



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALDENOR SOUZA DE OLIVEIRA

IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bpy)] NA MATRIZ SÓLIDA
SBA-15: DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- O45i Oliveira, Aldenor Souza de.
Imobilização do complexo *cis*-[ruiicl₂(dppb)(bpy)] na matriz sólida sba-15: desenvolvimento de novos materiais / Aldenor Souza de Oliveira. – 2013.
84 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2013.
Orientação: Prof. Dr. Jackson Rodrigues de Sousa.
1. Catalisadores. 2. Matrizes de sílica. I. Título.

CDD 545

ALDENOR SOUZA DE OLIVEIRA

IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bpy)] NA MATRIZ SÓLIDA SBA-15: DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS

Dissertação submetida à Comissão Julgadora do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica Orientador: Prof. Dr. Jackson Rodrigues de Sousa

FORTALEZA

2013

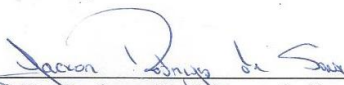
ALDENOR SOUZA DE OLIVEIRA

**IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO cis -[RU^{III}Cl₂(dppb)(bpy)] NA MATRIZ SÓLIDA
SBA-15: DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS**

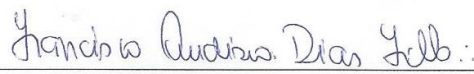
Dissertação submetida à Comissão Julgadora do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em 15/02/2013.

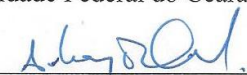
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Jackson Rodrigues de Sousa
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Francisco Audísio Dias Filho
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

A Deus por me dar o dom da vida.

Aos meus pais Antenor e Maria Odete, por todo amor e dedicação à minha educação, e pelos valores que me ensinaram.

Aos meus irmãos Cristiane e Cristiano, pela amizade, carinho e pelos momentos de descontração. A minha mulher Débora, por todo amor, carinho e dedicação.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Professor Dr. Jackson Rodrigues de Sousa, pela minha iniciação científica e excelente orientação que culminou com a realização deste trabalho.

Aos professores participantes da banca examinadora Audisio Filho e Adonay Loiola pelas valorosas contribuições e sugestões.

Aos querido amigos do grupo de Bioinorgânica:

Adilson, Amanda, André, André Fernandes, Aurideia, Carlos, Catherine, Denise, Dieric, Elis, Felipe, Fernando, Florêncio, Gilmara, Hyves, Jefferson, Marcos, Michele, Natana, Natali, Nayara, Ordelei, Patrícia, Paula, Pedro, Pricila, Ramon, Ricardo, Samuel, Socorro, Solange, Sérgio, Tércio, Tiago, Ticiano e Wallison, pelos momentos de descontração e discussões científicas.

Aos inesquecíveis amigos da turma 2006 de Licenciatura em Química, Adriano, “Marquinhos”, “Chaguinha”, “Lima”, Patrícia, Rafael, João Paulo, Tiago e Luelc pelos momentos de descontração e estudos.

Aos Professores do Grupo de Bioinorgânica, Audísio Filho, Eduardo, Elisane, Idalina, Izaura, Karine Jackson e Luizinho pelo apoio e orientações em geral.

“Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito boa para ser insignificante” (Charles Chaplin)

RESUMO

Este trabalho foi realizado com o objetivo principal de acrescentar informações científicas sobre a imobilização de complexos metálicos em matrizes sólidas, propondo uma ligação covalente entre o complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bipy)] e a matriz sólida mesoporosa Santa Bárbara Amorphus (SBA-15). Para a imobilização do complexo por ligação covalente, utilizou-se como estratégia o “*Grafting*”(encherto) da matriz sólida com grupos bipyridínicos, a partir da reação entre o agente sililante 3-aminopropiltriétoxissilano(3-APTES), o ligante 4,4’-(clorocarbonil)-2,2’-bipyridina(Cl-bpy) e a matriz SBA-15, obtendo-se o sólido SBA-4,4’-bis(clorocarbonil)-2,2’-bipyridina-bis[(3-trietoxissililpropil)amida](SBA-bpy). Posteriormente, o complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)PPh₃] foi adicionado ao composto SBA-bpy obtendo-se o novo sólido SBA-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bpy)] (SBA-bpy-RuCl). O novo composto sintetizado foi submetido à técnicas de caracterização espectroscópicas, termogravimétricas, adsorção e desorção de N₂ e estudo eletroquímico. Os resultados de FTIR, apresentam indício da ligação entre o agente sililante 3-APTES e o ligante Cl-bpy, e, os espectros de ²⁹Si-CP/NMR- MAS e ¹³C-CP/NMR- MAS confirmam a interação química entre as espécies SBA-15, 3-APTES e Cl-bpy bem como a formação da espécie SBA-bpy-RuCl. Os espectros de UV-vís e o estudo eletroquímico apresentam sinais da formação do complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(bpy)] e os resultados de BET confirmam a presença deste complexo no interior da matriz sólida. A reatividade do complexo imobilizado foi inicialmente verificada com a utilização das moléculas de prova NCS- e CO para obter as espécies SBA-bpy-RuNCS e SBA-bpy-RuCO. A interação destas moléculas mostra a disponibilidade de sítios ativos no centro metálico do complexo imobilizado, propriedade esta que é fundamental para a manutenção da atividade catalítica do complexo, bem como a possibilidade da obtenção de novos compostos e da captura de gases nocivos, tais como o CO.

Palavras-chave: Matrizes de sílica, complexos fosfínicos, catalizadores

ABSTRACT

This study was conducted with the primary goal to add scientific information on the immobilization of metal complexes on solid matrices, suggesting a covalent bond between the complex $\text{cis-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ and mesoporous solid matrix Santa Barbara Amorphous (SBA-15). For the immobilization of the complex by covalent bonding, the solid matrix was initially subjected to a "Grafting" with bipyridyl groups from the reaction between silylating agent 3-aminopropyltriethoxysilane (3-APTES), the ligand 4,4'-(chlorocarbonyl)-2,2'-bipyridine (bpy-Cl) and the array SBA-15 for the species SBA-4, 4'-bis(chlorocarbonyl)-2,2'-bipyridine-bis[(3-trietoxysilylpropyl) amide] (SBA-bpy). Subsequently, the complex $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$ was added to compound SBA-bpy obtaining the new species SBA- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bpy})]$ (RuCl-SBA-bpy). The new synthesized compound was subjected to spectroscopic characterization techniques, thermogravimetry, adsorption and desorption of N_2 and electrochemical study. The results of FTIR, show evidence of linkage between the silylating agent and the binder APTES 3-Cl-bpy, and spectra ^{29}Si -CP/NMR- MAS and MAS ^{13}C -CP/NMR- confirm the co-condensation between the species SBA-15, 3-APTES and Cl-bpy well as formation of species SBA-bpy-RuCl. The UV-Vis spectra and electrochemical study show signs of complex formation $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bpy})]$ and BET results confirm the presence of this complex within the solid matrix. The reactivity of immobilized complex was first verified using the test molecules NCS- and CO to form both species SBA-bpy RuNCS- and SBA-bpy-RuCO. The interaction of these molecules shows available active sites at the metal center of the complex, this property is essential for maintaining the catalytic activity of the complex, and the possibility of obtaining novel compounds and the capture of harmful gases, such as CO.

Keywords: Silica matrices, phosphinic complexes, catalysts

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Esquema ilustrativo da obtenção de nanopartículas de cobalto realizado por Escarela.....	18
Figura 2	- Representação esquemática da obtenção da matriz mesoporosa MCM- 41.....	19
Figura 3	- Estrutura simplificada do surfactante P123.....	20
Figura 4	- Representação esquemática da desidratação da micela com o aumento da temperatura desenvolvida por <i>Galarneau, Cambon e Di Renzo</i>	20
Figura 5	Esquema dos tipos de grupos silanóis normalmente encontrados na superfície de matrizes de sílica.....	22
Figura 6	- Desidratação da superfície da sílica e formação do grupo siloxanos.....	22
Figura 7	Reação de sílicas com um agente sililante genérico $(OR)_3Si(CH_2)_3NH_2$	23
Figura 8	- Representação esquemática da funcionalização de matrizes sólidas utilizando método da co-condensação.....	24
Figura 9	- Complexo fosfínico imobilizado no interior de matrizes sólidas.....	26
Figura 10	- Proposta de mecanismo para a reação de epóxidação utilizando complexo de molibdênio como catalisador.....	27
Figura 11	- Proposta de mecanismo para a reação de hidrogenação de alcenos utilizando o catalizador de Wilkinson.....	28
Figura 12	- Representação esquemática ilustrando o estudo de reatividade por Brito e colaboradores, utilizando complexos do tipo $cis-Ru^{II}L_2(dppb)(bpy)$	29
Figura 13	- Representação da reação de funcionalização da SBA-15 com grupos bipyridínicos utilizada por Anpo.....	35
Figura 14	- Representação esquemática da reação de síntese do sólido SBA-bpy-RuCl.....	36
Figura 15	- Sistema Soxhlet utilizado para a lavagem dos compostos.....	38
Figura 16	- Representação esquemática da preparação do eletrodo de pasta de carbono.....	39
Figura 17	- Espectro vibracional da matriz sólida SBA-15 pura em pastilha de KBr.....	41
Figura 18	- Espectros vibracionais da matriz sólida SBA-15 e P123-SBA-15 em pastilha de KBr.....	43
Figura 19	- Curva TG do sólido SBA-15 em após extração com etanol.....	44

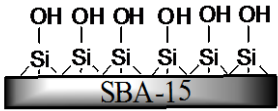
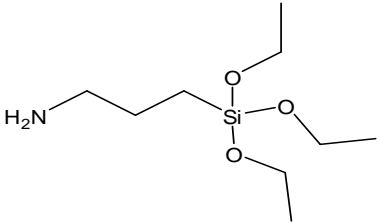
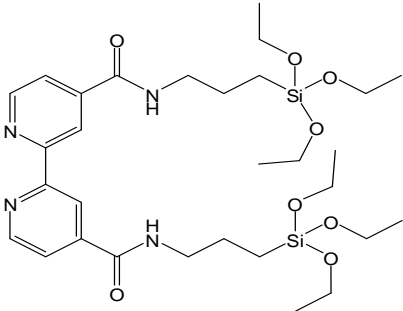
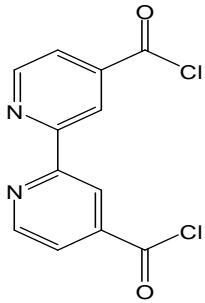
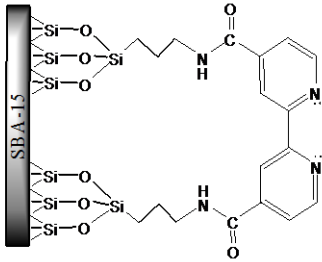
Figura 20	- Representação estrutural do ambiente químico em torno dos átomos de silício dos tipos Q2, Q3 e Q4.....	46
Figura 21	- Espectro de ressonância magnética nuclear (^{29}Si CP/MAS RMN) da espécie SBA-15 no estado sólido.....	48
Figura 22	- Espectros vibracionais na região do infravermelho da matriz sólida SBA-15 e SBA-Bpy em pastilha de KBr	48
Figura 23	- Espectros vibracionais em pastilha de KBr de (a), sólidos SBA-15 e (b) SBA-bpy.....	49
Figura 24	- Espectros eletrônicos em pastilha de KBr da SBA-15 e SBA-bpy.....	51
Figura 25	- Espectro de ressonância magnética nuclear (^{29}Si CP/MAS RMN) da espécie SBA-bpy no estado sólido.....	52
Figura 26	- Espectros de ressonância magnética nuclear (^{29}Si CP/MAS RMN) das espécies SBA-15 e SBA-bpy no estado sólido.....	53
Figura 27	- Espectro de ressonância magnética nuclear (^{13}C CP/MAS RMN) da espécie SBA-bpy no estado sólido e estrutura provável.....	54
Figura 28	- Espectro de ressonância magnética nuclear teórico da espécie SBA-bpy.....	56
Figura 29	- Espectro de ressonância magnética nuclear teórico da espécie Cl-bpy.....	57
Figura 30	- Curva TG da espécie SBA-bpy.....	58
Figura 31	- Espectro eletrônico em pastilha de KBr da espécie SBA-bpy-RuCl.....	59
Figura 32	- Espectro eletrônico, na região do UV-visível, do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(Me-bipy)], em diclorometano.....	62
Figura 33	- Espectro eletrônico, na região do UV-visível, do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(Me-bipy)], em diclorometano.....	62
Figura 34	- Voltamograma cíclico em eletrodo de pasta de carbono modificado com a espécie SBA-bpy-RuCl em eletrólito suporte NaTFA pH 3,0, 0,1 mol.L ⁻¹	64
Figura 35	- (a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ da espécie SBA-bpy-RuCl e (b) distribuição de diâmetro de poros.....	65
Figura 36	- Isotermas de adsorção e dessorção das espécies SBA-15 e SBA-bpy-RuCl.....	66
Figura 37	- Espectro de ressonância magnética nuclear (^{29}Si CP/MAS RMN) da espécie SBA-bpy-RuPh no estado sólido.....	67

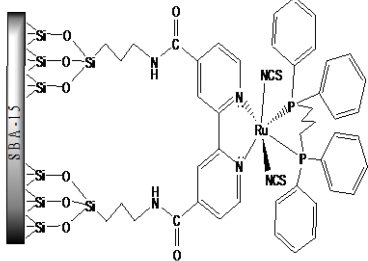
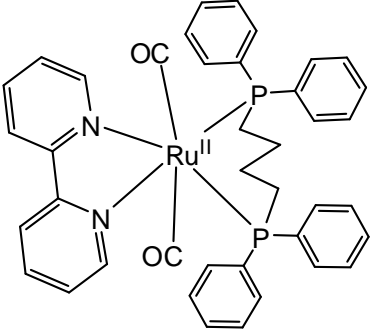
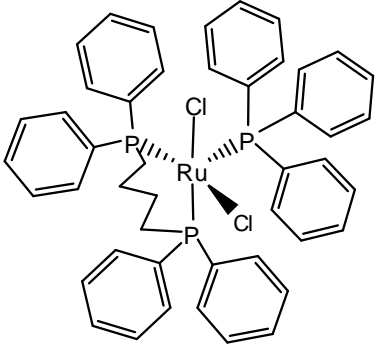
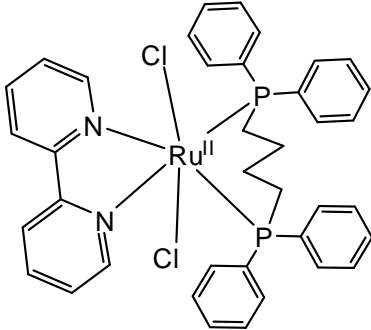
Figura 38	- (A) Representação estrutural da espécie APTES-bpy-RuCl, (B) Espectro de ressonância magnética (^{13}C CP/MAS RMN) da espécie SBA-bpy-RuCl no estado sólido.....	69
Figura 39	- Curva TG do composto SBA-bpy-RuCl.....	71
Figura 40	Curvas TG das espécies SBA-bpy e SBA-bpy-RuCl.....	72
Figura 41	- Espectro vibracional do composto SBA-bpy-RuNCS em pastilha de KBr.....	73
Figura 42	- Voltamograma Cíclico do composto SBA-bpy-RuCl em eletrodo de pasta de carbono.....	74
Figura 43	- Espectro vibracional do composto SBA-bpy-RuCO em pastilha de KBr.....	75
Figura 44	- Espectro eletrônico da espécie SBA-bpy-RuCO em Pastilhas de KBr.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Condições de aquisição dos espectros de RMN de sólidos.....	45
Tabela 2	- Freqüências de estiramentos observadas no espectro vibracional da matriz sólida SBA-15.....	47
Tabela 3	- Freqüências de estiramentos observadas no espectro vibracional da espécie SBA-bpy.....	50
Tabela 4	- Sinais de RMN-CP/MAS ²⁹ Si obtidos das espécies SBA-15, SBA-bpy.....	67
Tabela 5	- Sinais observados no espectro de RMN-CP/MAS ¹³ C obtido das espécies SBA-15, SBA-bpy e SBA-bpy-RuPh.....	68
Tabela 6	- Valores de volume específico e diâmetro médio de poros, e Área superficial específica (m ² /g) das amostras de SBA-15 e SBA-bpy-RuPh.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SBA-15	Santa Bárbara Amorphos 15	
3-APTES	3-Aminopropiltriétóxissilano	
APTES-bpy	4,4'-bis(clorocarbonil)-2,2'-bipiridina-bis[(3-trietoxisililpropil)amida]	
Cl-bpy	4,4'-(clorocarbonil)-2,2'-bipiridina	
SBA-bpy	SBA- 4,4'-bis(clorocarbonil)-2,2'-bipiridina-bis[(3-trietoxisililpropil)amida]	

<p>SBA-bpy- RuNCS</p>	<p>SBA-[Ru^{II}(NCS)₂(dppb)(bpy)]</p>	
<p>SBA-bpy- RuNO</p>	<p>SBA-[Ru^{II}Cl(dppb)(bpy)CO]</p>	
<p>RuPPh₃</p>	<p><i>cis</i>-[Ru^{II}Cl₂(dppb)PPh₃]</p>	
<p>RuCl</p>	<p><i>cis</i>-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bpy)]</p>	
<p>MAS Magic-angle spinning (Rotação em torno do ângulo mágico)</p>		

CP	cross polarization (Polarização cruzada)
P123	poli[(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol)bloco-poli(etileno glicol)]
TEOs	Tetraetilortosilicato
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
²⁹Si RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Silício
¹³C RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Sílicas funcionalizadas	17
1.2	Matrizes sólidas de silício	19
1.2.1	<i>Obtenção</i>	19
1.2.2	<i>Características e reatividade</i>	21
1.2.3	<i>Funcionalização</i>	23
1.3	Complexos metálicos imobilizados em matrizes sólidas	25
1.4	Modificação e objetivos do presente trabalho	26
2	PARTE EXPERIMENTAL	31
2.1	Equipamentos e técnicas experimentais	31
2.1.1	<i>Espectroscopia eletrônica</i>	31
2.1.2	<i>Espectroscopia vibracional</i>	31
2.1.3	<i>Medidas eletroquímicas</i>	31
2.1.4	<i>Isotermas de adsorção e dessorção de N₂</i>	31
2.1.5	<i>Ressonância magnética nuclear(RMN)</i>	32
2.1.6	<i>Análise termogravimétrica</i>	32
2.2	Procedimentos sintéticos	32
2.2.1	<i>Reagentes e soluções</i>	32
2.2.2	<i>Sínteses dos ligantes</i>	33
2.2.3	<i>Sínteses das matrizes sólidas</i>	34
2.2.4	<i>Síntese do composto SBA-bpy-RuCl</i>	36
2.2.5	<i>Sínteses dos compostos SBA-bpy-RuNCS e SBA-bpy-RuCO</i>	37
2.3	Remoção do agente direcionador da matriz e lavagem dos compostos	37
2.4	Preparação do eletrodo de trabalho	38
2.5	Preparação das amostras em pastilha de KBr	39
2.6	Metodologia e tratamento dos dados experimentais	40
2.6.1	<i>Espectros eletrônicos</i>	40
2.6.2	<i>Espectros vibracionais</i>	40
2.6.3	<i>Espectros de ressonância magnética nuclear</i>	40
2.6.4	<i>Adsorção e dessorção de N₂</i>	40

2.6.5	<i>Determinação dos parâmetros eletroquímicos</i>	40
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1	Caracterização da matriz sólida SBA-15	41
3.1.1	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</i>	41
3.1.2	<i>Estudo termogravimétrico</i>	43
3.1.3	<i>Adsorção e dessorção de N₂</i>	45
3.1.4	<i>Ressonância magnética nuclear de silício no estado sólido RMN- ²⁹Si</i>	47
3.2	Caracterização da matriz sólida modificada SBA-bpy	49
3.2.1	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</i>	49
3.2.2	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível</i>	52
3.2.3	<i>Ressonância magnética nuclear de silício no estado sólido (RMN) – ²⁹Si</i>	53
3.2.4	<i>Ressonância magnética nuclear de carbono no estado sólido (RMN) – ¹³C</i>	55
3.2.5	<i>Estudo termogravimétrico</i>	58
3.3	Caracterização da espécie SBA-bpy-RuCl	60
3.3.1	<i>Espectroscopia de Absorção na região do ultravioleta-visível</i>	60
3.3.2	<i>Estudo eletroquímico</i>	63
3.3.3	<i>Adsorção e dessorção de N₂</i>	64
3.3.4	<i>Ressonância magnética nuclear de silício no estado sólido RMN – ²⁹Si</i>	67
3.3.5	<i>Ressonância magnética nuclear de carbono no estado sólido (RMN) – ¹³C</i>	68
3.3.6	<i>Estudo Termogravimétrico</i>	71
4.	ENSAIOS PRELIMINARES DE REATIVIDADE DO COMPLE-	
	XO IMOBILIZADO	72
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1. INTRODUÇÃO

1.1- Sílicas funcionalizadas

Sílicas funcionalizadas, também conhecidas como matrizes sólidas modificadas, podem ser definidas como um híbrido orgânico-inorgânico (MAL, et al. 2003; AIROLDI, 2008). São silicatos sintéticos, porosos como os zeólitos naturais, porém, apresentam a superfície modificada deliberadamente por um componente orgânico. Esta combinação de componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dão origem a um único material com propriedades diferenciadas de seus precursores.

A modificação da superfície destes materiais tem se configurado como uma ativa área de pesquisa desde os anos 90, quando surgiram os primeiros estudos nessa área (AIROLDI, 2008). Diversas estratégias de modificação têm sido empregadas visando a transferência de propriedades físico-químicas das espécies modificadoras à superfície da matriz, que por outro lado transfere às espécies modificadoras, suas características mais evidentes que são estabilidade térmica e mecânica. Surge assim um novo sistema mais reativo, seletivo e estável. Algumas moléculas após a imobilização nestas matrizes mantem e/ou ampliam suas propriedades físicas e químicas. Em alguns casos obtém-se novas funções do sistema preparado, como por exemplo, em áreas como catálise heterogênea e sequestrantes de materiais prejudiciais ao meio ambiente (JAL et al.; 2004, JOSEPH et al.; 2003).

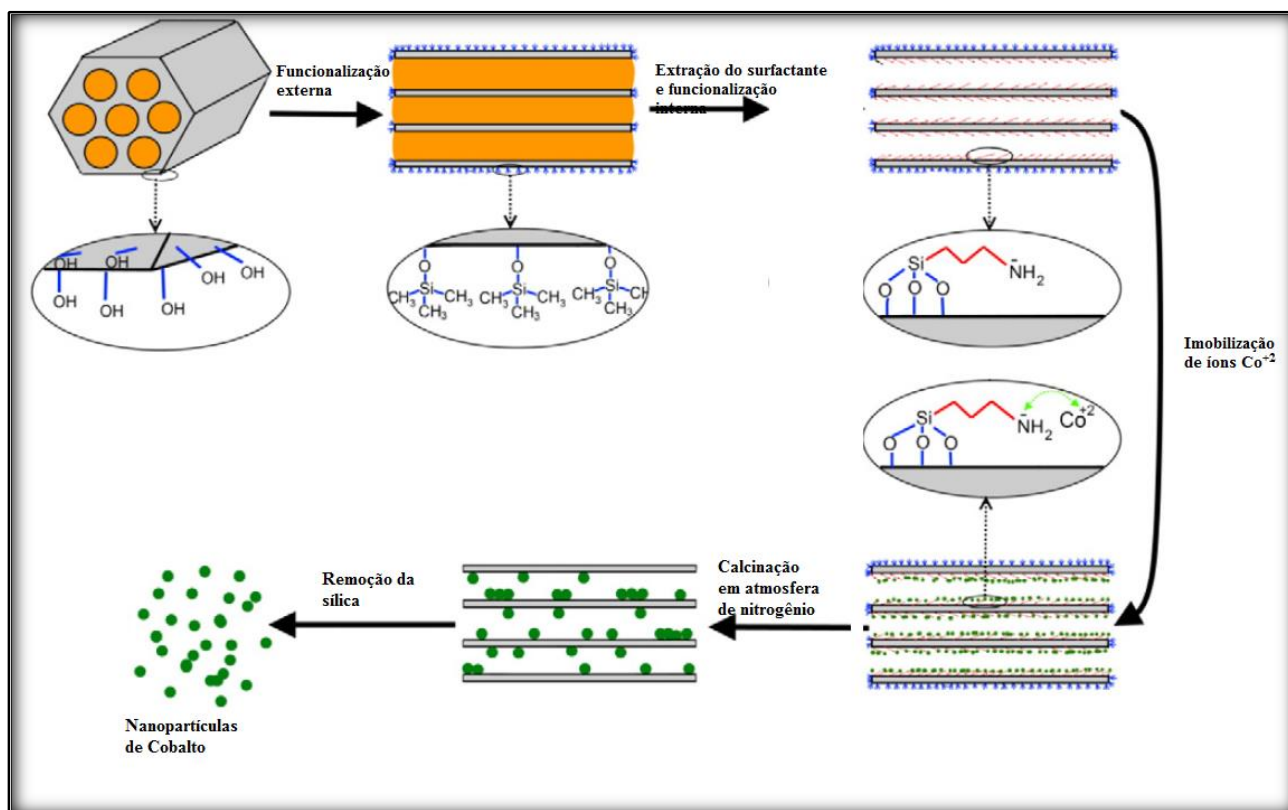
Um trabalho bastante interessante na área de funcionalização de matrizes sólidas foi realizado por Mal e colaboradores (MAL et al.; 2003) que sintetizaram com sucesso um sistema para a adsorção e liberação fotoquímica de derivados da espécie *7-[(3-Triethoxysilyl)propoxy]coumarin* (couramin) nos poros da sílica MCM-41. Estas primeiras observações experimentais geraram grande entusiasmo e estimularam subsequentes pesquisas sobre sistemas de matrizes sólidas quimicamente modificadas. Como consequência, inúmeras estratégias têm sido desenvolvidas para a incorporação de espécies químicas com variadas aplicações. Neste sentido uma extensa variedade de métodos vem sendo empregada na incorporação de componentes orgânicos à matriz através de métodos tais como adsorção física, troca iônica e oclusão.

Dentre os métodos de modificação destes sistemas destacam-se as funcionalizações utilizando organosilanos do tipo $(R'O)_3SiR$, reagindo com os grupos silanóis presentes na

superfície da matriz. Esses agentes sililantes quando acompanhados de outras funções químicas, permitem subsequentes modificações até se obter o material desejado para determinada finalidade (HUANG et al.; 2011). Os agentes sililantes TMCS (trimetil-clorossilano) e 3-APTÉS (3-aminopropiltriétoxissilano), por exemplo, são utilizados a bastante tempo, pois essas espécies garantem a modificação mediante à ligação química covalente, entre o substrato e a espécie modificadora. Podemos citar, por exemplo, o trabalho de Odén, que funcionalizou a matriz sólida SBA-15 com o organossilano 3-APTÉS para a imobilização de Co^{+2} (ESCALERA et al.; 2012).

A Figura 1 ilustra a estratégia de Escarela para obtenção de nanopartículas de cobalto.

Figura 1. Esquema ilustrativo da obtenção de nanopartículas de cobalto realizado por Escarela.



E. Escalera et al. / Powder Technology 221 (2012) 359–364

Escarela e colaboradores obtiveram a matriz sólida SBA-15 com grupos amina através da funcionalização das cavidades com 3-APTÉS, que foram utilizados para a captura de cobalto(II) e através de um tratamento térmico adequado obtiveram nanopartículas de cobalto.

