



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**RICARDO DOUGLAS DE SOUSA BERNARDO**

**IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTES FOSFÍNICOS  
E POLIPIRIDÍNICOS EM MATRIZ DE SÍLICA COM POTENCIAL APLICAÇÃO  
CATALÍTICA**

**FORTALEZA**

**2023**

RICARDO DOUGLAS DE SOUSA BERNARDO

IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTES FOSFÍNICOS E  
POLIPIRIDÍNICOS EM MATRIZ DE SÍLICA COM POTENCIAL APLICAÇÃO  
CATALÍTICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.  
Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes  
Coorientadora: Profa. Dra. Elisane Longhinotti

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- B444i Bernardo, Ricardo Douglas de Sousa.  
Imobilização de complexos de rutênio com ligantes fosfínicos e polipiridínicos em matriz de sílica com potencial aplicação catalítica / Ricardo Douglas de Sousa Bernardo. – 2023.  
161 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes.  
Coorientação: Profa. Dra. . Elisane Longhinotti.
1. Catálise heterogênea. 2. Reação de hidrogenação. 3. Compostos de coordenação. 4. complexo de rutênio. 5. matriz de sílica. I. Título.

CDD 540

---

RICARDO DOUGLAS DE SOUSA BERNARDO

IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTES FOSFÍNICOS E  
POLIPIRIDÍNICOS EM MATRIZ DE SÍLICA COM POTENCIAL APLICAÇÃO  
CATALÍTICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.  
Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: 17/03/2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Antoninho Valentini  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Luiz Gonzaga de França Lopes  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista  
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

A Deus.

A minha família, em especial minha mãe Lúcia Maria. À minha esposa Mayara Alencar. Ao professor Dr. Jackson Rodrigues (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

A Prof.<sup>a</sup> Dr.(a) Izaura Cirino N. Diógenes pela excelente orientação; paciência e empenho para o andamento deste trabalho, pelos ensinamentos e conselhos que contribuíram contribuem com minha formação.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.(a) Elisane Longhinotti pela coorientação, pelas trocas de conhecimento e sugestões que muito contribuíram para a execução deste trabalho.

Ao Dr. Pedro Martins Filho que contribui de forma direta e indireta na execução deste trabalho.

Ao prof. Dr. Dieric Abreu por ter ajudado na coleta de dados eletroquímicas, ideias e sugestões que contribuíram para execução deste trabalho.

Ao professor Dr. Antoninho Valentini por ceder o espaço de seu laboratório e CG/FID para análises dos ensaios catalíticos, bem como pelas valiosas ideias que ajudaram na execução dos ensaios catalíticos.

Ao professor Dr. Ronaldo F. Nascimento do Laboratório de Análise de traços, e também ao seu aluno doutorando Jonas da Silva Sousa por ter realizado as análises no CG/EM.

Ao demais professores do grupo de Bioinorgânica: Alda Karine, Audísio Filho, Eduardo Henrique, Idalina Maria, Luiz Gonzaga e Tércio de F. Paulo.

Ao professor Dr. Jackson Rodrigues (*in memoriam*) que contribuiu com minha formação, pessoal e profissional, seus conselhos e alegria serão lembrados por todos que o conheceram.

A minha amada esposa, Mestra Mayara Alencar por todo o companheirismo e paciência, amizade, cuidado, por estar sempre ao meu lado nos bons e maus momentos.

Aos membros do Grupo de Bioinorgânica da UFC pelos ensinamentos e experiências trocadas. Em especial aos amigos aqui feitos e levados para a vida, Walysson Gomes; Juliana Sales; Florêncio Jr; Edinilton Muniz; Aurideia Possidônio; Karolina Abreu e todos os demais aqui não citados.

Ao CENAUREMN, pela obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono.

Ao Laboratório de Cristalografia Estrutural (LabCrEs) pelas análises de DRX.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de realização desta etapa acadêmica.

À Universidade Federal do Ceará (UFC) por me oportunizar um aperfeiçoamento gratuito e de excelência, a CAPES, FUNCAP, CNPq, FINEP pelo auxílio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - - Código de Financiamento 001.

“Assim brilhe também a vossa luz diante dos homens, para que vejam as vossas boas obras e glorifiquem a vosso Pai que está nos céus.”

Mateus, 5:16 (BÍBLIA, 1999, p. 635 )

## RESUMO

Materiais porosos de sílica têm sido utilizados como suporte sólido para vários compostos visando diversas aplicações devido à elevada área superficial, estabilidade térmica e facilidade de funcionalização. Dentre essas aplicações, menciona-se a catálise heterogênea que desperta interesse em ciência básica e tecnológica. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi obter materiais silicatos micro/mesoporosos modificados com complexos de rutênio capazes de atuarem como catalisadores heterogêneos em reações de hidrogenação. Para incorporação dos complexos no suporte sólido de sílica, adotou-se uma rota covalente iniciando-se com a funcionalização deste material com 3-aminopropiltrióxissilano (APTS) seguido de reação com ácido isonicotínico (ISN) resultando na formação do material mPSi-APTS-ISN. Esse material, por sua vez, foi colocado para reagir com os complexos *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)], *mer*-[Ru(Cl)<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)(dppb)], [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)] e [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] produzindo quatro novos sistemas a saber: mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen); mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>; mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) e mPSi-APTS-ISN-Ru(salen). Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopias vibracional e eletrônica, ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si e <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, microscopia eletrônica de varredura, técnicas eletroquímicas, análise elementar, termogravimetria e isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, dentre outras. As isotermas de adsorção/dessorção indicaram a obtenção de materiais com poros majoritariamente de tamanho micro com uma quantidade significativa de mesoporos. Após a caracterização dos materiais, estes foram submetidos a ensaios catalíticos usando, como processo modelo, a reação de hidrogenação da molécula de acetofenona. Os ensaios foram monitorados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa em várias condições de tempo e temperatura, mantendo-se a pressão de H<sub>2</sub> constante em 2 atm. Excetuando-se o material mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub> todos os outros apresentaram conversões promissoras, considerando-se que as espécies ativas (os complexos) encontram-se suportadas em matrizes sólidas. O mais alto teor de conversão (50 %) foi observado para o material mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) a 110 °C e 8 h de reação. Em condição de temperatura mais branda (60 °C) e com apenas 2 h de reação, o material mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) apresentou uma conversão de 35 %. Os resultados apresentados são, de fato, bastante promissores se considerarmos que os materiais isolados combinam taxas razoáveis de conversão com condições relativamente amenas e a facilidade de recuperação estando de acordo com a consciência da sustentabilidade do meio ambiente.

**Palavras-chave:** catálise heterogênea; reação de hidrogenação; compostos de coordenação; complexo de rutênio; matriz de sílica.

## ABSTRACT

Porous silicate materials have been used as solid support for several compounds for a myriad of applications due to large surface areas, thermal stability, and easiness of functionalization. Among the applications, heterogeneous catalysis can be mentioned, which arouses interest in basic and technological science. In this context, the goal of this work was to produce silicate-based porous materials modified with ruthenium complexes able to act as heterogeneous catalysts in hydrogenation reactions. For the incorporation of the complexes onto the solid silica support, a covalent route was adopted starting with the functionalization of this material with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) followed by the reaction with isonicotinic acid (ISN) resulting in the formation of mPSi-APTS-ISN. This material, in turn, was reacted with the *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)], *mer*-[Ru(Cl)<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)(dppb)], [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)], and [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] complexes producing four new materials, namely mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen); mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>; mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) e mPSi-APTS-ISN-Ru(salen). The obtained materials were characterized by vibrational and electronic spectroscopies, nuclear magnetic resonance (<sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}), scanning electron microscopy, electrochemical techniques, elemental analysis, thermogravimetry, and N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms, among others. The adsorption/desorption isotherms indicated the production of a porous material composed, mainly, by micropores and with a significant amount of mesopores. After the characterization, the materials were applied in catalytic assays using, as a standard process, the hydrogenation reaction of acetophenone. The assays were monitored by gas chromatography coupled to mass spectrometry in several conditions of time and temperature, keeping constant the H<sub>2</sub> pressure at 2 atm. All the materials but mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub> showed promising conversions, assuming the active species (complexes) are supported on solid matrices. The highest conversion (50 %) was observed for the mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) material at 110 °C and 8 h of reaction. At a milder condition (60 °C) and just 2 h of reaction, the mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) material showed a conversion of 35 %. These results are indeed quite promising if considering these materials combine reasonable conversion values with relatively mild conditions and the easiness of recovering being in line with the awareness of environmental sustainability.

**Keywords:** heterogeneous catalysis; hydrogenation reaction; coordination compounds; ruthenium complex; silica matrix.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estruturas de materiais mesoporosos M41S: a) MCM-41 (poros hexagonais) b) MCM-48 (poros cúbicos), e c) MCM-50 poros lamelares (lamelar) .....	24
Figura 2	– Ilustração dos diversos tipos de materiais porosos e sua classificação .....	25
Figura 3	– Classificação dos grupos silanóis encontrado na estrutura da sílica .....	26
Figura 4	– Ilustração do processo de hidrólise de um organosilano na obtenção de um silicato poroso .....	27
Figura 5	– Ilustração da Obtenção de um material mesoporoso-Ilustrado MCM-41 .....	28
Figura 6	– Ilustração da Funcionalização por <i>grafting</i> de um silicato poroso, na figura MCM-41 .....	29
Figura 7	– Ilustração do Processo de Funcionalização de silicato via co-condensação - Ilustrado MCM-41 .....	30
Figura 8	– Ilustração da reação de hidrogenação catalítica da acetofenona a 1- feniletanol .....	32
Figura 9	– Proposta de mecanismo de reação catalítica de hidrogenação da acetofenona por um complexo de rutênio com ligantes do tipo P-P e N-N .....	33
Figura 10	– Ilustração do processo geral de alquilação da acetofenona .....	34
Figura 11	– Ilustração de um mecanismo geral de alquilação de cetonas aromáticas por complexos de rutênio P-P e N-N na presença de H <sub>2</sub> .....	35
Figura 12	– Ilustração da rota reacional para obtenção do complexo [Ru(Cl) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] .....	42
Figura 13	– Ilustração da obtenção do complexo [(Cl) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ru(μ-dppb)Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ] .....	43
Figura 14	– Ilustração do processo reacional de obtenção do complexo <i>cis</i> -[Ru(Cl) <sub>2</sub> (phen)(dppb)] .....	44
Figura 15	– Ilustração da rota reacional de obtenção do complexo <i>mer</i> -[Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>3</sub> (dppb)] .....	44
Figura 16	– Ilustração da rota reacional de obtenção do complexo [Ru(Cl) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(binap)] .....	45
Figura 17	– Ilustração do processo de obtenção do ligante Salen-H <sub>2</sub> .....	45
Figura 18	– Ilustração do processo de obtenção do complexo [Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (salen)] .....	46
Figura 19	– Ilustração da rota reacional para obtenção do complexo <i>trans</i> -[RuCl(phen) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]PF <sub>6</sub> .....	46

Figura 20 – Estrutura proposta para o complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF <sub>6</sub> .....	48
Figura 21 – Fluxograma ilustrativo do processo de obtenção das microesferas de sílica, mPSi .....	49
Figura 22 – Fotografias das soluções e dos materiais obtidos durante as etapas de preparação das microesferas de sílica, mPSi .....	49
Figura 23 – Ilustração do processo de funcionalização com APTS para obtenção do material mPSi-APTS .....	50
Figura 24 – Ilustração do espectro eletrônico na região do UV-Vis obtido durante o acompanhamento da remoção do excesso de ácido isonicotínico em mPSi-APTS-ISN. No inset o tempo (em horas) da obtenção dos espectros até o desaparecimento da banda em 270 nm .....	51
Figura 25 – Ilustração da rota para obtenção do material mPSi-APTS-ISN .....	51
Figura 26 – Ilustração dos espectros de UV-Vis do acompanhamento da remoção dos complexos adsorvidos em mPSi-APTS-ISN em (a) <i>cis</i> -[Ru(Cl) <sub>2</sub> (dppb)(phen)]; (b) <i>mer</i> -[Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>3</sub> (dppb)]; (c) [Ru(Cl) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(binap)] e (d) [Ru(PPh <sub>3</sub> )(salen)]. No <i>inset</i> o tempo (em horas) da obtenção dos espectros até o desaparecimento das bandas características de cada complexo .....	52
Figura 27 – Ilustração simplificada do processo obtenção dos materiais mPSi-APTS-ISN-RuL .....	54
Figura 28 – Espectros de FTIR do ligante ISN (a); <i>cis</i> -[Ru(Cl) <sub>2</sub> (phen)(dppb)] (b) e [RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF <sub>6</sub> (c) .....	57
Figura 29 – Espectro de FTIR para <i>trans</i> -[RuCl(phen) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]PF <sub>6</sub> .....	58
Figura 30 – Estrutura molecular da quitosana .....	59
Figura 31 – Espectros de FTIR para (a) mPSi (linha em preto) e (b) mPSi-quitosana (linha em azul) .....	60
Figura 32 – Espectros de FTIR para mPSi (a) mPSi-APTS (b) e (c) e mPSi-APTS-ISN .....	61
Figura 33 – Espectros de FTIR para os materiais: mPSi-APTS-ISN-linha preta;(a) mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) -linha laranja; (b) mPSi-APTS-ISN-Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>2</sub> -linha vermelha;(c) mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) – linha verde e (d) mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) -linha cor vermelho vinho .....	63

Figura 34 – Espectro eletrônico do complexo <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (phen)(dppb)] (linha vermelha) e do íon complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)] <sup>+</sup> (linha preta), obtidos em MeOH. Concentração de 20 μmol L <sup>-1</sup> .....	65
Figura 35 – Espectro eletrônico para o efeito do solvente na banda MLCT do íon complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)] <sup>+</sup> . Concentração 22 μmol L <sup>-1</sup> .....	66
Figura 36 – Espectro eletrônico do íon complexo <i>trans</i> -[RuCl(phen) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> em diclorometano. Concentração 16 μmol L <sup>-1</sup> .....	67
Figura 37 Espectro eletrônico de mPSi-APTS-ISN, espectros obtidos por dispersão em KBr (gráfico normalizado) .....	69
Figura 38 – Espectros Eletrônicos de (a) complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF <sub>6</sub> e (b) mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen), espectros obtidos por dispersão em KBr (gráficos normalizados) .....	70
Figura 39 – Espectro eletrônico de (a) complexo <i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (dppb)(OH <sub>2</sub> )] e (b) mPSi-APTS-ISN-Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>2</sub> , espectros obtidos por dispersão em KBr (gráficos normalizados) .....	70
Figura 40 – Espectro eletrônico de (a) complexo [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(binap)] e (b) mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) , espectros obtidos por dispersão em KBr (gráficos normalizados) .....	71
Figura 41 – Espectros eletrônicos de (a) complexo [Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (salen)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] e b) mPSi-APTS-ISN-Ru(salen), espectros obtidos por dispersão em KBr (gráficos normalizados) .....	72
Figura 42 – Estrutura dos grupos Q presentes na estrutura da sílica .....	73
Figura 43 – RMN de <sup>29</sup> Si HPDEC para (a) mPSi e (b) mPSi-aps - obtido em 400 MHz	74
Figura 44 – Espectro de RMN de <sup>13</sup> C CP-MAS de (a) mPSi-aps; (b) mPSi-aps-ISN e (c) mPSi-aps-ISN-RuCl(phen) – obtido em 400 MHz .....	75
Figura 45 – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H obtido em CDCl <sub>3</sub> para íon complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)] <sup>+</sup> . Obtido em 500 MHz .....	78
Figura 46: – Espectro de acoplamento de <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H Cosy obtido em CDCl <sub>3</sub> do íon complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)] <sup>+</sup> - Obtido em 500 MHz .....	79
Figura 46l – Espectro de acoplamento de <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H Cosy de [RuCl(phen)(dppb)(ISN)] <sup>+</sup> obtido em CDCl <sub>3</sub> ampliação em 7-8,4 ppm – obtido em 500 MHz .....	80
Figura 47 – Espectro de RMN <sup>13</sup> C obtido em CDCl <sub>3</sub> para o íon complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)] <sup>+</sup> . Obtido em 500 MHz .....	81

Figura 48 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ obtido em $\text{CDCl}_3$ para o complexo $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$ – Obtido em 500 MHz .....	82
Figura 49 – Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtido em $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$ - obtido em 500 MHz .....	83
Figura 50 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtido em $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(\text{binap})]$ – Obtido em 500 MHz .....	84
Figura 51 – Estrutura Ortep do complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ .....	85
Figura 52 – Curva Termogravimétrica/DTA de mPSi-quitosana .....	88
Figura 53 – Curva de termogravimetria/DTA de mPSi .....	89
Figura 54 – Curva Termogravimétrica/DTA de mPSi-APTS .....	90
Figura 55 – Curva de Termogravimetria/DTA de mPSi-APTS-ISN .....	90
Figura 56 – Curva Termogravimétrica/DTA de mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) .....	91
Figura 57 – Curva Termogravimétrica/DTA de mPSi-APTS-ISN-Ru(Cl) $_2$ (OH $_2$ ) .....	92
Figura 58 – Curva de Termogravimetria/DTA de mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) .....	92
Figura 59 – Curva Termogravimétrica/DTA de mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) .....	93
Figura 60 – Perfil de isotermas/histerese de acordo com a IUPAC .....	96
Figura 61 – Isotermas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ (a) e (b) perfil de distribuição de poros (b) para mPSi pura e mPSi-APTS .....	97
Figura 62 – . Isotermas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ (a) e (b) perfil de distribuição de poros (b) para mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen); mPSi-APTS-ISN-Ru(Cl) $_2$ - (OH $_2$ ); mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) e mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) .....	98
Figura 63 – Micrografia de mPSi (a-d) em diversas ampliações .....	99
Figura 64 – Micrografia de mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) em diferentes ampliações a-b	100
Figura 65 – Micrografia de mPSi-APTS-ISN-Ru(Cl) $_2$ OH $_2$ em diferentes ampliações a – b .....	100
Figura 66 – Micrografia de mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) em diferentes ampliações a-b ....	100
Figura 67 – Micrografia de mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) em diferentes ampliações a-b ....	101
Figura 68 – Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0,1 mol L $^{-1}$ TBAPF $_6$ ) contendo complexo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{phen})(\text{dppb})]$ – Velocidade de varredura 100mV s $^{-1}$ .....	104

Figura 69 – Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo obtido em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> TBAPF <sub>6</sub> ) contendo o complexo <i>mer</i> -[Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>3</sub> (dppb)]. Velocidade de varredura 100 mV s <sup>-1</sup> .....	104
Figura 70 – Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo em DMSO seco (0,1 mol L <sup>-1</sup> TBAPF <sub>6</sub> ) contendo complexo [Ru(Cl) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(binap)]. Velocidade de varredura 100 mV s <sup>-1</sup> .....	105
Figura 71 – Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo obtido em DMSO seco (0,1 mol L <sup>-1</sup> TBAPF <sub>6</sub> ) contendo complexo [Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (salen)] - Velocidade de varredura 100 mV s <sup>-1</sup> .....	106
Figura 72 – Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> TBAPF <sub>6</sub> ) contendo o íon complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)] <sup>+</sup> . Velocidade de varredura 100 mV s <sup>-1</sup> .....	107
Figura 73 – Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> TBAPF <sub>6</sub> ) contendo o íon complexo <i>trans</i> -[RuCl(phen) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> . Velocidade de varredura 100 mV s <sup>-1</sup> .....	108
Figura 74 – Voltametria cíclica do eletrodo platina modificado com carbono contendo mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) obtido em NaTfA 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH = 3,5), em azul e em vermelho contendo [[RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF <sub>6</sub> ] obtidos a velocidade de 100 mV s <sup>-1</sup> .....	109
Figura 75 – Voltametria cíclica do eletrodo platina modificado com carbono contendo mPSi-APTS-ISN-Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>2</sub> obtido em NaTfA 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH=3,7) obtido a velocidade de 150 mV s <sup>-1</sup> .....	110
Figura 76 – Cromatograma obtido por CG/FID para acetofenona (a) e (b) acetofenona + padrão interno (2-feniletanol) .....	111
Figura 77 – Curva de calibração para a molécula de acetofenona na faixa de concentração de 8,56 x 10 <sup>-3</sup> a 4,25 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	112
Figura 78 – Cromatograma obtido por CG/EM para ensaio catalítico da acetofenona com mPSi-APTS-ISN-Ru(phen) .....	114
Figura 79 – Espectro de massas para o composto com tempo de retenção em 4,8 min cromatograma obtido por CG/EM atribuído a acetofenona .....	114
Figura 80 – Espectro de massas para o pico do composto com tempo e retenção em 5,6 min obtido por CG/EM atribuído ao Padrão interno .....	114

Figura 81 – Espectro de massas para o pico do composto com tempo e retenção em 5,3 min obtido por CG/EM atribuído a um produto de alquilação da acetofenona 115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Classificação IUPAC para materiais Porosos .....	25
Tabela 2	– Lista de reagentes e procedência dos reagentes empregados neste estudo .....	37
Tabela 3	– Atribuição das bandas de FTIR para mPSi; mPSi-APTS e mPSi-APTS-ISN .....	58
Tabela 4	– Tentativa de atribuição das bandas observadas no FTIR para <i>trans</i> -[RuCl(phen) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]PF <sub>6</sub> .....	59
Tabela 5	– Atribuição das bandas de FTIR para mPSi; mPSi-aps e mPSi-APTS-ISN .....	62
Tabela 6	– Tentativa de atribuição das bandas de transição eletrônica para os complexos RuL .....	68
Tabela 7	– Tentativa de atribuição das bandas obtidas por espectros eletrônica dos materiais mPSi-APTS-ISN-RuL .....	72
Tabela 8	– Tentativas de atribuição dos sinais de RMN <sup>29</sup> Si para mPSi e mPSi-APTS .....	74
Tabela 9	– Tentativas de atribuição dos sinais RMN <sup>13</sup> C CP-MAS de mPSi e mPSi-APTS .....	77
Tabela 10	– Tentativa de atribuição dos sinais do espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> do íon complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)] <sup>+</sup> – obtido em 500 MHz .....	80
Tabela 11	– Dados cristalográficos de refinamento do complexo <i>trans</i> -[RuCl(phen) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]PF <sub>6</sub> .....	86
Tabela 12	– Dados cristalográficos selecionados de comprimento/ângulo de ligação do complexo <i>trans</i> -[RuCl(phen) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]PF <sub>6</sub> .....	87
Tabela 13	– Tentativa de Atribuição dos processos de Perda de massa para etapas iniciais de modificação de mPSi .....	94
Tabela 14	– Tentativa de Atribuição dos processos de perda de massa para os materiais mPSi-APTS-ISN-RuL .....	95
Tabela 15	– Propriedades texturais de todas as etapas de modificação de mPSi .....	98
Tabela 16	– Valores percentuais obtidos na análise elementar de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) .....	102

Tabela 17 – Valores estimados da quantidade de compostos nas microesferas de sílica modificadas .....	103
Tabela 18 – Dados dos potenciais de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para os complexos precursores RuL .....	108
Tabela 19 – Estimativa de conversão da acetofenona e condições empregadas .....	113

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorbância
APTS	3- aminopropiltriétoxissilano
BET	Método matemático proposto por Brunauer, Emmett e Teller
BINAP	2,2' -bis(difenilfosfina)-1,1' -binaftil
BJH	Método matemático proposto por Barrett, Joyner e Halenda
CCD	Cromatografia em camada delgada
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPPB	1,4-bis(difenilfosfinabutano)
DTA	Análise térmica diferencial
FSM-16	Folded Sheet Materials
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
HPDEC	Desacoplamento do próton
IL	Transições Inter e intraligante
ISN	Isonicotinamida
IUPAC	International Union Pure and Applied Chemistry
LMCT	Ligand-Metal charge metal transference
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
MCM	Mobil Composition Mater
MLCT	Transferência de Carga do metal para o Ligante.
PHEN	1,10-Fenantrolina
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância magnética nuclear de próton
SALEN	N'N' bis-disaliciletlenodiamina
SBA-n	Santa Barbara Amorfous
TBAPF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Termogravimetria
UV-Vis	Ultravioleta-visível
$\epsilon$	Coefficiente de absorvidade molar

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	25
<b>1.1</b>	<b>Silicatos Porosos</b> .....	25
<b>1.2</b>	<b>Utilização de Compostos de Coordenação em Catálise</b> .....	32
<b>1.3</b>	<b>Reações Catalisadas de Acetofenona</b> .....	32
<b>1.4</b>	<b>Alquilação de Cetona Aromática -Acetofenona</b> .....	35
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS</b> .....	37
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	37
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	37
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	38
<b>3.1</b>	<b>Obtenção da atmosfera de Argônio</b> .....	38
<b>3.2</b>	<b>Descrição dos reagentes e solventes</b> .....	38
<b>3.3</b>	<b>Técnicas Empregadas na Caracterização dos Materiais Obtidos</b> .....	39
<b>3.3.1</b>	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</i> .....	39
<b>3.3.2</b>	<i>Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível</i> .....	40
<b>3.3.3</b>	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si e <sup>13</sup>C no estado sólido</i> .....	40
<b>3.3.4</b>	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C</i> .....	40
<b>3.3.5</b>	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	41
<b>3.3.6</b>	<i>Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub></i> .....	41
<b>3.3.7</b>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i> .....	41
<b>3.3.8</b>	<i>Análise Elementar</i> .....	41
<b>3.3.9</b>	<i>Medida Eletroquímica – Voltametria cíclica</i> .....	42
<b>3.3.10</b>	<i>Análise por Cromatografia Gasosa dos Ensaio Catalíticos</i> .....	42
<b>3.4</b>	<b>Rotas reacionais de obtenção dos complexos metálicos</b> .....	43
<b>3.4.1</b>	<i>Síntese do complexo do diclorotris(trifenilfosfina)rutênio(II) – [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]</i> .....	43
<b>3.4.2</b>	<i>Síntese do complexo complexo m-1,4bis(difenilfosfinabutano)-bis[diclorobis(trifenilfosfina)rutênio(II)], [(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(μ-dppb)Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</i> .....	43
<b>3.4.3</b>	<i>Síntese do complexo cis-dicloro1,10-fenantrolina1,4-bis(difenilfosfinabutano)rutênio(II) - cis-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(dppb)(phen)]</i> .....	44

3.4.4	<i>Síntese do complexo meridional aquatricloro 1,4bis(difenilfosfinabutano)rutênio(III)-mer-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)]</i> .....	45
3.4.5	<i>Síntese do complexo diclorotrifetilfosfina 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binafítil rutênio (II)-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)]</i> .....	45
3.4.6	<i>Síntese do ligante bis-(NN'-disaliciletilenodiamina) - Salen-H<sub>2</sub></i> .....	46
3.4.7	<i>Síntese do complexo bis(trifenilfosfina)bis(NN'-disaliciletilenodiamina)ru-tênio(II)-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)]</i> .....	46
3.4.8	<i>Síntese do complexo hexafluorofosfatoclorobis(1,10 - fenantrolina) trifetilfosfina rutênio(II) – [RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub></i> .....	47
3.4.9	<i>Síntese do complexo hexafluorofosfatocloro 1,4- difetilfosfinabutano 1,10 fenantrolinaisonicotinamidarutênio(II) – [RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF<sub>6</sub></i> ...	48
3.4.10	<i>Síntese das microesferas de sílica -mPSi</i> .....	49
3.4.11	<i>Funcionalização das microesferas mPSi com APTS</i> .....	51
3.4.12	<i>Funcionalização das microesferas mPSi-apt com ligante isonicotinamida (ISN)</i> .....	51
3.4.13	<i>Obtenção dos materiais mPSi-APTS-ISN-RuL a partir dos complexos precursores</i> .....	52
3.5	<b>Ensaio Catalíticos Preliminares</b> .....	55
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	56
4.1	<b>Espectroscopia na Região do Infravermelho-FTIR</b> .....	57
4.1.1	<i>FTIR para o Composto [[RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF<sub>6</sub></i> .....	57
4.1.2	<i>Espectroscopia Vibracional de FTIR para trans-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub></i> .....	59
4.1.3	<i>Caracterização do Material mPSi-APTS-ISN</i> .....	60
4.2	<b>Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e Visível, UV-Vis</b> .....	65
4.2.1	<i>Espectro Eletrônico Obtidos em Solução para os Complexos RuL</i> .....	65
4.2.2	<i>Espectro Eletrônico para os Materiais mPSi-APTS-ISN-RuL</i> .....	69
4.3	<b>Ressonância Magnética Nuclear</b> .....	74
4.3.1	<i>RMN de <sup>29</sup>Si HPDEC</i> .....	74
4.3.2	<i>RMN de <sup>13</sup>C CP MAS</i> .....	76
4.3.3	<i>RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C Obtidos no Estado Líquido para o íon Complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)]<sup>+</sup></i> .....	78
4.3.4	<i>RMN de <sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} Obtido para o Complexo [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)]</i> .....	83

