



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Programa de Pós-Graduação em Química

RICARDO DOUGLAS DE SOUSA BERNARDO
ORIENTADOR: PROF. DR. JACKSON RODRIGUES DE SOUSA

IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO EM SÍLICA MESOPOROSA

Fortaleza
2013

RICARDO DOUGLAS DE SOUSA BERNARDO

IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO EM SÍLICA MESOPOROSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Química - Área de concentração Química Inorgânica.

Orientador Prof. Dr Jackson Rodrigues de Sousa

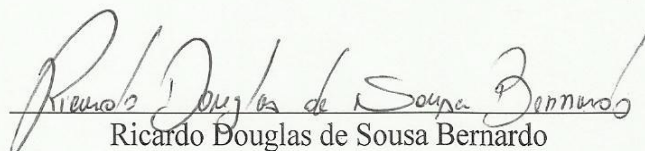
Fortaleza

2013

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

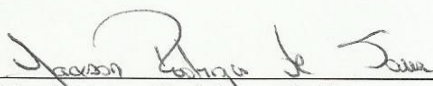
-
- B444i Bernardo, Ricardo Douglas de Sousa.
Imobilização de complexos de Rutênio em matriz de sílica mesoporosa. / Ricardo Douglas de Sousa Bernardo. – 2013.
81 f. : il., color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2013.
Área de concentração: Química Inorgânica.
Orientação: Prof. Dr. Jackson Rodrigues de Sousa.
1. Catálisadores. 2. Catálise heterogênea. 3. Processos químicos. I. Título.

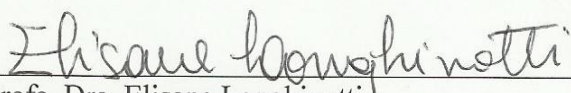
Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

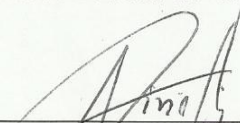

Ricardo Douglas de Sousa Bernardo

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 31/07/2013.

EXAMINADORES:


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


Prof. Dra. Elisane Longhinotti
Universidade Federal do Ceará – UFC


Prof. Dr. Luis Rogério Dinelli
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

A Deus.

A toda minha Família, em especial minha mãe, Dona
Lúcia Maria de Sousa e a todos os meus amigos.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus por simplesmente por tudo sem exceção.

A CAPES pelo apoio financeiro tornando possível a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Jackson Rodrigues de Sousa pela excelente orientação, conselhos, apoio e incentivo para com os estudos.

A co-orientação da professora Elisane Longhinotti e o apoio do seu grupo, nas pessoas de Elis Cristina Gomes e Pedro Martins que contribuíram para a elaboração deste trabalho nas etapas experimentais.

A Thiago Francisco pela ajuda nas etapas de reações catalíticas.

Ao prof. Dr Alvicler pelas análises de RMN's da UNICAMP e ao prof. Dr. Alzir Azevedo Batista UFSC pela realização das microanálises.

A todos os meus amigos e colegas de trabalho, destacando Samuel Victor, Walysson Gomes; Aldenor Oliveira, Filipe Diógenes, Jefferson Saraiva pelas discussões e trocas de ideias que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. A José Marcos, Auridéia Posidonio, Gilmara, Priscila Monte, Sérgio Xavier, Carlos Daniel, Géssica Marques, Dieric Abreu, Arthur Ramom e Josiane pelos momentos de descontração e companheirismo nas atividades de laboratório e pela convivência no dia-a-dia.

A todos os professores do Grupo de Bioinorgânica que contribuíram de forma direta e indireta para a elaboração deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Professora Dra. Elisane Longhinotti e Luis R. Dinelli pela leitura e avaliação e correções realizadas neste trabalho.

.

“Em meio às trevas, entre os espinhos, nas tempestades e nos descaminhos, nada me impedirá de crer em Deus, mesmo errando e aprendendo, tudo me será favorável para que eu possa sempre evoluir”.

Alberto Lemberg

RESUMO

A sílica mesoporosa é um material bastante versátil, com porosidade fácil de ser moldada tanto em forma quanto em tamanho, além de possuir propriedades físicas e químicas que lhe possibilitam diversas aplicações. Dessas propriedades destacamos a sua estabilidade térmica, sua resistência mecânica e sua pouca solubilidade as quais a tornam um suporte ideal para catalisadores. Nesse sentido, o uso de compostos de coordenação ancorados em matrizes sólidas torna-se um interessante sistema a ser estudado, tendo em vista as propriedades, já bem conhecidas, de alguns complexos metálicos de atuarem em catálise homogênea. De acordo com dados na literatura há um contínuo interesse na síntese e caracterização de materiais mesoestruturados aplicados a heteroginização de catalisadores, como por exemplo, o uso de compostos de coordenação. Neste trabalho os complexos de rutênio, $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)]$ foram sintetizados e imobilizados em matrizes de sílica mesoporosa modificada com grupos aminopropil e bipyridínicos, formando os sistemas denominados como Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ e Si-*apts*- $[\text{bipy}-\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb}]\text{Cl}$. Estes sistemas foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (FTIR, UV-Vis e RMN de ^{13}C , ^{29}Si e ^{31}P), eletroquímicas (voltametria Cíclica e Voltametria de onda quadrada), termogravimétricas (TG), isotermas de adsorção/desorção de N_2 e análise elementar (CHN). As isotermas de N_2 para adsorção pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) para as matrizes indicam que o material sintetizado neste trabalho apresenta características micro e mesoporosas com predominância de mesoporos. Dos materiais sintetizados apenas o sistema Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ apresentou atividade catalítica na reação de hidrogenação da acetofenona com um rendimento de 53%. O desenvolvimento de catalisadores em matrizes sólidas é uma área ampla e de grande interesse o que justifica o desenvolvimento deste trabalho.

Palavras-Chave: Sílica Modificada. Fosfinas. Catálise heterogênea

ABSTRACT

In recent years, mesoporous silica has attracted considerable scientific and industrial interest. This material possess physical and chemical properties, which makes it to be used in a variety of applications. These properties include thermal stability, mechanical strength and low solubility, which makes it an ideal matrix support for catalysts. The heterogeneous catalysis has the advantage of separating catalyst from the reaction medium, which justifies the interest in heterogeneous catalysts. Coordination compounds are widely used in homogeneous catalytic processes, based on this there is a growing interest in producing catalytic systems onto heterogeneous silica matrices making very interesting materials.

In this work, ruthenium complexes, $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ and $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)]$ were synthesized and immobilized onto mesoporous silica matrices modified with aminopropyl and bipyridine groups forming the systems known as Si-apts-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ and Si-apts- $[\text{bipy-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb}]\text{Cl}$. These systems were characterized by spectroscopic techniques (FTIR, NMR and electronic absorption), electrochemical (cyclic and square wave voltammetry), thermogravimetry (TG), isotherms of adsorption / desorption of N_2 and elemental analysis (CHN). The N_2 adsorption isotherms using BJH (Barret, Joyner and Halenda) method for matrices shows the synthesized material has characteristics of micro and mesoporous with predominantly mesopore size.

Si-apts-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ system was the only one that showed catalytic activity in the reaction of hydrogenation of acetophenone with a yield of 53%. The development of catalysts in solid matrices is an area of great interest, which has justified this work.

Keywords: Silica Modified. Phosphines. Heterogeneous catalysis.

ÍNDICES DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estrutura da sílica. (1) Grupo silanol vicinal (2) grupo silanol geminal (3) grupo siloxano | 18 |
| Figura 2. Modificação da superfície de um silicato mesoporoso-MCM-41 | 19 |
| Figura 3. Formação do material mesoporoso direcionado pelo surfactante-mostrado MCM-41 | 20 |
| Figura 4. a) Efeito do catalisador no caminho da reação b) mecanismo geral de catálise | 21 |
| Figura 5. Complexos de rutênio na hidrogenação de cetonas simples | 21 |
| Figura 6. Catalisador $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{sulfos})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)/\text{SiO}_2$ | 23 |
| Figura 7. Síntese de $\text{NH}_2\text{-MCM/SBA-}[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ | 23 |
| Figura 8. a) Modelo estrutural do HMS ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) com catalisador com o complexo metálico e b) formula estrutural do complexo não ligado a matriz | 24 |
| Figura 9. Material mesoporoso modificado com grupos isonicotinamida | 25 |
| Figura 10. Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{phen}]^{2+}$ ligado a MCM-41 | 26 |
| Figura 11. Esquema da fotoliberação de drogas em MCM-41 | 27 |
| Figura 12. Representação da síntese do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$ | 30 |
| Figura 13. Síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ | 30 |
| Figura 14. Esquema da síntese do complexo <i>mer</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{OH}_2]$ | 31 |
| Figura 15. Esquema da síntese do ligante dcbpy | 32 |
| Figura 16. Modificação da sílica mesoporosa com APTS | 33 |
| Figura 17. Estrutura da Si-aptS-bipy | 33 |
| Figura 18. Imobilização do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3$ na matriz Si-APTS-dcbpy | 34 |
| Figura 19. Imobilização do complexo <i>mer</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{OH}_2]$ na matriz Si-aptS-bipy..... | 35 |
| Figura 20. Espectro de FTIR para a matriz pura | 38 |
| Figura 21. Espectro de FTIR para a matriz Si-aptS..... | 39 |
| Figura 22. Espectro FTIR para o sistema Si-aptS-bipy | 40 |
| Figura 23. Espectro de FTIR para Si-aptS- bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ | 40 |
| Figura 24. Espectro de FTIR para Si-aptS- $[\text{bipy-}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb}]\text{Cl}$ | 41 |
| Figura 25. Espectro eletrônico do solvente de extração da matriz Si-aptS-bipy | 43 |
| Figura 26. Espectro eletrônico da matriz sólida Si-aptS-bipy | 44 |
| Figura 27. Espectro Eletrônico do solvente de extração do sistema Si-aptS-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ | 44 |
| Figura 28. Espectro eletrônico da matriz sólida Si-aptS-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 29. Espectro Eletrônico do Solvente de Extração do Sistema Si- $\text{apts-[bipy-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb]Cl}$ | 46 |
| Figura 30. Espectro Eletrônico da Matriz Sólida do Sistema Si- $\text{apts-[bipy-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb]Cl}$ | 46 |
| Figura 31. Curva de TGA para a matriz de sílica pura calcinada a 600°C..... | 47 |
| Figura 32. Curva de TGA para a etapa de modificação da matriz com APTS- Si- apts | 48 |
| Figura 33. Curva de TGA para o sistema Si- apts-bipy | 49 |
| Figura 34. Curva de TGA para o sistema Si- $\text{apts-bipy-Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ | 50 |
| Figura 35. Curva de TGA para o sistema Si- $\text{[apts-bipy-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb]Cl}$ | 51 |
| Figura 36. Voltamograma cíclico para Si- $\text{apts-bipy-Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ em NaTFA pH 3,3, $v = 200 \text{ mV.s}^{-1}$ | 53 |
| Figura 37. Voltamogramas Cíclicos dos sistemas Si- $\text{apts-[bipy-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb]Cl}^-$; $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{OH}_2]$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{dppb}) \text{Me-bipy}]$ em NaTFA pH 3,3, $v = 200 \text{ mV.s}^{-1}$ | 55 |
| Figura 38. Voltamograma Cíclico para o $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{OH}_2$ livre e adsorvido na matriz Si- apts-bipy em NaTFA pH 3,3, $v = 200 \text{ mV.s}^{-1}$ | 56 |
| Figura 39. Classificação do Grupos Presentes na Sílica | 57 |
| Figura 40. Espectro de RMN de ^{29}Si para a matriz Si- apts-bipy | 58 |
| Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C para a matriz Si- apts-bipy | 59 |
| Figura 42. Espectro de RMN de ^{29}Si para Si- $\text{apts-bipy-Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ | 60 |
| Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C para Si- $\text{apts-bipy-Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ | 60 |
| Figura 44. Espectro de RMN de ^{31}P para Si- $\text{apts-bipy-Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ | 61 |
| Figura 45. Isotermas de adsorção/desorção de N_2 para Si- apts | 64 |
| Figura 46. Isotermas de adsorção/dsorção para Si- apts-bipy | 65 |
| Figura 47. Isotermas de adsorção/desorção para Si- $\text{apts-bipy-Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ | 65 |
| Figura 48. Isotermas de adsorção/desorção para Si- $\text{apts-[bipy-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb]Cl}$ | 66 |
| Figura 49. Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI..... | 66 |
| Figura 50. Cromatograma da reação de hidrogenação catalítica da acetofenona com Si-pura como catalisador | 69 |
| Figura 51. Cromatograma da reação de hidrogenação catalítica da acetofenona com Si- apts-bipy como catalisador | 70 |
| Figura 52. Cromatograma da reação de hidrogenação catalítica da acetofenona usando como catalisador Si- $\text{apts-bipy-Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ | 71 |
| Figura 53. Espectro de massa para o pico com tempo de retenção de 4,46 min | 71 |
| Figura 54. Processos de fragmentação do álcool feniletanol | 72 |
| Figura 55. Espectro eletrônico de Si- $\text{apts-bipy-Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ após alguns testes catalíticos | 73 |

| | |
|--|----|
| Figura 56. Curva de calibração padrão do feniletanol | 74 |
| Figura 57. Cromatograma para o teste catalítico com Si- $\text{apts-}[\text{bipy-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb}]\text{Cl}$ | 74 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Tentativas de atribuição das bandas presentes no espectro de FTIR para os sistemas Si-pura e Si-aptS..... | 41 |
| Tabela 2. Tentativa de atribuição das principais bandas presentes no espectro de FTIR para os sistemas | 42 |
| Tabela 3. Tentativa de atribuição de TGA para Si-pura e Si-aptS..... | 52 |
| Tabela 4. Resumo e Atribuição da RMN de ^{29}Si para Si-aptS-bipy e Si-aptS-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ | 62 |
| Tabela 5. Resumo e Atribuição de RMN ^{13}C para Si-aptS-bipy e Si-aptS-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$.. | 62 |
| Tabela 6. Resumo e Atribuição de RMN de ^{13}C | 63 |
| Tabela 7. Dados de análise elementar para todas as Etapas de Modificação da Si-pura..... | 63 |
| Tabela 8. Classificação IUPAC para materiais porosos | 68 |
| Tabela 9. Propriedades texturais obtidos para todas as etapas de modificação da sílica mesoporosa..... | 68 |

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

MCM-41 – Mobil Composition of Matter

HMS – Hexagonal Mesoporous Silica

SBA-15 – Santa Barbara Amorphous

IUPAC- International Union Pure and Applied Chemistry

APTS – 3-Aminopropiltriethoxissilano

dppb – 1,4-bis(difenilfosfinabutano)

bipy- 2,2'-bipiridina

dc bpy- 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina

FTIR- Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

TEOS - Tetraetilortosilicato

TGA- Análise Termogravimétrica

CG/EM – Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas

BET- Barrett, Joyner e Halenda

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. Fundamentação Teórica | 17 |
| 1.1 Silicatos Mesoporosos..... | 17 |
| 1.2 Complexos em Catálise | 20 |
| 1.3 Silicatos Mesoporos e Catálise Heterogênea | 22 |
| 1.3 Outras Aplicações de Materiais Mesoporosos..... | 25 |
| 2. Objetivos..... | 28 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 28 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 28 |
| 3. METODOLOGIA | 29 |
| 3.1 Reagentes e Solventes | 29 |
| 3.2 Sínteses dos Complexos Precursores | 29 |
| 3.2.1 [Ru ^{II} Cl ₂ (PPh ₃) ₃]..... | 29 |
| 3.2.2 [Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(PPh ₃)]..... | 30 |
| 3.3.3 <i>mer</i> -[Ru ^{III} Cl ₃ (dppb)(OH ₂)] | 31 |
| 3.2.5 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbpy) | 31 |
| | 32 |
| 3.2.6 Esferas de Sílica Mesoporosa | 32 |
| 3.3 Modificação e Imobilização de Complexos na Matriz de Sílica Mesoporosa..... | 32 |
| 3.3.1 Modificação da sílica com 3-aminopropiltriéoxisilano (APTS) - (Si-apt)..... | 32 |
| 3.3.2 Modificação da Si-apt com 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (Si-apt-bipy)..... | 33 |
| 3.3.3 Imobilização do complexo Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)PPh ₃ na matriz Si-apt-bipy | 34 |
| 3.2.4 Imobilização do <i>mer</i> -[Ru ^{III} Cl ₃ (dppb)OH ₂] na matriz Si-apt-bipy (Si-apt-bipy- Ru ^{III} Cl ₂ dppb]Cl)..... | 34 |
| 3.2.5 Hidrogenação Catalítica da Acetofenona | 35 |
| 3.3 Caracterizações das Esferas de Sílica Mesoporosa Modificadas | 35 |
| 3.3.1 Infravermelho (FTIR)..... | 36 |

| | |
|---|----|
| 3.3.2- Espectroscopia Eletrônica | 36 |
| 3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) | 36 |
| 3.3.4 Eletroquímica no Estado Sólido..... | 36 |
| 3.3.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C , ^{31}P e ^{29}Si | 37 |
| 3.3.6 Isotermas de Adsorção/desorção de N_2 | 37 |
| 3.3.7 Análise Elementar | 37 |
| 3.3.8 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas CG/EM..... | 37 |
| 4. Resultados e Discussão | 38 |
| 4.1 Infravermelho-FTIR | 38 |
| 4.2 Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)..... | 42 |
| 4.2.1 Espectro Eletrônico da Matriz Si- <i>apts-bipy</i> | 42 |
| 4.2.3 Espectro Eletrônico da Matriz Si- <i>apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb</i> | 44 |
| 4.2.4 Espectro Eletrônico da matriz Si- <i>[apts-bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl</i> | 45 |
| 4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 47 |
| 4.3.1 Curva de TGA para a Matriz de Sílica Pura | 47 |
| 4.3.2 Curva de TGA para a matriz Si- <i>apts</i> | 48 |
| 4.3.3 Curva de TGA para o Sistema Si- <i>apts-bipy</i> | 49 |
| 4.3.4 Curva de TGA para o Sistema Si- <i>apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb</i> | 50 |
| 4.3.5 Curva de TGA para o Sistema Si- <i>apts-[bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl</i> | 51 |
| 4.4. ELETROQUÍMICA NO ESTADO SÓLIDO | 53 |
| 4.4.1 Eletroquímica da matriz Si- <i>[apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb]</i> | 53 |
| 4.4.2 Eletroquímica da matriz Si- <i>[apts-bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl</i> | 54 |
| 4.5 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no Estado Sólido..... | 56 |
| 4.5.1 RMN de ^{29}Si e ^{13}C do Sistema Si- <i>apts-bipy</i> | 57 |
| 4.5.2 RMN de ^{29}Si , ^{13}C e ^{31}P do Sistema Si- <i>apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb</i> | 59 |
| 4.6 Análise Elementar | 63 |
| 4. 7 Isotermas de adsorção/desorção de N_2 | 64 |

| | |
|---|----|
| 4.8 Teste Catalítico-Hidrogenação Catalítica da Acetofenona..... | 69 |
| 4.8.1 Matriz Si-pura e Si-aps-bipy como Catalisadores..... | 69 |
| 4.8.2 Si-aps-bipy-Ru ^{II} Cl ₂ dppb como Catalisador | 70 |
| 4.8.3 Teste Catalítico do Sistema Si-[aps-bipy-Ru ^{III} Cl ₂ dppb]Cl..... | 74 |
| 5. CONCLUSÃO | 75 |
| 6. Referências Bibliográficas..... | 76 |

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Silicatos Mesoporosos

O controle da morfologia e das propriedades texturais dos materiais micro ou mesoporosos lhes fornece diversas propriedades texturais, dentre as quais podemos citar: poros abertos com tamanho e forma ajustável e área superficial elevada por grama de material (BRAGA *et al*, 2009, p. 860).

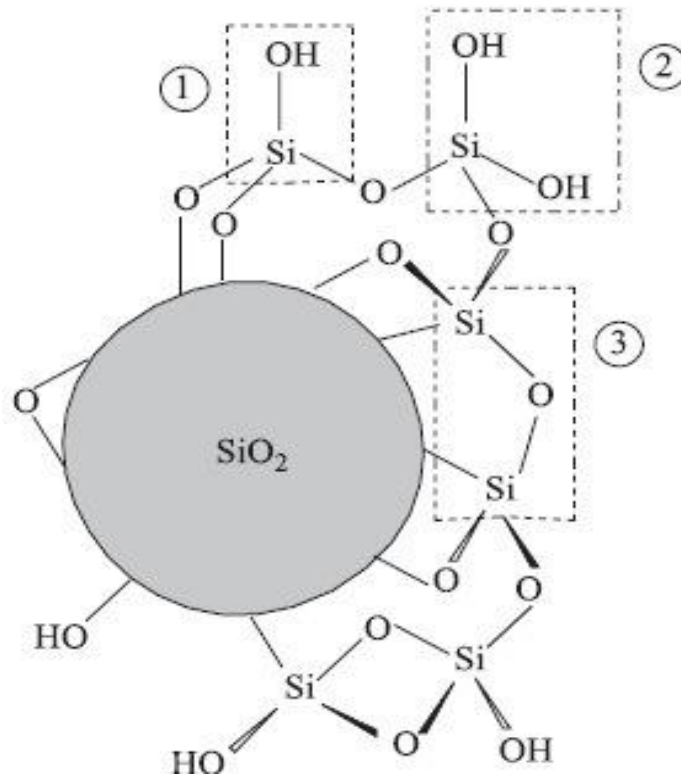
A síntese de materiais mesoporosos a base de sílica ou aluminossilicatos vem ganhando importância desde os anos 90 com a preparação das peneiras moleculares do tipo MCM-41 (Mobil Oil Corporation) pelos pesquisadores da Mobil Corporation e por Kuruda e seus colaboradores (YOKOI *et al*, 2012, p. 421). A IUPAC (International Union Pure and Applied Chemistry) define materiais mesoporos como materiais sólidos que possuem poros com diâmetro na faixa de 20-500 Å (ROUQUEROL, *et al*, 1994, p. 1739). A preparação de materiais mesoporosos desperta interesse devido sua reatividade química que possibilita o acesso de diversos tipos de moléculas nas paredes dos poros e em sua superfície, como o acesso de complexos metálicos (JOSEPH *et al*, 2003, p. 13).

O que fornece essa reatividade as sílicas mesoporosas é a presença de grupos hidroxilas (-OH) em sua superfície que possuem uma desigual distribuição de densidade eletrônica, fazendo com que os mesmos manifestem um comportamento ácido, conhecido como ácido de Bronsted. A sílica em si é um polímero inorgânico pouco reativo, amorfo, resistente e com alta porosidade. Formada por unidades tetraédricas de SiO₄, unidas por grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e contém grupos silanóis (Si-OH) na superfície. Os grupos silanóis podem ser divididos em vicinal (Si-OH) e geminal (HO-Si-OH) (Poole e Shuette, p. 19, 1984) (Sousa, *et al*, p. 528, 2007) ilustrados na Figura 1.

Os grupos silanóis são os principais responsáveis pela reatividade da sílica (PRADO, FARIA e PADILHA, 2005, p. 544) (FARIAS e AIROLDI, 2000, p. 88).

Do ponto de vista reacional o mais atrativo é explorar a reatividade dos grupos hidroxilas superficiais que são fracamente ácidos, $pK_a \approx 7$. Esses centros reativos possibilitam a imobilização de moléculas, com o objetivo de modificar tanto a superfície como também o interior dos poros (AIROLDI, 2008, p. 145). Para realizar esta modificação da superfície da sílica é necessário o emprego de reagentes adequados. O método mais comum é a sililação.

Figura 1. Estrutura da sílica. (1) Grupo silanol vicinal (2) grupo silanol geminal (3) grupo siloxano

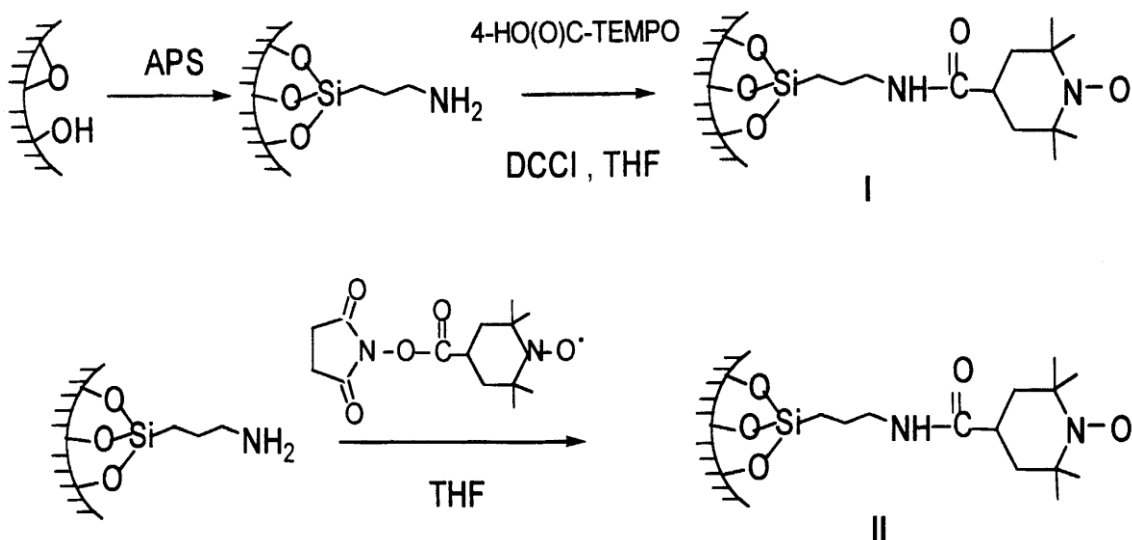


Fonte: PRADO, FARIA e PADILHA, 2005, p 544

A chamada sililação é o deslocamento de um hidrogênio ativo de um grupo silanol por um grupo organosilil. Uma vez ligado à superfície inorgânica este organosilil, ou organosilano, pode sofrer uma sequência de reações. Os reagentes disponíveis para essa reação são os agentes sililantes, que possuem a fórmula geral, $(X)_3Si(R)Y$, sendo X um grupo alcóxido ou halogênio, R é denominado de grupo espaçador, normalmente $(CH_2)_3$, e Y apresenta-se na forma mais variada, como Cl, NH_2 , CN, NCO e SH. O agente mais empregado na funcionalização de sílicas é o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS). Uma monocamada é formada pela rápida adsorção de moléculas do silano na superfície, independentemente da concentração inicial de APTS, sendo que cada molécula deste agente sililante cobre uma área de $0,64 \text{ nm}^2$ (FARIAS, AIROLDI, 2000, p. 89) (AIROLDI, 2008, p. 145). A síntese da sílica mesoporosa com organosilanos pode ser feita pelo método da co-condensação da sílica (síntese direta) onde o agente sililante (um organosilano) é condensado hidroliticamente com o precursor de organosílica (geralmente um metil ou etil ortosilicato), ou pelo método *grafting* (pós-síntese) no qual a matriz de sílica pura é colocada para reagir diretamente com o composto orgânico sililante (organosilano) (ARIGA *et al*, 2007, p. 2564).

A partir desta modificação é possível adicionar outras substâncias a cadeia pendente. Como por exemplo, o trabalho de Brunel *et al*, ilustrado na Figura 2 (BRUNEL *et al*, 2001, p. 73), investigou a oxidação catalítica de radical 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) imobilizado em MCM-41 modificada com 3-aps (3-aminopropil-trietoxissilano) e empregou em oxidação catalítica de álcoois primários e aldeídos.

Figura 2. Modificação da superfície de um silicato mesoporoso-MCM-41



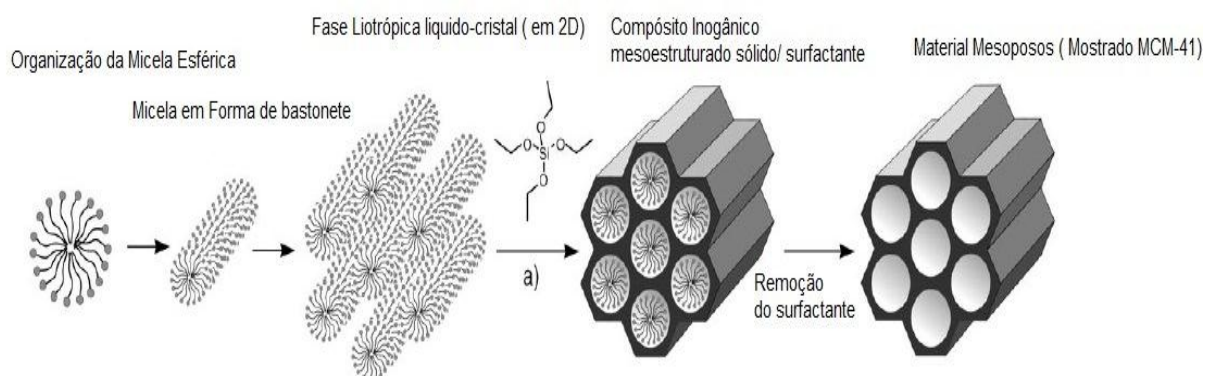
Fonte: BRUNEL *et al*, 2001, p.76

Essa versatilidade de modificação da superfície de sílicas mesoporosas, aliando-se a suas propriedades físicas e químicas como a rigidez de sua estrutura - o que permite sua utilização a pressões elevadas - pouca solubilidade na maioria dos solventes (é insolúvel em água, levemente solúvel em meio alcalino e completamente solúvel em ácido fluorídrico diluído), excelente estabilidade térmica - o que permite que esta seja utilizada tanto em altas como baixas temperaturas - e o controle de sua reatividade química, como o fácil acesso de complexos metálicos aos poros de sua estrutura, são características fundamentais que a qualificam como um suporte ideal para a imobilização de catalisadores (DONGIL *et al*, 2011, p. 299) (KUMAR *et al*, 2006, p. 4319) (MEDALIA e KRAUS, 1994, cap.8, p. 384) (BIANCHINI *et al*, 2003, p. 47).