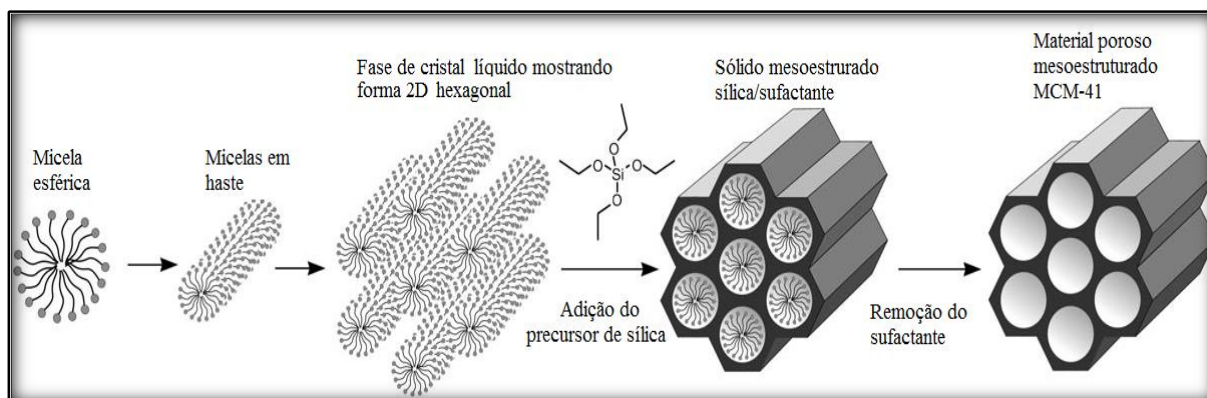
A combinação das propriedades do componente orgânico com o conteúdo inorgânico forma um material particularmente atraente do ponto de vista científico e tecnológico pela possibilidade de combinar as funcionalidades da química orgânica com a vantagens de um substrato inorgânico termicamente estável e robusto.

1.2- MATRIZES SÓLIDAS DE SILÍCIO

1.2.1- Obtenção

A obtenção desses materiais consiste no envolvimento de um componente orgânico (agente direcionador) por um precursor inorgânico a base de silício, formando um sólido (HOFFMANN et al.; 2006). Posteriormente, este conjunto é submetido a altas temperaturas (geralmente 500°C), ocorrendo a eliminação do componente orgânico. O produto final é apenas a parte inorgânica que suporta temperaturas maiores sem se degradar. No espaço ocupado anteriormente pelo componente orgânico se formam os poros. A Figura 2 ilustra o procedimento para a obtenção da matriz mesoporosa MCM-41.

Figura 2. Representação esquemática da obtenção da matriz mesoporosa MCM-41.

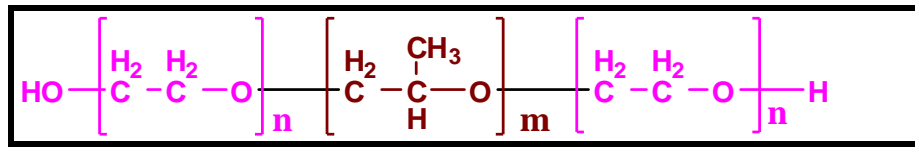


Angew. Chem. 45,(2006) 3216 – 3251.

A obtenção da matriz sólida MCM-41 se inicia com a dissolução de um polímero aniônico, formando micelas que se agrupam em hastes. Posteriormente é adicionado ao meio uma quantidade definida de uma fonte de sílica que recobre as hastes formando um aglomerado de sílica e surfactante. Em seguida o surfactante é removido por extração ou calcinação restando apenas a sílica porosa (HOFFMANN et al.; 2006). Em 1998, uma nova família de materiais mesoporos a base de sílica foi sintetizada em meio levemente ácido utilizando como agente direcionador copolímeros tri-blocos não iônicos do tipo EOnPOMeEOn (onde n e m são os números de monômeros). Estes copolímeros apresentam extensos blocos de óxidos de

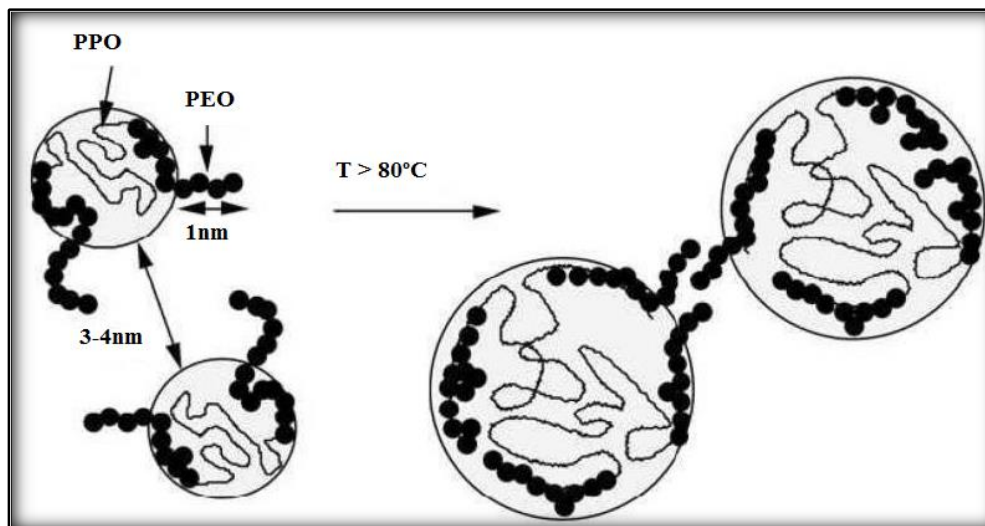
polietileno (EO)_n e óxidos de polipropileno (Om) (JIA et al.; 2009). A Figura 3 ilustra a estrutura desses tipos de copolímeros.

Figura 3. Estrutura simplificada do surfactante P123.



Um exemplo deste surfactante é o Pluronic[®] P-123 (P-123) que é comercialmente disponível como copolímero tri-bloco, cuja fórmula molecular é uma cadeia de óxido de polietileno (PEO₂₀PPO₆₅PEO₂₀) (ANNE. G, et al.; 2003). É um material branco, não tóxico, com massa molar média de 5750 g/mol, sendo que a designação “P” é determinada pela sua forma de pasta. É utilizado como agente direcionador da matriz de fase hexagonal SBA-15. Este copolímero é estável em solução aquosa e na presença de ácidos, hidróxidos e íons metálicos. Em altas concentrações ocorre formação de micelas e agregados constituídas por um centro hidrofóbico com cadeias hidrofílicas de polioxietileno na parte externa das micelas. A Figura 4, ilustra o formação de micelas provenientes de copolímeros do tipo P-123, e crescimento destas micelas mediante ao aquecimento (tratamento hidrotérmico).

Figura 4. Representação esquemática do crescimento micela com o aumento da temperatura desenvolvida por *Galarneau, Cambon e Di Renzo*.



New J. Chem., 2003, 27, 73–79

À baixas temperaturas (cerca de 60° C) as micelas do P-123 em água são cercadas por uma fina coroa de aproximadamente um nanometro de cadeias hidratadas de oxido de

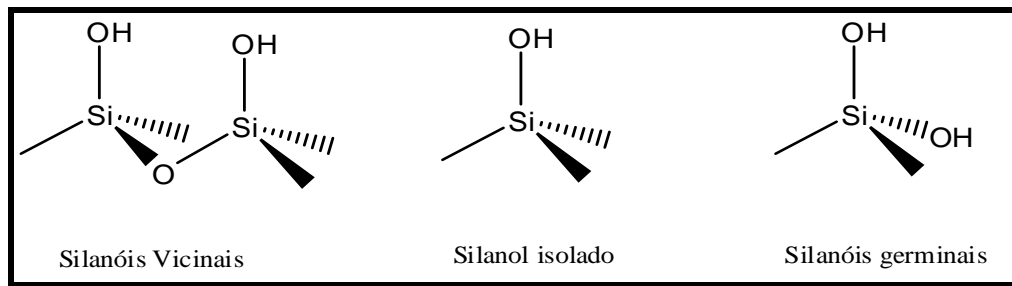
polietileno(PEO). A repulsão entre as cadeias hidratadas de PEO mantém as micelas a uma distancia de pelo menos 3-4 nm. Com o aumento da temperatura ocorre uma desidratação parcial das cadeias de PEO e uma redução do volume da coroa hidrofílica, conseqüentemente a repulsão entre elas. Por meio disso o raio do núcleo da micela aumenta como mostrado na Figura 4. Isso molda os grandes mesoporos em função do aumento da temperatura, gerando matrizes mesoporosas. A temperaturas relativamente baixas é possível sintetizar matrizes sólidas com poros largos e altamente ordenados. Os blocos hidrofóbicos polioxietileno(PPO) são os principais responsáveis pela formação da micela e, deste modo, servem como molde por exemplo para o mesoporo da SBA-15(ANNE. G, et al.; 2003).

1.2.2 Características e reatividade

Estes silicatos são um exemplo típico de polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos, Si-O-Si, que compõem o corpo da matriz e tem vasto número de grupos silanóis, Si-OH, cobrindo toda a superfície externa, e as paredes internas dos poros(JAL et al.; 2004). Os poros nesses materiais são em geral espaçadamente regulares e com tamanhos definidos que confere a estes sistemas uma elevada área superficial (tipicamente maior que $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), resultando em uma alta atividade catalítica e adsortiva(SHEN et al.; 2006). Estas estruturas ganharam ênfase devido a características importantes tais como a sua estabilidade térmica e mecânica, além de boa reatividade superficial devido à presença de sítios ativos bem distribuídos nas superfícies, externa e interna. Devido a isto estes materiais porosos possuem uma vasta aplicação como catalisadores e adsorventes em diversas aplicações industriais.

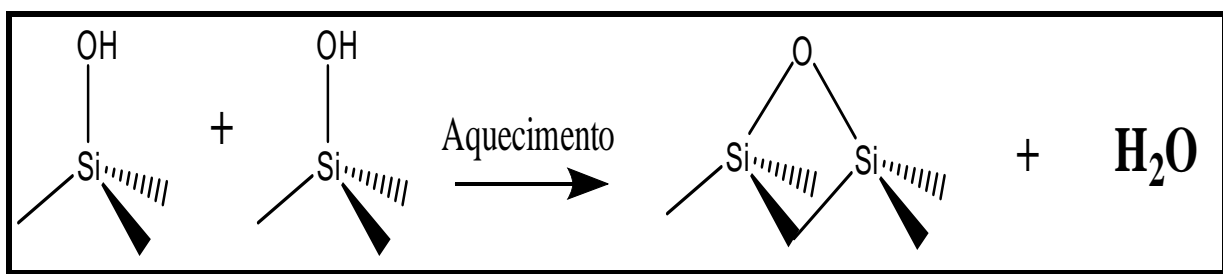
A distribuição desigual de densidade eletrônica nesses grupos silanóis, faz com que os mesmos manifestem um comportamento ácido, e estes sítios ácidos são os responsáveis pela reatividade que ocorre na superfície da sílica, possibilitando reações subseqüentes. Estes grupos silanóis se distribuem aleatoriamente na superfície e se encontram nas formas vicinais, isolados e geminais(ANNE. G, et al.; 2003, AIROLDI. C. et al.; 2009). A Figura 5 ilustra uma representação simples destes três tipos de silanóis.

Figura 5. Esquema dos tipos de grupos silanóis normalmente encontrados na superfície de matrizes de sílica.



Esses sítios ácidos de Brønsted são responsáveis pela reatividade da sílica, e desta forma é desejável que estes silanóis estejam livres de possíveis interações antes de se efetuar qualquer reação. Desta forma, um procedimento comumente utilizado nestes sistemas consiste na ativação da superfície da sílica mediante aquecimento, a fim de retirar as moléculas de água fisissorvidas. Porém, cuidados devem ser tomados porque, temperaturas acima de 200°C, acarreta na condensação dos grupos silanóis, produzindo água, com conseqüente desidratação da sílica, tornando-a assim pouco reativa (AIROLDI. C. et al.; 2009). A Figura 6 mostra o processo de desidratação da superfície da sílica, resultando na formação de grupos siloxanos.

Figura 6. Desidratação da superfície da sílica e formação do grupo siloxano.



Esses sistemas formam um imenso grupo de compostos com uma série de aplicações cujos resultados são de grande importância do ponto de vista acadêmico, tecnológico e ambiental. Cada aplicação requer certas qualidades em termos da estrutura de sua fase nanométrica e organização da macroestrutura.

1.2.3-Funcionalização

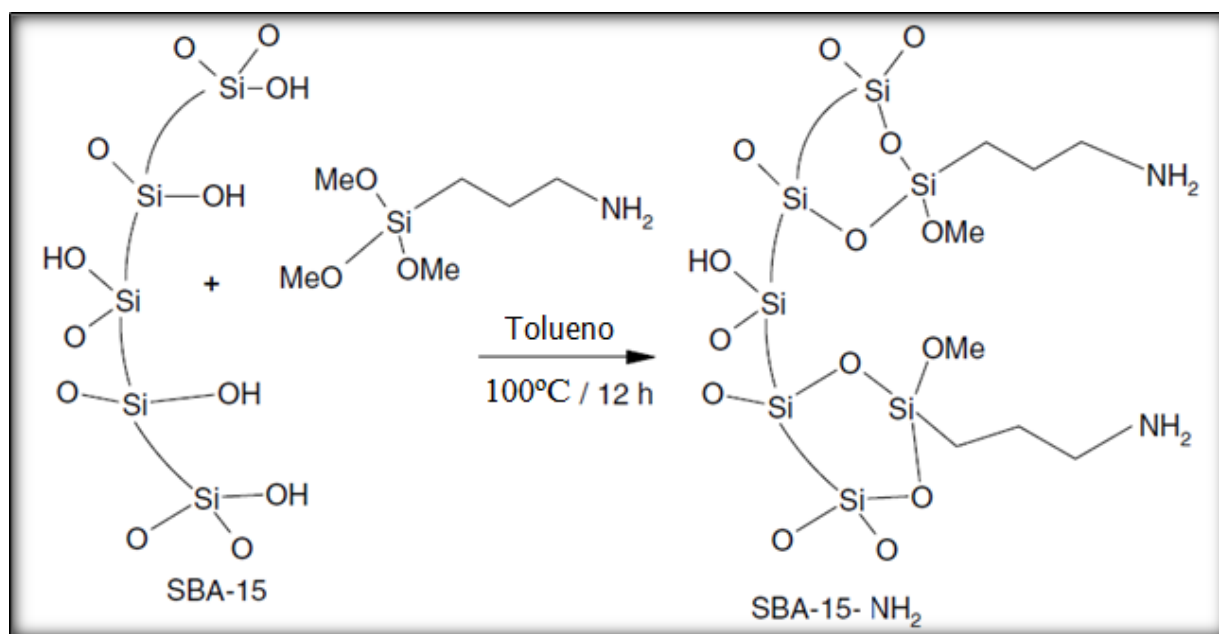
Muitos pesquisadores têm se esforçado para modificar a estrutura destes materiais desenvolvendo novas rotas de síntese e explorando a reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície destes sistemas.

Três vias estão disponíveis para a síntese destes materiais híbridos:

- ✚ Subseqüentes modificações da superfície destes materiais conhecido como “Grafting”(enxerto);
- ✚ Modificação simultânea à síntese da matriz, permitida pela reação química entre o precursor do substrato inorgânico e as espécie modificadora (co-condensação);
- ✚ Incorporação de grupos orgânicos como ponte direta e especificamente nas paredes dos poros através da utilização de agentes sililantes precursores (incorporação).

O enxerto refere-se a modificação da superfície do substrato já sintetizado, utilizando o componente orgânico. O processo de enxerto é frequentemente chamado erroneamente de imobilização, que é um termo mais apropriado para definir os métodos de adsorção. A Figura 7 ilustra genericamente este tipo de reação.

Figura 7. Reação de sílicas com um agente sililante genérico $(OR)_3Si(CH_2)_3NH_2$.

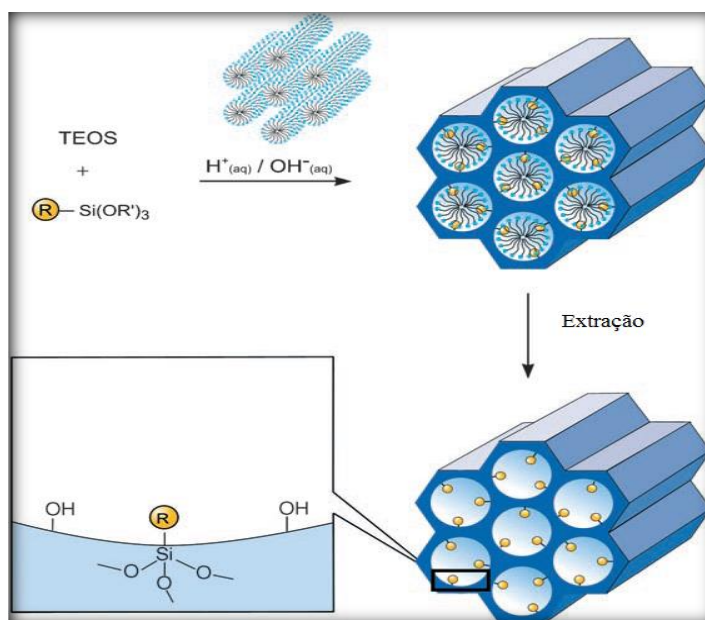


A. Sakthivel et al. / *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 293–300

O exemplo mostrado na figura acima consiste na reação de sililação, onde um alcoxissilano passa a ser quimicamente ligado à superfície. Esta operação é denominada de

organofuncionalização(JOSEPH et al.; 2003). Por razões de natureza estérica, o átomo de silício do agente sililante normalmente encontra-se ligado a dois átomos de oxigênio do substrato inorgânico, correspondendo a uma ligação bidentada. O agente sililante pode ser representado quimicamente por $(RO)_3Si(CH_2)_3X$, sendo R um radical alquila e X representa uma função orgânica do tipo Cl, SH, NH_2 , NCO e $NH(CH_2)_2NH_2$. Na interação com o agente, a superfície passa a ser recoberta, com formação de ligação covalente Si-C. A “co-condensação” possibilita preparar sílicas mesoestruturais utilizando-se da reação simultânea entre o organosilicato e a matriz na presença do agente direcionador que conduz a formação do ancoramento da parte orgânica por ligação covalente nas paredes dos poros(SHEA et al.; 2001). A Figura 8 ilustra este método de modificação utilizada por Hoffmann(HOFFMANN et al.; 2006).

Figura 8. Representação esquemática da funcionalização de matrizes sólidas utilizando o método da co-condensação.



Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3216 – 3251

Neste caso a remoção do surfactante (agente direcionador) deve ser feita por meio da extração com solvente, com o objetivo de preservar a espécie modificadora, que possivelmente será danificada mediante ao aquecimento no processo de calcinação.

Por fim, a incorporação consiste em imobilizar a espécie de interesse à matriz previamente funcionalizada. O desenvolvimento do campo de síntese de novos agentes sililantes impulsionou o processo de organofuncionalização da superfície de sílicas porosas, sendo envolvidas uma variedade de funções orgânicas inseridas nas cadeias e ancoradas

covalentemente ao suporte. Desta forma, as propriedades destas sílicas modificadas quimicamente sofreram alterações, que puderam ser exploradas. A utilização que tem sido destacada atualmente, consiste no uso da molécula imobilizada como agente sequestrante de metais pesados. O conhecimento de novas técnicas de caracterização ampliou a compreensão desses sólidos multifuncionais. Assim, é possível sintetizar, adaptar e transformar os materiais inorgânicos derivados de sílica e alcançar aplicações em campos como catálise, sensores e aplicações biológicas, adsorventes, óptica, membranas, camadas protetoras e cromatografia.

1.3-Complexos metálicos imobilizados em matrizes sólidas

A capacidade dos silicatos em ocluírem substâncias em suas cavidades, sem interferir em suas propriedades originais, despertou o interesse de vários grupos de pesquisa em buscar novas espécies modificadoras para estes materiais. Estudos fundamentados nesta área têm se prestado como modelos para a química do estado sólido e compostos encapsulados em matrizes sólidas, e suas relações com fenômenos de superfície.

Como resultado foram obtidos novos sistemas que permitem a utilização dessas matrizes sólidas em diversas áreas além da catálise(MARTINS et al.; 2010), tais como, eletroanalítica(FU. G, YUE. X. I, DAI. Z, 2011) transporte e liberação de fármacos desenvolvimento de adsorventes para a remoção de íons de metais pesados em águas residuais(MAL et al.; 2003). Neste contexto, os complexos metálicos surgem como um excelente sistema de estudo como modificadores destas estruturas, pois essas substâncias possuem um vasto campo de atuação como por exemplo, catálise homogênea, liberação controlada de fármacos, sensibilizadores de células fotovoltaicas, fios moleculares e biosensores, entre outros.

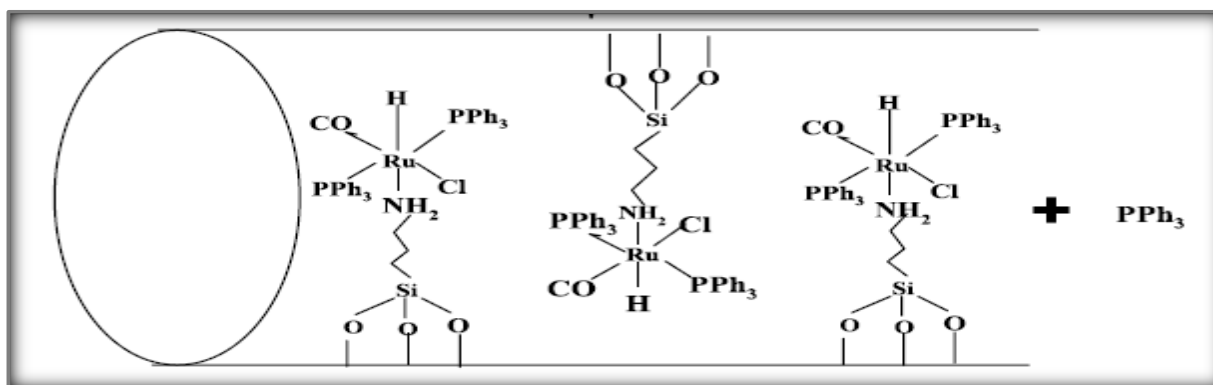
Anpo, por exemplo, relatou o ancoramento de um complexo binuclear de Fe^{III} em sílicas mesoporosas para a utilização como catalisador na reação de oxidação do cicloexeno(CHEN et al.; 2008). Este é o exemplo comum da utilização destes sistemas que é a “heterogeneização de catalizadores homogêneos”. Podemos citar também, o trabalho de Hartmann e colaboradores(JOSEPH et al.; 2003) que funcionalizaram as matrizes MCM-41 e SBA-15 com o complexo rutênio(II)clorocarboniltris-(trifenilfosfina) para a hidrogenação de olefinas. A imobilização de sistemas reativos como complexos metálicos enriquece mais ainda estes sistemas onde estas matrizes após serem funcionalizadas com um determinado complexo

são passíveis de sucessivas modificações até se obter um material mais rico em funcionalidades e características. Miranda (MIRANDA, 1999), através de troca iônica, ocluíram o íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ na zeólita do tipo Y e por meio da substituição dos ligantes amônia obtiveram uma série de complexos como o composto $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$. Todas essas características estimularam a busca de métodos de incorporar a essas estruturas, novos compostos dos quais já se tem conhecimento de suas propriedades catalíticas em solução, vislumbrando a atividade destes sistemas no estado sólido. E desta forma lhe garantir uma maior estabilidade frente as mais diversas condições reacionais ampliando assim suas potencialidades.

1.4-Motivação e objetivos do presente trabalho

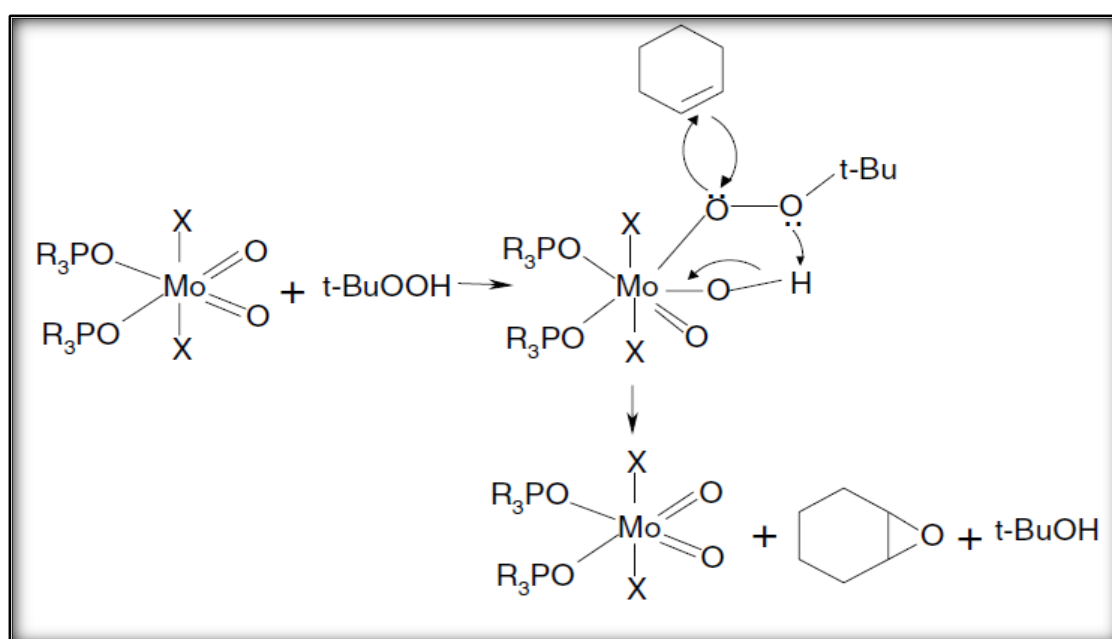
Recentemente, alguns trabalhos mostram a imobilização de complexos em materiais porosos para utilização em catálise heterogênea(LIU et al.; 1997, WAN et al.;2007). Esses trabalhos receberam considerável atenção, pois foi observado uma melhoria significativa na atividade catalítica em comparação com seu desempenho em catálise homogênea. Porém a maioria dos trabalhos tem se concentrado na preparação de novos ligantes fosfínicos monodentados ou bidentados, e na investigação de seus efeitos sobre as propriedades catalíticas. Métodos para incorporação de complexos metálicos em substratos incluem adsorção física, troca iônica, encapsulamento e ligação química. No entanto, a incorporação que não seja através de ligação covalente entre a espécie de interesse e a matriz, provavelmente irá resultar em lixiviação significativa da espécie modificadora(CHEN et al.; 2008). A Figura 9 ilustra um complexo fosfínico utilizado por Hartmann e colaboradores para imobilização nas matrizes sólidas MCM-41 e SBA-15(JOSEPH et al.; 2003).

Figura 9. Complexo fosfínico imobilizado no interior de matrizes sólida.



Em catálise homogênea, a origem da atividade dos complexos metálicos está associada a eliminação de um ou mais dos seus ligantes, permitindo o acesso para a coordenação das espécies reagentes(WANG et al.; 2004, WILKINSON et al.; 1966). A Figura 10 apresenta o mecanismo proposto por Duan , para a reação de epoxidação, catalizada por um complexo de molibdênio(WANG et al.; 2004).