4.3.5	<i>RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} Obtido para o Complexo [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)]</i> .....	84
4.4	<b>Cristalografia de Raio-X de Monocristal do complexo <i>trans</i>-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub></b> .....	85
4.5	<b>Análise Termogravimétrica/DTA</b> .....	88
4.6	<b>Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio</b> .....	97
4.7	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV</b> .....	100
4.8	<b>Análise Elementar de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio-CHN</b> .....	102
4.9	<b>Voltametria Cíclica</b> .....	104
4.9.1	<i>Voltametria Cíclica dos Complexos Precursores</i> .....	104
4.9.2	<i>Voltametria Cíclica dos Materiais mPSi-APTS-ISN-RuL</i> .....	110
4.10	<b>Ensaio Catalíticos</b> .....	112
5	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	117
6	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	118
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	119
	<b>APÊNDICE A – COPYRIGHTS DAS FIGURAS ILUSTRATIVAS UTILIZADAS NO TÓPICO INTRODUÇÃO</b> .....	130
	<b>APÊNDICE B- ESPECTROS DE FTIR COMPARATIVOS PARA OS COMPOSTOS PRECURSORES</b> .....	134
	<b>APÊNDICE C - DADOS DE OBTENÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORTIVIDADE MOLAR (MOL L<sup>-1</sup> CM<sup>-1</sup>) DOS COMPLEXOS RUL OBTIDOS EM DICLOROMETANO</b> .....	137
	<b>APÊNDICE C- FIGURA B ESPECTRO DE UV-VIS E CURVA DE OBTENÇÃO DO VALOR DE ε PARA O ÍON COMPLEXO [RUCL(PHEN)(DPPB)(ISN)]<sup>+</sup> OBTIDO EM DICLOROMETANO</b> .....	138
	<b>APÊNDICE C - FIGURA C ESPECTRO DE UV-VIS E CURVA DE OBTENÇÃO DO VALOR DE ε PARA O COMPLEXO MER-[RU(OH<sub>2</sub>)(CL)<sub>3</sub>(DPPB)] OBTIDO EM DICLOROMETANO</b> .....	139
	<b>APÊNDICE C- FIGURA D ESPECTRO DE UV-VIS E CURVA DE OBTENÇÃO DO VALOR DE E PARA O COMPLEXO [RU(CL)<sub>2</sub>(PPH<sub>3</sub>)(BINAP)] OBTIDO EM DICLOROMETANO OBTIDO EM DICLOROMETANO</b> .....	140

APÊNDICE C – FIGURA E ESPECTRO DE UV-VIS E CURVA DE OBTENÇÃO DO VALOR DE E PARA O COMPLEXO [RU(PPH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SALEN)] .....	141
APÊNDICE D EM (A) DADOS DE OBTENÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORTIVIDADE MOLAR (MOL L <sup>-1</sup> CM <sup>-1</sup> ) DO COMPLEXO ÍON RUCL(PHEN) <sub>2</sub> (PPH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> OBTIDO EM DICLOROMETANO (B) ESTUDO DE SOLVATOCROMISMO DO ÍON COMPLEXO ÍON RUCL(PHEN) <sub>2</sub> (PPH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> .....	142
APÊNDICE E - COMPRIMENTOS (a) E ÂNGULOS (b) DE LIGAÇÃO DETERMINADOS PARA O COMPOSTO [RUCL(PHEN) <sub>2</sub> (PPH <sub>3</sub> )]PF <sub>6</sub> .....	143
APÊNDICE F - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA-MEV OBTIDOS PARA AS SÍLICAS MODIFICADAS COM OS COMPLEXO APÓS REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS CATALÍTICOS .....	147
APÊNDICE G – MAPAS DE EDS OBTIDOS PARA AS SÍLICAS MODIFICADAS COM OS COMPLEXOS .....	149
APÊNDICE H – DETALHAMENTO DO CÁLCULO DA TENTATIVA DE ESTIMAR A QUANTIDADE DE COMPOSTOS LIGADOS A SÍLICA .....	153
APÊNDICE I – VOLTAMOGRAMAS DO PADRÃO FERROCENO E BRANCO DOS ELETRÓLITOS SUPORTE: (A) PADRÃO FERROCENO EM CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> ; (B) PADRÃO FERROCENO EM DMSO SECO; (C) BRANCO CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> (D) BRANCO DMSO .....	156
APÊNDICE J – CROMATOGRAMAS DOS ENSAIOS CATALÍTICOS OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A UM DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMAS-CG/FID .....	158
APÊNDICE L – “MAPA” DOS COMPOSTOS OBTIDOS EM ENSAIOS CATALÍTICOS OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS - CG/EM- PICOS ATRIBUÍDOS ATRAVÉS DO EM .....	162

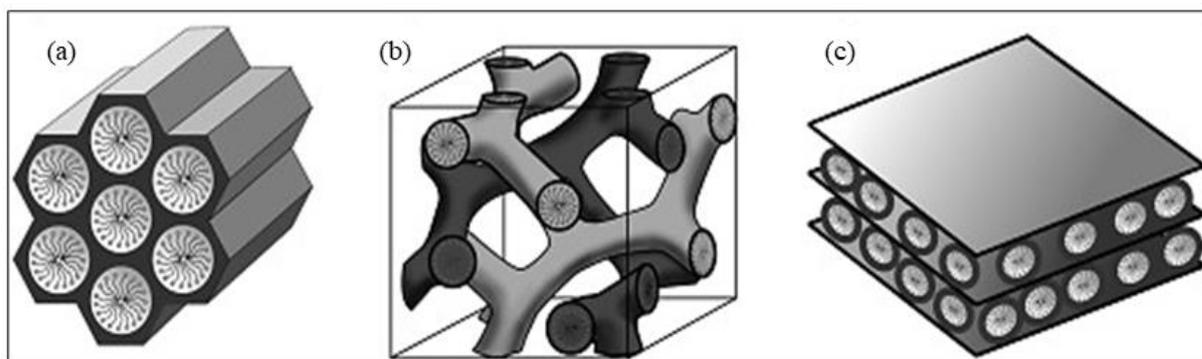
# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Silicatos Porosos

Os estudos com silicatos porosos ganharam impulso na década de 1990, sendo Kuroda e colaboradores os primeiros a relatar a obtenção de sílica mesoporosa com distribuição uniforme do tamanho e formato de poros, denominando estes materiais FSM-16 (*Folded Sheet Materials*) (YANAGISAWA *et al.* 1990). Quase na mesma época Beck e colaboradores descreveram a produção de peneiras moleculares, materiais da família MCM (*Mobil Composition Mater*) - MCM-41; MCM-48 e MCM-50- que apresentam como principal característica um arranjo hexagonal regular de poros (tamanho, formato e organização definidos) (BECK *et al.*, 1992) (SHINDE *et al.*, 2021). Na mesma década Zhao e colaboradores em Santa Barbara-CA obtiveram uma segunda classe importante destes materiais, as SBA-n (*Santa Barbara Amorfous*), como por exemplo a SBA-15 (ZHAO, 1998), sendo estes materiais classificados de acordo com os diâmetros de seus poros. A Figura 1 ilustra alguns dos materiais da família M41S.

**Figura 1.** Estruturas de materiais mesoporosos M41S: a) MCM-41 (poros hexagonais) b) MCM-48 (poros cúbicos), e c) MCM-50 poros lamelares (lamelar)

(Copyright de Angew. Chemie Int. Ed. Licença número 5441730490457; todos os copyrights estarão no Apêndice A)

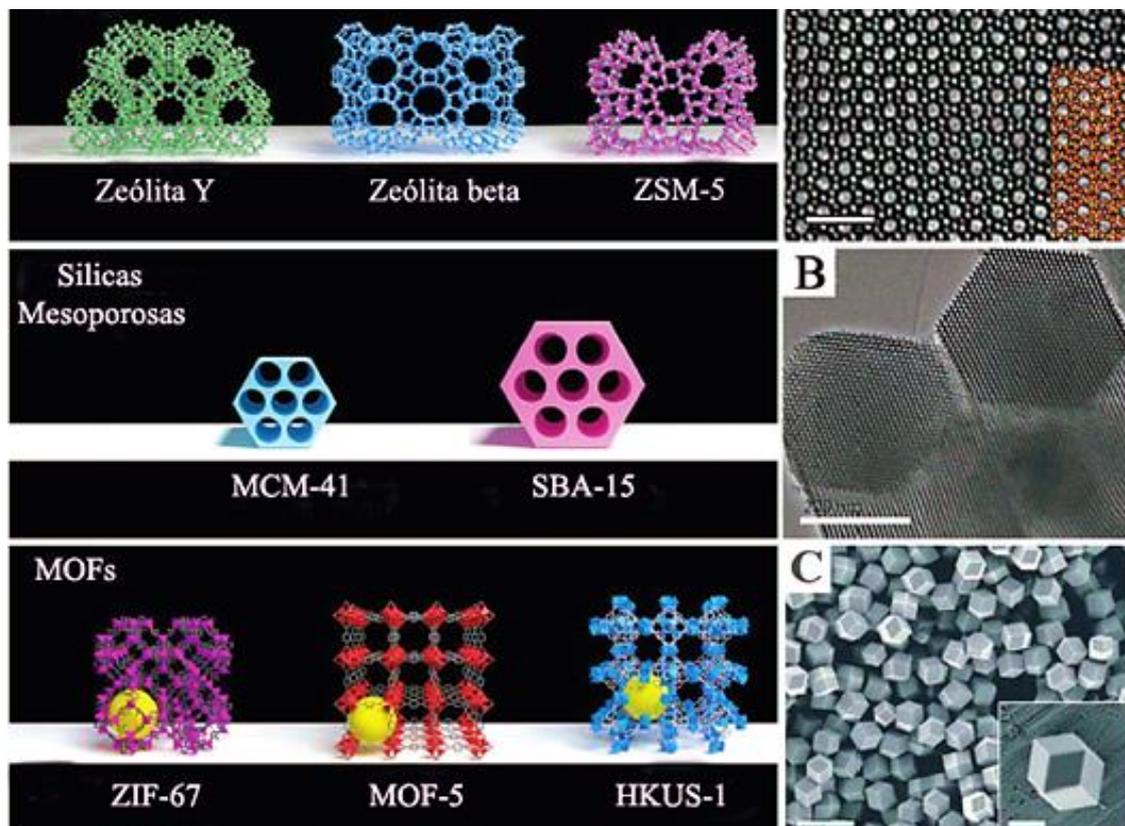


Fonte: Adaptado de HOFFMAN *et al.*, 2006, pg. 3217

Estes materiais apresentam grande área superficial, poros volumosos e de tamanhos ajustáveis (2-50 nm) que são características de grande interesse para aplicações em adsorção e em catálise. Os poros relativamente grandes na sílica mesoporosa facilitam a transferência de massa e a alta área superficial permite uma alta concentração de sítios ativos por massa de materiais. Assim as sílicas porosas permitem reações catalíticas envolvendo substratos e/ou produtos volumosos (LIANG *et al.*, 2017). Essa versatilidade permite a síntese de diferentes tipos de materiais porosos, com formatos e tamanhos de poros ajustáveis, a Figura 2 ilustra essa variedade de materiais porosos e sua classificação.

**Figura 2.** Ilustração dos diversos tipos de materiais porosos e sua classificação.

(Copyright de Adv. Materials, licença número 5441750574468, copyright estará disponível no Apêndice A).



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

A *International Union Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define materiais porosos em três categorias de acordo com o diâmetro dos poros do material. A classificação IUPAC é baseada no documento técnico de 1985, sendo válida para análises realizadas a 77 K e com nitrogênio como adsorbato (THOMMES *et al.*, 2015). A Tabela 1 ilustra essa classificação.

**Tabela 1.** Classificação IUPAC para materiais Porosos

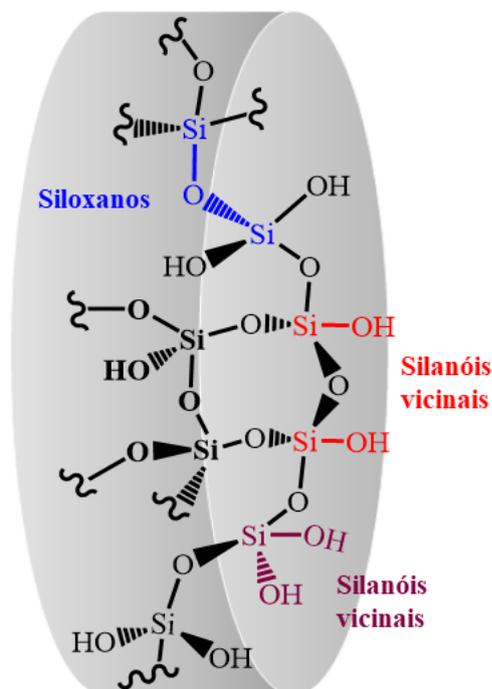
Classificação da IUPAC para Materiais Porosos	
Material	Diâmetro de Poro (nm)
Macroporoso	$\geq 50$
Mesoporoso	$2 < \Phi \leq 50$
Microporoso	$\Phi \leq 2$
Ultramicroporos	$\Phi < 0,7$

Fonte: Elaborado pelo Autor

As sílicas porosas são materiais quimicamente e termicamente estáveis com tamanho de poro uniforme, distribuição de poros, alta área superficial e alta capacidade de adsorção. O tamanho e a forma das partículas de sílica porosa, bem como a estrutura de seus poros podem ser ajustadas controlando parâmetros sintéticos como temperatura, tempo de reação, quantidade de silicato/fonte de sílica, ajustando-se a concentração/tipo de surfactante, alterando condições de calcinação; sendo esta última utilizada para remoção do molde (templates ou surfactante), a remoção também pode ser realizada por extração com solvente adequado em um sistema extrator Soxhlet (ARIGA *et al.*, 2007) (VERMA *et al.*, 2020). Logo, cada reagente presente na obtenção do material desempenha um papel fundamental nas características do material obtido.

Os silicatos, como a sílica, são compostos poucos reativos, apresentando em sua estrutura polimérica grupos  $\text{SiO}_2$  em um arranjo tetraédrico, sendo classificados em quatro grupos: Os silanóis terminais (livres ou isolados); silanóis geminais; siloxanos e silanóis vicinais. Dos reagentes mais comuns como fonte principal de sílica temos o tetraetilortosilicato (TEOS), um tipo de organosilano. A Figura 3 apresenta os grupos presentes na sílica.

**Figura 3.** Classificação dos grupos silanóis encontrado na estrutura da sílica



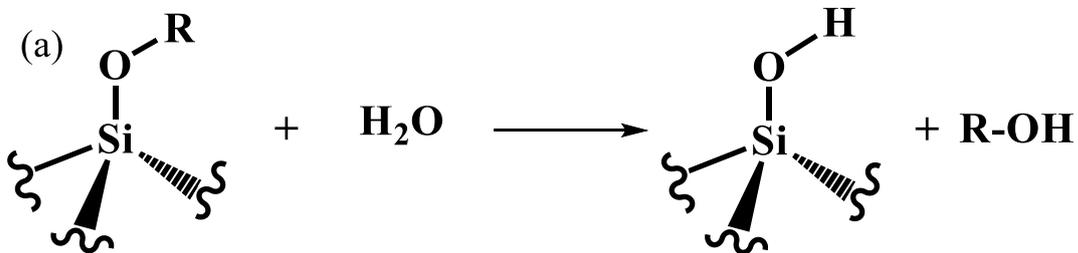
Fonte: Elaborado pelo Autor

Além de tudo já mencionado, é necessário um molde para o formato e tamanho dos poros, um agente direcionador de estrutura, normalmente um surfactante ou um *template*. Quando a reação ocorre em meio ácido ( $\text{pH} \approx 2$ ) favorece o processo de hidrólise do

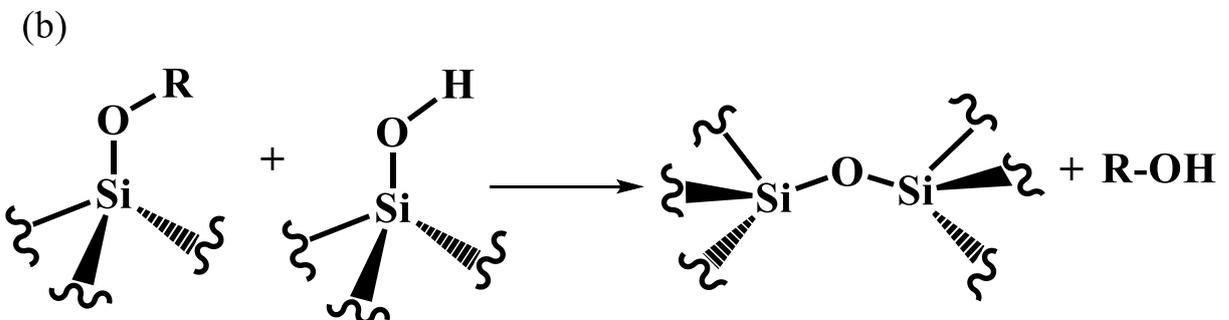
organosilano. A Figura 4, ilustra o processo de hidrólise que ocorre na obtenção de um silicato (CHOI; YANG, 2003) (NAIK; NATH; GHOSH, 2009).

**Figura 4.** Ilustração do processo de hidrólise de um organosilano na obtenção de um silicato poroso

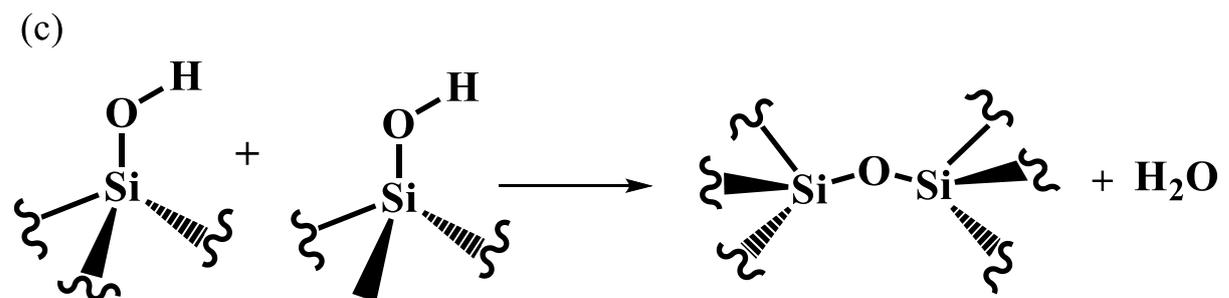
**Hidrólise:**



**Condensação de Álcool:**



**Condensação de Água:**

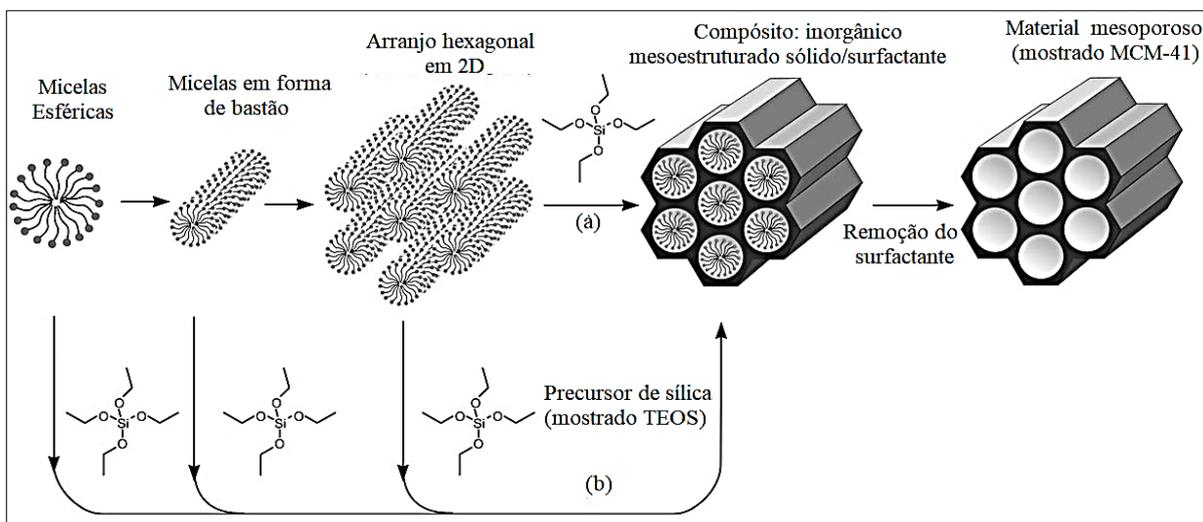


Fonte: Elaborado pelo Autor, com base NAIK; NATH; GHOSH, 2009 *et al.*, 2009

O processo geral para a obtenção de um silicato ocorre geralmente pelo processo sol-gel (ARIGA *et al.*, 2007). Para a obtenção dos silicatos da família MCM-41 (processo ilustrado na Figura 5), inicialmente uma emulsão do surfactante é preparada, após a estruturação das micelas o precursor de sílica é adicionado, recobrando assim as micelas formadas, após secagem o surfactante é removido por extração por solvente ou calcinação, sendo a calcinação mais comum devido promover uma melhor resistência mecânica ao silicato poroso obtido.

**Figura 5.** Ilustração da Obtenção de um material mesoporoso-Ilustrado MCM-41

(Copyright de Angew. Chemie Int. Ed. Licença número 5441730490457, disponível no apêndice A)

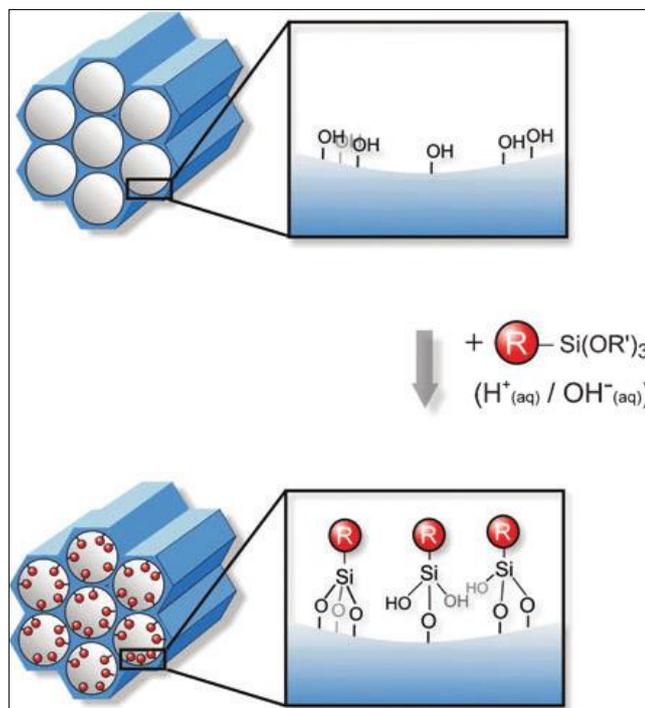


Fonte: Adaptado pelo autor de HOFFMAN *et al.* 2006

Os silicatos de um modo geral, como mencionado anteriormente, não são muitos reativos, logo para explorar suas propriedades químicas e físicas é necessário adicionar grupos orgânicos a estrutura destes materiais, funcionalizando os grupos silanóis. Agentes adequados necessitam ser empregados, chamados de agentes sililantes, que são alcóxidos orgânicos, sendo o mais comum o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS), processo denominado de sililação.

A funcionalização da superfície de um silicato com grupos orgânicos ocorre por duas rotas: o método do enxerto (*grafting*) e o método de co-condensação (síntese direta) (HOFFMANN *et al.*, 2006) (HOFFMANN, FROBA, 2011). O *grafting* refere-se à modificação subsequente das superfícies internas de fases mesoestruturadas de sílica após a obtenção do material, pós-síntese. Este processo é realizado principalmente pela reação de um organossilano do tipo  $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ , ou menos frequentemente clorosilanos,  $\text{ClSiR}_3$ , com o grupo silanol livre das superfícies dos poros (COSTA *et al.*, 2020), a Figura 6 ilustra esse processo.

**Figura 6.** Ilustração da Funcionalização por *grafting* de um silicato poroso, na figura MCM-41  
(Copyright Chemical Society reviews Licença número 1353123-1 pode ser visualizado no Apêndice A)



Fonte: HOFFMAN e FROBA, 2011, p.612

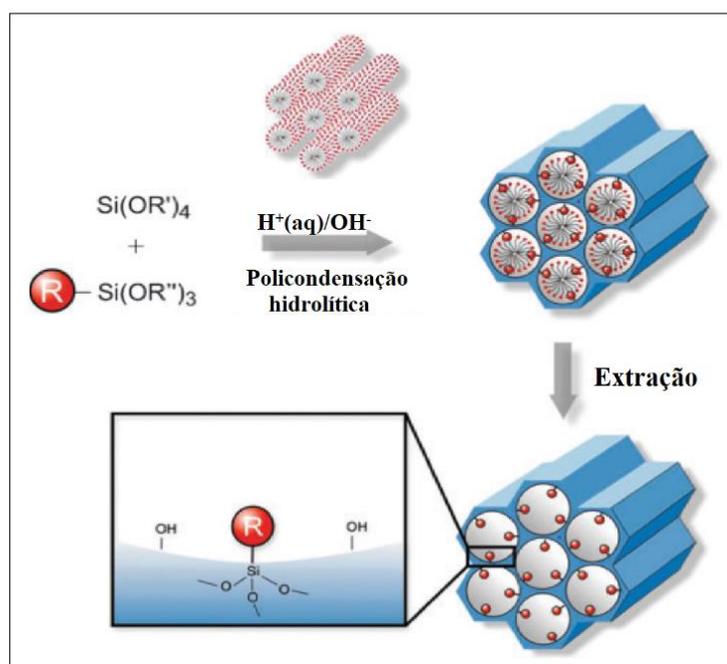
A principal vantagem deste método é de que, sob as condições sintéticas utilizadas, a mesoestrutura da fase de sílica é geralmente mantida, enquanto o revestimento das paredes é acompanhado por uma redução na porosidade. Os organosilanos reagem preferencialmente nas aberturas dos poros durante as etapas do processo sintético, a difusão de mais moléculas no centro dos poros pode ser prejudicada, que, por sua vez, pode levar a uma distribuição não homogênea dos grupos orgânicos dentro dos poros e um menor grau de ocupação. Em casos extremos (por exemplo, com enxertos de espécies muito volumosas), isso pode levar ao fechamento completo dos poros (bloqueio de poros) (COSTA *et al.*, 2020) (HOFFMANN *et al.*, 2006).