As sílicas mesoporosas podem ter o tamanho e formato dos seus poros ajustáveis de acordo com a aplicação requerida. Várias morfologias podem ser encontradas para as sílicas mesoporosas como (i) fibras e cordas (ii) discoides e giróides (iii) esferas porosas ou sólidas (iv) tubular e etc. As partículas esféricas com mesoestruturas ordenadas hexagonais, cubica ou

em camada, podem ser obtidas variando-se o tipo de surfactante e sua concentração. Em geral o agente surfactante é quem direciona a automontagem das estruturas porosas. A extração do surfactante é feita através da calcinação ou extração com solvente obtendo somente o material mesoporoso (MUO e LIN, 2000, p.137) (YANG e LU, 2009, p. 2270). Esse processo é ilustrado na Figura 3.

Figura 3. Formação do material mesoporoso direcionado pelo surfactante-mostrado MCM-41



Fonte: FROBA *et al* 2006, p. 3218

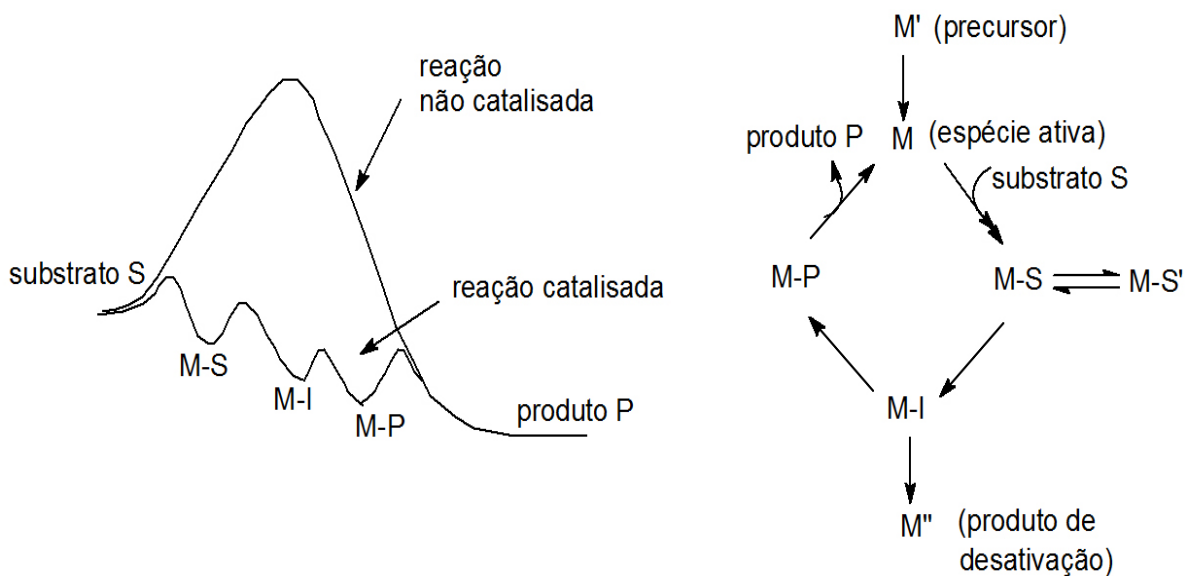
1.2 Complexos em Catálise

A catálise é uma importante área de estudos da química isso porque 90% dos processos químicos empregam catalisadores em pelo menos uma de suas etapas. A IUPAC define catalisadores como uma substância que altera a velocidade de conversão de reagentes a produtos, sem ser consumida no processo e sem alterar o padrão global de energia de Gibbs (ΔG). O emprego de um catalisador em uma reação se deve principalmente as suas vantagens que são diversas: i) tornam viáveis reações termodinamicamente favoráveis, mas onde o equilíbrio químico não se estabelece em tempo economicamente aceitável; ii) envolvem menor consumo de energia (menores pressões e temperaturas); iii) permitem maior seletividade nos produtos obtidos e iv) produzem menor quantidade de resíduos (FECHETE *et al*, 2012 p. 3) (TROST, 1995, p. 259).

Dentre os diversos catalisadores, os compostos de coordenação são bastante utilizados e apresentam destaque. A atividade catalítica proveniente destes compostos ocorre quando o substrato coordena-se ao centro metálico (age como um ligante), onde sofrerá transformações,

levando aos produtos da reação e permitindo que a espécie inicial seja regenerada. A cada vez que um produto é formado e que a espécie inicial é recuperada, tem-se um ciclo catalítico (BUFFON, 2002, p. 110) processo ilustrado na Figura 4.

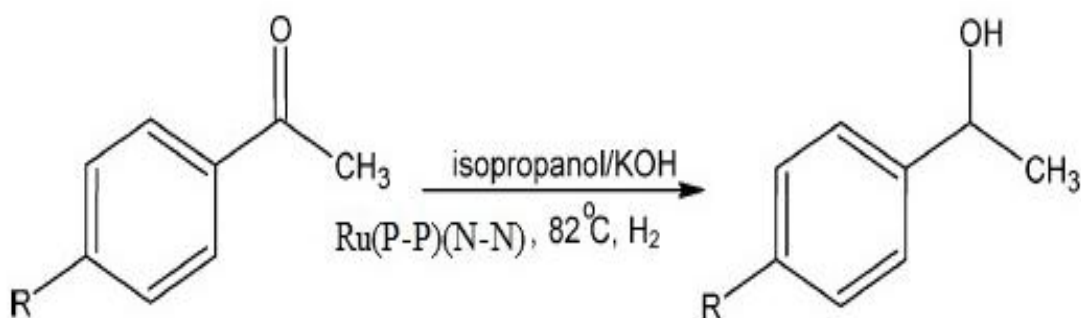
Figura 4. a) Efeito do catalisador no caminho da reação b) mecanismo geral de catálise



Fonte: BUFFON, 2002, p.11

De acordo com a literatura complexos de rutênio com ligantes fosfínicos do tipo P-P (Figura 5) e complexos de ródio com ligantes piridinícos são sistemas bastante empregados como catalisadores nas reações de hidrogenação de cetonas (ARAÚJO *et al* 2005, p. 6159) (NOYORI e OHKUMA, 2001, p. 41). No entanto, uma melhor eficácia catalítica é observada para os complexos de ródio.

Figura 5. Complexos de rutênio na hidrogenação de cetonas simples



Fonte: ARAÚJO *et al* 2005, p. 6166

A seletividade nas reações de cetonas aromáticas é de grande importância para a indústria química porque seu produto é um álcool fenílico com aplicações em fragrâncias, sabores e como intermediários de reações de síntese de muitas moléculas orgânicas. Entretanto, a hidrogenação seletiva da ligação C=O não é fácil, o que pode resultar em produtos hidrogenados indesejados (BERTERO *et al.*, 2008, p. 100). A seletividade e alta atividade são as principais vantagens da catálise homogênea, onde o catalisador se encontra na mesma fase que o substrato. Porém, o processo de separação pode ocasionar destruição do catalisador (PRADO, 2003 p. 739). A catálise heterogênea apresenta como vantagem a fácil separação do catalisador do meio reacional, o que permite a conservação das propriedades químicas e físicas do catalisador. No entanto, a catálise heterogênea não é tão seletiva e ativa quando comparada a catálise homogênea (SHELDON, 1996, p.101). Neste contexto, complexos metálicos apresentam-se como bons candidatos a heteroginização em suportes sólidos por apresentarem-se seletivos e ativos em catálise homogênea.

Dentre estes suportes para catalisadores as sílicas mesoporosas são sistemas de grande interesse devido suas propriedades.

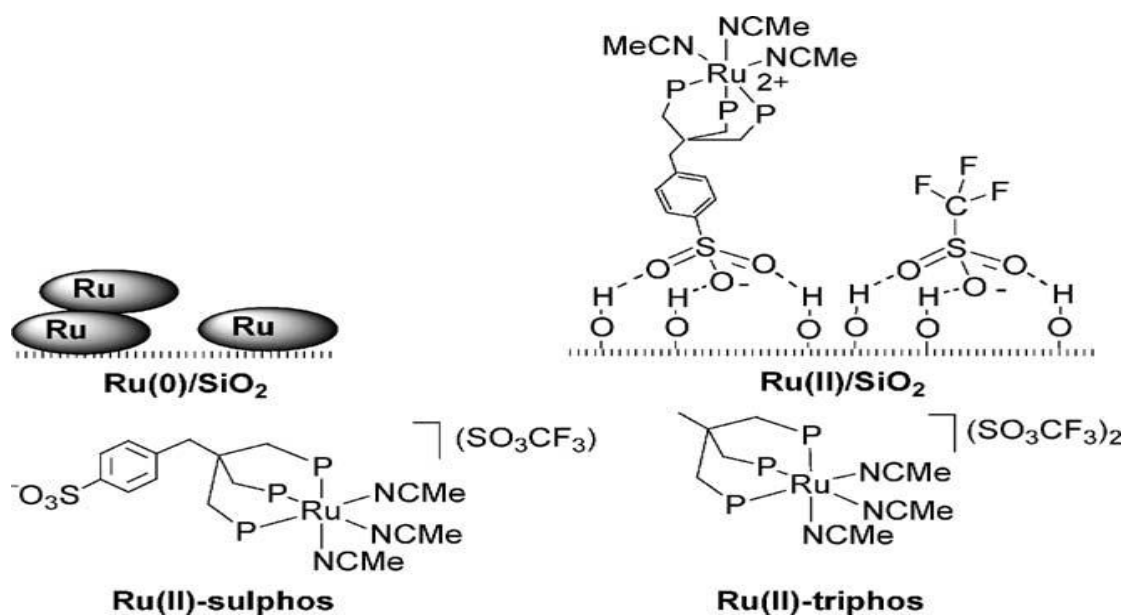
1.3 Silicatos Mesoporos e Catálise Heterogênea

Os silicatos mesoporosos puros não apresentam atividade catalítica devido à falta de sítios ativos em sua estrutura. Sendo então necessário haver outras substâncias presentes nas paredes dos seus poros e na sua superfície para que esta possa ser empregada em catálise.

As sílicas mesoporosas são versáteis para a modificação de sua superfície e das paredes de seus poros. Sendo assim é possível imobilizar ou ligar covalentemente complexos metálicos em matrizes de sílica mesoporosa previamente modificada com grupos adequados. A principal vantagem de se empregar materiais mesoporosos como suporte para catalisadores se encontra na possibilidade de controlar o tamanho e formato dos seus poros, além de apresentarem uma grande área superficial por grama de material.

Diversos trabalhos relatam a heterogeneização de complexos metálicos em suportes de sílica mesoestruturadas como, por exemplo, o trabalho de Bianchini (BIANCHINI *et al.* 2003, p. 47) sobre a heterogeneização de catalisadores de rutênio em matrizes de sílica mesoporosa para o emprego de hidrogenação, um processo de hidrotreamento que serve para retirar nitrogênio de combustíveis fósseis. A Figura 6 ilustra o sistema desenvolvido por Bianchini *et al.*

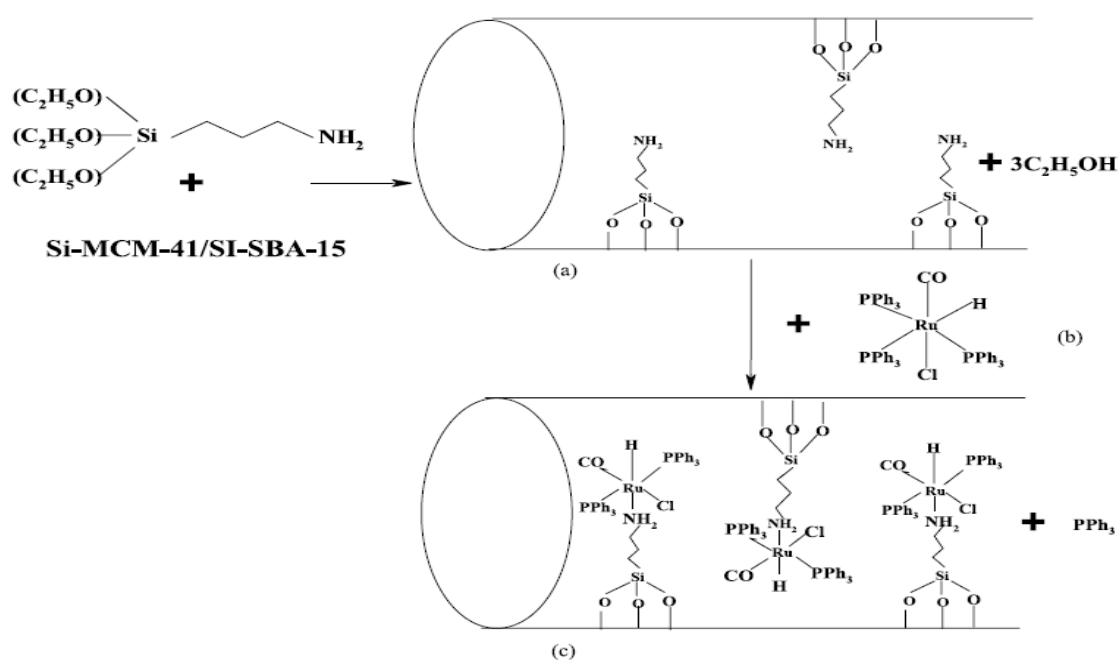
Figura 6. Catalisador $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{sulfos})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)/\text{SiO}_2$



Fonte: BIANCHINI *et al*, p. 47

Como um segundo exemplo temos o trabalho de Joseph *et al* que imobilizou o complexo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ em dois materiais mesoporosos, MCM-41 e SBA-15, previamente modificados com grupos NH_2 . Estes sistemas foram empregados em reações de hidrogenação catalítica de olefinas. A figura 7 ilustra o sistema obtido (JOSEPH, *et al*, 2003, p. 15).

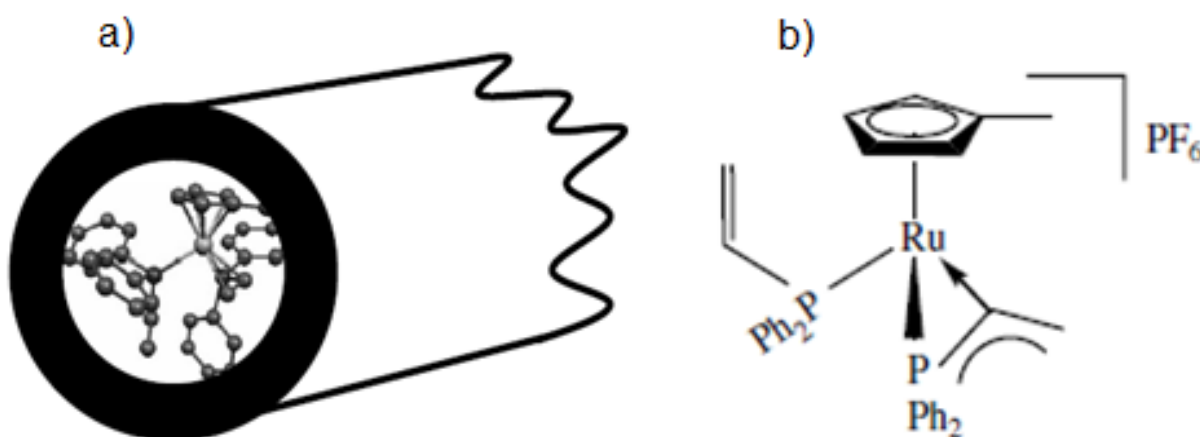
Figura 7. Síntese de $\text{NH}_2\text{-MCM/SBA-}[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$



Fonte: JOSEPH *et al*, p. 15

De acordo com Duraczynska (DURACZYNSKA *et al*, 2008, p. 510) a principal característica que faz a sílica mesoporosa ser um bom suporte para catalisadores é sua textura porosa que deve ser adequada para o transporte de massa dos reagentes nas redes da mesoestrutura do material. Duraczynska e colaboradores imobilizaram o complexo catiônico de rutênio (II) $[(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)\text{Ru}(\eta^3\text{-PPh}_2\text{CHCH}_2)(\eta^1\text{-PPh}_2\text{CHCH}_2)]^+$ em uma HMS (Hexagonal Molecular Sieves) e empregaram esse sistema na hidrogenação catalítica do fenilacetileno (Figura 8). Este sistema apresenta dois tipos de ligantes $\text{PPh}_2\text{CHCH}_2$ diferentes ligados ao centro metálico. O ligante $(\eta^3\text{-PPh}_2\text{-CHCH}_2)$ é substancialmente lábil e “abre” durante a reação catalítica fornecendo um sitio de coordenação vago para o substrato e o outro ligante, $\eta^1\text{-PPh}_2\text{CHCH}_2$, permanece ligado ao centro metálico.

Figura 8. a) Modelo estrutural do HMS (Si/Al = 40) com catalisador com o complexo metálico e b) formula estrutural do complexo não ligado a matriz



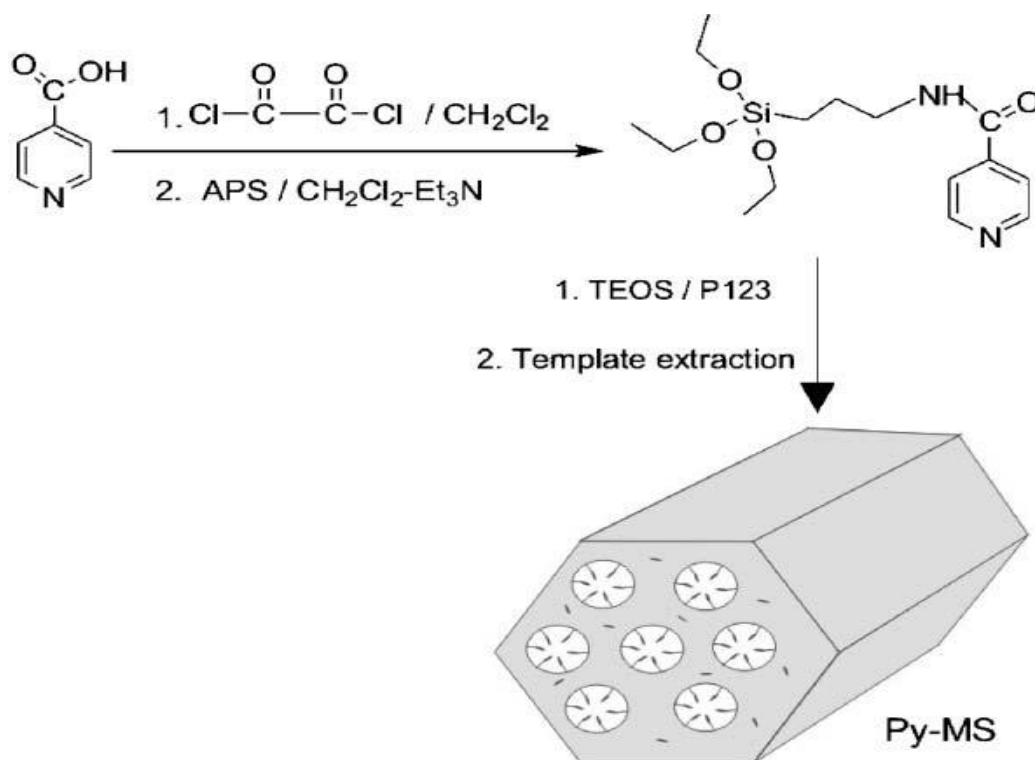
Fonte: DURACZYNSKA *et al*, 2008, p. 511

Os materiais mesoestruturados são suportes excelentes para catalisadores, o que justifica a pesquisa sobre estes materiais para a catálise heterogênea. Porém é válido ressaltar que sua versatilidade lhe permite diversas aplicações e isso se deve as suas características anteriormente citadas.

1.3 Outras Aplicações de Materiais Mesoporosos

Materiais mesoporosos apresentam excelentes propriedades de adsorção devido sua elevada área superficial. Materiais mesoporosos funcionalizados podem ser utilizados como adsorventes de moléculas ácidas ou básicas de pigmentos tóxicos e carcinogênicos. Yan *et al* prepararam uma sílica mesoporosa modificada com grupos isonicotinamida através da técnica de *grafting* em duas etapas, para obter uma distribuição funcional uniforme no interior dos canais dos poros, e para evitar o agrupamento local dos grupos funcionais e estiramento dos canais de poros, procedimento ilustrado na Figura 9. A matriz modificada apresentou propriedades adsorventes para remoção de alizarina. Este adsorvente apresenta uma boa distribuição de grupos piridina nos poros da sílica (YAN *et al*, 2006, p. 1717). A distribuição uniforme dos grupos modificadores é a principal vantagem da utilização do *grafting* durante a síntese de sílicas mesoporosas.

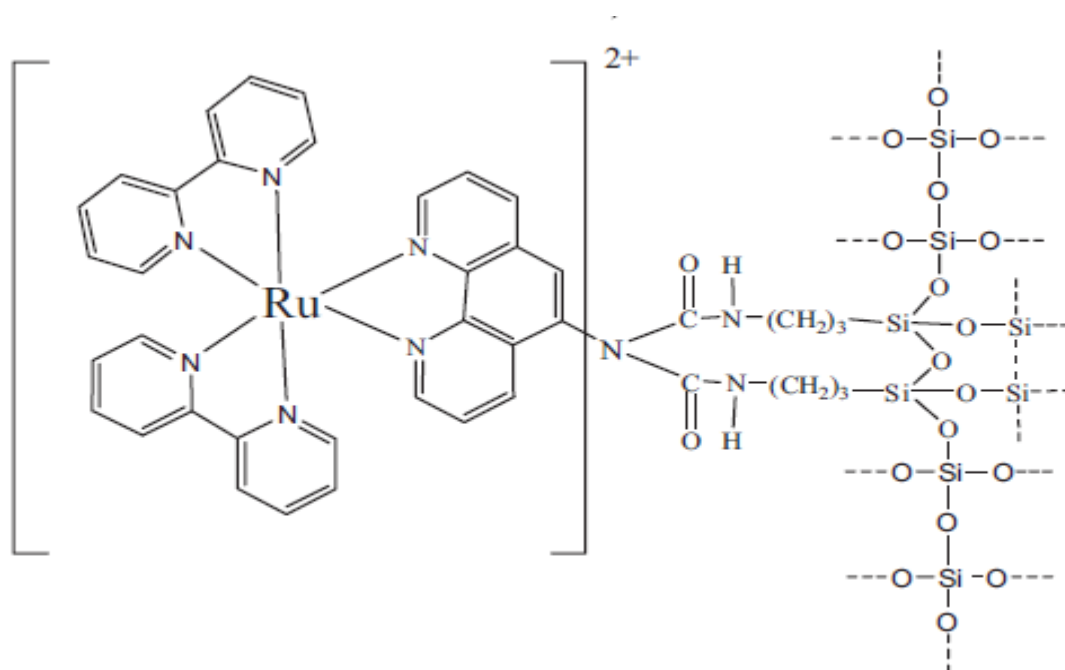
Figura 9. Material mesoporoso modificado com grupos isonicotinamida



Fonte: YAN *et al*, 2006, p. 1720

O trabalho de Lei e colaboradores relata a incorporação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{phen}]^{2+}$ (bpy: 2,2'-bipiridina, phen: fenantrolina) em uma mesoestrutura de sílica MCM-41 como ilustrado na figura 10, utilizando-a como um sensor óptico para moléculas de gás oxigênio (O_2). A importância da determinação da concentração de O_2 em amostras gasosas, aquosas e em fluidos biológicos está relacionada a ramificações da medicinal, ambiental e química analítica. Lei *et al* observaram uma melhoria na sensibilidade à moléculas de O_2 , sendo esta melhora atribuída à difusão quase uniforme destas na estrutura porosa (LEI *et al*, 2006, p. 1883).

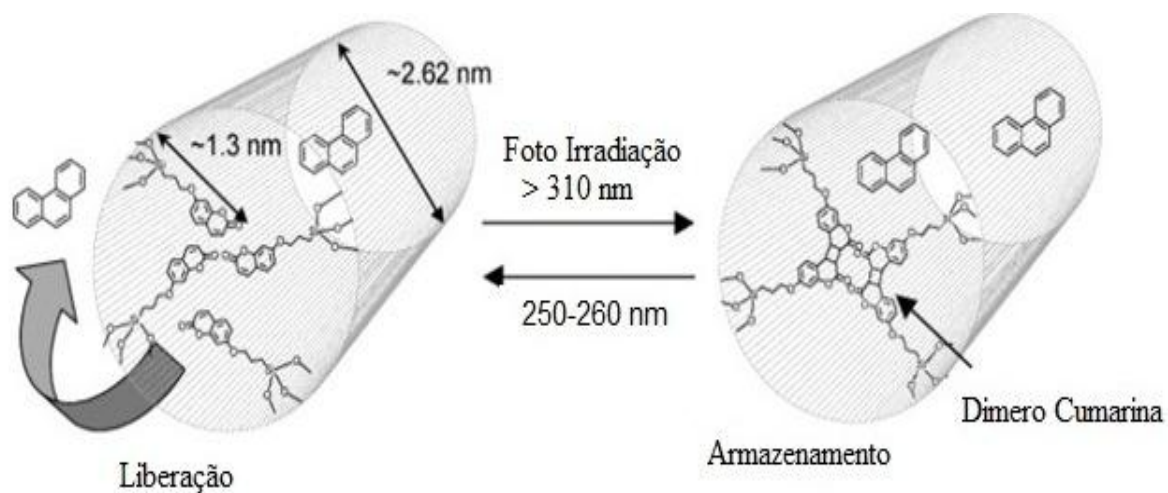
Figura 10. Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{phen}]^{2+}$ ligado a MCM-41



Fonte: LEI *et al*, 2006, p. 1884

Materiais mesoporosos vêm sendo usados no armazenamento e liberação controlada de moléculas hospedeiras. Em um trabalho pioneiro, Tanaka e colaboradores modificaram a superfície de MCM-41 com cumarina fotoativa, conseguindo armazenar e controlar a liberação de drogas, neste caso o colestano, através de irradiação de luz na região do ultravioleta (UV) como ilustrado na figura 11. (MAL *et al*, 2003, p. 3393) (MAL, FUJIWARA e TANAKA, 2003, p. 351).

Figura 11. Esquema da fotoliberação de drogas em MCM-41



Fonte: MAL *et al*, 2003, p. 3393

Os aspectos abordados justificam as pesquisas envolvendo materiais mesoporosos e suas diversas aplicações. Neste trabalho o foco principal foi estudar as propriedades catalíticas de complexos de rutênio (Ru^{II} e Ru^{III}) com ligantes do tipo P-P (bifosfina) ligados a matrizes sólidas de sílica mesoporosa modificadas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Imobilizar e caracterizar os complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)]$ na matriz de sílica mesoporosa modificada com 3-aminopropiltriétoxisilano (APTS) e 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (bipy).

2.2 Objetivos Específicos

- Modificar a sílica mesoporosa com 3-aminopropiltriétoxisilano (APTS) formando o sistema denominado Si-aps;
- Adicionar ao sistema Si-aps o ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina formando o sistema denominado Si-aps-bipy;
- Imobilizar e caracterizar os complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)]$ na matriz Si-aps-bipy;
- Avaliar o potencial catalítico, em reações de hidrogenação da acetofenona, da sílica modificada com os complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)]$.