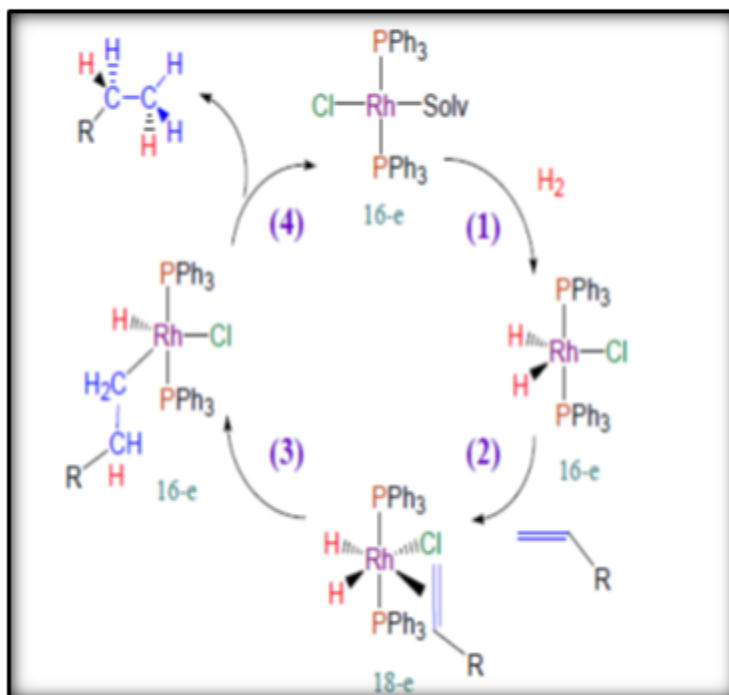
Figura 10. Proposta de mecanismo para a reação de epóximação utilizando um complexo de molibdênio como catalisador.



Inorganica Chimica Acta 357 (2004) 3223–3229

O mecanismo proposto envolve a coordenação inicial do *tert*-butil-hidroperóxido(OO-*t*-Bu) ao molibdênio, seguido pelo ataque eletrofílico do ciclohexeno ao OO-*t*-Bu coordenado ao complexo hidroperóxido de Mo^{VI}. O mecanismo se repete na atuação do complexo RhCl(PPh₃)₃, conhecido como catalisador de Wilkinson, na reação de hidrogenação de alcenos(WILKINSON et al.; 1966). A Figura 11 ilustra o mecanismo da reação utilizando o catalisador de Wilkinson,

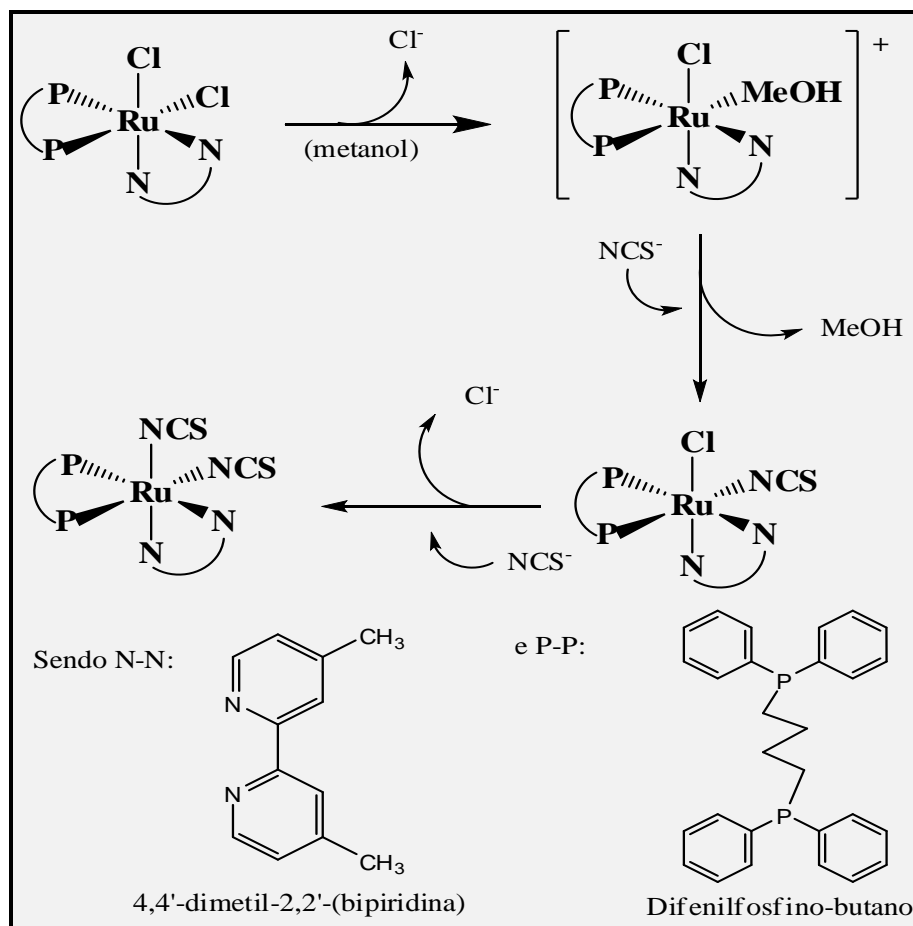
Figura 11. Proposte de mecanismo para a reação de hidrogenação de alcenos utilizando catalizador de Wilkinson.



onde é observado em (1) adição de hidrogênio, (2) adição do alceno, (3) inserção do hidrogênio ao alceno(hidrogenação) e em (4) eliminação reductiva do alcano e regeneração do complexo. Desta forma, sítios de coordenação vagos no metal tem um papel importante no acesso das espécies reagentes e consequentemente na atividade catalítica do complexo. Como resultado, metais com sítios de coordenação disponíveis exibem atividade catalítica, enquanto que a saturação desses sítios resulta na diminuição e perda da atividade catalítica do complexo.

Desta forma é interessante a busca por formas de incorporação destes complexos através de uma interação forte e que mantenha sítios ativos no metal ou ligantes lábeis para permitir acesso das espécies reagentes. Recentemente, estudos de monitoramento, através de voltametria cíclica, realizados por Brito e colaboradores revelaram que o complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bpy})]$,(figura 12) é bastante reativo utilizando as moléculas de prova NCS^- e CN^- (BRITO et al., 2007)

Figura 12. Representação esquemática ilustrando o estudo de reatividade por Moreira e colaboradores, utilizando complexo do tipo *cis*-Ru^{II}L₂(dppb)(bpy)].



Esses complexos fosfínicos tem despertado interesse nos últimos anos devido, principalmente, ao fato de muitos funcionarem como eficientes e seletivos catalisadores homogêneos em processos tais como: hidrogenação e polimerização de substratos orgânicos.

Por esta razão a química das fosfínas e de seus respectivos complexos de metais de transição tem sido intensamente estudada, sendo expressivo o número de compostos envolvendo-as como ligante. A epoxidação de alcenos utilizando estes complexos se mostrou dependente de: a) habilidade da bifosfina em labilizar a posição trans no precursor catalítico e b) capacidade de quelação de ligantes que permaneceram coordenados ao metal após a dissociação da bifosfina.

Além disso, complexos do tipo $[\text{RuCl}(\text{p-p})_2]^+$ mostram-se ativos na catálise da decomposição do etil-diazoacetato, de onde obtém-se o produto correspondente da ciclopropanação, e também, na epoxidação de olefinas. Estes sistemas são extremamente versáteis na sua capacidade de estabilizar metais em diversos estados de oxidação.

Assim, sabe-se que fosfínas estabilizam complexos onde os centros metálicos encontram-se tanto em altos, quanto em baixos estados formais de oxidação. Esta habilidade é de grande importância uma vez que, em alguns ciclos catalíticos, o metal envolvido tem o seu estado de oxidação alterado diversas vezes durante o processo. Outra característica importante deste tipo de complexo é seu efeito trans razoavelmente acentuado, que aliado a efeitos estéricos, usualmente leva à formação de complexos facilmente dissociáveis, capazes de gerar um sítio vago de coordenação, condição esta indispensável em catalisadores homogêneos e também de interesse na citotoxicidade de complexos fosfínicos. O presente trabalho tem como objetivo principal, portanto, modificar a superfície da matriz sólida SBA-15 utilizando o complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bpy})]$ através de uma ligação covalente entre o complexo e a superfície da matriz e preservando os ligantes lábeis (cloretos) na esfera de coordenação do rutênio. A manutenção destes ligantes é fundamental para preservar a reatividade do complexo após a ligação com a matriz. Este trabalho apresenta os primeiros resultados de caracterização que asseguram a funcionalização da matriz da forma desejada.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Equipamentos e técnicas experimentais

2.1.1 Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5000, UV-Vis-NRI Spectrophotometer, empregando-se o composto disperso em pastilha de brometo de potássio (KBr) e a matriz sólida sem modificação.

2.1.2 Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho foram obtidos a partir de amostras dispersas em pastilha de KBr, utilizando-se um espectrofotômetro FTLA 2000-102, ABB-BOMEM, series laboratory com janela espectral de 400 a 4000 cm^{-1} .

2.1.3 Medidas Eletroquímicas

Os ciclovoltagemogramas foram obtidos através do sistema eletroquímico da Bioanalytical Systems, modelo BAS Epsilon. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando eletrodo de pasta de carbono modificada como eletrodo de trabalho, prata-cloreto de prata $3,5\text{mol.L}^{-1}$ como eletrodo de referência, e um fio de platina como eletrodo auxiliar.

2.1.4 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N_2

A verificação da área superficial e do diâmetro de poros dos sólidos, antes e após a modificação, foi realizada a partir de experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio a temperatura de 77K (-196°C). As análises foram realizadas no Laboratório de Ciências e Tecnologia dos Materiais(LCTM) no departamento de Física da Universidade federal do Ceará em um analisador de adsorção gasosa do modelo Surface área and porosity analyzer (micromeritis ASAP 2020). Através das isotermas determinou-se as características texturais da sílica antes e após a modificação. Sendo a distribuição do tamanho de poros determinada pelo método BJH, descrito por Barrett, Joyner e Halenda (1951) e a área superficial específica determinada pela técnica de BET, Brunauer, Emmett e Teller – BET (GOMES et al.; 2001).

2.1.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As amostras da SBA-15, pura e modificada, foram analisadas no Laboratório de RMN do Instituto de Química da Unicamp. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C . e ^{29}Si , obtidos com polarização cruzada e rotação do ângulo mágico (CP/MAS RMN), foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker Avance 750 NMR Spectrometer. Para a aquisição dos espectros foram utilizados: Sonda 3R 10KHz, 4mm.

2.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Estudos de termogravimetria (TGA) foram obtidas aquecendo as amostras em porta-amostra de platina, na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C em atmosfera de ar sintético. As análises foram realizadas no departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará com auxílio de uma termobalança modelo TGA-50 da marca Shimadzu. Nos ensaios utilizou-se uma massa de aproximadamente 8,0 mg e taxa de aquecimento de 5 graus por minuto..

2.2 Procedimentos sintéticos

2.2.1 Reagentes e soluções

Ácido clorídrico (procedência Synth) utilizado na síntese da matriz sólida.

Ácido trifluoroacético (procedência Aldrich), utilizado na preparação do eletrólito suporte.

Álcool etílico (procedência Synth), utilizado na lavagem dos sólidos e na etapa de extração do surfactante.

Carvão ativado (procedência Synth), utilizado na preparação do eletrodo de pasta de carbono.

Cloreto de tionila (procedência Aldrich), utilizado na síntese do composto 4,4'-(clorocarbonil)-2,2'-bipiridina.

Clorofórmio(procedência Synth), utilizado na síntese do composto SBA-bpy

Monóxido de carbono (procedência White Martins), utilizado na síntese do composto SBA-bpy-RuCO.

Nujol , utilizado na preparação do eletrodo de pasta de carbono.

Poli[(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)bloco-poli(etilenoglicol)] (procedência Synth), utilizado na síntese da matriz sólida SBA-15.

Tetraetilortosilicato (procedência Aldrich), utilizado na síntese da matriz sólida SBA-15.

Tiocianato de sódio (procedência Aldrich), utilizado na síntese do composto SBA-bpy-RuNCS.

Tolueno (procedência Synth), utilizado na síntese do composto SBA-bpy-RuCl

Trietilamina(procedênciaAcros), utilizado na síntese do agente sililante modificado APTES-bpy.

3-aminopropiltrióxilano (procedência Aldrich), utilizado na síntese do agente sililante modificado APTES-bpy.

4,4'-(dimetil)-2,2'-bipiridina(procedência Aldrich), utilizado na síntese do composto 4,4'-(dicarboxi)-2,2'-bipiridina.

2.2.2 Sínteses dos ligantes

As sínteses dos ligantes foram realizadas no laboratório de Bioinorgânica da UFC,utilizando procedimentos bem descritos na literatura [25,26](25DONNICI, et al.; 1998, UPPADINE et al.; 2001)

4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina

Para uma solução de 3,14 g (9,7 mmol) de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em 10,6 mL de ácido sulfúrico concentrado foi adicionado, lentamente e sob agitação magnética, 0,80 g (4,3 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. A solução resultante tornou-se verde após 30 minutos de reação. À mistura reacional, adicionou-se 100 mL de água fria(aproximadamente 5°C), formando um precipitado amarelo. Depois de filtrado, o sólido foi dissolvido em uma solução aquosa 10%(m/v) de NaOH seguido de acidificação lenta (pH = 2) com solução aquosa 10%(v/v) de HCl, ocorrendo assim a recristalização. O produto de cor branca foi então filtrado em funil de placa porosa e seco em dessecador a pressão reduzida.

4,4'-clorocarbonil-2,2'-bipiridina

400 mg (1,63 mmol) do composto 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina foram refluxados em 15 mL de cloreto de tionila durante 16 horas sob atmosfera de argônio. Em seguida o excesso de cloreto de tionila foi removido por evaporação utilizando rota evaporador. O produto de cor amarela foi armazenado em dessecador a pressão reduzida.

2.2.3 Sínteses das matrizes sólidas

matriz sólida sba-15

A matriz sólida SBA-15 foi sintetizada no laboratório de catálise, Langmuir, sob a orientação e supervisão da Profa. Dra. Alcinéia Conceição Oliveira, utilizando o método sol-gel seguindo procedimentos bem descritos na literatura (CHEN et al; 2008).

procedimento

2,14 g do polímero Polietilenoglicol (P123) foram adicionados a 15 g (0,83 mols) de H₂O e mantido sob agitação a 40 °C até a completa dissolução. Em seguida 4,25 g de TEOs (fonte de sílica) e 60 mL de HCl 2,0 mol.L⁻¹ foram adicionados gota a gota à mistura que permaneceu sob agitação por mais 24 horas. Posteriormente, o produto reacional foi transferido para um reator(recipiente cilíndrico de teflon com tampa envolvido por um segundo recipiente cilíndrico de metal) que foi fechado e aquecido em estufa a 100 °C durante 48 horas(tratamento hidrotérmico). Em seguida o material sólido foi lavado(lavagem simples) até o pH da água-mãe ficar entre 6 e 7. Após esta lavagem o sólido foi submetido a extração por solvente para a remoção do surfactante. Posteriormente o produto de cor branca foi filtrado em funil de placa porosa e depois de seco, foi armazenado em dessecador à pressão reduzida.

matriz sólida sba-bpy

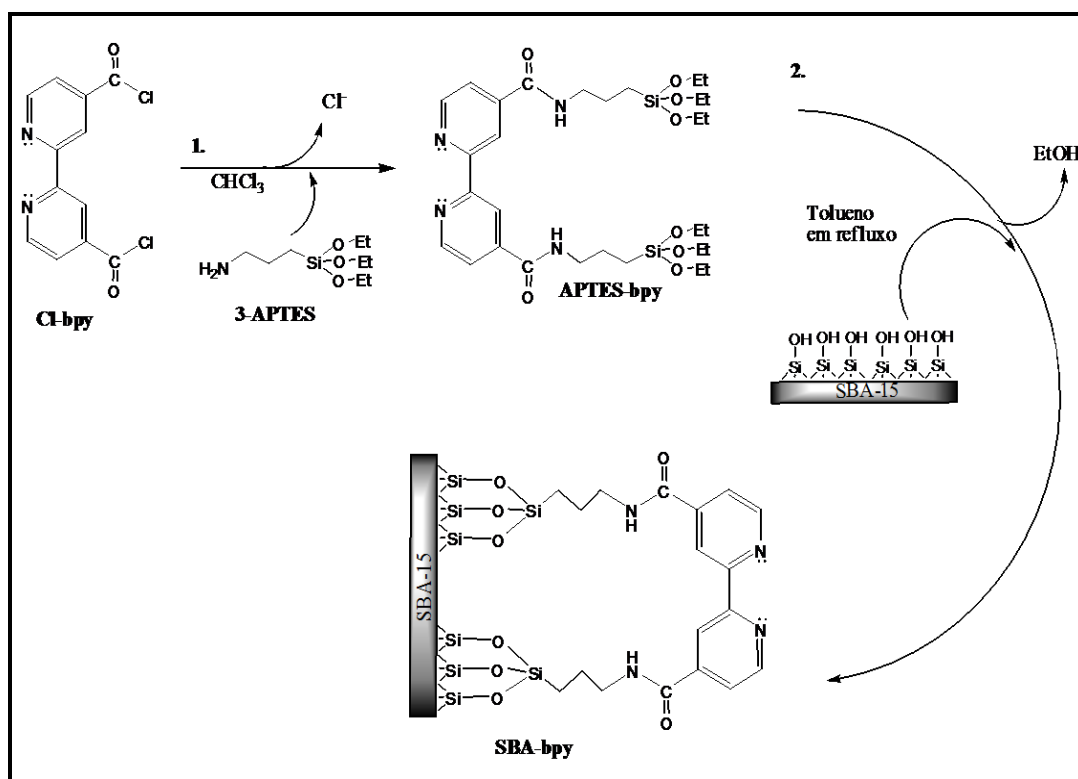
A síntese da matriz sólida modificada com a bipiridina foi realizada a partir da funcionalização da matriz sólida SBA-15 com 3-aminopropil-trietóxissilano e 4,4'-Bis(clorocarbonil)-2,2'-bipiridina, seguindo-se procedimentos bem descritos na literatura (CHEN et al; 2008).

procedimento

A síntese do composto SBA-bpy foi realizada em duas etapas: (1) inicialmente, 350 mg (1,25 mmol) do composto 4,4'-Bis(clorocarbonil)-2,2'-bipiridina foram dissolvidos em 30,0 mL de clorofórmio previamente desaerado. A esta solução foram adicionados, gota a gota e sob agitação, 0,6 mL (2,5 mmol) do organosilano 3-aminopropil-trietóxisilano (3-APTES) e 0,54 mL (3,75 mmol) da base trietilamina dissolvidos em 20,0 mL de clorofórmio.

A mistura reacional permaneceu sob agitação durante 1 hora; (2) em seguida foram adicionados 500 mg de SBA-15 previamente dispersa em 50 mL de tolueno permanecendo por mais 12 horas sob refluxo e atmosfera de argônio. O produto final, de cor levemente rosa, foi lavado utilizando clorofórmio e depois de seco, armazenado em dessecador a pressão reduzida. A Figura 13 ilustra as etapas de funcionalização da SBA-15 com grupos bipiridínicos utilizadas por Chen e colaboradores (CHEN et al; 2008) e reproduzidas neste trabalho.

Figura 13. Representação da reação de funcionalização da SBA-15 com grupos bipiridínicos utilizada por Chen.



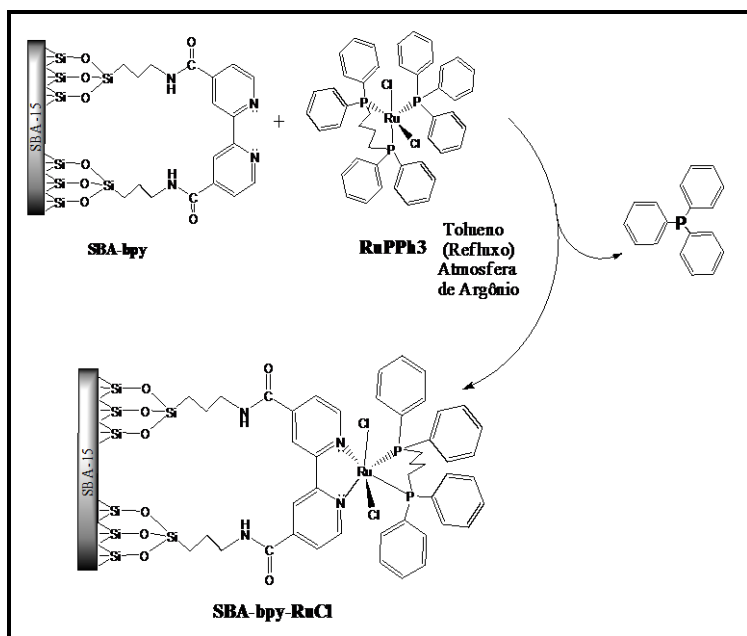
2.2.4 Síntese do composto SBA-bpy-RuCl

A modificação da matriz sólida SBA-15 com o complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bipy)], foi finalizada através da reação entre o complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] e a matriz sólida previamente funcionalizada com os grupos biperidínicos(SBA-bpy). De acordo com a literatura, a concentração de grupos biperidina na espécie SBA-bpy encontra-se entre 0,22 e 0,26 mmol por 1,0 g da matriz e o complexo foi adicionado em quantidades equimolares(CHEN et al; 2008).

procedimento

500 mg da espécie SBA-bpy foram dispersos em 50 mL de tolueno previamente desaerado durante 15 minutos. Em seguida 100 mg (0,12 mmols) do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] foram adicionados a mistura reacional que permaneceu por 48 horas sob agitação constante, refluxo e atmosfera de argônio, originando a espécie SBA-RuCl. O produto de cor laranja foi lavado para a remoção do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] em excesso, depois de seco e armazenado em dessecador a pressão reduzida. A Figura 14 ilustra a etapa de imobilização do complexo *cis*-[RuCl^{II}(dppb)PPh₃] para a formação da espécie SBA-bpy-RuCl utilizada neste trabalho.

Figura 14. Representação esquemática da reação de síntese do composto SBA-bpy-RuCl.



Esse procedimento de síntese foi realizado utilizando os mesmos procedimentos para a obtenção do complexo *cis*-[RuCl^{II}(dppb)(bpy)] em solução (BRITO et al., 2007), porém ao invés de se adicionar o ligante bipyridínico ao complexo *cis*-[RuCl^{II}(dppb)PPh₃], este complexo foi adicionado a uma dispersão contendo a matriz SBA-bpy.

2.2.5 Sínteses dos compostos SBA-bpy-RuNCS e SBA-bpy-RuCO

Para averiguar a reatividade do complexo *cis*-[RuCl^{II}(dppb)(bpy)], após a imobilização na matriz sólida, foram realizados testes preliminares de reatividade do composto SBA-bpy-RuCl utilizando as espécies tiocianato (NCS⁻) e monóxido de carbono (CO).

Procedimento para obtenção do composto SBA-bpy-RuNCS

100 mg (equivalente a 0,025 mmols do complexo imobilizado) do composto SBA-bpy-RuCl foram dispersos em 50 mL de metanol previamente desaerados. Em seguida 4,1 mg (0,05 mmols) de tiocianato de sódio foram adicionados a dispersão que permaneceu por 24 horas sob agitação constante e atmosfera de argônio. O sólido de cor levemente alaranjado foi filtrado e lavado com etanol em refluxo. Depois de seco o produto foi armazenado e dessecador a pressão reduzida.

procedimento para obtenção do composto SBA-bpy-RuCO

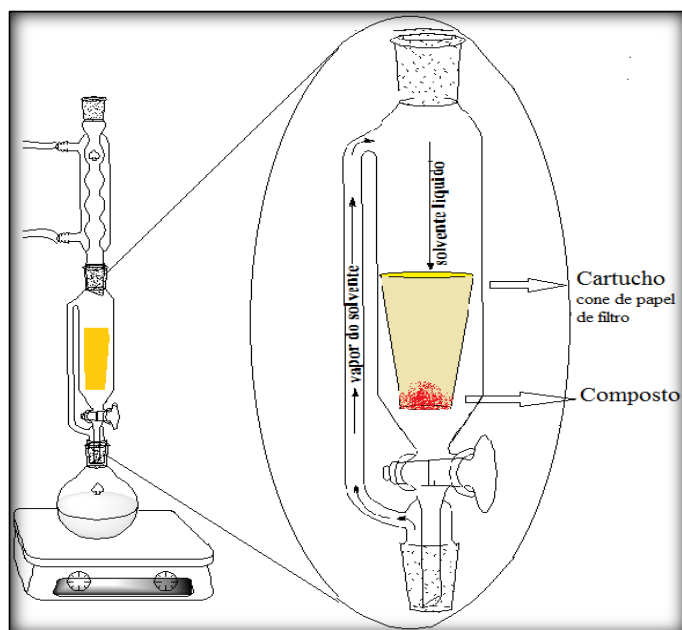
100 mg (equivalente a 0,025 mmols do complexo imobilizado) do composto SBA-bpy-RuCl foram dispersos em 50 mL de metanol previamente desaerados. Em seguida a dispersão foi submetida a atmosfera de monóxido de carbono, durante 24 horas sob agitação constante. Posteriormente, o sólido de cor laranja foi filtrado, armazenado em dessecador a pressão reduzida e protegido da luz.

2.3 Remoção do agente direcionador da matriz e lavagem dos compostos

Um método bastante utilizado para a remoção do surfactante (agente direcionador) de matrizes sólidas é a extração por solvente. Este método dispensa o aquecimento a altas temperaturas evitando a condensação dos grupos silanóis que ocorre mediante ao aquecimento acima de 200 °C (AIROLDI. et al.; 2009). Esse procedimento foi realizado em um sistema Soxhlet, ilustrado na Figura 15. Neste trabalho o objetivo da lavagem foi a extração do

surfactante P123 no procedimento de síntese da matrix sólida SBA-15, remoção do excesso de ligante nos procedimentos de sínteses dos compostos na SBA-bpy, e a retirada de excessos do modificador organossilano. Na síntese do composto SBA-bpy-RuCl, foi utilizado para a remoção de excesso do complexo *cis*-[RuCl^{II}(dppb)PPh₃].

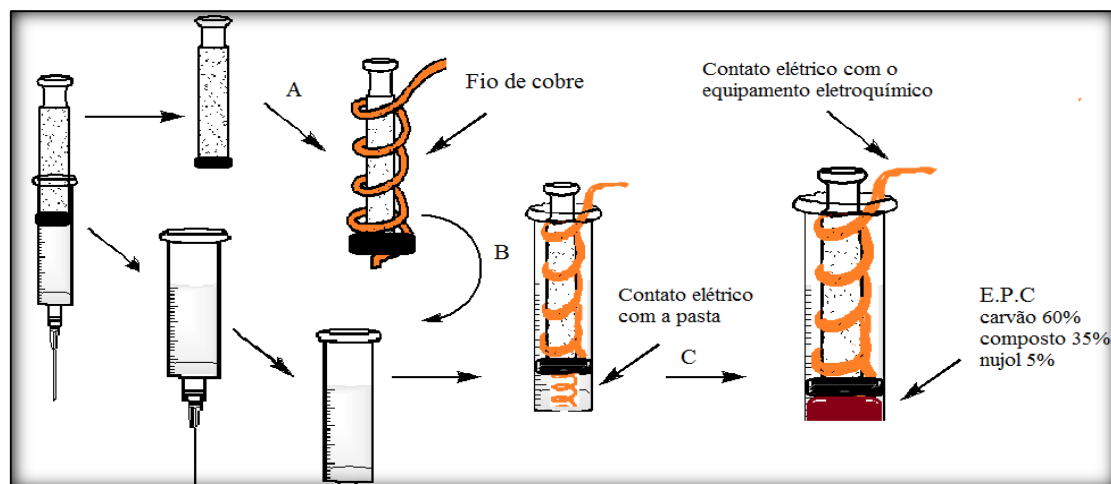
Figura 15. Sistema Soxhlet utilizado para a lavagem dos compostos.



2.4 Preparação do eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho, do tipo pasta de carbono (EPC), foi preparado para realização de medidas eletroquímicas dos complexos imobilizados. Os componentes foram misturados e macerados em almofariz até formar uma pasta bem uniforme que posteriormente foi transferida para um suporte adaptado a partir de uma seringa descartável. A Figura 16 ilustra o procedimento de adaptação da seringa para utilização como suporte do eletrodo de pasta de carbono modificada.