O método da co-condensação ocorre quando ao sintetizar organicamente fases uma sílica mesoporosa durante a condensação dos tetraalcoxissilanos [(RO)<sub>4</sub>Si (TEOS ou TMOS)], com terminais trialcóxiorganosilanos do tipo (R'O)<sub>3</sub>SiR, na presença de agentes direcionadores de estrutura leva a materiais com resíduos ancorados covalentemente às paredes dos poros (HOFFMANN *et al.*, 2006) (COSTA *et al.*, 2020), a Figura 7 ilustra o processo da co-condensação. A reação pode ser realizada em meio ácido (H<sup>+</sup>) ou básico (OH<sup>-</sup>).

O meio reacional comumente é a síntese destes materiais em meio levemente ácido, devido a possibilidade de obtenção de uma maior quantidade de grupo silanóis na superfície do

silicato, o que aumenta a quantidade de grupos disponíveis para a funcionalização destes materiais, possibilitando uma maior quantidade de grupos adicionados, quando comparado ao obtido por síntese em meio básico (NAIK; NATH; GHOSH, 2009).

**Figura 7.** Ilustração do Processo de Funcionalização de silicato via co-condensação - Ilustrado MCM-41  
(Copyright Chemical Society reviews Licença número 1356899-1 pode ser visualizado no Apêndice A)



Fonte: HOFFMAN e FROBA, 2011, pg. 613

A funcionalização com grupos orgânicos das paredes de silicatos permite a adição de diversos compostos a estrutura do silicato, tais como os composto de coordenação que podem ser ligados covalentemente a estrutura do silicato através destes grupos modificadores. Sendo assim, as propriedades químicas e físicas dos silicatos; como pouca reatividade química, baixa solubilidade (sendo solúveis apenas em ácido fluorídrico diluído e em soluções de bases fortes), boa estabilidade térmica (podendo serem utilizados em altas e baixas temperaturas, dependendo da estabilidade térmica do grupo adicionado a estrutura do silicato); certa resistência mecânica (podendo ser utilizados em baixas e altas pressões) e estrutura com tamanhos de poros moldáveis, lhes possibilita uma certa diversidade de aplicações.

Os materiais porosos estruturados podem ser utilizados como adsorventes (AHMED; RAMLI; YUSUP, 2017) (AL-ABSI *et al.*, 2022) (YILMAZ, 2022); suporte e heteroginização de catalisadores (BIAN *et al.*, 2021) (CHEN *et al.*, 2019) (DESHPANDE *et al.*, 2022), controle e liberação de fármacos (SILVA FILHO *et al.*, 2021), imobilização de biomoléculas e sensores (LASMI *et al.*, 2018) (FOPASE *et al.*, 2020) dentre outras aplicações.

## 1.2 Utilização de Compostos de Coordenação em Catálise

A catálise é uma importante área de estudos da química isso porque uma grande parte dos processos químicos, empregam catalisadores em pelo menos uma de suas etapas. O termo catálise foi empregado a primeira vez em 1835 pelo químico suíço Berzelius, mas uma definição mais adequada foi cunhada por Ostwald, em 1894, sendo que atualmente a IUPAC define catalisadores como substâncias que alteram a velocidade de conversão de reagentes a produtos, sem serem consumidas no processo e sem alterar o padrão global de energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) (RODUNER, 2014) (MCNAUGHT, 1997).

A catálise pode ser classificada como homogênea, na qual apenas uma fase está envolvida, substrato e catalisador se encontram na mesma fase (geralmente líquida), e a catálise heterogênea, quando o catalisador se encontra em uma fase distinta do meio reacional (geralmente um catalisador sólido em um meio reacional gasoso ou líquido). A seletividade e alta atividade (que fornece bons rendimento reacionais) são as principais vantagens da catálise homogênea, porém o processo de separação pode ocasionar destruição do catalisador. 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) (FENG; REN; JIANG, 2021).

Dentre os diversos catalisadores, os compostos de coordenação são bastante utilizados. Dentre estes, os complexos de rutênio vêm ganhando destaque, em especial os complexos de rutênio que apresentam em sua estrutura ligantes do tipo piridínicos (N-N) e do tipo fosfínicos (P-P), compostos conhecidos pelo uso em catálise. A combinação de átomos doadores macios (P) e doadores duros (N) desses ligantes, estabilizam íons metálicos em uma variedade de estados de oxidação e geometrias (AMENUVOR *et al.*, 2016); sendo estes complexos metálicos empregados como catalisadores em reações de hidrogenação de cetonas aromáticas (MEFTAH *et al.*, 2021) (LAZAR *et al.*, 2017) (DAYAN *et al.*, 2017) (NEWLAND *et al.*, 2017) (NOYORI; OHKUMA, 2001).

Esses complexos de rutênio têm potencial uso catalítico para uma vasta gama de aplicações, tais como as aplicações sintéticas de: desidrogenação, oxidação, hidrogenação, aminação de álcoois, N-alquilação de aminas, olefinas reação de metátese, alquilação de cetonas (ZHANG *et al.*, 2019) entre outras. Estas são algumas das mais variadas aplicações catalíticas de complexos de rutênio (HAFEEZ *et al.*, 2022).

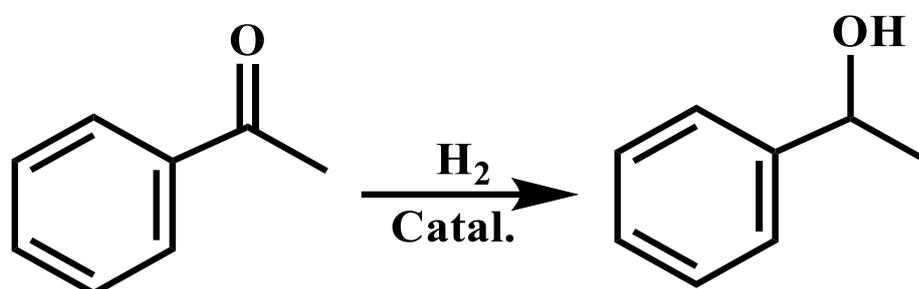
Catalisadores heterogêneos podem ser obtidos através da adição de catalisador homogêneo a superfície de silicatos porosos, tornando possível a união da seletividade da

catalise homogênea à vantagens da catalise heterogênea (reciclagem/reutilização e separação do catalisador/substrato), sendo um substrato comum para ensaios catalíticos a acetofenona (1-fenilet-1-ona).

### 1.3 Reações Catalisadas de Acetofenona

Uma das reações catalisadas mais comuns para o substrato acetofenona, são as reações de hidrogenação catalítica. A hidrogenação do grupo carbonila da acetofenona fornece, como principal produto, o álcool 1-feniletanol. Esse processo é ilustrado na Figura 8.

**Figura 8.** Ilustração da reação de hidrogenação catalítica da acetofenona a 1-feniletanol



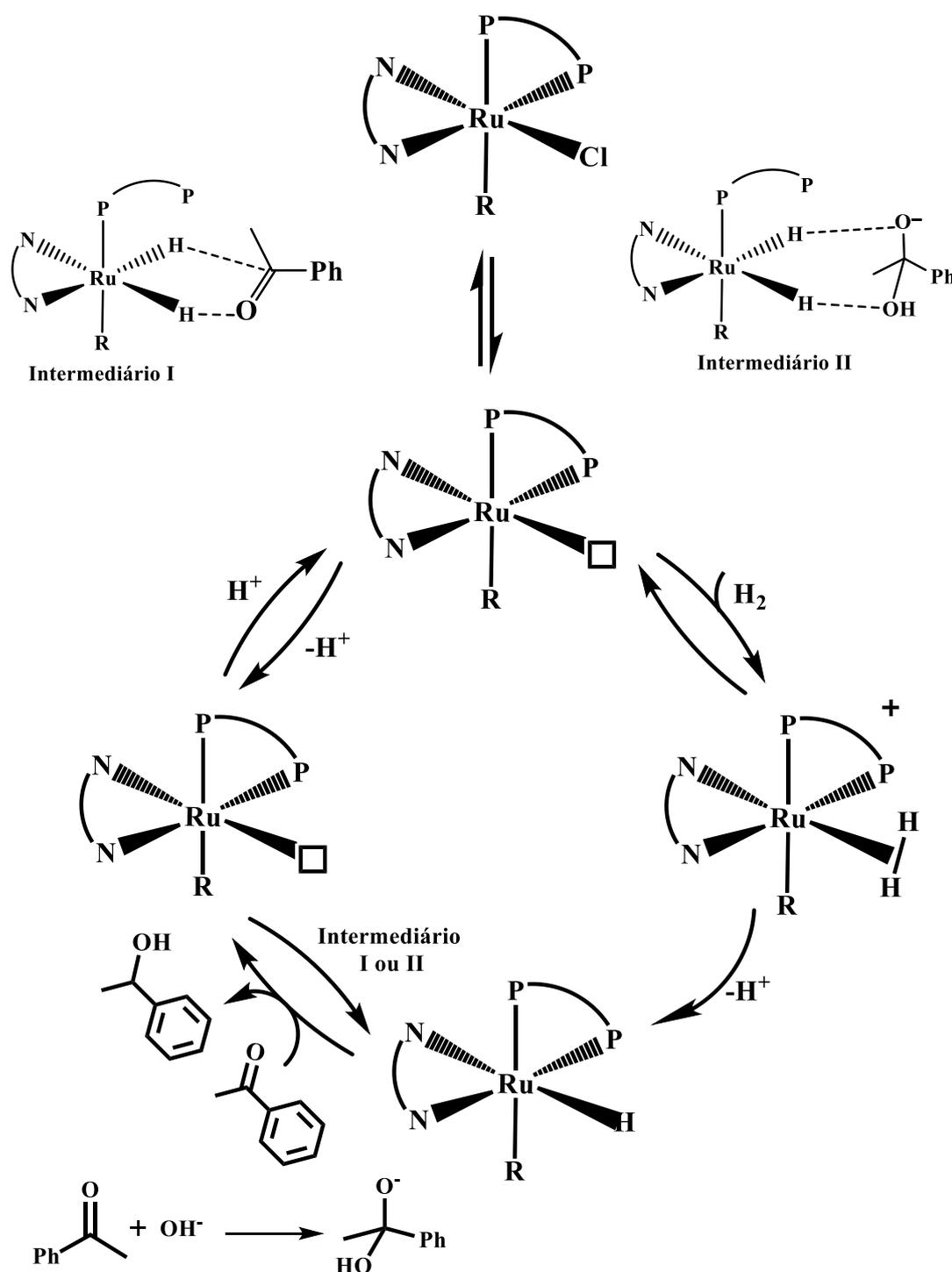
Fonte: Elaborado pelo autor

O produto é bastante empregado na indústria química, farmacêutica, perfumaria etc. Nesse sentido o desenvolvimento de catalisadores homogêneos seletivos para obtenção do produto de interesse vem sendo estudado nos últimos anos podendo-se citar, dentre estes, os complexos de rutênio. Alguns desses compostos apresentaram excelente seletividade exemplificando o complexo [(p-cymene)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>; L-prolineamida, sintetizado por Meftah e colaboradores (MEFTAH *et al.*, 2021), que apresentou elevados rendimentos a baixas temperaturas. Devido as dificuldades de reciclagem destes catalisadores, porém, a heterogeneização, ou o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, de complexos de rutênio para hidrogenação catalítica tem sido objeto de estudos (DUB *et al.*, 2014).

O mecanismo da hidrogenação catalítica da acetofenona mais aceito pela literatura encontra-se ilustrado na Figura 09. Para as reações de hidrogenação da acetofenona assistidas por base em meio de isopropanol, sugere-se a substituição de um ligante do complexo, geralmente cloreto (Cl<sup>-</sup>), por H<sub>2</sub> que, por sua vez, experimenta desprotonação pelo solvente (que atua como base) formando um hidreto complexo. A este complexo, pode-se coordenar reversivelmente o intermediário I ou II, sendo o II o mais provável, pois este é obtido a partir da ativação da acetofenona pela base (KOH) presente no meio (uma segunda proposta, não ilustrada, é a protonação do álcool como fonte do hidreto). O intermediário formado, então, reage com o substrato em uma etapa de transferência de hidrogênio (mecanismo de empréstimo

de hidrogênio) levando à formação do produto de hidrogenação, um álcool, e revertendo o complexo à sua estrutura inicial (SILVEIRA *et al*, 2021) (DUB *et al*, 2014).

**Figura 9.** Proposta de mecanismo de reação catalítica de hidrogenação da acetofenona por um complexo de rutênio com ligantes do tipo P-P e N-N (Reproduzido/Adaptado com permissão de Copyright © 2014, American Chemical Society J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 3505–3521- Apêndice A)

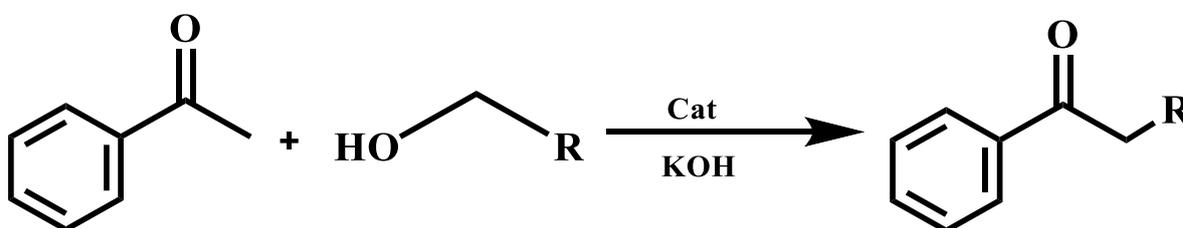


Fonte: Elaborado pelo autor, baseado em DUB, 2014, pg. 3506

#### 1.4 Alquilação de Cetona Aromática -Acetofenona

A alquilação catalítica de cetonas é uma área de bastante interesse, principalmente porque o método tradicional deste tipo de reação emprega haletos de alquila e enolatos, derivados de cetonas, que são contaminantes para o meio ambiente (DUB *et al.*, 2014). Há diversos relatos na literatura sobre a utilização de complexos de rutênio em catálise homogênea em reações de alquilação, como por exemplo  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPH}_3)_3]$  e  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4(\text{Cl})_2]$  (DMSO = dimetilsulfóxido) (KWON *et al.*, 2005) (YANG; WANG; CHANG, 2022). A Figura 10 ilustra uma reação genérica da alquilação da acetofenona, sendo o produto obtido dependente da estrutura do álcool utilizado na reação.

Figura 10. Ilustração do processo geral de alquilação da acetofenona

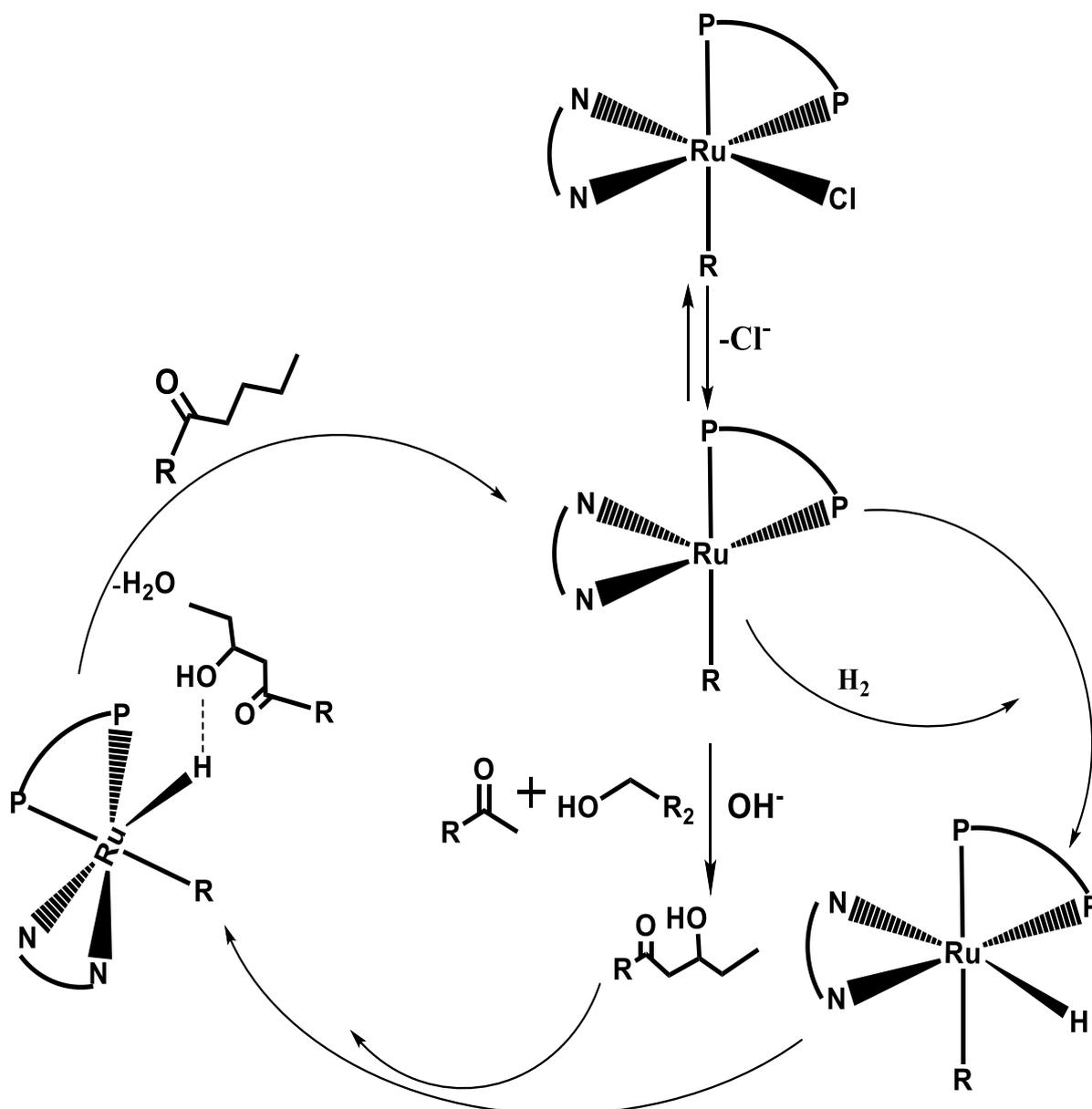


Fonte: Elaborado pelo Autor

O mecanismo mais amplamente aceito na literatura, considera que a  $\alpha/\beta$ -alquilação direta de cetonas seja iniciada pela desidrogenação do álcool para formar um intermediário carbonila (aldeído ou cetona). Após essa etapa há uma condensação aldol com a cetona inicial para produzir uma cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada e  $\text{H}_2\text{O}$ . Em seguida, tem-se uma re-hidrogenação, usando o hidrogênio gerado na primeira etapa para produzir a cetona alquilada final. Esse mecanismo é denominado de transferência automática de hidrogênio ou empréstimo de hidrogênio (GAYATHRI *et al.*, 2022) (ZHANG *et al.*, 2019). A Figura 11 ilustra a participação catalítica de um complexo de rutênio em um mecanismo geral de alquilação de cetonas aromáticas.

Assim como na hidrogenação, compostos de coordenação, tais como complexos de rutênio com ligantes N-N e P-P atuam como catalisadores bastante efetivos neste tipo de catálise (CAO *et al.*, 2018) (LIU *et al.*, 2017). Nesses casos, o solvente de reação (álcoois primários, secundários e aromáticos) também influencia nesse processo podendo gerar diferentes produtos (THIYAGARAJAN; VIJAYA SANKAR; GUNANATHAN, 2020) (DANG *et al.*, 2015).

**Figura 11.** Ilustração de um mecanismo geral de alquilação de cetonas aromáticas por complexos de rutênio P-P e N-N na presença de  $H_2$  (Reproduzido/Adaptado com permissão de Copyright © 2019, American Chemical Society. *Organometallics* 2019, 38, 654–664)



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado em ZHANG, 2019 pg. 660

Neste contexto, complexos de rutênio com ligantes N-N e P-P com atividade catalítica já conhecida em meio homogêneo, são considerados bons candidatos à heterogeneização. A motivação deste trabalho reside, portanto, na possibilidade real de aplicar tais complexos em catálise heterogênea usando, como suporte sólido, matrizes porosas de sílica.

## 2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Tendo em vista a importância de compostos de coordenação em aplicações catalíticas, é de interesse imobilizar tais sistemas sobre matrizes de sílica, fazer a caracterização completa dos materiais produzidos e testar a atividade catalítica em reações consideradas modelos, tais como hidrogenação e alquilação da molécula de acetofenona.

### 2.1 Objetivo Geral

Síntese e caracterização dos complexos de rutênio *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(dppb)(phen)]; *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)], [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] e [RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>, imobilizar em microesferas de sílica (mPSi) funcionalizadas com isonicotinamida (mPSi-APTS-ISON) para aplicar os materiais obtidos em ensaios catalíticos, empregando acetofenona como substrato. Os compostos *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(dppb)(phen)], *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)] (ARAÚJO *et al*, 2005); [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)] (FRANCISCO, T. 2015) e [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] (LUO; LIN, 2005) já tiveram suas atividades catalíticas em meio homogêneo reportadas na literatura, sendo inédito, porém a imobilização sobre mPSi para fins de heterogeneização.

### 2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar e caracterizar microesferas de sílica (mPSi);
2. Funcionalizar as microesferas de sílica com o composto 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS) para produzir mPSi-APTS;
3. Coordenar o composto isonicotinamida (ISON) à mPSi-APTS para produzir o material mPSi-APTS-ISON;
4. Sintetizar e caracterizar os complexos *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)], *cis*-[RuCl(phen)(dppb)(ISON)]PF<sub>6</sub>, *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)], [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] e [RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>;
5. Imobilizar os complexos sintetizados (item 4) sobre mPSi-APTS-ISON via coordenação;
6. Caracterizar os materiais mPSi-APTS-ISON-RuL, onde L refere-se às diferentes esferas de coordenação dos compostos listados no item 4;
7. Realizar ensaios de catálise heterogênea usando acetofenona como substrato.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

As sínteses dos complexos foram realizadas no Laboratório de Bioinorgânica, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI), da UFC. As análises de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizadas no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear – CENAUREMN (UFC). As análises em estado sólido de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP. As análises cromatográficas, cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização de chamas- CG/FID foram realizadas no Laboratório de Materiais e Catálise - Langmuir (DQAFQ-UFC). As análises cristalográficas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia Estrutural (LABCRES-UFC).

#### 3.1 Obtenção da atmosfera de Argônio

Nos experimentos em que houve a necessidade de retirada de oxigênio do meio reacional, utilizou-se argônio de procedência White Martins<sup>®</sup>. Os experimentos foram realizados em Schlenk usando gás comercial, o qual foi tratado para a retirada dos resíduos de oxigênio e água, em um sistema constituído de colunas contendo sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador BTS-R-11.9 (Fluka Chemika).

#### 3.2 Descrição dos reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados no presente estudo estão listados na Tabela 2. Vale ressaltar que a maioria das reações citadas ocorreram em atmosfera de argônio e empregando um sistema padrão *schlenk*.

**Tabela 2.** Lista de reagentes e procedência dos reagentes empregados neste estudo

Reagente/Solvente	Procedência	Grau de Pureza
1,10-fenantrolina	Start Bioscience	98%
1,4 bis-difenilfosfinabutano (dppb)	Sigma-Aldrich	98%
2,2' -bis(difenilfosfina)-1,1' -binafitil (binap)	Merck	97%
3- aminopropiltrióxissilano (APTS)	Aldrich	98%
Acetonitrila	Tedia	99,8%
Ácido Clorídrico (HCl)	Synth	36-38%
Álcool i sopropílico	Tedia	99,9%
Ácido Trifluoroacético	Tedia	>99%
Carvão ativo	Synth	-
Brometo de Potássio (KBr)	Sigma-Aldrich	99,98%

Clorofórmio	Synth	99%
Diclorometano	Tedia	99,9%
Dimetilformamida (DMF)	Merck	99%
Dimetilsulfóxido	Synth	99%
Etanol	Biograde	98%
Éter Etílico	Biograde	99%
Etilenodiamina	Synth	97%
Hidróxido de sódio		
Hidróxido de Potássio KOH	Synth	87%
Hexafluorofosfato de tetrabutylamônio	Sigma-aldrich	98%
Hexafluorofostato de amônio	Merck	99,98%
Hexano	Synth	98%
Metanol	Vetec	99%
Peneira molecular 4 Å	Sigma-Aldrich	-
Permanganato de Potássio (KMnO <sub>4</sub> )	Merck	>99%
Quitosana (MM: 48x10 <sup>4</sup> g/mol)	-	86%*
Salicilaldeído	Sigma-aldrich	98%
Sephadex LH-20	Sigma-Aldrich	25-100µm
Sílica pirogênica AEROSIL® R 9200	Synth	-
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Aldrich	99%
Tolueno	Synth	99%
Tricloreto de rutênio (Ru(Cl) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O)	Precious Metals online	99%
Trifenilfosfina	Merck	99%
Ácido Trifluoroacético (HTFA)	Tedia	>99%

\*Grau de desacetilação

Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.3 Técnicas Empregadas na Caraterização dos Materiais Obtidos

#### 3.3.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FTLA 2000-102, ABB-BOMEM, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, 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 de sua estrutura, um branco de sílica calcinada foi obtido.

### 3.3.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível.

Os espectros de absorção nas regiões do ultravioleta/visível foram obtidos em um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 500 UV-Vis-NIR. Utilizou-se pastilhas de KBr para obtenção dos espectros na seguinte proporção: KBr (55 mg) / analito (2 mg). Quando necessário, ajustes foram realizados.

Os espectros obtidos em solução foram realizados em um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453 Diode-Array, usando cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico e solvente adequado para cada composto estudado.

### 3.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ e $^{13}\text{C}$ no estado sólido

As amostras de microesferas de sílica modificadas foram analisadas no Laboratório de RMN do Instituto de Química da UNICAMP. Utilizando um Espectrômetro Bruker Avance II+400. As medidas de  $^{13}\text{C}$  foram realizadas numa frequência de 100,6 MHz e foi utilizada a técnica de polarização cruzada (CP-MAS) para a obtenção dos espectros, com repetição de 3s e tempo de contato de 3ms, adamantano ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) foi usado como padrão de referência. As medidas de  $^{29}\text{Si}$  foram realizadas numa frequência de 79,5 MHz, com uma sonda 2R 10KHZ, e os espectros foram obtidos com desacoplamento do próton (HPDEC), com tempo de repetição de 60 s e ângulo de  $90^\circ$ . Caulinita foi usada como padrão de referência.

### 3.3.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

As análises de RMN obtidas em solução foram realizadas no Centro Nordestino de Aplicação e uso da Ressonância Magnética Nuclear - Cenaurem da UFC. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e COSY e  $^{13}\text{C}$  em solução foram obtidos no CENAUREM a partir de um espectrômetro AVANCE DPX 300 Bruker, a 300/500 MHz, utilizando-se como solvente clorofórmio deuterado.

Em alguns casos a obtenção dos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  foi necessário, sendo utilizado acetona deuterada ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ ) como solvente e os deslocamentos químicos foram determinados em relação ao composto  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%, padrão do equipamento), também obtido no CENAUREM-UFC.

### 3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Estudos de termogravimetria (TGA) acompanhados de análise térmica diferencial (DTA) foram realizados para se obter informações sobre a modificação e imobilização de complexos na sílica microporosa nas sucessivas etapas de preparação. As curvas termogravimétricas/DTA foram obtidas aquecendo as amostras em porta amostra de platina, na faixa de temperatura de 25 a 1000  $^\circ\text{C}$ , em atmosfera de ar sintético. 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  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  com fluxo de gás inerte a  $10\text{ mL min}^{-1}$ .

