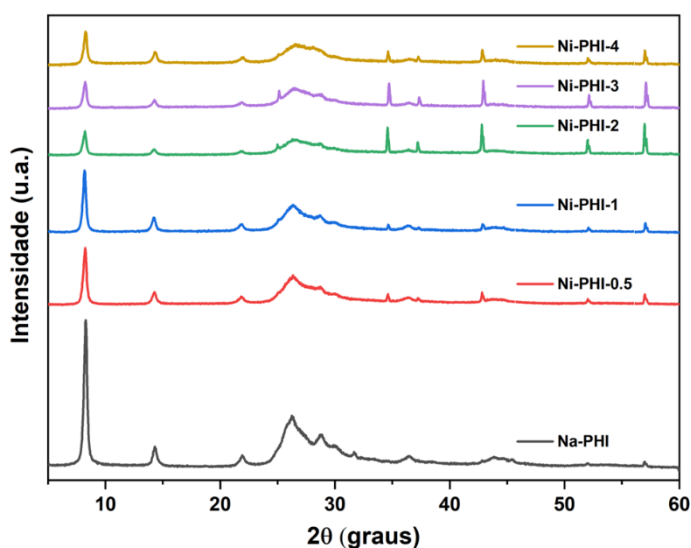


Figura 15 a) Padrões de DRX em pó para Na-PHI e diferentes Ni-PHI (0.5 a 4%)

Através da análise dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é possível observar que as espécies de Ni^{2+} encontram-se fortemente coordenadas na estrutura do PHI (**Figura 16 a-b**). Neles, é possível observar que não há nenhuma alteração pronunciada na região de número de onda de 3500 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} , porém na segunda porção dos espectros é possível observar há um pequeno deslocamento para a direita especialmente na região de banda = 1000 cm^{-1} associada a ligação M-NC_2 (nitrogênios de ponte negativos). Além disso, foi observado que a troca catiônica por Ni^{2+} no PHI é irreversível, o Ni-PHI resultante da troca catiônica não retorna à Na-PHI quando tratado por uma solução contendo cátions Na^+ .

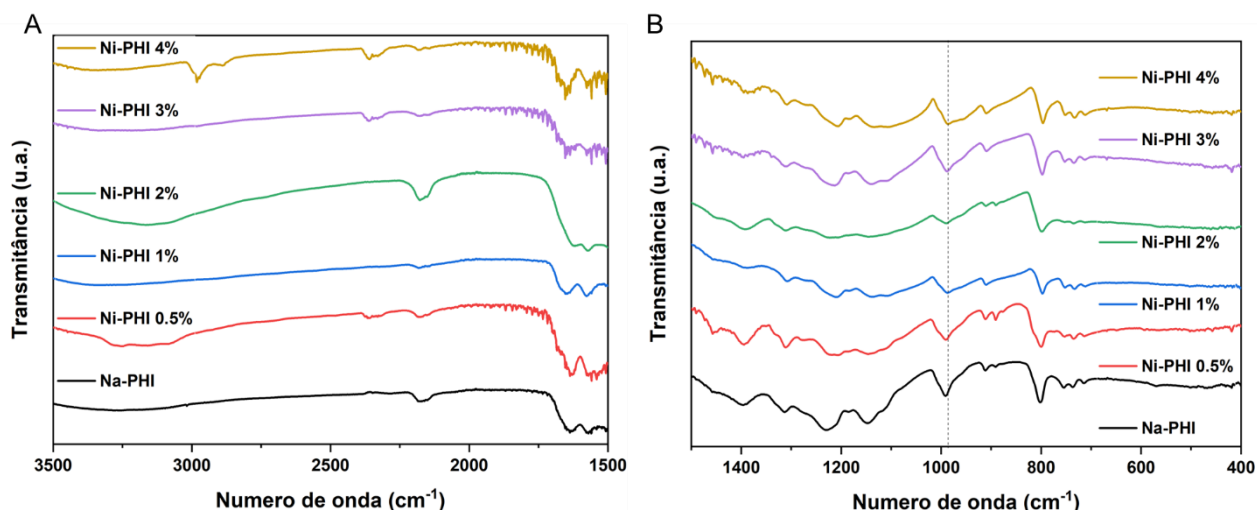


Figura 16: Espectros de FT-IR das amostras de Na-PHI e Ni-PHI a) Extensão de 3500 a 1500 cm^{-1} b) Extensão de 1500 a 400 cm^{-1}

A análise dos gráficos de espectroscopia UV-vis por reflectância difusa das amostras de Na-PHI e Ni-PHI sintetizadas demonstram que independente da porcentagem de Ni inserida na estrutura do PHI não leva a alteração perceptíveis no perfil de absorção (**Figura 17a**). Todos os catalisadores sintetizados possuem absorção máxima na região do visível em aproximadamente 465 nm. O *band-gap* foi calculado utilizando o método de a equação de Tauc (abaixo) e subsequentemente plotado como gráfico (**Figura 18b**).

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

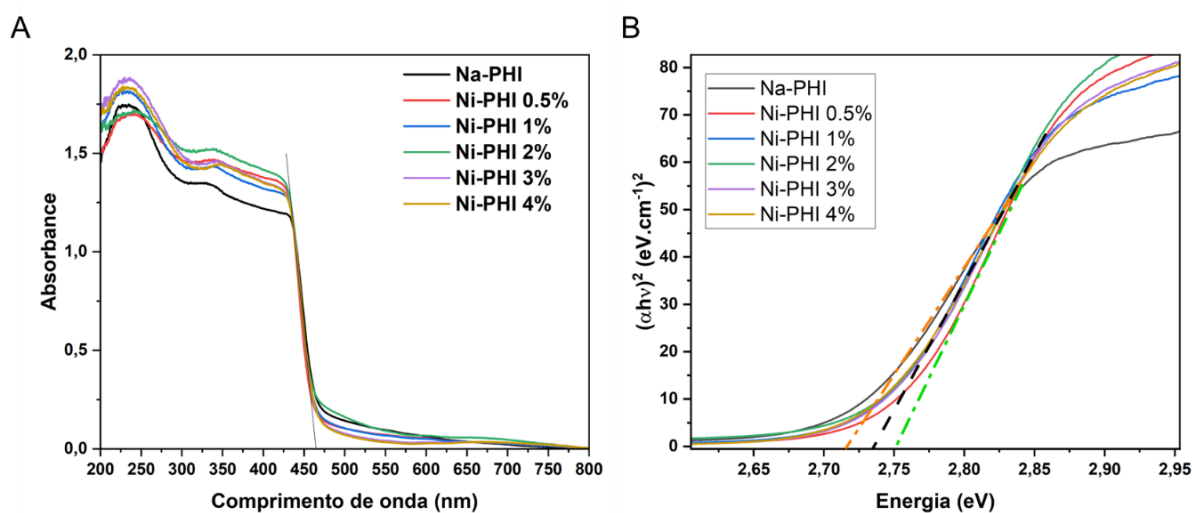


Figura 17 a) Espectro de UV-vis em modo de reflectância difusa para Na-PHI e Ni-PHI b) Gráfico de plot de Tauc para os diferentes catalisadores sintetizados.

O *band-gap* calculado pelo método de Tauc mostra que entre as seis amostras sintetizadas há um intervalo de apenas 0,09 eV onde o Na-PHI apresenta o valor mínimo de 2,68 eV e Ni-PHI-0.5% o valor mais alto em 2,75 eV, e o restante das amostras obtiveram o valor similar em 2,72 eV. Essencialmente todos os catalisadores obtidos são ativos na região visível do espectro eletromagnético e a inserção de Ni²⁺ na estrutura não levou a mudanças significativas nas propriedades eletrônicas entre os materiais, sendo assim todos os catalisadores obtidos possuem o mesmo potencial de excitação sob o comprimento de onda selecionado.

2.3.2. Testes Fotocatalíticos

Os catalisadores baseados em Ni-PHI foram aplicados em reações de redução fotocatalítica de nitrobenzeno à anilina por meio de reação de transferência de hidrogênio, com foco em utilizar H₂O como fonte de hidrogênio. Testes iniciais conduzidos tinham como objetivo verificar a viabilidade da reação nas condições planejadas e eleger o material de Ni-PHI com maior atividade fotocatalítica além de avaliar sua seletividade para a reação. A partir da **Figura 18** nota-se que o material Ni-PHI 2% apresentou atividade fotocatalítica até duas vezes maior comparado a segunda amostra mais ativa (Ni-PHI 0.5%), em todos os experimentos praticados a seletividade para anilina se demonstrou constante em 100%.

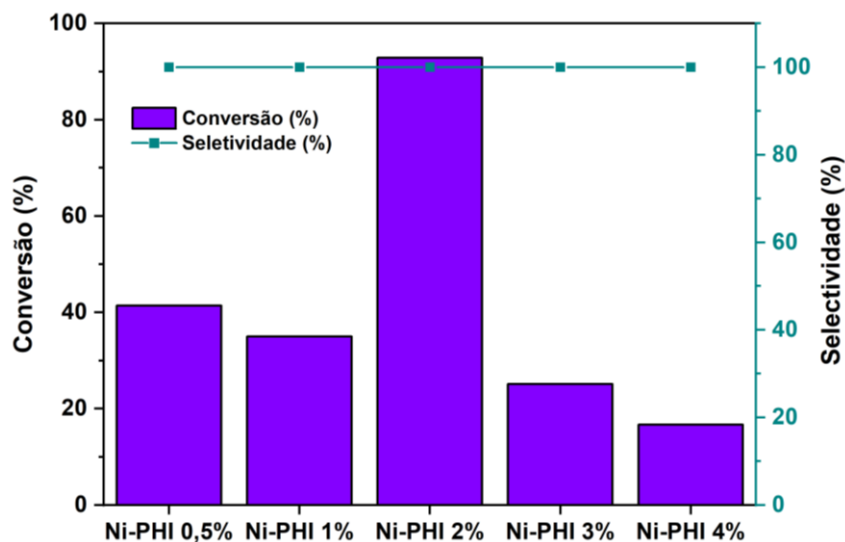


Figura 18 Valores de conversão e seletividade na redução de nitrobenzeno para aniline em diferentes espécies de Ni-PHI. Condições: Ni-PHI (10 mg), nitrobenzeno (97,4 μmol), TEOA (80 mg), H_2O (1 mL), 1,4-dioxano (1,5 mL), em 12 horas de reação.