Figura 16. Representação esquemática da preparação do eletrodo de pasta de carbono modificado.



O suporte para o eletrodo foi preparado a partir de uma seringa adquirida comercialmente. Esta seringa teve sua ponta serrada e polida utilizando uma lixa apropriada até se obter um canudo com bordas sem desníveis. Como mostra a Figura 16, utilizou-se um fio de cobre que foi envolvido no êmbulo da seringa (etapa A), para permitir o contato elétrico entre a pasta (extremidade inferior do eletrodo) e o equipamento eletroquímico na extremidade superior do eletrodo. Posteriormente o êmbulo foi introduzido novamente na seringa de forma que foi mantida a sua mobilidade para cima e para baixo. Em seguida a pasta foi introduzida na extremidade inferior do tubo do eletrodo e polida até se obter uma superfície plana similar à superfície de um eletrodo convencional. O eletrodo foi preparado utilizando-se carvão ativado, nujol como aglutinante e os compostos sólidos a serem estudados na seguinte composição: 60% de carvão, 5% de nujol e 35% do composto.

2.5 Preparação das amostras em pastilha de KBr

Para a obtenção dos espectros eletrônicos e vibracionais, as amostras foram dispersas em pastilha de KBr. A fim de se produzir pastilhas de mesma espessura, as amostras foram pesadas (45 mg de KBr e 5 mg de amostra) utilizando-se a mesma pressão no pastilhador (10 toneladas).

2.6 Metodologia e tratamento dos dados experimentais

2.6.1 Espectros eletrônicos

Os comprimentos de ondas e os máximos de absorção das bandas foram obtidos pela leitura direta dos espectros, fazendo-se as devidas correções de linhas de base, nas mesmas condições utilizadas para as amostras. Para as medidas realizadas no estado sólido, foram feitas as observações apenas do ponto de vista qualitativo, não sendo realizados cálculos de absortividade molar.

2.6.2 Espectros Vibracionais

Os valores das frequências foram obtidos pela leitura direta nos espectros vibracionais, fazendo-se as devidas correções das linhas de base.

2.6.3 Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os deslocamentos químicos dos sinais de RMN foram retirados diretamente dos espectros com a caracterização dos sinais sendo feita por comparação de resultados obtidos para compostos similares encontrados na literatura.

2.6.4 Adsorção e dessorção de N₂

Volume de poro (V_p), área específica (S_{BET}) e diâmetro de poro (D_p) foram obtidos a partir dos resultados obtidos das isotermas de adsorção e dessorção de N₂, com auxílio de software adequado.

2.6.5 Determinação dos parâmetros eletroquímicos

Os parâmetros eletroquímicos foram determinados pela leitura direta dos voltamogramas cíclicos. Os potenciais dos picos catódicos (E_{pc}) e anódicos (E_{pa}) foram determinados pelas projeções verticais dos máximos sobre os eixos dos potenciais. Os valores dos potenciais formais de meia onda, $E_{1/2}$, foram obtidos pela média dos potenciais de picos catódicos e anódicos.

3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

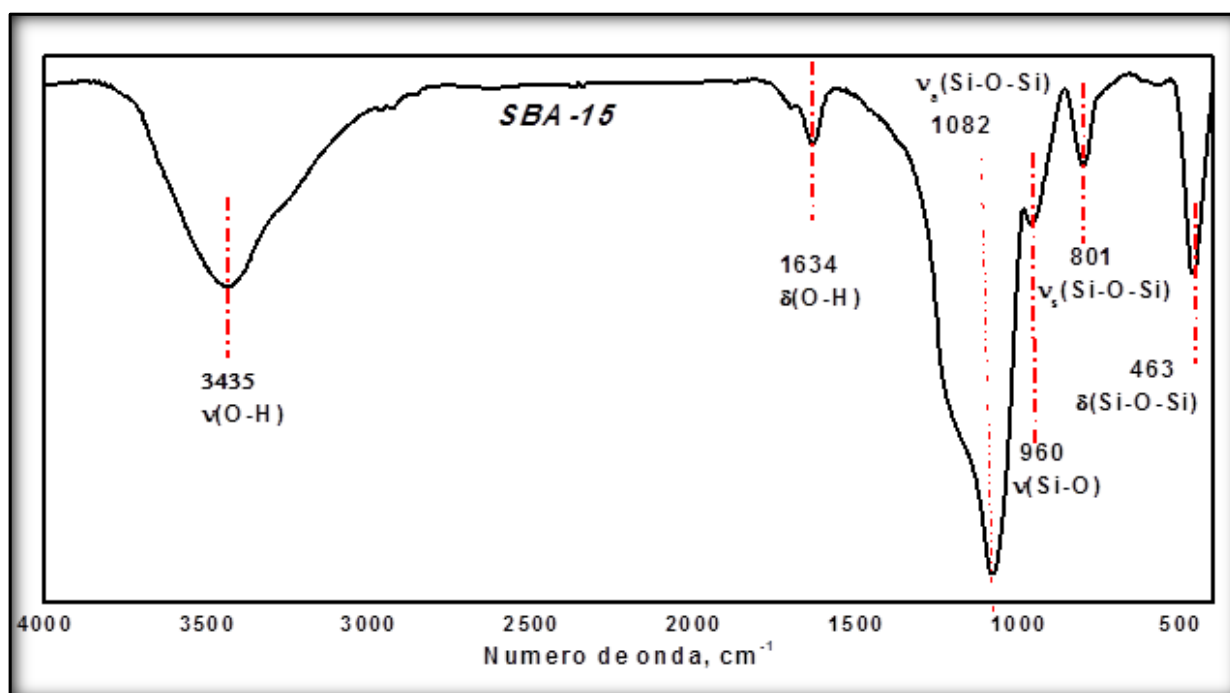
3.1 Caracterização da matriz sólida SBA-15

Inicialmente, a matriz sólida SBA-15 foi submetida às técnicas de caracterização que permitiram a obtenção de informações importantes sobre sua superfície, porosidade e a disponibilidade de sítios para a funcionalização.

3.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma ferramenta indispensável ao estudo de compostos orgânicos e inorgânicos. Dentre as técnicas espectroscópicas, a vibracional se destaca por fornecer informações detalhadas dos compostos. Em química inorgânica esta ferramenta tem sido bastante usada para se obter informações sobre a identificação de grupos funcionais e frequentemente utilizada para identificar pontos de coordenação em complexos, bem como para se avaliar a formação de novas ligações do tipo metal-ligante. A Figura 17 ilustra o espectro vibracional da matriz sólida SBA-15 pura, sintetizada para a realização deste trabalho.

Figura 17. Espectro vibracional da matriz sólida SBA-15 pura em pastilha de KBr.



Neste trabalho, em particular, o espectro vibracional da matriz sólida SBA-15 foi usado para identificar grupos silanóis na superfície deste material, bem como as alterações ocorridas nestes grupos após as etapas de modificação. Estas observações basearam-se, principalmente, nos modos vibracionais Si-O e O-H. As atribuições das bandas observadas nos espectros dos compostos descritos neste trabalho foram feitas por comparação com compostos semelhantes já estudados e bem descritos na literatura(OJEDA. Et al.; 2008).

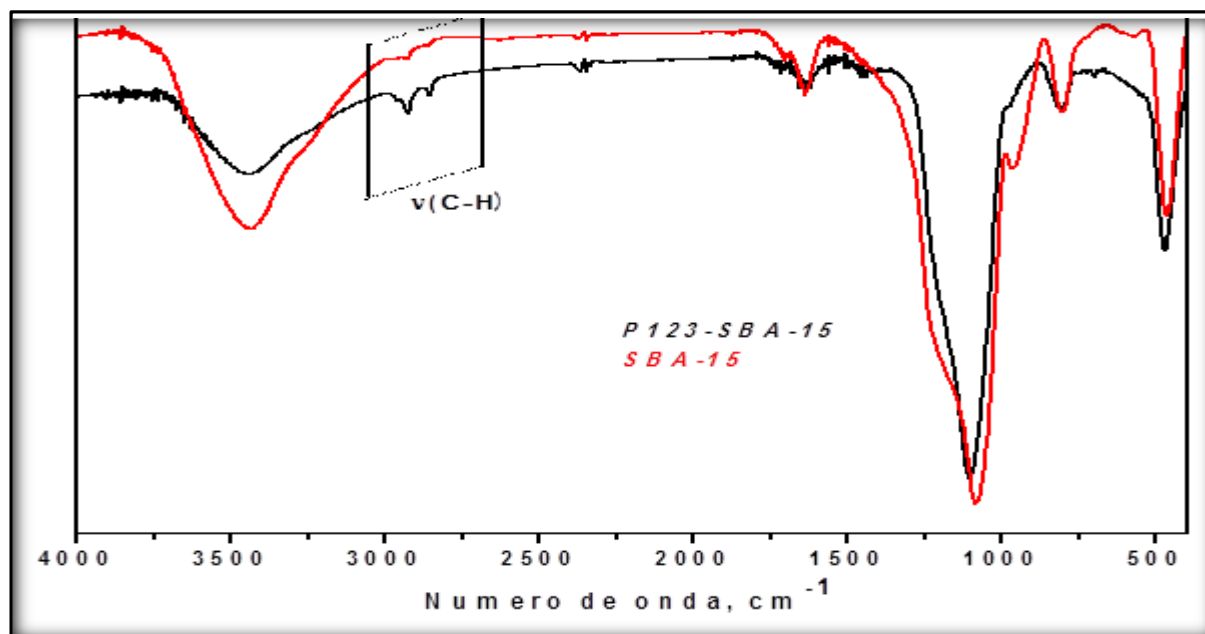
O espectro vibracional da SBA-15 é constituído, essencialmente, pelos estiramentos associados aos grupos siloxanos (Si-O-Si) e silanois (Si-OH). Os grupos silanóis apresentam frequências de estiramento O-H que absorvem na região entre 3700 e 3000 cm^{-1} , deformação angular O-H na região entre 1700 e 1500 cm^{-1} e frequências de estiramento Si-O que absorvem em aproximadamente 960 cm^{-1} (OJEDA. Et al.; 2008, PEREIRA. et al.; 2009). No espectro da matriz sólida SBA-15, ilustrado na figura 16, se observa ainda uma banda larga em 3435 cm^{-1} atribuída a estiramento simétrico $\nu(\text{O-H})$ com possíveis contribuições de moléculas de água adsorvidas, uma banda de média intensidade em 1634 cm^{-1} atribuída a deformação angular $\delta(\text{O-H})$ e uma banda em 960 cm^{-1} atribuída a estiramento $\nu(\text{Si-O})$.

Os grupos siloxanos apresentam forte absorção na faixa entre 1300 e 400 cm^{-1} e na matriz sólida SBA-15 especificamente é observado um ombro em aproximadamente 1216 cm^{-1} e uma banda intensa em 1082 cm^{-1} atribuídos ao estiramento assimétrico $\nu_a(\text{Si-O-Si})$, e duas bandas em 801 e 463 cm^{-1} que são atribuídos ao estiramento simétrico e deformação angular, respectivamente, do grupo (Si-O-Si).

Adicionalmente, a análise do espectro vibracional da SBA-15 é uma ferramenta importante para se avaliar, de forma qualitativa, a remoção de surfactante do produto final. No presente trabalho, essa etapa de retirada de excesso de surfactante foi realizada seguindo-se o procedimento realizado por Zhu e colaboradores(HAO. Et al.; 2011), que realizaram a remoção do surfactante mantendo a matriz SBA-15 sob refluxo de etanol e agitação constante. A Figura 18 ilustra os espectros da SBA, antes e após a etapa de extração com etanol para retirada do surfactante. Como mostra o espectro da Figura 18, após a extração ocorre uma diminuição das bandas na região entre 2800 – 3000 cm^{-1} . Estas bandas são características de estiramento $\nu(\text{C-H})$ atribuídas ao surfactante P123 e essa diminuição de intensidade ocorre, provavelmente, pela presença do surfactante em menor quantidade na matriz. Esta mudança no perfil do espectro da SBA-15 após a extração também é similar ao que foi observado por Lin e colaboradores(LIN et

al.; 2008), que compararam os espectros vibracionais da matriz sólida SBA-15 antes e após calcinação à 500 °C, e encontraram resultados semelhantes.

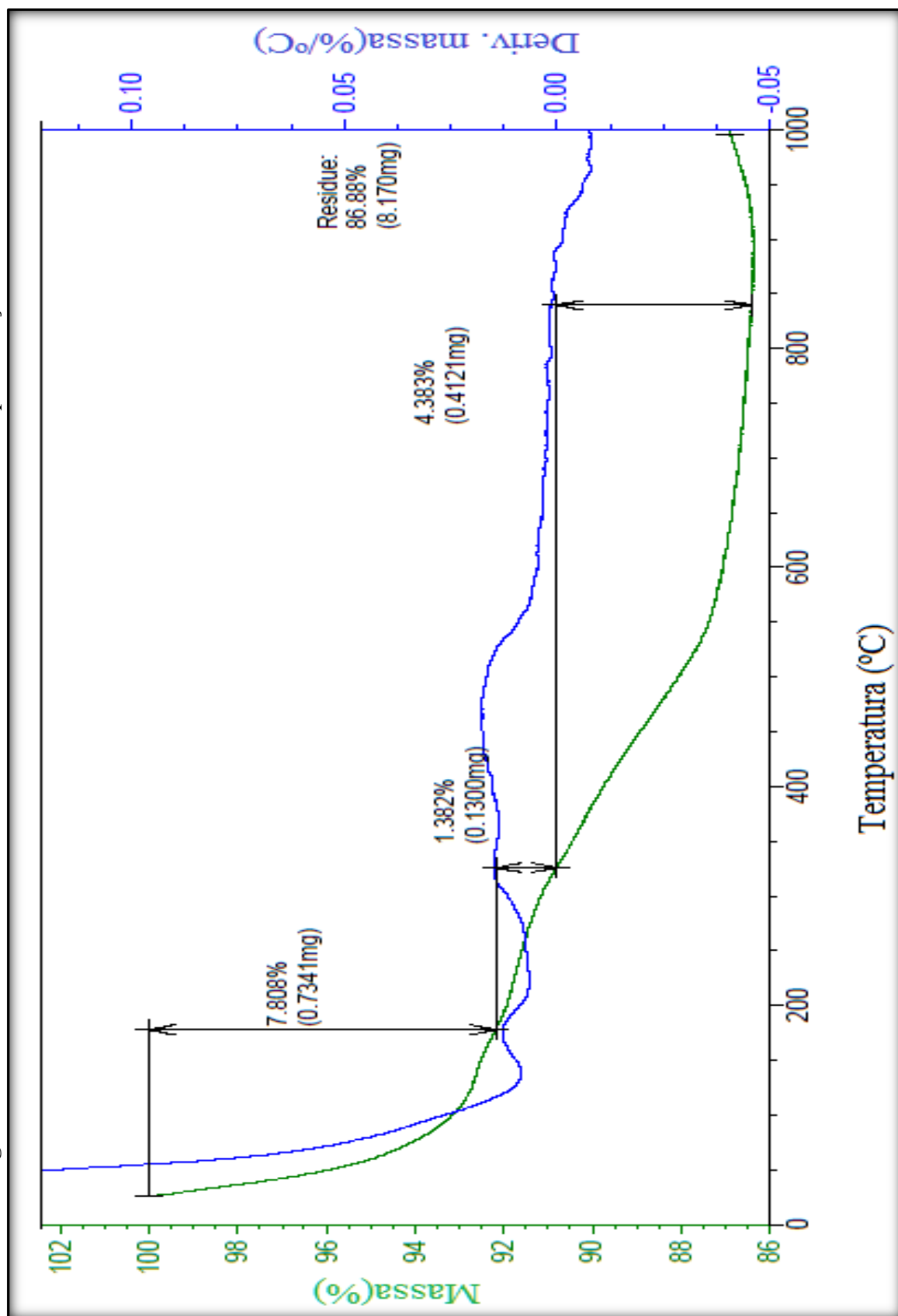
Figura 18. Espectros vibracionais da matriz sólida SBA-15 e P123-SBA-15 em pastilha de KBr.



3.1.2 Estudo termogravimétrico

A técnica termogravimetria (TG) constitui-se do acompanhamento da variação de uma propriedade física (massa), de uma amostra em função do aumento constante da temperatura (CAVALERIRO et al.; 1995). Os resultados termogravimétricos trazem informações importantes baseados nos produtos de decomposição térmica voláteis ou que ocorra incorporação de átomos ou moléculas, provenientes de gases da atmosfera do forno, ocasionando respectivamente diminuição ou aumento da massa original da amostra. O uso desta técnica é essencialmente aplicável quando se deseja avaliar, por exemplo, a temperatura em que ocorre a condensação dos grupos silanóis na superfície de sílicas com a consequente eliminação de água (reação representada na Figura 6). Neste trabalho esta técnica foi utilizada especificamente para se averiguar a eficiência da remoção do surfactante na matriz sólida SBA-15, e principalmente para se conhecer a forma de como as espécies modificadoras se dispõem nos sólidos modificados após funcionalização. A Figura 19 ilustra a curva TG da matriz sólida SBA-15 após a extração do surfactante com etanol.

Figura 19. Curva TG da matriz sólida SBA-15 em atmosfera de ar sintético após extração com etanol.



A curva em verde(curva TG) ilustra o gráfico de percentual de perda de massa por temperatura e a curva em azul, ilustra a derivada do percentual de perda de massa por temperatura que auxilia na identificação da temperatura onde ocorre o máximo de perda de massa. Como mostra a curva TG, houve uma perda total de massa de aproximadamente 13% que é consistente com os resultados apresentados na literatura para esse mesmo sistema(LU et al.;2012).

Observa-se uma perda de 7,808% de massa na faixa de temperatura entre 25 e 200 °C, que corresponde a eliminação de moléculas de água fisissorvidas na superfície da matriz(LU et al.;2012).. Entre as temperaturas de 200 e 345 °C observa-se uma diminuição em 1,382% em massa, característica da decomposição de componentes orgânicos que é atribuída a eliminação do surfactante P123. Este evento de perda de massa com baixo percentual, mostra que o polímero foi removido em quantidades satisfatórias utilizando a extração com solvente.

Por ultimo é observado um evento de perda de 4,383% de massa entre 345 e 860 °C atribuído ao processo de desidratação que ocorre na condensaçãõ dos grupos silanóis resultando em perda de massa devido a eliminação de água como produto da reação(AIROLDI, 2009). Os eventos térmicos, e os respectivos percentuais de perda de massa estão resumidos na Tabela 1 juntamente com as tentativas de atribuições.

Tabela 1. Eventos térmicos e os respectivos percentuais de perda de massa obtidos da matriz sólida SBA-15

Temperatura (°C)	Massa (%)	Evento térmico
25-200	7,808	Eliminação de água
200-345	1,382	Eliminação do surfactante
345-860	4,383	Condensaçãõ dos grupos Si-OH

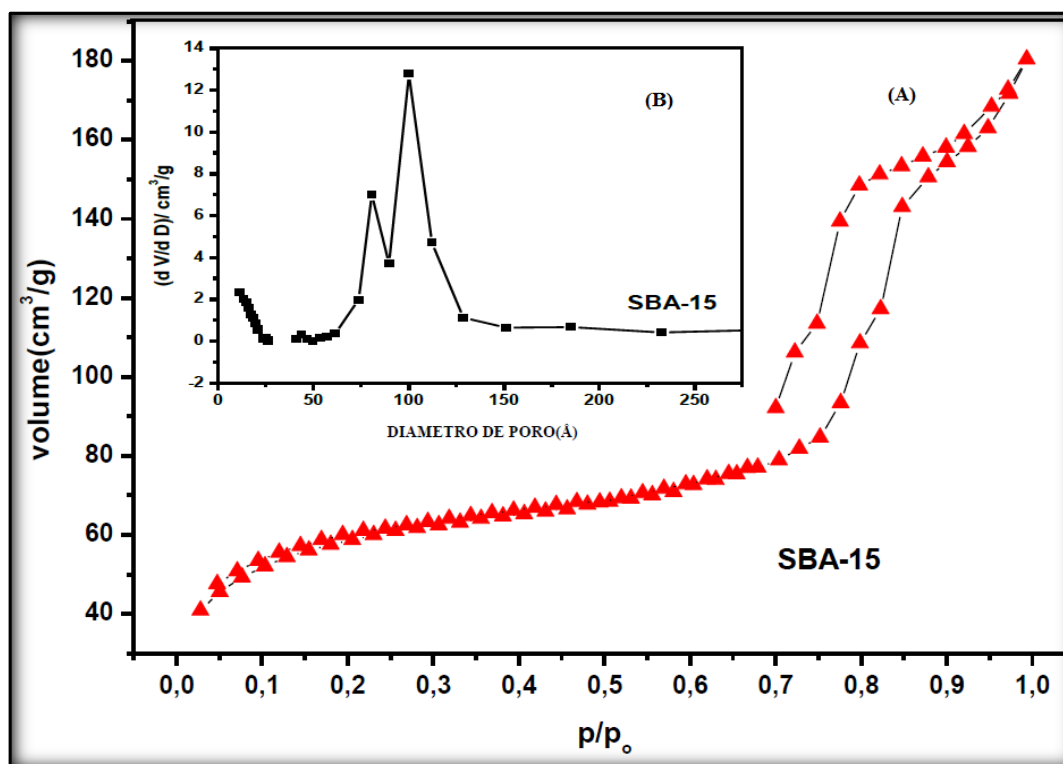
3.1.3 Adsorção e dessorção de N₂

A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio é essencial para o estudo de matrizes porosas. A partir das isotermas de adsorção-dessorção é feito o calculo de distribuição do tamanho de poros utilizando método BJH, com a área superficial especifica determinada pela técnica de BET, é possível se determinar as características texturais destes materiais. A técnica baseia-se na adsorção física(denomida adsorção de van der Waals) de um gás em um sólido em

um sistema fechado de onde se obtêm as isotermas que mostram a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás (TEIXEIRA et al.;2001).

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada. Neste trabalho o uso desta técnica foi extremamente importante, inicialmente para a escolha da matriz a ser utilizada, pois as informações adquiridas asseguraram que a SBA-15 possui poros com volume e diâmetro que permitem a acessibilidade das espécies modificadoras bem como espaço para a formação do complexo de interesse no seu interior. A Figura 20 apresenta a análise de porosidade obtida da matriz sólida SBA-15.

Figura 20. (A) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 na matriz sólida SBA-15 e (B) distribuição de diâmetro de poros.



Como mostrado na figura 20A, a isoterma de adsorção (curva inferior) apresenta um perfil diferente da isoterma de dessorção (curva superior), mostrando que o processo de evaporação do gás é diferente do processo de condensação. Isto acontece quando o sólido estudado trata-se de material poroso, pois a condensação do gás dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores, devido à proximidade entre as moléculas, ocorre a pressões menores do que as moléculas que condensam na superfície externa. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro, então os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. Neste caso a análise de porosidade da matriz sólida SBA-15 apresentou, um perfil de isoterma do tipo IV, característico de sólidos mesoporosos segundo a classificação da IUPAC. As isotermas mostram que tanto a condensação quanto a evaporação do gás ocorrem em dois momentos diferentes sugerindo a existência de dois tipos de poros (THIELEMANN. Et al.; 2011), que é confirmado pela distribuição de diâmetro de poros, segundo o método BJH, apresentados na Figura 20B. Como mostra a figura, a matriz sólida SBA-15 apresenta-se como um material mesoporoso (faixa de diâmetro de poros 20Å - 500Å), com dois poros de diâmetros diferentes, sendo que a maioria dos mesoporos se localizam na faixa de 70 à 130 Å. A Tabela 2 mostra os diferentes tipos de materiais porosos de acordo com as curvas conhecidas (MEILI et al, 2006).

Tabela 2. Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

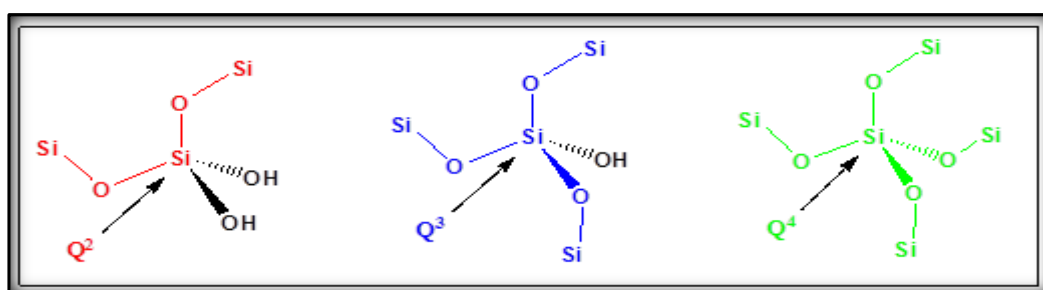
Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

3.1.4 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido (RMN) - ^{29}Si

A técnica de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (^{29}Si RMN) empregando a rotação em torno do ângulo mágico (MAS – *Magic-angle spinning*) é uma forma versátil e confiável na caracterização de silicatos. Em especial, a polarização cruzada (CP – *cross polarization*) é interessante, pois ela permite distinguir entre os núcleos de ^{29}Si próximos ou ligados a átomos de hidrogênio (PASSOS et al.; 2011). Para identificação de silício em silicatos,

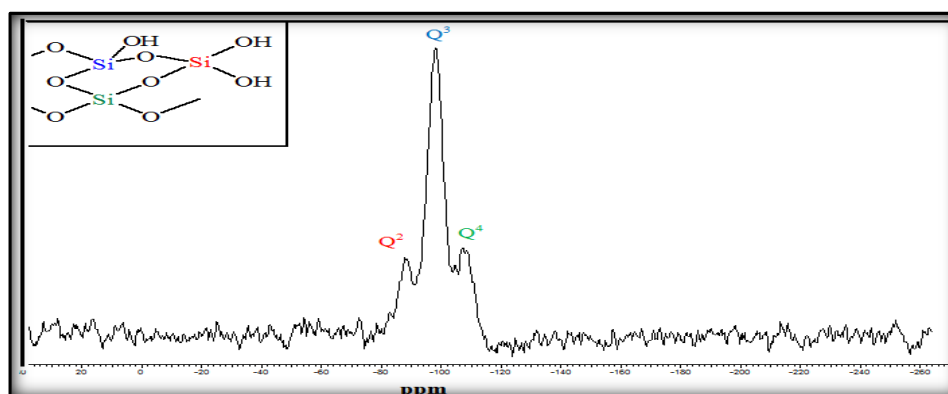
geralmente é adotado a notação Q^n , onde Q representa o átomo de silício tetracoordenado a átomos de oxigênios na primeira esfera de coordenação, e n a conectividade de outras unidades Q na segunda esfera de coordenação do tetraedro (SiO_4). Em matrizes sólidas de silício, os valores de n assumem a variação ($2 \leq n \leq 4$). Desta forma, as denotações de Q^n para esses sistemas representam os seguintes átomos de silício: $Q^2 = [Si(OSi)_2(OH)_2]$, $Q^3 = [Si(OSi)_3OH]$ e $Q^4 = [Si(OSi)_4]$. A Figura 21 ilustra os tipos de átomos de silício em sílicas.

Figura 21. Representação estrutural do ambiente químico em torno de átomos de silício dos tipos Q^2 , Q^3 e Q^4 .



Através dos resultados de $RMN(^1H-^{29}Si)$ CP/MAS, átomos de silício ligados a n espécies O-Si e a grupos OH podem ser identificados sensivelmente. Estas informações foram fundamentais no presente trabalho, pois é possível averiguar qualitativamente os tipos de grupos silanóis, bem como as modificações ocorridas na esfera de coordenação dos átomos de silício nas etapas de funcionalização. A Figura 22 ilustra os espectros de $RMN(^1H-^{29}Si)$ CP/MAS no estado sólido da matriz sólida SBA-15, utilizada neste trabalho.