### 3.3.6 Isotermas de Adsorção/dessorção de $\text{N}_2$

Através das isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  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 (SING, 1982). 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/dessorção de nitrogênio a temperatura de  $77,0\text{ K}$  ( $-196,0^{\circ}\text{C}$ ). As análises foram realizadas no Laboratório de Ciências e Tecnologia dos Materiais (LCTM) no Departamento de Física da UFC em um analisador de adsorção gasosa modelo *Surface area and porosity analyzer* (micromeritics ASAP 2020).

### 3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens de microscopia eletrônica foram obtidas no Departamento de Física da UFC na Central Analítica empregando microscópio de varredura FEG Quanta 450 ambiental com EDS/EBSD, estágio de resfriamento e aquecimento. Para a metalização das amostras com recobrimento de ouro de  $20\text{ }\mu\text{m}$  utilizou-se uma metalizadora Quorum QT150ES (possibilidade de cobertura com ouro, irídio, crômio e carbono).

### 3.3.8 Análise Elementar

A técnica de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi empregada com o intuito de quantificar a quantidade de composto formado na estrutura da sílica modificada, sendo obtida para cada etapa de modificação, bem como da mPSi com a finalidade de definir o quanto de C e N pode ser adsorvido da atmosfera, ou resquícios de quitosana na mPSi, obtendo um branco para esta análise. A análise foi realizada no departamento de química da Universidade Federal do Ceará-UFC, o equipamento utilizado foi o Analisador Elementar - Perkin Elmer 2400 series II no modo CHN, utilizado hélio como gás de arraste a um fluxo de  $50\text{ mL/min}$ .

### 3.3.9 Medida Eletroquímica – Voltametria cíclica

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica foram realizadas em 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 mol L<sup>-1</sup> (pH=3,5-3,7).

Para os complexos não ligados a sílica foi empregado como eletrólito suporte o sal Hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (HTBAPF<sub>6</sub>), na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> sendo o solvente escolhido de acordo com a melhor solubilidade do complexo, foi empregado um sistema convencional de três eletrodos, carbono vítreo como eletrodo de trabalho; platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência.

### **3.3.10 Análise por Cromatografia Gasosa dos Ensaio Catalíticos**

A cromatografia gasosa foi empregada para analisar a formação de produtos durante os ensaios catalíticos. Foram empregadas duas técnicas de cromatografia, a cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização de chamas -CG/FID e também a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas -CG/EM, esta última foi empregada como uma técnica de caracterização dos compostos formados nos ensaios catalíticos.

A cromatografia por CG/FID foi realizada no Laboratório de Adsorção e Catálise (Langmuir) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química-DQAFQ da Universidade Federal do Ceará-UFC. As análises foram realizadas em um cromatógrafo da marca Simple Chrom II, um CG dotado com detector de ionização por chama de hidrogênio (FID) e coluna cromatográfica capilar 5% polar DB-5 da Agilent com dimensões 20m x 0,18mm x 0,4µm, empregando como gás de arraste mistura hélio/nitrogênio a uma pressão de 1,70 atm, gás de queima hidrogênio a 2,72 atm, o volume injetado de amostra foi de 1µL para cada injeção de forma manual. Demais informações das medidas são: temperatura do injetor 230 °C, temperatura da coluna 3 min a 90 °C com rampa até 130 °C.

As análises envolvendo CG/EM foram realizadas no Laboratório de Análise de Traços -LAT também do DQAFQ da UFC, foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu QP 2010 Plus, com uma coluna cromatográfica capilar 5% polar DB-5 30m x 0,25mm x 0,25µm obtida da Agilent- EUA. O volume injetado foi de 1µL. Demais especificações, fluxo com velocidade linear; pressão de 13 kPa; Fluxo total 26 mL min<sup>-1</sup>; fluxo da coluna 0,45 mL min<sup>-1</sup>. Condições do detector de massas: temperatura da fonte de íons: 230 °C, interface 300 °C, modo de aquisição: scan; relação carga massa (m/z) de 18 a 500 m/z.

### **3.4 Rotas reacionais de sínteses dos complexos metálicos**

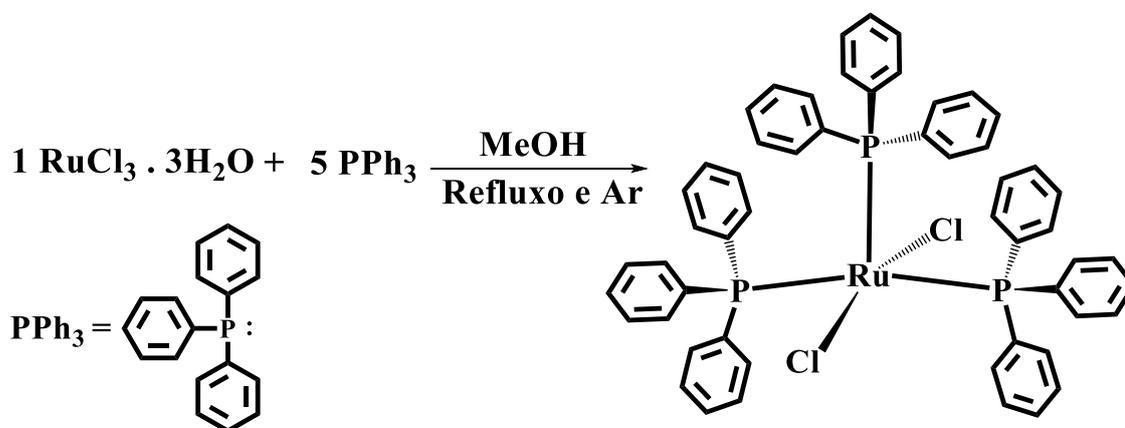
Os complexos foram sintetizados seguindo-se métodos bem descritos na literatura, sempre realizando pequenas modificações quando necessárias. Todas as sínteses descritas

foram realizadas em um sistema padrão de *Schlenk*. Ressalta-se que os compostos *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(dppb)(phen)] (QUEIROZ *et al.*, 1998); *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)] (DINELLI *et al.*, 1999); [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)] (JOSHI *et al.*, 1992) e [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] (LIANG; YU; CHE, 2002) são de interesse para imobilização nas microesferas de sílica modificadas por possuírem atividade catalítica reportada na literatura (ARAUJO *et al.*, 2005) (FRANCISCO, T. 2015) (LUO; LIN, 2005).

### 3.4.1 Síntese do complexo do diclorotris(trifenilfosfina)rutênio(II) –[Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

Em 200,0 mL de metanol, previamente desaerado, foram adicionados 1,0 g (4,0 mmol) de cloreto de rutênio (RuCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O) e 5,75 g (22,0 mmol) de trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>). 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 hexano quente, para a remoção do excesso do fosfina livre, e posto para secar em dessecador (STEPHENSON; WILKINSON, 1966) (FACCHETTI *et al.*, 2016). A Figura 12, ilustra o processo reacional e a estrutura do composto proposto (rendimento ~95%).

**Figura 12.** Ilustração da rota reacional para síntese do complexo [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]



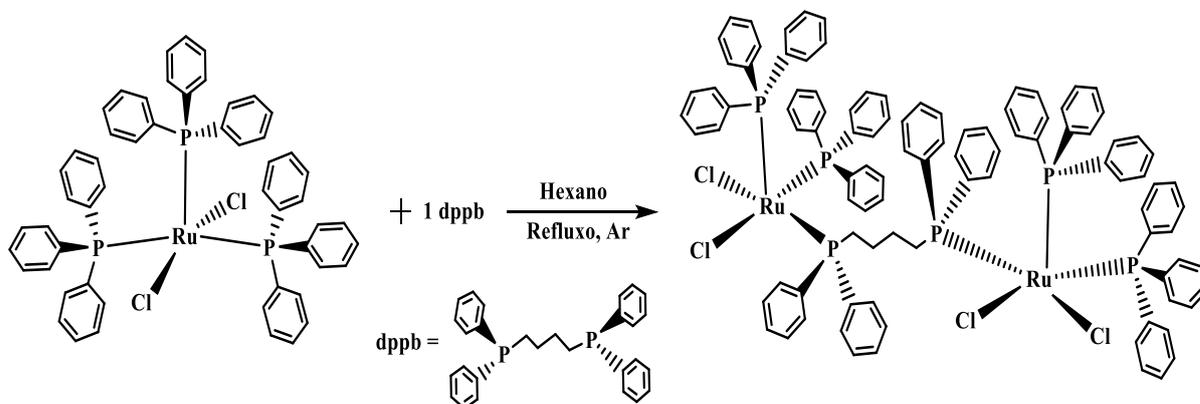
Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.2 Síntese do complexo complexo $\mu$ -1,4bis(difenilfosfinabutano)-bis[diclorobis(trifenilfosfina)rutênio(II)], [(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru( $\mu$ -dppb)Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

O complexo [(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru( $\mu$ -dppb)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] foi sintetizado a partir de rota descrita na literatura (JUNG *et al.*, 1984) (RIBEIRO *et al.*, 2020). A um frasco contendo 300,0 mL de hexano, previamente desaerado, foram adicionados 2,0 g (2,0 mmol) do complexo [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] e 1,8 g (2,0 mmol) de 1,4-bis(difenilfosfinabutano) (dppb). A reação foi mantida sob agitação, refluxo e atmosfera inerte por 6 horas. Após esse período, um precipitado de cor verde foi filtrado, lavado com hexano quente para remoção do excesso de fosfina livre e

posto para secar a pressão reduzida em dessecador. A Figura 13 ilustra a rota reacional e a estrutura do composto obtido (rendimento ~ 93%).

**Figura 13.** Ilustração do esquema de síntese para obtenção do complexo  $[(Cl)_2(PPh_3)_2Ru-\mu-dppb)Ru(PPh_3)_2(Cl)_2]$

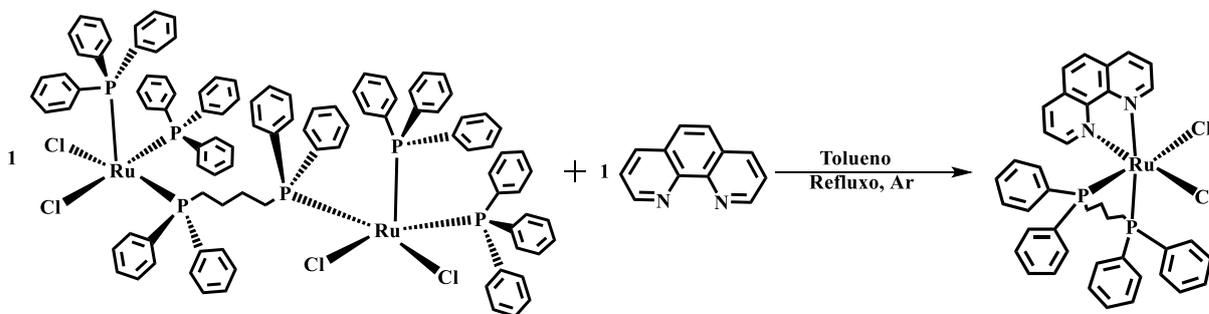


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.3 Síntese do complexo *cis*-dicloro1,10-fenantrolina1,4-bis(difenilfosfinabutano)rutênio(II), *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(dppb)(phen)]

O complexo *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)] foi sintetizado a partir de procedimento descrito na literatura (DIAS *et al.*, 2020) (QUEIROZ *et al.*, 1998). A um frasco contendo 25,0 mL de tolueno, previamente desaerado, foram adicionados 220,0 mg (0,12 mmol) do complexo  $[(Cl)_2(PPh_3)_2Ru(\mu-dppb)Ru(PPh_3)_2(Cl)_2]$  e 21,6 mg (0,12 mmol) de 1,10-fenantrolina (phen). De imediato se observou uma mudança de cor e a reação foi deixada prosseguir por 48 horas quando 20,0 mL de hexano, previamente deaerado, foram adicionados resultando na precipitação do complexo. O sólido foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com éter etílico e colocado em dessecador. A Figura 14 ilustra a rota de obtenção deste composto (rendimento ~94%).

**Figura 14.** Ilustração do processo reacional para obtenção do complexo *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)]

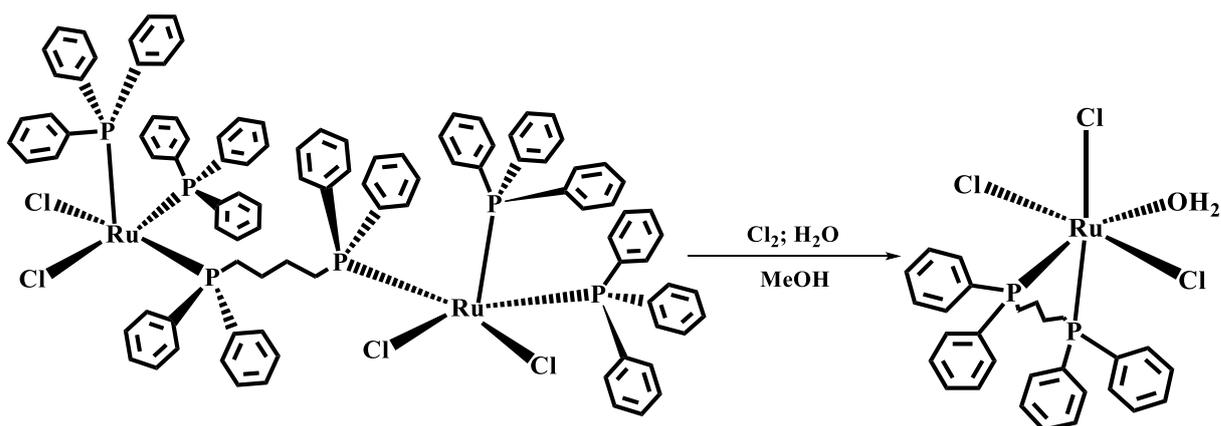


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.4 Síntese do complexo meridional aquatricloro1,4bis(difenilfosfinabutano)rutênio(III), $mer$ -[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)]

Inicialmente, foi montado um sistema de gotejamento, onde em funil de decantação foi adicionado ácido clorídrico concentrado e este conectado a um Kitassato contendo permanganato de potássio, após estes reagirem ocorre produção de gás cloro (Cl<sub>2</sub>) e vapor de água (H<sub>2</sub>O). Esse sistema foi conectado a um Schlenk que continha 100,0 mg (0,12 mmol) do complexo [(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(μ-dppb)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] dissolvidos em 100,0 mL de metanol. Borbulhou-se gás cloro (em excesso), sob agitação, até se observar uma mudança de cor da solução de verde para vermelha. Em seguida, a solução resultante foi filtrada em um funil de placa porosa e o precipitado lavado com hexano quente (ARAÚJO *et al.*, 2005). O produto foi posto para secar em dessecador. A Figura 15, ilustra a rota reacional para obtenção do composto (rendimento ~87%).

**Figura 15.** Ilustração da rota reacional para obtenção do complexo  $mer$ -[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)]

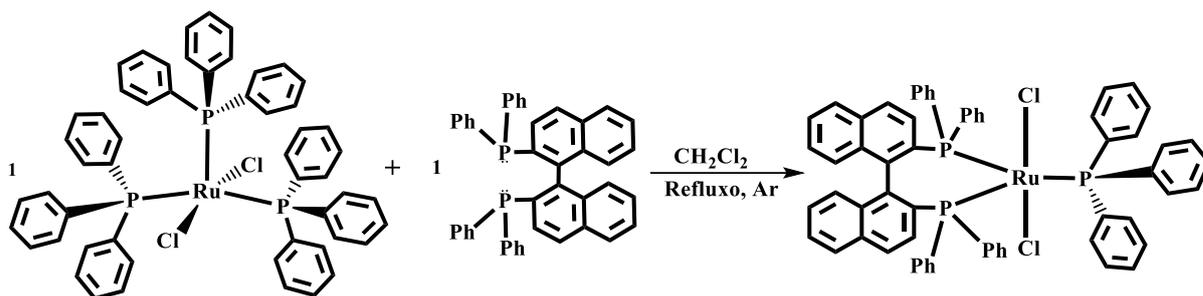


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.5 Síntese do complexo diclorotrifenilfosfina2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binafítíl) rutênio(II), [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)]

A um frasco contendo 15,0 mL de diclorometano, previamente desaerado, foram adicionados 0,12 g (0,125 mmol) do complexo [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] com equivalente molar (77,83 mg) do ligante binap (2,2' -bis(difenilfosfina)-1,1' -binafítíl). Após 10 horas de reação, foram adicionados 15,0 mL de éter dietílico para a obtenção de um precipitado verde o qual foi filtrado, lavado com éter dietílico e hexano e posto para secar a vácuo (GIBOULOT *et al.*, 2019) (JOSHI *et al.*, 1992) (MACFARLANE *et al.*, 1998) (rendimento ~ 90%). A Figura 16 ilustra a rota de obtenção do composto [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)].

**Figura 16.** Ilustração da rota reacional para obtenção do complexo  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(\text{binap})]$

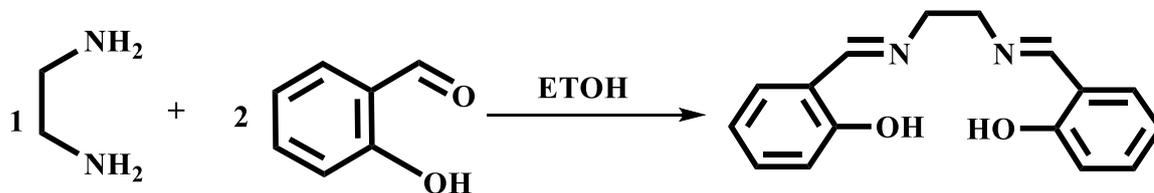


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.6 Síntese do ligante *bis*-(NN'-disaliciletilenodiamina), salen-H<sub>2</sub>

A um frasco contendo 3,0 mL de etanol (95,0 %) foram adicionados 0,30 mL (2,8 mmol) de salicilaldeído e, em seguida, 0,10 mL (1,4 mmol) de etilenodiamina (Et<sub>2</sub>N) (98%), conforme procedimento previamente descrito na literatura (AUDRIETH, 1950) (LEE *et al.*, 2020). A mistura foi mantida sob agitação e banho de gelo /água resultando na precipitação de um sólido amarelo que foi filtrado e lavado com água. A Figura 17 ilustra a rota de obtenção do ligante salen-H<sub>2</sub> (rendimento ~95%).

**Figura 17.** Ilustração da reação para obtenção do ligante salen-H<sub>2</sub>

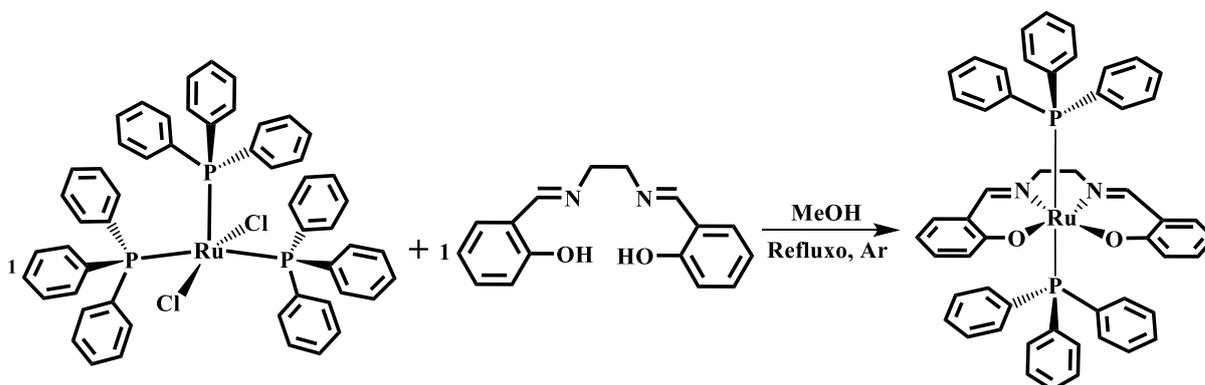


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.7 Síntese do complexo *bis*(trifenilfosfina)*bis*(NN'-disaliciletilenodiamina)rutênio(II), $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$

Uma solução foi preparada pela dissolução de 200,0 mg (0,74 mmol) de salen-H<sub>2</sub> em metanol, previamente deaerado por 20 min com argônio. Na sequência 100 mg do complexo  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0,104 mmol) e 1,0 mL de trietilamina foram adicionados ao meio reacional, O sistema foi mantido sob argônio, refluxo e agitação por 12 horas. Após esse período, adicionou-se éter etílico lentamente para forçar a precipitação. A mistura foi filtrada em funil de placa porosa e, após a secagem, o sólido foi recristalizado por difusão em éter dietílico em uma solução de diclorometano (LIANG; YU; CHE, 2002) (BORASE; THALE; SHANKARLING, 2018) (rendimento ~87%). O esquema reacional é ilustrado na Figura 18.

**Figura 18.** Ilustração do processo reacional para obtenção do complexo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$

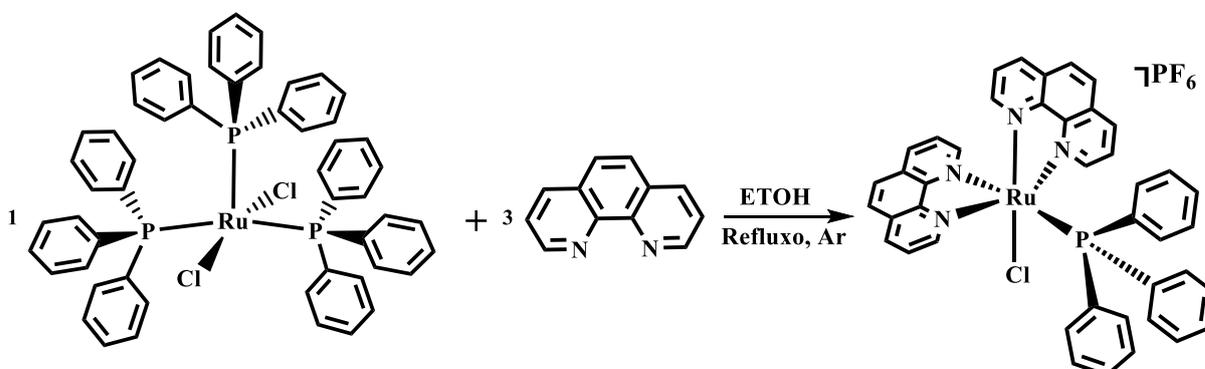


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.8 Síntese do complexo hexafluorofosfatoclorobis(1,10-fenantrolina)trifenilfosfina rutênio(II), $[\text{RuCl}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$

O composto foi preparado a partir de uma adaptação da rota sintética já descrita na literatura (KUMAR *et al.*, 2019) (STEINKE *et al.*, 2022). A um frasco reacional contendo 100 mg do complexo  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0,1043 mmol) dissolvido em 25 mL de etanol (seco previamente com peneira molecular de 4Å) e desaerado, foram adicionados 54 mg (0,30 mmol) do ligante 1,10-fenantrolina. A mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 24 h quando se observou a formação de um precipitado de cor amarelo pálido e a solução adquiriu uma coloração alaranjada. O sólido foi filtrado em funil de placa de porosa e a solução recolhida teve seu volume reduzido a 5 mL através do sistema de rota-evaporação. Em seguida, foi adicionada uma solução do sal hexafluorofosfato de amônio,  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , resultando na precipitação de um sólido de cor laranja claro que foi filtrado e posto para secar em dessecador (rendimento ~ 75%). A estrutura do composto e a rota reacional encontram-se ilustrados na Figura 19.

**Figura 19.** Ilustração da rota reacional para obtenção do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$



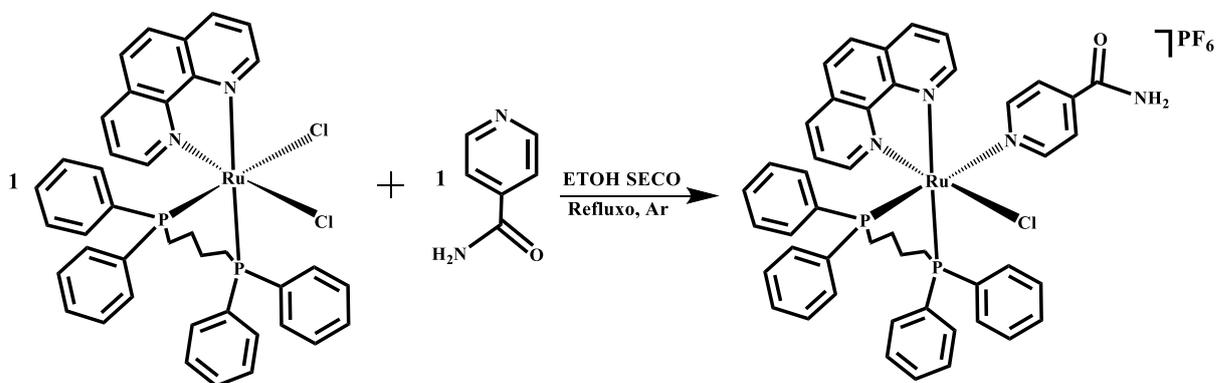
Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.9 Síntese do complexo hexafluorofosfatocloro1,4- difenilfosfinabutano1,10fenantrolin aisonicotinamidarutênio(II), $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]\text{PF}_6$

Com a finalidade de caracterizar o composto formado na superfície da sílica, o complexo anteriormente sintetizado *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{phen})(\text{dppb})]$  foi posto para reagir com o ligante isonicotinamida a fim de obter um composto estruturalmente semelhante ao formado em mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen), o complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]\text{PF}_6$ . A síntese foi realizada a partir da adaptação de método descrito na literatura para um composto similar (SMITH *et al.*, 2017).

Em 20 mL de etanol anidrido (seco anteriormente com peneira molecular de 4Å) foi previamente desaerado por cerca de 10 min com argônio, foram dissolvidos 100 mg do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{phen})(\text{dppb})]$  (12,8 mmol) e 15,68 mg (12,8 mmol) do ligante isonicotinamida (ISN). A reação foi mantida em agitação e a uma temperatura de cerca 65°-70 °C por 96h, protegida da luz e em atmosfera de argônio. Após as 96h, o meio reacional foi filtrado para remoção de composto precursor e ligante que não foram consumidos durante a reação. A solução obtida de cor laranja claro teve seu volume reduzido a cerca de 5 mL, sendo na sequência precipitado com íons  $\text{PF}_6^-$  em excesso. Após a precipitação, o composto obtido foi filtrado e lavado com éter dietílico gelado e água deionizada gelada para remoção do excesso de íons  $\text{PF}_6^-$ . O composto obtido de cor laranja claro foi posto para secar em dessecador por 24h. Após esse tempo o composto foi dissolvido em metanol anidrido e purificado em coluna de Sephadex® LH 20, empregando como eluente inicialmente metanol para remoção do complexo, após remoção do complexo, o eluente foi substituído para MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1 para remoção do ligante ainda retido na coluna. A separação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD) e por UV-Vis (rendimento ~65%). A Figura 20 apresenta a estrutura proposta para o composto.