3. METODOLOGIA

3.1 Reagentes e Solventes

| Reagente/Solvente | Procedência | Grau de Pureza |
|--|-------------|----------------|
| Ácido clorídrico | Synth | - |
| Tetraetilortosilicato | Aldrich | 99% |
| 3-aminopropiltriétoxissilano | Aldrich | 98% |
| Tolueno | Merck | 99% |
| Álcool isopropílico | Tedia | 99,9% |
| Hidróxido de potássio | Synth | |
| Metanol | Vetec | 99% |
| 1,4 bis-difenilfosfinabutano | Aldrich | |
| Carvão ativo | Synth | - |
| Quitosana (MM: 48×10^4 g/mol) | - | 86%* |
| Sílica pirogênica AEROSIL® R 9200 | - | - |
| Dimetilformamida | Merck | 99% |

* Grau de desacetilação

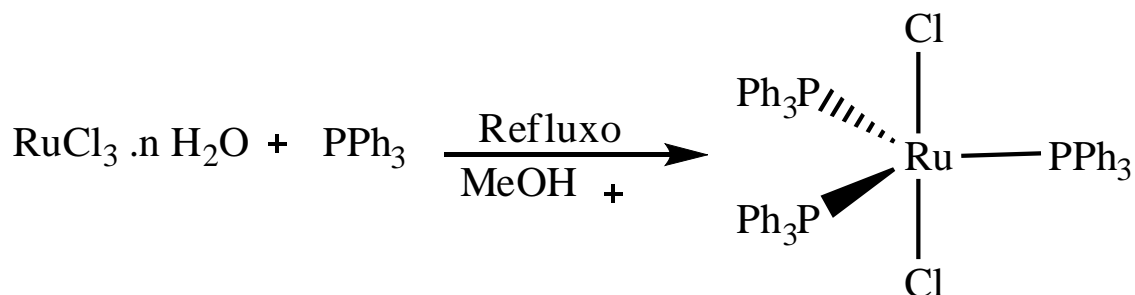
3.2 Sínteses dos Complexos Precursores

3.2.1 $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

O complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$ foi sintetizado de acordo com procedimentos bem descritos na literatura (STEPHENSON, 1966, p. 951). 1,00 g de cloreto de rutênio $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4,0 mmols), foi dissolvido em 200,0 mL de metanol previamente deaerado e posto sob refluxo. Em seguida, foram adicionados 5,75 g (22,0 mmols) de trifenilfosfina. A mistura foi mantida em refluxo, agitação e atmosfera inerte por 6 horas, sendo em seguida realizada a filtração do precipitado de cor vermelha em funil de placa porosa, o qual foi

lavado com metanol e posto para secar em um dessecador. A figura 12 ilustra um esquema do procedimento sintético para o sistema $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Figura 12. Representação da síntese do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$

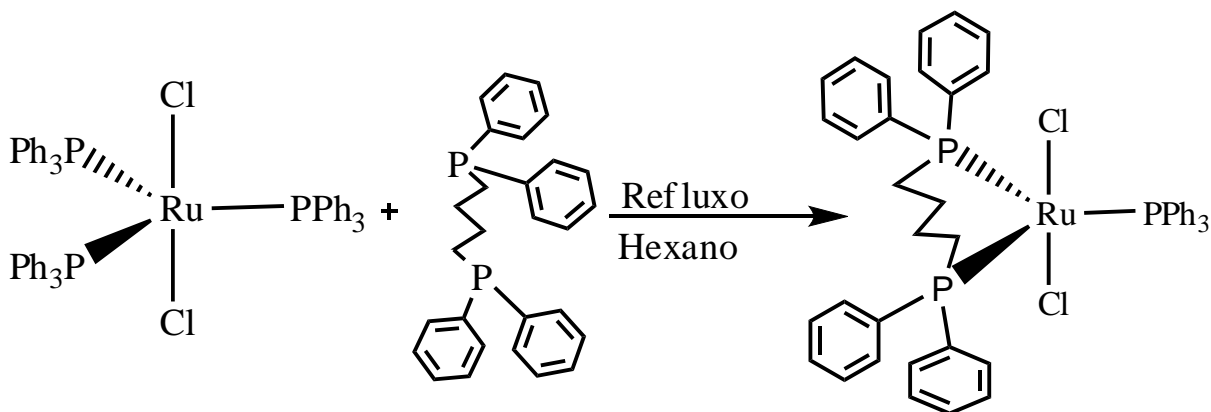


Fonte: STEPHENSON, 1966, p.951

3.2.2 $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$

A etapa de preparação do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ foi realizada com base no procedimento descrito na literatura (JUNG, *et al*, 1983, p. 726). Dissolveu-se 2,0 g do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (2,0 mmols) em 300 mL de hexano, previamente deaerado. Em seguida adicionou-se 1,8 g (2,0 mmols) do ligante 1,4-bis (difenilfosfinabutano) (dppb). A reação foi mantida em agitação, refluxo e atmosfera inerte por 6 horas. Em seguida o precipitado de cor verde foi filtrado e lavado com hexano (quente) para retirar o excesso de fosfina. A figura 13 ilustra um esquema do procedimento sintético para o sistema $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$.

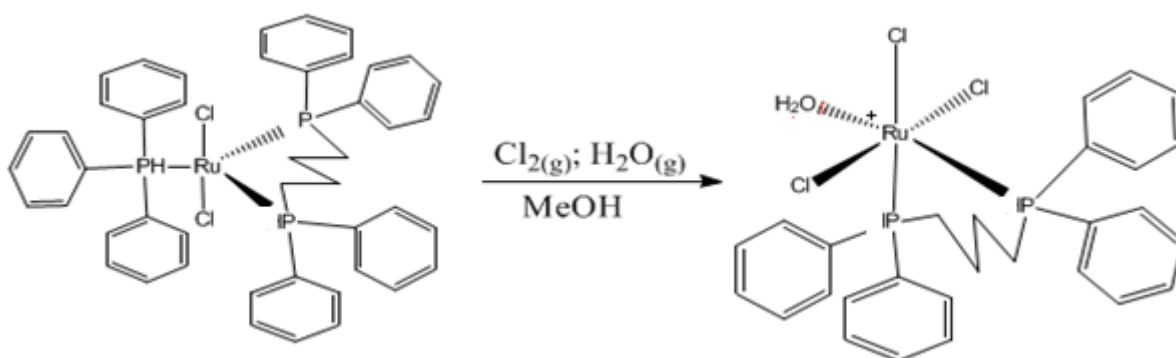
Figura 13. Síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$



3.3.3 mer -[Ru^{III}Cl₃(dppb)(OH₂)]

Inicialmente foi montado um sistema para a produção de gás cloro (obtido a partir da reação de permanganato de potássio com ácido clorídrico concentrado). Esse sistema foi conectado a um schlenk que continha 100,0 mg (0,12 mmols) do complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] dissolvidos em 100,0 mL de metanol. Borbulhou-se gás cloro (em excesso), sob agitação, até observar-se uma mudança de cor da solução de verde para vermelha. Em seguida a solução resultante foi filtrada em um funil de placa porosa e lavada com hexano para retirar o excesso de fosfina do meio reacional. O produto final obtido (Figura 14) foi posto para secar em dessecador (DINELLI *et al*, 1999, p. 5342).

Figura 14. Esquema da síntese do complexo mer -[Ru^{III}Cl₃(dppb)OH₂]

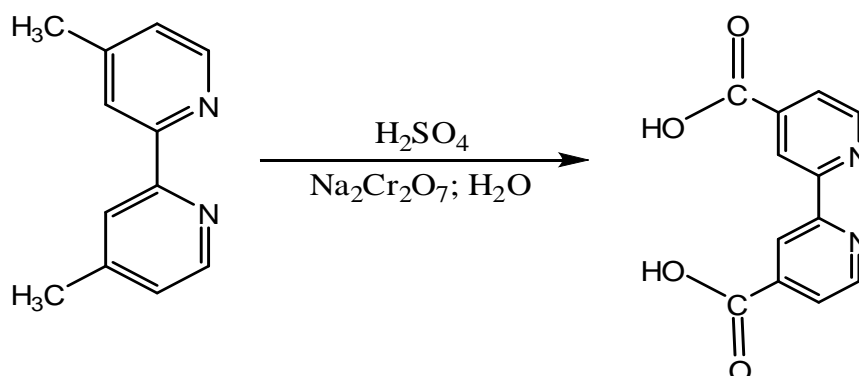


Fonte: com base em DINELLI *et al*, 1999, p. 5342

3.2.5. 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbpy)

O ligante (dcbpy) foi sintetizado pela oxidação do ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. Em um erlenmeyer, adicionou-se 10,6 mL de ácido sulfúrico e sob agitação foram adicionados 3,14 g de dicromato de sódio (Na₂Cr₂O₇) lentamente. Após a homogeneização desta mistura foram adicionados 800,0 mg de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, obtendo-se uma solução de coloração verde. A mistura resultante foi mantida em agitação por 30 minutos. Em seguida foram adicionados 100,0 mL de água destilada gelada, observando-se a formação de um precipitado. Esta solução foi filtrada em funil de placa porosa e o sólido foi dissolvido em NaOH a 10%. A solução resultante teve seu pH ajustado a 2,5 com adição de HCl a 10%, o que resultou na formação do produto final. (DONNICI *et al*, 1998, p. 458). A Figura 15 ilustra essa reação.

Figura 15. Esquema da síntese do ligante dcbpy



Fonte: DONNICI *et al*, 1998, p. 458

3.2.6 Esferas de Sílica Mesoporosa

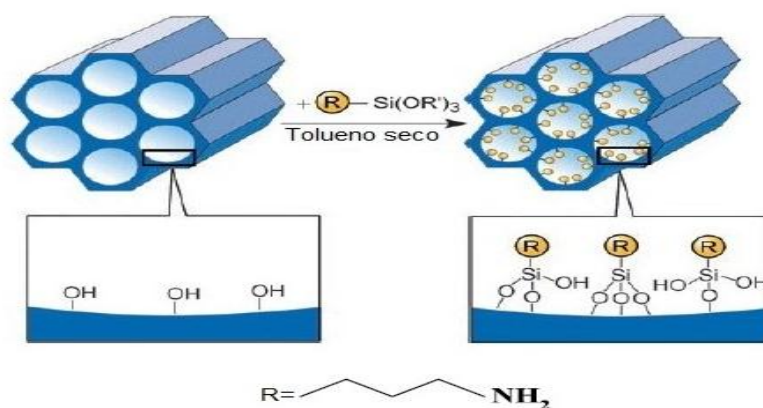
As esferas foram sintetizadas de acordo com procedimentos descritos na literatura (BRAGA, 2009, p.861). A 0,30 g de quitosana foram adicionados 6,0 mL de água destilada e 10,0 mL de ácido acético a 5,0%. Separadamente, em um béquer, adicionou-se 3,60 mL (13,44 mmols) de tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de sílica, dissolvidos em 9,6 mL de etanol. Em seguida, adicionou-se lentamente esta mistura à solução de quitosana (utilizada como molde) sob agitação. Posteriormente, 0,08 g de sílica aerosil (com função de fornecer resistência mecânica a esfera mesoporosa) foram adicionados à solução de quitosana e o sistema reacional foi mantido sob agitação vigorosa por 4 horas. A solução resultante dessa etapa foi então adicionada gota a gota (com auxílio de uma seringa) a uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) a 50,0% para precipitação das esferas de sílica. As esferas foram então separadas da solução em um funil de placa porosa, lavadas com água destilada e secas por 96 horas à temperatura ambiente. Em uma etapa final as esferas foram calcinadas a 600 °C por 4 horas em atmosfera de ar para remoção da matéria orgânica.

3.3 Modificação e Imobilização de Complexos na Matriz de Sílica Mesoporosa

3.3.1 Modificação da sílica com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS) - (Si-apt)

A sílica mesoporosa foi modificada seguindo o método descrito na literatura (DORO, 2007, p. 408). 20,0 mL de tolueno, seco e purificado, foram adicionados a 0,80 mL (3,54 mmols) de APTS e 800,0 mg de esferas de sílica mesoporosa. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação por 24 horas. As esferas foram separadas por filtração e lavadas com metanol. A figura 16 ilustra a modificação da sílica com APTS.

Figura 16. Modificação da sílica mesoporosa com APTS

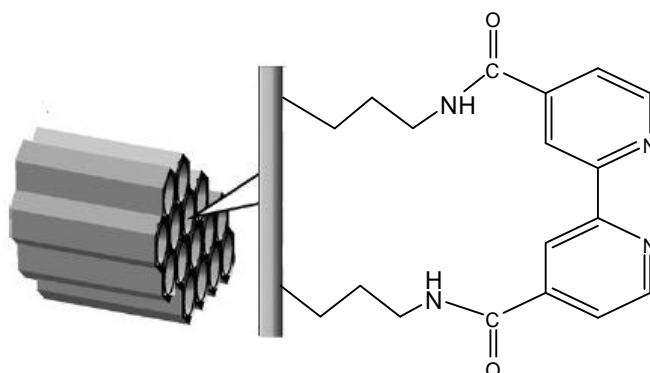


Fonte: HOFFMANN, 2006, p. 3220

3.3.2 Modificação da Si-aptS com 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (Si-aptS-bipy)

A figura 17 ilustra o sistema Si-aptS-bipy. Esse sistema foi preparado dissolvendo-se 250,0 mg (1,0 mmol) de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina em 40,0 mL de tolueno e em seguida adicionando-se 250 mg de sílica modificada com APTS. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação leve por 12 horas. A sílica funcionalizada foi separada da solução por filtração em um funil de placa porosa e lavada com metanol. Em seguida realizou-se um processo de extração em soxhlet com trocas sucessivas do solvente. Nessa etapa a extração foi monitorada por espectroscopia eletrônica observando a diminuição da banda característica ao ligante bipiridínico ($\lambda_{\text{máx}} = 320 \text{ nm}$).

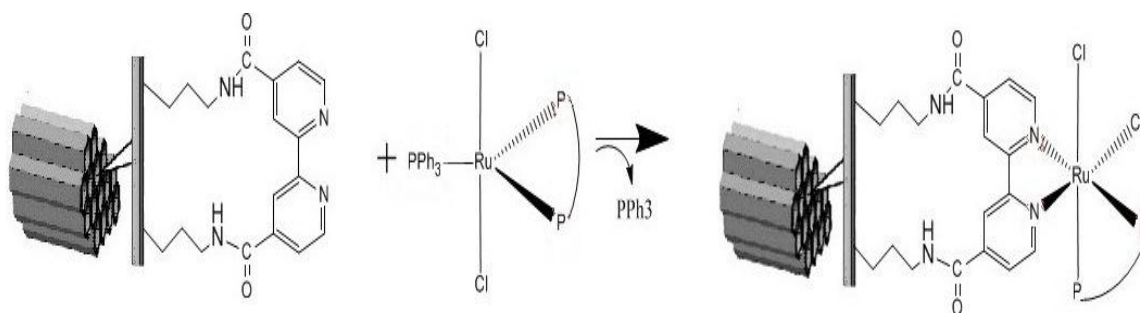
Figura 17. Estrutura da Si-aptS-bipy



3.3.3 Imobilização do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3$ na matriz Si-aptS-bipy

150,0 mg (0,10 mmol) do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3$ foram dissolvidos em 30,0 mL de tolueno deaerado, adicionando-se em seguida 150,0 mg de Si-aptS-bipy. O sistema foi mantido sob agitação e refluxo por 48 horas. O sistema Si-aptS-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ foi separado da solução por filtração em um funil de placa porosa e lavado com diclorometano. Em seguida realizou-se um processo de extração em soxhlet com trocas sucessivas do solvente. Nessa etapa, a extração foi monitorada por espectroscopia eletrônica observando a diminuição da banda ($\lambda_{\text{máx}} = 320 \text{ nm}$) atribuída a transição de transferência de carga dos orbitais $d\pi$ do centro metálico para o ligante fosfínico (dppb), $d\pi \text{ dppb} \leftarrow d\pi \text{Ru}^{\text{II}}$. A Figura 18 ilustra esta reação.

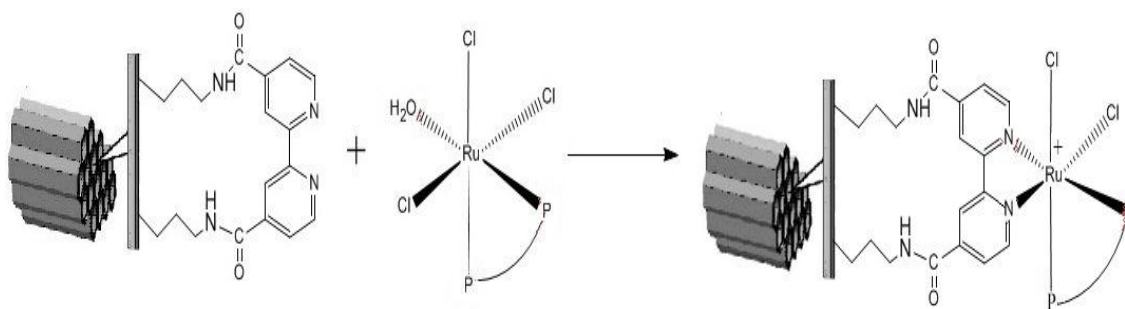
Figura 18. Imobilização do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3$ na matriz Si-APTS-dcbpy



3.2.4 Imobilização do *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{OH}_2]$ na matriz Si-aptS-bipy (Si-aptS-bipy- $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb}[\text{Cl}]$)

150,0 mg da Si-aptS-bipy e 150,0 mg (0,23 mmol) do *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{OH}_2]$ foram dissolvidos em 30,0 mL de dimetilformamida. O sistema foi mantido em agitação e refluxo por 48 horas em um sistema de schlenk. O produto final foi separado da solução por filtração em um funil de placa porosa e lavado com metanol. Em seguida realizou-se um processo de extração em soxhlet com trocas sucessivas do solvente. Nessa etapa a extração foi monitorada por espectroscopia eletrônica observando a diminuição da banda ($\lambda_{\text{máx}} = 320 \text{ nm}$) atribuída a transição de transferência de carga do ligante fosfínico (dppb) para os orbitais $d\pi$ do centro metálico Ru^{II} , $d\pi \text{Ru}^{\text{II}} \leftarrow d\pi \text{ dppb}$. A figura 19 ilustra o sistema Si-aptS-bipy após a imobilização do complexo de rutênio.

Figura 19. Imobilização do complexo $mer\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{OH}_2]$ na matriz Si-*apts*-*bipy*



3.2.5 Hidrogenação Catalítica da Acetofenona

O procedimento de hidrogenação catalítica da acetofenona foi desenvolvido como descrito por Araújo e colaboradores (ARAÚJO, 2005, p. 6163). Em um sistema de Schlenk, foram adicionados 10,0 μL de acetofenona (Substrato). Em seguida foi adicionado 0,50 mL de hidróxido de potássio (KOH) a 0,20 mol.L^{-1} , preparado em isopropanol, e em seguida adicionou-se 50,0 mg da matriz de sílica modificada com o complexo imobilizado (Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$), usado como catalisador. O volume da mistura reacional foi completado com isopropanol a 8,0 mL. A reação foi mantida sob agitação e a temperatura de 60 $^{\circ}\text{C}$ por 4 horas com uma pressão 2,0 atm de hidrogênio. Em seguida, o catalisador foi filtrado em um funil de placa porosa, lavado e posto para secar em dessecador. A solução substrato/produto foi transferida a um balão volumétrico de 10,0 mL, completando-se o volume a 10,0 mL com adição de isopropanol, obtendo uma concentração de $8,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do substrato. A mistura reacional sem o catalisador foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). O procedimento descrito foi aplicado também as matrizes de Si-pura; Si-*apts*-*bipy* e Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb}$.

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores, o procedimento descrito foi repetido algumas vezes, onde a cada repetição uma pequena quantidade do catalisador era retirada para análise por espectroscopia eletrônica.

3.3 Caracterizações das Esferas de Sílica Mesoporosa Modificadas

O acompanhamento da modificação e imobilização de complexos na sílica foi realizado por técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e termogravimétricas.

3.3.1 Infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FTLA 2000-102, ABB-BOMEM, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr. Com o intuito de retirar a interferência dos picos característicos de água adsorvida na superfície da sílica e dos picos característicos da estrutura da mesma, foi feito um branco de sílica calcinada.

3.3.2- Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos, nas regiões do ultravioleta e visível, foram obtidos em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5000, UV-Vis-NRI Spectrophotometer utilizando-se pastilhas de KBr.

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Estudos de termogravimetria (TGA) foram realizados para se obter informações sobre a modificação e imobilização de complexos na sílica mesoporosa nas sucessivas etapas de preparação. As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo as amostras em porta amostra de platina, na faixa de temperatura de 25 à 1000 $^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de ar. As análises foram realizadas com auxílio de uma termobalança modelo TGA-50 da marca Shimadzu. Para os experimentos foram utilizadas massas de aproximadamente 10 mg de amostra a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.3.4 Eletroquímica no Estado Sólido

As medidas eletroquímicas (voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada) foram realizadas através de um sistema eletroquímico da Bioanalytical Systems, modelo BAS Epsilon. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, usando uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um eletrodo modificado com pasta carbono na razão 40,0% dos complexos, 60,0% de carbono ativo e 5,0% de nujol, um eletrodo auxiliar de platina e o de referência um eletrodo de Ag/AgCl, e como eletrólito suporte uma solução de NaTFA 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH=3,50).

3.3.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C , ^{31}P e ^{29}Si

As amostras de sílica mesoporosa modificadas foram analisadas no Laboratório de RMN do Instituto de Química da UNICAMP sob a supervisão do Prof. Dr. Alvicler. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , ^{31}P 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 10 KHz, 4 mm.

3.3.6 Isotermas de Adsorção/desorção de N_2

Através das isotermas de adsorção-desorção de N_2 determinou-se as características texturais das esferas de sílica e esferas de sílica modificadas. 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.

A verificação da área superficial e do diâmetro de poros das esferas de sílica antes e após a modificação foi obtida a partir de experimentos de adsorção/desorção de nitrogênio a temperatura de 77,0 K (-196,0°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 modelo *Surface area and porosity analyzer* (micromeritics ASAP 2020).

3.3.7 Análise Elementar

As análises elementares utilizadas para determinar o teor de nitrogênio, hidrogênio e carbono das amostras analisadas, foram obtidas através de procedimentos microanalíticos realizados no laboratório de microanálise do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos sobre a supervisão do Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista, empregando-se um analisador CHN modelo EA 1108 da FISOONS.

3.3.8 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas CG/EM

As análises cromatográficas foram realizadas no laboratório de Cromatografia Gasosa do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará-UFC em um equipamento *CG/EM Shimadzu QP2010* empregando-se uma coluna OV-5(30 m x 25 mm x 0,25 μm) com velocidade de fluxo de 0,7 mL/min a temperatura de 230 °C e 100 KPa de pressão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

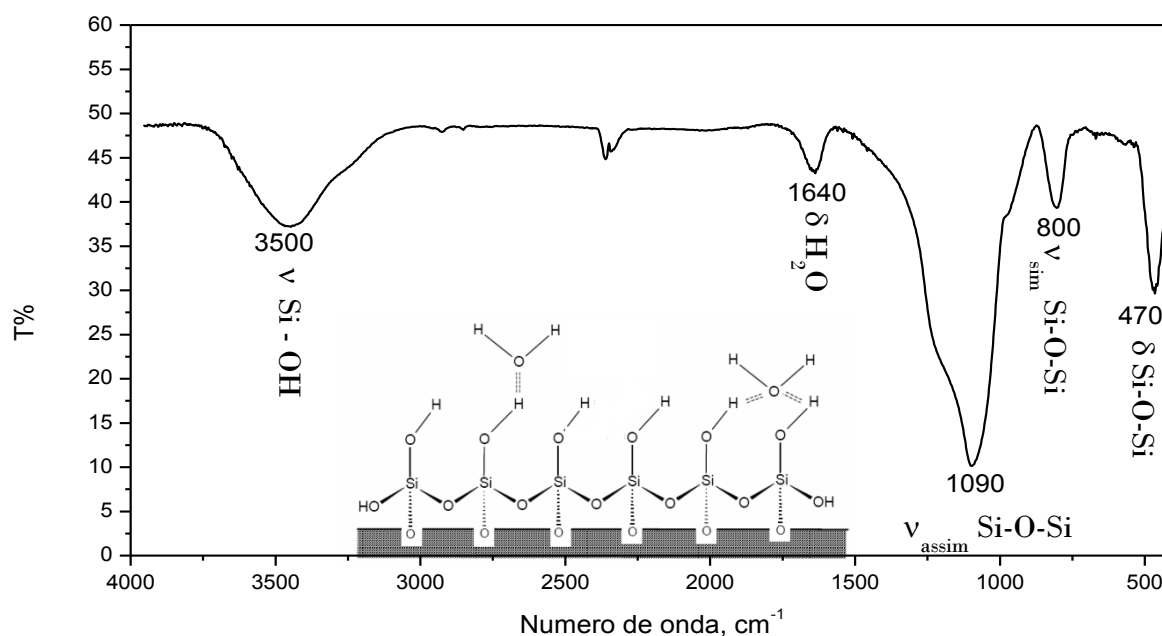
4.1 Infravermelho-FTIR

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é bastante utilizada na identificação e elucidação estrutural de compostos associada a outras técnicas, como por exemplo, a ressonância magnética nuclear (RMN) (FASCIO, 2004, p. 670).

A sílica é constituída por grupos SiO_4 em um arranjo tetraédrico, onde se pode encontrar os grupos siloxanos, Si-O-Si, e grupos silanóis, Si-OH. A partir dos sinais observados no espectro de infravermelho é possível identificar os grupos posteriormente adicionados a matriz de sílica, observando e acompanhando todas as etapas de modificação.

O espectro para a matriz pura, Figura 20, apresenta uma banda larga em 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico dos grupos O-H de silanóis livres presentes na superfície. Pode se observar, ainda nesse mesmo espectro, as bandas em 1090 e 800 cm^{-1} que estão relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos siloxanos $\nu(\text{Si-O-Si})$, uma banda em 470 cm^{-1} atribuída à deformação angular dos grupos siloxanos $\delta(\text{O-Si-O})$ e uma outra banda em 1640 cm^{-1} atribuída à vibração angular de moléculas de água adsorvidas (DORO, 2007, p. 490).