Figura 22. Espectro de ressonância magnética nuclear (^{29}Si CP/MAS RMN) da espécie SBA-15 no estado sólido.



No espectro obtido da amostra da SBA-15 pura, três picos são observados em -89, -99 e -108 ppm. De acordo com Alvarez e colaboradores (OJEDA. et al.; 2008), o pico de ressonância com baixa intensidade em -89 ppm é atribuído a átomos de silício do tipo Q^2 , os quais encontram-se ligados a duas espécies O-Si, e a outros dois grupos OH, $[\text{Si}(\text{O-Si})_2(\text{OH})_2]$. Similarmente, o pico em -99 ppm é atribuído a átomos de silício Q^3 que encontram-se ligados a três espécies O-Si e a um grupo hidroxila, $[\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}]$. Finalmente, o pico de ressonância em -109 ppm corresponde aos átomos de silício do tipo Q^4 que encontram-se ligados a quatro espécies O-Si, $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$ (LIU et al.; 1997, OJEDA. et al.; 2008, VINOBA et al.; 2011, LIU et al.; 2009).

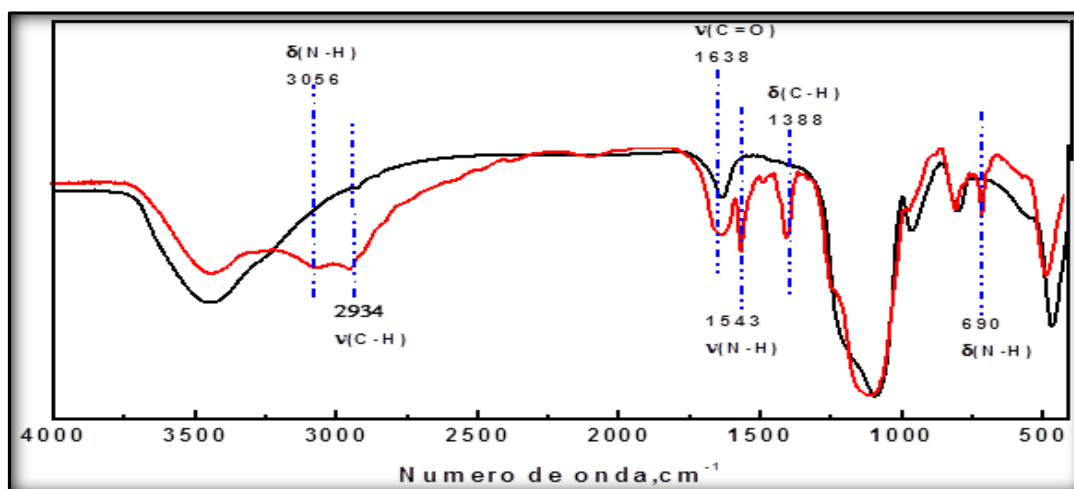
3.2 Caracterização da matriz sólida modificada SBA-bpy

Neste trabalho a matriz sólida SBA-15 foi funcionalizada com grupos biperidínicos obtendo-se como produto a espécie SBA-bpy. Após funcionalização de matrizes porosas ocorrem mudanças significativas de suas características texturiais além da presença da própria espécie modificadora. Estas alterações podem ser evidenciadas por várias técnicas de caracterização e discutiremos, a seguir, as caracterizações realizadas nesse trabalho.

3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 23 ilustra os espectros obtidos da espécie SBA-bpy e da matriz SBA-15 pura, para comparações.

Figura 23. Espectros vibracionais na região do infravermelho da matriz sólida SBA-15 (espectro em preto) e SBA-Bpy (espectro em vermelho), em pastilha de KBr.



Após a reação de co-condensação entre a matriz sólida SBA-15, e as espécies Cl-bpy e 3-APTES, obtem-se um novo sistema constituído pelo componente orgânico (figura 13) com destaque para a presença da cadeia carbônica, grupo amida e carbonos aromáticos da bipyridina. A Tabela 3 ilustra as frequências observadas no espectro da matriz sólida SBA-15 em comparação com as frequências observadas na SBA-bpy, bem como as tentativas de atribuições.

Tabela 3. Bandas observadas no espectro vibracional das espécies SBA-15 e SBA-bpy.

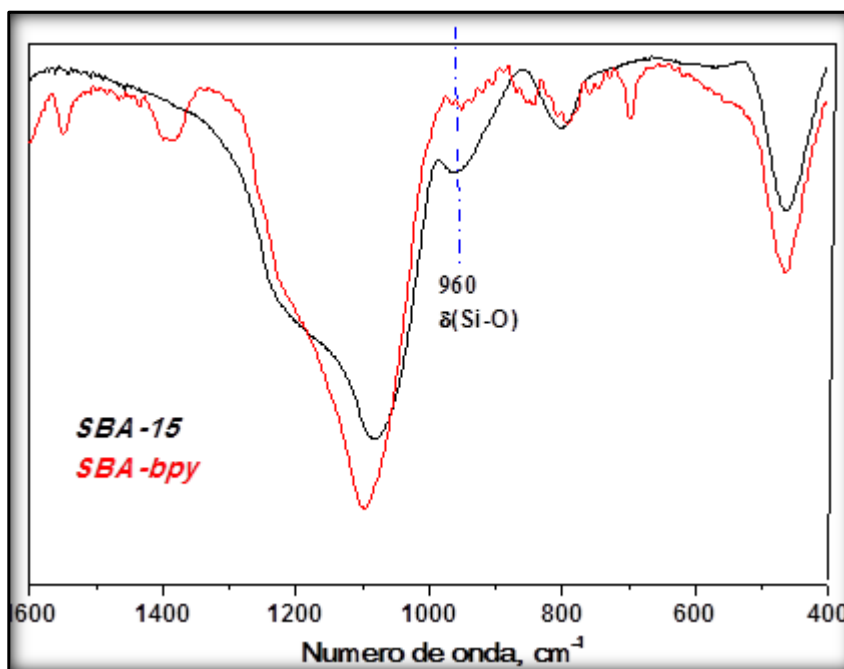
SBA-15 Frequência(cm^{-1})	SBA-bpy Frequência(cm^{-1})	Tentativa de Atribuição
3435	3435	$\nu(\text{O-H})$ de Si-OH
_____	3056	$\delta(\text{N-H})$ de amida
_____	2934	$\nu(\text{C-H})$ de CH_2
_____	1638	$\nu(\text{C=O})$ de amida
1634	1634	$\delta(\text{O-H})$ de Si-OH
_____	1543	$\nu(\text{N-H})$ de amida
_____	1388	$\delta(\text{C-H})$ de CH_2
1216	1216	$\delta_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ de SiO_4
960	960	$\delta(\text{Si-O})$ de Si-OH
801	801	$\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ de SiO_4
_____	690	$\delta(\text{N-H})$ de amida
436	463	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ de SiO_4

Os grupos silanóis e siloxanos apresentam ainda um forte domínio no espectro vibracional da espécie SBA-bpy (espectro em vermelho), no entanto é observado o resurgimento de bandas entre 3200 e 2600 cm^{-1} . Estas bandas encontram-se na região onde se observa os modos vibracionais característicos de C-H de carbono saturado. As bandas em 3056 e 2934 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ pertencentes ao componente APTES-bpy(CHEN et al.; 2008, LI et al.; 2002). É observado ainda o surgimento de uma banda em 1543 cm^{-1} e duas bandas de média intensidade em 1388 e 690 cm^{-1} características de deformações, $\delta(\text{C-H})$ e $\delta(\text{N-H})$. Ocorre a intensificação e alargamento de uma banda de média intensidade em 1638 cm^{-1} ,

característica de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, atribuída a presença da carbonila de amida(CHEN et al.; 2008, YUA. et al.; 2011, SHI et al.; 2011, LI. et al.; 2001)

O surgimento destas bandas é um forte indicativo da presença do agente sililante APTES-bpy na superfície da matriz sólida. A ausência de bandas de estiramento na região próxima a 1700 cm^{-1} , característica de carbonila de cloreto de acila(2011, LI. et al.; 2001) é indicativo de que o ligante Cl-bpy reagiu completamente com o agente sililante APTES formando a espécie APTES-bpy que é integrada a nova matriz sólida. A funcionalização da matriz sólida ocorre pela substituição das hidroxilas dos grupos silanóis pelo agente sililante, e é provável que haja uma diminuição na intensidade das bandas associadas aos estiramentos Si-O. Ojeda e colaboradores(OJEDA. et al.;2008) já haviam observado esta ocorrência no estudo de modificação de peneiras moleculares com agentes sililantes e o mesmo fenômeno foi observado na funcionalização da matriz sólida SBA-15 com o agente APTES-bpy realizada neste trabalho. A Figura 24 ilustra os espectros vibracionais das espécies SBA-15 e SBA-bpy, destacando-se a faixa entre 400 e 1600 cm^{-1} .

Figura 24. Espectros vibracionais, em pastilha de KBr, de (a), espécies SBA-15 e SBA-bpy.



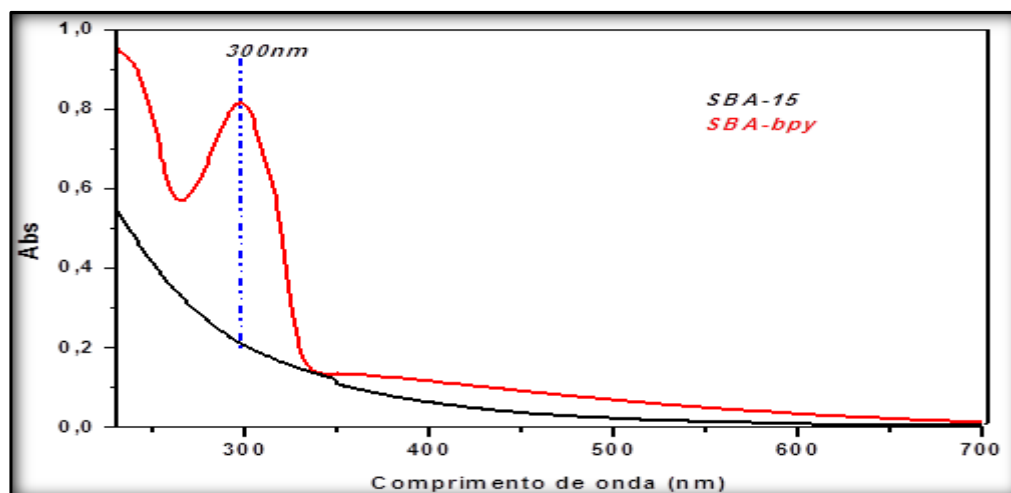
Quando se observa o espectro vibracional da matriz sólida SBA-15(espectro em preto) e o espectro da espécie SBA-bpy(espectro em vermelho), pode se evidenciar uma

significativa alteração na banda em 960 cm^{-1} (relativo ao $\nu(\text{Si-O})$ do grupo silanol) que tem sua intensidade diminuída no espectro da SBA-bpy. Indicando, portanto, que o agente sililante encontra-se ligado à matriz sólida pela substituição das hidroxilas dos grupos silanóis.

3.2.2 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível

A radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta-visível(UV-vis) possibilita a ocorrência de transições eletrônicas dependendo da estrutura da molécula. Essa transferência está condicionada a elétrons de orbitais de mais baixa energia, correspondente ao estado fundamental, para orbitais de energia mais elevada, correspondente a um estado excitado. Especificamente a radiação UV que equivale as ondas eletromagnéticas cujo os comprimentos de onda na faixa entre 200 e 400 nm, provoca excitação de elétrons de simetria π e de elétrons não ligantes n , sendo útil para a identificação de sistemas conjugados(SILVERSTEIN et al.; 2005). Em ligantes N-heterocíclicos(GEOFFROY et al.; 1974) por exemplo, a incidência desta radiação gera espectros que apresentam normalmente bandas na região do ultravioleta atribuídas às transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Essas transições envolvendo elétrons π são normalmente intensas e em aromáticos são designadas como α , ρ e β em ordem crescente de energia(OLIVEIRA, 2004), sendo as transições do tipo α presentes no espectro dos ligantes N-heterocíclicos equivalente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Neste trabalho a espectroscopia eletrônica foi utilizada para investigar a funcionalização da matriz sólida pelos grupos bipyridínicos e a constatação da formação do complexo *cis*-[RuCl^{II}(dppb)(bpy)] na superfície da matriz. A Figura 25 ilustra os espectros eletrônicos da espécie SBA-bpy e da matriz sólida pura SBA-15.

Figura 25. Espectros eletrônicos, em pastilha de KBr, da SBA-15 e SBA-bpy.

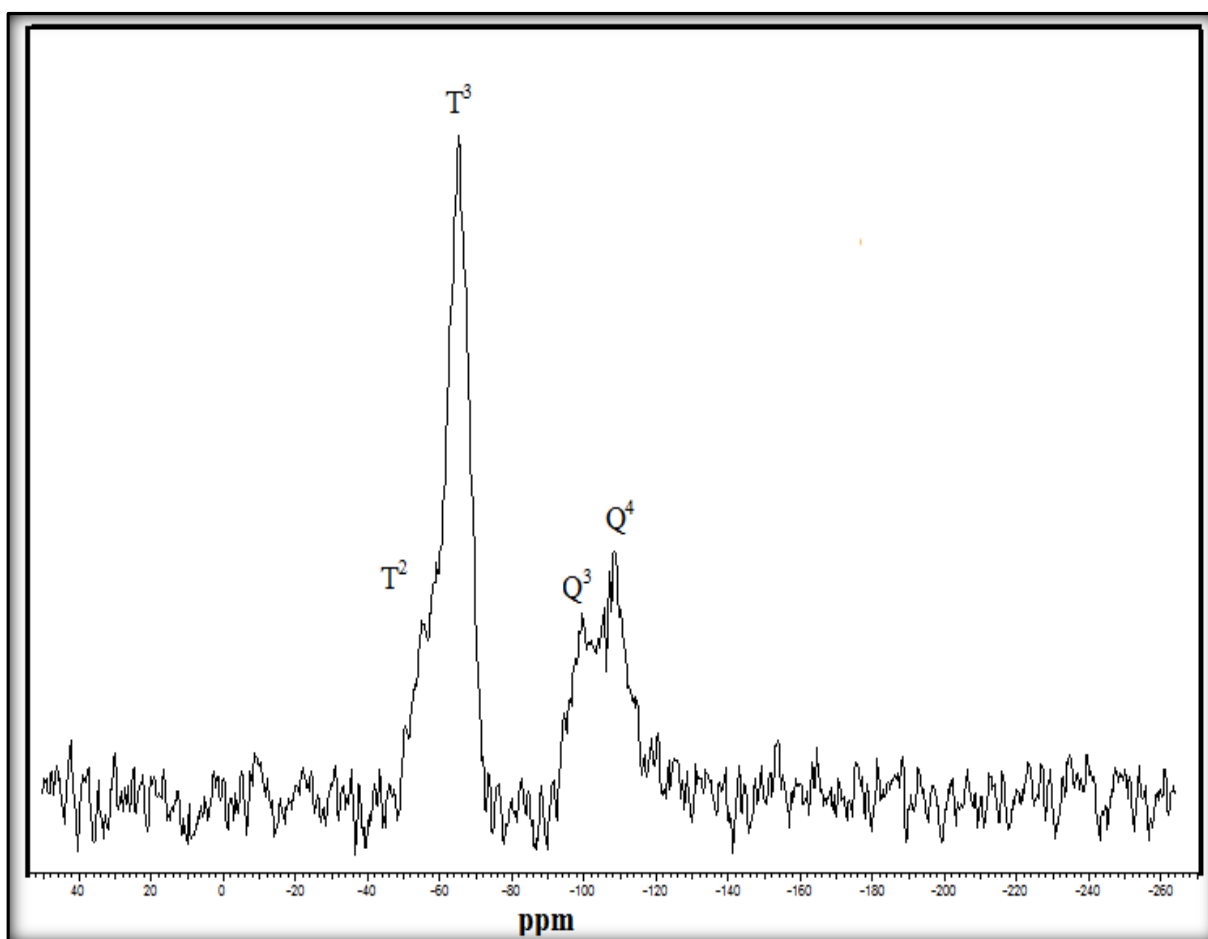


O espectro eletrônico obtido da espécie SBA-15 pura não apresenta nenhuma absorção significativa por ser um sistema que não possui centros cromóforos(SILVERSTEIN et al.; 2005).. Porém após a funcionalização com grupamentos bipyridínicos é observado o surgimento de uma banda com máximo de absorção em 300 nm, característica de compostos aromáticos, atribuída a transições eletrônicas intraligante do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$, sendo indicativo da presença dos grupos bipyridínicos na estrutura da matriz sólida (BRITO et al.; 2007, SULLIVAN et al.; 1978).

3.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si no Estado Sólido (RMN) - ^{29}Si

A Figura 26 ilustra o espectro de ^{29}Si RMN(^1H - ^{29}Si) CP/MAS da espécie SBA-bpy sintetizada para o desenvolvimento deste trabalho.

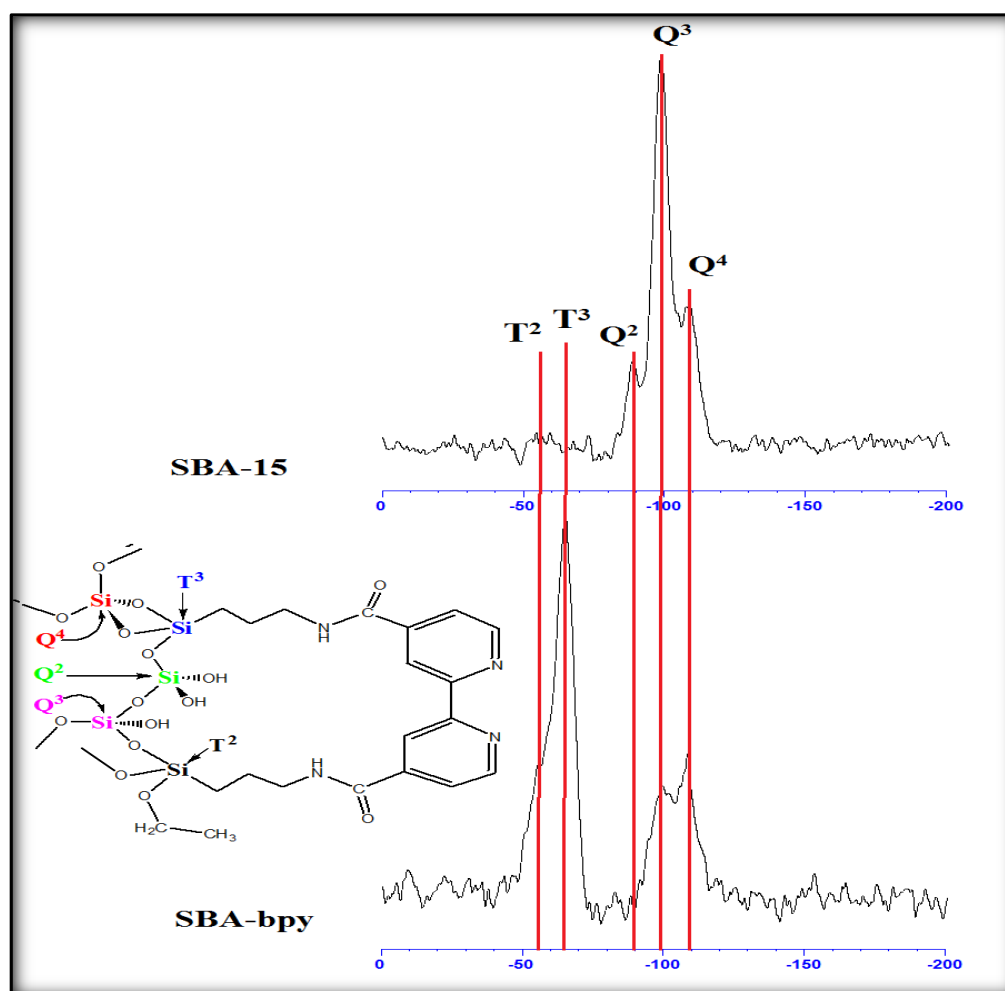
Figura 26. Espectro de ressonância magnética nuclear (^{29}Si CP/MAS RMN) da espécie SBA-Bpy no estado sólido.



A técnica de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (MAS RMN) com polarização cruzada (^1H - ^{29}Si) é bastante utilizada para analisar as mudanças ocorridas no ambiente químico dos átomos de silício superficiais da matriz sólida após a funcionalização com agentes sililantes. Neste trabalho esta técnica foi fundamental para se averiguar a presença do agente sililante modificado APTES-bpy na composição da nova matriz SBA-bpy.

Em silicatos funcionalizados por agentes sililantes, o espectro de RMN apresenta sinais adicionais de silício atribuídos a estes organosilicatos (OJEDA. et al.; 2008, VINOBA et al.; 2011, LIU et al.; 2009). Estes novos sinais possuem denominação T^n , onde $\text{T}^n = [\text{RSi}(\text{OSi})_n(\text{OR})_{3-n}]$. A Figura 27 ilustra esta mudança no espectro da matriz sólida após a funcionalização e a possível estrutura da espécie SBA-bpy.

Figura 27. Espectro de ressonância magnética (^{29}Si CP/MAS RMN) das espécies SBA-15 e SBA-bpy no estado sólido.

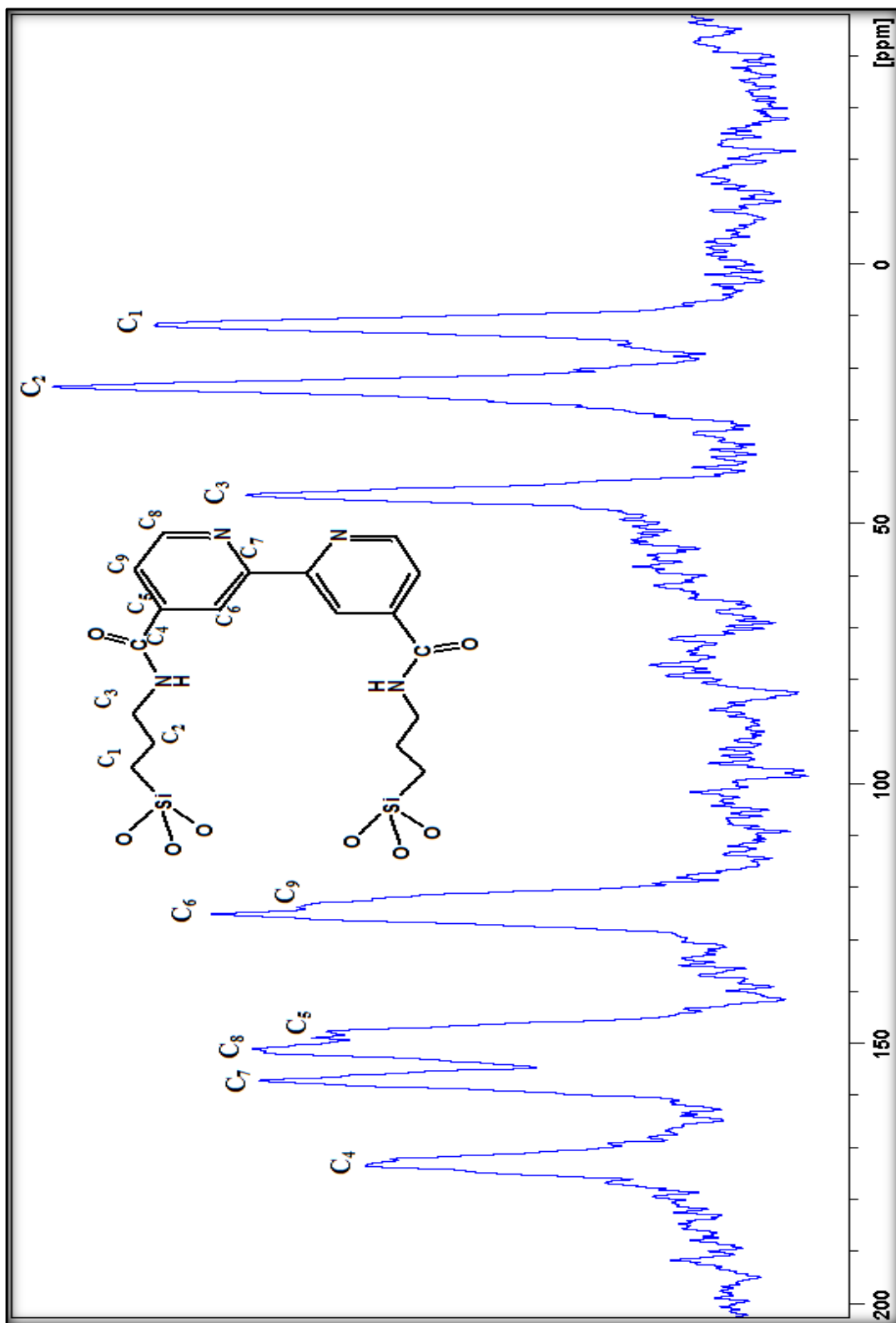


No espectro obtido da espécie SBA-bpy dois picos de ressonância em -99 e -108 ppm são observados e atribuídos a átomos de silício do tipo Q^3 e Q^4 respectivamente. Outros dois picos distintos são observados em -53 e -64 ppm. De acordo com Shea(SHEA et al.; 2001) estes sinais correspondem a átomos de silício em um ambiente T^2 e T^3 respectivamente, sendo T^2 átomos de silício do tipo $RSi(OSi)_2(OR)$ pertencentes ao agente sililante que estão ligados a apenas dois átomos de oxigênio da matriz sólida. Por último T^3 são átomos de silício do tipo $RSi(OSi)_3$ pertencentes ao agente sililante que estão ligados a três átomos de oxigênio da matriz sólida. A ausência de sinais na região próxima a -45 ppm que corresponde ao deslocamento químico do silício no agente sililante APTES-bpy, indica a ausência deste composto como resíduo absorvido na superfície da sílica SBA-15(SHEA et al.; 2001, MARTINS et al.; 2010). O desaparecimento de Q^2 , bem como a diminuição de Q^3 sugere que estes átomos de silício são empregados na condensação com o agente sililante APTES-bpy e conseqüentemente tem sua esfera de coordenação modificada. Esses resultados não são elucidativos com relação a aspectos quantitativos, entretanto, pode se afirmar que o desaparecimento do sinal de Q^2 , onde ocorre com maior facilidade a condensação da espécie modificadora, é um forte indicativo da modificação. O silício Q^3 também permite a condensação e tem o seu sinal diminuído e o sinal de Q^4 , que pertence aos grupos siloxanos, se mantém inalterado pois pertence a grupos não reativos.

3.2.4 Ressonância magnética nuclear de carbono no estado sólido (RMN - ^{13}C)

A ressonância magnética nuclear de carbono (RMN - ^{13}C) permite a identificação dos átomos de carbono magneticamente distintos, bem como a obtenção de informações a respeito da natureza do ambiente imediato de cada tipo. A combinação desta técnica com dados de técnicas simples como espectroscopia vibracional é, muitas vezes suficiente para determinar completamente a estrutura de uma molécula desconhecida(PAIVA et al 2010). O espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido é fundamental para se fazer a caracterização estrutural dos compostos e também para a identificação de grupos orgânicos. Neste trabalho o uso desta técnica foi indispensável para verificação da condensação entre as espécies 3-APTES, CI-bpy e SBA-15 e incorporação do grupo orgânico à estrutura inorgânica da matriz sólida. A Figura 28 ilustra o espectro obtido da espécie SBA-bpy.

