

## Aplicação da ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para a detecção de sítios dispersos de $Mn^{2+}$ em fotocatalisadores à base de nitretos de carbono

José Balena G. Filho<sup>1\*</sup>, Marcos A. R. da Silva<sup>2</sup>, Izadora Rhaynna<sup>2</sup>, Fabiana Lesse<sup>1,2</sup>, Ivo Teixeira<sup>2</sup>, Caue Ribeiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Instrumentação - XV de Novembro 1452, São Carlos-SP, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos - Washington Luís km 235 - SP-310, São Carlos-SP, Brazil

### Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é uma técnica formidável para identificar/determinar a dispersão de espécies que possuem elétrons desemparelhados (e.g., cátions metálicos e defeitos estruturais). Todavia, existem poucos estudos voltados para essa finalidade, principalmente na catálise heterogênea, campo em que a disponibilidade dos sítios ativos é fundamental para uma alta performance do sistema catalítico. Nesse trabalho, foram utilizadas estruturas semicondutoras de poli (heptazida-imidas), sintetizadas com sódio (Na-PHI), como fotocatalisador suporte para a troca catiônica com  $Mn^{2+}$ , as quais são espécies ativas no EPR. Diferentes porcentagens de  $Mn^{2+}$  foram adicionados na matriz polimérica do Na-PHI e esses fotocatalisadores foram testados na oxidação de tolueno à benzaldeído, onde a ativação C-H é crucial para inserção do oxigênio na molécula.

ABSTRACT - Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy is a powerful technique for identifying and determining the dispersion of species that possess unpaired electrons (e.g., metal cations and structural defects). However, there are few studies focused on this purpose, especially in the field of heterogeneous catalysis, where the availability of active sites is crucial for achieving high catalytic performance. In this work, poly(heptazine imide) semiconductor structures synthesized with sodium (Na-PHI) were used as photocatalyst supports for cation exchange with  $Mn^{2+}$ , which are EPR active species. Different percentages of  $Mn^{2+}$  were added to the Na-PHI polymer matrix, and these photocatalysts were tested in the oxidation toluene to benzaldehyde, where C-H activation is key for oxygen insertion into the molecule.

*Keywords: Electron Paramagnetic Resonance; Single-Site Catalysis; Photocatalysis,*

### Introdução

Os nitretos de carbono são os materiais que mais se destacam como plataforma suporte para sítios metálicos isolados na fotocatalise. Esse sinergismo semicondutor-metal tem sido explorado principalmente no campo da síntese orgânica, onde reações mediadas por espécies radiculares produzidas de forma seletiva podem economizar tempo e reagentes químicos em comparação com as rotas tradicionais. Recentemente as poli (heptazina-imidas), nome abreviado por PHI, tem mostrado uma atividade superior entre nitretos de carbono [1]. Além disso, esses compostos possuem cátions trocáveis na sua síntese (contra-íons dos grupos  $C=N^--C$ ), o que permite uma substituição por metais de transição. Nesse trabalho, foi explorada a inserção de  $Mn^{2+}$  em diferentes quantidades no Na-PHI, a atividade fotocatalítica desses materiais foi avaliada por meio da oxidação de tolueno em ácido benzoico, reações que já demonstraram ser sensíveis aos sítios isolados [2]. Na literatura a maior parte dos trabalhos evidenciam essas espécies usando técnicas associadas à radiação síncrotron (XAS) ou microscópios de alta resolução com detectores especiais (HAADF-STEM) [3], tais infraestruturas são de difícil acesso e em alguns casos a preparação da amostra

bem como o tratamento dos dados não são triviais. Visto isso, e como as espécies  $Mn^{2+}$  são íons ativos na EPR, essa técnica foi escolhida para caracterizar a dispersão desses centros paramagnéticos de forma direta e rápida.

### Experimental

#### Fotocatálise Heterogênea

Os experimentos foram realizados suspendendo 20 mg de catalisador em 1 mL de acetonitrila, dentro de um vial de 5 mL. Nesse volume foram adicionados 0,047 mmol de tolueno juntamente com 2.5  $\mu$ L de  $H_2SO_4$ . Um balão de oxigênio foi usado para manter o meio saturado com esse gás, a reação foi conduzida por 12h sob radiação de 410 nm. Os produtos foram identificados bem como os parâmetros catalíticos foram obtidos injetando a fração líquida do reator num GC-MS e GC-FID.

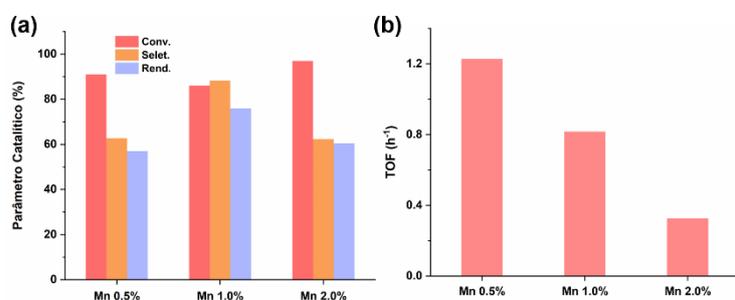
#### Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros foram obtidos pesando-se 10 mg de catalisador em um tubo de quartzo usual de EPR que foi inserido em um espectrômetro Bruker operando em banda X (~9.8 GHz). Para uma detecção mais detalhada da dispersão foram adicionados 30 mg de  $Ph_3P$  sob o material

sólido no tubo e essa mistura foi aquecida à 100 °C (em atm de argônio) para a coordenação dos sítios metálicos.