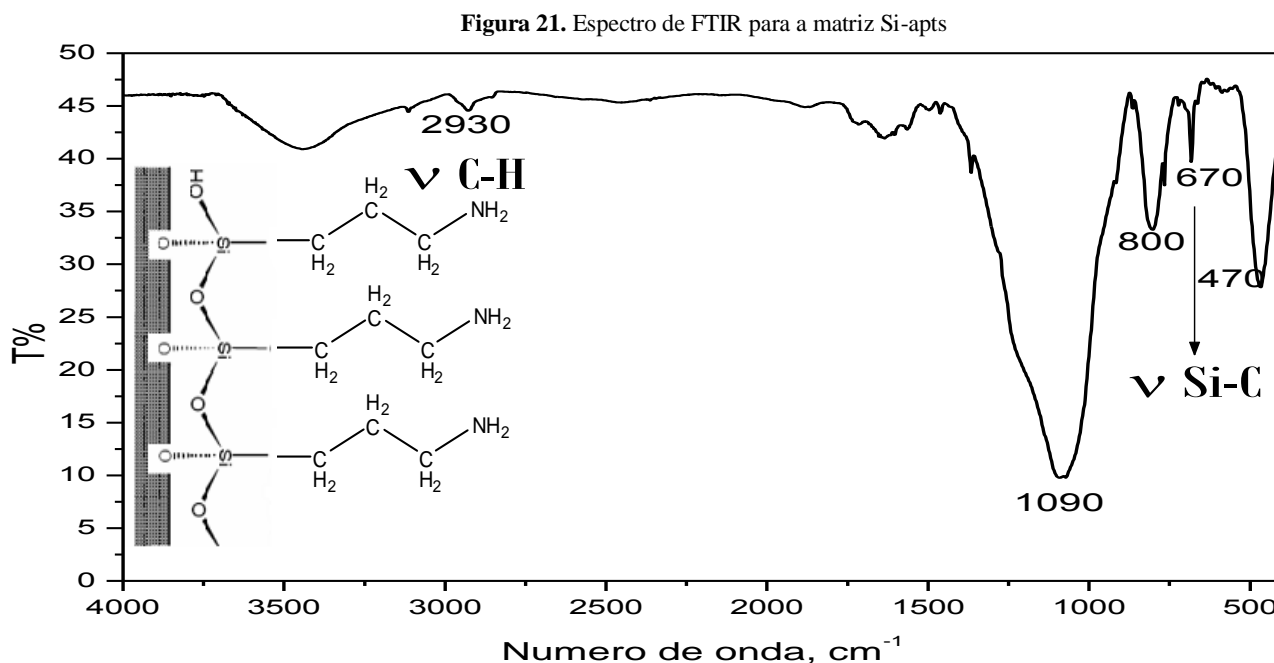
Figura 20. Espectro de FTIR para a matriz pura



Fonte: O autor

Após a síntese da matriz o procedimento seguinte foi à modificação com grupo aminopropil, formando um sistema denominado como Si-apt. O espectro de FTIR para este

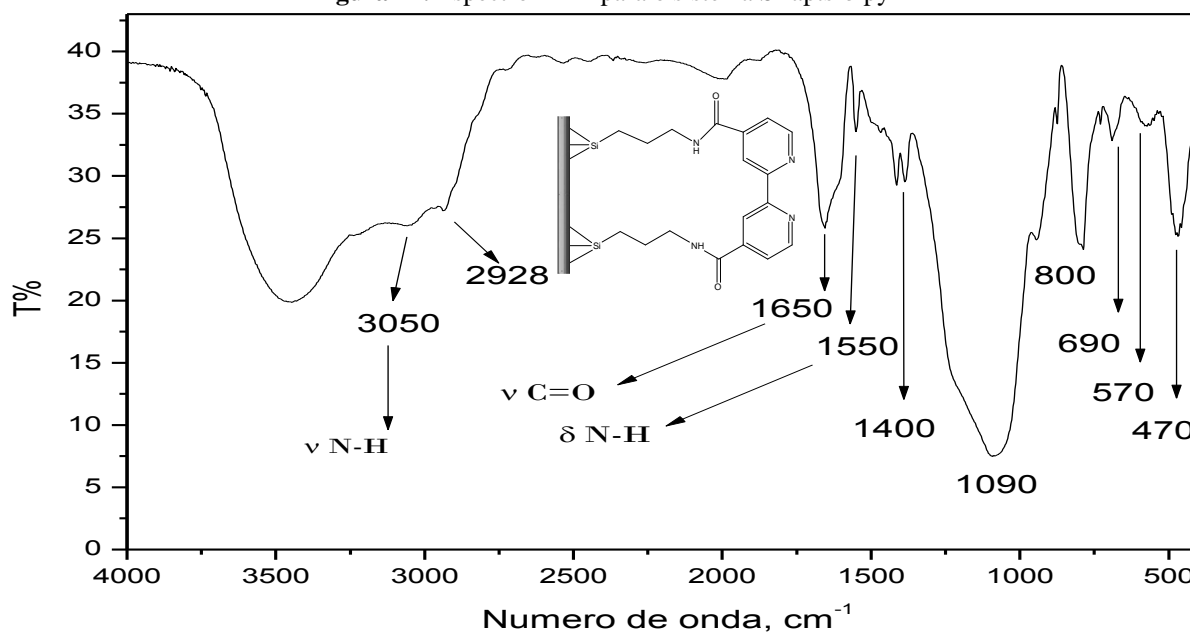
sistema, Figura 21, apresenta duas bandas de absorção adicionais, 2930 cm^{-1} e 670 cm^{-1} , atribuídas respectivamente ao estiramento da ligação carbono-hidrogênio $\nu(\text{C-H})$ do grupo aminopropil e a ligação silício-carbono $\nu(\text{Si-C})$. A presença dessas bandas confirma, portanto, a modificação da sílica pelo grupo 3-aminopropil (APTS) (CALMETTES, 2008, p.731).



Fonte: *O autor*

A etapa posterior consiste da ligação do ligante bipiridínico a matriz, Si-aps, formando, desta forma, uma ligação amida entre a matriz Si-aps e o ligante bipy. No espectro mostrado na Figura 21 destaca-se a presença de uma banda em 1650 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação da carbonila $\nu(\text{C=O})$ e as bandas em 1550 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação N-H, chamada de II banda de amida (DORO, 2007, p. 409) e 3050 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação $\nu(\text{-NH})$, sendo, portanto, a presença dessas bandas um forte indicativo da formação da ligação amida, confirmando que houve modificação do material de partida (Si-aps), formando o sistema Si-aps-bipy.

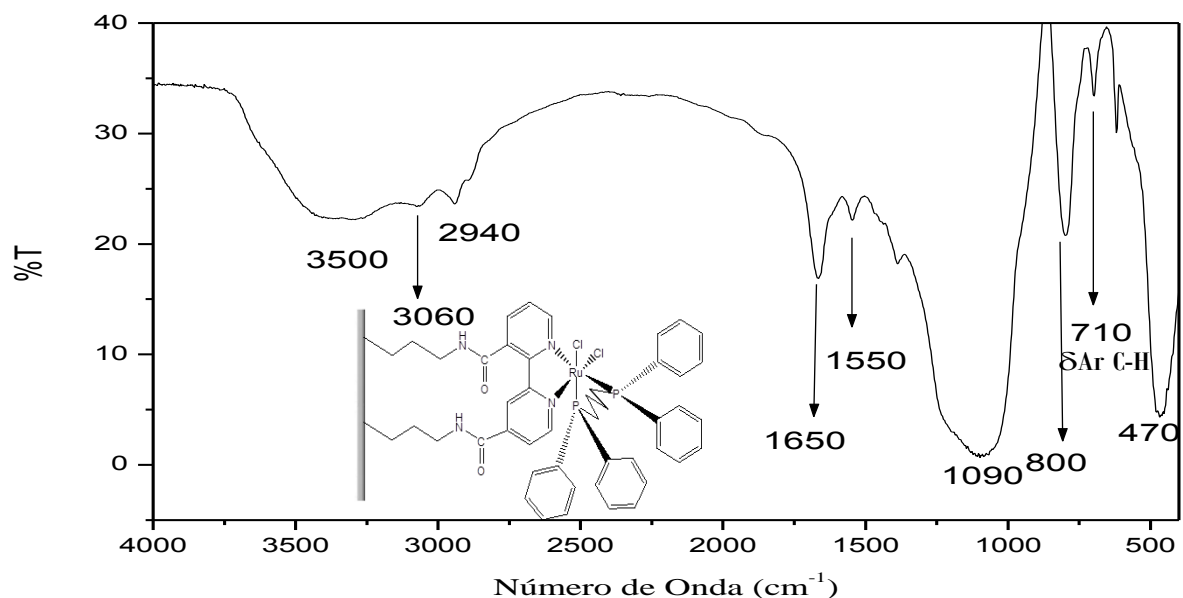
Figura 22. Espectro FTIR para o sistema Si-aptS-bipy



Fonte: *O autor*

Os espectros para a incorporação dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ e $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)]$ na matriz Si-aptS-bipy, formando os sistemas, Si-aptS-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ e Si-aptS-[bipy- $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb}]\text{Cl}$ são mostrados nas Figuras 23 e 24.

Figura 23. Espectro de FTIR para Si-aptS- bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$

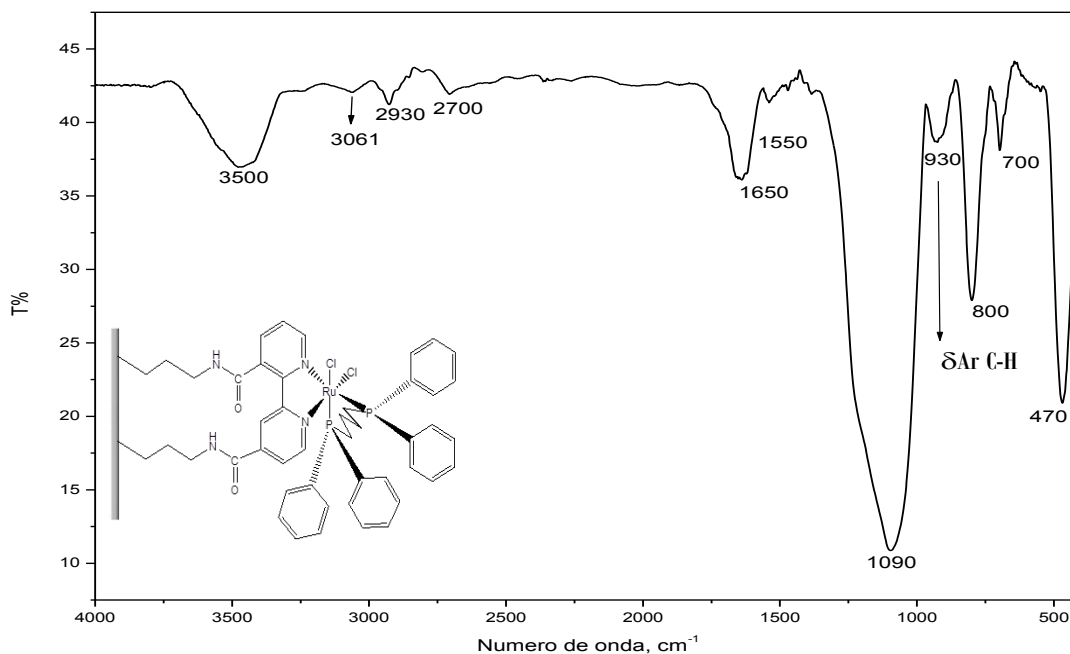


Fonte: *O autor*

As bandas de absorção em 800 cm^{-1} e 700 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular fora do plano da ligação C-H $\gamma(\text{C-H})$ de aromáticos (SILVERSTEIN, 2008, p.94). O

surgimento dessas bandas de absorção apontam para o aumento do número de grupos aromáticos na matriz modificada, grupos estes provenientes dos complexos adicionados.

Figura 24. Espectro de FTIR para Si-aps- [bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl



Fonte: O autor

As tabelas 1 e 2 apresentam as principais bandas, com suas respectivas tentativas de atribuição, observadas nos sistemas estudados por FTIR nesse trabalho. A Tabela 1 resume as informações para as matrizes de sílica pura e Si-aps.

Tabela 1. Tentativas de atribuição das bandas presentes no espectro de FTIR para os sistemas Si-pura e Si-aps

| Sílica pura Atribuição | Número de onda (cm ⁻¹) | Si-aps Atribuição | Número de onda (cm ⁻¹) |
|---------------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| δ Si-O-Si | 470 | δ Si-O-Si | 470 |
| v _{sim} Si-O-Si | 800 | v(Si-C) | 670 |
| v _{ass} Si-O-Si | 1090 | v _{sim} Si-O-Si | 800 |
| δH ₂ O | 1640 | v _{ass} Si-O-Si | 1090 |
| v OH | 3500 | v(C-H) | 2930 |
| | | v OH | 3500 |

sim (simétrica); *ass* (assimétrica)

Fonte: O autor

A tabela 2 refere-se ao resumo dos dados obtidos para as matrizes Si-*apts-bipy*, Si-*apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb* e Si-*[apts-bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl*. As bandas já apresentadas na Tabela 1 não são apresentadas.

Tabela 2. Tentativa de atribuição das principais bandas presentes no espectro de FTIR para os sistemas Si-*apts-bipy*, Si-*apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb* e Si-*apts-[bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl*

| Si- <i>apts-bipy</i> Atribuição | Número de onda (cm ⁻¹) | Si- <i>apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb</i> Si- <i>[apts-bipyRu^{III}Cl₂dppb]Cl</i> Atribuição | Número de onda (cm ⁻¹) |
|------------------------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|
| δ N-H | 1550 | λ (C-H)-Ar | 600-900 |
| ν C=O | 1650 | ν assim Si-O-Si | 1090 |
| ν N-H | 3050 | ν N-H | 3070-3050 |

Fonte: *O autor*

4.2 Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

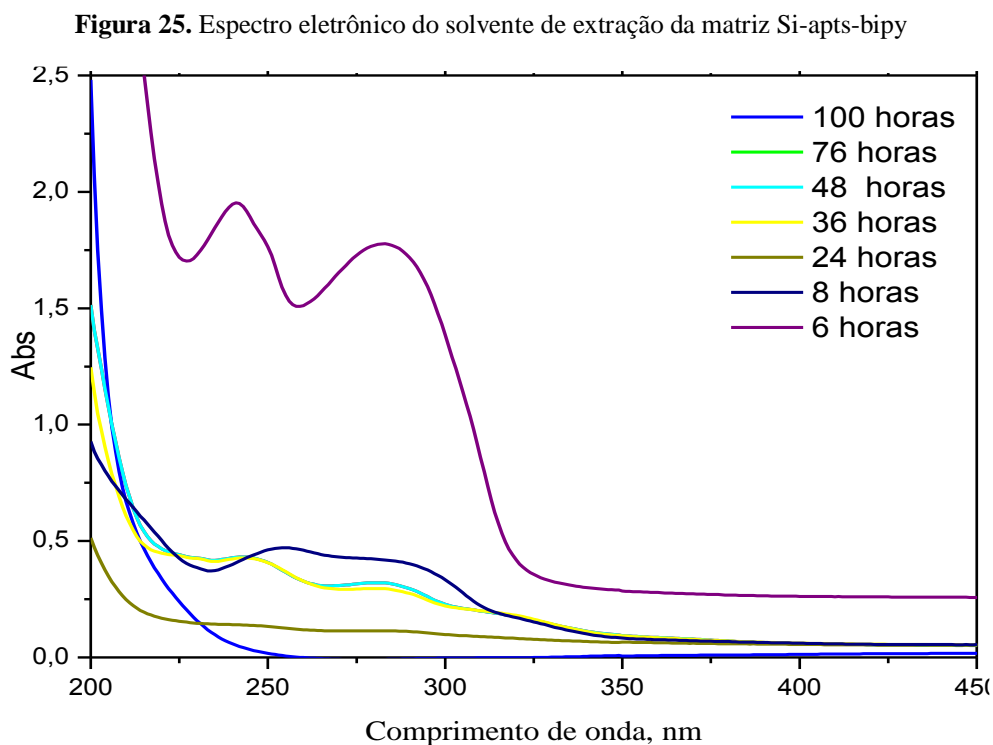
Os espectros eletrônicos para complexos de rutênio com ligantes piridinícos apresentam, como característica principal, bandas de absorção intensas na região do visível devido às transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) e as transferências de carga ligante-metal (LMCT). Ligantes bipyridínicos podem apresentar também bandas de transferência de carga intraligantes sendo assim possível usar a técnica para confirmar a presença da *bipy* na matriz Si-*apts-bipy*. Os ligantes bipyridínicos possuem orbitais antiligantes (π^*) vazios e um par de elétrons capaz de formar ligações σ , sendo, portanto, sistemas adequados à retrodoação, doando elétrons através da ligação σ e recebendo elétrons do metal através do orbital $p\pi$ antiligante vazio.

De acordo com os modelos de estados eletronicamente excitados para complexos de Ru-*bipy*, as transições de transferência de carga do tipo metal-ligante que ocorrem nesses sistemas envolvem os orbitais $d\pi$ do Ru^{II} para orbitais π^* do ligante bipyridínico (LITKE, 2003 p. 918).

4.2.1 Espectro Eletrônico da Matriz Si-*apts-bipy*

De acordo com a metodologia proposta (item 3.3.2) após a adição do ligante bipyridínico a matriz Si-*apts*, é realizada uma extração em soxhlet para a remoção dos ligantes que estão somente adsorvidos na matriz Si-*apts*.

O espectro eletrônico do solvente utilizado nesta extração para a adição do ligante biperidínico é ilustrado na Figura 25. A cada intervalo de tempo mostrado no espectro, uma alíquota do solvente foi retirada e posto para refluxo um novo volume do solvente. Pelo espectro se observa a diminuição das bandas de absorção, o que indica que a quantidade de grupos biperidínicos adsorvidos está diminuindo.



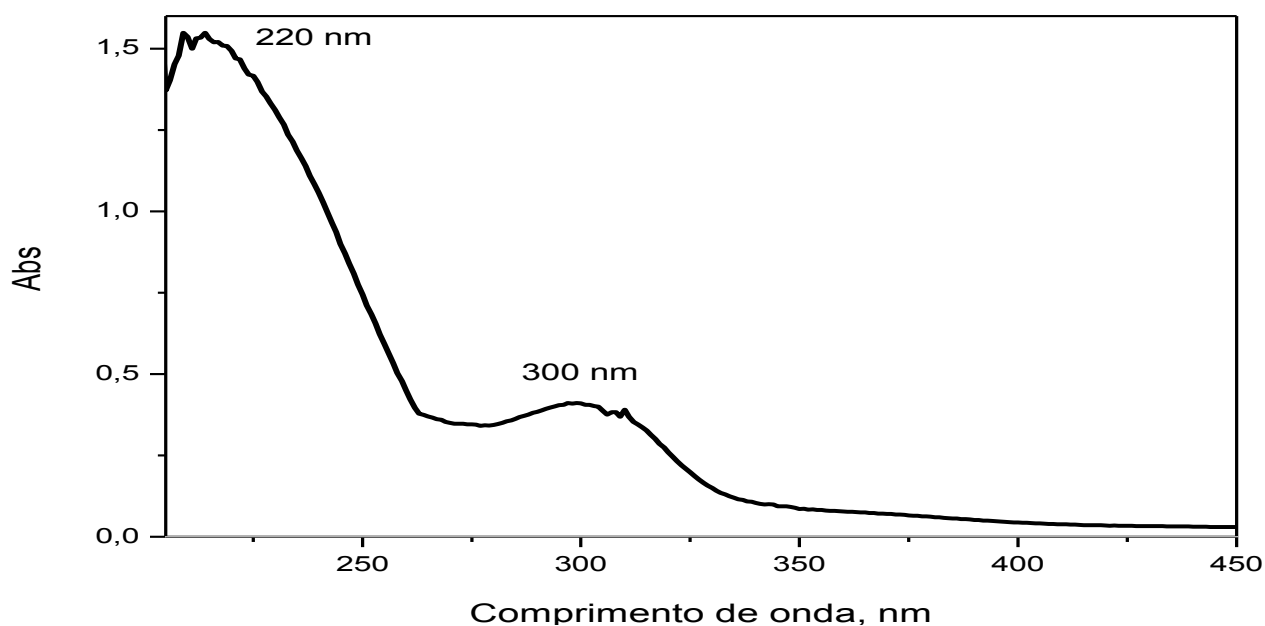
Fonte: *O autor*

As duas bandas na região entre 200 e 330 nm são atribuídas à transições de transferência de carga do tipo intraligantes, características de biperidinas livres de coordenação. Esta diminuição aponta para a remoção deste ligante que não se encontram ligado diretamente ao grupo amino presente na matriz

O espectro eletrônico da matriz sólida modificada, Si-aptS-bipy, após a extração dos ligantes apenas adsorvido na superfície da matriz modificada é ilustrado na Figura 26.

O espectro apresenta duas bandas de absorção, 220 e 300 nm, características de transições de transferência de carga intraligante, as quais se referem à transição $\pi^* \leftarrow \pi$, do ligante biperidínico (SANTIAGO, 2003 p. 3207), sendo, portanto, um forte indicativo da presença da biperidina na matriz Si-aptS.

Figura 26. Espectro eletrônico da matriz sólida Si-aptS-bipy

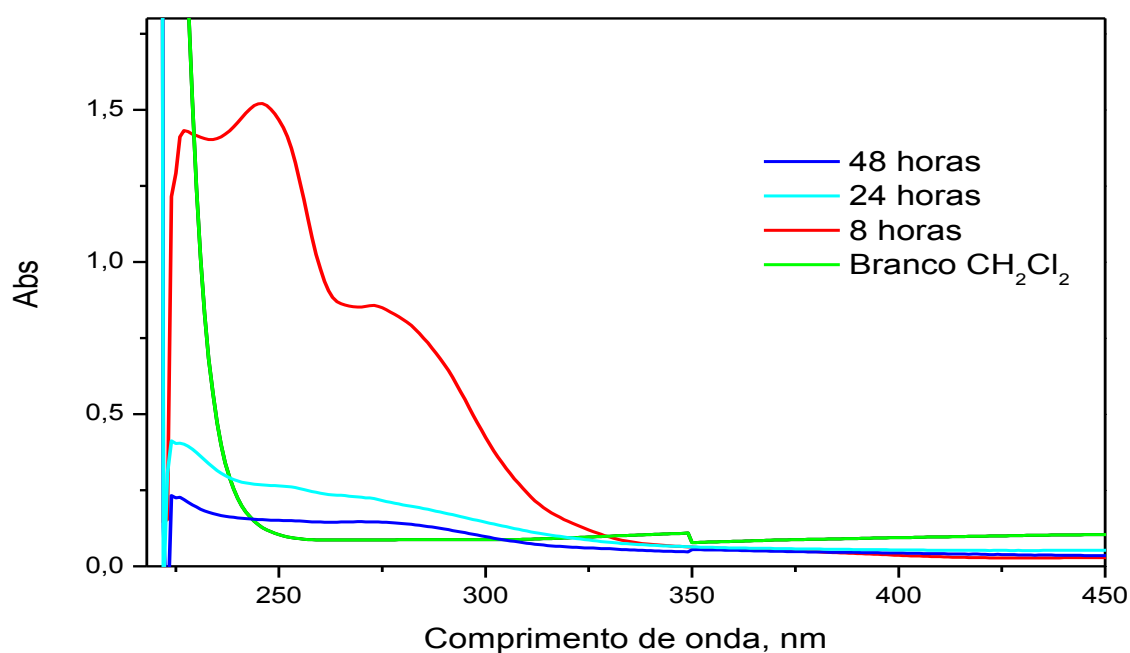


Fonte: *O autor*

4.2.3 Espectro Eletrônico da Matriz Si-aptS-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb

O sistema Si-aptS-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb foi obtido através da interação entre os sistemas Si-aptS-bipy e o complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)PPh₃]. Assim, como no caso anterior, foi realizada extração em soxhlet do complexo que não se ligou a matriz Si-aptS-bipy. A Figura 27 ilustra o espectro eletrônico do solvente após as etapas de extração.

Figura 27. Espectro Eletrônico do solvente de extração do sistema Si-aptS-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb

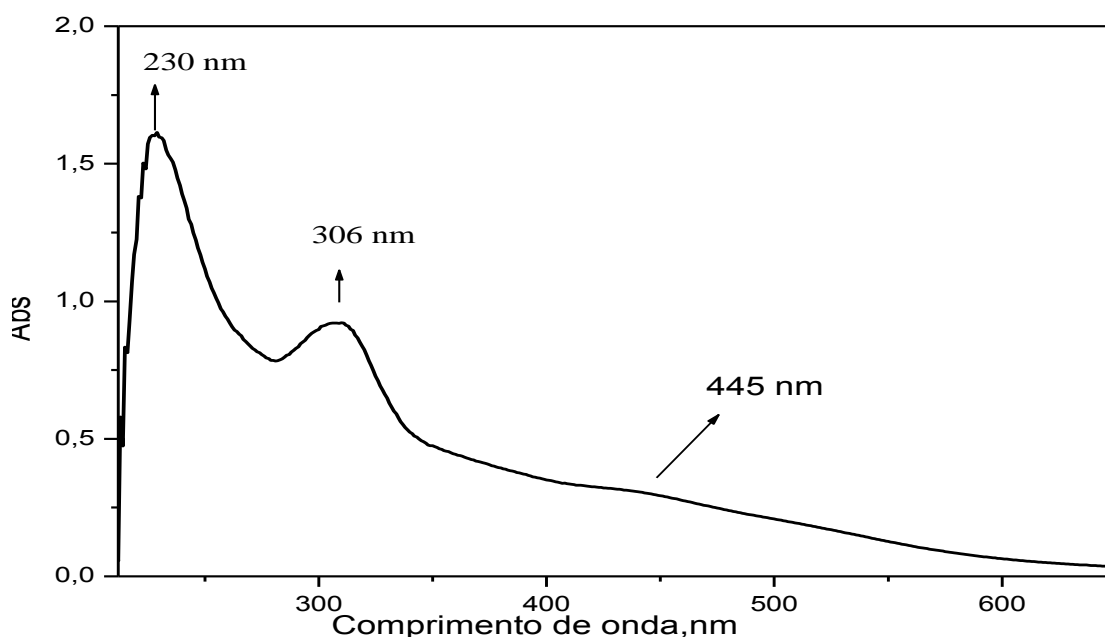


Fonte: *O autor*

Devido à boa solubilidade do complexo no solvente empregado, diclorometano, o tempo requerido para a extração é consideravelmente menor. A banda de absorção observada na região de 300 nm é atribuída a transferência de carga do tipo metal-ligante (MLCT) $d\pi \text{PPh}_3 \leftarrow d\pi \text{Ru}^{\text{II}}$.

A Figura 28 ilustra o espectro eletrônico no estado sólido para o sistema Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb.

Figura 28. Espectro eletrônico da matriz ólida Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb



Fonte: *O autor*

As bandas observadas em 230 nm e 306 nm correspondem à superposição de bandas internas do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$ dos ligantes fosfínicos e bipyridínicos coordenados. Na região do visível, é observada uma banda em 445 nm atribuída como sendo uma transição de transferência de carga do tipo metal-ligante ($\pi^* \text{bipy} \leftarrow d\pi \text{Ru}$). (VALLE, 2005, p. 41)

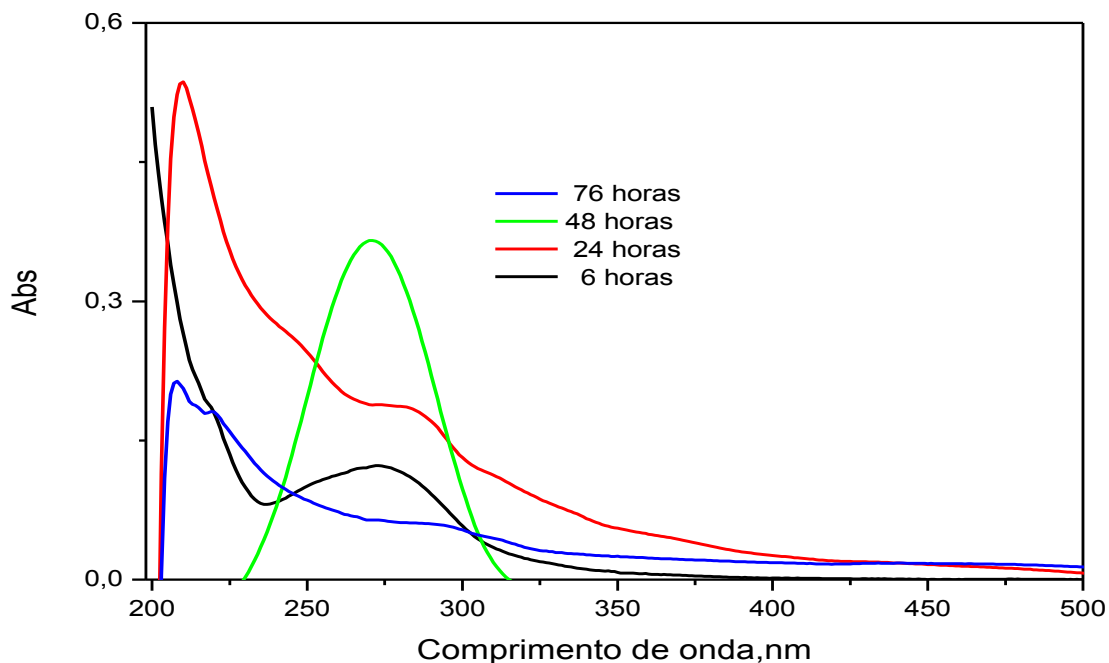
4.2.4 Espectro Eletrônico da matriz Si-[apts-bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl

O sistema Si-[apts-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl foi obtido através da interação entre os sistemas Si-apts-bipy e o complexo [Ru^{III}Cl₃(dppb)(OH₂)]. Assim, como nos casos anteriores, foi realizada extração em soxhlet do complexo que não se ligou a matriz Si-apts-bipy

O espectro eletrônico do solvente utilizado na extração, Figura 29, apresenta uma banda de absorção em aproximadamente 300 nm e a presença de um ombro em 450 nm, atribuídas às transições do tipo LMCT, devido às transições de transferência de carga dos

orbitais internos do átomo de fósforo do ligante bifosfínico (dppb) para o orbital $d\pi$ do metal ($d\pi \text{ Ru}^{\text{III}} \leftarrow d\pi \text{ dppb}$). (WOHNRATH, 1999, p. 67).