Devido a altíssima atividade do material Ni-PHI 2%, este foi escolhido para a condução de experimentos subsequentes. Testes posteriores tiveram como objetivo avaliar o progresso reacional em diferentes durações (**Figura 19**), onde pode-se observar que durante uma reação em 5 horas o catalisador foi capaz de completamente consumir o reagente, mantendo a alta seletividade e mesmo em tempo curto de reação (1 hora) não há variação na seletividade, o que sugere que a redução da anilina não envolve a rota de acoplamento em espécies azo-azoxy, pois essa rota apresenta uma cinética mais longa, e intermediários menos reativos poderiam ser observados.⁵¹

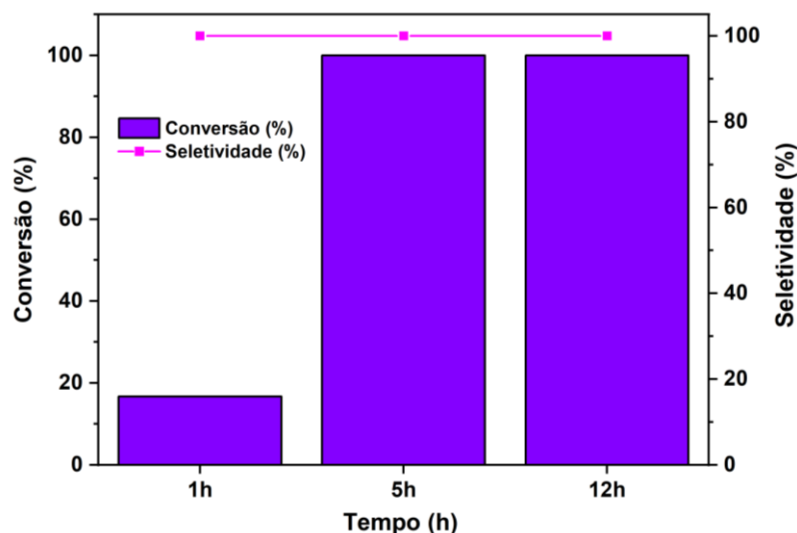


Figura 19 Valores de conversão e seletividade na redução de nitrobenzeno para anilina em Ni-PHI 2% em diferentes tempos reacionais. Condições: Ni-PHI (10 mg), nitrobenzeno (97,4 μ mol), TEOA (80 mg), H₂O (1 mL), 1,4-dioxano (1,5 mL).

Com o intuito tornar as condições reacionais mais ambientalmente amigáveis, testes utilizando glicerol ao invés de TEOA como capturador de buraco foram realizados (**Figura 20**). Devido ao status do glicerol como subproduto da produção de biodiesel, essa molécula apresenta certas vantagens frente TEOA como agente de sacrifício como: custo reduzido, baixa toxicidade e obtenção por fontes renováveis.

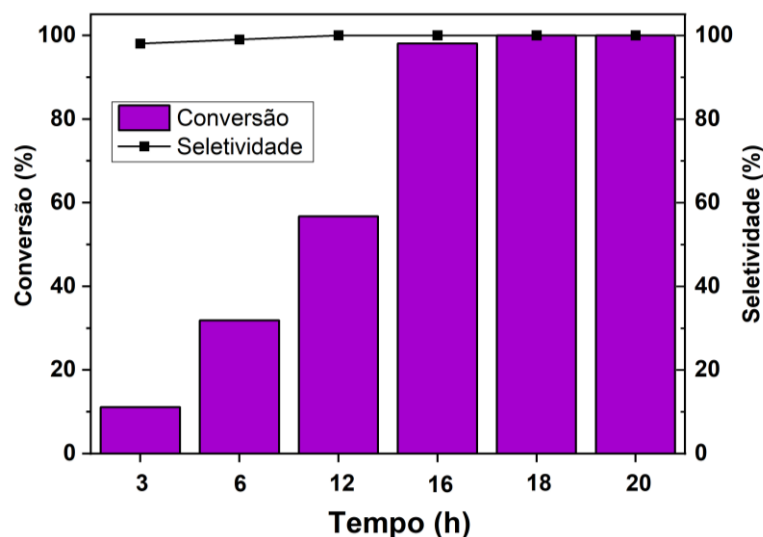


Figura 20 Valores de conversão e seletividade na redução de nitrobenzeno para anilina em diferentes tempos relacionas utilizando Ni-PHI 2% e glicerol como agente de sacrifício. Condições: Ni-PHI (10 mg), nitrobenzeno (97,4 μ mol), Glicerol (90 mg), H₂O (1 mL), 1,4-dioxano (1,5 mL).

A taxa de progresso reacional se mostrou significativamente menor utilizando glicerol como reagente de sacrifício quando comparado a TEOA, sendo necessária 16 horas de reação para atingir 100% de conversão, porém considerando fatores adjacentes como custo reacional, efluente gerado, a substituição de TEOA por glicerol ainda se mostra vantajosa, sendo importante salientar que a troca não acarretou alterações na seletividade ao longo da reação.

Uma nova alteração nas condições reacionais envolve a mistura de solventes utilizada, originalmente 1,4-dioxano é utilizado em combinação com H₂O como forma de aumentar a solubilidade do substrato, uma vez que nitrobenzeno não é solúvel em água. Etanol (EtOH) se apresenta como alternativa, visto sua alta miscibilidade com água em qualquer proporção além da capacidade de solubilizar o nitrobenzeno. Adicionalmente EtOH também se apresenta como um agente de sacrifício em potencial, eliminando a necessidade de adição externa.

Na **Figura 21**, observa-se que a reação conduzida na nova mistura EtOH/H₂O apresenta atividade similar a obtida utilizando glicerol como reagente de sacrifício, porém na ausência de glicerol há uma redução maior que 50% na conversão indicando que EtOH não é suficiente como agente de sacrifício nas condições apresentadas. Contudo a possibilidade de conduzir a reação apenas em EtOH/H₂O permite a simplificação do estudo do mecanismo no que tange a fonte de hidrogênio para redução.

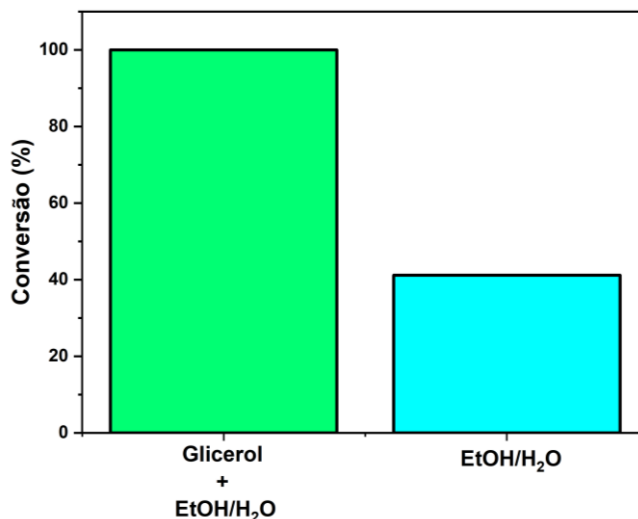


Figura 21: Valores de conversão para os testes de troca de mistura de solvente com e sem adição de glicerol. Condições: Ni-PHI 2% (10 mg), nitrobenzeno (97,4 μmol), Glicerol (90 mg), H₂O (1 mL), Etanol (1,5 mL), em 16 horas de reação.

2.3.3. Estudo do Mecanismo

Com o intuito de avaliar a fonte de hidrogênio envolvida na redução de nitrobenzeno para anilina, experimentos foram conduzidos utilizando espécies deuteradas de etanol (C₂H₅OD) e água (D₂O) **Figura 22**.

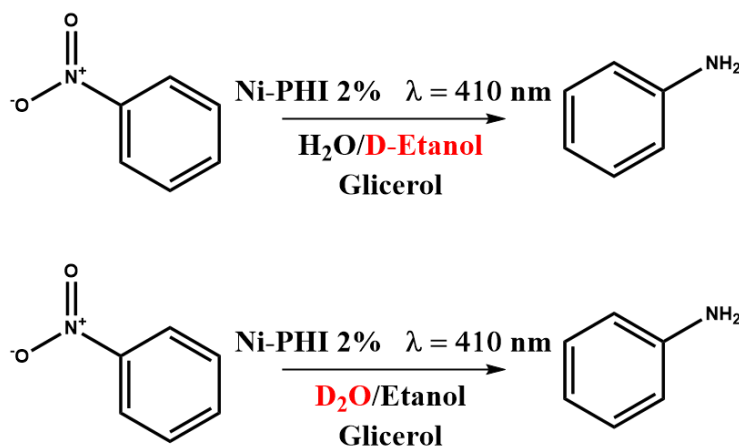


Figura 22 Ensaio proposto para investigação da espécie doadora de hidrogênio na redução fotocatalítica do nitrobenzeno

O produto reacional foi analisado por meio de GC-MS **Figura 23**, onde é possível observar que para a reação utilizando D-Etanol/H₂O, não há alteração significativa no padrão isotópico da anilina. Por outro lado, a reação que utiliza D₂O/Etanol, apresentou sinais de razão massa-carga compatíveis com anilina parcialmente deuterada ($m/z=94$) e totalmente deuterada ($m/z 95$), indicando que

a fonte de hidrogênio para a redução é água e não as espécies orgânicas utilizadas como agentes de sacrifício.