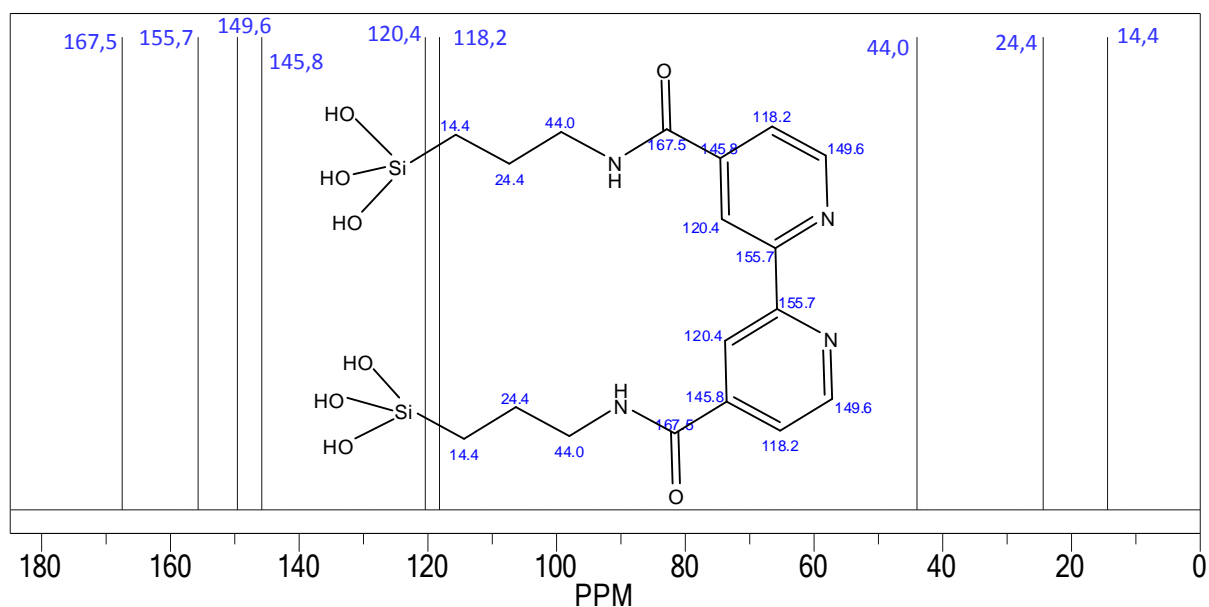
Figura 28. Espectro de ressonância magnética (^{13}C CP/MAS RMN) da espécie SBA-bpy no estado sólido e estrutura provável.



A espécie SBA-bpy apresenta um espectro de RMN/MAS de ^{13}C onde se observa apenas os sinais que são atribuídos aos carbonos dos grupamentos orgânicos, conforme as estruturas propostas (Figura 9), indicando, portanto, a imobilização da espécie APTES-bpy na matriz sólida.

O espectro apresenta três sinais em 11, 23 e 43 ppm atribuídos aos carbonos 1, 2 e 3, respectivamente, do grupo APTES(OJEDA et al.; 2008, VINOBA et al.; 2011). Foram observados ainda, outros cinco sinais na região característica de aromáticos entre 100 e 180 ppm, sendo os sinais em 122, 124, 147, 150 e 156 ppm atribuídos aos carbonos pertencentes ao grupo bipyridina(OLIVEIRA, 2004, MARQUES et al.; 2008). Por último, o sinal em 172 ppm é referente ao carbono de carbonila da amida (FRIED et al.; 2012) formada no conjunto APTES-bpy evidenciando assim a co-condensação entre as espécies SBA-15, 3-APTES e Cl-bpy. Para efeito de comparação, o espectro (teórico) de ^{13}C para a espécie SBA-bpy foi obtido com o uso do programa ChemDraw 10.0 como mostra a Figura 29.

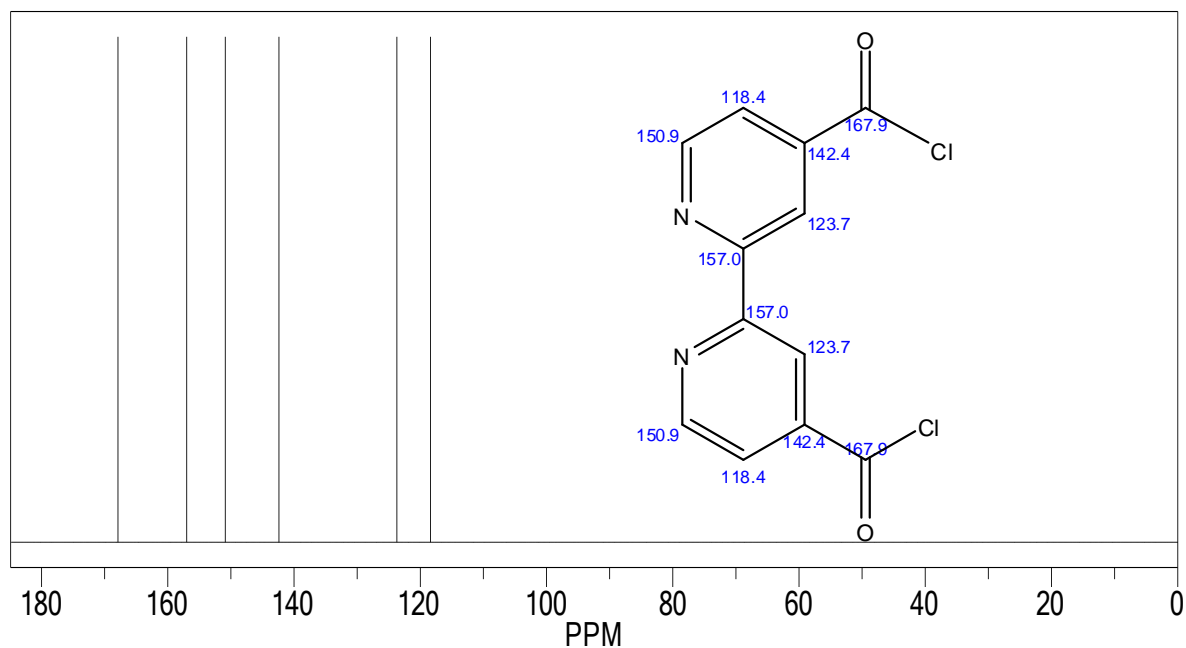
Figura 29. Espectro teórico da espécie SBA-bpy.



Pode se observar uma excelente semelhança entre os dois espectros no que diz respeito aos deslocamentos químicos, reforçando a atribuição de ligação entre o grupo APTES e a bipyridina. Adicionalmente, o espectro da espécie Cl-bpy foi obtido com o uso do programa ChemDraw 10.0 e encontra-se ilustrado na Figura 30. Esse espectro foi obtido para se avaliar

os deslocamentos químicos dos carbonos após a substituição do átomo de cloro pela espécie APTES.

Figura 30. Espectro teórico da espécie Cl-bpy.

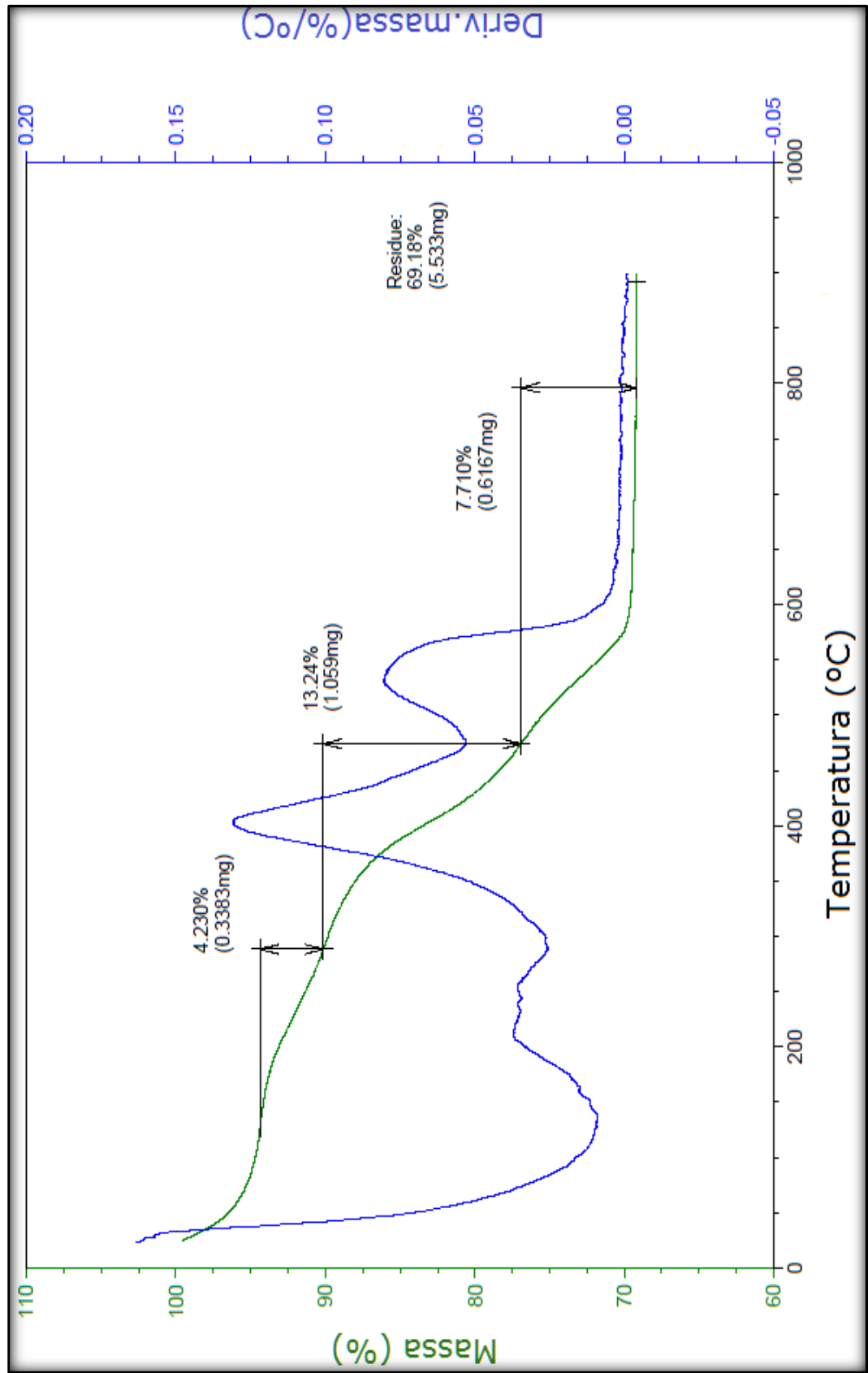


Pode se observar que os sinais referentes aos carbonos do anel aromático sofrem apenas um leve deslocamento quando se compara a estrutura que possui o átomo de cloro ligado diretamente a carbonila.

3.2.5 Estudo termogravimétrico

O estudo termogravimétrico também foi utilizado para a caracterização da espécie SBA-bpy afim de se obter informações referentes ao modo como espécies modificadoras se encontra ligado à superfície da matriz, bem como um análise quantitativa dessas espécies. Foi analisada uma amostra de aproximadamente 8 mg, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto. A Figura 31 apresenta o termograma da espécies SBA-bpy.

Figura 31 Curva TG da espécie SBA-bpy.



Como mostra o termograma, a amostra sofreu um perda total de aproximadamente 30% de perda de massa. Na faixa em torno entre 25 e 200 °C ocorre um perda de massa de 4,23% atribuída a eliminação de água fisissorvida e surfactante. Na faixa entre 300 e 600 °C ocorre e degradação dos grupos bipyridínicos em dois estágios(OJEDA et al.; 2008), devido provavel as diferentes formas nas quais o agente sililante modificado APTES-bpy se liga a matriz sólida SBA-15.

Possivelmente, o agente sililante se liga a matriz de diferentes formas, como foi observado no espectro RMN-²⁹Si(Figura 25), com o átomo de silício ligado a dois e três átomos de oxigênio da matriz(SAKTHIVEL et al.; 2006) (interações com forças diferentes), sendo a atribuição dos dois eventos com o máximo de perda de massa em 400 e 550 °C. Estes eventos de perda de massa ocorrendo acima do que é previsto para degradação de compostos orgânicos observado para as espécies modificadoras são um forte indicativo de que estes compostos orgânicos se encontram ligados covalentemente à superfície da matriz sólida. Também pode se afirmar que não há grupos bipyridínicos livres como um mistura física com o sólido.

3.3 Caracterização do composto SBA-bpy-RuCl

Para a caracterização do sistema SBA-bpy-RuCl foram utilizados técnicas que garantissem a interação do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)PPh₃] com os grupos bipyridínicos na superfície do sólido SBA-bpy. Os resultados serão mostrado e discutidos a seguir.

3.3.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível(UV-vis)

Em compostos de coordenação o estudo espectroscópico das transições eletrônicas é fundamental para correlações como força de interação e avaliação do poder receptor- π e doador σ do ligante e do metal(SILVA, et al.; 2006)

Em resumo, através desta técnica pode-se averiguar mudanças na esfera de coordenação dos complexos mediante a substituição de seus ligantes. Estes compostos apresentam basicamente quatro tipos característicos de bandas de transições eletrônicas em seus espectros(KAMEKE, 1978, DURHAM et al.; 1980, ALBERT, 1959, JOHNSON et al.; 1983).

➤ Transições Internas dos Ligantes – Provenientes das transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ conhecidas com transições intraligantes que se apresentam nos ligantes livres de coordenação;

- Bandas de transição de Campo Cristalino ($d \rightarrow d$) – Ocorrem entre níveis de energia originados pelo desdobramento dos orbitais do íon metálico frente as interações eletrostáticas dos ligantes.
- Transições de Transferência de Carga Ligante-Metal – Ocorrem devido às transferências de densidade eletrônica dos orbitais dos ligantes para os orbitais de energia apropriada do metal LMCT(Ligand to Metal Charge Transfer).
- Transições de Transferência de Carga Metal -Ligante - Ocorrem devido às transferências de densidade eletrônica dos orbitais $d\pi$ dos metais para os orbitais de energia apropriada dos ligantes, MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer).

As bandas referêntes às transições do campo cristalino são proibidas por Laporte(DEFORD, 1951) e possuem baixo coeficiente de extinção sendo facilmente encobertas pelas bandas de transferência de carga do metal para os ligantes bipyridícos, por exemplo.

Dentre essas transições a MLCT é particularmente interessante pois ocorrem geralmente com absorção de radiação na região do visível($400 < \lambda < 700\text{nm}$) e desta forma a cor complementar emitida pelo sistema permite uma constatação visual da ocorrência de ligação química em compostos de coordenação como por exemplo, a substituição de um ligante resultando em mudança de cor ao se formar um novo complexo. Estas cores ocorrem, em parte, em consequência da absorção de luz que ocorre quando um elétron é transferido de um orbital localizado no ligante para um orbital localizado no metal, LMCT ou do orbital localizado no metal para um orbital localizado no ligante, MLCT.

Na síntese da espécie SBA-bpy-RuCl realizada neste trabalho, observou-se que após a adição do composto Ru(PPh₃) à matriz SBA-bpy ocorreu uma mudança imediata de cor onde a suspensão levemente rosa muda para laranja intenso. Prever-se com esta mudança o surgimento de novas absorções no espectro eletrônico do sólido.

O espectro eletrônico da espécie SBA-bpy-RuCl, foi obtido em pastilha de KBr e está ilustrado na Figura 32.

O espectro eletrônico obtido da espécie SBA-bpy-RuCl é constituído por três bandas, sendo que a banda com máximo de absorção em 310 nm, pré-existente no espectro da espécie SBA-bpy, é atribuída a uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante bipyridínico coordenado,

e o surgimento de duas novas bandas. Estas novas bandas com máximo de absorção em 430 e 532 nm, são características de transições de transferência de carga do tipo metal-ligante e são atribuídas às transições (π^* bipy \leftarrow d π Ru)(GEOFFROY et al. ; 1974, JOHNSON et al.; 1983)..

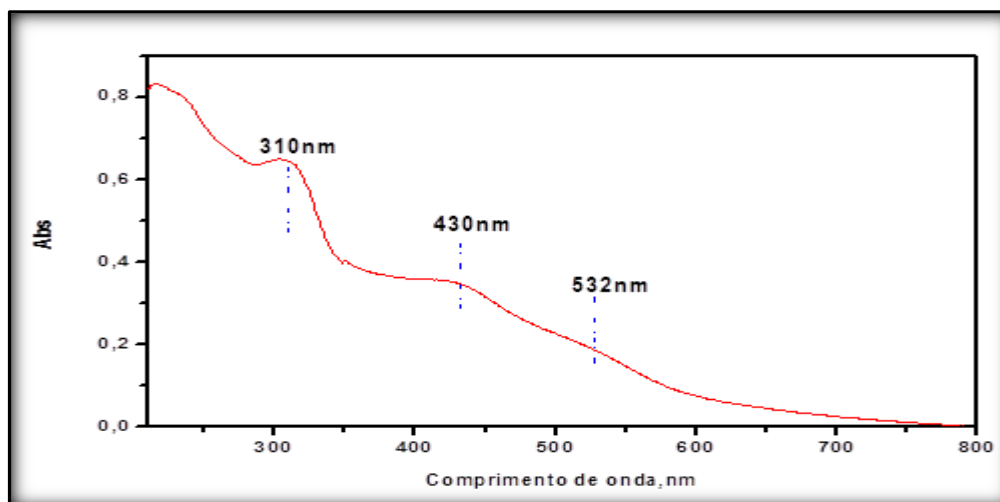
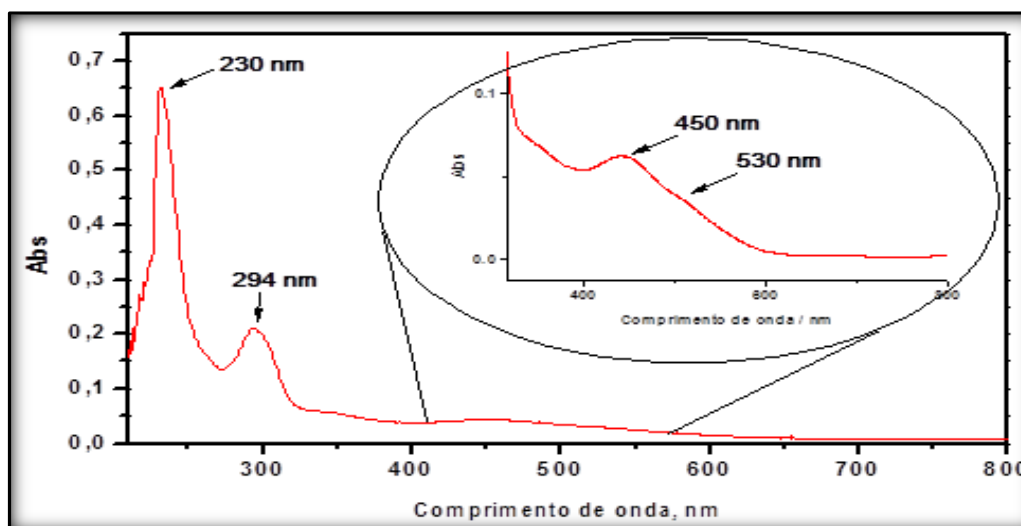


Figura 32. Espectro eletrônico em pastilha de KBr da espécie SBA-bpy-RuCl.

Para efeito de comparação a Figura 33 ilustra o espectro eletrônico do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bpy)] em solução.

Figura 33. Espectro eletrônico do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], em diclorometano.



Pode-se verificar que os espectros apresentam-se semelhantes com relação ao número de bandas, bem como com os valores de energia dessas bandas. Reforçando, portanto, a formação do complexo, ou seja, a coordenação do rutênio ao ligante biperidínico.

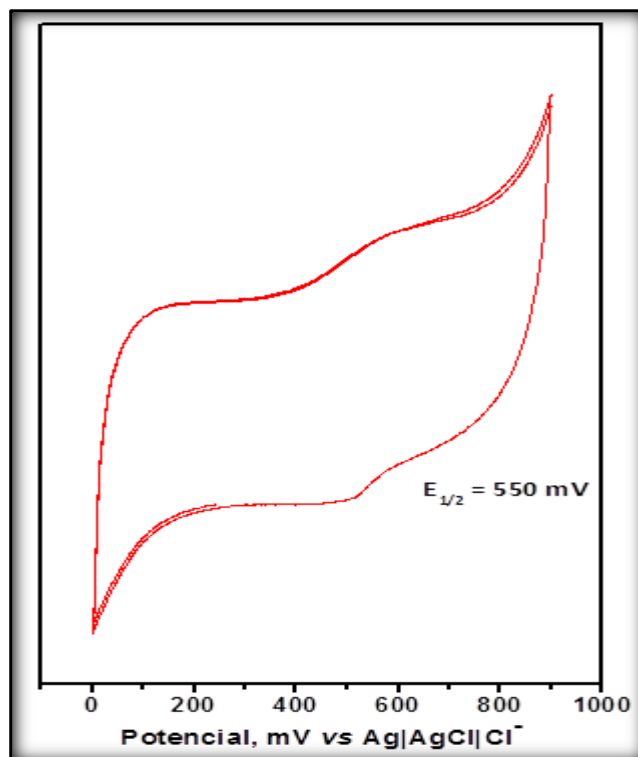
3.3.2 Estudo eletroquímico

A voltametria cíclica tem sido empregada amplamente para a medição de potenciais formais (E°) dos complexos metálicos desde a década de 50 com os trabalhos de Deforde e colaboradores (DEFORD, 1951), surgindo interesse para diversas aplicações em áreas de interesse científico e tecnológico (DREYSE et al.; 2009). Esta técnica permite a avaliação da energia necessária para que efetuar oxidação e redução em determinadas espécies químicas.

Em compostos de coordenação esta energia em forma de potencial fornece entendimento adicional aos estudos de propriedades receptora-doadoras dos ligantes devido estarem intimamente ligadas a densidade eletrônica das camadas de valência do metal. Sendo meio adequados para a obtenção de informações sobre a reversibilidade de um sistema redox, seus potenciais formais, os quais podem ser correlacionados com os tipos de interação metal-ligante (π e σ) (CHANG et al.; 2000).

Adicionalmente, a facilidade nas medidas eletroquímicas faz da voltametria cíclica uma técnica muito versátil com diversas aplicações, tais como monitoramento de reações de isomerização (RACK, 2009) de transferência de elétrons (TFOUNI et al.; 2005) e de substituição (LÉTUMIER et al.; 1998). Neste trabalho a voltametria cíclica foi usada especificamente para se fazer uma comparação entre os potenciais redox da espécie SBA-bpy-RuCl e o complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bpy)] em solução. Sendo, portanto, mais uma ferramenta para se estudar a ligação química entre o complexo RuPh e os grupos bipyridínicos ligados a superfície da matriz. A Figura 34 ilustra o voltamograma cíclico obtida da espécie SBA-bpy-RuCl. No voltamograma do composto SBA-bpy-RuPh observa-se a presença de apenas um processo redox, cujo valor de potencial redox $E_{1/2} = 550$ mV versus Ag|AgCl|Cl⁻ é atribuído ao processo redox Ru^{III/II} e mostra-se deslocado em 50 mV do valor encontrado para a espécie *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bpy)] em solução. Este deslocamento é um dado importante, pois é esperado que a substituição no anel piridínico promova alterações na basicidade deste ligante que conseqüentemente irá interagir diferentemente com o centro metálico (SULLIVAN et al.; 1978).

Figura 34. Voltamograma cíclico em eletrodo de pasta de carbono modificado com a espécie SBA-bpy-RuCl em eletrólito suporte NaTFA pH 3,0 [0,1]mol.L⁻¹.

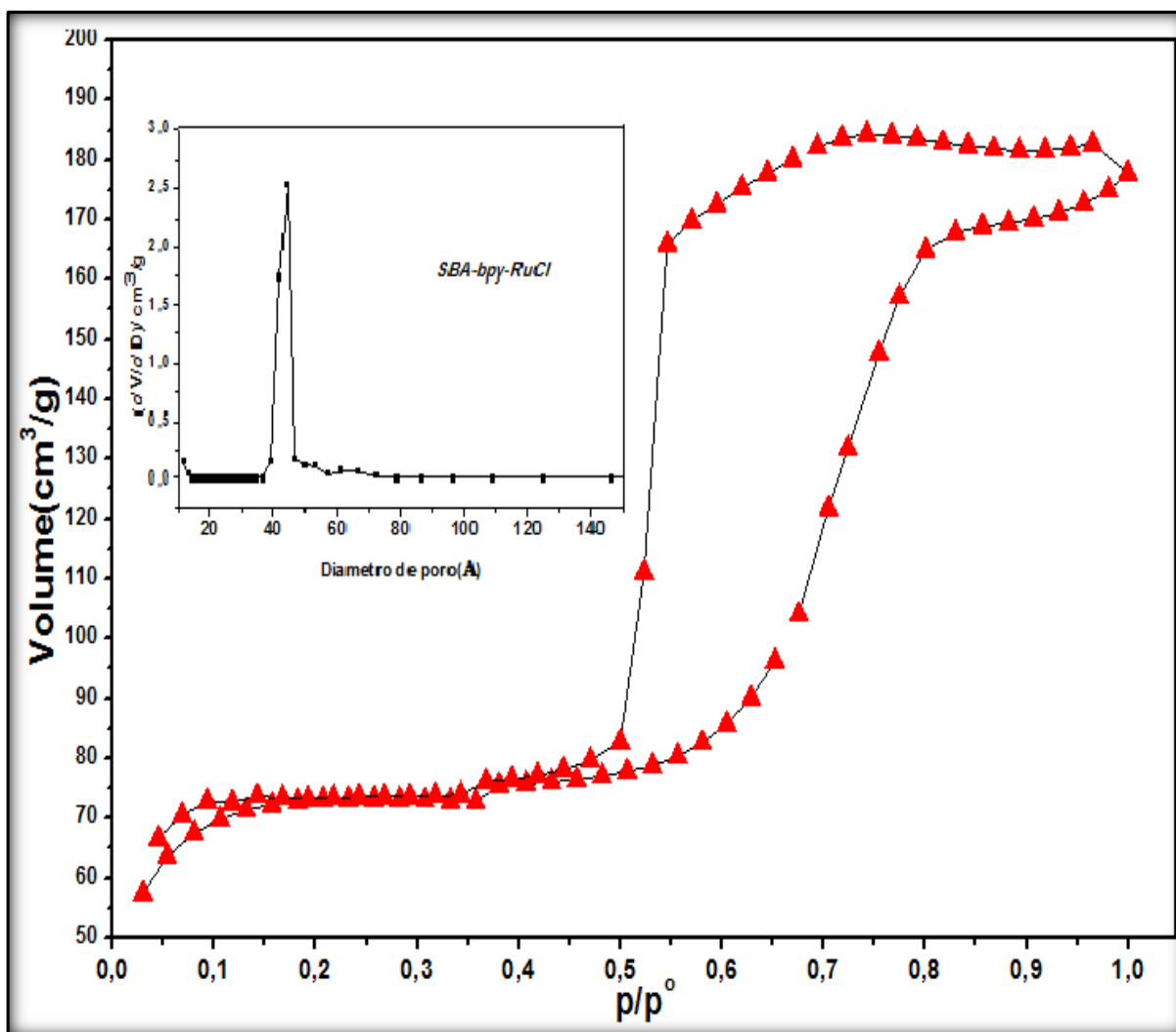


Grupos substituintes eletronegativos ou com potencial indutivo retirador de elétrons sobre o anel da bipyridina diminuem a densidade eletrônica do anel, favorecendo interações de retrodoação e diminuindo a basicidade do átomo de nitrogênio, deslocando a densidade eletrônica dos orbitais *d* do metal e desfavorecendo sua oxidação (LÉTUMIER et al.; 1998).