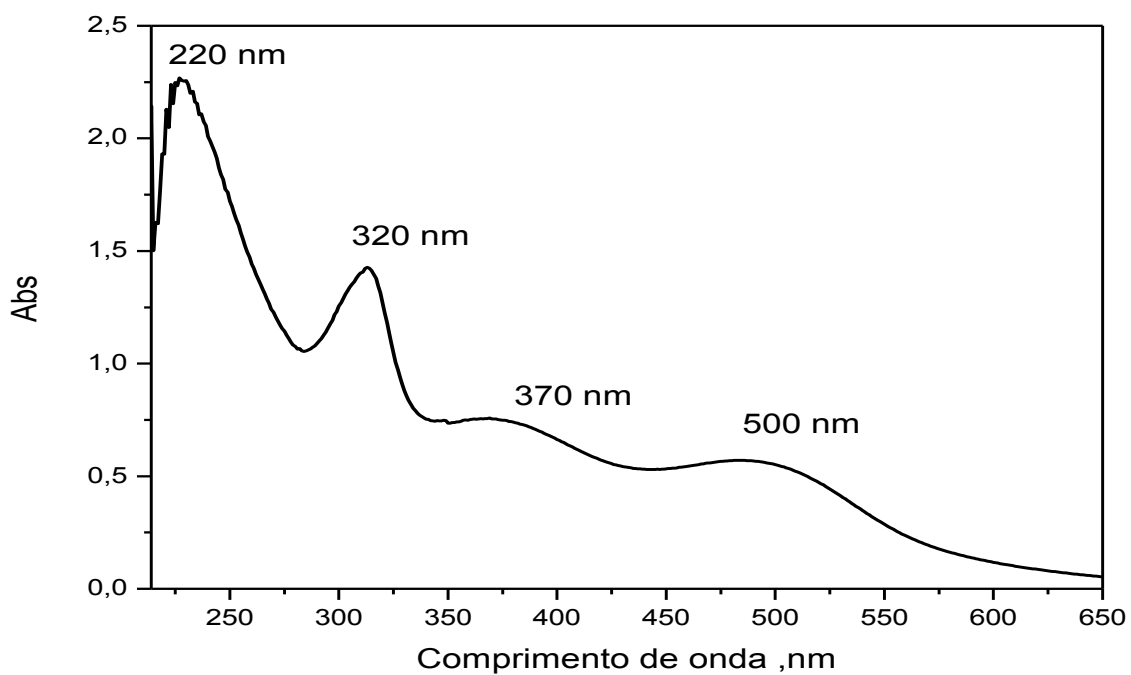
Figura 29. Espectro Eletrônico do Solvente de Extração do Sistema Si-apts-[bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl



Fonte : *O autor*

A Figura 30 ilustra o espectro eletrônico no estado sólido para o sistema Si-[apts-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl.

Figura 30. Espectro Eletrônico da Matriz Sólida do Sistema Si-apts-[bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl



Fonte: *O autor*

Destaca-se nesse espectro a presença das bandas em 370 e 500 nm atribuídas à transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT) pelo fato do metal apresentar baixa densidade eletrônica, sendo a banda em menor energia atribuída a transição $d\pi \text{ Ru}^{\text{III}} \leftarrow p\pi \text{ Cl}$ e a banda em maior energia atribuída a transição $d\pi \text{ Ru}^{\text{III}} \leftarrow d\pi \text{ dpbb}$ (WOHNRATH, 1999, p. 68).

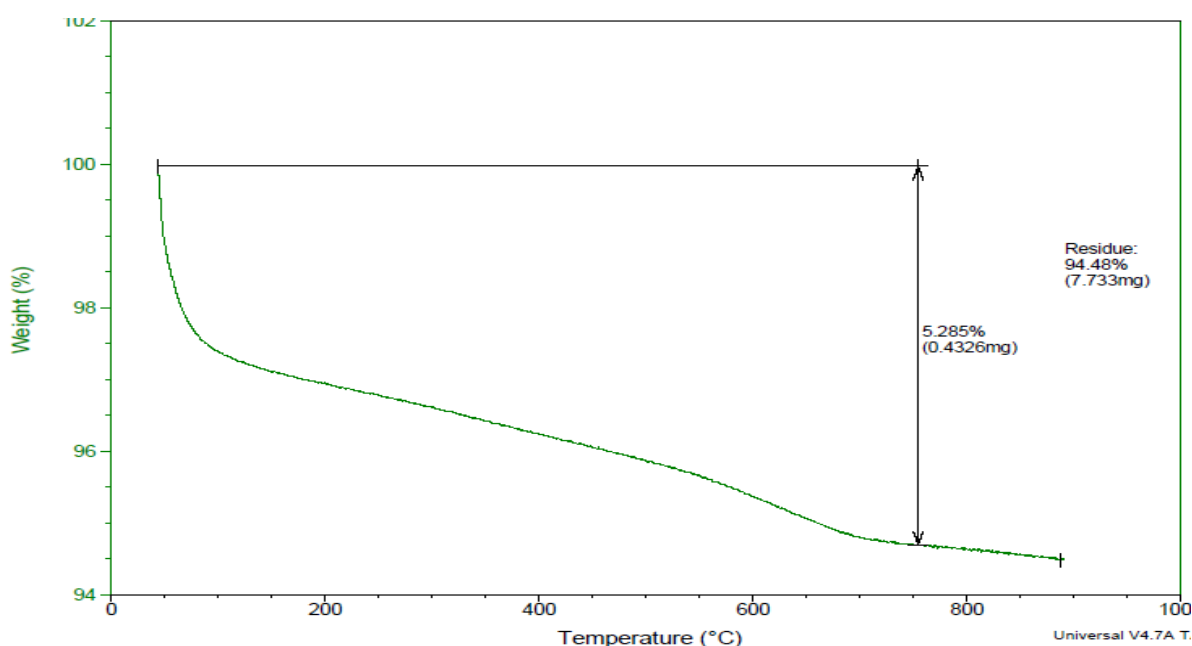
4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Termogravimetria (TG) é uma técnica que se baseia no acompanhamento da propriedade física massa, de uma amostra, em função da temperatura. Esta técnica é essencialmente aplicada quando se desejar acompanhar os processos de perda de massa em determinado experimento. Sendo seus resultados fundamentalmente quantitativos (CAVALHEIRO, 1995, p.305). Outra aplicação prática é que esta técnica pode fornecer informações sobre a estabilidade térmica do material estudado (SELVAM, 2001, p.3245). A técnica é empregada neste trabalho a fim de se obter informações relevantes da quantidade e do número de processos de perda de massa nas etapas de modificação da matriz de sílica.

4.3.1 Curva de TGA para a Matriz de Sílica Pura

A curva de TGA para a matriz de sílica calcinada a 600 °C é ilustrada na Figura 31, onde é possível observar pequenas inflexões na curva (processos de perda de massa) com suas respectivas porcentagens.

Figura 31. Curva de TGA para a matriz de sílica pura calcinada a 600°C



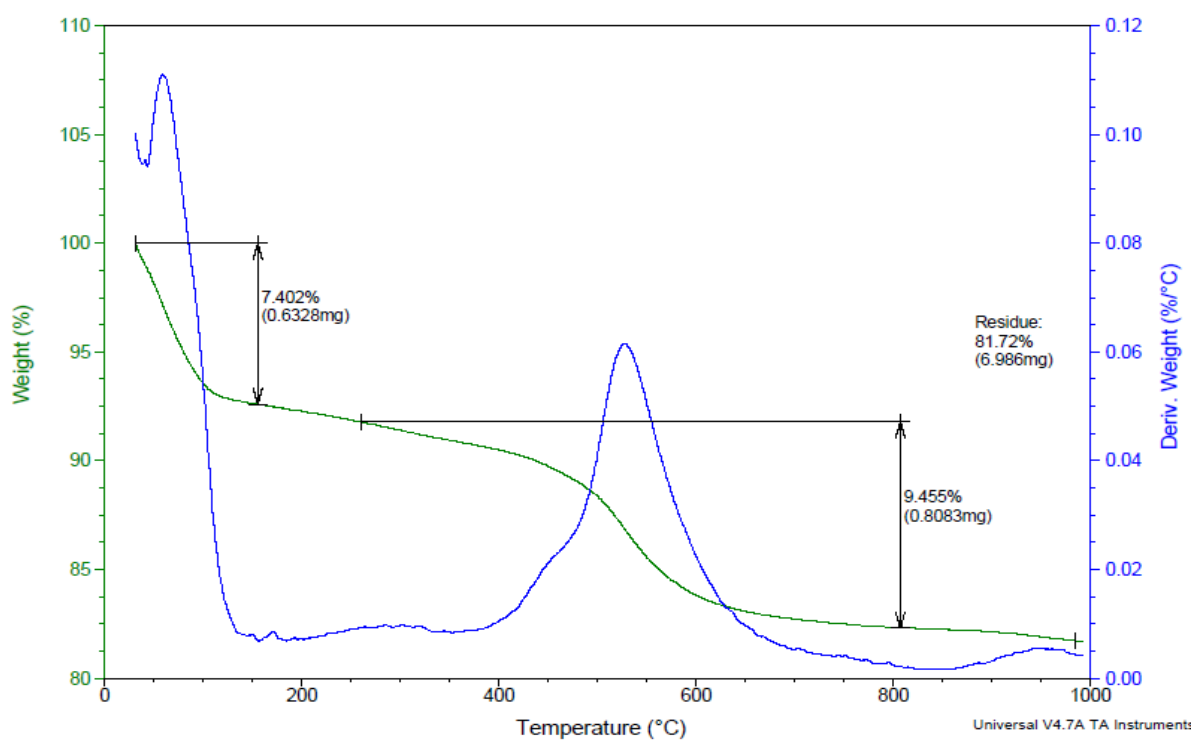
Fonte: O autor

O gráfico mostra duas regiões que totalizam juntas 5,3% de perda de massa. A primeira ocorre de 25 a 200 °C, sendo atribuída a presença de moléculas de água adsorvidas fisicamente. A segunda região ocorre ente 300 e 1000 °C onde, possivelmente, ocorre a condensação dos grupos silanóis (BRAGA, 2009 p. 862).

4.3.2 Curva de TGA para a matriz Si-aptS

A curva de TGA para a sílica modificada com grupos aminopropil (Si-aptS) (Figura 32) apresenta uma diferença significativa da curva da sílica não modificada. A primeira região (abaixo de 200 °C) é atribuída à perda de água adsorvida por grupos silanóis residuais com 7,04 %. A região de perda de massa, com uma pequena inclinação na curva, na faixa de 200 a 400 °C pode ser atribuída a condensação de grupos silanóis livres. A região de perda de massa no intervalo de 400 a 600 °C pode ser atribuída a decomposição térmica dos grupos aminopropil ligados à sílica. As duas regiões totalizam 9,45% de perda de massa (JARONIEC, 1997, p. 6863). Esse aumento no número e nas respectivas porcentagens, bem como a inclinação da curva do termograma da matriz de Si-aptS quando comparada a matriz sem modificação indica a presença de mais grupos na matriz. Confirmando sua modificação.

Figura 32. Curva de TGA para a etapa de modificação da matriz com APTS- Si-aptS

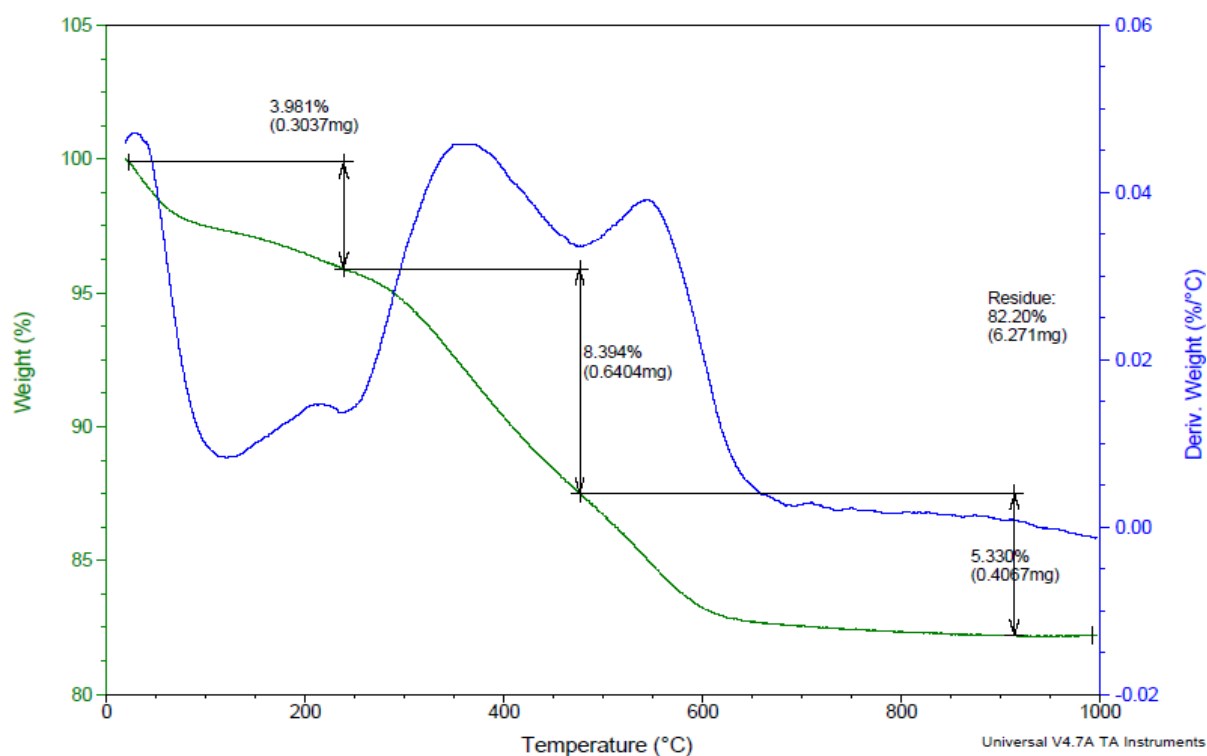


Fonte: O autor

4.3.3 Curva de TGA para o Sistema Si-aptS-bipy

A curva de TGA para o sistema Si-aptS, modificado com o ligante 4,4'dicarboxi-2,2'bipiridina (dcbpy), originando o sistema (Si-aptS-bipy), é mostrada na figura 33. A primeira região de perda de massa (abaixo de 200 °C) é atribuída à perda de água adsorvida por grupos silanóis residuais com 3,9 %, uma porcentagem menor que a da etapa anterior (Si-aptS) isso ocorre devido haver uma quantidade menor de grupo silanóis disponíveis para formarem ligações de hidrogênio com moléculas de água da atmosfera. A região de perda de massa, com uma pequena inclinação na curva, na faixa de 200 a 475 °C pode ser atribuída à decomposição térmica dos grupos orgânicos. A terceira região, acima de 500 °C com 5,3 % de perda de massa é atribuída à decomposição de grupos orgânicos residuais (JARONIEC, 1997 p. 6863). Esses últimos processos são ocasionados pela fragmentação do grupo formado pela ligação dos grupos amino com o ligante bipy o que justifica uma maior inclinação na curva do termograma bem processos de perda de massa com maiores valores indicando assim a presença dos grupos bipy na matriz.

Figura 33. Curva de TGA para o sistema Si-aptS-bipy

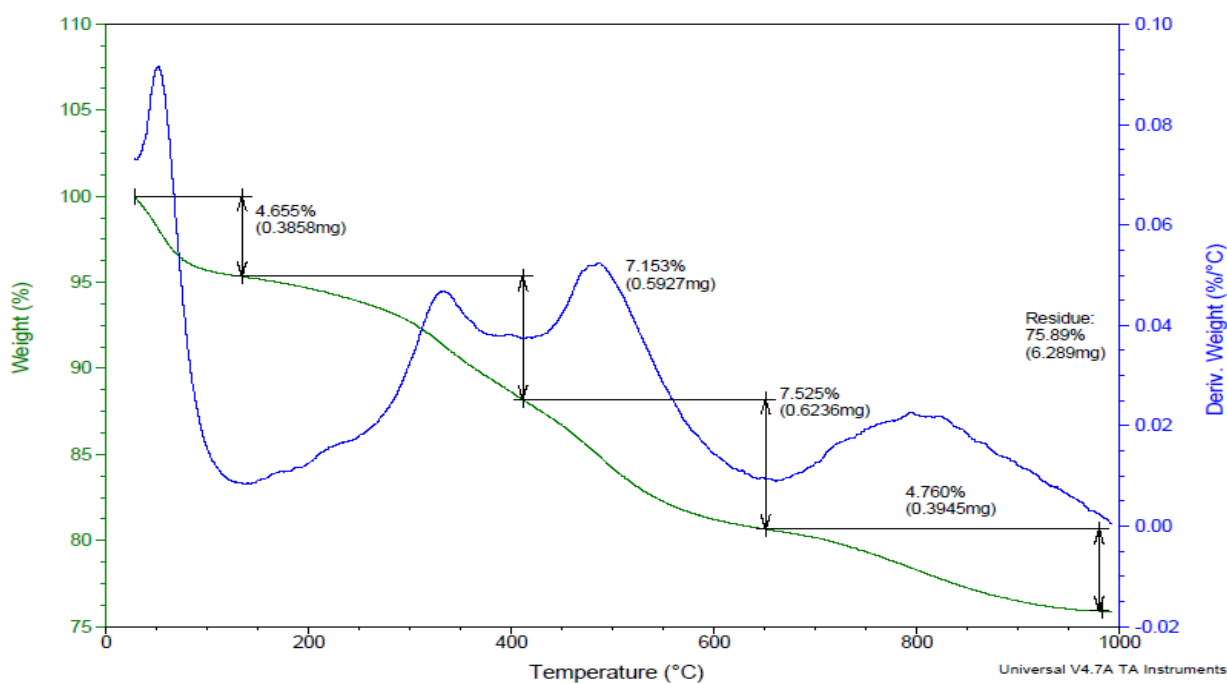


Fonte: *O autor*

4.3.4 Curva de TGA para o Sistema Si-*apts*-*bipy*-Ru^{II}Cl₂dppb

A curva de TGA para a imobilização do complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)PPh₃] na matriz de sílica Si-*apts*-*bipy* está ilustrada na Figura 34. Observa-se nesta curva quatro regiões de perda de massa. Uma primeira entre 50 e 170 °C com 4,6% de perda de massa é característica de perda de água adsorvida e parte de silanóis residuais. As outras regiões, de perda de massa de 7,15 %, 7,52 % e 4,76 %, podem ser atribuídas à decomposição térmica do complexo metálico, evidenciado pelo o aumento nos valores de porcentagens de perda de massa, como pelo o aumento da temperatura necessário para a ocorrência das etapas de decomposição. Obseva-se ainda no termograma duas regiões com perda de massa na faixa de 7% em diferentes temperaturas. Este fato pode evidenciar a decomposição de grupos na superfície da matriz (com 7,1% a 500 °C) e no interior dos poros em temperatura maior (7,5% a 650 °C). Sendo assim pode-se sugerir a modificação da superfície e dos poros da matriz.

Figura 34. Curva de TGA para o sistema Si-*apts*-*bipy*-Ru^{II}Cl₂dppb

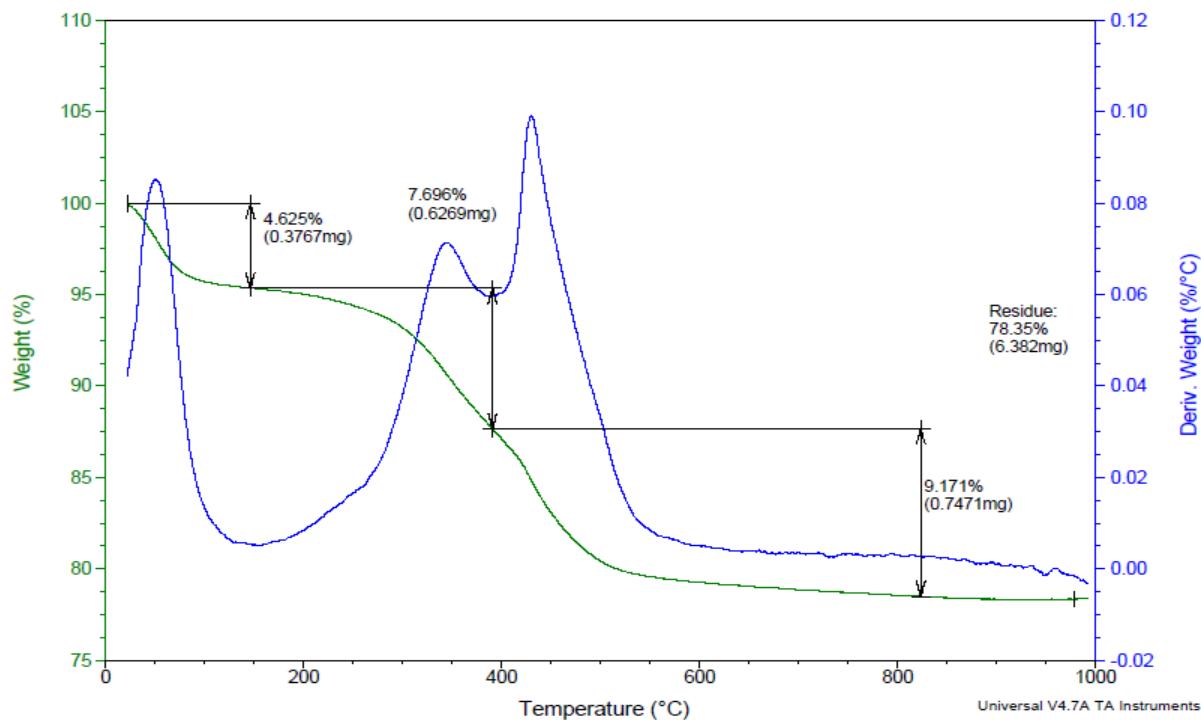


Fonte: *O autor*

4.3.5 Curva de TGA para o Sistema Si-apts-[bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl

A curva de TGA para o sistema Si-apts-[bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl, é ilustrado na Figura 35.

Figura 35. Curva de TGA para o sistema Si-[apts-bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl



Fonte: *O autor*

Esta curva apresenta três processos de perda de massa. O primeiro na faixa de 50 e 170 °C corresponde a perda de moléculas de água adsorvidas com uma perda de 4,6% de massa. As demais regiões, segunda e terceira, de perda de massa com 7,7% (170 a 400 °C) e 9,1% (400 a 825 °C), respectivamente, são atribuídas aos processos de decomposição dos grupos formados pelo complexo metálico ligado na superfície da sílica. Evidenciado pelo o aumento nos valores de porcentagens de perda de massa, como pelo o aumento da temperatura necessário para a ocorrência das etapas de decomposição. Observa-se ainda no termograma duas regiões com perda de massa de 7,7% (esta cura inicia em torno de 300°C e termina em 500 °C) como discutido anteriormente pode ser atribuído aos grupos presentes na superfície da sílica e o segundo processo com 9,17 % (iniciando em torno de 550 C° e estabilizando em 800 °C) pode ser atribuído a decomposição dos grupos no interior dos poros.

Na tabela 3 pode ser realizada uma comparação entre a matriz de sílica de pura e Si-apts.

Tabela 3. Tentativa de atribuição de TGA para Si-pura e Si-aps

| Amostra | Porcentagem de Perda de massa (%) | Faixa de Temperatura | Atribuição |
|--|-----------------------------------|----------------------|---|
| Si-pura | 5,28 | 25 - 200 °C | Perda de água adsorvida |
| | | 200 – 1000 °C | Condensação dos Grupos silanóis |
| Si-aps | 7,40 | 25-150 °C | Perda de água adsorvida |
| | 9,45 | 250 – 800 °C | Decomposição dos grupos orgânicos |
| Si-aps-bipy | 3,96 | 25 - 200 °C | Perda de água adsorvida |
| | 8,39 | 250 - 500 °C | Decomposição térmica dos grupos orgânicos |
| | 5,33 | 500 - 900 °C | Decomposição térmica dos grupos orgânicos |
| Si-aps-bipy-Ru ^{II} Cl ₂ dppb | 4,65 | 25 – 150 °C | Perda de água adsorvida |
| | 7,15 | 200 - 400 °C | Decomposição térmica do complexo metálico |
| | 7,52 | 400 - 650 °C | |
| Si-aps-[bipy Ru ^{III} Cl ₂ dppb]Cl | 4,76 | 600-1000 °C | Perda de água adsorvida |
| | 4,62 | 25 – 150 °C | |
| | 7,69 | 200 - 400 °C | Decomposição térmica do complexo metálico |
| | 9,17 | 400 - 800 °C | |

Fonte: *O autor*

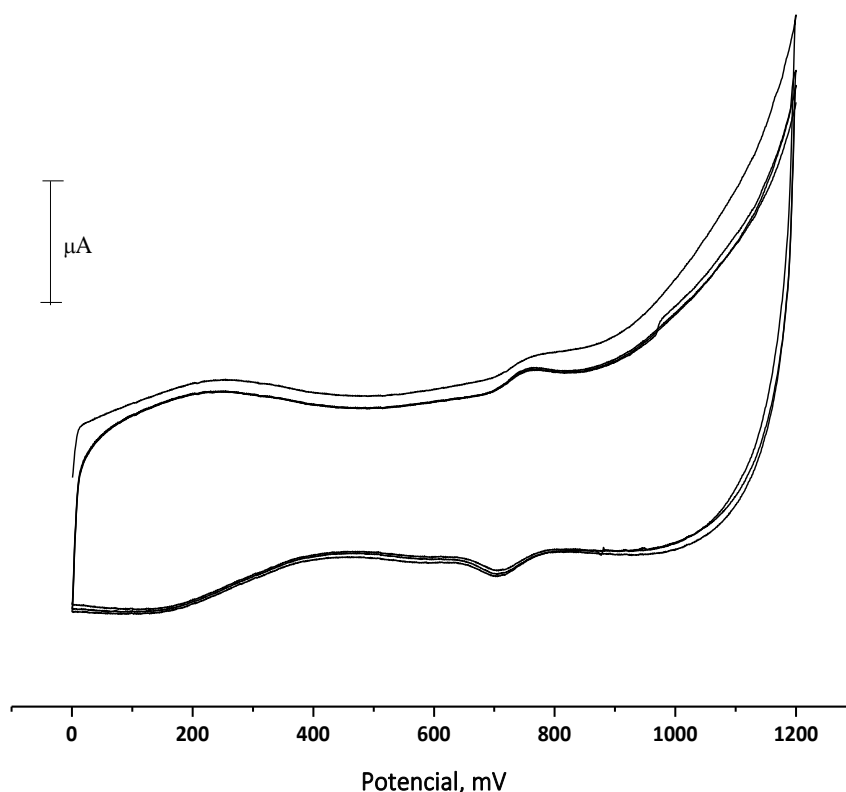
4.4. ELETROQUÍMICA NO ESTADO SÓLIDO

A técnica eletroquímica de voltametria cíclica permite verificar a energia, neste caso em forma de potencial, necessária para efetuar a oxidação ou redução de complexos metálicos.

4.4.1 Eletroquímica da matriz Si-[apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb]

O estudo eletroquímico realizado nesse trabalho foi fundamental para se avaliar a formação do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bipy)] na sílica. Nesse ponto, os potenciais observados para o sistema Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb e o complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bipy)] em solução foram importantes. (SANTIAGO, 2003 pg. 4). O voltamograma cíclico obtido para o sistema Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb está ilustrado na Figura 35.

Figura 36. Voltamograma cíclico para Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb em NaTFA pH 3,3, $v = 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



Fonte: *O autor*

No voltamograma do composto Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb observa-se a presença de apenas um processo redox, bem definido, cujo valor de potencial redox $E_{1/2} = 730 \text{ mV}$ versus

Ag|AgCl|Cl⁻ é atribuído ao processo redox Ru^{III/II} e mostra-se deslocado em 130 mV quando comparado com a espécie *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(dcbpy)] ($E_{1/2} = 600$ mV versus Ag|AgCl|Cl⁻) em solução. (SANTIAGO, 2004, p. 73) (HERSHENHART, 1982, p. 7520).

Um maior valor de potencial para o sistema Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb indica uma maior estabilidade do centro metálico quando comparado ao composto não ligado a matriz de sílica, sugerindo, portanto, que existe uma influência da matriz na estabilização do potencial redox do centro metálico. Vale ressaltar que o estudo eletroquímico para o sistema Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb foi realizado no estado sólido e o estudo do íon complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(dcbpy)] foi realizado em solução, o que pode alterar o valor do potencial redox.

De um modo geral, os elevados valores de potencial redox encontrados para sistemas do tipo RuL₂(dppb)bipy são atribuídos a presença de grupos retiradores de elétrons, como os ligantes fosfínicos e bipyridínicos que estabilizam centros metálicos do tipo Ru^{II} resultando em um aumento do potencial redox para o complexo. (MEYER, 1978, p.3339) (BATISTA, 1995, p.116).

4.4.2 Eletroquímica da matriz Si-[apts-bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl

O voltamograma cíclico para o sistema Si-[apts-bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl é ilustrado na Figura 36. Observa-se a presença de um processo redox, cujo valor de potencial redox $E_{1/2} = 245$ mV versus Ag|AgCl|Cl⁻ é atribuído ao processo redox Ru^{III/II}. O estudo eletroquímico dos complexos Ru^{III}Cl₃(dppb)OH₂ e Ru^{III}Cl₂(dppb)(bipy)⁺ no estado sólido foi realizado para efeito de comparação. Pode-se observar, nos voltamogramas apresentados na figura 36, que o processo redox atribuído a redução do centro metálico, $E_{1/2} = 245$ mV, é observado para todos os sistemas, com pequenos valores de deslocamento.