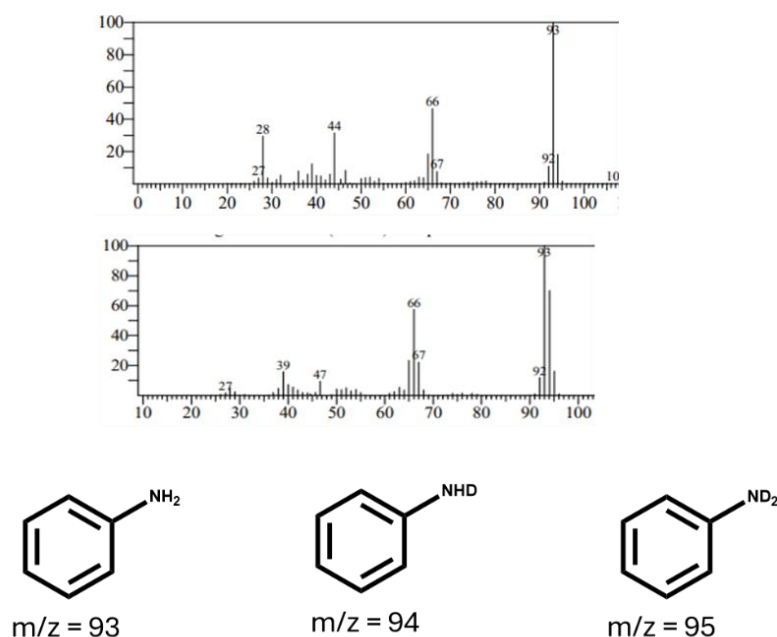


Figura 23: Espectro de massas da reação realizada com mistura D-Etanol/H₂O (em cima) e Etanol/D₂O (meio) acompanhado das razões m/z de diferentes isótopos de anilina (em baixo)

Além da investigação da fonte de hidrogênio, a utilização de D₂O também foi empregada para avaliar o efeito isotópico na cinética reacional, com intuito de investigar a possível etapa determinante da reação. Para tanto foram realizadas reações nas condições mais otimizadas para o progresso reacional e ambientalmente amigáveis, ou seja, mistura de solvente EtOH/H₂O, glicerol como agente de sacrifício e Ni-PHI 2% como fotocatalisador.

Na **Figura 24a** apresenta-se o gráfico obtido pela reação conduzida em H₂O e em D₂O, na **Figura 24b** as regressões lineares de ambas as reações.

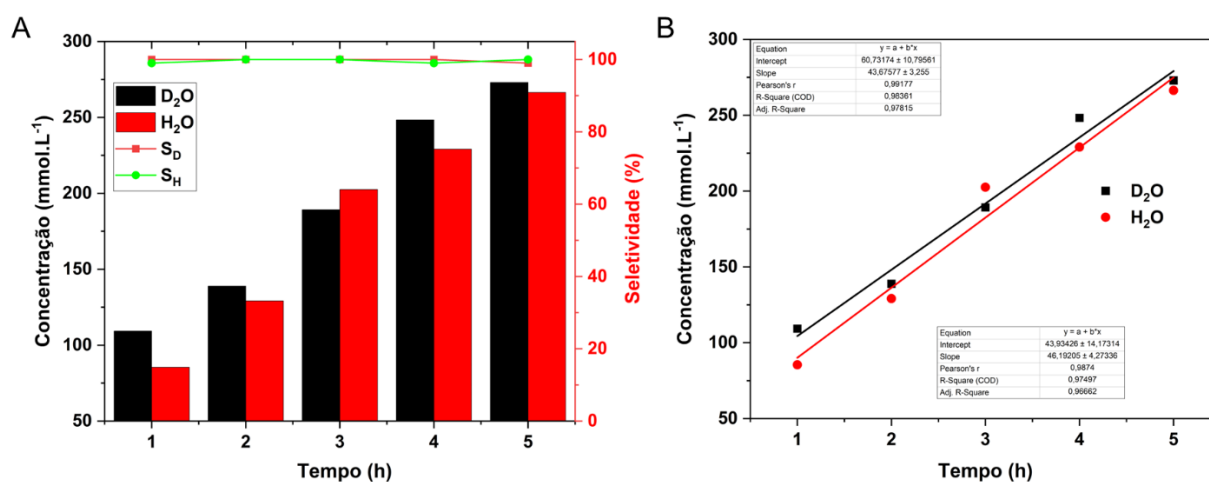


Figura 24 a) Gráfico de regime cinético para reação de redução do nitrobenzeno em H₂O e em D₂O **b)** Regressão linear de ambas as reações com seus componentes de inclinação

Ao realizar a regressão linear dada pela razão [Anilina] x Tempo em ambos os casos se obtém uma reta, indicando que o regime reacional obedece a uma reação de ordem zero cuja cinética reacional é dada pela equação

$$[A] = [A]_0 + kt$$

A constante cinética “k” é obtida pelo coeficiente angular de cada reta, onde para H₂O $k_H = 46,19 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e para D₂O $k_D = 43,67 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. O efeito isotópico cinético é tradicionalmente determinado pela razão entre as constantes:

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{46,19}{43,67} = 1,06$$

Um efeito isotópico com valor de 1,06 indica que a reação do isótopo mais leve é ligeiramente mais rápida que reação com o isótopo mais pesado. Um valor nessa ordem de magnitude é considerado normal, e significa que para essa reação especificamente a etapa determinante da reação não é influenciável pela variação de isótopos, ou seja, fenômenos de quebra ou formação de ligações O-H, N-H.⁶² Outros fenômenos acerca da reação são mais preponderantes, como por exemplo eventos de adsorção de substrato e dessorção de produto.

As evidências coletadas levaram a elaboração de um mecanismo possível para a reação (**Figura 25**). O catalisador Ni-PHI é excitado pela radiação visível, levando a formação de pares elétron/buraco, os elétrons são responsáveis pela redução da água e a geração de espécies H₀, enquanto os buracos levam a oxidação do agente de sacrifício. Em um momento seguinte nitrobenzeno é adsorvido no catalisador, e é submetido a sucessivas etapas de redução, a ausência de subprodutos de acoplamento N=N ou intermediários azo-azoxy benzeno, sugerem que a redução segue o processo direto para anilina. A anilina é então dessorvida do catalisador e retorna ao seio da solução, reiniciando o ciclo catalítico.

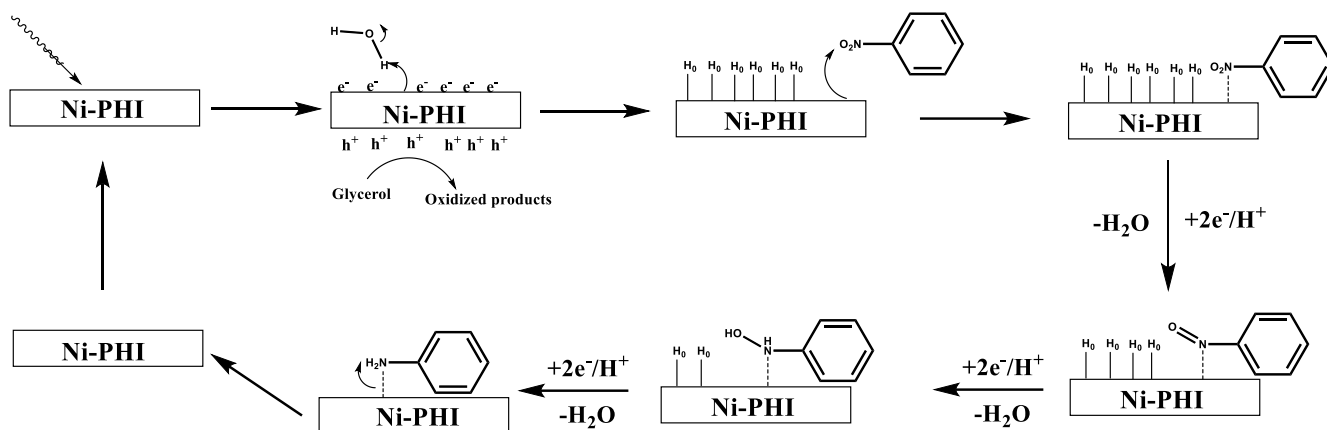


Figura 25 Mecanismo proposto para a redução fotocatalítica do nitrobenzeno para anilina em Ni-PHI.

2.4. Conclusão

Nessa sessão, foram realizados ensaios para a redução fotocatalítica do nitrobenzeno em catalisadores baseados em Ni-PHI em reações de transferência de hidrogênio. Através de sucessivas etapas de otimização foi possível alcançar ao final condições muito mais brandas às rotas tradicionais da síntese de anilina, com enfoque para o uso de solventes e reagentes ambientalmente amigáveis, luz visível como fonte de energia e água como fonte de hidrogênio.