3.3.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio

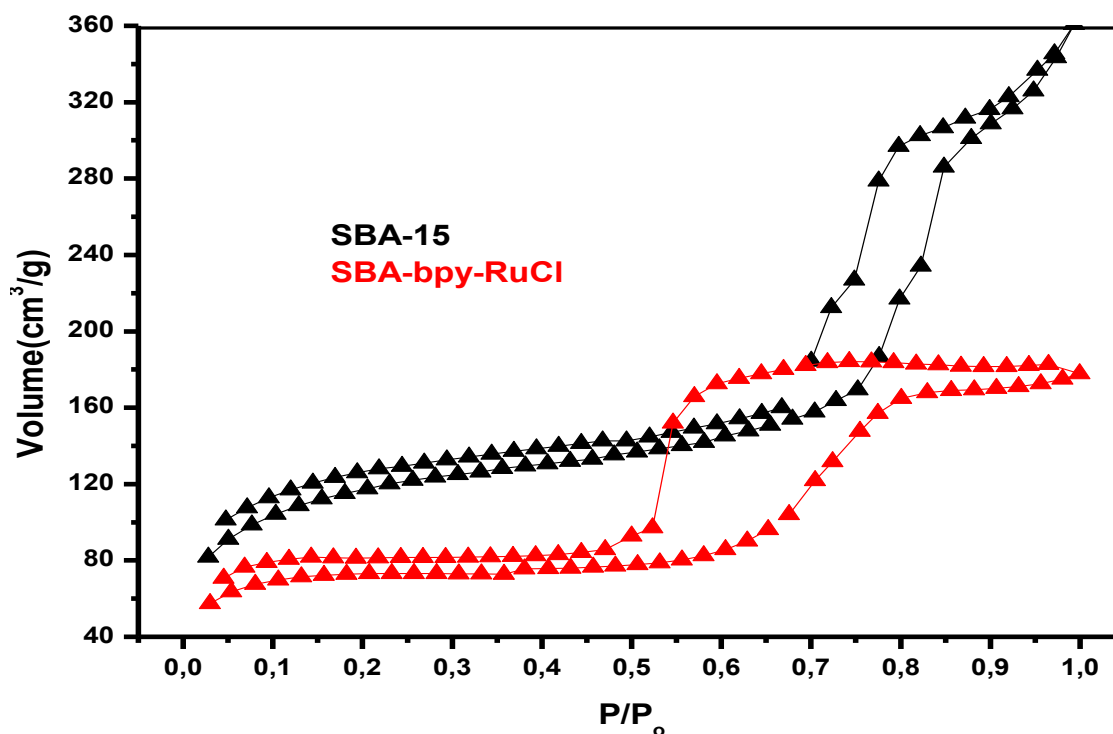
A técnica de adsorção e dessorção de N₂ contribuiu significativamente no estudo das alterações ocorridas nas propriedades texturais do sólido com a adição do complexo RuPh. A Figura 35 ilustra a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ obtida do sistema SBA-bpy-RuCl.

Figura 35. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da espécie SBA-bpy-RuCl e distribuição de diâmetro de poros.



Como mostram as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 obtidas da espécie SBA-bpy-RuCl, houve uma histerese bastante acentuada após a adição do complexo RuPh sendo classificada como de isoterma do tipo IV. A Figura 35 ilustra os resultados dos cálculos de distribuição de diâmetro de poro, que mostra haver após a imobilização apenas um tipo de poro (aproximadamente 45Å de diâmetro) com sítio de adsorção. Esse resultado mostra que o complexo possivelmente ocupa com maior facilidade os poros de maior volume característicos de sólidos mesoporosos além de diminuição da capacidade de adsorção do sólido modificado. A Figura 36 apresenta as análises de porosidade obtidas das espécies SBA-15 e SBA-bpy-RuCl.

Figura 36. Isotermas de adsorção e dessorção das espécies SBA-15 e SBA-bpy-RuCl.



Como mostram as isotermas obtidas da espécie SBA-bpy-RuCl (curva em vermelho) é notório a diminuição da capacidade de adsorção do sólido. Observa-se, por exemplo, que a adsorção do gás máxima encontra-se aproximadamente em $160 \text{ cm}^3/\text{g}$ uma diminuição de adsorção acima de 50% se comparado a capacidade de adsorção da matriz pura (curva em preto). É observado ainda um afastamento bastante acentuado entre as isotermas, evidenciando que a espécie modificadora interfere na evaporação de gases condensados. As áreas superficiais dos materiais, determinadas através do método BET, e a distribuição de diâmetro de poros, segundo o método BJH obtida da espécies SBA-15 e SBA-bpy-RuCl estão apresentados na Tabela 4.

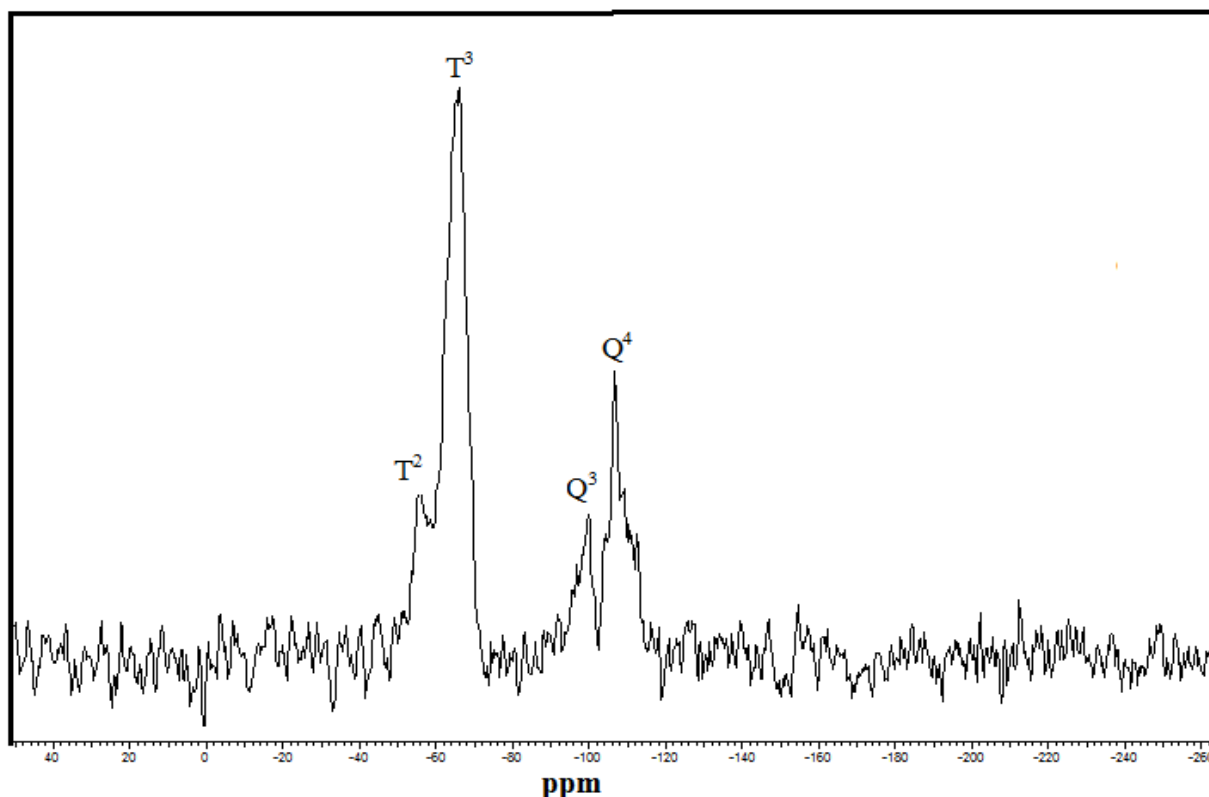
Tabela 4. Valores de volume específico e diâmetro médio de poros, e Área superficial específica (m^2/g) das amostras de SBA-15 e SBA-bpy-RuPh.

Amostra	Volume específico de poros (cm^3/g)	Diâmetro Médio de poros (Å)	Área superficial específica (m^2/g)
SBA-15	1.07	80 e 100	720
SBA-bpy-RuPh	0.45	44,36	305

3.3.4 Ressonância magnética nuclear de silício no estado sólido (RMN) – ^{29}Si

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (MAS RMN) com polarização cruzada ($1\text{H}-^{29}\text{Si}$) da espécie SBA-bpy-RuPh obtida a partir da coordenação dos grupos bipyridínicos da espécie SBA-bpy ao centro metálico do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ está ilustrado na Figura 37.

Figura37. Espectro de ressonância magnética (^{29}Si CP/MAS RMN) da espécie SBA-bpy-RuPh no estado sólido.



O espectro obtido da espécie SBA-bpy-RuCl apresenta um perfil similar ao espectro da SBA-bpy, apresentando os sinais de Q^3 , Q^4 , T^3 e T^2 em -99, -89, -64 e -53 ppm respectivamente, não apresentando, portanto, alterações significativas.

A Tabela 5 apresenta os sinais de silício presentes nos espectros das espécies SBA-15, SBA-bpy e SBA-bpy-RuPh bem como suas atribuições.

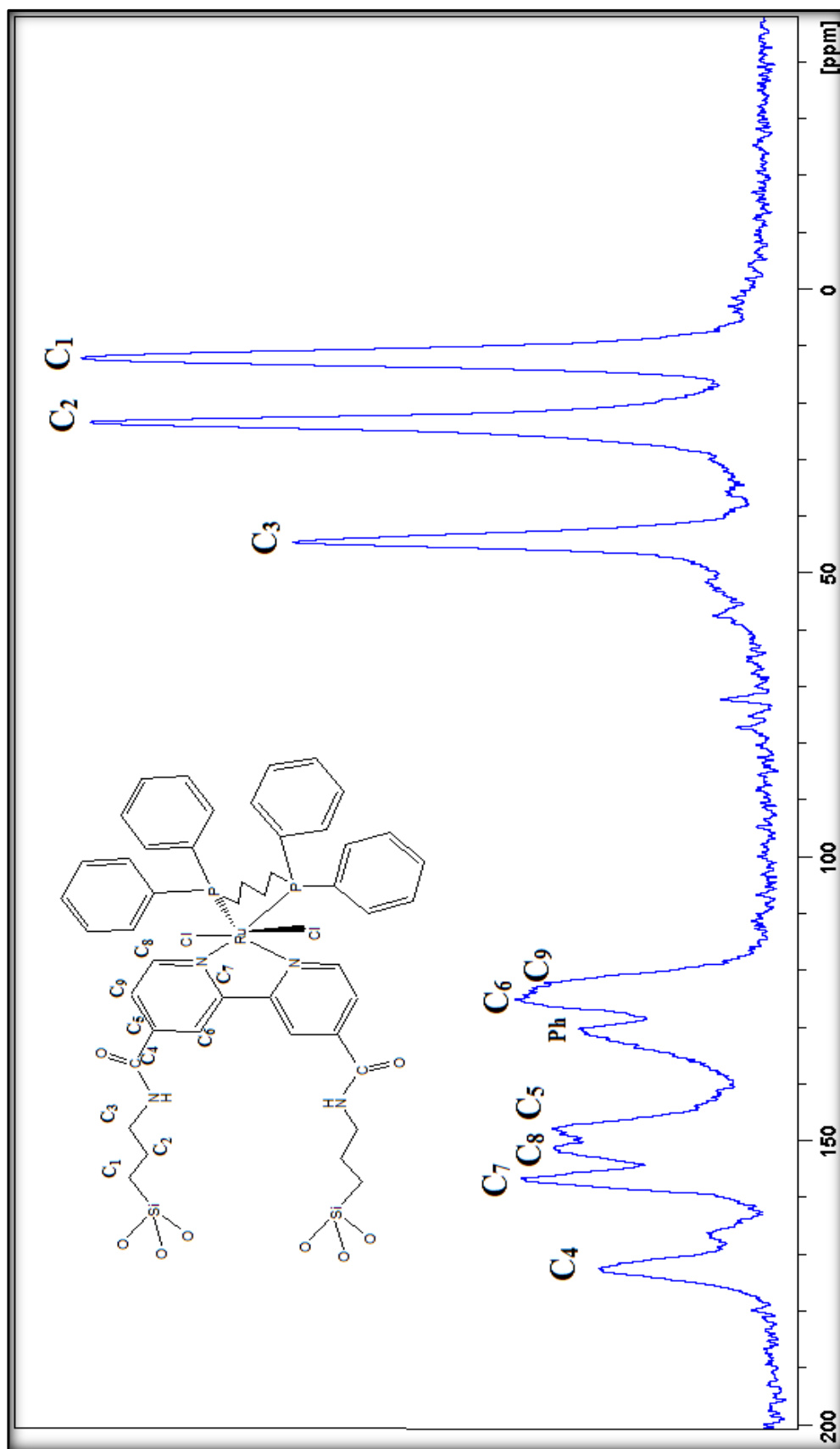
Tabela 5. Sinais observados no espectro RMN-CP/MAS ^{29}Si das espécies SBA-15, SBA-bpy e SBA-bpy-RuPh.

SBA-15 δ , ppm	SBA-bpy δ , ppm	SBA-bpy-RuPh δ , ppm	Sítio	Atribuição
—	-53	-53	T ²	RSi(OSi) ₂ (OR)]
—	-64	-64	T ³	RSi(O-Si) ₃
-89	—	—	Q ²	Si (O-Si) ₂ (OH) ₂
-99	-99	-99	Q ³	Si (O-Si) ₃ OH
-108	-108	-108	Q ⁴	Si (O-Si) ₄

3.3.5 Ressonância magnética nuclear de carbono no estado sólido (RMN) - ^{13}C

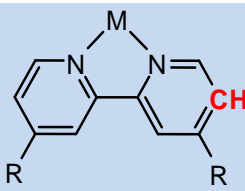
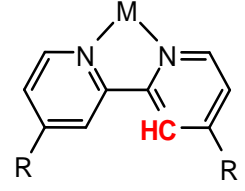
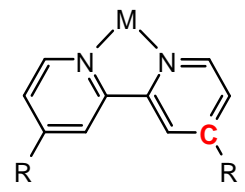
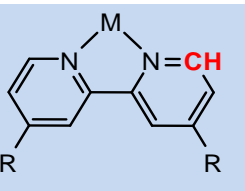
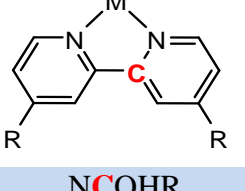
O espectro obtido da espécie SBA-bpy-RuCl, encontra-se ilustrado na Figura 38. Pode se observar um perfil muito semelhante ao espectro da espécie APTES-bpy, com excessão do surgimento de um sinal em 133 ppm que foi atribuído, inicialmente aos carbonos das fosfínas do ligante difenilfosfino butano(YANG et al.; 1997). Por se tratar de uma região onde se tem bastantes sinais dos grupos constituintes do sistema como um todo, fica difícil uma melhor atribuição para esses sinais. Desta forma, os demais sinais dos carbonos do ligante fosfínico devem ficar encobertos pelos sinais do ligante bipyridinco, já que o deslocamento químicos para esses sinais são praticamente os mesmos.

Figura 38. (A) Representação estrutural da espécie APTES-bpy-RuCl, (B) Espectro de ressonância magnética (^{13}C CP/MAS RMN) da espécie SBA-bpy-RuPh no estado sólido.



Os sinais observados nas espécies SBA-bpy e SBA-bpy-RuPh, bem como, suas atribuições podem ser encontrados na Tabela 6.

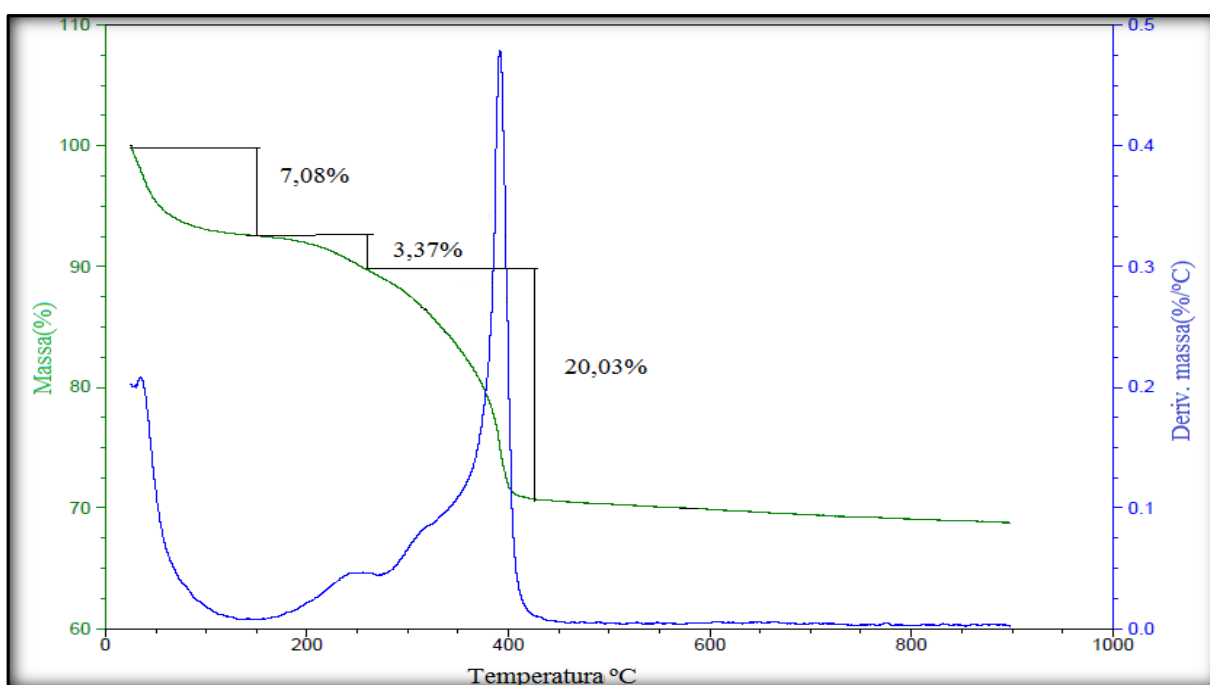
Tabela 6. Sinais (qualitativos) observado de espectro RMN-CP/MAS ^{13}C obtido das espécies SBA-15, SBA-bpy e SBA-bpy-RuPh

SBA-bpy (δ ppm)	SBA-bpy-RuPh (δ ppm)	Atribuição
11	11	Si- CH₂ -CH ₂ -CH ₂ -NCOHR
23	23	Si-CH ₂ - CH₂ -CH ₂ -NCOHR
43	43	Si-CH ₂ -CH ₂ - CH₂ -NCOHR
122	122	
124	124	
—	133	Ph
147	147	
150	150	
156	156	
172	172	NCOHR

3.3.6 Estudo termogravimétrico

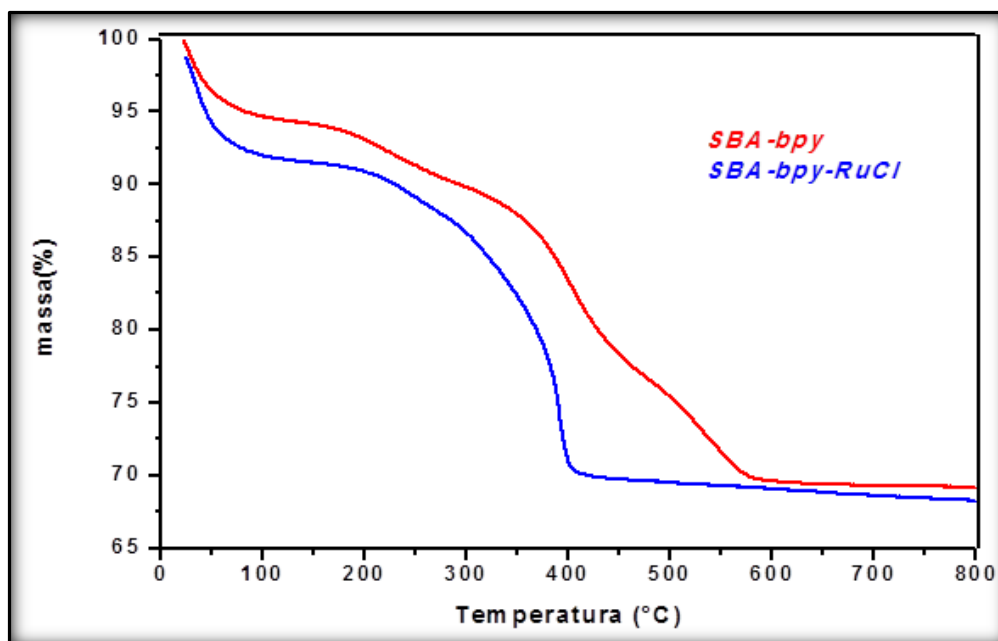
O estudo termogravimétrico foi uma ferramenta importante para se avaliar a influência do complexo sobre a interação da espécie modicadora com a superfície da matriz a partir da coordenação com os grupos bipyridínicos. Uma amostra de 7,98 mg foi submetida a uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto numa faixa de 25 a 900°C. A Figura 39 ilustra o termograma da espécie SBA-bpy-RuCl.

Figura 39. Curva TG do composto SBA-bpy-RuCl.



Como mostra a curva termogravimétrica (curva em verde), a amostra sofre uma perda total de massa de aproximadamente 30,48 %, sendo a perda de massa entre as temperaturas 25 e 150 °C relativa a eliminação de água fisissorvida, a perda de 3,37 % entre as temperaturas de 150 a 250 °C atribuída a decomposição do surfactante e a perda de 20,03 % com um máximo em 400 °C (curva em azul) atribuída a decomposição do complexo ligado aos grupos bipyridínicos. Comparando-se os termogramas das espécies SBA-bpy e SBA-bpy-RuCl observa-se que ocorre um decréscimo na temperatura para que ocorra a decomposição do componente orgânico. A Figura 40 ilustra os termogramas obtidos das espécies SBA-bpy e SBA-bpy-RuCl.

Figura 40. Curvas TG das espécies SBA-bpy e Sbabpy-RuCl



Analisando-se o termograma da espécie SBA-bpy-RuCl (curva em azul) em comparação com o termograma da espécie SBA-bpy (curva em vermelho) é bastante evidente que ocorre uma desestabilização térmica do componente orgânico-inorgânico presente na superfície da matriz sólida. Esta desestabilização térmica ocorre após a adição do complexo à espécie SBA-bpy, o que nos permite afirmar que há não apenas uma interação física do complexo RuPh com os grupos bipyridínicos. Havendo, portanto, fortes indícios de ligação química do complexo RuPh com estes grupos bipyridínicos com a consequente incorporação desta espécie ao sistema sólido poroso.

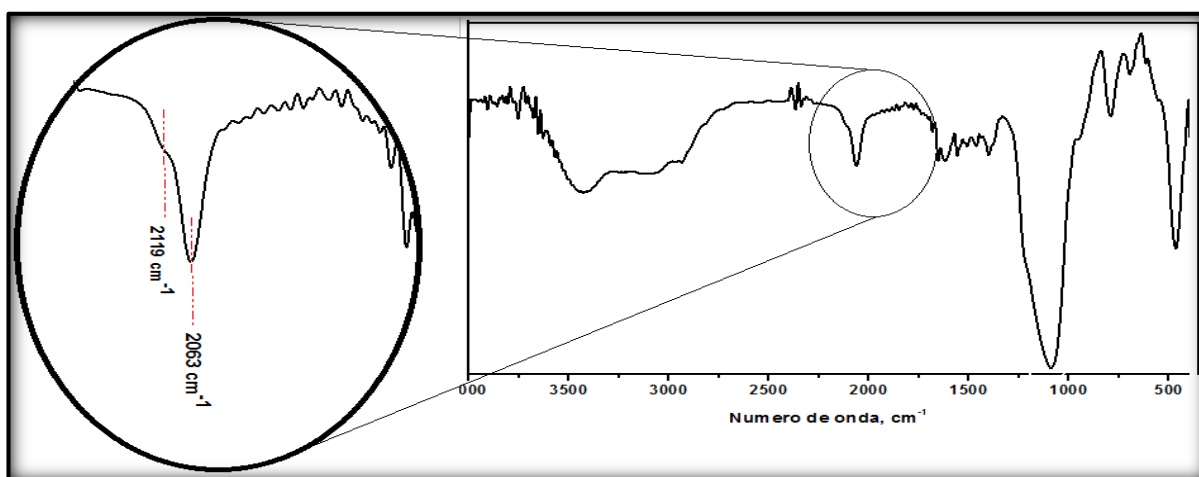
4. ENSAIOS PRELIMINARES DE REATIVIDADE DO COMPLEXO IMOBILIZADO

Após a obtenção da matriz sólida modificada SBA-bpy-RuCl, foram realizados os primeiros ensaios de reatividade utilizando esta nova espécie. Este procedimento foi realizado com a finalidade de se averiguar a disponibilidade de sítios de coordenação no complexo após a imobilização. A presença destes sítios são cruciais para as aplicações deste sistema em catálise, agente sequestrante de gases nocivos, liberação controlada de fármacos, assim como para a realização de modificações posteriores no sistema. Esses ensaios de reatividade foram realizados tendo como ponto de partida o monitoramento da reação entre a espécie SBA-bpy-

RuCl, e os ligantes NCS^- e CO, utilizando procedimentos semelhantes aos utilizados nas etapas de preparação da espécie SBA-bpy-RuCl e nos estudos de reatividade entre o ligante NCS^- e o complexo *cis*-[Ru^{II}Cl(dppb)(bpy)] em solução (BRITO et al.; 2007). Esses ligantes apresentam-se como sistemas interessantes, tendo em vista suas propriedades. O íon tiocianato é constituinte de complexos imobilizados em óxido de titânio (TiO_2) e utilizados como fotosensibilizadores em células fotovoltaicas (STERGIOPOULOS et al.; 2004).

O monóxido de carbono é produtos da combustão de combustíveis fosseis sendo um dos principais constituintes da poluição atmosférica. A presença deste gás no organismo em determinadas concentrações é capaz de comprometer a respiração celular. A partir da reação entre estas moléculas de prova e o composto SBA-bpy-RuCl foram obtidos as espécies SBA-bpy-RuNCS e SBA-bpy-RuCO. A Figura 41 ilustra o espectro vibracional da espécie SBA-bpy-RuNCS.

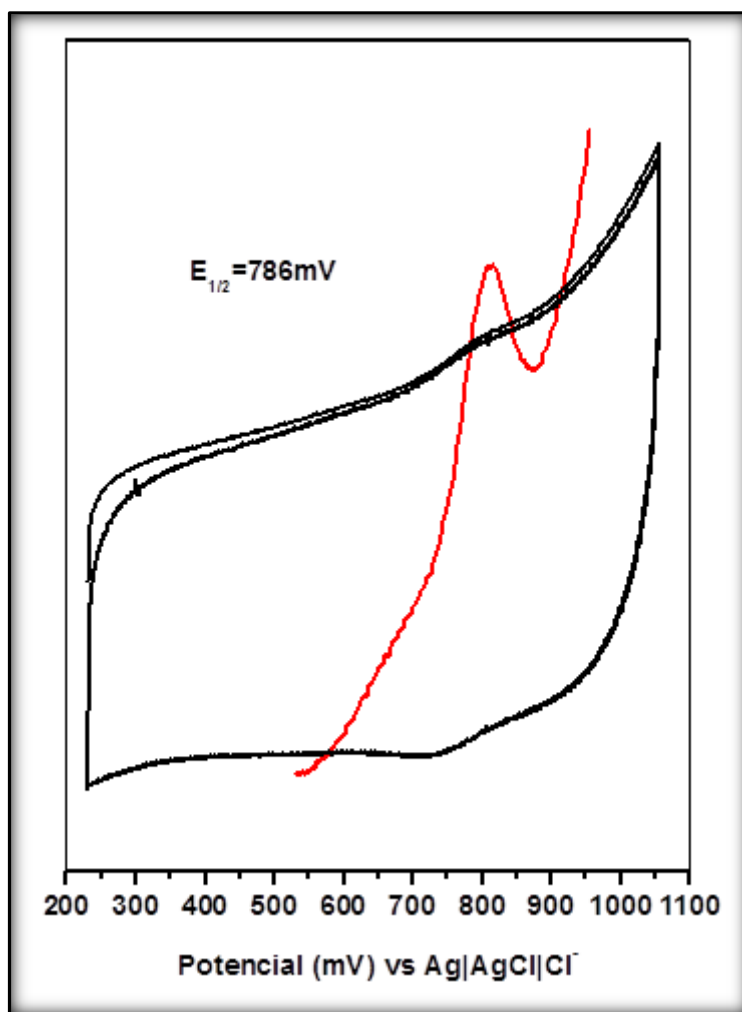
Figura 41. Espectro vibracional do composto SBA-bpy-RuNCS em pastilha de KBr.