A formação da ligação química, resultante da interação entre a matriz Si-apts-bipy e o complexo Ru^{III}Cl₃(dppb)OH₂, é evidenciada pelo fato do comportamento eletroquímico do complexo “livre”, apresentar diversos processos atribuídos a formação de intermediários, como sugerido abaixo:

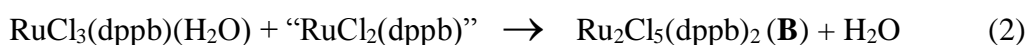
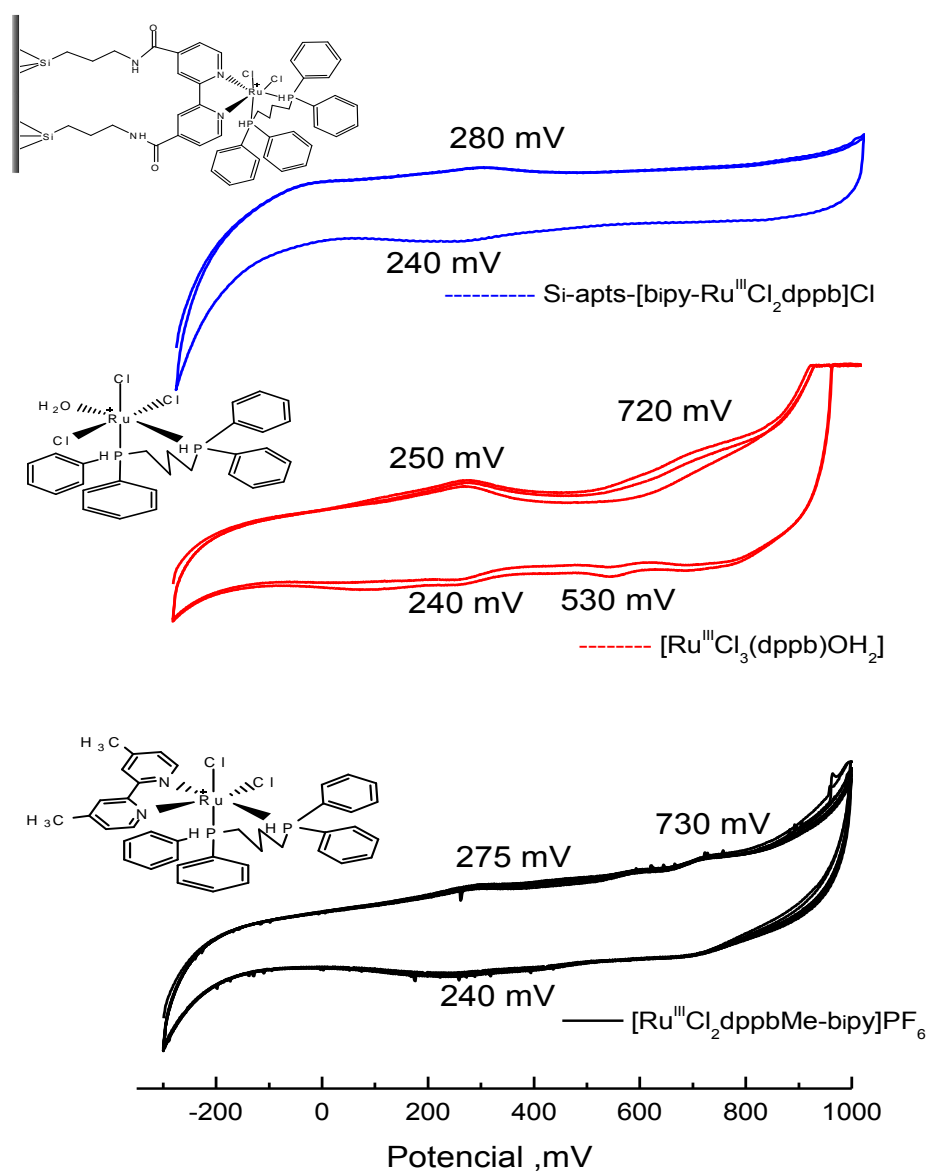


Figura 37. Voltamogramas Cíclicos dos sistemas Si- $\text{apts-[bipy-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb]Cl}$; $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{OH}_2]$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{Me-bipy}]$ em NaTFA pH 3,3, $v = 200 \text{ mV.s}^{-1}$

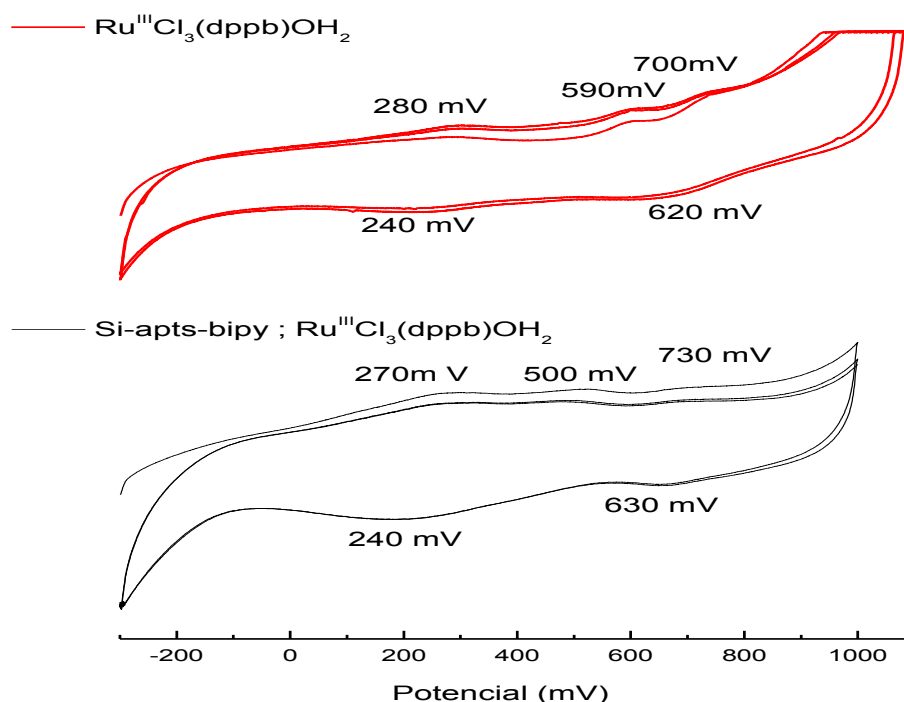


Fonte: *O autor*

O processo redox em 245 mV é atribuído à equação (1). Os processos observados em regiões com valores de potenciais mais elevados são explicados pela formação de intermediários (equação 2) (DINELLI, 1999 p. 5345). Tendo em vista que estes processos eletroquímicos que ocorrem no complexo $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)$ são dependentes da existência dos ligantes, Cl e OH_2 , não seriam esperados processos redox em regiões acima de 500 mV para o voltamograma da espécie $\text{Si-[apts-bipy-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb]Cl}$.

Para confirmar esta observação, o complexo, $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)$, foi adsorvido na superfície da matriz modificada, Si-*apts*-*bipy*. A adsorção é um processo físico que não requer a formação de ligações químicas entre os grupos da superfície da sílica, como a bipyridina, com o centro metálico. A figura 37 ilustra o comportamento eletroquímico para o sistema $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)$ em solução e apenas adsorvido na matriz Si-*apts*-*bipy*, onde pode-se observar um comportamento redox similar.

Figura 38. Voltamograma Cíclico para o $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{OH}_2$ livre e adsorvido na matriz Si-*apts*-*bipy* em NaTFA pH 3,3, $v = 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



Fonte: o autor

Observa-se ainda que o sistema $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)$ apenas adsorvido na matriz de sílica modificada apresenta um processo com potencial redox em 265 mV versus $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ observados para todos os sistemas com centro metálico no estado de oxidação +III.

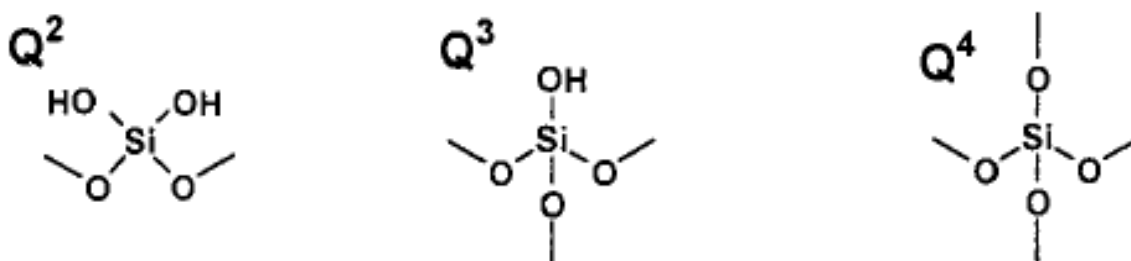
4.5 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no Estado Sólido

Uma das principais aplicações da RMN no estado sólido é a caracterização de compostos de silício. Dentre os isótopos de silício somente o ^{29}Si apresenta spin nuclear 1/2 portanto com momento magnético nuclear. Apesar de pequeno em relação ao momento magnético nuclear do ^{13}C , $\mu/\mu_n = 1,021$, enquanto o de ^{29}Si tem um valor de $\mu/\mu_n = -0,9609$.

o isótopo de ^{29}Si absorve em baixas frequências de ressonância UHLIG e MARSMAM, s/d 42 p.)

O átomo de silício absorve, normalmente, na faixa de deslocamento de -60 a -120 ppm, com uma subdivisão dos tipos de espécies encontradas nas estruturas dos silicatos (Lippmaa 1980, pg. 2). As espécies encontradas nas matrizes são denominadas como Q^n , onde Q representa o átomo de silício tetracoordenado e n representa o número de átomos de oxigênio em ponte que circundam o átomo de Si no tetraedro (SiO_4) (Babonneau, 1994 pg.12). Dentre essas classes, destacam-se $Q^2 = [\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$ - dihidroxisiloxanos-, $Q^3 = [\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}]$ -hidroxisiloxanos- e $Q^4 = [\text{Si}(\text{OSi})_4]$ - tetrasiloxano, como mostrado na Figura 39. A denominação T^n está relacionada à existência de grupos orgânicos ligados covalentemente a estrutura da sílica (Bachmann, 2001 p.13) (Babonneau, 2010 p.14).

Figura 39. Classificação do Grupos Presentes na Sílica



Fonte: BACHMANN, 2001 p.13

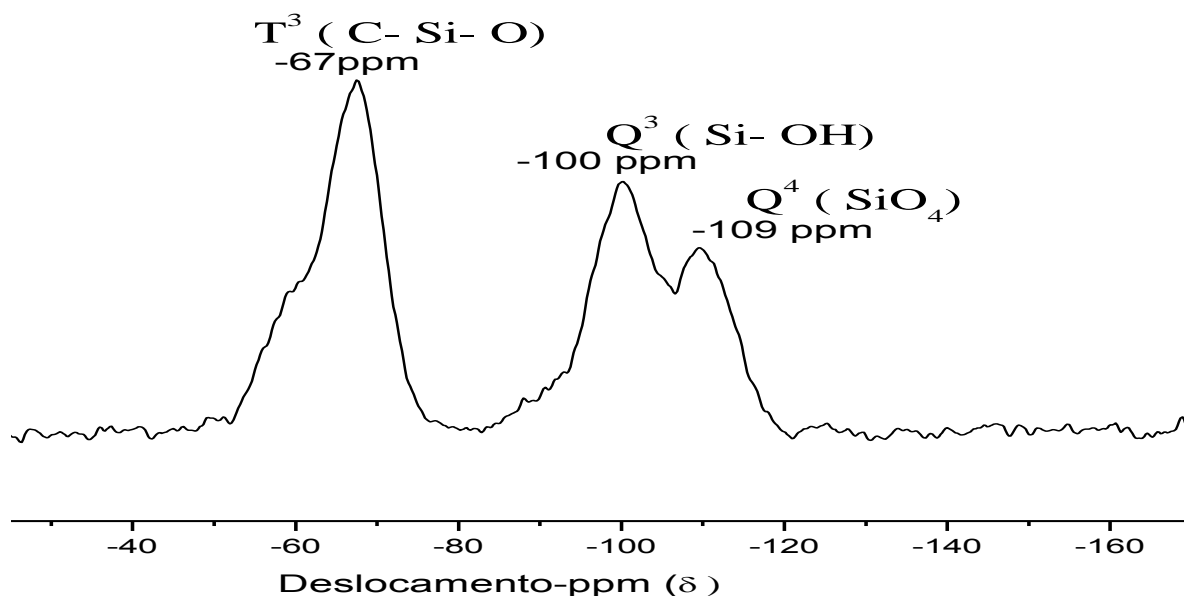
A ressonância magnética nuclear no estado sólido disponibiliza o mesmo tipo de informação presente na RMN em solução, porém um número de técnicas e equipamentos especiais é necessário, como por exemplo, a utilização da rotação em torno do ângulo mágico (MAS – *Magic-angle spinning*). Em especial, a polarização cruzada (CP – *cross polarization*) é interessante, pois ela permite distinguir entre os núcleos de ^{29}Si próximos ou ligados a átomos de hidrogênio (OLIVEIRA, 2013 p.33).

4.5.1 RMN de ^{29}Si e ^{13}C do Sistema Si-*apts*-*bipy*

O espectro de RMN de ^{29}Si para ao sistema Si-*apts*-*bipy*, Figura 40, apresenta os sinais com deslocamentos característicos para estruturas denominadas como T^3 , que representa a ligação Si-O-C, com deslocamento (δ) em -67 ppm confirmando a presença dos grupos alquilas ligados a estrutura da sílica modificada. Ainda é observado os sinais com deslocamentos (δ) em -100 ppm, característicos de ligações Si-OH, chamados de grupo Q^3

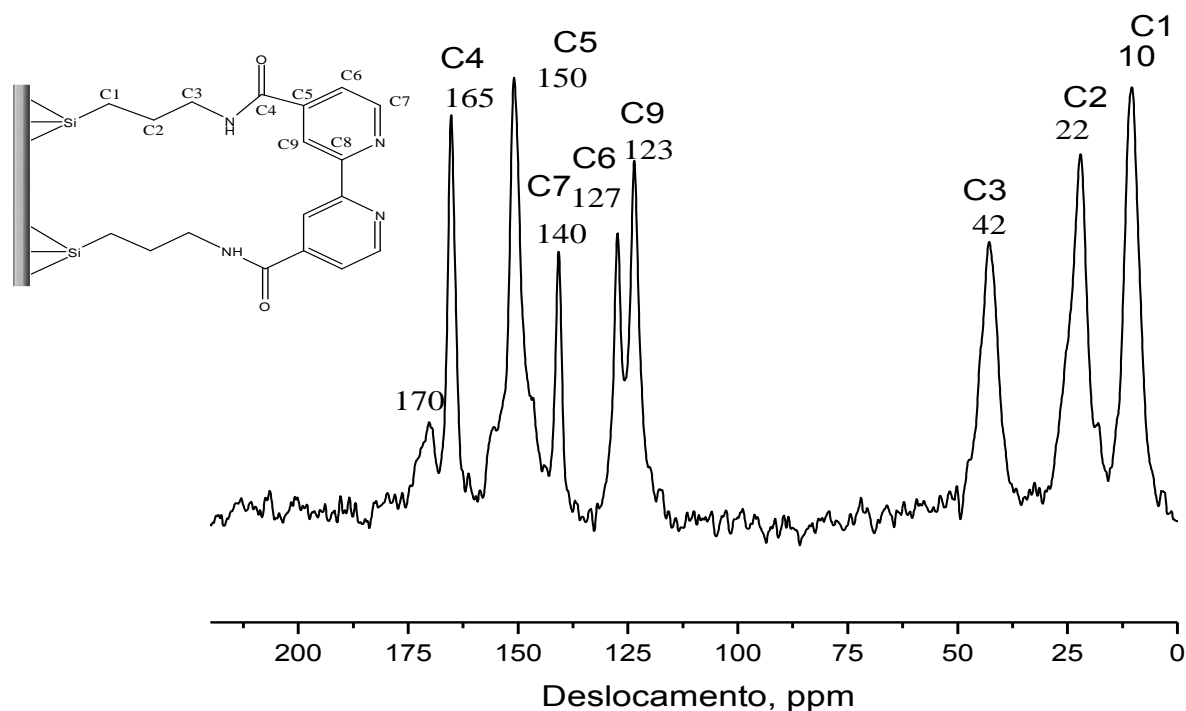
(Lippmaa 1980, pg. 2) e um sinal em -109 ppm referente a presença de grupos Q^4 (SiO_4) (Babonneau, 1994 pg.12).

Figura 40. Espectro de RMN de ^{29}Si para a matriz Si-aptb-bipy



Fonte: *O autor*

O espectro de RMN de ^{13}C para a matriz Si-aptb-bipy, ilustrado na Figura 41, apresenta os deslocamentos característicos a carbonos aromáticos e de carbonos de grupo alquilas. Descrevendo os deslocamentos na região entre 42 e 22 ppm, atribuídos a carbonos de grupos alquilas. Os sinais em 42 ppm, 22 ppm e 10 ppm são atribuídos aos carbonos C3, C2 e C1 respectivamente, o que evidência a presença dos carbonos dos grupos aminopropil da primeira etapa de modificação da matriz (SARKAR e CHAUDHARI 2012, p. 158) . O deslocamento em 165 ppm (C4), de acordo com dados da literatura, é característico de carbono de ligação amida, (SISODIYA, et al. 2012, p. 30) reforçando os resultados de FTIR. Os sinais em 127 e 123 ppm são atribuídos a C6 e C9 respectivamente. Os sinais em 140 e 150 ppm são atribuídos a C5 e C7. O ombro em 156 ppm pode ser atribuído ao C8 (Santiago 2004, p. 57, p. 61). O sinal em 170 ppm indica vestígios de grupos COOH, sugerindo, em alguns casos, que a ligação ocorre somente por uma das extremidades do ligante dcbpy ao grupo amino presente na matriz modificada.

Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C para a matriz Si-*apts*-*bipy*

Fonte: o autor

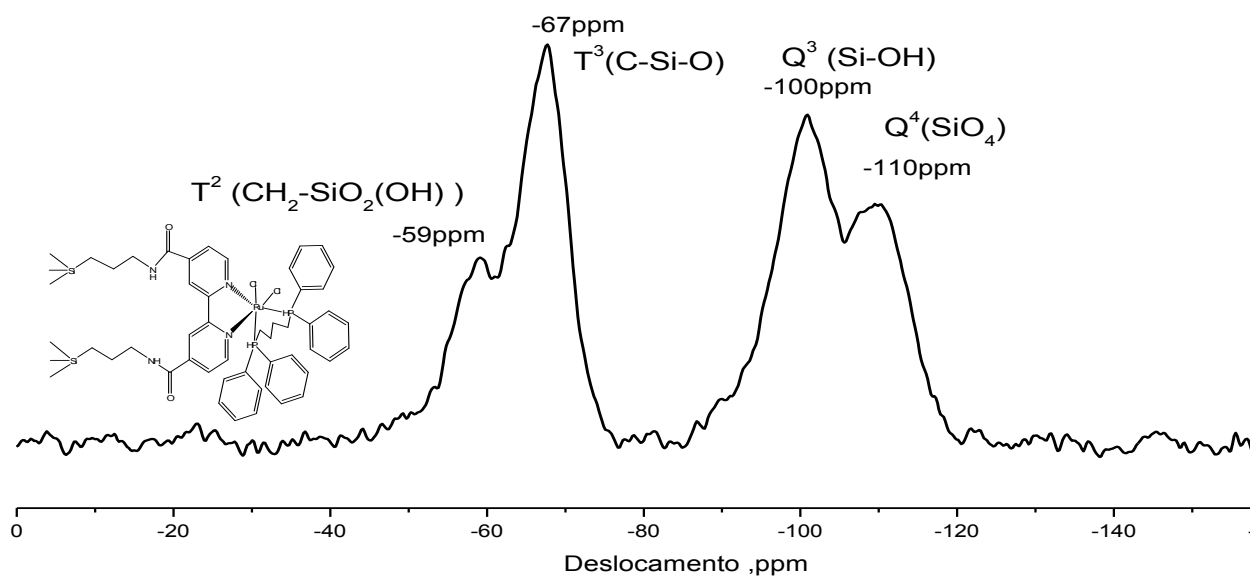
A atribuição do ombro ao C8 é explicada pelo efeito de anisotropia magnética do segundo anel ao qual está diretamente ligado. Adicionalmente, por se tratar de um carbono quaternário é esperado um sinal com baixa intensidade. Os carbonos C6 e C9 apresentam seus sinais um pouco mais deslocados para regiões de menor energia por causa de suas posições *orto* a carbonila de amida (um grupo retirador de densidade eletrônica), que por efeito mesomérico desprotege grupos nessas posições.

4.5.2 RMN de ^{29}Si , ^{13}C e ^{31}P do Sistema Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$

O espectro de RMN de ^{29}Si para a espécie Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$, Figura 42, apresenta um perfil similar ao observado para o espectro da espécie Si-*apts*-*bipy*. Destaca-se o surgimento do sinal em -59 ppm atribuído ao grupo R- $\text{CH}_2\text{-SiO}_2(\text{OH})$, denominado como T₂ (Lippmaa 1980, pg. 2).

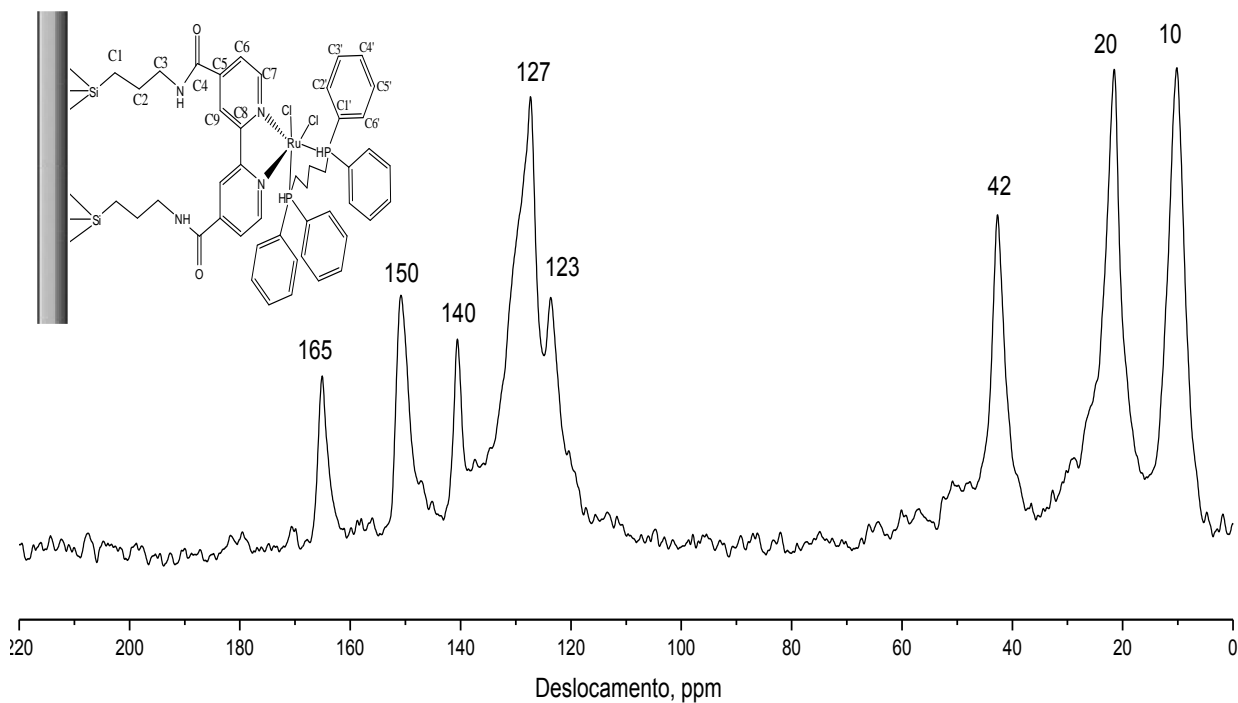
O espectro de RMN de ^{13}C da espécie Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ é mostrado na Figura 43. Observa-se, como principal característica, o alargamento dos sinais na região dos aromáticos, sinais entre 120 e 140 ppm, resultante do aumento do número de carbonos *sp*² presentes no ligante bifosfínico (dppb).

Figura 42. Espectro de RMN de ^{29}Si para Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$



Fonte: *O autor*

Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C para Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$

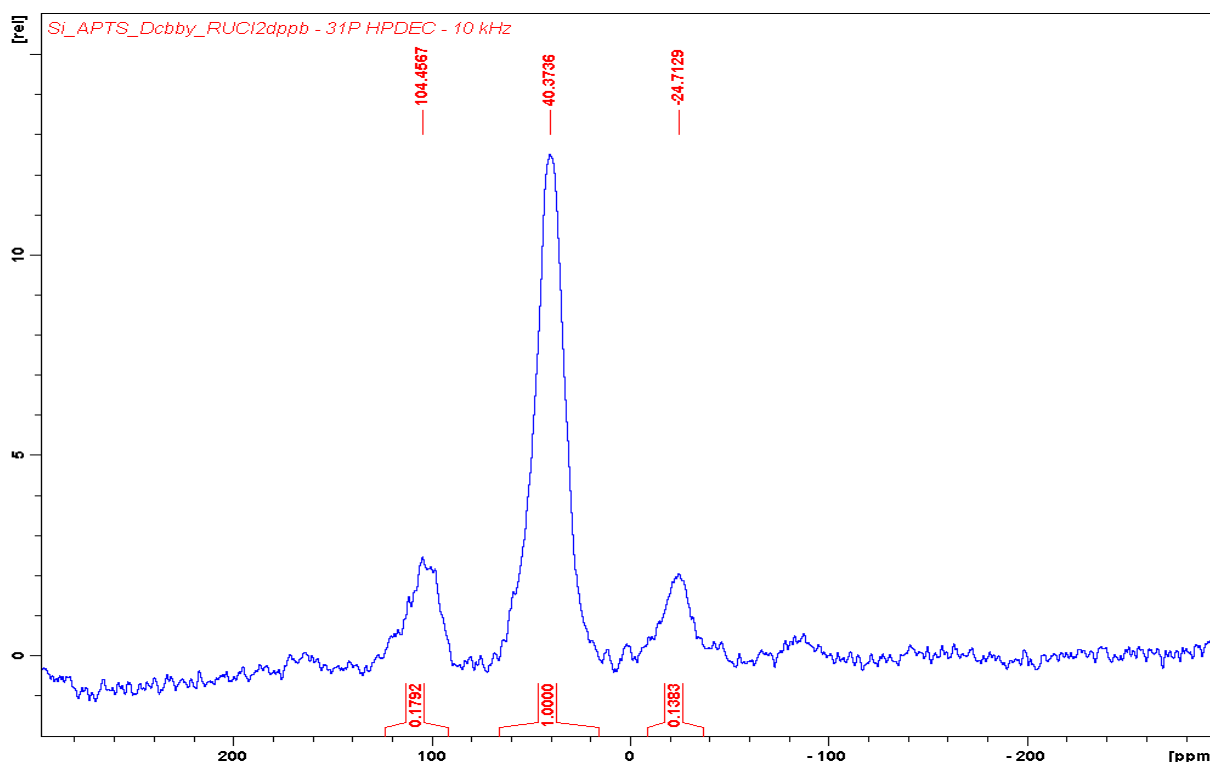


Fonte: *O autor*

O espectro de RMN de ^{31}P obtido para o sistema Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ é ilustrado na Figura 44. O espectro apresenta um sinal bastante largo na região entre 20 e 60 ppm,

dificultando, portanto, uma precisa atribuição dos fósforos presentes na estrutura do composto formado. No entanto, fica evidente a presença do composto na matriz, pois esse valor de deslocamento para o fósforo é coerente com os valores encontrados, 31 e 44 ppm, para o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{bipy}]$ em diclorometano.

Figura 44. Espectro de RMN de ^{31}P para Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$



Fonte : *O autor*

O alargamento nas linhas do espectro é típico para RMN no estado sólido, isso ocorre devido à interação dipolar direta que não aparece em solução. Ressalta-se ainda que no estado sólido os deslocamentos químicos dos átomos de fósforos não são sensíveis somente a sua vizinhança química, mas muito fortemente à estrutura local do sítio do átomo de fósforo. O espectro da Figura 43 pode ser interpretado como sendo proveniente dos dois sítios de átomos de fósforos magneticamente distintos (VALLE, 2008, p. 4).

A tabela 4 resume os sinais encontrados nas análises de ^{29}Si RMN para as matrizes Si-*apts*-*bipy* e Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ e suas respectivas atribuições.