Foi possível demonstrar através de ensaios isotópicos que a espécie responsável pela doação de hidrogênio é a água e não os agentes de sacrifício utilizados, e que apesar da grande energia associada a ligação O-H, estudos de efeito isotópico cinético demonstraram que a etapa determinante da reação não está associada a formação ou quebra de ligações com hidrogênio.⁶²

3. CAPÍTULO 2 – Síntese de derivados de quinolina

3.1. Objetivos

- Síntese de nitretos de carbono cristalino com estrutura de Poli(Heptazina Imida) (PHI);
- Protonação do Na-PHI por HCl;
- Caracterização dos materiais sintetizados;
- Aplicação do H-PHI na síntese fotocatalítica de derivados de quinolina;

3.2. Materiais e Métodos

3.2.1. Síntese do Catalisador

A síntese dos materiais do tipo Na-PHI utilizados nessa seção foram realizadas nas mesmas condições descritas no capítulo anterior.

Para a síntese do material H-PHI, foi utilizado um método de protonação direta do PHI por HCl em diferentes concentrações.²⁰ Nessa abordagem, Na-PHI (0,15 g) é adicionado em um recipiente, em seguida uma solução de HCl com concentrações 2 M; 6M e 12 M são adicionados ao sólido. A mistura é mantida sob agitação por 30 minutos. O sólido resultante é então lavado extensivamente com água deionizada para remoção do excesso de ácido. E os fotocatalisadores obtidos ao final são separados por centrifugação (8000 rpm, por 5 min) e secos por 12 horas em uma estufa a 80 °C.

3.2.2. Caracterização

As análises realizadas nessa seção seguem os mesmos procedimentos nos mesmos equipamentos descritos no capítulo anterior.

3.2.3. Testes fotocatalíticos

As reações síntese fotocatalítica de derivados de quinolina foram realizadas em vials de vidro de 4 mL no mesmo fotoreator utilizado no Capítulo 1 com irradiação LEDs de luz roxa (410 nm) com 10 W de intensidade e agitação magnética. Em um ensaio típico são adicionados, catalisador (10 mg),

nitrobenzeno (48,7 μmol), Etanol (2 mL). Antes de se iniciar a reação a mistura é sonicada por 30 segundos para melhor dispersão do catalizador. Todas as reações foram realizadas em temperatura de 45 °C.

Os produtos de reação foram analisados por GC-MS. O rendimento da reação para anilina foi calculado pela equação abaixo:

$$\text{Conversão} = \frac{\text{Mols}_{\text{produtos}}}{\text{mols}_{\text{nitrobenzeno}}} \times 100\%$$

E a seletividade para anilina foi calculada pela seguinte equação:

$$\text{Sel.}_{\text{Anilina}} = \frac{\text{mols}_{\text{Quinaldina}}}{\text{Mols}_{\text{Produtos}}} \times 100\%$$

Experimentos subsequentes onde houve a variação de reagentes, de solventes, e catalizadores foram realizados nas mesmas condições operacionais e de análise.

3.3. Resultados e Discussão

A síntese do material H-PHI foi realizada através de um método de protonação direta utilizando HCl como fonte de prótons. As diferentes molaridades de concentração de ácido foram utilizadas para averiguar como o grau de protonação pode afetar as propriedades físico-químicas do PHI. A **Figura 26** ilustra de forma simplificada o processo de protonação abordada.

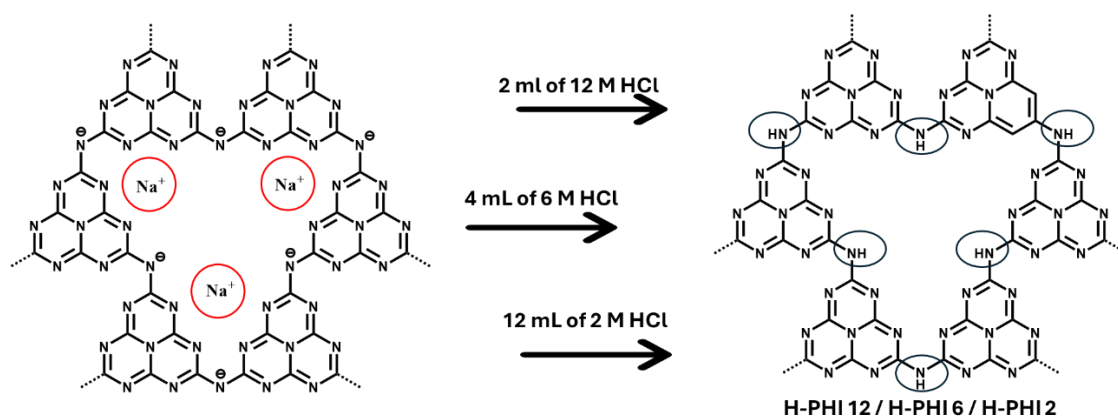


Figura 26: Esquemática do processo de protonação do Na-PHI para H-PHI por diferentes concentrações de ácido clorídrico.

3.3.1. Caracterizações

Na **Figura 27** são apresentados os padrões de DRX entre o Na-PHI, H-PHI 2, H-PHI 6 e H-PHI 12, observa-se que há uma tendência linear de perda de cristalinidade total do material à medida que se aumenta o grau de protonação entre as amostras (2 a 12 M). O pico presente na região de $2\theta = 8^\circ$ associados a extensão 2D é progressivamente diminuído nas amostras de H-PHI até seu desaparecimento no H-PHI 12. O evento de protonação ocorre nos nitrogênios negativos (em ponte) nas estruturas de heptazia (vide **Figura 26**), tão reação leva a uma mudança na hibridização dos orbitais do nitrogênio de sp^2 para sp^3 . Essa mudança é acompanhada por uma alteração da geometria das ligações do nitrogênio, que causa uma perda na homogeneidade da extensão horizontal.²⁰

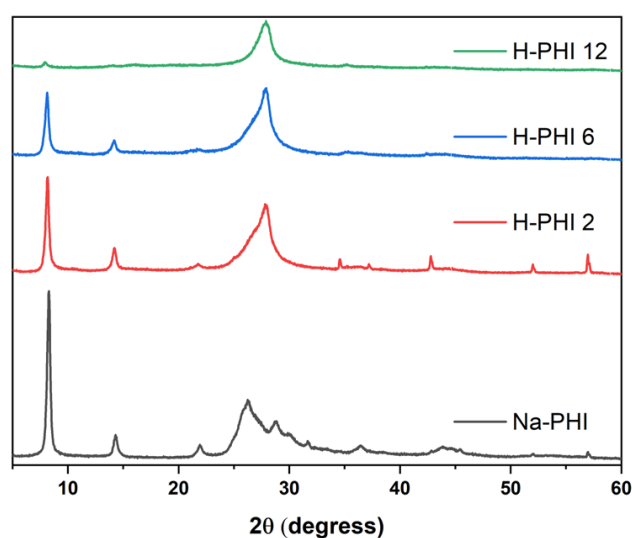


Figura 27: Padrões de DRX em pó para Na-PHI e diferentes H-PHI.

Além da alteração da extensão 2D também se nota uma mudança na região de $2\theta = 25-30^\circ$, associada ao empilhamento das folhas do PHI, caracterizado pelo deslocamento do pico principal para a direita significando menores distâncias interplanares. Esse fenômeno pode ser novamente associado ao processo de protonação, onde a neutralização das cargas negativas nos nitrogênios pela ação de íons H^+ acarreta a remoção de cátions Na^+ previamente estabilizados por forças eletrostáticas. A neutralização das cargas entre as folhas permite uma aproximação entre elas uma vez que não há forças de repulsão, e a eliminação de Na^+ também leva a perda da sua água de hidratação, reduzindo o volume interplanar.

A análise do espectro de infravermelho revela que a protonação do PHI também gera mudanças em sua estrutura, quando comparado ao Na-PHI originário (**Figura 28a**). Como mencionado no Capítulo 1, a espectroscopia de infravermelho permite investigar a presença de coordenação metal e o suporte caracterizado pela banda $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$.⁶³ Na **Figura 28b** observa-se que para a amostra original de Na-PHI há uma banda bem definida na região, mas que a partir da amostra H-PHI ela não está mais presente, indicando uma perda significativa de Na^+ que estava coordenado ao PHI. Alterações também são observadas na região entre $1350\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ onde o aparecimento de bandas geminadas está diretamente associado a presença de amins oriundas da protonação dos nitrogênios em ponte.⁶³

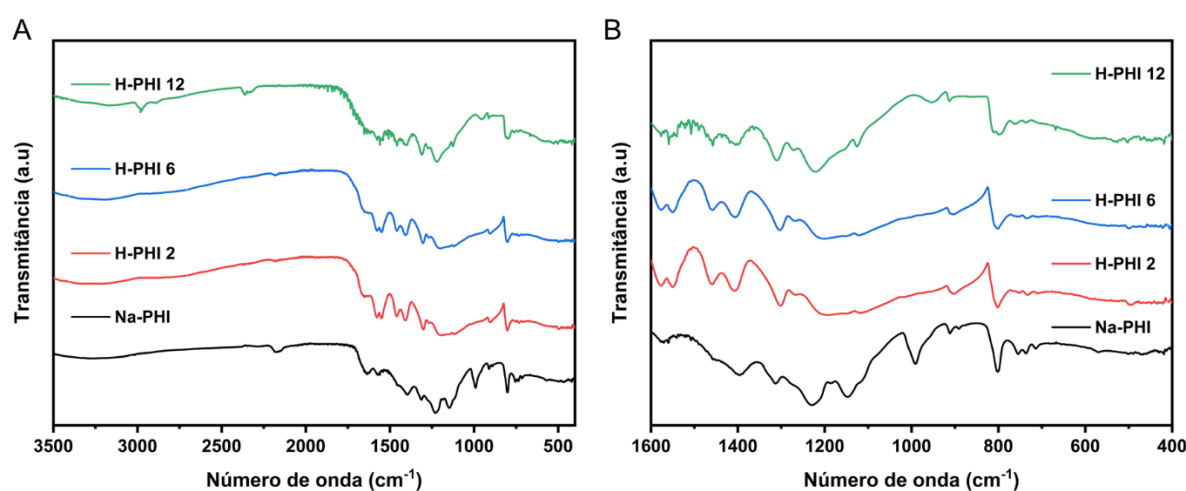


Figura 28: a) Espectro FT-IR para Na-PHI e H-PHI b) Espectro FT-IR para Na-PHI e H-PHI na região de $1600\text{ a }400\text{cm}^{-1}$

As imagens de microscopia de transmissão dos materiais Na-PHI e H-PHI 12 (**Figura 29**) revelam mais evidências das alterações na cristalinidade do PHI. As franjas de rede são aparentes em ambas as imagens, porém na amostra de H-PHI elas se apresentam menos ordenadas e não são contínuas, fatores que sugerem a perda de homogeneidade e cristalinidade no material.