Como mostra a figura 41, o espectro vibracional obtido da espécie SBA-bpy-RuNCS apresenta o perfil vibracional de sílicas, já discutido anteriormente neste trabalho, porém é observado uma nova banda com máximo de absorção em 2063cm^{-1} e um ombro em 2119cm^{-1} . Estas bandas são características de $\nu(\text{CN})$ atribuído ao ligante tiocianato coordenado ao complexo imobilizado (BRITO et al.; 2007, WANG et al.; 2006, NAKAMOTO, 2009). Adicionalmente, foram realizados estudos eletroquímicos com a espécie SBA-bpy-RuNCS. A

Figura 42 ilustra os voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial obtidos em pasta de carbono modificada.

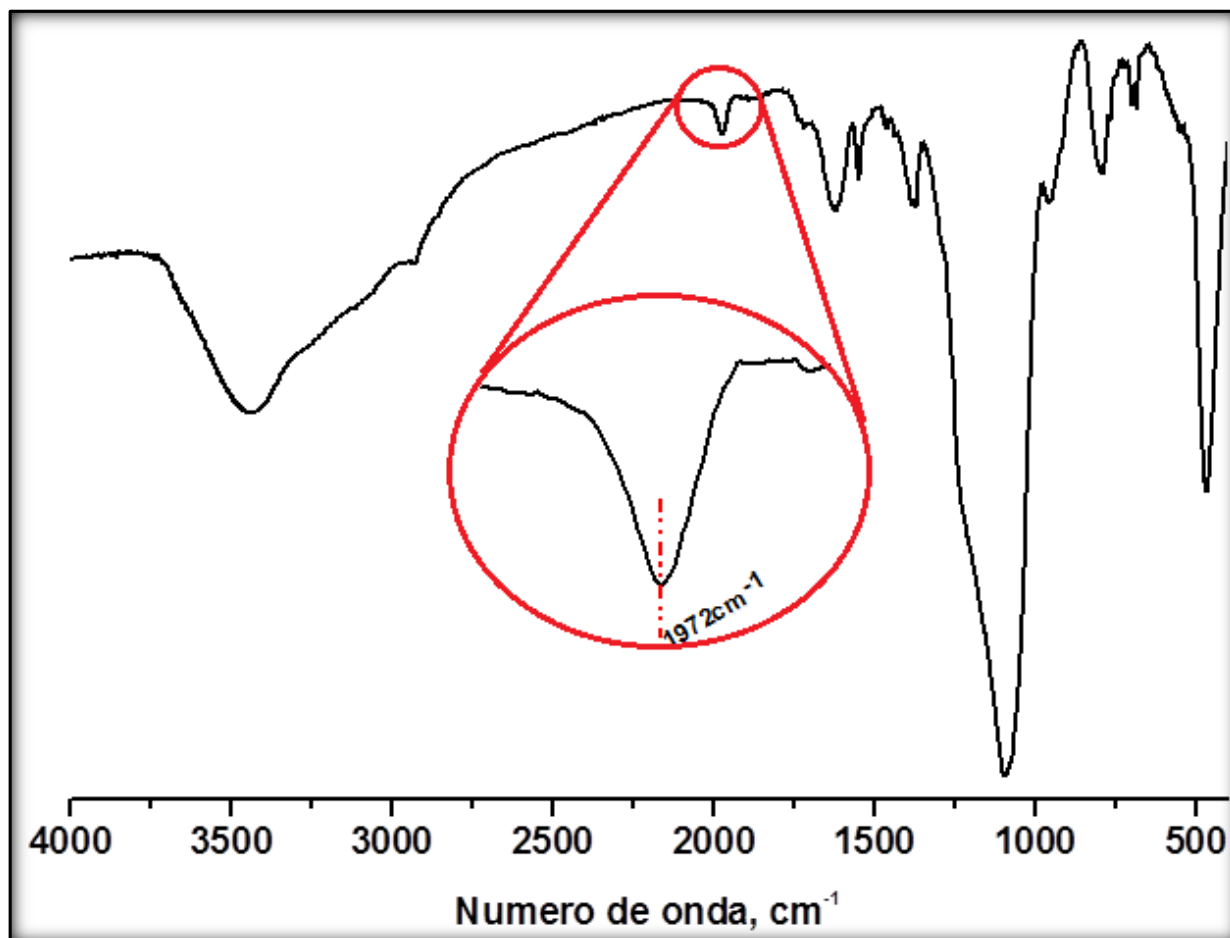
Figura 42. Voltamograma cíclico e voltamograma de pulso diferencial da espécie SBA-bpy-RuNCS em pasta de carbono.



No voltamograma do composto SBA-bpy-RuNCS observa-se a presença de apenas um processo redox, cujo valor de potencial redox $E_{1/2} = 790 \text{ mV}$ versus Ag|AgCl|Cl⁻ é atribuído ao processo redox Ru^{III/II} e mostra-se deslocado em 240 mV do valor encontrado para a espécie SBA-bpy-RuCl em solução. Esta diferença nos potenciais entre as duas espécies refere-se a mudança na esfera de coordenação do rutênio no complexo imobilizado como resultado da substituição do ligante cloreto pelo íon tiocianato. A substituição do ligante cloreto, σ -doador, por ligantes π -retiradores fortes, tal como o NCS⁻, torna o centro redox mais deficiente em

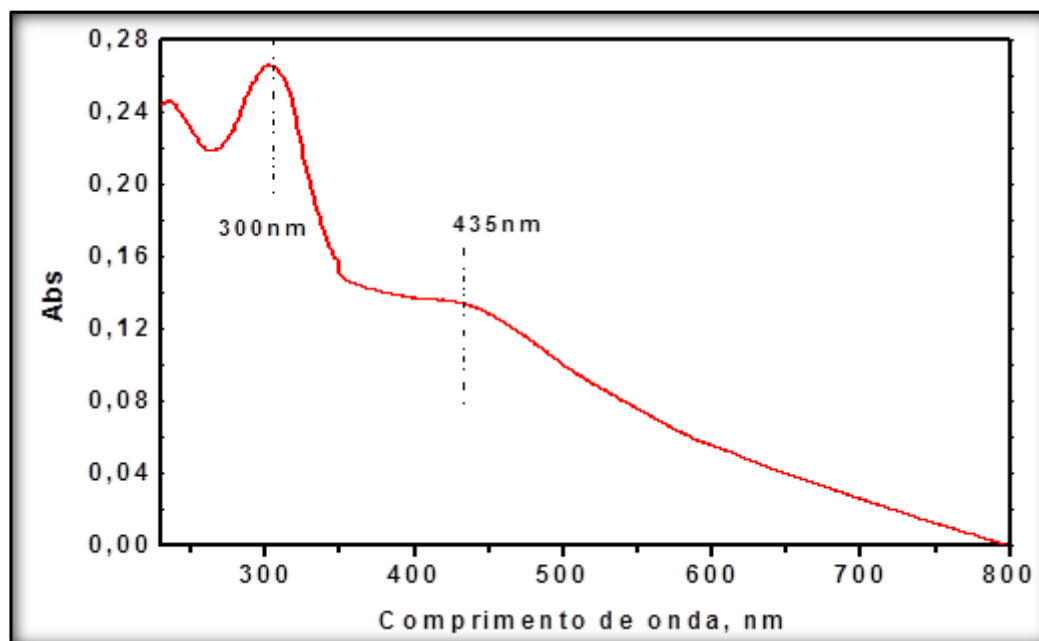
elétrons, diminuindo, portanto, a densidade eletrônica, o que fará com que o metal necessite de uma maior energia, potencial, para ser oxidado. A a adição do ligante CO ao complexo imobilizado deu origem à espécie SBA-bpy-RuCO que foi isolada e caracterizada por espectroscopia vibracional e eletrônica. A Figura 43 ilustra o espectro vibracional da espécie SBA-bpy-RuCO.

Figura 43. Espectro vibracional do composto SBA-bpy-RuCO em pastilha de KBr.



O espectro da espécie SBA-bpy-RuCO possui além das bandas características de sílicas, um estiramento em 1972 cm^{-1} . Esta banda é característica dos modos vibracionais do estiramento $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ sendo, portanto, atribuída ao ligante CO coordenado ao complexo imobilizado (NAKAMOTO, 2009). A Figura 44 ilustra o espectro eletrônico obtido da espécie SBA-bpy-RuCO em pastilha de KBr. Veja que o espectro eletrônico da espécie SBA-bpy-RuCO apresenta além da banda com máximo de absorção em 300 nm (absorção relativa a transferência de carga intraligante dos grupos bipyridínicos), apenas uma banda na região do visível.

Figura 44. Espectro eletrônico da espécie SBA-bpy-RuCO em pastilha de KBr.



Este fato deve-se, provavelmente, ao fato do monóxido de carbono ser um ligante retirador de elétrons que ao contrário dos ligantes cloretos, deslocam a densidade eletrônica do metal no sentido de desfavorecer transições eletrônicas do metal para o ligante bipyridina. A banda com máximo em 435 nm é atribuída a absorção de energia proveniente das transições de transferência de carga do tipo $(\pi^*bipy \leftarrow d\pi Ru)$ (LI et al.;2001).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A funcionalização da matriz sólida SBA-15 com grupos bipyridínicos foi realizada com sucesso, resultando na obtenção da espécie SBA-bpy. A constatação da existência dessa nova espécie foi possível pelo uso de diversas técnicas de caracterização, com destaque, por exemplo, para os resultados de espectroscopia vibracional.

O espectro vibracional do sistema SBA-bpy apresentou além dos modos vibracionais dos grupos siloxanos, o surgimento de novas bandas atribuídas a presença de amida, bem como bandas relativas ao componente orgânico de um modo geral. A remoção do surfactante por extração com etanol foi realizada com sucesso resultando na desobstrução dos canais da matriz, permitindo, portanto, sua funcionalização. Essa atribuição foi reforçada pelos resultados de termogravimetria que mostrou um pequeno percentual de surfactante remanescente.

Os espectros de ressonância magnética de ^{29}Si e ^{13}C nos permite afirmar que houve uma ligação covalente entre o sistema APTES-bpy e a estrutura da matriz sólida. No espectro de RMN ^{29}Si a diminuição de alguns sinais de silício mostra que houve mudança na esfera de coordenação dos grupos silanóis e o surgimento de novos sinais de silício pertencente a espécies modificadoras foram cruciais para a constatação da modificação na estrutura da matriz.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio mostraram que ocorreu a imobilização das espécies modificadoras no interior de seus poros, sendo, portanto, uma característica importante para esse material tendo em vista sua utilização em aplicações catalíticas.

Com relação a reação entre o sistema SBA-bpy e o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, os resultados eletroquímicos e de espectroscopia eletrônica, indicam a formação da espécie SBA-bpy-RuCl. Adicionalmente, os resultados de termogravimetria reforçam a ocorrência de reação química entre o complexo RuPh e os grupos bipyridínicos na superfície da matriz pois ocorreu uma desestabilização térmica do componente orgânico após a adição do complexo à matriz. A coordenação dos ligantes NCS^- e CO à espécie SBA-bpy-RuCl, mostra que os ligantes cloretos mativeram sua labilidade, sendo um indicativo de que a reatividade do complexo foi mantida mesmo após a imobilização.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MAL N. A. K, et al. Photo-Switched Storage and Release of Guest Molecules in the Pore Void of Coumarin-Modified MCM-41. **Chem. Mater.** 15 (2003) 3385-3394. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm0343296>>

AIROLDI C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. **Quim. Nova.** 31 (2008), 144-153. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n1/a26v31n1.pdf> >

AIROLDI. C, FARIAS R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Quim. Nova.** 23 (2000) 496-503. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2649.pdf> >

JAL. P.K, PATEL. S, MISHRA, B.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, 62 (2004) 1005–1028. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00399140/62>>

JOSEPH. T, DESHPANDE. S. S, HALLIGUDI. S. B, VINU. A, S, HARTMANN. M. Hydrogenation of olefins over hydrido chlorocarbonyl tris-(triphenylphosphine) ruthenium(II) complex immobilized on functionalized MCM-41 and SBA-15. **J. of Molecular Catalysis A: Chemical** 206 (2003) 13–21. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/journal/13811169/206/1-2> >

MAL. N. K, FUJIWARA. M, TANAKA. Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarinmodified mesoporous silica. **Nature** 421 (2003) 350-353. Disponível em: < <http://www.nature.com/nature/journal/v421/n6921/pdf/nature01362.pdf> >

HUANG. X, MU YANG, GE WANG, X. ZHANG. Effect of surface properties of SBA-15 on confined Ag nanomaterials via double solvent technique. **Microporous and Mesoporous Materials** 144 (2011) 171–175. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/journal/13871811/144/1-3>>

ESCALERA. E, BALLEM. M. A, CÓRDOBA. J. M , ANTTI. M., ODÉN. M.. Synthesis of homogeneously dispersed cobalt nanoparticles in the pores of functionalized SBA-15 silica. **Powder Technology** 221 (2012) 359–364. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00325910/221>>

HOFFMANN. F, CORNELIUS. M, MORELL. J, FRÖBA. M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials **Angew. Chem.** 45,(2006) 3216 – 3251. Disponível em: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200503075/pdf> >

JIA. N. Q. LIAN, WANG. Z, SHEN. H. A hydrogen peroxide biosensor based on direct electrochemistry of hemoglobin incorporated in PEO–PPO–PEO triblock copolymer film.

Sensors and Actuators B 137 (2009) 230–234. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/09254005/137/1>

ANNE. G, et al.; Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. **New J. Chem**, 27, (2003), 73–79. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2003/nj/b207378c> > Acesso em: 02. Jul, 2012.

SHEN. S, CHEN. F, HOWP. S. C, VUDHIKUL. P. HANAPA, ZHU. K., TAN. R. B.H. Synthesis of SBA-15 mesoporous silica via dry-gel conversion route. **Microporous and Mesoporous Materials** 92 (2006) 300–308. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181106000527#>

AIROLDI. C. et al.; Química de Coordenação em Superfície Orgonofuncionalizada. **Química de Coordenação** 2ª Ed, capítulo 5 (2009) 127 p.

SHEA. K. J, LOY. D. A, Bridged Polysilsesquioxanes. Molecular-Engineered Hybrid Organic-Inorganic Materials. **Chem. Mater.** 13 (2001) 3306-3319. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm011074s>

MARTINS. L, HÖLDERICH . W, HAMMER. P, CARDOSO. D. Preparation of different basic Si–MCM-41 catalysts and application in the Knoevenagel and Claisen–Schmidt condensation reactions. **Journal of Catalysis** 271 (2010) 220–227. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00219517/271/2>

FU. G, YUE. X. I, DAI. Z. Glucose biosensor based on covalent immobilization of enzyme in sol–gel composite film combined with Prussian blue/carbon nanotubes hybrid. **Biosensors and Bioelectronics** 26 (2011) 3973–3976. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/journal/09565663/26/9> >

CHEN H, KURANARI. S, AKIYAMA. T, ZHANG. J, ANPO. M. Synthesis, characterization and catalytic activities of μ -oxo-bridged binuclear iron complexes encapsulated in SBA-15. **Journal of Catalysis** 257 (2008) 215–220. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00219517/257/1> >

MIRANDA J. C. V. Síntese e caracterização de complexos de Rutênio ocluídos na zeólita tipo Y, dissertação (dissertação de mestrado em química inorgânica)- Departamento de química orgânica e inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1999.

LIU. C, LI S. G, WEN-QIN P. CHI-MING C, Ruthenium porphyrin encapsulated in modified mesoporous molecular sieve MCM-41 for alkene oxidation. **Chem. Commun**, (1997) 65-66. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1997/cc/a605721g> > Acesso em: 23 Fev, 2001.

WAN. Y, ZHANG. F, LU. Y, HEXING LI. Immobilization of Ru(II) complex on functionalized SBA-15 and its catalytic performance in aqueous homoallylic alcohol

isomerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 267 (2007) 165–172. Disponível em: < <http://www.seas.ucla.edu/~lu/papers/02bf3af99a711bb425a4f00c75de98bf.pdf> >

WANG. G, CHEN. G, LUCK. R. L, WANG. Z, MU. Z, EVANS. D. G, DUAN. X. New molybdenum(VI) catalysts for the epoxidation of cyclohexene: synthesis, reactivity and crystal structures. **Inorganica Chimica Acta** 357 (2004) 3223–3229. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00201693/357/11> >

WILKINSON et al. The Preparation and Properties of Tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and Some Reactions thereof including Catalytic Homogeneous Hydrogenation of Olefins and Acetylenes and their Derivatives. **J. Chem. Soc.** (1966). Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1966/j1/j19660001711> > Acesso em: 28. Nov 2012.

BRITO. R. M. C, et al., Synthesis, characterization and crystal structure of a novel thiocyanate–ruthenium(II) complex. **Inorganic Chemistry Communications** 10 (2007) 1515–1517. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/13877003/10>

GOMES A. S, COUTINHO. F. M. B, TEIXEIRA. V. G., Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à base de Divinilbenzeno, **Quim. Nova**, Vol. 24, No. 6, (2001) 808–818. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v24n6/6791.pdf>

DONNICI C. L, et al.; Synthesis of the Novel 4,4'- and 6,6'- Dihydroxamic -2,2'-Bipyridines and Improved Routes to 4,4'- and 6,6'- Substituted 2,2'-Bipyridines and Mono-N-Oxide-2,2'-Bipyridine, **J. Braz. Chem. Soc.** 9, (1998) 455–460. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v9n5/a08v09n5.pdf>.

UPPADINE. L, KEENE. F. R, BEER. P. D, Approaches towards the enantioselective recognition of anionic guest species using chiral receptors based on rhenium(I) and ruthenium(II) with amide bipyridine ligands **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** (2001), 2188–2198. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2001/dt/b102180j> > Acesso em: 01 Jun, 2011.

OJEDA M. L., CAMPERO. A, CORTÉS. J. G. L, ORTEGA-ALFARO. M. C, VELÁSQUEZ. C, ALVAREZ. C. Incorporation of a tungsten Fischer-type metal carbene covalently bound to functionalized SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials** 111 (2008) 178–187. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/13871811/111/1-3>

PEREIRA. C, et al.; Designing heterogeneous oxovanadium and copper acetylacetonate catalysts: Effect of covalent immobilisation in epoxidation and aziridination reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 312 (2009) 53–64. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/13811169/312/1-2>

HAO S, CHANG. H, XIAO. Q, ZHONG. Y, ZHU. W. One-Pot Synthesis and CO₂ Adsorption Properties of Ordered Mesoporous SBA-15 Materials Functionalized with APTMS **J. Phys. Chem. C** 115 (2011) 12873–12882. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp200252u>

LIN. D, JIANG. Y, ANG. Y, SUN. S. Silver Nanoparticles Confined in SBA-15 Mesoporous Silica and the Application as a Sensor for Detecting Hydrogen Peroxide. **Journal of Nanomaterials** (2008) 1-10.

Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2008/473791/>

CAVALERIRO E. T. G. Et al.; A influência de fatores experimentais nos resultados de análise termogravimétricas. **Quím. Nova** 18 (1995) 305-309. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1995/vol18n3/v18_n3_13.pdf>

LU. B, KAWAMOTO. K, A novel approach for synthesizing ordered mesoporous silica SBA-15 **Materials Research Bulletin** 47 (2012) 1301–1305. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00255408/47/6>

TEIXEIRA. V. G, COUTINHO. F. M. B, GOMES. A. S.. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno **Quím. Nova**, 24 (2001) 808- 818. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v24n6/6791.pdf>>

THIELEMANN. J. P, et al.; Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. **Beilstein J. Nanotechnol.** 2 (2011) 110–118. Disponível em: <<http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/pdf/2190-4286-2-13.pdf>>

MEILI. Z, et al.; Structural Characterization of Highly Stable Ni/SBA-15 Catalyst and Its Catalytic Performance for Methane Reforming with CO₂. **Chinese Journal of Catalysis**, 27(2006) 777–782. Disponível em:<http://www.chxb.cn/EN/volumn/volumn_1297.shtml>

PASSOS. A. A, et al.; Obtenção de Nanocompósito de EVA/SÍLICA e Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido. **Polímeros**, 21 (2011) 98-102. Disponível em:<http://www.scielo.br/pdf/po/v21n2/aop_0706.pdf>

VINOBA. M. et al.; Immobilization of Human Carbonic Anhydrase on Gold Nanoparticles Assembled onto Amine/Thiol-Functionalized Mesoporous SBA-15 for Biomimetic Sequestration of CO₂ **Langmuir** 27 (2011) 6227–6234. Disponível em:<<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la105029h>>

LIU. X. et al.; Monodispersed MCM-41 large particles by modified pseudomorphic transformation: Direct diamine functionalization and application in protein bioseparation. **Microporous and Mesoporous Materials** 122 (2009) 114– 120. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/13871811/122/1>

LI. H. R, et al.; Phenanthroline-functionalized MCM-41 doped with Europium ions **Microporous and Mesoporous Materials** 55 (2002) 103–107. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/13871811/55/1>>

YUA. S, et al.; Study on polyamide thin-film composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of polyvinylamine (PVAm) and isophthaloyl chloride (IPC) **Journal of Membrane Science** 379 (2011) 164–173. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/03767388/379/1-2>

SHI. J. H, ZHANG. Q, YU. M., Incorporation of an asymmetry gadolinium porphyrin into mesoporous SBA-15 and the study of luminescence property. **Solid State Sciences** 13 (2011) 1102-1107. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/12932558/13/5>

LI H. R, et al.; Novel, covalently bonded hybrid materials of europium (terbium) complexes with silica. **Chem. Commun.**, (2001) 1212–1213. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2001/cc/b102160p>>

SILVERSTEIN. R, et al.; **Identificação de compostos orgânicos**, 7ª ed. (2005).

GEOFFROY. G. L, et al.; Electronic Absorption and Emission Spectral Studies of Square-Planar Rh(I) and Ir(1) Complexes. Evidence for a Charge-Transfer Emitting State. **Journal of the American Chemical Society** 96 (1974). Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00817a015>

OLIVEIRA M. S.; Síntese, Caracterização e Estudo Cinético da Isomerização de Compostos de Ru(II) Contendo Ligantes (X-bipy) (X= —H; —NO₂; —Me; —COOH; —SMe; O=SMe—Cl —Ome. Tese (Doutorado em Química Inorgânica); Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

SULLIVAN. B. P, SALMON. D. J, MEYER. T. J., Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium. **Inorganic Chemistry**, 17,(1978) 3334- 3341. Disponível em:< <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50190a006>>

PAIVA. D. L., et al.; **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana, (2010).

MARQUES. J., et al.; Structural studies on supramolecular adducts of cyclodextrins with the complex [Ru([9]aneS₃)(bpy)Cl]Cl. **Journal of Organometallic Chemistry** 693 (2008) 3021–3028. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/journal/0022328X/693/18>>

FRIED. D. I, SCHLOSSBAUER. A, BEIN. T. Immobilizing glycopyranose on mesoporous silica via “click-chemistry” for borate adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials** 147 (2012) 5–9. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138718111000257X>

SAKTHIVEL. A, et al., Grafting of [Cu(NCCH₃)₆][B{C₆H₃(m-CF₃)₂}₄]₂ on the surface

of aminosilane modified SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials** 96 (2006) 293–300. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/journal/13871811/96/1>>

SILVA F. O. N, et al.; Synthesis, Characterization, and NO Release Study of the *cis*- and *trans*-[Ru(Bpy)₂(SO₃)(NO)]⁺ Complexes. **Eur. J. Inorg. Chem.** (2006), 2020–2026.< <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.200500871/pdf>>

KAMEKE. A. V, TOM. G. M., TAUBE. H.; μ -Pyrazine Polynuclear Mixed-Valence Species Based on Trans Ruthenium Tetraammines. **Inorganic Chemistry**, Vol. 17, No. 7, (1978). Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50185a017>>

DURHAM. B., et al.; Synthetic Applications of Photosubstitution Reactions of Poly(pyridyl) Complexes of Ruthenium(II) **Inorganic Chemistry**, Vol. 19, No. 4, (1980) 860-864. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50206a014>>

ALBERT. A, BARLIN. G. B. Ionization Constants of Heterocyclic Substances. Part III Mercupto-derivatives of Pyridine, Quinoline, and isoQuinoline. **J. Chem. Soc.**(1959), 2384-2396
(1959) Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1959/jr/jr9590002384> Acesso em: 13 Ago, 2012.

JOHNSON. C. R., SHEPHERD. R.; Metal-to-Ligand Charge-Transfer Spectra of Pentacyanoruthenate(II) Complexes of Aromatic Nitrogen Heterocycles. **Inorganic Chemistry**, Vol. 22, No. 17, (1983). Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic00159a020>>

DEFORD. D. D, HUME. D. The Determination of Consecutive Formation Constants of Complex Ions from Polarographic Data. **J. Am. Chem. Soc.**, 1951, 73 (11), pp 5321–5322. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01155a093>>

DREYSE. P. A. , et al.; Electrochemical preparation of conductive films of tetrapyrrolylporphyrins coordinated to four [Ru(5-NO₂-phen)₂Cl]⁺ groups **Journal of Electroanalytical Chemistry** 648 (2010) 98–104. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/15726657/648/2>

CHANG C. J, et al.; Electrocatalytic four-electron reduction of oxygen to water by a highly flexible cofacial cobalt bisporphyrin; **Chem. Commun.**, (2000), 1355–1356. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2000/cc/b001620i>>

RACK. J. J.; Electron transfer triggered sulfoxide isomerization in ruthenium and osmium complexes. **Coordination Chemistry Reviews** 253 (2009) 78–85. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854507002986>>

TFOUNI. E, et al.; Reactions of pentaammineruthenium complexes with 1,2- and 1,4-dicyanobenzene and cyanobenzamides: evidences of neighboring group participation.

Inorganica Chimica Acta 358 (2005) 2909–2920. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00201693/358/10>>

LÉTUMIER. F, et al.; Dichloro(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)manganese(III) chloride: *cis–trans* isomerisation evidenced by infrared and electrochemical studies. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** (1998) 2233–2239. Disponível em:<
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1998/dt/a800824h>> Acesso em: 13 Ago, 2012.

SULLIVAN. B. P, SALMON D. J, MEYER. T. J., Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium. *Inorganic Chemistry*. Vol. 17, No. 12, (1978). Disponível em: <
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic50190a006>>

YANG. J. JIE, et al.; Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized phosphine, phosphine-amine and phosphine-thiol ligand systems. **Journal of Non-Crystalline Solids** 212 (1997) 281-291. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00223093/212/2-3>>

STERGIOPOULOS. T, et al.; Comparative studies of substituted ruthenium(II)–pyrazoyl–pyridine complexes with classical N₃ photosensitizer: the influence of –NCS dye ligands on the efficiency of solid-state nanocrystalline solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 163 (2004) 331–340. Disponível em:<
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/10106030/163/3>>

WANG. CHUAN-FENG,, et al.; Polymorphism and reactivity of [Ni(pyridine)₄(NCS)₂]: Two new supramolecular isomers and one macro-ionic derivative [(N-Methylpyridinium)_n]₂²ⁿ⁺. [Ni(μ_{1,3}-SCN)₂(SCN)₂]₂²ⁿ⁻. **Inorganic Chemistry Communications** 9 (2006) 1326–1330. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/13877003/9>

NAKAMOTO. K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.* (2009). 6^a Edição.