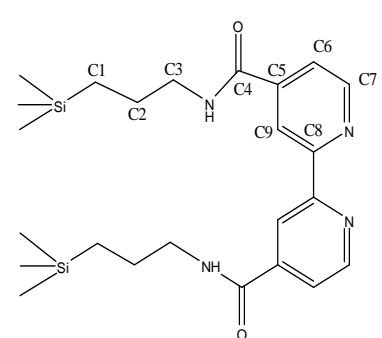
Tabela 4. Resumo e Atribuição da RMN de ^{29}Si para Si-aps-bipy e Si-aps-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$

| Amostra | δ (ppm) | Atribuição |
|--|----------------|--|
| Si-aps-bipy | -67 | T^3 ($\text{SiO}_3\text{-CH}_2\text{-R}$) |
| | -100 | Q^3 ($\text{SiO}_3(\text{OH})$) |
| | -109 | Q^4 (SiO_4) |
| Si-aps-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ | -59 | T^2 ($\text{SiO}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{-R}$) |
| | -67 | T^3 ($\text{SiO}_3\text{-CH}_2\text{-R}$) |
| | -100 | Q^3 ($\text{SiO}_3(\text{OH})$) |
| | -110 | Q^4 (SiO_4) |

Fonte: *O autor*

As tabelas 5 e 6 apresentam as atribuições de RMN de ^{13}C para os sistemas Si-aps-bipy e Si-aps-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$.

Tabela 5. Resumo e Atribuição de RMN ^{13}C para Si-aps-bipy e Si-aps-bipy- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$

| Amostra | δ (ppm) | Atribuição |
|---------|-------------------------|--|
| | 10 | $\text{O}_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$ |
| | 22 | $\text{O}_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$ |
| | 42 | $\text{O}_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$ |
| | 123 (C9) |  |
| | 127 (C6) | |
| | 140 (C5) | |
| | 150 (C7) | |
| | 165 (C4) | |
| | 170 (vestígios de COOH) | |

Fonte: *O autor*

Tabela 6. Resumo e Atribuição de RMN de ^{13}C

| Amostra | δ (ppm) | Atribuição |
|--|-------------------------|--|
| | 10 | $\text{O}_3\text{Si}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$ |
| | 22 | $\text{O}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{R}$ |
| | 42 | $\text{O}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{R}$ |
| Si- <i>apts</i> - <i>bipy</i> - RuCl_2dppb | 123, 127 | |
| | Csp^2Ar | |
| | 140 (C5) | |
| | 150 (C7) | |
| | 165(C4) | |

Fonte: *O autor*

4.6 Análise Elementar

A Tabela 7 mostra os resultados de análise elementar das amostras Si-*apts*; Si-*apts*-*bipy*; Si-*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$ e Si-[*apts*-*bipy*- $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb}$]Cl $^+$.

Tabela 7. Dados de análise elementar para todas as Etapas de Modificação da Si-pura

| Amostra | Percentual de Carbono Experimental (%) | Percentual de Nitrogênio Experimental (%) |
|---|--|---|
| Si-pura | 0,25 | 0,0 |
| Si- <i>apts</i> | 5,96 (5,9) | 2,37 |
| S- <i>apts</i> - <i>bipy</i> | 8,64 (8,7) | 1,90 (2,00) |
| Si-[<i>apts</i> - <i>bipy</i> - $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{dppb}$] | 13,09 (11,65) | 3,50 (1,12) |
| Si-[<i>apts</i> - <i>bipy</i> - $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{dppb}$]Cl | 10,70 (10,07) | 1,60 (1,40) |

*Entre parênteses o valor teórico

Fonte: *O autor*

De acordo com os resultados observados a porcentagem de carbono (%C) aumenta à medida que se avança nas etapas de modificação da matriz de sílica mesoporosa. O desvio observado entre os valores teórico e experimental para as porcentagens de carbono podem ser explicados pela presença de resíduos adsorvidos na matriz de sílica. Para as porcentagens de nitrogênio (%N) é esperada uma diminuição após a adição do complexo, pois neste caso a massa do composto aumenta, porém a quantidade de nitrogênio não muda após a adição do complexo. Estes dados são evidências de que a modificação da matriz de sílica está ocorrendo e que o número de compostos presentes na matriz que contém carbono e nitrogênio aumenta à medida que se avança nas etapas de modificação.

4. 7 Isotermas de adsorção/desorção de N₂

As isotermas de adsorção/desorção de N₂ apresentam-se como um método padrão para determinação da área da superfície, volume e diâmetro de poros e sua distribuição. Os dados de adsorção de N₂ fornecem uma avaliação estrutural das propriedades do sólido (CEJK, 2003, p. 32). O método descrito por Brunauer, Emmett e Teller (BET) é empregado para se obter informações sobre a distribuição dos poros e da superfície de área. O método clássico desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (BJH) é empregado para determinar o volume dos poros e sua distribuição por tamanhos com base na adsorção de nitrogênio (N₂). (SING, 1995, p. 5) (BARRET, 1951, p. 373)

Os gráficos das isotermas de adsorção/desorção de N₂ para todas as etapas de modificação da matriz de sílica pura são ilustrados nas Figuras 45, 46, 47 e 48.

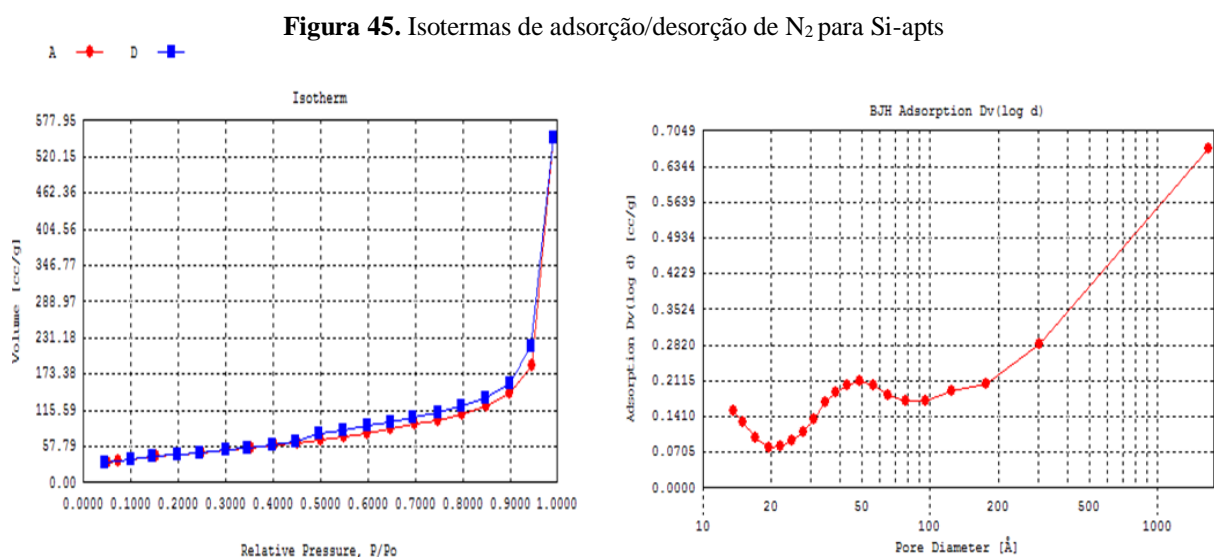
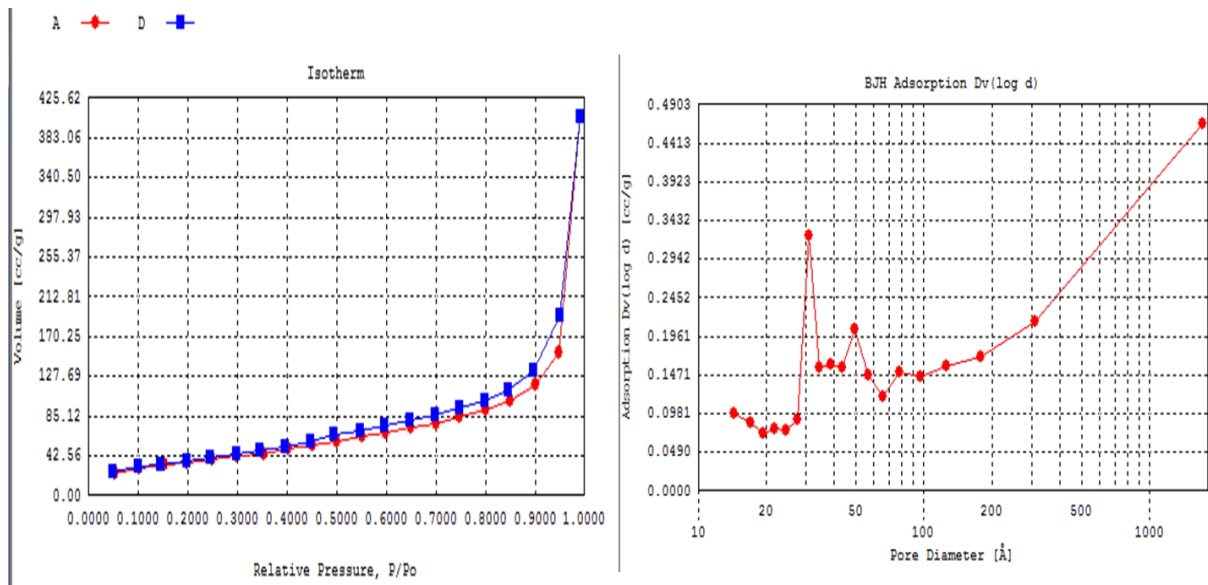
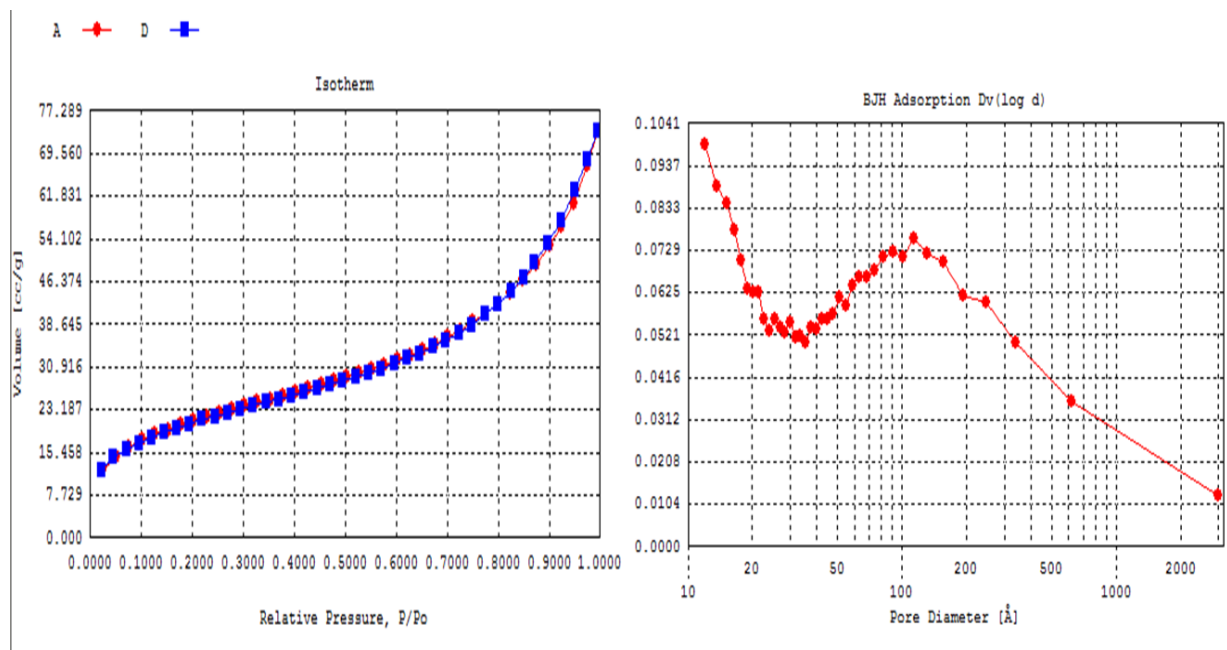


Figura 46. Isotermas de adsorção/dsorção para Si-aptS-bipy



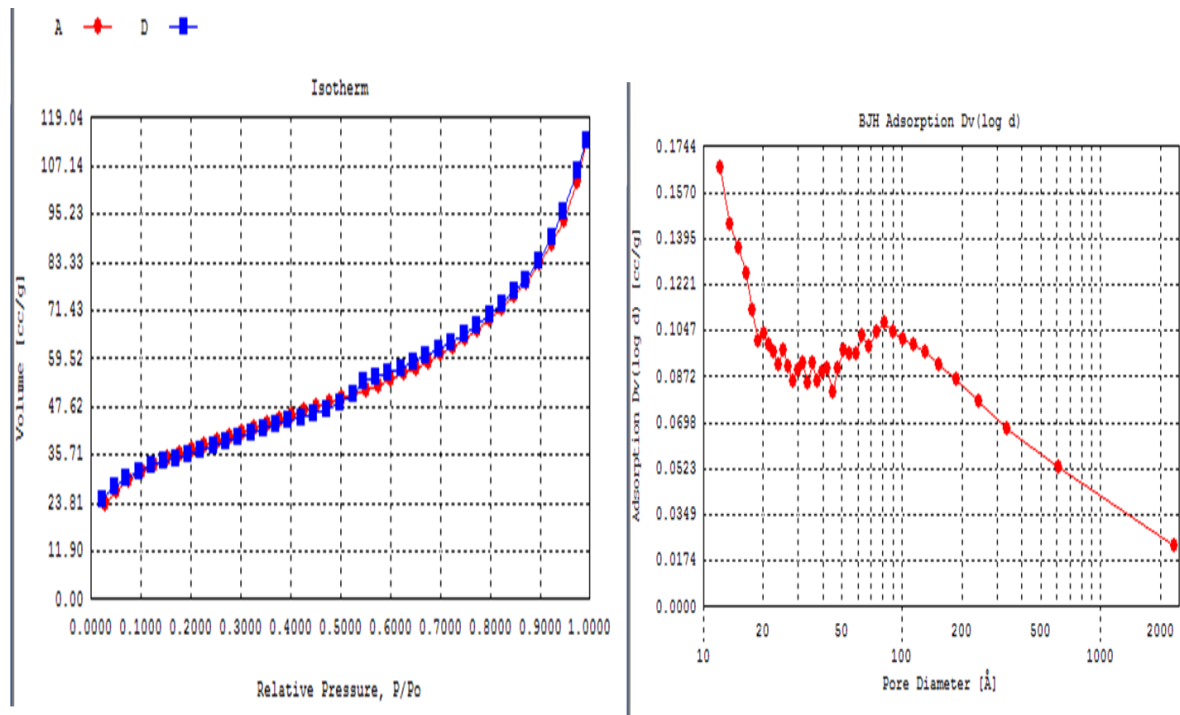
Fonte: *O autor*

Figura 47. Isotermas de adsorção/desorção para Si-aptS-bipy-Ru^{III}Cl₂dppb



Fonte: *o autor*

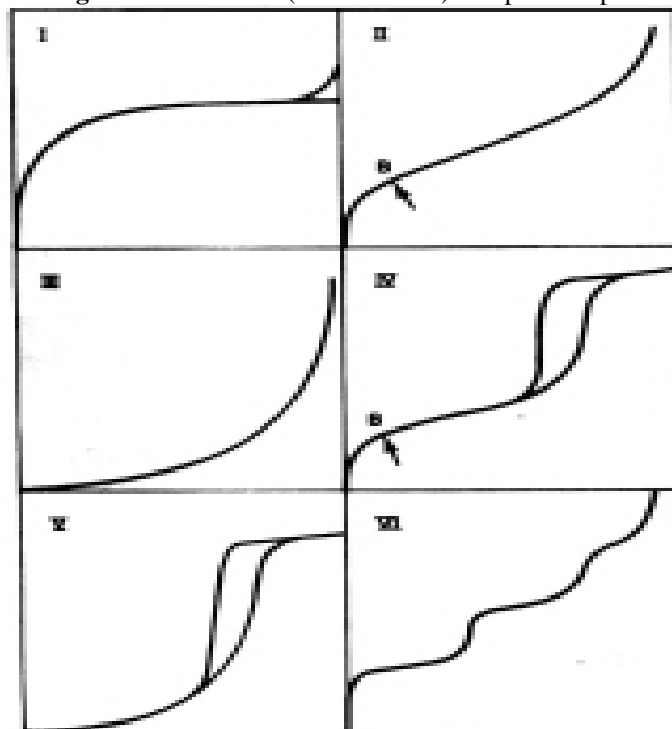
Figura 48. Isotermas de adsorção/desorção para Si-aptS-[bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl



Fonte: O autor

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica os gráficos para as isotermas de adsorção/desorção de nitrogênio de acordo com a definição de isotermas do tipo I, II, III e IV, V e VI como ilustrado na Figura 49.

Figura 49. Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI



Fonte: TEIXEIRA, 2001, p. 810

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. As isotermas de tipo VI são obtidas através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (TEIXEIRA, 2001, p. 810) (WEBB, 1997, p. 24)

O perfil das isotermas obtidas para a matriz Si-apt e Si-apt-bipy (Figuras 45 e 46) mostra-se como uma mistura das isotermas do tipo III e IV. Além disso, observa-se uma leve semelhança com uma isoterma do tipo II, porém não há histerese para este perfil, sendo assim, a isoterma tipo IV mais adequada. Este fato indica que as moléculas do adsorbato (N_2) não interagem de forma efetiva com a matriz, porém mais efetivamente entre si.

A histerese que é relacionada com diferenças entre os processos de adsorção/desorção é associada à condensação capilar nos mesoporos. Este processo de condensação não foi bem desenvolvido, onde não foi observada uma boa resolução para as histereses das matrizes Si-apt e Si-apt-bipy (LIM, 1999 p. 3289).

O comportamento da curva de histerese muda para os sistemas nos quais há a presença dos complexos (Figuras 47 e 48), devido à diminuição da condensação capilar (JARONIEC, 1997 p. 6864) nos mesoporos que estão mais preenchidos dificultando assim o fenômeno de histerese.

De acordo com os gráficos de distribuição de poros em todas as matrizes, a distribuição do diâmetro dos poros está majoritariamente na faixa de 20 a 500 Å.

Vale ressaltar que na figura 45, para o sistema Si-apt observa-se a presença de poros com diâmetros menores que 20 Å, ou seja, microporos, e vale enfatizar que há poros na região macroporosa, acima de 500 Å, porém em pouca quantidade. Quando se avança nas etapas de modificação, Figuras 46, 47 e 48, a quantidade de poros na região microporosa aumenta, isso ocorre devido ao preenchimento destes poros. Porém cabe ressaltar que ainda há a presença de um pequeno número de poros na região macroporosa.

A Tabela 8 mostra a classificação da IUPAC do tipo de material de acordo com a distribuição do diâmetro dos poros.

Tabela 8. Classificação IUPAC para materiais porosos

| Classificação | Diamêtro (Å) |
|---------------|-------------------|
| Microporoso | $\phi < 20$ |
| Mesoporoso | $20 < \phi < 500$ |
| Macroporoso | $\phi > 500$ |

Fonte: Teixeira, 200, p. 810

As áreas superficiais dos materiais foram determinadas através do método de BET e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 09.

Tabela 9. Propriedades texturais obtidos para todas as etapas de modificação da sílica mesoporosa

| Amostra | Diâmetro Médio de Poro (Å) | Volume Médio dos Poros (cm ³ /g) | Área Superficial Específica (m ² /g) |
|--|----------------------------|---|---|
| Si-apts | 75,31 | 0,86 | 198,20 |
| Si-apts-bipy | 52,96 | 0,64 | 170,9 |
| Si-apts-bipy-Ru ^{II} Cl ₂ dppb | 12,03 | 0,12 | 108,90 |
| Si-[apts-bipy-Ru ^{III} Cl ₂ dppb]Cl ⁻ | 35,52 | 0,18 | 110,60 |

Fonte: O autor

De acordo com os dados da tabela 9 observa-se que os volumes dos poros foram diminuindo a cada etapa de modificação da sílica mesoporosa, indicando que estes estão sendo preenchidos pelos agentes modificadores. A diminuição da área superficial indica que houve a modificação da superfície da matriz de sílica. O diâmetro dos poros também diminui conforme o esperado nas etapas de modificação da sílica o que indica o preenchimento dos poros.

A partir dos dados obtidos das isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio para o sistema Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb (Figura 47) sugere-se que tanto a superfície quanto o interior dos poros estão totalmente preenchidos, isso devido à ausência do fenômeno da histerese nas isotermas de absorção/desorção de nitrogênio. Por outro lado, os resultados obtidos para o sistema Si-[apts-bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl (Figura 47), sugerem que os poros, neste caso, não estão totalmente preenchidos, devido à presença de um leve fenômeno de histerese no gráfico de isoterma de absorção/desorção de nitrogênio.

4.8 Teste Catalítico-Hidrogenação Catalítica da Acetofenona

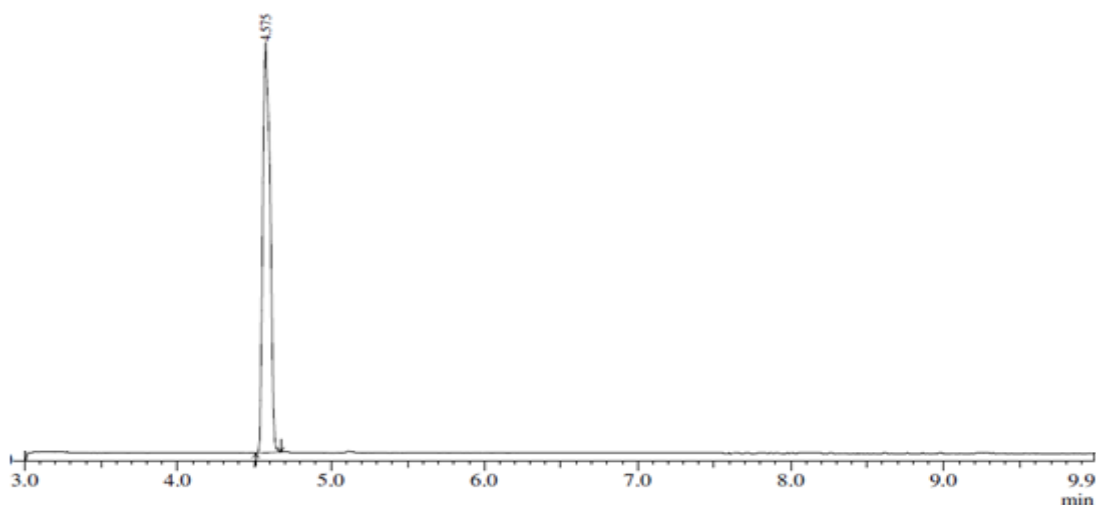
Materiais mesoporosos estão sendo estudados como catalisadores e como suporte para catalisadores. Este fato está atribuído principalmente ao tamanho dos poros das sílicas mesoporosas quando comparadas ao tamanho dos poros das zeólitas. Esta implicação está associada a maior possibilidade de difusão das moléculas reagentes nos poros do material. Porém, vale ressaltar que há pesquisas recentes no desenvolvimento de zeólitas mesoporosas, como, por exemplo, o desenvolvimento de zeólitas do tipo SBA-15 (TAGUSHI, 2005, p. 2).

A hidrogenação catalítica de compostos orgânicos que contém grupos carbonílicos é importante na química fina. Uma classe importante desse grupo é a reação de hidrogenação da acetofenona. O produto formado durante o curso da reação pode ser o feniletanol ou o ciclohexiletanol. O feniletanol, produto desejado neste trabalho, é empregado na manufatura de produtos de perfumaria e farmacêuticos (RAJASHEKHARAM, 1999, p.83).

4.8.1 Matriz Si-pura e Si-apts-bipy como Catalisadores

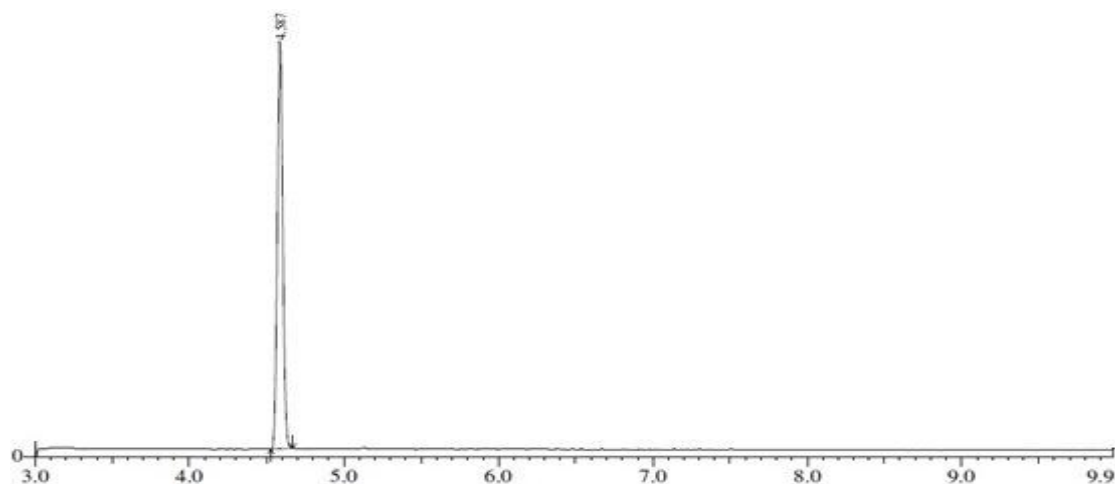
Testes catalíticos foram realizados utilizando-se como substrato a acetofenona e como catalisador as matrizes de sílica mesoporosa pura (Si-pura) e matriz modificada com o ligante 2,2'-dicarboxi-4,4'-bipiridina (Si-apts-bipy). Nos quais os produtos reacionais foram analisados por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM), e os respectivos cromatogramas encontram-se ilustrados nas figuras 49 e 50.

Figura 50. Cromatograma da reação de hidrogenação catalítica da acetofenona com Si-pura como catalisador



Fonte: *O autor*

Figura 51. Cromatograma da reação de hidrogenação catalítica da acetofenona com Si-atps-bipy como catalisador



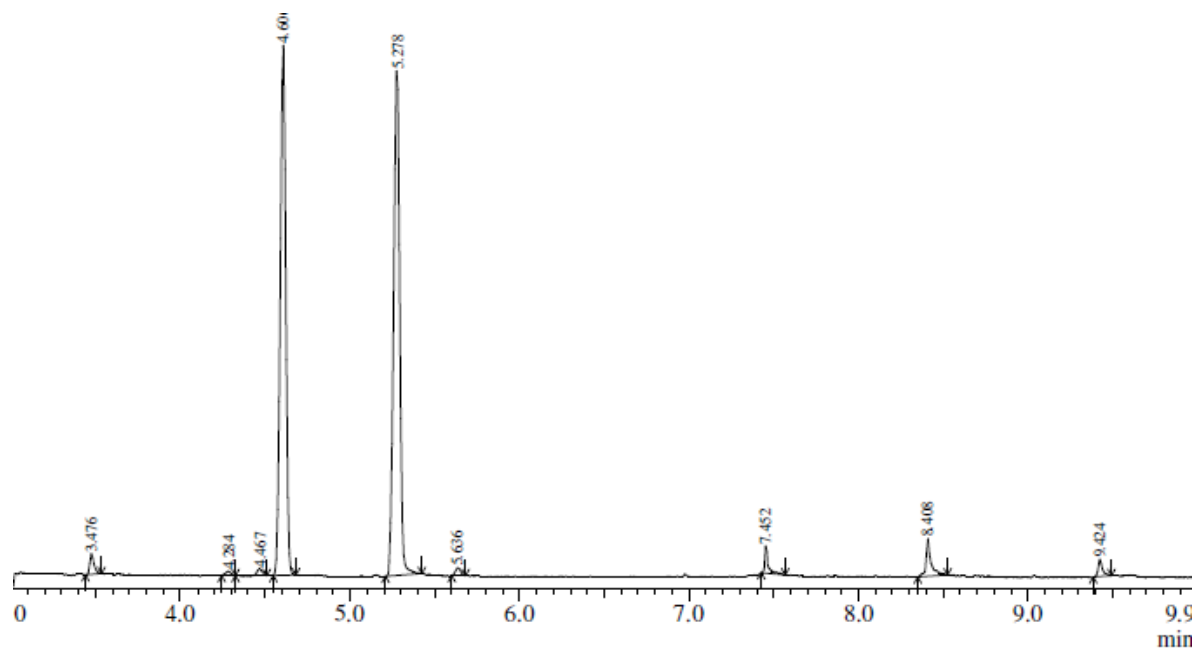
Fonte: *O autor*

De acordo com o cromatogramas acima não houve conversão da acetofenona a álcool, pois se observa a presença somente do pico referente ao substrato. Este fato indica que as matrizes de Si-pura e Si-atps-bipy não apresentam atividade catalítica de hidrogenação da acetofenona nos parâmetros utilizados.