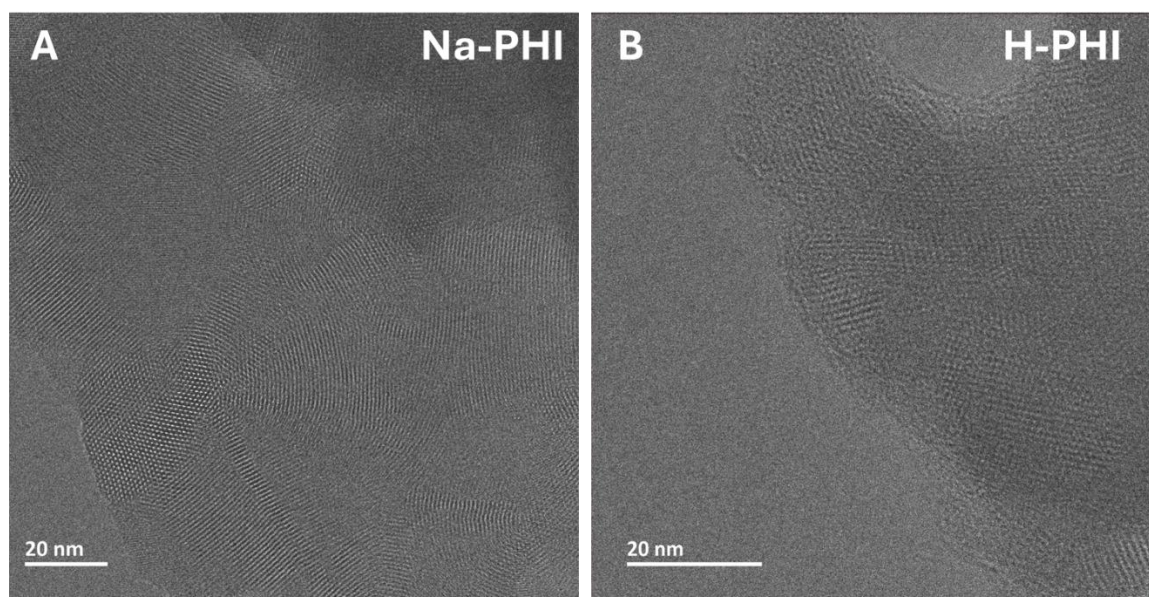


Figura 29: *a)* Imagem HR-TEM do Na-PHI, *b)* imagem HR-TEM do H-PHI;

Dados coleados por espectroscopia de UV-vis por reflectância revelam alterações optoeletrônicas nos materiais H-PHI ao compará-los entre si e Na-PHI original. Na **Figura 30** é possível notar nitidamente um deslocamento hipsocrômico à medida que se incrementa o grau de protonação, com Na-PHI possuindo banda de absorção em 460 nm, H-PHI 2 em 452 nm, e H-PHI 12 em 435 nm a alteração na banda de absorção também é observada na coloração do material que varia de amarelo vívido no Na-PHI à completamente branco para o H-PHI. O gráfico utilizando o método de Tauc foi construído utilizando transições indiretamente permitidas ($r = 2$), mostra que as amostras de H-PHI possuem um band-gap ligeiramente maior que o Na-PHI, se aproximando do ultravioleta.

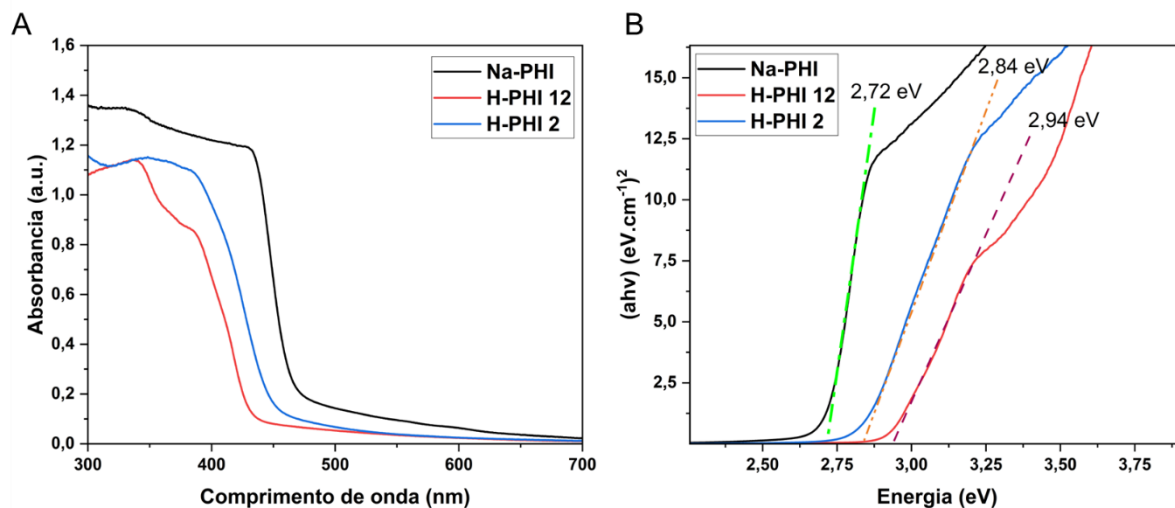


Figura 30: a) Espectro de UV-vis em modo de reflectância difusa para Na-PHI e H-PHI b) Gráfico de plot de Tauc para os diferentes catalisadores sintetizados.

Apesar variações no comprimento de onda de excitação presentes no H-PHI, o comprimento de selecionado para os testes fotocatalíticos ainda é suficientemente adequado para ativação dos fotocatalisadores.

3.3.2. Testes fotocatalíticos

Os fotocatalisadores baseados em PHI preparados foram aplicados na reação de síntese fotocatalítica de derivados de quinolina a partir de nitrobenzeno e etanol. Testes exploratórios conduzidos utilizando Na-PHI e H-PHI 12 (**Figura 31**) revelam um comportamento muito distinto entre os produtos obtidos por cada material, onde para o Na-PHI houve a formação exclusiva de anilina enquanto para o H-PHI 12 foram observados dois produtos derivados de quinolina e anilina como produtos principais identificados. A diferença de desempenho entre as espécies pode ser associada as propriedades ácidas do H-PHI, como mencionado na introdução, após a formação da enamina pela reação de condensação entre a anilina e o aldeído, reações de rearranjo e eliminação catalisadas por H^+ são essenciais para o fechamento de anel da quinolina, sendo assim o H-PHI atua em duas funções, atuando como fotocatalisador na reação de transferência de hidrogênio/oxidação de álcool e como catalisador ácido na formação da quinolina.

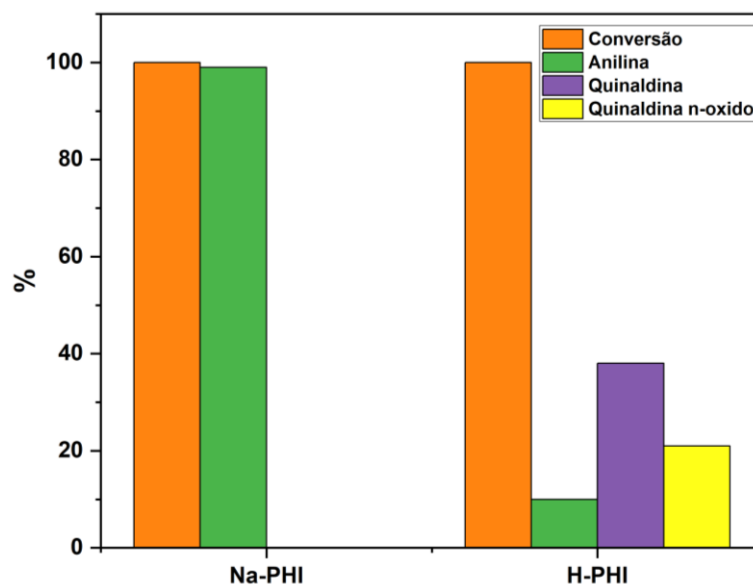


Figura 31: Valores de conversão e seletividade da síntese de quinolina por Na-PHI e H-PHI em 12 horas de reação. Catalisador (10 mg), nitrobenzeno (48,7 μmol), Etanol (2 mL).