Figura 20. Estrutura proposta para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]\text{PF}_6$

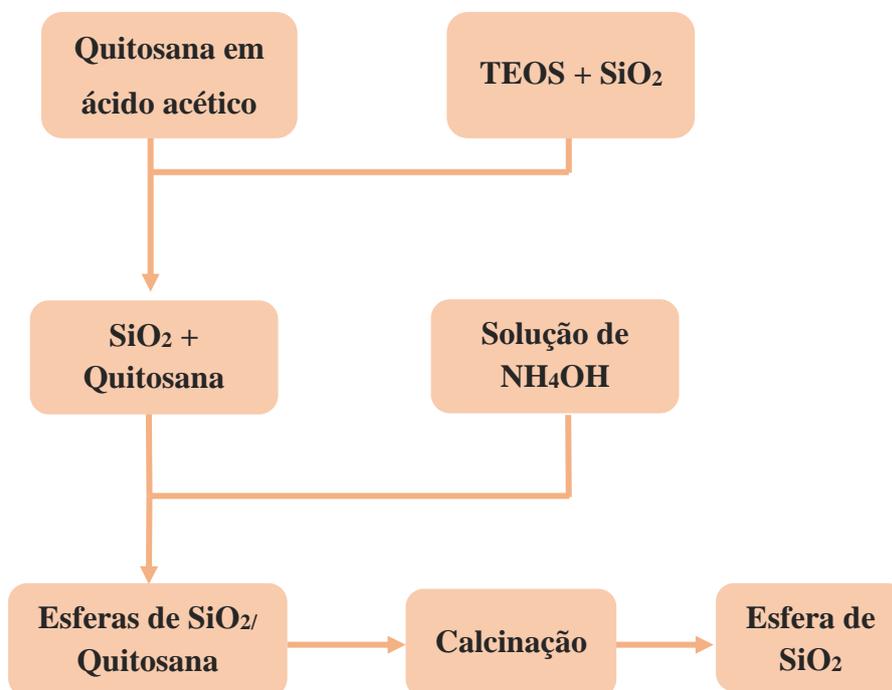


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.10 Síntese das microesferas de sílica -mPSi

As microesferas de sílica foram obtidas a partir de método já descrito na literatura (BRAGA *et al.*, 2009). A um frasco contendo 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, foram dispersos 3,60 mL (13,44 mmol) de tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de sílica, em 9,6 mL de etanol. Essa dispersão foi adicionada, lentamente, à solução de quitosana (utilizada como molde) sob agitação. Posteriormente, 0,08 g de sílica aerosil (com função de fornecer resistência mecânica às esferas de sílica) foram adicionados à solução de quitosana e o sistema reacional foi mantido em agitação vigorosa por 4 horas. A solução resultante dessa etapa foi adicionada, gota a gota (com auxílio de uma seringa), à uma solução de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a 50,0% para precipitação das esferas de sílica. As esferas, por sua vez, foram separadas da solução em uma peneira simples e lavadas com água destilada e secas por 96 horas a temperatura ambiente. Em uma etapa final, as esferas foram calcinadas a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas em atmosfera de ar atmosférico para remoção da matéria orgânica. O fluxograma apresentado na Figura 21 e as fotografias reunidas na Figura 22 resumem o processo de obtenção das microesferas de sílica.

**Figura 21.** Fluxograma ilustrativo do processo de obtenção das microesferas de sílica, mPSi



Fonte: Elabora pelo autor

**Figura 22.** Fotografias das soluções e dos materiais obtidos durante as etapas de preparação das microesferas de sílica- mPSi

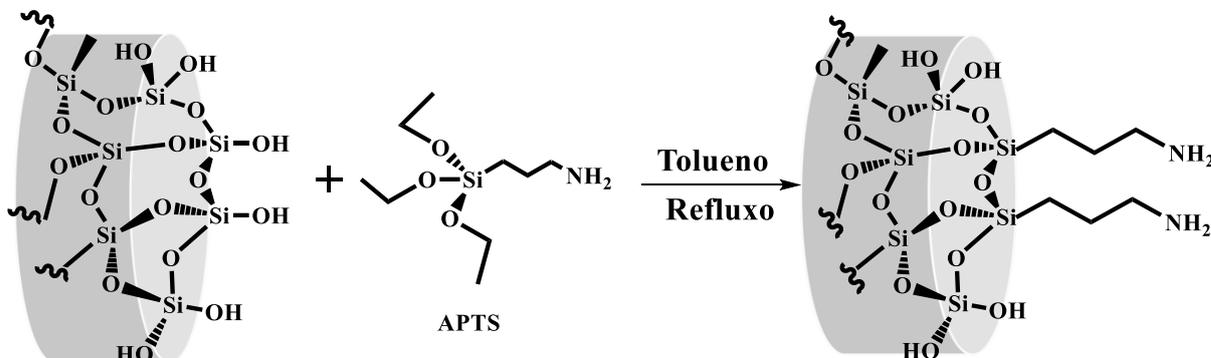


Fonte: Elaborado pelo autor

#### 3.4.11 Funcionalização das microesferas de sílica (mPSi) com APTS

Segundo procedimento descrito na literatura (DORO; RODRIGUES-FILHO; TFOUNI, 2007) (SILVA *et al.*, 2010), a funcionalização foi realizada através da adição de 0,80 mL (3,54 mmol) de APTS (3- aminopropiltrietoxisilano) a 800,0 mg de esferas de sílica dispersas em 20,0 mL de tolueno seco e purificado. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação por 24 horas quando, então, as esferas foram separadas por filtração e lavadas com metanol. Em seguida, o material obtido, mPSi-APTS, foi posto para secar em dessecador. A Figura 23 ilustra o processo de adição do composto APTS à sílica.

**Figura 23.** Ilustração do processo de funcionalização com APTS para obtenção do material mPSi-APTS

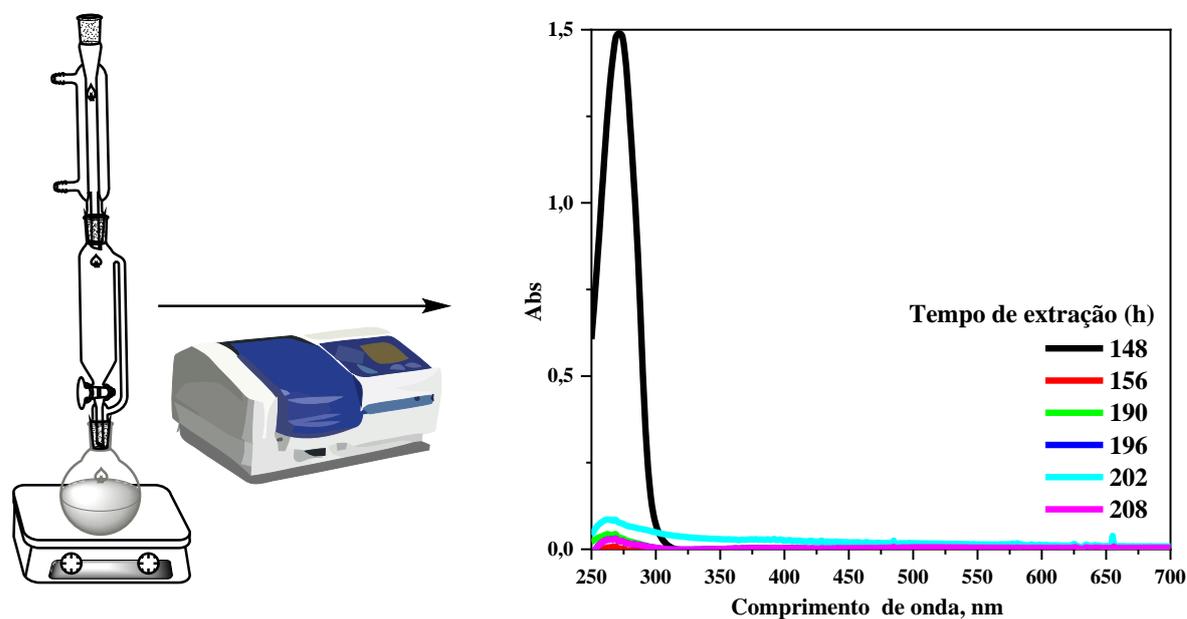


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.12 Modificação das microesferas mPSi-APTS com isonicotinamida (ISN)

Para a modificação do material mPSi-APTS com ISN, seguiu-se uma rota reportada na literatura para sistemas similares (DORO; RODRIGUES-FILHO; TFOUNI, 2007). À uma mistura de 0,3 mL de 1,3 diisopropilcarbodinamida (DIC) e 800,0 mg de mPSi-APTS em 35,0 mL de dimetilformamida (DMF) seco foram adicionados 0,48 g de ácido isonicotínico. A mistura foi mantida em atmosfera inerte, agitação e refluxo por 12 horas. A reação do ácido isonicotínico com APTS forma na superfície do material a isonicotinamida (ISN), sendo o material obtido nesta reação denominado mPSi-APTS-ISN. Após finalizada a reação o material foi filtrado e lavado com DMF, etanol/ água 1:1, e metanol. O excesso de ácido isonicotínico foi removido por extração em Soxhlet usando metanol como solvente. Essa etapa foi acompanhada por espectroscopia eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) monitorando-se a banda em 270 nm atribuída às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ácido isonicotínico. A Figura 24 ilustra os espectros de UV-Vis obtidos durante o processo de remoção do composto adsorvido, detalhe no gráfico do tempo (em horas) que o solvente foi analisado, totalizando cerca de 8 dias para o desaparecimento da banda de interesse.

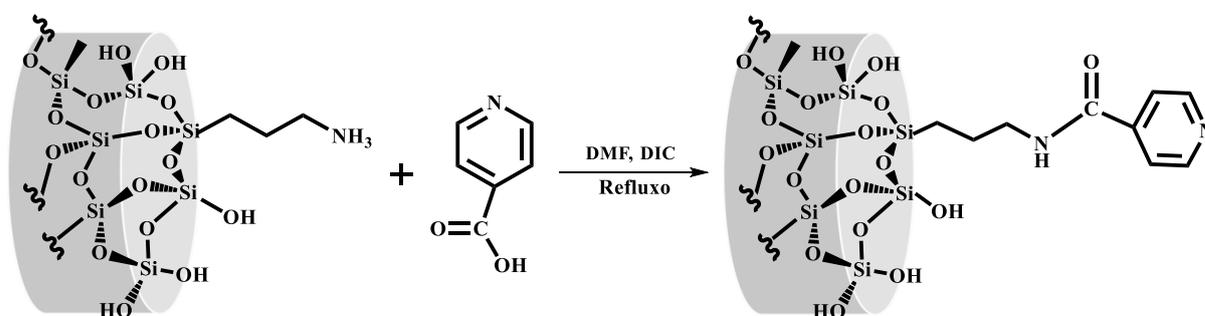
**Figura 24.** Ilustração do espectro eletrônico na região do UV-Vis obtido durante o acompanhamento da remoção do excesso de ácido isonicotínico em mPSi-APTS-ISN. No *inset* o tempo (em horas) da obtenção dos espectros até o desaparecimento da banda em 270 nm



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 25 ilustra a rota de obtenção do material mPSi-APTS-ISN e a estrutura proposta para o composto formado na superfície do material.

**Figura 25.** Ilustração da rota para obtenção do material mPSi-APTS-ISN



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.13 Obtenção dos materiais mPSi-APTS-ISN-RuL a partir dos complexos precursores

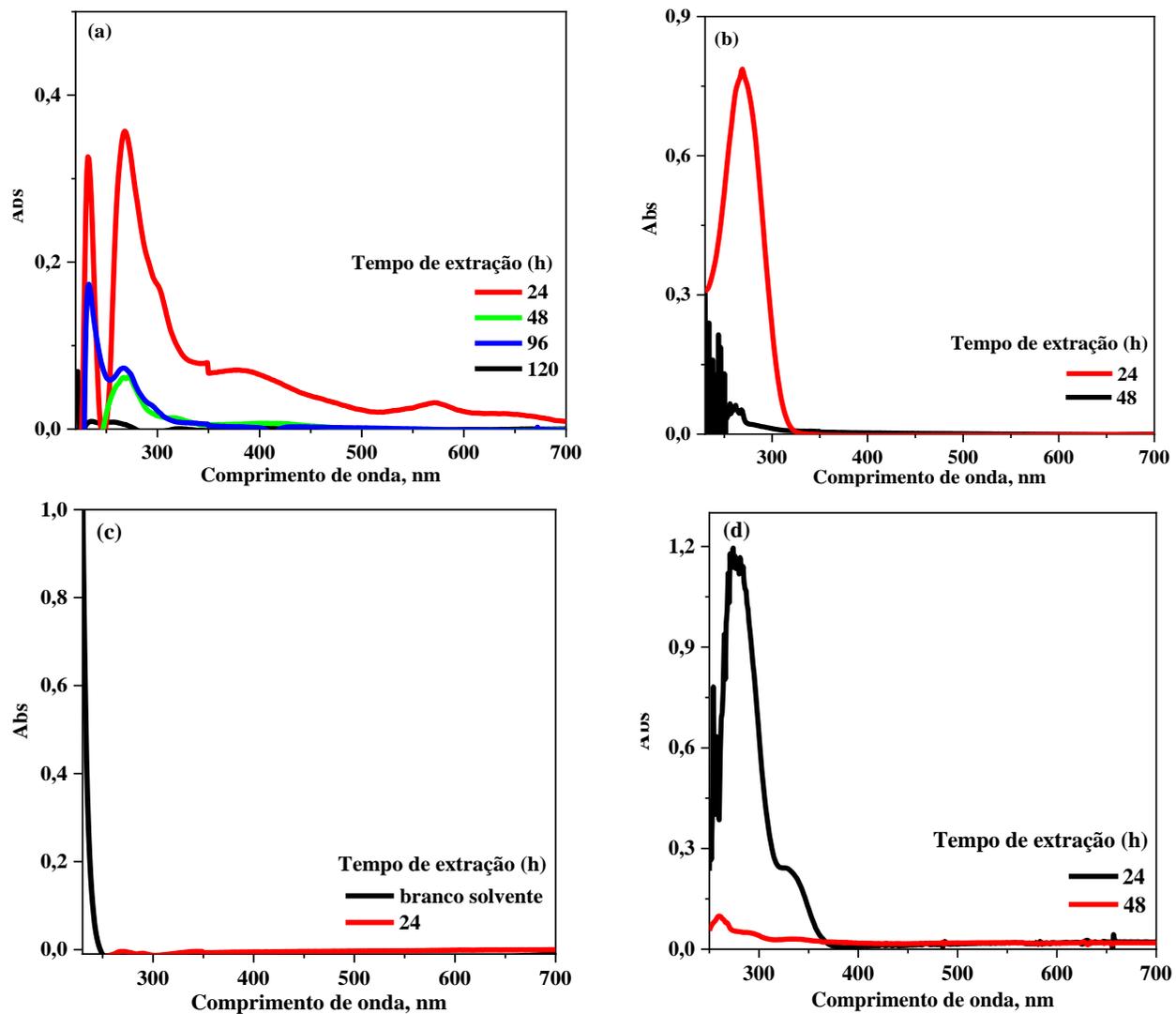
Para a obtenção do material mPSi-APTS-ISN-RuL, foi empregado um procedimento reacional padrão para a incorporação dos complexos: *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)]; *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)]; [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)] e [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)].

Em 20 mL de diclorometano previamente dearado, foram dissolvido 50 mg dos complexos RuL (com exceção do complexo [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] que foi utilizado metanol) e adicionado 100 mg de mPSi-APTS-ISN. Esta mistura foi mantida em atmosfera de argônio, agitação leve e refluxo por 48h. Vale ressaltar que o complexo *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)] a

reação ocorre em 24h. Os materiais obtidos foram filtrados em funil de placa porosa, lavados com diclorometano e posto a secar em dessecador. Tal como na etapa de incorporação de ISN, o excesso de complexo foi removido da superfície do material por extração em Soxhlet usando diclorometano como solvente. O processo de extração foi monitorado por UV-Vis através da intensidade da banda em 230-270 nm atribuída às tradições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos ligantes L (P-P ou N-N) e bandas na região de 350-650 nm do tipo LMCT E MLCT dos complexos *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)] (FANTACCI *et al.*, 2004); *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)] (DINELLI *et al.*, 1999); [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)] (JOSHI *et al.*, 1992) e [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] (MAN *et al.*, 2008). A Figura 26a-d apresenta os espectros de UV-Vis obtidos durante o processo de remoção dos complexos não ligados a mPSi-APTS-ISN. Este processo garante que não fique vestígios de complexos adsorvidos na superfície da sílica.

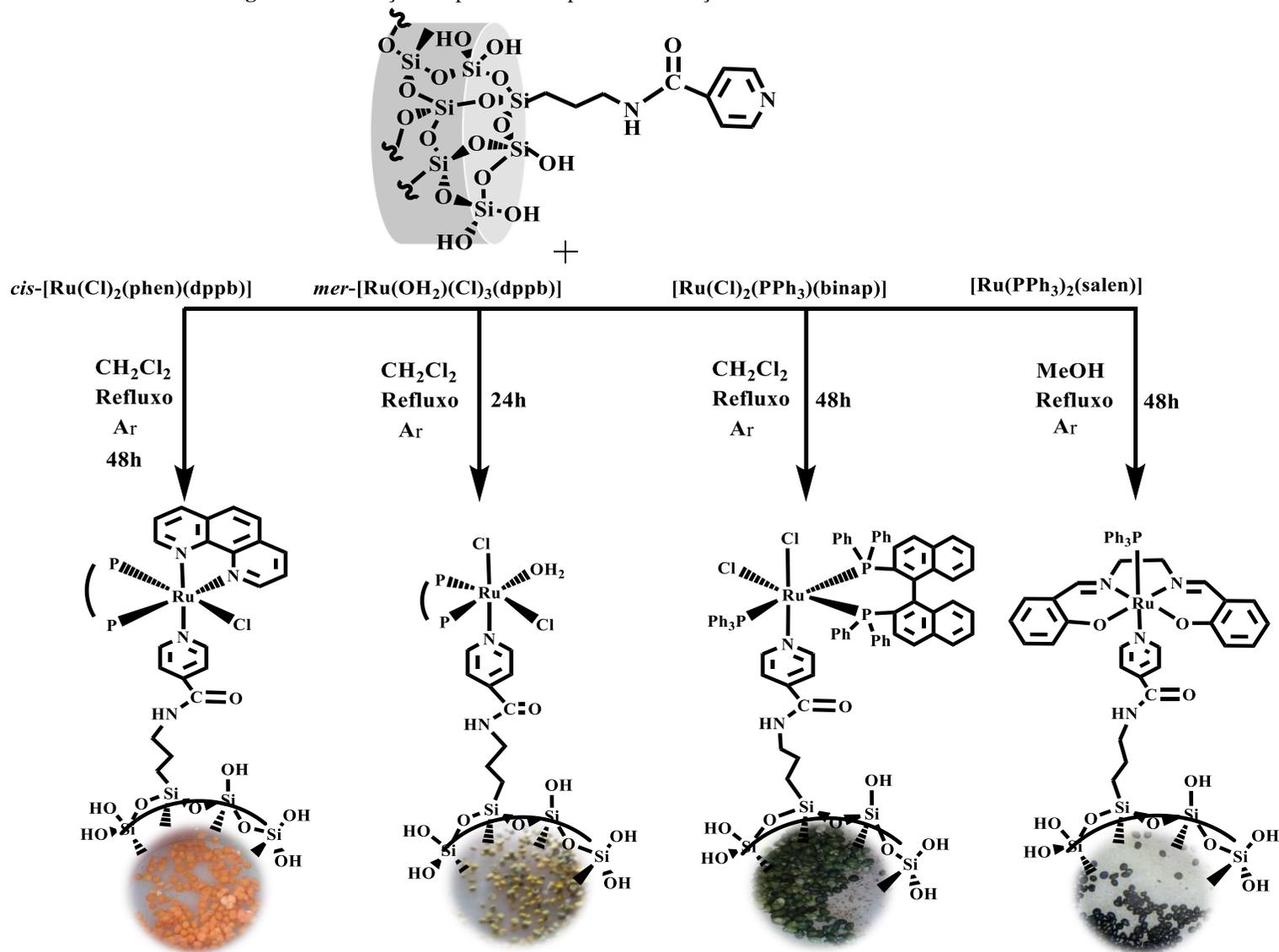
A Figura 27 ilustra o caminho reacional simplificado para obtenção dos materiais propostos neste trabalho e detalha com imagem fotográfica o aspecto da sílica após a adição dos complexos RuL.

**Figura 26.** Ilustração dos espectros de UV-Vis do acompanhamento da remoção dos complexos adsorvidos em mPSi-APTS-ISN em (a) *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(dppb)(phen)]; (b) *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)]; (c) [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)] e (d) [Ru(PPh<sub>3</sub>)(salen)]. No *inset* o tempo (em horas) da obtenção dos espectros até o desaparecimento das bandas características de cada complexo, exceção do item (c)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 27. Ilustração simplificada do processo obtenção dos materiais mPSi-APTS-ISN-RuL



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.5 Ensaios Catalíticos Preliminares

Os ensaios catalíticos foram realizados com acetofenona, uma cetona aromática bastante descrita na literatura no estudo de reações de hidrogenação catalítica (MEFTAH *et al.*, 2021) (DURACZYŃSKA *et al.*, 2011) onde o produto principal é o álcool 1-feniletanol. Outros autores indicam a obtenção do produto alquilado dependendo da temperatura na qual a reação ocorre e do álcool empregado como meio reacional (YANG; WANG; CHANG, 2022).

Os ensaios catalíticos foram realizados de acordo com método proposto na literatura (ARAUJO *et al.*, 2005) variando-se a temperatura e mantendo-se constante a pressão de 2,0 atm de hidrogênio, concentração de 8,56 mmol L<sup>-1</sup> de acetofenona; solução 0,02 mol L<sup>-1</sup> de KOH em isopropanol e massa de 100 mg de sílica com os complexos imobilizados.

Tipicamente, os ensaios foram realizados em um frasco Schlenk (capacidade de 100 mL), contendo 100 mg das microesferas mPSi-APTS-ISN-RuL, 5 mL de isopropanol, 0,5 mL de KOH, 0,02 mol L<sup>-1</sup> em isopropanol e 10 µL do substrato acetofenona. O volume final da mistura reacional foi de 6 mL sendo obtido com adição de isopropanol e a mistura foi saturada com argônio a fim de se manter uma atmosfera inerte. Posteriormente, o argônio foi removido e adicionou-se hidrogênio por três vezes, fazendo-se a purga e estabelecendo uma pressão de 2,0 atm.

A reação foi estudada em diferentes temperaturas (faixa de 60 a 110 °C) e por diferentes tempos (2h - 8h).

Ao término do tempo reacional, a mistura foi separada por centrifugação e o catalisador foi filtrado em um funil de placa porosa, lavado e posto para secar em dessecador. A solução substrato/produto foi transferida para um balão volumétrico de 10,0 mL, completando-se o volume com adição de isopropanol. A conversão da molécula de acetofenona (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O) foi analisada inicialmente por cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização de chamas (CG-FID) e observando-se picos distintos do substrato e do padrão interno (PI) adicionado previamente à injeção. Em seguida, o meio reacional era analisado em cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (CG/EM) a fim de identificar o produto ou produtos obtidos. O padrão interno empregado foi o álcool 2- feniletanol (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O), sendo adicionado ao meio reacional 10 µL para uma concentração final de 8,26 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, admitindo 10 mL de volume total.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

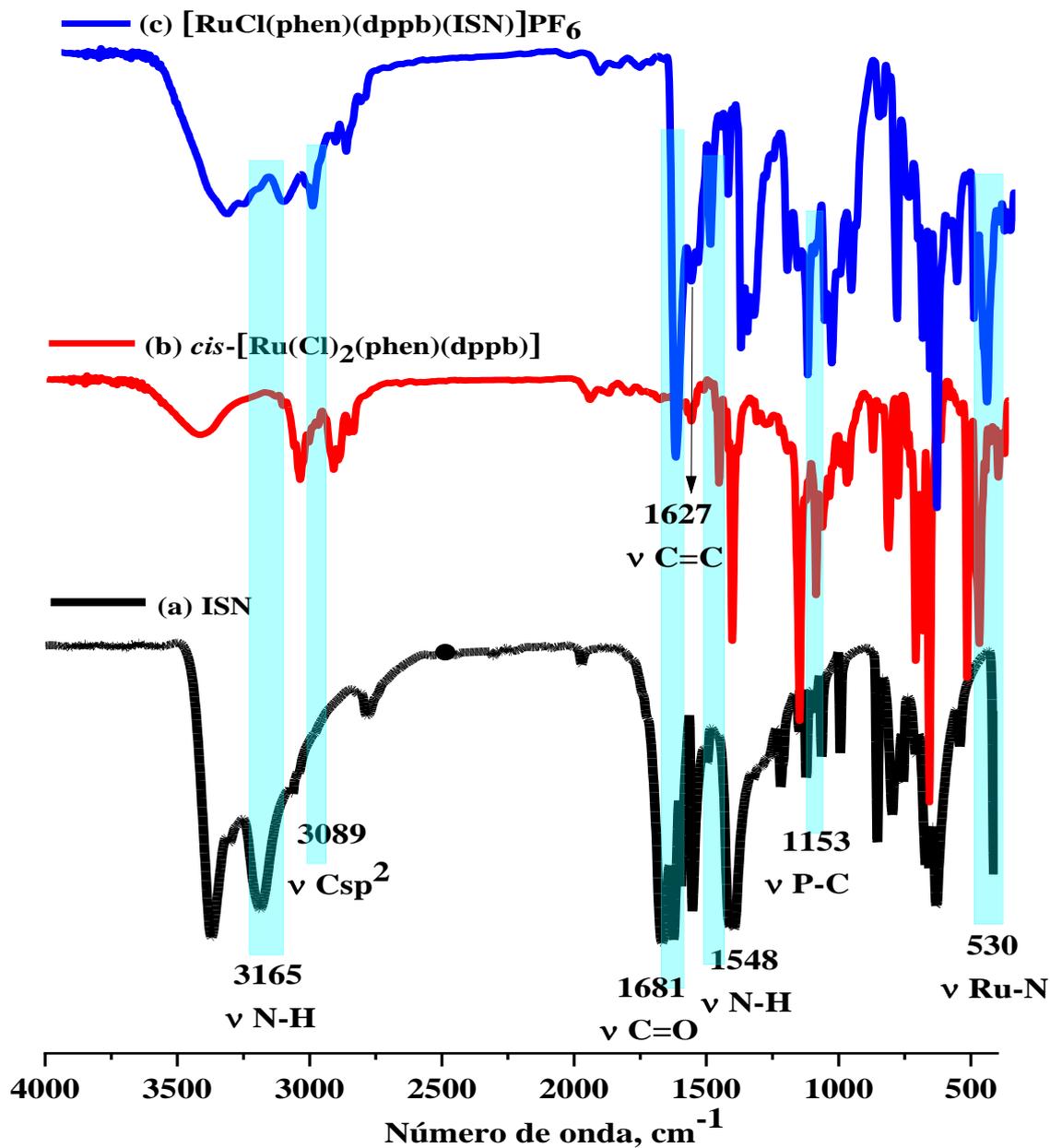
### 4.1 Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho-FTIR

#### 4.1.1 FTIR para o Composto $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]\text{PF}_6$

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) foi empregada com a finalidade de caracterizar a formação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]\text{PF}_6$ , um composto com estrutura similar ao obtido na superfície do material. A Figura 28, apresenta os espectros de FTIR do ligante ISN, e dos complexos *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{phen})(\text{dppb})]$   $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]\text{PF}_6$ .

No espectro de FTIR do composto  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]\text{PF}_6$  se observam bandas características do ligante isonicotinamida. A banda em  $1548\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao modo vibracional de estiramento da ligação N-H,  $\nu\text{N-H}$  (II banda da amida), e a banda em  $1680\text{ cm}^{-1}$  ao modo vibracional de estiramento da ligação C=O,  $\nu\text{C=O}$  (I banda amida) (DORO; RODRIGUES-FILHO; TFOUNI, 2007) (SILVA *et al.*, 2010). A banda em  $3165\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a vibrações de deformação axial simétrica e assimétrica da ligação N-H,  $\nu\text{N-H}$  (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2012). As bandas comuns aos dois complexos, em  $530$  e  $1153\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas aos modos vibracionais de estiramento das ligações Ru-N,  $\nu\text{Ru-N}$ , e P-C,  $\nu\text{P-C}$  (NAKAMOTO, 1978). Esses resultados evidenciam a obtenção do composto proposto.