4.8.2 Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb como Catalisador

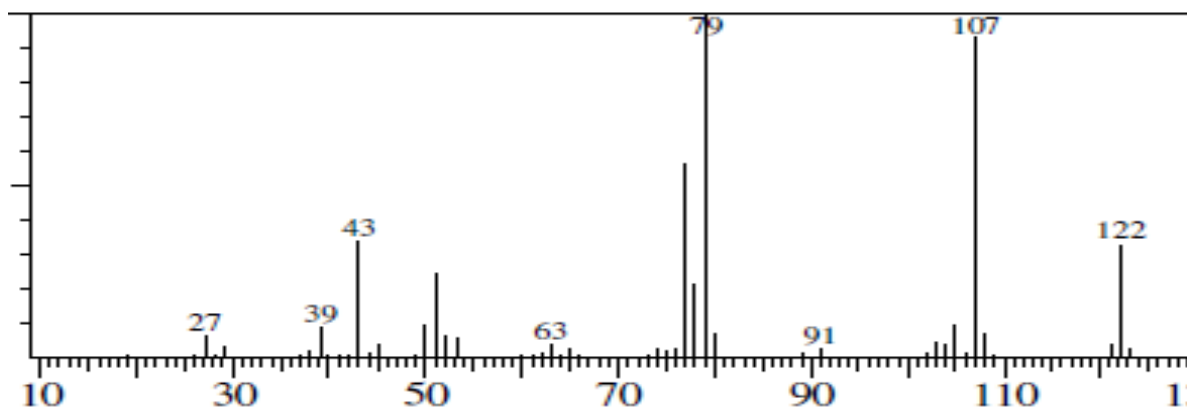
A figura 52 ilustra os cromatogramas da reação de hidrogenação catalítica da acetofenona usando a matriz Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb. É possível observar a presença de vários picos, o que indica a presença de novas espécies e sugerem que a presença do complexo metálico na matriz é fundamental para que a reação ocorra. O pico com tempo de retenção de 4,60 min é atribuído ao substrato. Já o pico com tempo de retenção em 5,2 min pode ser atribuído ao produto esperado, feniletanol (dados retirados da biblioteca do CG/MS). Este fato indica que a matriz Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb apresenta atividade catalítica para a reação de hidrogenação. O espectro de massas para o pico com tempo de retenção em 5,2 min é ilustrado na Figura 52.

Figura 52. Cromatograma da reação de hidrogenação catalítica da acetofenona usando como catalisador Si-*a*pts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb



Fonte: *O autor*

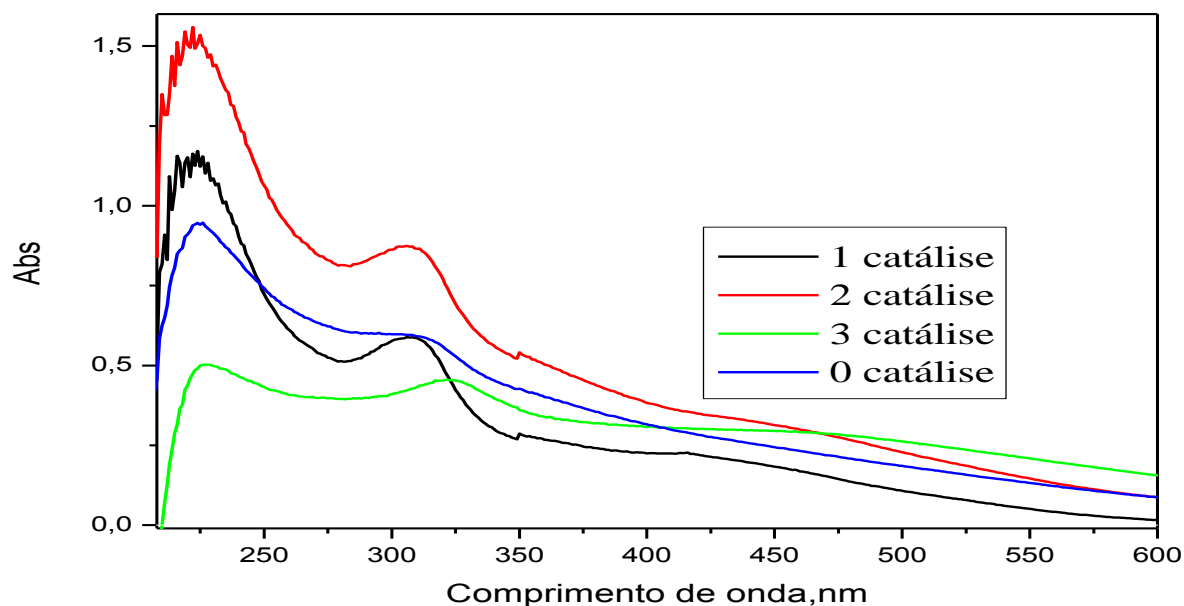
Figura 53. Espectro de massa para o pico com tempo de retenção de 4,46 min



Fonte: *O autor*

Na figura 54 observa-se um diagrama de fragmentação proposto para a espécie 2-feniletanol. Pode-se observar uma boa concordância entre o mecanismo de fragmentação proposto e o resultado obtido experimentalmente, confirmando, portanto, a presença do composto como produto da reação catalisada.

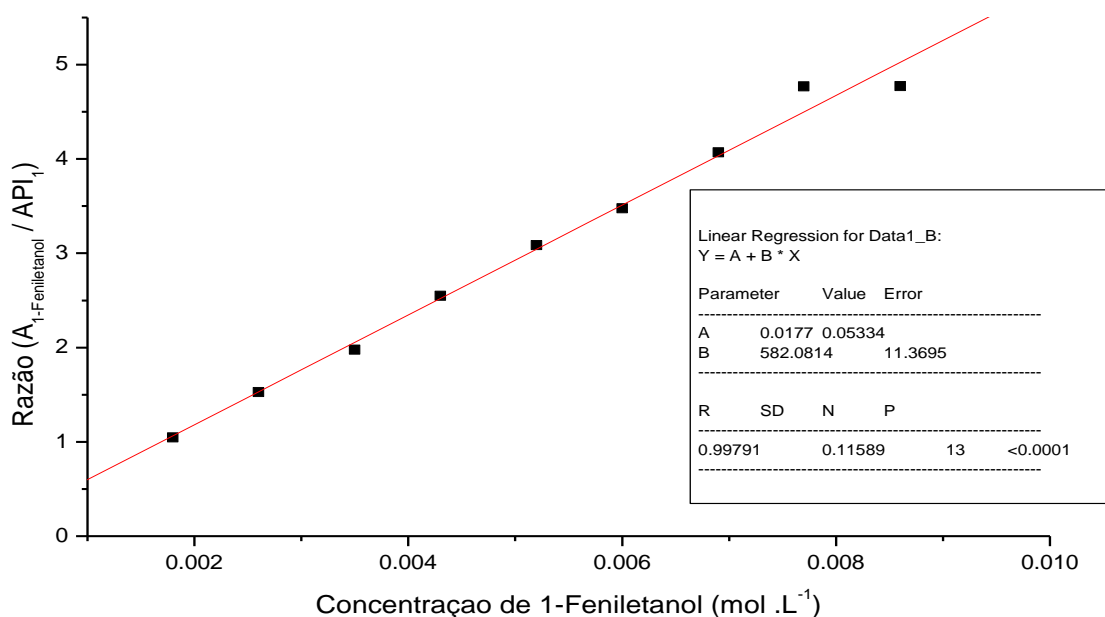
Figura 55. Espectro eletrônico de Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb após alguns testes catalíticos



Fonte: *O autor*

O perfil apresentado pelos espectros obtidos para as diferentes alíquotas analisadas indicam que o complexo metálico presente na matriz continua estável. O espectro continua apresentando as bandas de absorção características do complexo metálico, como as bandas de transferência de carga intraligantes (200-330 nm) e uma banda de absorção em 445 nm atribuída à transição de transferência de carga do tipo MLCT ($\pi^*(\text{bipy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$).

O rendimento da reação pode ser calculado a partir da curva de calibração feita para o produto da reação, em diversas concentrações do produto esperado, feniletanol (Figura 34). A curva padrão é obtida pela razão da área dos picos da acetofenona/área padrão interno, feniletanol.

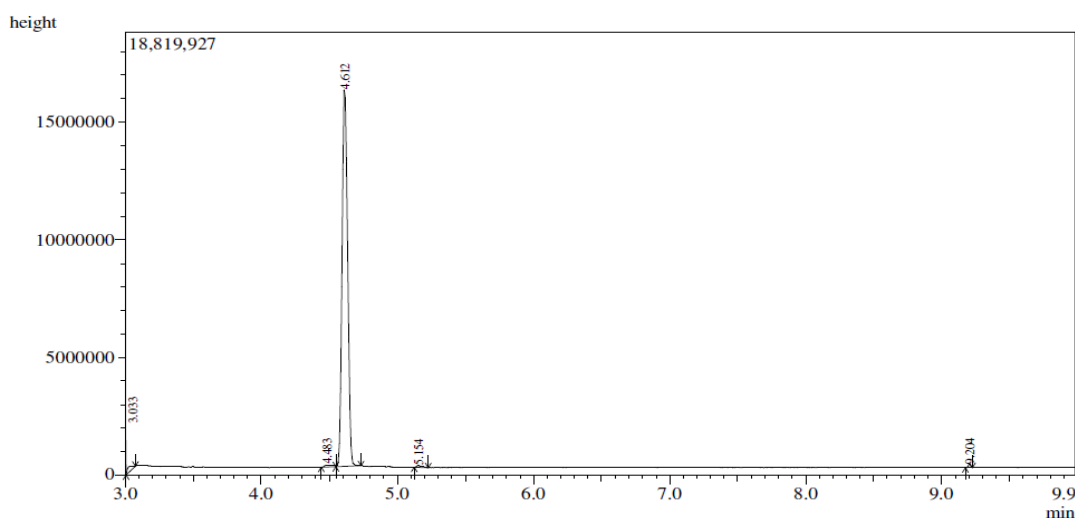
Figura 56. Curva de calibração padrão do feniletanol

Fonte: *O autor*

De acordo com a curva padrão o rendimento da conversão da acetofenona a álcool benzílico foi de 53,4%.

4.8.3 Teste Catalítico do Sistema Si-[apts-bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl

A matriz Si-apts-[bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl foi utilizada como catalisador para a mesma reação usando parâmetros similares aos aplicados ao sistema Si-apts-bipy-Ru^{II}Cl₂dppb. O cromatograma obtido para esta reação é ilustrado na figura 56.

Figura 57. Cromatograma para o teste catalítico com Si-apts-[bipy-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl

Fonte: *O autor*

Pelo cromatograma acima, conclui-se que a reação de hidrogenação da acetofenona não ocorreu. Este fato pode ser justificado pela pouca reatividade do sistema Si-*apts*-[*bipy*-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl, sugerindo, portanto, que o estado de oxidação pode ser importante para a labilidade do complexo, dificultando, portanto, a possibilidade de reações ocorrerem.

5. CONCLUSÃO

As modificações da superfície da matriz de sílica mesoporosa com grupos aminopropil e bipyridínicos foram realizadas com sucesso, resultando na obtenção da espécie Si-*apts*-*bipy*.

As evidências que confirmam essa modificação são confirmadas pelo uso de diversas técnicas de caracterização. Dentre elas a espectroscopia na região do infravermelho-FTIR do sistema Si-*apts*-*bipy* apresentou além dos modos vibracionais dos grupos siloxanos, o surgimento de novas bandas atribuídas à presença do grupo amida, bem como bandas relativas ao componente orgânico. Os espectros de ressonância magnética de ²⁹Si ; ¹³C e ³¹P indicam que houve a formação de interações covalentes entre o sistemas APTS, *bipy* e a matriz sólida. A presença de um sinal em -67 ppm no espectro de RMN ²⁹Si para o sistema Si-*apts*-*bipy* indica a presença de grupos alquila na estrutura da matriz modificada, reforçando, portanto a formação da ligação Si-C.

As isotermas de adsorção e desorção 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 Si-*apts*-*bipy* e os complexos Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃) e Ru^{III}Cl₃(dppb)OH₂ os resultados eletroquímicos e de espectroscopia eletrônica, indicam a formação dos sistemas Si-*apts*-*bipy*-Ru^{II}Cl₂dppb e Si-*apts*-[*bipy*-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl. Adicionalmente, os resultados de termogravimetria reforçam a ocorrência de reação química entre os complexos de rutênio e os grupos bipyridínicos na superfície da matriz.

O sistema Si-*apts*-*bipy*-Ru^{II}Cl₂dppb apresentou atividade catalítica na reação de hidrogenação da acetofenona. Porém o sistema Si-*apts*-[*bipy*-Ru^{III}Cl₂dppb]Cl não apresentou conversão neste tipo de reação. Vale ressaltar o interesse em estudar a eficiência catalítica do complexo Ru^{III}Cl₃(dppb)OH₂ imobilizado em matrizes sólidas em outras condições reacionais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica- *Química Nova*, Vol. 31, No. 1, 144-153, 2008

ARAUJO, M. P.; FIGUEIREDO, A.T.; BOGADO, A. L.; POELHSITZ, G. V.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; DONNICI, C. L.; COMASSETO, J. V.; BATISTA, A.A.; Ruthenium Phosphine/Diimine Complexes: Syntheses, Characterization, Reactivity with Carbon Monoxide, and Catalytic Hydrogenation of Ketones - *American Chemical Society Organometallics*, Vol. 24, No. 25, 2005 pg. 6159- 6159-6158

ARIGA, K. VINU, A., . HILL, J. P. MORI, T. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace - *Coordination Chemistry Reviews* 251 (2007) 2562–2591

BABONNEAU, F. Hybrid Siloxane-Oxide Materials Via Sol-Gel Processing : Structural Characterization - *Polyhedron* Vol. 13, No. 8, pp. 1123-1 130, 1994

BABONNEAU, F., BACCILE, N., LAURENT, G., MAQUET, J., AZAÏS, T., GERVAIS, C., BONHOMME., C. Solid-state nuclear magnetic resonance: A valuable tool to explore organic-inorganic interfaces in silica-based hybrid materials - *C. R. Chimie* 13 (2010) 58–68

BACHMANN, S. MELO, L. F. C., SILVA, R. B., ANAZAWA, T. A. JARDIM, I. C. S. F.,

BUFFON,R. Catálise por compostos de coordenação-Universidades Estadual de Campinas – Instituto de Química- 42 p.2002-Campinas

COLLINS, K. E., COLLINS, C. H., ALBERT, K., Synthesis and Solid-State NMR Investigations of Radiation-Immobilized Polysiloxanes on Bare, Titanium-Grafted, and Zirconium-Grafted Silicas – *Chemical Material*. 2001, 13, 1874-1879

BARRETT, E. JOYNER, L. G .HALENDÁ, P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms - *Jan.*, 1951

BATISTA, A. A., POLATO, E. A., QUEIROZ, S. L., NASCIMENTO, O. R., JAMES, B, R., RETTIG, S. J. Ruthenium complexes containing tertiary phosphines and imidazole or 2,2'-bipyridine ligands - *Inorganica Chimica Acta* 230 (1995) 111-117

BERTERO, N. S. M., APESTEGUI, C. R. MARCHI, A. J. Catalytic and kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of acetophenone Over Cu/SiO₂ catalyst - *Applied Catalysis A: General* 349 (2008) 100 -109

BIANCHINI, C., SANTO, V. D. MELI, A. MONETI, S. MORENO, M. OBERHAUSER,W. PSARO, R. SORDELLI, L. VIZZA. F. A comparison between silica-immobilized ruthenium(II) single sites and silica-supported ruthenium nanoparticles in the catalytic hydrogenation of model hetero- and polyaromatics contained in raw oil materials- *Journal of Catalysis* 213 (2003) 47–62

BRAGA, T. P. GOMES, E. C. C., SOUSA, A. F., CARRENO, N. L. V., LONGHINOTTI E., VALENTINI, A. Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template - *Journal of non-crystalline solids* 355 (2009) 860–866

BRUNEL, D. A., FAJULA, F. A., NAGYB J.B., DEROIDE, B., VERHOEF, M. J., VEUMD, L., PETERS, J.A. D, H. BEKKUMD, V.H. Comparison of two mcm-41 grafted tempo catalysts in Selective alcohol oxidation, *Applied Catalysis A: General* 213 (2001) 73–82.

CALMETTES, S. ALBELA, B. N, HAMELIN, O. , MÉNAGE, S. MIOMANDREC, F. BONNEVIOT, L., Multistep anchoring of a catalytically active ruthenium complex in Porous mesostructured silica - *New Journal Of Chemistry* 2008, 32, 727–737

CAVALHEIRO, E. T.G. IONASHIRO, M.BREVLIGLIERI,T.S.MARINO, G. CHIERICE,O. A influência dos Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas- *Química nova vol. 18 (3) 1995 pg 305-308.*

CEJKA, J., Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis - *Applied Catalysis A: General* 254 (2003) 327–338

DINELLI, L. R.; BATISTA, A. A.; WOHRNATH, K.; ARAUJO, M. P.; QUEIROZ,S. L.; BONFADINI, M. R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O. R.; CYR, P. W.; MACFARLANE, K. S.; JAMES, B. R.; Synthesis and Characterization of [RuCl₃(P-P)(H₂O)] Complexes; P-P) Achiral or Chiral, Chelating Ditertiary Phosphine Ligands - *Inorganic Chemistri* 1999, 38, 5341-5345

DONGIL A.B., B. BAEZA, B., A. RUIZ, G. I. RAMOS, R. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde: A comparison of the immobilization of Ru–phosphine complex on graphite oxide and on graphitic surfaces- *Journal of Catalysis* 282 (2011) 299–309

DORO, F. G., FILHO, U. P. R., TFOUNI, E., A regenerable Ruthenium Tetraammine Nitrosyl complex immobilized on a modified silica gel surface: Preparation and studies of nitric oxide release and nitrite-to-NO conversion - *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) 405–417

DURACZYNSKA,D.,SERWICKA,E.M.,WAKSMUNDZKA-GORA,A.,DRELINKIEWICZ, A., OLEJNICZAK, Z. Immobilization of a cationic ruthenium(II) complex containing the hemilabile phosphallyl ligand in hexagonal mesoporous silica (HMS) and application of this material as hydrogenation catalyst- *Journal of Organometallic Chemistry* 693 (2008) 510–518

ELLIOTT, C. M., HERSHENHART, E. J. Electrochemical and Spectral Investigations of Ring-Substituted Bipyridine Complexes of Ruthenium – *Journal American Chemical Society Vol. 104, No. 26, 1982*

FARIAS, R.F. AIROLDI ,C. Síntese e reatividade de sílica lamelar- *Química nova, vol. 23 (1) 2000.*

FECHETE, I., WANG, Y., VEDRINEC, J. C The past, present and future of heterogeneous catalysis - *Catalysis Today* 189 (2012) 2– 27

FENG, X., FRYXELL G. E., WANG, L.-Q., KIM, A. Y., LIU. J., KEMNER, K. M. Functionalized monolayers on ordered Mesoporous supports- *Science* 276, 923 (199)

GOMES, E. C. C.: Síntese e Caracterização de Esferas Mesoporosas de Sílica Funcionalizadas com EDTA Visando Aplicação em Adsorção de Íons; Dissertação De Mestrado- Universidade Federal do Ceará-UFC-Departamento de Química-Fortaleza-Ce, 2010

GOMES, E. C.C., SOUSA, A. F., VASCONCELOS, P. H. M. , MELO, D. Q. B, . DIOGENES, I. C.N, SOUSA, E.H.S., NASCIMENTO, R. F., GIL, R. A.S. S., LONGHINOTTI, E. Synthesis of Bifunctional Mesoporous Silica Spheres as Potential Adsorbent for Ions ion Solution - *Chemical Engineering Journal* 214 (2013) 27–33

GROEN, J. C., PEFFER, L. A. A. PEREZ-RAMIREZ, J., Pore Size Determination In Modified Micro- And Mesoporous Materials. Pitfalls And Limitations In Gas Adsorption Data Analysis - *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (2003) 1–17

HOFFMANN, F., CORNELIUS, M., MORELL, J., FROBA, M., Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials – *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2006, 45, 3216 – 3251

JARONIEC, C. P., GILPIN, R. K., JARONIEC, M., Adsorption and Thermogravimetric Studies of Silica-Based Amide Bonded Phases - *Journal Physical Chemystri. B* 1997, 101, 6861-6866

JOSEPH, T., DESHPANDE, S.S., HALLIGUDI, S.B., VINU, A., ERNST, S., HARTMANN, M. Hydrogenation of olefins over hydrido chlorocarbonyl tris-(triphenylphosphine) ruthenium(II) complex immobilized on functionalized MCM-41 and SBA-15 - *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 206 (2003) 13–21

JURIS,A. BALZANI, V. BARIGELLETTI, F., CAMPAGNA, S., P. BELSER ZELEWSKY, A. V., Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence , *Coordination Chemistry Reviews*, 84 (1988) 85-277.

LEI, B., LI, B., ZHANG, H., LU, S., ZHENG, Z., LI, W., WANG, Y., Mesostructured Silica Chemically Doped with RuII as a Superior Optical Oxygen Sensor- *Advanced Funcional Materials*, 2006, 16, 1883–1891

LITKE, S. MEZENTSEVA, T. V. LYALIN, G. N., ERSHOV A. Y. Spectroscopy and Photophysics of Chloro-Bis-Bipyridyl Complexes of Ruthenium(II) with Pyridine Ligands - *Optics and Spectroscopy*, Vol. 95, No. 6, 2003, pp. 917–924

LOPES, W. A.; FASCIO, M.; Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho - *Química Nova*, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004

KUMAR, R., CHEN, H.-T. ESCOTO, J. L. V., LIN, V. S.-Y., PRUSKI, M. Template Removal and Thermal Stability of Organically Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles - *Journal of Materials Chemistry* Vol. 18, No. 18, 2006

LIM, M. H.; STEIN, A.; Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic-Organic Hybrid Mesoporous Materials – *Journal Chemical Material* 1999, 11, 3285-329.

LIPPMAA, E., MAGI, M., SAMOSON, ENGELHARDT, A., G., GRIMMER A.-R. Structural Studies Of Silicates By Solid-State High-Resolution ^{29}Si NMR - *Journal American Chemical Society* 1980, 102, 4889-4893

MAL, N. K., FUJIWARA, M. TANAKA, Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarinmodified mesoporous silica - *Nature* vol. 421 23 january 2003

MAL, N. K., FUJIWARA, M., TANAKA, Y. TAGUCHI, T. MATSUKATA, M. Photo-Switched Storage and Release of Guest Molecules in the Pore Void of Coumarin-Modified MCM-41- *Journal of Materials Chemistry* 2003, 15, 3385-3394

MEDALIA, A.I; KRAUS, G; Science and Technology of Rubber' Eds. J.E. Mark, Erman, and R.F. Eirich, *Academic Press, New York, 1994, Chapter 8, 387.*

MOU, C.Y. LIN, H.-P. Control of morphology in synthesizing Mesoporous silica - *Pure and Applied Chemistry, Vol. 72, Nos. 1–2, pp. 137–146, 2000*

NOYORI, R. OHKUMA, T. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones - *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2001, 40, 40 ± 73

OLIVEIRA, A. Imobilização do complexo cis-[Ru₂IICl₂(dppb)(bpy)] na matriz sólida SBA-15: desenvolvimento de novos materiais- Dissertação de Mestrado-Universidade Federal do Ceará-UFC-Departamento de Química-Fortaleza-Ce, 2013 73 pg.

SANTIAGO, M. O, SANTIAGO, M. O

ON, D. T., GISCARD, D., DANUMAH, C., KALIAGUINE, S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials - *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 545–602

PAIVA, D.L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. Introduction of spectroscopy- a guide for students of organic chemistry- *Thomson Learning 3^a ed. 2001 680 pg.*

PRADO, A. G. S. FARIA, E. A. PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Química Nova, Vol. 28, No. 3, 544-547, 2005*

POOLE, C. H.; SHUETTE, S.A.; *Elsevier; 1^a edição, 219, 1984*

RAJASHEKHARAMA, M.V., BERGAULT, I., FOUILLOUX, P., SCHWEICHB, D., DELMAS, H., CHAUDHARI, R.V. Hydrogenation of acetophenone using a 10% Ni supported on zeolite Y catalyst: kinetics and reaction mechanism - *Catalysis Today* 48 (1999) 83±92

ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C.W., EVERETT, D.H, HAYNES, J.M., PERNICONE, N., RAMSAY, J.D.E, SING, K.S.W., and UNGER, K.K., *Pure Appl. Chem.* 66, 1739 (1994).

SANTIAGO, M. O.; FILHO, C. L. D.; MOREIRA, I. S.; CARLOS, R. M.; QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A.; Photochemical isomerization of trans- to cis-[RuCl₂(dppb) (4,4'-X₂-2,2'-bipy)] (X = -H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, -O=SMe, -Cl, -OMe) complexes - *Polyhedron* 22 (2003) 3205–3211

SANTIAGO, M. O. Síntese, caracterização e estudos cinéticos da isomerização de compostos de Ru(II) contendo ligantes (X-bipy) (X = -H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, -O=SMe, -Cl, -OMe)- Tese apresentada ao Departamento de química da Universidade Federal de São Carlos- São Carlos-SP , 2004 147 p.

SARKARA, B. R., CHAUDHARI, R., Anchored Pd-complexes in mesoporous supports: Synthesis, characterization and catalysis studies for carbonylation reactions - *Catalysis Today* 198 (2012) 154– 173

SELVAM, P., BHATIA, S. K., SONWANE, M C. G., Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves - *Industrial Engineering. Chemystri Res., Vol. 40, No. 15, 2001*

SHELDON, R. A., Homogeneous catalysts to solid catalysts - *Current Opinion in Solid State & Materials ,Science* 1996, 1:101-106

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T.C.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 7a ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 2008

SING, K. S.W. Physisorption Of Nitrogen By Porous Materials - *Journal of Porous Materials*, 2, 5-8 (1995)

SISODIYA, S., LAZAR, A., SHYLESH, S., WANG, L, . THIEL, W. R. SINGH, A.P. Covalently anchored ruthenium–phosphine complex on mesoporous organosilica: Catalytic applications in hydrogenation reactions - *Catalysis Communications* 25 (2012) 22–27

SOUSA, K. S.; AUGUSTO F.; VERA L. S.; PINTO, V. H. *et al. Quím. Nova*, 30, 528, 2007.

SULLIVAN, B. SALMON, P. D. J. MEYER, T. J. Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium - *Inorganic Chemistry, Vol. 17, No. 12, 1978* 3335

SUN, Y., GUO, Y., LU, Q. MENG, X., XIAOHUA, W., GUO, Y. WANG, Y., LIU, X. ZHANG, Z. Highly selective asymmetry transfer hydrogenation of prochiral acetophenone catalyzed by palladium–chitosan on silica - *Catalysis Letters Vol. 100, Nos. 3–4, April* 2005

TAGUCHI, A., SCHUTH, F., Ordered Mesoporous Materials In Catalysis - *Microporous and Mesoporous Materials* 77 (2005) 1 -45

TEIXEIRA, V. G. COUTINHO, F. M. B. GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno - *Química Nova, Vol. 24, No. 6, 808-818, 2001.*

TROST, B.M. Atom Economy—A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way - *Angewandte Chemie. Int. Ed., 34 (1995)* 259

UHLIG, F. MARSMAM, C.H. ^{29}Si some NMR in practical Aspects- Dortmund University e Paderborn University-Germania s/d.

VALLE, E. M. NASCIMENTO F. B, FERREIRA, A. G. BATISTA, A. Sobre Uma Degenerescência Acidental nos Deslocamentos Químicos de RMN de $^{31}\text{P}\{1\text{H}\}$ em Complexos difosfínicos de Rutênio - *Química Nova*, Vol. 31, No. 4, 807-812, 2008

VALLE, E. M. A. Cinética da interação de n-heterocíclicos com o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]^{2+}$ (dppb = 1,4- bis(difenilfosfina)butano, bipy = 2,2'-bipiridina) - Dissertação de Mestrado- Universidade Federal de São Carlos/ Centro de ciências exatas e de tecnologia/ Departamento de química -Programa de pós-graduação em química- São Carlos – SP, 2005 72 pg.

WOHNRATH, K. Aplicação do $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ na Obtenção de Complexos Mono e Binucleares, Tese de Doutorado- Universidade Estadual Paulista-UNESP- Instituto de Química de Araraquara, 1999, 242 pag.

YAN, Z., LI, G., MU, L. TAO, S., Pyridine-functionalized mesoporous silica as an efficient adsorbent for the removal of acid dyestuffs - *Journal of Materials Chemistry* 2006, 16, 1717–1725 - 1717