Testes subsequente utilizando H-PHI 2 e H-PHI 6 demonstraram, de maneira surpreendente nenhuma atividade para a reação, seja para a redução do nitrobenzeno ou a síntese de quinolinas. Esforços futuros serão realizados a fim de melhor compreender tal resultado. Desse modo, reações subsequentes foram realizadas apenas com H-PHI 12.

Ensaio buscando analisar o progresso reacional demonstraram uma reação relevante e antagônica entre a produção de quinaldina e quinaldina n-óxido (**Figura 32**). Nela é possível observar que na primeira hora de reação a quantidade de ambas as espécies é similar, porém com o aumento do tempo percebe-se um decréscimo para quinaldina acompanhado de um aumento para a quinaldina n-óxido, em tempos mais longos de reação o padrão se inverte, com a quinaldina sendo o produto majoritário da reação.

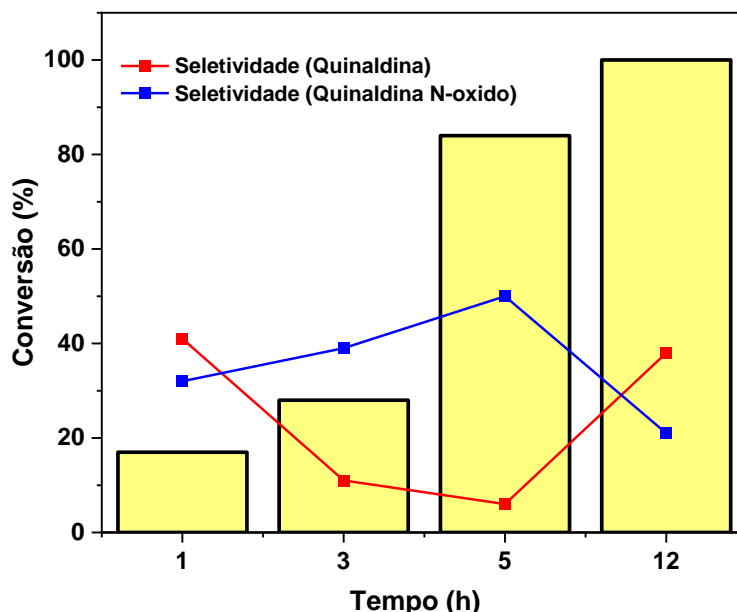


Figura 32: Valores de conversão e seletividade da síntese de quinolona por H-PHI em diferentes tempos de reação. Catalisador (10 mg), nitrobenzeno (48,7 μmol), Etanol (2 mL).

Uma hipótese sugerida para o comportamento observado é a de que o fato de a reação não passar por purga com gás inerte, torna o meio suscetível a oxidação. Trabalhos anteriores do grupo de pesquisa já demonstraram que H-PHI é capaz de produzir H_2O_2 fotocataliticamente.⁶⁴ O eventual crescimento na produção de quinolona pode ser então atrelado ao completo consumo de O_2 no meio, e a redução da quinolona n-óxido para quinolona.

Além de catalisadores baseados em H-PHI, experimentos utilizando o catalisador Ni-PHI 2% foram propostos uma vez que o material se demonstrou ativo para a redução de nitrobenzeno para anilina. Sugeriu-se a adição catalítica de ácidos inorgânicos afim de testar a hipótese da ação dual do H-PHI 12. Pela **Figura 33** é possível observar a diferença de produtos obtidos após adição de ácido inorgânicos na presença de Ni-PHI, com a presença significativa de derivados de quinolona, em especial a 6-metoxi-2-metilquinolona.

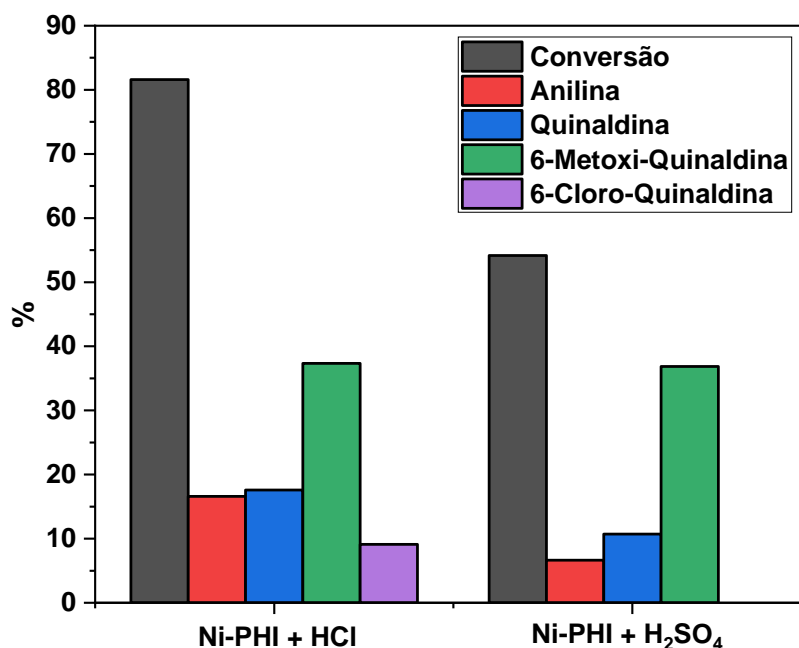


Figura 33: Valores de conversão e seletividade da síntese de quinolina por Ni-PHI na presença de ácidos inorgânico. Condições: Ni-PHI (10 mg), nitrobenzeno (48,7 μmol), Etanol (2 mL), ácido (10 μL), irradiação 10W (410 nm), 12 horas à 45 °C.

3.3.3. Proposta de mecanismo

De acordo com os resultados expostos, associado a evidências obtidas por GC-MS em combinação com o que é reportado na literatura, foi construído o mecanismo simplificado (**Figura 34**). Nessa reação catalisada por H-PHI, inicialmente ocorre a redução de nitrobenzeno à anilina e a oxidação de etanol a acetaldeído. Anilina e o aldeído reagem por meio de uma reação de condensação formando uma enamina que ataca uma segunda molécula de acetaldeído, formando um composto intermediário A. O fechamento do anel é catalisado pelos sítios ácidos do H-PHI, ou H^+ no caso das reações de Ni-PHI, levando a formação da quinaldina.

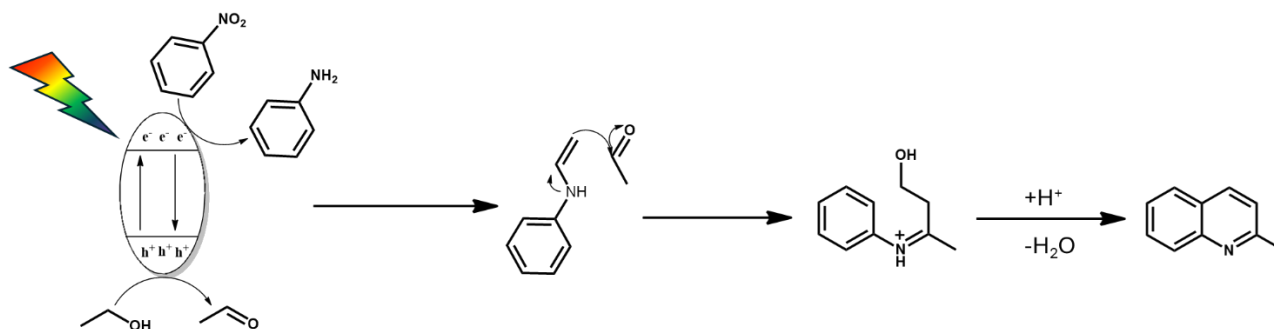


Figura 34: Mecanismo proposto para a síntese de quinaldina a partir de nitrobenzeno e etanol utilizando H-PHI.

3.4. Conclusão

Nessa sessão, foram realizadas as sínteses de nitretos de carbono protonados (H-PHI), pode-se observar que o processo de protonação leva a graus diferentes de alterações físicas e químicas no nitreto, conferindo a ele novas propriedades catalíticas. Os materiais sintetizados foram aplicados na síntese fotocatalítica em uma etapa de derivados de quinolina a partir de nitrobenzeno e etanol, em catalisadores baseados em H-PHI. O catalisador demonstrou a capacidade de atuar tanto como redutor do nitrobenzeno a anilina utilizando etanol como fonte de prótons, e subsequentemente facilitar a formação de quinaldinas atuando como um catalisador ácido.

Também foi possível observar o que o catalisador Ni-PHI utilizado na sessão anterior também é capaz de sintetizar diferentes derivados de quinolina, porém com a necessidade de adição externa de ácidos inorgânicos para completar a reação.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A “redescoberta” dos nitretos de carbono poucas décadas atrás têm sido de grande relevância para as áreas de catálise, ciência de matérias e síntese orgânica, estes materiais devido as suas excelentes propriedades como estabilidade, potencial de modificação e *band-gap* ativo na região visível do espectro eletromagnético. Apesar da vasta gama de aplicações em diferentes áreas, muito dos materiais reportados são acompanhados de características como baixa cristalinidade, alta desordem e difícil reprodutibilidade o que leva a complicações para estabelecimento de *benchmarks* confiáveis.

Durante esse projeto de mestrado foram realizadas sínteses de nitretos de carbono de alta cristalinidade, através de um método simples e direto de tratamento térmico de melamina na presença de NaCl. O material oriundo dessa síntese é um nitreto de carbono com estrutura do tipo poli(heptazina imida) dotado de sítios de nitrogênio negativo, estabilizados por cátions de Na⁺. Estes por sua vez apresentam uma oportunidade de substituição por metais de transição através de um processo de troca iônica em fase aquosa. Metais se coordenam a centros de nitrogênio na estrutura de maneira irreversível e com alto grau de dispersão. O caráter aniônico da estrutura do Na-PHI também o permite ser submetido a protonação por ácidos inorgânicos, levando a formação de um nitreto com propriedades muito distintas do seu precursor. Materiais seguindo essas duas rotas sintéticas foram aplicados em duas diferentes, mas relacionadas reações orgânicas.