**Figura 28.** Espectros de FTIR do ligante ISN (a) e dos complexos *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)] (b) e [RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF<sub>6</sub> (c)



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 3 resume as bandas de interesse para os três compostos anteriormente citados e suas tentativas de atribuições.

**Tabela 3.** Tentativa de atribuição das bandas no FTIR para o ligante ISN; complexos *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)] e [RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF<sub>6</sub>

ISN		<i>cis</i> -[Ru(Cl) <sub>2</sub> (phen)(dppb)]		[RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF <sub>6</sub>	
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
1548	ν N-H <sup>b</sup>	530	ν Ru-N <sup>a</sup>	530	ν Ru-N <sup>a</sup>
1627	ν C=C <sup>a</sup>	1153	ν P-C <sup>a</sup>	1153	ν P-C <sup>a</sup>
1681	ν C=O <sup>c</sup>	1681	ν C=O <sup>b</sup>	1627	ν C=C <sup>a</sup>
3089	δ C-sp <sup>2</sup> -H	3089	δ C-sp <sup>2</sup> -H	1681	ν C=O <sup>c</sup>
3165	ν N-H <sup>c</sup>	3165	ν N-H <sup>c</sup>	3165	ν N-H <sup>c</sup>

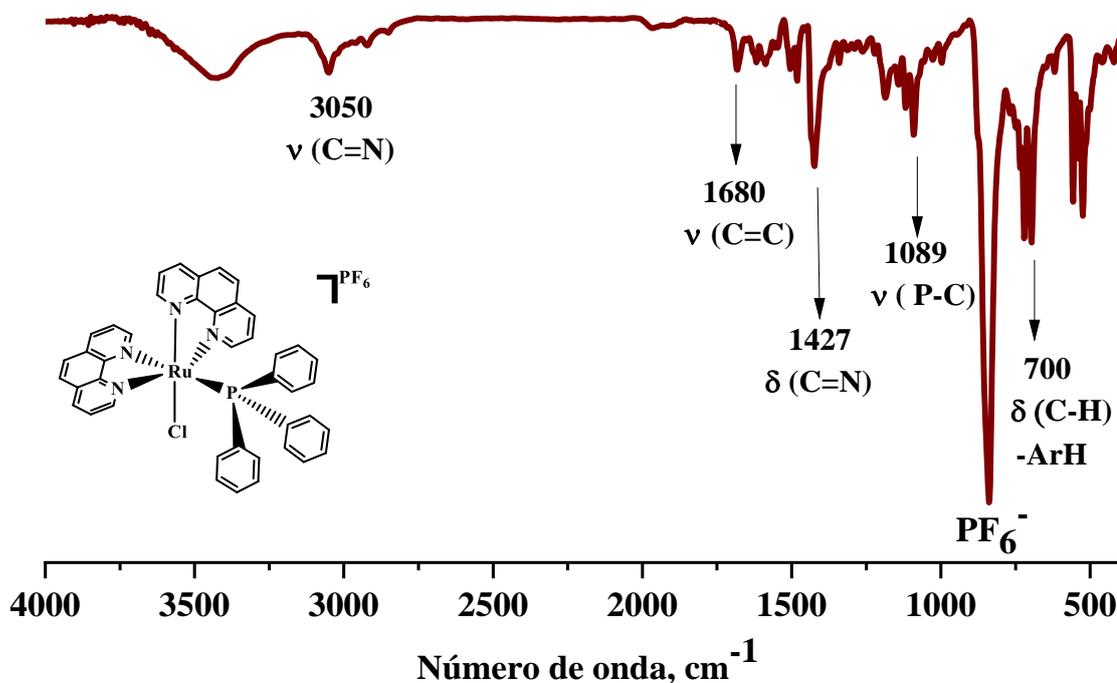
Atribuições com base em: *a*- NAKAMOTO,1978; *b* - DORO *et al.*, 2007; *c*- SILVA *et al.*, 2010

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.1.2 Espectroscopia Vibracional de FTIR para o composto *trans*-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>

O espectro de FTIR obtido para o composto *trans*-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> é apresentado na Figura 29. Observa-se a banda característica do contraíon PF<sub>6</sub><sup>-</sup> presente na esfera externa de coordenação do complexo metálico, bem como bandas referentes ao ligante fosfínico, dppb, em 1089 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída ao modo νP-C (NAKAMOTO, 1978). Além dessas, é observada uma banda característica do ligante fenantrolina em 3050 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao modo νC=N (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

**Figura 29.** Espectro de FTIR para *trans*-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>



Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 04 resume as tentativas de atribuição das principais bandas observadas no espectro de FTIR obtido para o composto *trans*-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>.

**Tabela 4.** Tentativa de atribuição das bandas observadas no espectro FTIR obtido para *trans*-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3050	$\nu$ (C=N) <sup>a</sup>
1611-1640	$\nu$ (C=C) aromáticos <sup>b</sup>
1427	$\nu$ (C=N) <sup>b</sup>
1089	$\nu$ (P-C) <sup>c</sup>
800	$\nu$ PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> <sup>c</sup>
400-700	$\delta$ (C-H)Ar <sup>a</sup>

Atribuição com base em: *a*- SILVERSTEIN *et al.*, 2012

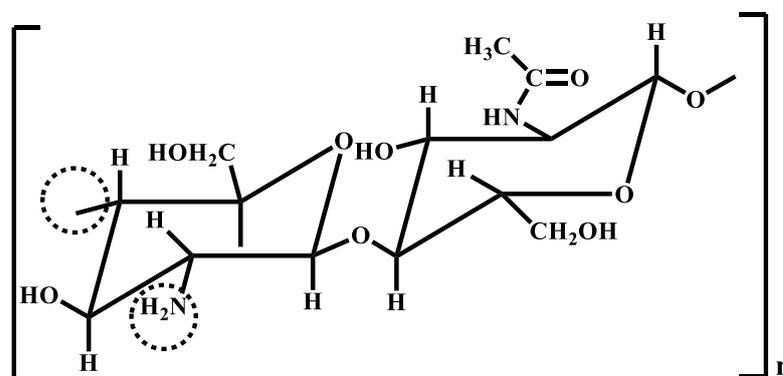
*b* - LOPES e FASCIO, 2004; *c* - NAKAMONTO, 1970.

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.1.3 Caracterização do Material mPSi-APTS-ISN

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi empregada para verificar todas as etapas, desde a síntese das microesferas de sílica (mPSi) às suas etapas de modificação. Para verificar a eficiência do processo de calcinação, obteve-se o espectro de FTIR para o material mPSi não calcinado, ou seja, contendo quitosana em sua estrutura. A Figura 30 ilustra a estrutura química da quitosana que foi empregada como molde para obtenção das microesferas de sílica.

**Figura 30.** Estrutura molecular da quitosana

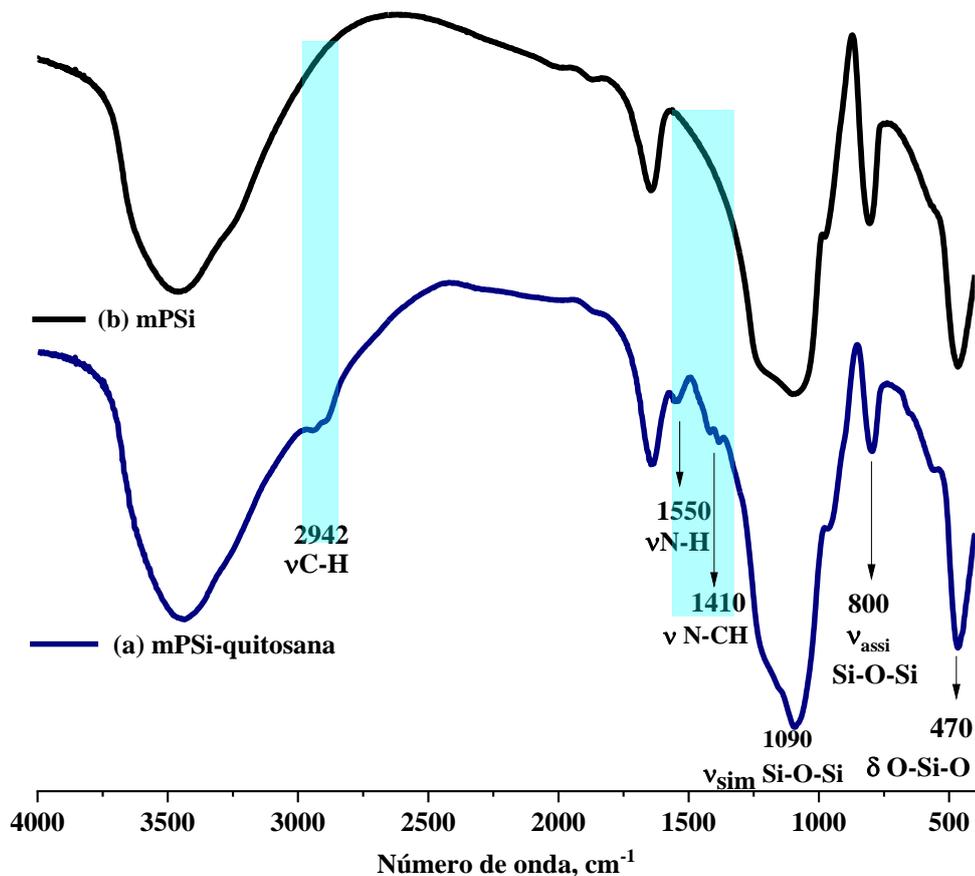


Fonte: Elaborado pelo autor

Espera-se observar no espectro de FTIR obtido para mPSi não calcinada, mPSi-quitosana, bandas características dos grupos orgânicos do molde. A Figura 31a-b apresenta os

espectros obtidos para as microesferas antes (mPSi-quitosana, Figura 31a) e depois (mPSi, Figura 31b) do processo de calcinação. As bandas destacadas na Figura 31(a) são atribuídas aos modos vibracionais de estiramentos característicos dos grupos presentes na estrutura da quitosana. As bandas em 2940 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais de estiramento das ligações C-H,  $\nu\text{C-H}$ , e N-H,  $\nu\text{N-H}$ , da quitosana (MUZZARELLI, 1977) (BRAGA *et al.*, 2009) (BARBOSA *et al.*, 2020). Após a etapa de calcinação, essas bandas não são mais observadas no espectro de FTIR, Figura 31b.

**Figura 31.** Espectros de FTIR obtidos para (a) mPSi (linha preta) e (b) mPSi-quitosana (linha azul)



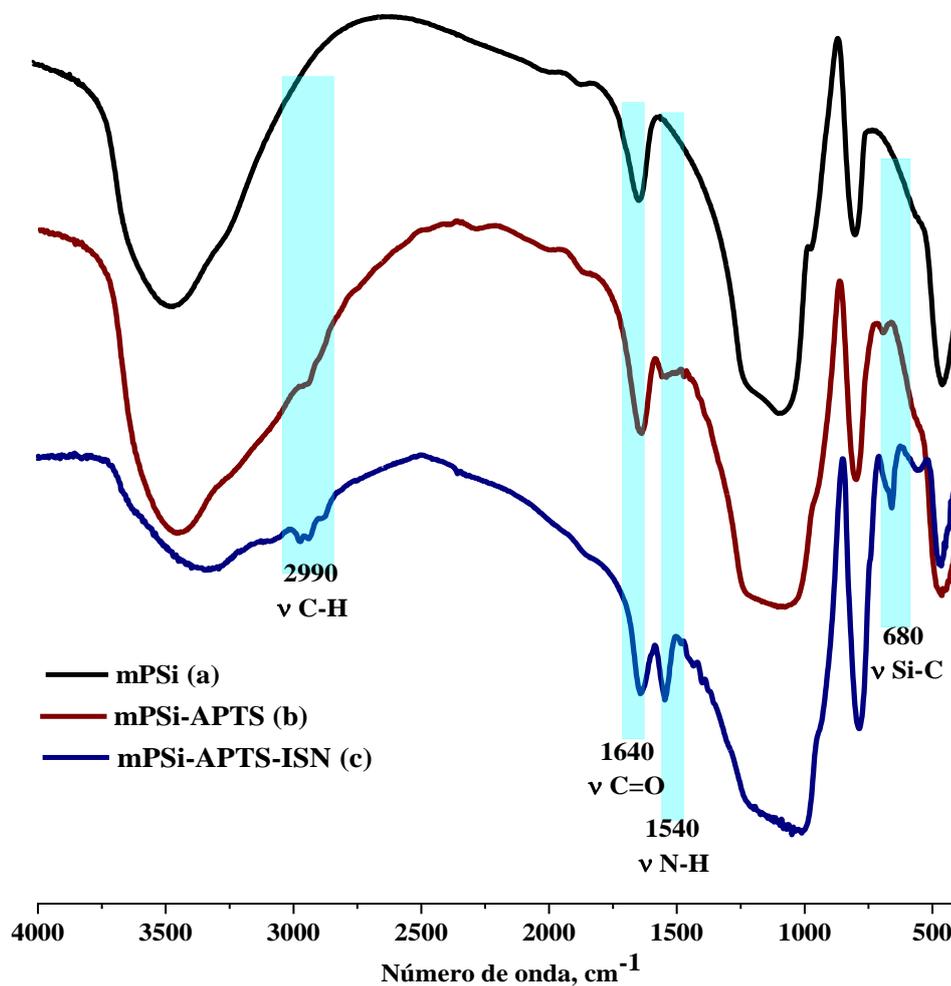
Fonte: Elaborado pelo autor

No espectro de FTIR da sílica calcinada, Figura 31a, observam-se somente as bandas características da estrutura de silicatos, composta basicamente por grupos  $\text{SiO}_4$  em um arranjo tetraédrico. Nessa estrutura, é possível identificar a presença dos grupos siloxanos (Si-O-Si) e silanóis (Si-OH). A presença de uma banda larga em 3500  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo vibracional de estiramento da ligação O-H dos grupos silanóis localizados na superfície e no interior das paredes dos poros da sílica. As bandas em 1090 e 800  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos vibracionais de estiramentos, simétrico e assimétrico, dos grupos siloxanos  $\nu(\text{Si-O-Si})$ , enquanto aquela observada em 470  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à modo de deformação angular dos grupos

siloxanos  $\delta(\text{O-Si-O})$  (COSTA *et al.*, 2020). A presença de uma banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração angular de moléculas de água adsorvidas (DECOTTIGNIES; PHALIPPOU; ZARZYCKI, 1978) (POUROUTZIDOU *et al.*, 2021). Essas informações indicam a obtenção das microesferas de sílica sem a presença de material orgânico provenientes da quitosana.

A Figura 32 apresenta o espectro obtido para mPSi (Figura 32a) e para os materiais isolados após incorporação de: (i) 3-aminopropiltrietoxisilano (APTS), mPSi-APTS (Figura 32b) e (ii) isonicotinamida, mPSi-APTS-ISN (Figura 32c). Como esperado, observa-se o surgimento de novas bandas a cada etapa de modificação.

**Figura 32.** Espectros de FTIR obtidos para mPSi (a) mPSi-APTS (b) e (c) e mPSi-APTS-ISN



Fonte: Elaborado pelo autor

Destaca-se, nos espectros dos materiais mPSi-APTS e mPSi-APTS-ISN, a presença das bandas em  $700$  e  $2990\text{ cm}^{-1}$  atribuídas, respectivamente, aos modos de estiramento das ligações C-Si,  $\nu\text{C-Si}$ , e de carbono alquila,  $\nu\text{C-H}$  (AIROLDI; ARAKAKI, 2001) (BARBOSA *et al.*, 2020). Após a incorporação das moléculas de ISN, são observados, também, os modos de estiramento da ligação N-H,  $\nu\text{N-H}$ , em  $1540\text{ cm}^{-1}$  aparecendo na faixa da II banda da amida,

sendo a I banda ocorre normalmente em  $1660\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo vibracional de estiramento da ligação  $\nu\text{C}=\text{O}$ , neste estudo aparece em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente encoberta pela banda de água adsorvida que apresenta modos vibracionais nesta mesma região (SANTOS; AIROLDI, 1996) (DORO; RODRIGUES-FILHO; TFOUNI, 2007).

A presença dessas bandas indica, portanto, que as etapas de modificação da sílica foram realizadas com sucesso. A Tabela 5, resume a tentativa de atribuição das bandas observadas nos espectros de FTIR obtidos para mPSi, mPSi-APTS e mPSi- mPSi-APTS-ISN. As bandas que surgiram após as modificações encontram-se destacadas em negrito na Tabela 5.

**Tabela 5.** Atribuição das bandas de FTIR para mPSi; mPSi-aptS e mPSi-APTS-ISN

mPSi		mPSi-APTS		mPSi-APTS-ISN	
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
470	$\delta\text{ Si-O-Si}^a$	<b>670</b>	<b><math>\nu(\text{Si-C})^c</math></b>	470	$\delta\text{ Si-O-Si}^a$
800	$\nu_{\text{sim}}\text{ Si-O-Si}^b$	<b>800</b>	$\nu_{\text{sim}}\text{ Si-O-Si}^b$	800	$\nu_{\text{sim}}\text{ Si-O-Si}^b$
1090	$\nu_{\text{ass}}\text{ Si-O-Si}^b$	1090	$\nu_{\text{ass}}\text{ Si-O-Si}^b$	<b>1540</b>	<b><math>\nu(\text{N-H})^b</math></b>
1640	$\delta\text{ H}_2\text{O}^a$	3500	$\nu\text{ OH}^a$	<b>1650</b>	<b><math>\nu(\text{C}=\text{O})^b</math></b>
3500	$\nu\text{ OH}^a$	<b>2936</b>	<b><math>\nu(\text{C-H})^c</math></b>	<b>2990</b>	<b><math>\nu(\text{C-H})^b</math></b>

Atribuições com base em: a- DECOTTIGNIES, *et al* 1978; b- DORO *et al* 2007; c- AIROLDI, ARAKI 2001

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.1.2 Caracterização dos materiais mPSi-APTS-ISN-RuL

Os espectros de FTIR obtidos para os materiais após as etapas de incorporação dos complexos em mPSi-APTS-ISN, são apresentados na Figura 33 (a – d) obtendo-se quatro materiais identificados conforme Quadro 1.

**Quadro 1.** Identificação dos materiais obtidos após incorporação dos complexos em mPSi-APTS-ISN-L

Complexo	Sigla
<i>cis</i> -[Ru(Cl) <sub>2</sub> (phen)(dppb)]	mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) - Figura 31 (a)
<i>mer</i> -[Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>3</sub> (dppb)]	mPSi-APTS-ISN-Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>2</sub> - Figura 31 (b)
[Ru(Cl) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(binap)]	mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) - Figura 31 (c)
[Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (salen)]	mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) - Figura 31 (d)

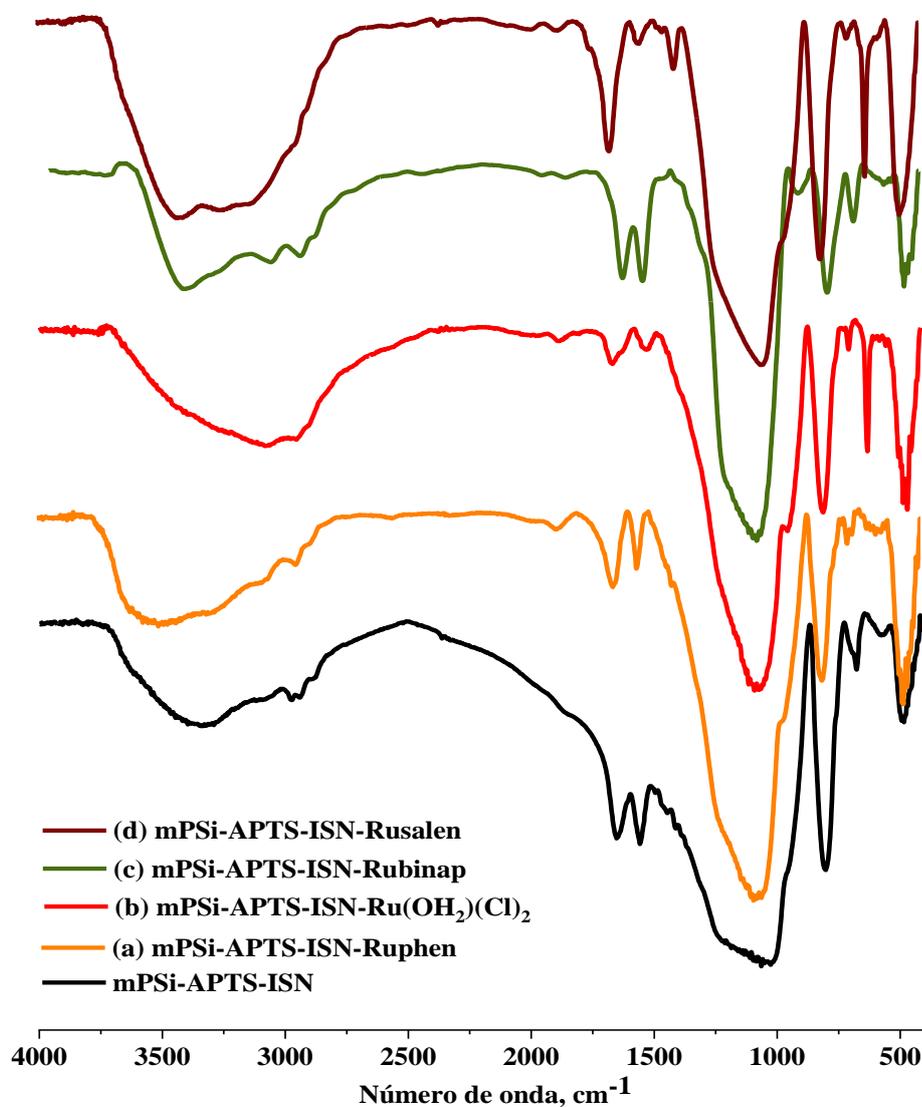
Fonte: Elaborado pelo autor

Para fins comparativos, o espectro de FTIR obtido para o material mPSi-APTS-ISN foi incluído na Figura 33.

Para os espectros da etapa de incorporação dos complexos observam-se, na Figura 33(a), que as bandas do complexo são encobertas pelas bandas do silicato dificultando a associação das bandas observadas.

No espectro ilustrado na Figura 33(b), mPSi-APTS-ISN-Ru(Cl)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, observa-se o surgimento de uma banda em 600 cm<sup>-1</sup> atribuído a modo vibracional de deformação angular fora do plano do anel da ligação Csp<sup>2</sup>-H, δCsp<sup>2</sup>-H, dos anéis aromáticos dos grupos fosfínicos e piridínicos (SILVERSTEIN; WEBSTER, KIEMLE, 2012) (LOPES; FASCIO, 2004) (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Na Figura 33(c), mPSi-APTS-ISN-Ru(binap), observa-se o surgimento de uma banda em 3089 cm<sup>-1</sup> atribuído aos modos vibracionais de estiramento da ligação C=C, νC=C, dos grupos aromáticos (WOHNRATH *et al.*, 2002) (SILVERSTEIN; WEBSTER, KIEMLE, 2012).

**Figura 33.** Espectros de FTIR obtidos para os materiais: mPSi-APTS-ISN-linha preta;(a) mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) -linha laranja; (b) mPSi-APTS-ISN-Ru(OH)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>-linha vermelha;(c) mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) – linha verde e (d) mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) -linha cor vermelho vinho



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 33(d), mPSi-APTS-ISN-Ru(salen), é possível observar uma banda comum a todos os materiais, na região de  $600\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo vibracional de deformação angular fora do plano da ligação  $\text{Csp}^2\text{-H}$ ,  $\delta\text{Csp}^2\text{-H}$ , (LOPES; FASCIO, 2004). Adicionalmente, observa-se uma banda em  $1440\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo vibracional de estiramento da ligação C-N,  $\nu\text{C-N}$ , dos grupos piridínicos. Essas bandas indicam a ligação dos complexos ao material mPSi-APTS-ISN (LUO; LIN, 2005) (NIKOORAZM; GHORBANI-CHOGHAMARANI; NOORI, 2015). Vale ressaltar que os espectros FTIR obtidos para os complexos precursores são apresentados no Apêndice B (Figuras a-c).

## 4.2 Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e Visível, UV-Vis

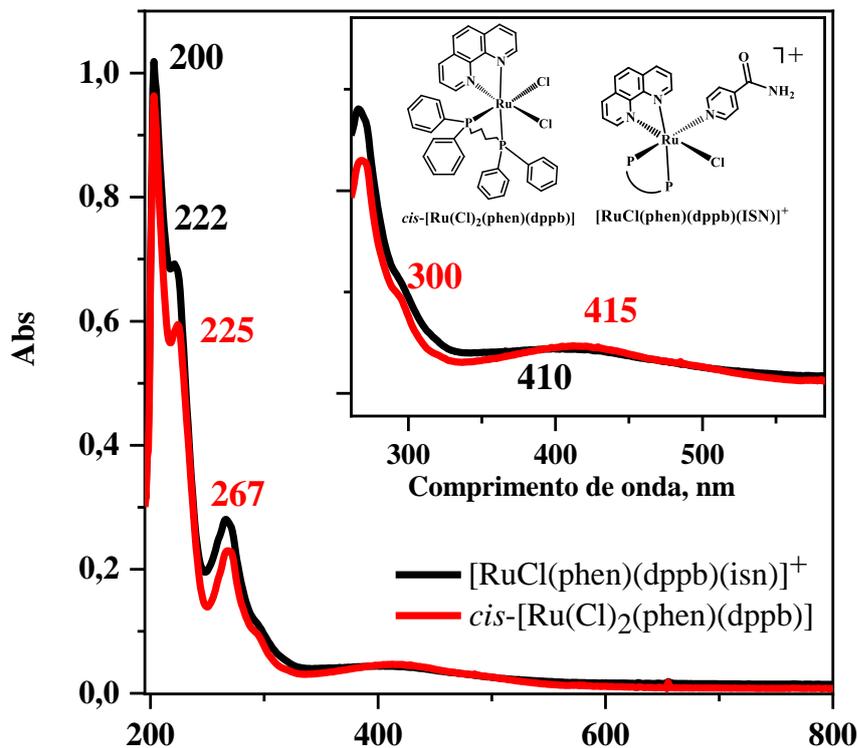
A análise de espectroscopia eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) pode ser utilizada para diversas finalidades, sejam quantitativas ou qualitativas. A técnica se baseia na absorção luminosa em uma faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 200 a 800 nm. Nessa região do espectro eletromagnético, as transições mais prováveis ocorrem de orbitais ocupados de mais alta energia (orbitais HOMO) para os orbitais desocupados de menor energia (LUMO) (PAVIA *et al.*, 2013).

Nos compostos de coordenação, as transições eletrônicas mais comuns são: MLCT (*metal-to-ligand charge-transfer*), onde a transferência eletrônica ocorre de orbitais moleculares (OMs) com energia com maior contribuição do centro metálico para orbitais predominantemente do ligante, desde que possuam simetria adequada; LMCT (*ligand-to-metal charge-transfer*), onde o processo de transferência ocorre de OMs formados, majoritariamente, pelos ligantes para OMs de caráter predominantemente metálico; campo ligante (transição do tipo *d-d*), em que a transição se dá entre os orbitais *d* do centro metálico; intraligantes, estas transições são centradas nos ligantes (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

### 4.2.1 Espectro Eletrônico Obtidos em Solução para os Complexos RuL

Para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]\text{PF}_6$  foi necessário estudar suas características de comportamento espectroscópico na região do UV-Vis por se tratar de um composto não reportado na literatura. Inicialmente, o espectro eletrônico foi comparado ao de seu precursor, *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{phen})(\text{dppb})]$ , sendo seus espectros apresentados na Figura 34, ambos obtidos em metanol.