## Resultados e Discussão

Os resultados fotocatalíticos mostram uma alta conversão do tolueno com uma seletividade significativa para benzaldeído para as três concentrações de  $Mn^{2+}$  testadas, Fig. 1a. A maior atividade foi obtida para Mn-PHI 1%, seguido do Mn-PHI 2% e Mn-PHI 0.5%. Porém, quando o TOF é calculado para cada um dos materiais, nota-se que o valor cai significativamente a medida que aumenta a concentração do metal, indicando que a performance não está diretamente associada puramente à concentração, Fig. 1b.

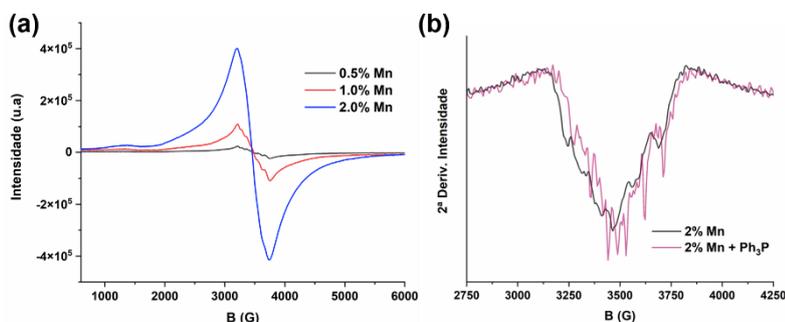


**Figura 1.** Conversão fotocatalítica do tolueno em benzaldeído (a), TOF da reação considerando a quantidade de  $Mn^{2+}$  como sítios ativos (b).

Os materiais foram então investigados por EPR. Na Fig. 2a é mostrado que a intensidade e o perfil do sinal são dependentes da quantidade de metal. O Mn-PHI 2% possui um espectro largo e intenso, o que reflete interações de troca características de clusters de  $Mn^{2+}$ . No caso de 1% e 0.5% é evidente as interações hiperfinas entre o spin eletrônico dos sítios com o spin nuclear do  $^{55}Mn$  ( $I = 5/2$ ), resultando em seis linhas espectrais. Esse tipo de acoplamento magnético elétron-núcleo é detectado quando as espécies estão mais isoladas, pois interação elétron-elétron são de natureza mais forte e alargam o sinal, colapsando as hiperfinas. No caso Mn-PHI 0.5%, imagens de HAADF-STEM foram adquiridas e os átomos isolados foram constatados.

Como o Mn-PHI 2% também teve uma alta atividade, suspeita-se que esse fotocatalisador além dos clusters também possui sítios isolados. Para investigar essa hipótese uma segunda derivada do sinal de EPR foi feita, essa estratégia reduz as contribuições dos clusters e resolve o sinal das espécies isoladas, Fig. 2a. O espectro da segunda derivada mostra assinaturas de hiperfinas, para determinar se essas espécies estão de fato isoladas e disponíveis para interação com substrato (superfície), o ligante  $Ph_3P$  foi adicionado. Nota-se desdobramentos adicionais das transições do  $Mn^{2+}$  indicando que os elétrons desse metal também estão “enxergando” um outro núcleo de  $I \neq 0$ , nesse

caso da  $^{31}P$  ( $I = 1/2$ ) da  $Ph_3P$ . Tais observações suportam fortemente a capacidade do uso da EPR para a detecção e identificação de sítios isolados superficiais em catalisadores heterogêneos e correlação com a atividade catalítica.



**Figura 2.** Espectros de EPR dos Mn-PHI em diferentes concentrações de  $Mn^{2+}$  (a) e segunda derivada do espectro do Mn-PHI 2% sem e com  $Ph_3P$ .

## Conclusões

As estruturas PHI são plataformas fotoativas base para a ancoragem de espécies metálicas isoladas, porém grande parte dos trabalhos empregam técnicas de difícil acesso e laboriosas para poder detectar esse tipo de sítio catalítico. Para a avaliar a dispersão de  $Mn^{2+}$  nesse trabalho foi usado a técnica de EPR, que fornece informações diretas e rápidas. As concentrações de estudadas foram de 0.5, 1.0 e 2.0% de metal em Na-PHI e todos mostraram atividade para oxidação do tolueno à benzaldeído. A análise dos valores de TOF, em conjunto com os dados de EPR, evidenciou que a dispersão dos sítios metálicos exerce papel crucial na eficiência catalítica. Além disso, foi mostrado que até no caso de 2.0% o material ainda possui sítios isolados acessíveis (estão na superfície), o que justifica a sua atividade. Com isso, tal trabalho evidencia a eficácia da técnica de EPR para a caracterização de sítios metálicos paramagnético em sistemas catalíticos heterogêneos.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a FAPESP (processo 2023/10329-1), ao LabIvo (DQ-UFSCAR), ao IQSC-USP e à Embrapa Instrumentação.

## Referências

- [1] Carbon nitride based materials: more than just a support for single-atom catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 52 (2023) 4878–4932.
- [2] Single-Atoms on Crystalline Carbon Nitrides for Selective C–H Photooxidation: A Bridge to Achieve Homogeneous Pathways in Heterogeneous Materials, *Adv. Mater.* 2304152 (2023) 1–13.
- [3] Electron paramagnetic resonance spectroscopy for the analysis of single-atom catalysts, *Chem Catal.* 4 (2024) 1–17.