Para a reação de redução fotocatalítica do nitrobenzeno para anilina, foi utilizado Ni-PHI, onde foi verificado que o material é ativo e eficiente em realizar reações de transferência de hidrogênio a partir da água, utilizando agentes de sacrifício renováveis em condições de baixo impacto ambiental. Testes utilizando isótopos de deutério corroboraram a possível fonte de hidrogênio e permitiram avaliar que etapas associadas a quebra e formação de ligações com hidrogênio não são a etapa determinante da reação.

Já para síntese em uma etapa de quinolina foi utilizado o fotocatalisador H-PHI, este por sua vez demonstrou um comportamento dual, onde inicialmente é realizada a redução de nitrobenzeno a anilina e oxidação de etanol a acetaldeído, seguido da reação de acoplamento e fechamento de anel catalisado por ácido. Este mecanismo pode ser corroborado através da utilização de ácidos inorgânicos na presença de Ni-PHI nas mesmas condições.

5. REFERÊNCIAS

- (1) Masih, D.; Ma, Y.; Rohani, S. Graphitic C₃N₄ based noble-metal-free photocatalyst systems: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *206*, 556-588. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.061>.
- (2) Thomas, A.; Fischer, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M.; Müller, J.-O.; Schlögl, R.; Carlsson, J. M. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (41), 4893-4908.
- (3) Wang, Y.; Wang, X.; Antonietti, M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (1), 68-89.
- (4) Pauling, L.; Sturdivant, J. The structure of cyameluric acid, hydromelonic acid and related substances. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1937**, *23* (12), 615-620.
- (5) Redemann, C.; Lucas, H. Some derivatives of cyameluric acid and probable structures of melam, melem and melon. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62* (4), 842-846.
- (6) Miyake, Y.; Seo, G.; Matsushashi, K.; Takada, N.; Kanai, K. Synthesis of carbon nitride oligomer as a precursor of melon with improved fluorescence quantum yield. *Materials Advances* **2021**, *2* (18), 6083-6093, 10.1039/D1MA00579K. DOI: 10.1039/D1MA00579K.
- (7) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials* **2009**, *8* (1), 76-80. DOI: 10.1038/nmat2317.
- (8) Inagaki, M.; Tsumura, T.; Kinumoto, T.; Toyoda, M. Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials. *Carbon* **2019**, *141*, 580-607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.082>.
- (9) Teixeira, I. F.; Barbosa, E. C. M.; Tsang, S. C. E.; Camargo, P. H. C. Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47* (20), 7783-7817, 10.1039/C8CS00479J. DOI: 10.1039/C8CS00479J.
- (10) Rocha, G. F. S. R.; da Silva, M. A. R.; Rogolino, A.; Diab, G. A. A.; Noletto, L. F. G.; Antonietti, M.; Teixeira, I. F. Carbon nitride based materials: more than just a support for single-atom catalysis. *Chemical Society Reviews* **2023**, *52* (15), 4878-4932, 10.1039/D2CS00806H. DOI: 10.1039/D2CS00806H.
- (11) Mohamad Fakhrl Ridhwan, S.; Nurfatien, B.; Suriati, S. Recent Development of Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalyst for Environmental Pollution Remediation. In *Nanocatalysts*, Indrajit, S., Madhulata, S. Eds.; IntechOpen, 2018; p Ch. 3.
- (12) Xu, B.; Ahmed, M. B.; Zhou, J. L.; Altaee, A.; Xu, G.; Wu, M. Graphitic carbon nitride based nanocomposites for the photocatalysis of organic contaminants under visible irradiation: Progress, limitations and future directions. *Science of the Total Environment* **2018**, *633*, 546-559.
- (13) Grundmann, C.; Kreuzberger, A. Triazines. XIII. The ring cleavage of s-triazine by primary amines. A new method for the synthesis of heterocycles^{1, 2}. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77* (24), 6559-6562.
- (14) Bojdys, M. J.; Müller, J.-O.; Antonietti, M.; Thomas, A. Ionothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14* (27), 8177-8182. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200800190>.
- (15) Chen, Z.; Savateev, A.; Pronkin, S.; Papaefthimiou, V.; Wolff, C.; Willinger, M. G.; Willinger, E.; Neher, D.; Antonietti, M.; Dontsova, D. “The Easier the Better” Preparation of Efficient Photocatalysts—Metastable Poly (heptazine imide) Salts. *Advanced Materials* **2017**, *29* (32), 1700555.
- (16) Burmeister, D.; Müller, J.; Plaickner, J.; Kochovski, Z.; List-Kratochvil, E. J. W.; Bojdys, M. J. Size Effects of the Anions in the Ionothermal Synthesis of Carbon Nitride Materials.

Chemistry – A European Journal **2022**, 28 (33), e202200705. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.202200705>.

(17) Dontsova, D.; Pronkin, S.; Wehle, M.; Chen, Z.; Fettkenhauer, C.; Clavel, G.; Antonietti, M. Triazoles: a new class of precursors for the synthesis of negatively charged carbon nitride derivatives. *Chemistry of Materials* **2015**, 27 (15), 5170-5179.

(18) Chen, Z.; Vorobyeva, E.; Mitchell, S.; Fako, E.; López, N.; Collins, S. M.; Leary, R. K.; Midgley, P. A.; Hauert, R.; Pérez-Ramírez, J. Single-atom heterogeneous catalysts based on distinct carbon nitride scaffolds. *National Science Review* **2018**, 5 (5), 642-652.

(19) da Silva, M. A. R.; Silva, I. F.; Xue, Q.; Lo, B. T. W.; Tarakina, N. V.; Nunes, B. N.; Adler, P.; Sahoo, S. K.; Bahnemann, D. W.; López-Salas, N.; et al. Sustainable oxidation catalysis supported by light: Fe-poly (heptazine imide) as a heterogeneous single-atom photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2022**, 304, 120965. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120965>.

(20) Schlomberg, H.; Kröger, J.; Savasci, G. k.; Terban, M. W.; Bette, S.; Moudrakovski, I.; Duppel, V.; Podjaski, F.; Siegel, R.; Senker, J. r. Structural insights into poly (heptazine imides): a light-storing carbon nitride material for dark photocatalysis. *Chemistry of Materials* **2019**, 31 (18), 7478-7486.

(21) Savateev, A.; Pronkin, S.; Epping, J. D.; Willinger, M. G.; Wolff, C.; Neher, D.; Antonietti, M.; Dontsova, D. Potassium Poly (heptazine imides) from Aminotetrazoles: Shifting Band Gaps of Carbon Nitride-like Materials for More Efficient Solar Hydrogen and Oxygen Evolution. *ChemCatChem* **2017**, 9 (1), 167-174.

(22) Barrio, J.; Li, J.; Shalom, M. Carbon Nitrides from Supramolecular Crystals: From Single Atoms to Heterojunctions and Advanced Photoelectrodes. *Chemistry – A European Journal* **2023**, 29 (62), e202302377. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.202302377>.

(23) Bonrath, W.; Medlock, J.; Müller, M.-A.; Schütz, J. De Gruyter, 2021. DOI: doi:10.1515/9783110571189.

(24) Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and practice of heterogeneous catalysis*; John Wiley & Sons, 2014.

(25) Yang, X.-F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T. Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis. *Accounts of chemical research* **2013**, 46 (8), 1740-1748.

(26) Liu, L.; Corma, A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical reviews* **2018**, 118 (10), 4981-5079.

(27) Zhao, M.; Feng, J.; Yang, W.; Song, S.; Zhang, H. Recent Advances in Graphitic Carbon Nitride Supported Single-Atom Catalysts for Energy Conversion. *ChemCatChem* **2021**, 13 (5), 1250-1270.

(28) Zhang, L.; Ren, Y.; Liu, W.; Wang, A.; Zhang, T. Single-atom catalyst: a rising star for green synthesis of fine chemicals. *National Science Review* **2018**, 5 (5), 653-672.

(29) Shan, J.; Ye, C.; Zhu, C.; Dong, J.; Xu, W.; Chen, L.; Jiao, Y.; Jiang, Y.; Song, L.; Zhang, Y. Integrating interactive noble metal single-atom catalysts into transition metal oxide lattices. *Journal of the American Chemical Society* **2022**, 144 (50), 23214-23222.

(30) Hülsey, M. J.; Wang, S.; Zhang, B.; Ding, S.; Yan, N. Approaching molecular definition on oxide-supported single-atom catalysts. *Accounts of Chemical Research* **2023**, 56 (5), 561-572.

(31) Li, R.; Luo, L.; Ma, X.; Wu, W.; Wang, M.; Zeng, J. Single atoms supported on metal oxides for energy catalysis. *Journal of Materials Chemistry A* **2022**, 10 (11), 5717-5742, 10.1039/D1TA08016D. DOI: 10.1039/D1TA08016D.

(32) Alonso, G.; López, E.; Huarte-Larrañaga, F.; Sayós, R.; Prats, H.; Gamallo, P. Zeolite-encapsulated single-atom catalysts for efficient CO₂ conversion. *Journal of CO₂ Utilization* **2021**, 54, 101777.