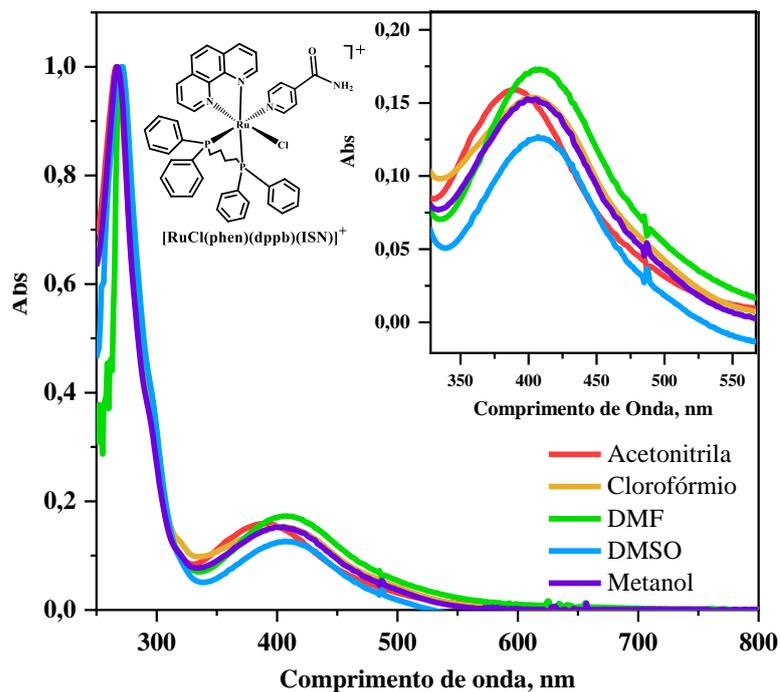
**Figura 34.** Espectro eletrônico do complexo *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)] (linha vermelha) e do íon complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)]<sup>+</sup> (linha preta), obtidos em MeOH. Concentração de 20 μmol L<sup>-1</sup>



Fonte: Elaborado pelo autor

Devido a interação entre as moléculas do solvente e do complexo dissolvido afetarem a posição e a intensidade das bandas do tipo MLCT (efeito de solvatocromismo). Este foi estudado para avaliar as bandas de transição eletrônica do íon complexo [RuCl(phen)(dppb)(ISN)]<sup>+</sup>. A Figura 35 apresenta os espectros eletrônicos desse complexo obtidos em diferentes solventes. É possível observar uma banda larga na região de 400 a 450 nm varia sua posição de acordo com a natureza do solvente, podendo ser atribuída a uma banda do tipo MLCT (BURGESS; CHAMBERS; HAINES, 1981) (MARIAPPAN *et al.*, 2018).

**Figura 35.** Espectro eletrônico para o efeito do solvente na banda MLCT do íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$ . Concentração  $22 \mu\text{mol L}^{-1}$

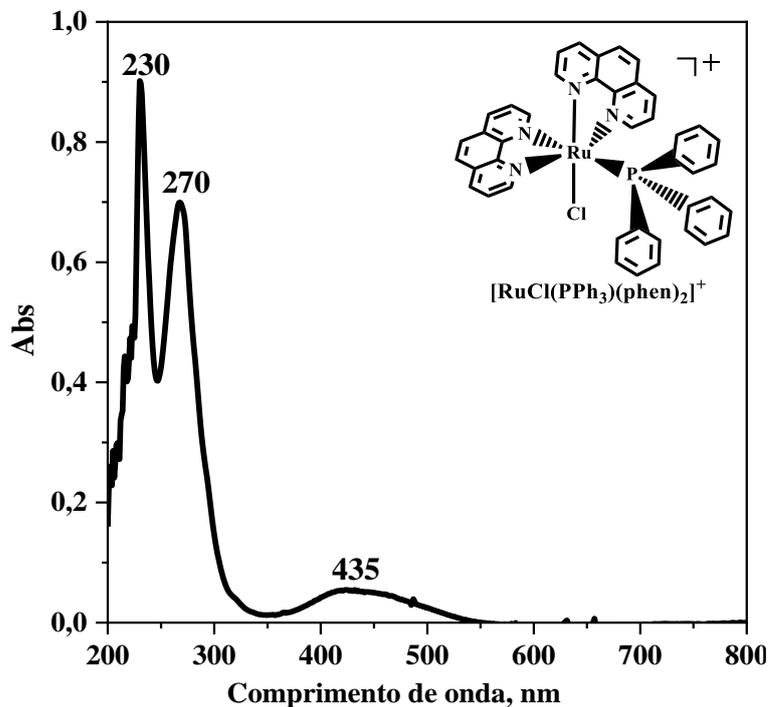


Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores dos coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) do complexo precursor *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{dppb})\text{phen}]$  e do íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$ , obtidos em diclorometano, são apresentados na Tabela 6. Os valores obtidos para o complexo precursor são coincidentes com aqueles reportados na literatura (JUNG *et al.*, 1984) (QUEIROZ *et al.*, 1998) (MARIAPPAN *et al.*, 2018) (Apêndices C) espectros eletrônicos e curvas obtida para a determinação do valor de  $\epsilon$ .

O espectro eletrônico obtido para o íon complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)]^+$  em diclorometano encontra-se ilustrado na Figura 36. A bandas de transição MLCT foram atribuída após os estudos de solvatocromismo (Apêndice C).

**Figura 36.** Espectro eletrônico do íon complexo *trans*-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> em diclorometano. Concentração 16 μmol L<sup>-1</sup>



Fonte: Elaborado pelo autor

O valor da constante de absorvidade molar,  $\epsilon$ , para estas bandas foram obtidos em diclorometano, os valores obtidos e as tentativas de atribuição das bandas de transição eletrônica estão resumidas na Tabela 6. A curva obtida para determinação dos valores do coeficiente de absorvidade molar do complexo *trans*-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> é apresentada no Apêndice C.

Para os demais complexos (*mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)]; [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)] e [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] os valores obtidos para as constantes de absorvidade molar são apresentados na Tabela 6, sendo os dois primeiros tendo como solvente diclorometano. Para o complexo [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] foi obtido em metanol (MeOH), devido ser mais solúvel neste solvente, porém em metanol as bandas em 550 nm e acima de 800 nm são suprimidas. As curvas obtidas para determinar o valor de  $\epsilon$  são apresentados nos Apêndice C.

A Tabela 6 resume as tentativas de atribuições e os valores da constante de absorvidade molar para os complexos RuL obtido em solução.

**Tabela 6.** Valores de comprimento de onda e coeficientes de absorvidade molar obtidos por espectroscopia eletrônica para os complexos estudados.

Complexos	$\lambda$ (nm) / $\epsilon$ (mol L <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
<i>cis</i> -[Ru(Cl) <sub>2</sub> (phen)(dppb)]	272 (1,76 x 10 <sup>5</sup> ) 432 (2,78 x 10 <sup>4</sup> )	$\pi L \rightarrow \pi^* L^a$ $d\pi Ru \rightarrow \pi^* L^{a,b}$
[RuCl(phen)(dppb)(ISN)] <sup>+</sup>	230 (5,33 x 10 <sup>5</sup> ) 272 (2,29 x 10 <sup>5</sup> ) 412 (4,00 x 10 <sup>4</sup> )	$\pi \rightarrow \pi^* ISN^c$ $\pi \rightarrow \pi^* L^a$ $d\pi Ru \rightarrow \pi^* L^*$
<i>trans</i> -[RuCl(phen) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]-	270 (4,94 x 10 <sup>4</sup> ) 450 (3,30 x 10 <sup>3</sup> )	$\pi L \rightarrow \pi^* L^a$ $d\pi Ru \rightarrow \pi^* L^d$
<i>mer</i> -[Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>3</sub> (dppb)]	257 (3,25 x 10 <sup>4</sup> ) 360 (3,16 x 10 <sup>3</sup> ) 430 (2,73 x 10 <sup>3</sup> ) 535 (2,04 x 10 <sup>3</sup> )	$\pi L \rightarrow \pi^* L^e$ $\pi L \rightarrow \pi^* L^e$ $L \rightarrow d\pi Ru^{III\ e,g}$ $p\pi Cl^- \rightarrow d\pi Ru^g$
[Ru(Cl) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(binap)]	340 (3,17 x 10 <sup>4</sup> ) 380 (2,53 x 10 <sup>4</sup> ) 700 (6,22 x 10 <sup>3</sup> )	$\pi L \rightarrow \pi^* L$ $d\pi Ru \rightarrow \pi^* L^h$ $d\pi Ru \rightarrow \pi^* L^h$
[Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (salen)]*	206 (4,64 x 10 <sup>5</sup> ) 226 (3,46 x 10 <sup>5</sup> ) 270 (3,99 x 10 <sup>4</sup> ) 340 (2,13 x 10 <sup>4</sup> )	$\pi L \rightarrow \pi^* L$ $\pi L \rightarrow \pi^* L$ $d\pi Ru \rightarrow \pi^* L^i$ $d\pi Ru \rightarrow \pi^* L^i$

*a* – LANG *et al.*, 1961; *b* - MARIAPPAN *et al.*, 2018; *c* – Bartecki *et al.*, 1966; *d* - STEINKE *et al.*, 2022; *e*- LANG *et al.*, 1965; *f*- DINELLI *et al.*, 1999; *g*- WOHRNATH, 1999; *h* - JOSHI *et al.*, 1992; *i* - LI *et al.*, 2006

Fonte: Elaborado pelo autor

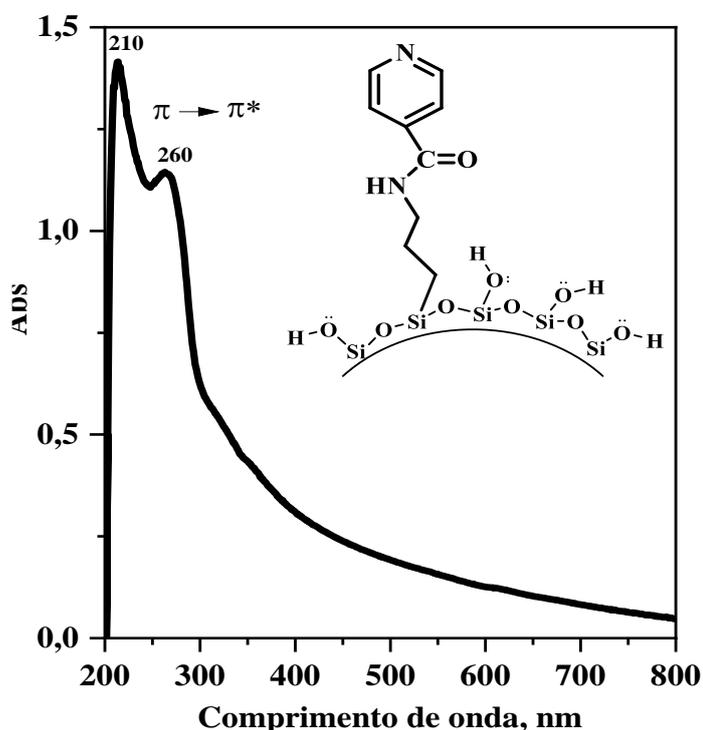
#### 4.2.2 Espectros Eletrônicos para os Materiais mPSi-APTS-ISN-RuL

Apresentamos neste estudo os espectros eletrônicos dos compostos precursores e destes imobilizados nas microesferas sílica modificada com grupos com APTS e o ligante isonicotinamida (mPSi-APTS-ISN). Os espectros eletrônicos a seguir foram obtidos por dispersão em pastilha de KBr empregado 65 mg de KBr e uma massa de 5 mg de mPSi-APTS-

ISN, sendo mantida essas relações de massa para os materiais de mPSi-APTS-ISN-RuL. Para os complexos RuL livres foi empregado uma massa aproximada de 2,0 mg.

O espectro eletrônico de mPSi-APTS-ISN, apresentado na Figura 37 mostra duas bandas na região do ultravioleta com intensidades similares e com máximo de absorção em 210 e 260 nm, as quais foram atribuídas as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante isonicotinamida. Essas bandas são visíveis para todos os demais materiais obtidos (GOMES *et al.*, 1998) (SILVA *et al.*, 2023).

**Figura 37.** Espectro eletrônico de mPSi-APTS-ISN, espectros obtidos por dispersão em KBr (gráfico normalizado)

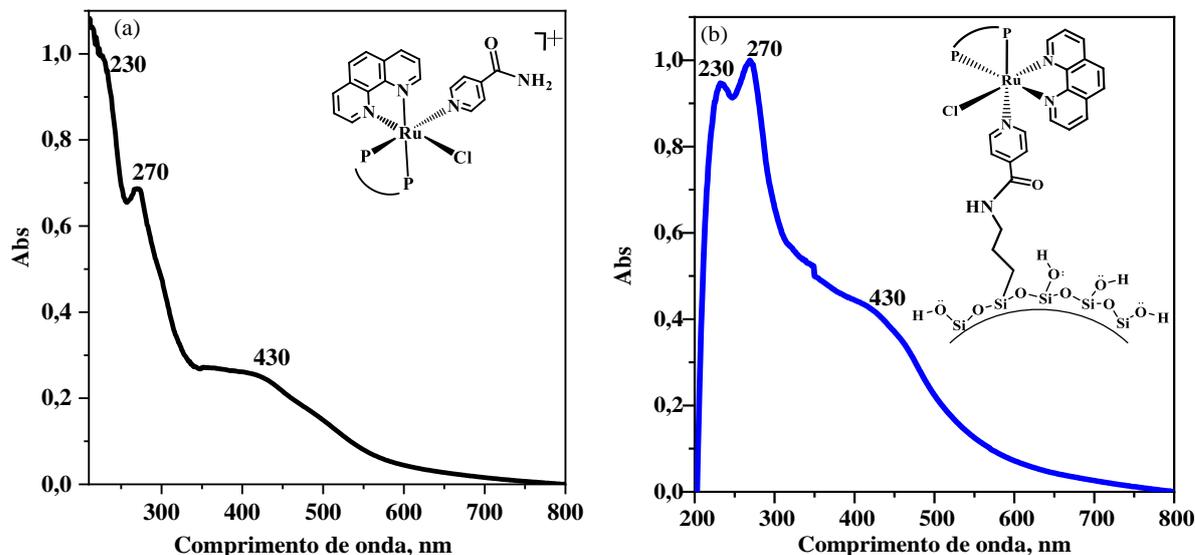


Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 38a-b apresenta os espectros íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$  (38a) e de mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) (38b) obtidos em pastilha de KBr, os espectros foram normalizados, para o espectro (a) a banda em 230 nm foi utilizada para normalização e para (b) a banda em 270 nm.

No caso dos espectros eletrônicos de mPSi-APTS-ISN após a imobilização do complexo observa-se a similaridade entre os espectros indicando que o composto é formado na superfície da sílica.

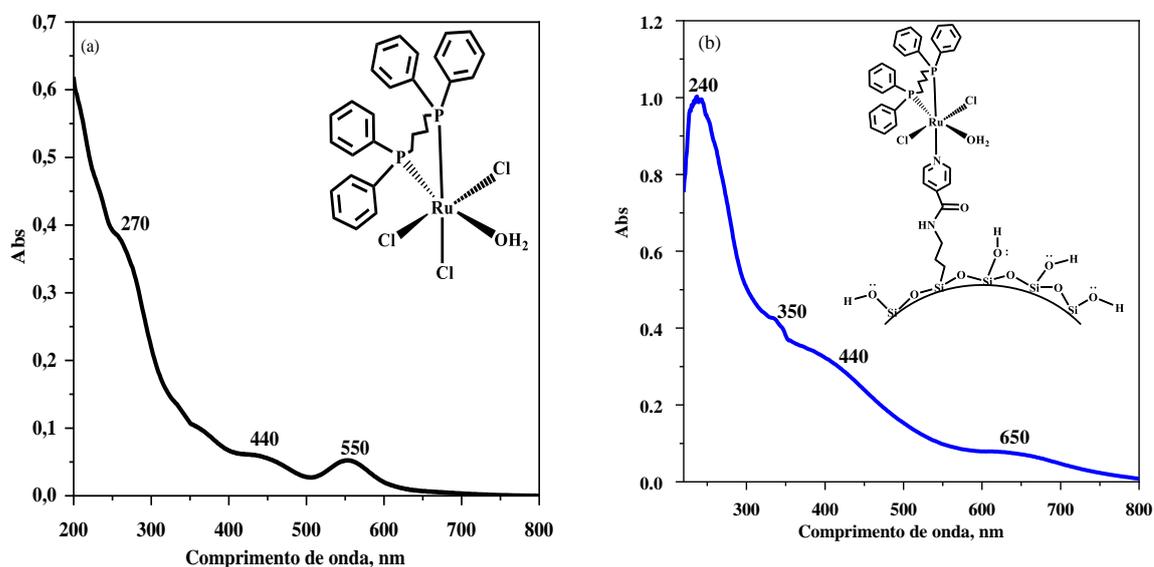
**Figura 38.** Espectro eletrônico de (a) complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]\text{PF}_6$  e (b)  $\text{mPSi-APTS-ISN-RuCl}(\text{phen})$ . Espectros obtidos por dispersão em KBr (gráficos normalizados)



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 39 apresenta os espectros eletrônicos obtidos para (a)  $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{Cl})_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)]$  e (b) de  $\text{mPSi-APTS-ISN-Ru}(\text{OH}_2)(\text{Cl})_2$ .

**Figura 39.** Espectro eletrônico de (a) complexo  $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{Cl})_3(\text{dppb})(\text{OH}_2)]$  e (b)  $\text{mPSi-APTS-ISN-Ru}(\text{OH}_2)(\text{Cl})_2$ , espectros obtidos por dispersão em KBr (gráficos normalizados)



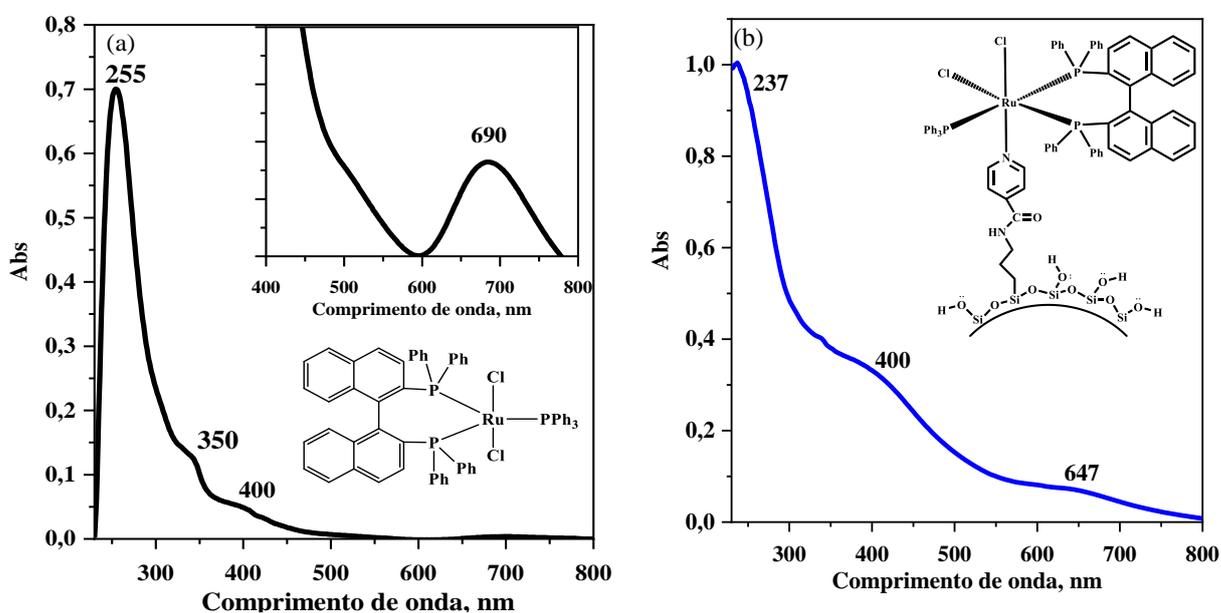
Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 39(b) temos o espectro eletrônico de  $\text{mPSi-APTS-ISN-Ru}(\text{OH}_2)(\text{Cl})_2$  que indica a possível redução do centro metálico de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  pra  $\text{Ru}^{\text{II}}$  sendo possível se a coordenação do complexo ocorrer com a saída de um dos íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) permanecendo o ligante aquo ligado ao centro metálico. O surgimento de uma banda em 650 nm de acordo com a literatura atribuída a transição  $d\pi \text{Ru} \rightarrow \pi^* \text{P}$  sendo possível somente se o centro metálico for

reduzido para  $\text{Ru}^{\text{II}}$ . Como não há presença de uma agente redutor, a literatura reporta que certas rotas sintéticas para obtenção de composto de rutênio, a redução  $\text{Ru}^{\text{III}}$  a  $\text{Ru}^{\text{II}}$  é favorecida por solventes orgânicos, como diclorometano (SEDDON; SEDDON, 1984) (PINHEIRO *et al.*, 2006). Observa-se ainda uma banda em 440 nm atribuída a transição do tipo LMCT dos orbitais  $\text{P}\pi^* \rightarrow \text{d}\pi \text{Ru}$  (SANDRINO *et al.*, 2014). Demais atribuições estão resumidas na Tabela 7.

A Figura 40a-b apresenta o espectro eletrônico do complexo precursor,  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(\text{binap})]$  40(a) e em 40(b) o sistema mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) obtidos por dispersão em KBr. As atribuições estão resumidas na Tabela 7.

**Figura 40.** Espectro eletrônico de (a) complexo  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(\text{binap})]$  e (b) mPSi-APTS-ISN-Ru(binap), espectros obtidos por dispersão em KBr (gráficos normalizados)



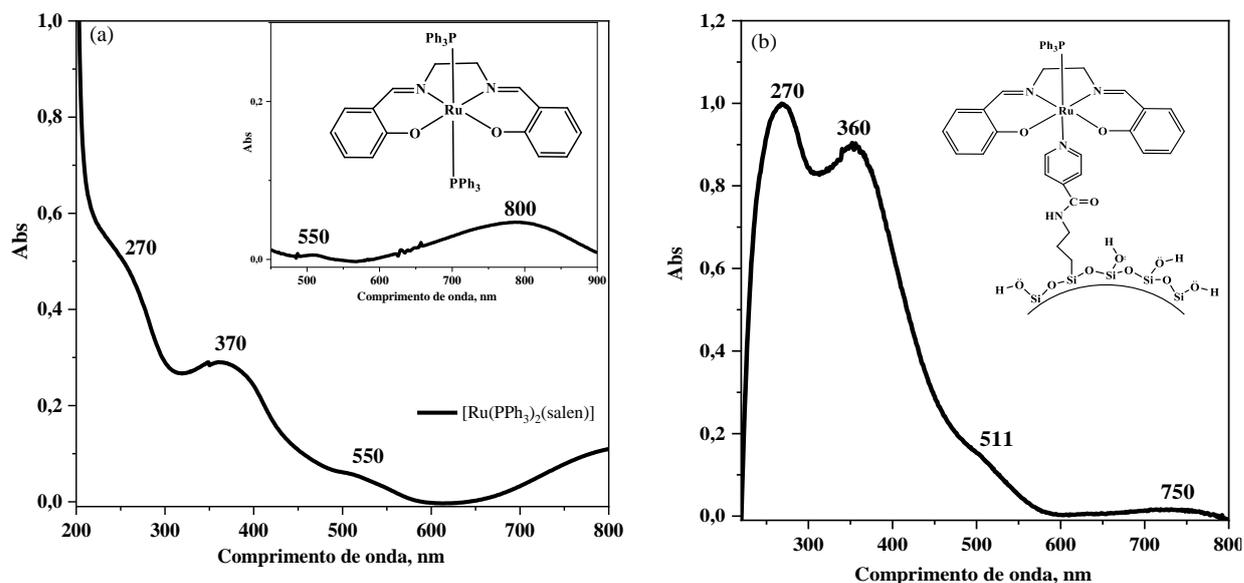
Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 41a-b apresenta os espectros eletrônicos obtidos para o material mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) (Figura 41b) e seu precursor  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$  (Figura 41a), sendo as atribuições das bandas observadas apresentadas na Tabela 7.

Os dados espectroscópicos mostrados para os quatro sistemas estudados, mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen); mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>; mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) e mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) indicam a formação dos sistemas propostos neste estudo.

A Tabela 7 resume as tentativas de atribuição das bandas observadas para os materiais mPSi-APTS-ISN-RuL.

**Figura 41.** Espectro eletrônico de (a) complexo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})(\text{PPh}_3)_2]$  e b)  $\text{mPSi-APTS-ISN-Ru}(\text{salen})$ , espectros obtidos por dispersão em KBr (gráficos normalizados)



Fonte: elaborado pelo autor

**Tabela 7.** Tentativa de atribuição das bandas obtidas por espectros eletrônica dos materiais  $\text{mPSi-APTS-ISN-RuL}$

Microesferas de sílica	$\lambda$ (nm)	Atribuição
$\text{mPSi-APTS-ISN}$	210/260	$\pi\text{L} \rightarrow \pi^*\text{L}^a$
$\text{mPSi-APTS-ISN-RuCl}(\text{phen})$	230	$\pi\text{L} \rightarrow \pi^*\text{L}$
	270	$\pi\text{L} \rightarrow \pi^*\text{L}$
	450	$d\pi\text{Ru} \rightarrow \pi^*\text{L}^b$
$\text{mPSi-APTS-ISN-Ru}(\text{OH}_2)(\text{Cl})_2$	240	$\pi\text{L} \rightarrow \pi^*\text{L}$
	350	$\pi\text{L} \rightarrow \pi^*\text{L}$
	440 650	$P\pi^* \rightarrow d\pi\text{Ru}^c$ $d\pi\text{Ru} \rightarrow \pi^*\text{P}^{d,e}$
$\text{mPSi-APTS-ISN-Ru}(\text{binap})$	255	$\pi\text{L} \rightarrow \pi^*\text{L}^f$
	400	$\text{Clp} \rightarrow d\pi^*\text{Ru}^g$
	690	$d\pi\text{Ru} \rightarrow \pi^*\text{P}^h$
$\text{mPSi-APTS-ISN-Ru}(\text{salen})$	270	$\pi\text{L} \rightarrow \pi^*\text{L}$
	360	$\pi\text{L} \rightarrow \pi^*\text{L}$
	511	$d \rightarrow d^i$
	750	$d\pi\text{Ru} \rightarrow \pi^*\text{P}^j$

*a*- GOMES *et al.*, 1998; *b* - MARIAPPAN *et al.*, 2018; *c* - SANDRINO *et al.*, 2014;; *d* - SEDDON; SEDDON, 1984; *e* - PINHEIRO *et al.*, 2006; *f* - LI *et al.*, 2006; *g* - TANG *et al.*, 2019; *h* - CYR *et al.*, 2002; *i* - FEI *et al.*, 2019; *j* - KHAN *et al.*, 1990

Fonte: Elaborado pelo autor

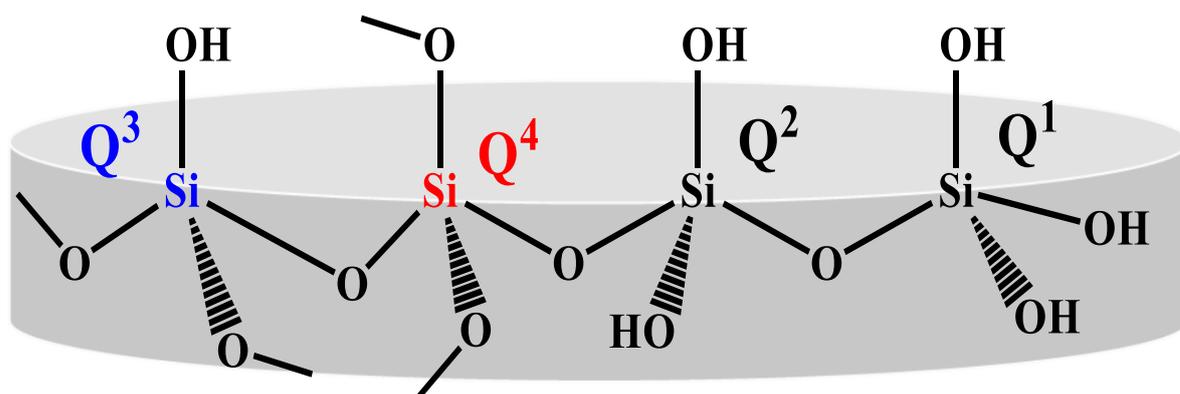
### 4.3 Ressonância Magnética Nuclear

#### 4.3.1 RMN de $^{29}\text{Si}$ HPDEC

Uma das principais aplicações da RMN no estado sólido é a caracterização de compostos de silício. Dentre os isótopos de silício somente o  $^{29}\text{Si}$  apresenta spin nuclear  $\frac{1}{2}$  portanto com momento magnético nuclear. Apesar de pequeno em relação ao momento magnético nuclear do  $^{13}\text{C}$ ,  $\mu/\mu_n = 1,021$ , enquanto o de  $^{29}\text{Si}$  tem um valor de  $\mu/\mu_n = -0,9609$ , logo o isótopo de  $^{29}\text{Si}$  absorve em regiões de frequências baixas de ressonância, região com valores negativos do espectro (HARRIS, 1976) (PAVIA *et al.*, 2013).