- (33) Zhang, T.; Chen, Z.; Walsh, A. G.; Li, Y.; Zhang, P. Single-atom catalysts supported by crystalline porous materials: views from the inside. *Advanced Materials* **2020**, *32* (44), 2002910.
- (34) Song, Z.; Zhang, L.; Doyle-Davis, K.; Fu, X.; Luo, J. L.; Sun, X. Recent advances in MOF-derived single atom catalysts for electrochemical applications. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10* (38), 2001561.
- (35) Huang, H.; Shen, K.; Chen, F.; Li, Y. Metal–organic frameworks as a good platform for the fabrication of single-atom catalysts. *Acs Catalysis* **2020**, *10* (12), 6579-6586.
- (36) Pan, C.; El-khodary, S.; Wang, S.; Ling, Q.; Hu, X.; Xu, L.; Zhong, S. Research progress in graphene based single atom catalysts in recent years. *Fuel Processing Technology* **2023**, *250*, 107879. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107879>.
- (37) Zhang, Q.; Zhang, X.; Wang, J.; Wang, C. Graphene-supported single-atom catalysts and applications in electrocatalysis. *Nanotechnology* **2021**, *32* (3), 032001. DOI: 10.1088/1361-6528/abbd70.
- (38) Hu, L.; Huang, J.; Wang, J.; Jiang, S.; Sun, C.; Song, S. Efficiently photocatalytic H₂O overall splitting within the strengthened polarized field by reassembling surface single atoms. *Applied Catalysis B: Environmental* **2023**, *320*, 121945. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121945>.
- (39) Shen, J.; Luo, C.; Qiao, S.; Chen, Y.; Tang, Y.; Xu, J.; Fu, K.; Yuan, D.; Tang, H.; Zhang, H.; et al. Single-Atom Cu Channel and N-Vacancy Engineering Enables Efficient Charge Separation and Transfer between C₃N₄ Interlayers for Boosting Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Catalysis* **2023**, 6280-6288. DOI: 10.1021/acscatal.2c05789.
- (40) Han, C.; Qi, R.; Sun, R.; Fan, K.; Johannessen, B.; Qi, D.-C.; Cao, S.; Xu, J. Enhanced support effects in single-atom copper-incorporated carbon nitride for photocatalytic suzuki cross-coupling reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2023**, *320*, 121954. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121954>.
- (41) Wang, X.; Chen, X.; Thomas, A.; Fu, X.; Antonietti, M. Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic–Metal Hybrid Material. *Advanced Materials* **2009**, *21* (16), 1609-1612. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200802627>.
- (42) Colombari, F. M.; da Silva, M. A. R.; Homsí, M. S.; de Souza, B. R. L.; Araujo, M.; Francisco, J. L.; da Silva, G. T. S. T.; Silva, I. F.; de Moura, A. F.; Teixeira, I. F. Graphitic carbon nitrides as platforms for single-atom photocatalysis. *Faraday Discussions* **2021**, *227* (0), 306-320, 10.1039/C9FD00112C. DOI: 10.1039/C9FD00112C.
- (43) Diab, G. A. A.; da Silva, M. A. R.; Rocha, G. F. S. R.; Noleto, L. F. G.; Rogolino, A.; de Mesquita, J. P.; Jiménez-Calvo, P.; Teixeira, I. F. A Solar to Chemical Strategy: Green Hydrogen as a Means, Not an End. *Global Challenges* **2024**, *8* (6), 2300185. DOI: <https://doi.org/10.1002/gch2.202300185>.
- (44) Guo, M.; Zhang, M.; Liu, R.; Zhang, X.; Li, G. State-of-the-Art Advancements in Photocatalytic Hydrogenation: Reaction Mechanism and Recent Progress in Metal-Organic Framework (MOF)-Based Catalysts. *Advanced Science* **2022**, *9* (1), 2103361.
- (45) Marzouk, O. A. Expectations for the Role of Hydrogen and Its Derivatives in Different Sectors through Analysis of the Four Energy Scenarios: IEA-STEPS, IEA-NZE, IRENA-PES, and IRENA-1.5°C. *Energies* **2024**, *17* (3), 646.
- (46) Kourougianni, F.; Arsalis, A.; Olympios, A. V.; Yiasoumas, G.; Konstantinou, C.; Papanastasiou, P.; Georghiou, G. E. A comprehensive review of green hydrogen energy systems. *Renewable Energy* **2024**, *231*, 120911. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120911>.
- (47) Bugosen, S.; Mantilla, I. D.; Tarazona-Vasquez, F. Techno-economic analysis of aniline production via amination of phenol. *Heliyon* **2020**, *6* (12), e05778. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05778>.

- (48) Barbosa, E. C. M.; Fiorio, J. L.; Mou, T.; Wang, B.; Rossi, L. M.; Camargo, P. H. C. Reaction Pathway Dependence in Plasmonic Catalysis: Hydrogenation as a Model Molecular Transformation. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (47), 12330-12339. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201705749>.
- (49) Sharma, P.; Sasson, Y. Highly active Ru-g-C₃N₄ photocatalyst for visible light assisted selective hydrogen transfer reaction using hydrazine at room temperature. *Catalysis Communications* **2017**, *102*, 48-52. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.08.019>.
- (50) Deng, C.; Xie, S.; Li, Y.; Zhao, Y.; Zhou, P.; Sheng, H.; Ji, H.; Chen, C.; Zhao, J. Strong Spin Polarization Effect of Atomically Dispersed Metal Site Boosts the Selective Photocatalytic Nitrobenzene Hydrogenation to Aniline over Graphitic Carbon Nitride. *The Journal of Physical Chemistry A* **2023**, *127* (12), 2787-2794. DOI: 10.1021/acs.jpca.3c00634.
- (51) Patzsch, J.; Berg, B.; Bloh, J. Z. Kinetics and Optimization of the Photocatalytic Reduction of Nitrobenzene. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*, Original Research. DOI: 10.3389/fchem.2019.00289.
- (52) Turáková, M.; Králik, M.; Lehocký, P.; Pikna, E.; Smrčová, M.; Remeteiová, D.; Hudák, A. Influence of preparation method and palladium content on Pd/C catalysts activity in the liquid phase hydrogenation of nitrobenzene to aniline. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *476*, 103-112. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.025>.
- (53) Han, C.; Du, L.; Konarova, M.; Qi, D.-C.; Phillips, D. L.; Xu, J. Beyond hydrogen evolution: solar-driven, water-donating transfer hydrogenation over platinum/carbon nitride. *ACS Catalysis* **2020**, *10* (16), 9227-9235.
- (54) Zhao, E.; Li, M.; Xu, B.; Wang, X.-L.; Jing, Y.; Ma, D.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J.; Chen, Z. Transfer Hydrogenation with a Carbon-Nitride-Supported Palladium Single-Atom Photocatalyst and Water as a Proton Source. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61* (40), e202207410. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202207410>.
- (55) Pollak, P. *Fine chemicals: the industry and the business*; John Wiley & Sons, 2011.
- (56) Joshi, S. S.; Ranade, V. V. *Industrial catalytic processes for fine and specialty chemicals*; Elsevier, 2016.
- (57) Chelucci, G.; Porcheddu, A. Synthesis of Quinolines via a Metal-Catalyzed Dehydrogenative N-Heterocyclization. *The Chemical Record* **2017**, *17* (2), 200-216. DOI: <https://doi.org/10.1002/tcr.201600083>.
- (58) Zhang, C.; Gao, Z.; Ren, P.; Lu, J.; Huang, Z.; Su, K.; Zhang, S.; Mu, J.; Wang, F. Oxygen-implanted MoS₂ nanosheets promoting quinoline synthesis from nitroarenes and aliphatic alcohols via an integrated oxidation transfer hydrogenation–cyclization mechanism. *Green Chemistry* **2022**, *24* (4), 1704-1713, 10.1039/D1GC04058H. DOI: 10.1039/D1GC04058H.
- (59) Grigorieva, N. G.; Bayburtli, A. V.; Travkina, O. S.; Bubenov, S. V.; Kuvatova, R. Z.; Artem'eva, A. S.; Kutepov, B. I. Synthesis of Quinolines by the Skraup Reaction: Hierarchical Zeolites vs Microporous Zeolites. *ChemistrySelect* **2022**, *7* (11), e202103532. DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.202103532>.
- (60) Khusnutdinov, R. I.; Bayguzina, A. R.; Dzhemilev, U. M. Metal complex catalysis in the synthesis of quinolines. *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *768*, 75-114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.06.008>.
- (61) Hakki, A.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. Arenesulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silica Decorated with Titania: A Heterogeneous Catalyst for the One-Pot Photocatalytic Synthesis of Quinolines from Nitroaromatic Compounds and Alcohols. *ACS Catalysis* **2013**, *3* (4), 565-572. DOI: 10.1021/cs300736x.
- (62) Simon, H.; Palm, D. Isotope Effects in Organic Chemistry and Biochemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1966**, *5* (11), 920-933. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.196609201>.
- (63) Miller, T. S.; Jorge, A. B.; Suter, T. M.; Sella, A.; Corà, F.; McMillan, P. F. Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials. *Physical Chemistry*

Chemical Physics **2017**, *19* (24), 15613-15638, 10.1039/C7CP02711G. DOI: 10.1039/C7CP02711G.

(64) Rogolino, A.; Silva, I. F.; Tarakina, N. V.; da Silva, M. A. R.; Rocha, G. F. S. R.; Antonietti, M.; Teixeira, I. F. Modified Poly(Heptazine Imides): Minimizing H₂O₂ Decomposition to Maximize Oxygen Reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2022**, *14* (44), 49820-49829. DOI: 10.1021/acsami.2c14872.