O átomo de silício absorve em uma faixa de -60 a -120ppm, sendo subdividido em quatro grupos, chamados de grupo  $Q^n$ . Sendo  $Q$  o silício tetracoordenado e  $n$  indica o número de átomos de oxigênios ligados diretamente ao átomo de silício, formando a rede do silicato. Os grupos são subdivididos em monosilicatos,  $Q^0$ , os disilicatos,  $Q^1$ , que formam o final e meio da cadeia polimérica, os grupos  $Q^2$  que são grupos no centro da rede polimérica;  $Q^3$  os grupos de ramificação e grupo de rede interna  $Q^4$  (LIPPMAA *et al.*, 1980) (LI *et al.*, 2020). Dentro dessa classe os grupos que mais se destacam são os grupos  $Q^2 = [\text{Si}(\text{Osi})_2(\text{OH})_2]$ , chamados dihidroxisiloxanos,  $Q^3 = [\text{Si}(\text{Osi})_3\text{OH}]$ , hidroxisiloxanos e  $Q^4 = [\text{Si}(\text{Osi})_4]$  os tetrasiloxano (BABONNEAU, 1994). A Figura 42 apresenta como estes grupos estão estruturalmente organizados na sílica.

Figura 42 .Estrutura dos grupos  $Q$  presentes na estrutura da sílica

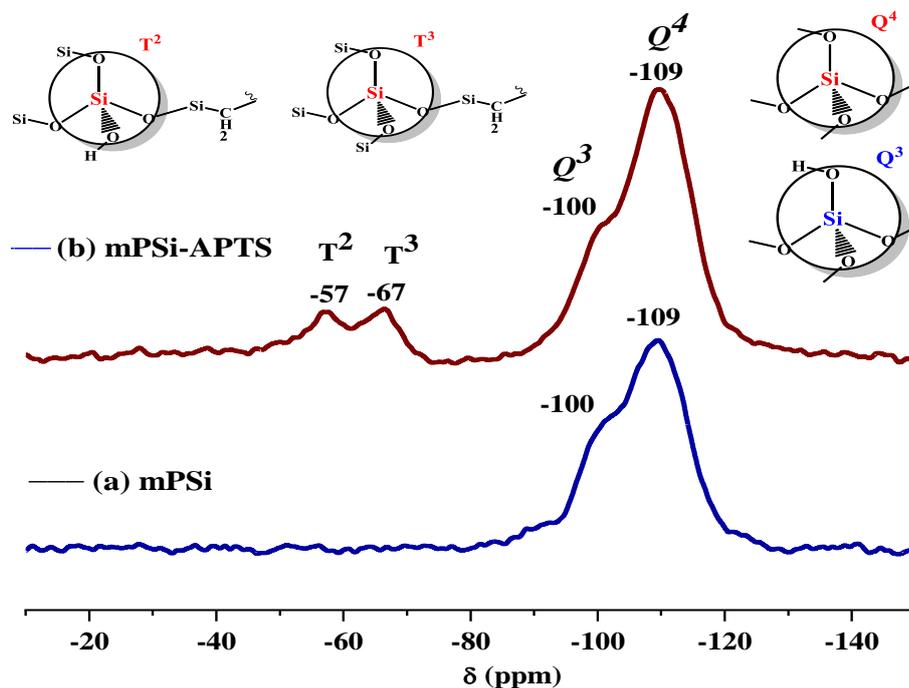


Fonte: Elaborado pelo autor

Uma segunda denominação  $T^n$  está relacionada à existência de grupos orgânicos ligados covalentemente a estrutura da sílica, de fórmula geral  $\text{MeSi}[\text{Osi}]_x[\text{OH}]_{3-x}$  (BABONNEAU *et al.*, 2010).

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  HPDEC obtidos para a sílica pura e para a sílica funcionalizada com o grupo APTS são apresentados na Figura 43.

**Figura 43.** RMN de  $^{29}\text{Si}$  HPDEC para (a) mPSi e (b) mPSi-APTS – obtido em 400 MHz



Fonte: Elaborado pelo autor

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para mPSi (Figura 43a) apresenta os sinais com deslocamentos ( $\delta$ ) em -100 ppm atribuído a  $Q^3$ , característicos de ligações Si-OH presentes principalmente na superfície do silicato, o sinal em -109 ppm atribuído aos grupos  $Q^4$  ( $\text{SiO}_4$ ) que compõem a rede interna de suas paredes. Na Figura 43(b) para adição do APTS surgem dois novos sinais com deslocamentos característicos para estruturas denominadas como  $T^3$ , que representa a ligação O-Si-C, com deslocamento ( $\delta$ ) em -67 ppm e para os grupos  $T^2$  em -57 ppm, confirmando a presença dos grupos alquilas ligados a estrutura da sílica, obtendo assim o material mPSi-APTS (LI *et al.*, 2020) (VANSANT; VOORT; VRANCKEN, 1995). Observa-se a diminuição da intensidade dos sinais atribuídos a  $Q^4$  e  $Q^3$  devido estes grupos estarem menos disponíveis devido a ligação do APTS a mPSi. A Tabela 8 resume os dados de RMN e suas tentativas de atribuição para mPSi e mPSi-APTS.

**Tabela 8.** Tentativas de atribuição dos sinais de RMN  $^{29}\text{Si}$  para mPSi e mPSi-APTS

Amostra	$\delta(\text{ppm})$	Atribuição
mPSi	-100	$Q^3$ (Si-O <sub>3</sub> )-(OH)
	-109	$Q^4$ (SiO <sub>4</sub> )
mPSi-APTS	-57	$T^2$ ((OH) O <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> -R)
	-67	$T^3$ (O <sub>3</sub> Si-CH <sub>2</sub> -R)
	-100	$Q^3$ (Si-O <sub>3</sub> )-(OH)
	-109	$Q^4$ (SiO <sub>4</sub> )

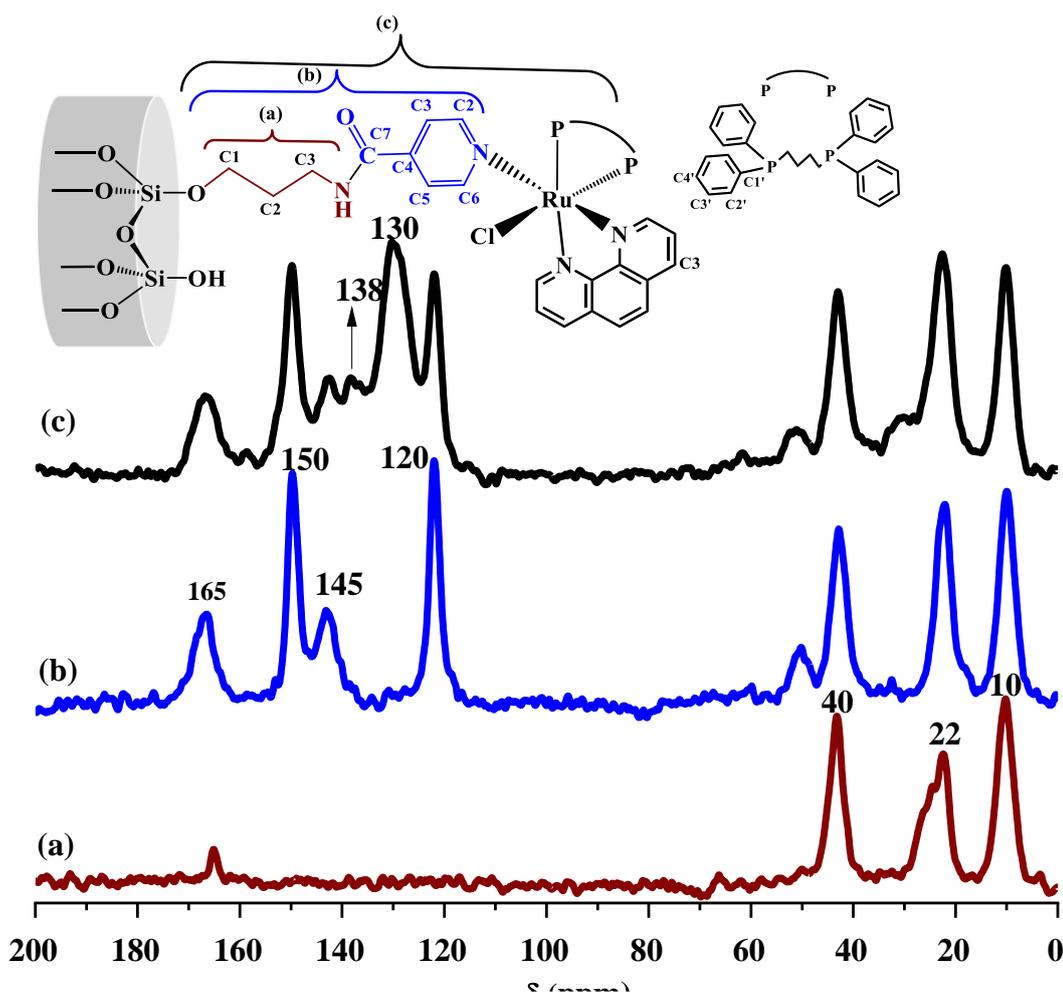
Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.3.2 RMN de $^{13}\text{C}$ NO ESTADO SÓLIDO CP-MAS

O estudo de ressonância magnética nuclear no estado sólido foi realizado com o núcleo de  $^{13}\text{C}$  CP MAS, sendo os espectros obtidos para mPSi-APTS, mPSi-APTS-ISN e mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen). A Figura 44a-c, apresenta os espectros destes materiais.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS para a primeira etapa de modificação, mPSi-APTS (Figura 44 a), apresenta três sinais de deslocamentos característicos de carbonos  $sp^3$  em 10 ppm, 20 ppm e 40 ppm são atribuídos aos carbonos C1, C2 e C3 respectivamente, o carbono C3 do grupo alquila do agente sililante ocorre em região mais desprotegida do espectro devido estar ligado a um elemento eletronegativo, neste caso nitrogênio (SUGAHARA *et al.*, 1992) (DVOYASHKINA *et al.*, 2018). Evidenciando, portanto, a presença dos carbonos do grupo aminopropil da primeira etapa de modificação

**Figura 44.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de (a) mPSi-APTS; (b) mPSi-APTS-ISN e (c) mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) – obtido em 400 MHz



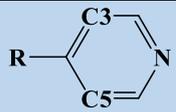
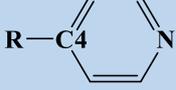
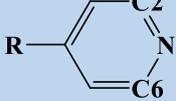
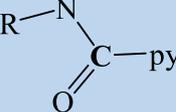
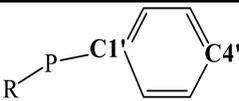
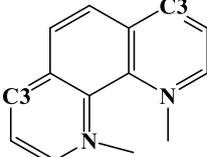
Fonte: Elaborado pelo autor

Para mPSi-APTS-ISN, Figura 44(b), observa-se a presença de picos adicionais na região entre 120 e 180 ppm região característica para sinais de  $Csp^2$  de grupos aromáticos (PAVIA *et al.*, 2013). O pico em 165 ppm pode ser atribuído ao carbono de ligação amida (C7) (MALIN; SCHMIDT; TOMA, 1975) (SISODIYA *et al.*, 2012) (SILVA *et al.*, 2023). Os demais picos observados em 120 (C3 e C5); por se localizarem em posição meta ao átomo de nitrogênio (N) ocorrem em regiões mais protegidas do espectro que os deslocamentos dos carbonos C2 e C6 que tem seus sinais em região mais desprotegida do espectro, o sinal em 150 ppm é atribuído aos carbonos C2 e C6 por se localizarem em uma posição *orto* ao elemento eletronegativo. O sinal intermediário, em 145 ppm pode ser atribuído ao carbono C4, ligado ao grupo carbonila, este se encontra próximo a um grupo retirador de elétrons, a carbonila, e em posição para o N da piridina o que o leva ter um sinal em uma região mais desprotegida se comparado aos C3 e C5 (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012) (SMITH *et al.*, 2017).

Para o espectro do material mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) em vermelho, pode se destacar o alargamento dos picos com deslocamentos na região de carbonos aromáticos (120 - 140 ppm), indicando um aumento do número dos carbonos  $sp^2$ , e o surgimento de dois picos, um em 138 ppm atribuído de acordo com a literatura ao carbono 3(C3) do grupo fenantrolina e também pode ser atribuído a C2' e C6' e um outro pico em 130 ppm atribuído ao carbono C1' e C4' dos anéis aromáticos do ligante bisfosfínicos (POELHSITZ *et al.*, 2002) (SILVEIRA *et al.*, 2021).

Estes dados reforçam a ligação covalente entre o complexo e o grupo isonicotinamida da mPSi-APTS-ISN, formando o sistema mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen). As atribuições de dos sinais RMN  $^{13}C$  CP MAS estão descritos na Tabela 9.

**Tabela 9.** Tentativas de atribuição dos sinais RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de mPSi e mPSi-APTS

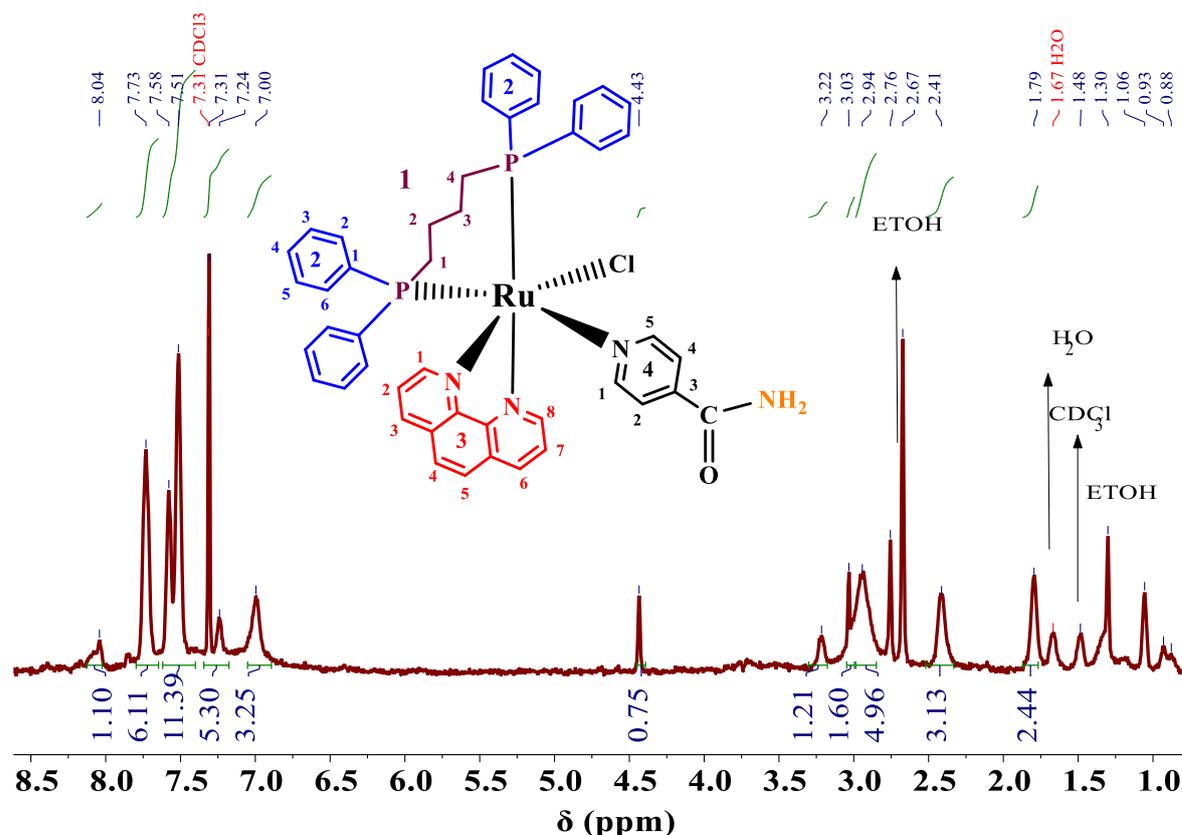
Amostra	$\delta(\text{ppm})$	Atribuição
mPSi-APTS	10	$\text{Csp}^3(\text{Csp}^3)_2\text{-NH}_2$
	22	$\text{Csp}^3(\text{Csp}^3)\text{Csp}^3\text{-NH}_2$
	40	$(\text{CH}_2)_2\text{Csp}^3\text{-NH}_2$
mPSi-APTS-ISN	120	
	145	
	150	
	165	
mPSi-APTS-ISN- RuCl(phen)	130	
	138	

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.3.3 RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ Obtidos no Estado Líquido para o íon complexo $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e de acoplamento  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (COSY) para o íon  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$  obtidos em clorofórmio deuterados ( $\text{CDCl}_3$ ). A Figura 45 apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  e a estrutura do composto com suas respectivas numerações dos hidrogênios.

**Figura 45.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido em  $\text{CDCl}_3$  para íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$ . Obtido em 500 MHz



Fonte: Elaborado pelo autor

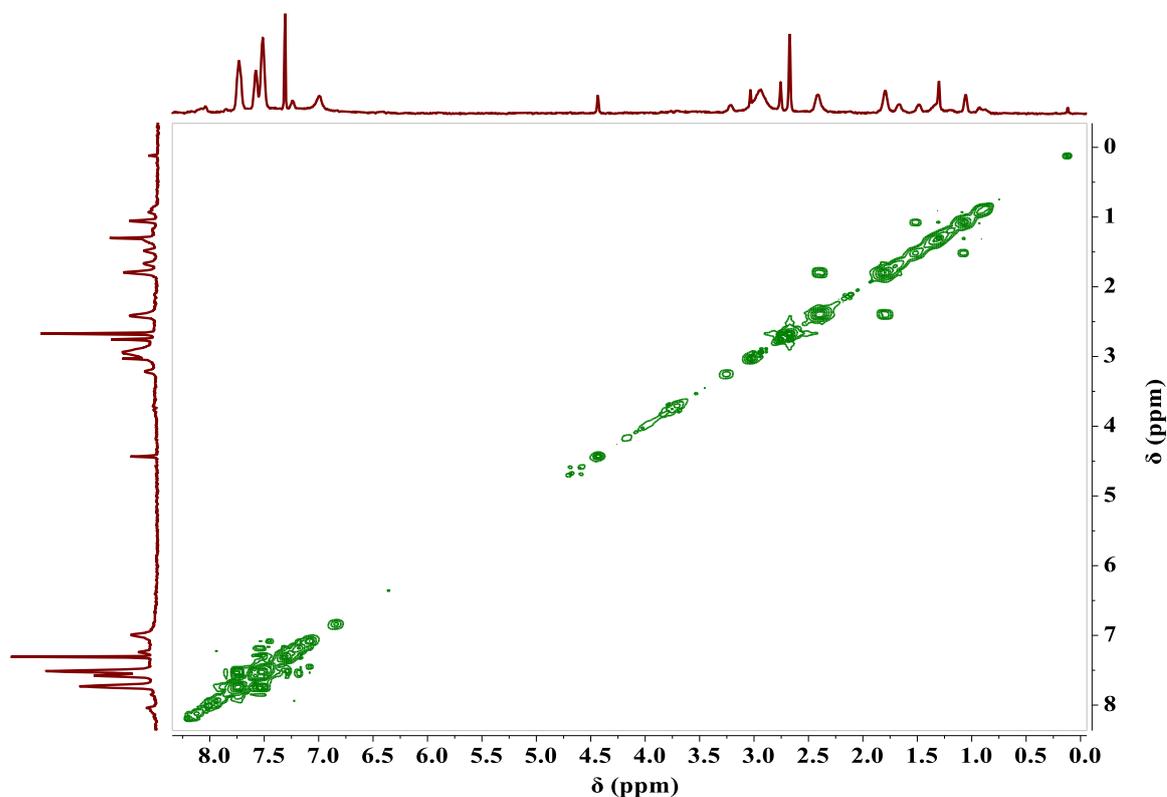
Os picos marcados faixa inicial do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se refere a contaminantes comuns no solvente deuterados, como água e sinais do próprio solvente, o clorofórmio. Os sinais assinalados como sinais do etanol podem ser considerados como solvente de hidratação que podem estar presentes na esfera externa de coordenação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$  (FULMER *et al.*, 2010).

As atribuições dos dados de RMN de  $^1\text{H}$  foram realizadas de acordo com dados presentes na literatura tendo como base atribuições feitas a compostos similares ao estudado. Os hidrogênios ligados aos carbonos alquila (H1-H4 anel 1 e 2) do ligante 1,4-*bis*(difenilfosfinabutano) -dppb- ocorrem com deslocamentos na região de 1,8 -3,2 ppm região característica para estes grupos, como há uma diferença no ambiente químico ao redor destes hidrogênios estes não apresentam o mesmo sinal (PINHEIRO *et al.*, 2006) (QUEIROZ *et al.*, 1998). Ressalta-se também presença do pico em 4,4 ppm atribuído ao hidrogênio da ligação N-H, sendo um hidrogênio trocável sua integral é menor que para 1 (um) hidrogênio (SMITH *et al.*, 2017) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012). O sinal em 4,4 ppm indica que o ligante isonicotinamida está ligado ao centro metálico, bem como os sinais dos hidrogênios do ligante dppb indicam que este está coordenado ao centro metálico.

Para os grupos aromáticos, os sinais são sobrepostos devido a presença de grupos  $H-Csp^2$  com ambiente químico similar para os ligantes fenantrolina (phen) (anel 3) e (ISN) com sinais nessa mesma região, esse fato indica que o ligante ISN se localiza em uma posição que permite uma certa simetria entre os ligantes ISN e phen no íon complexo e *trans* ao ligante dppb, já que a substituição deve ocorrer no ligante cloreto *trans* ao dppb (VALLE *et al.*, 2009) Logo os sinais na região de 7 a 8 ppm estes hidrogênios ocorrem sobrepostos e suas integrais condizem com a quantidade de hidrogênios que deveriam ser observados para a estrutura proposta. Por exemplo o sinal para aproximadamente nove hidrogênio em 7,6 ppm condizem aos oito (08) hidrogênios do ligante dppb que ocorrem nessa região e a praticamente 2H do ligante fenantrolina (phen- anel 3), totalizando aproximadamente os 10 H. Isso se deve ao efeito de corrente de anel do ligante phen próximo ao ligante dppb que pode vir a interferir na obtenção do sinal do hidrogênio 2/3 do ligante dppb (PAZDERSKI *et al.*, 2010) (SILVEIRA *et al.*, 2021).

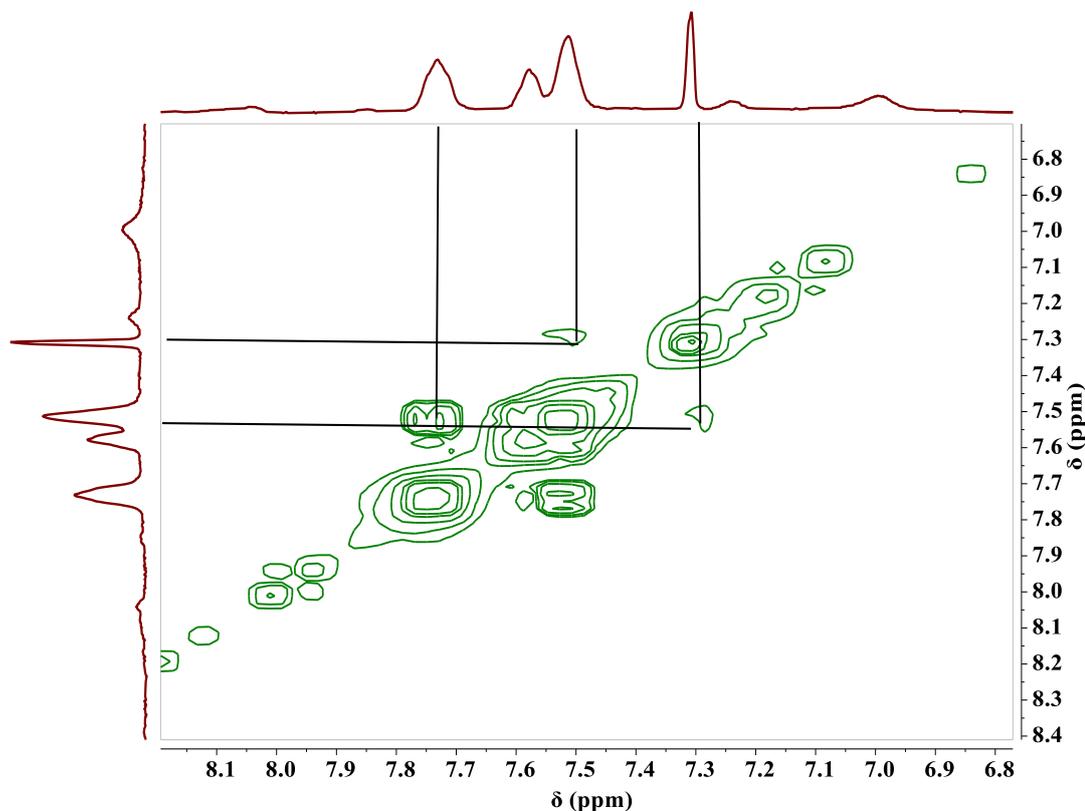
O espectro de acoplamento  $^1H-^1H$  (COSY) de até duas ligações é apresentado na Figura 46a-b. Para uma melhor visualização dos acoplamentos, as regiões de interesse foram ampliadas e mostradas na Figura 46b.

**Figura 46a.** Espectro de acoplamento de  $^1H-^1H$  Cosy obtido em  $CDCl_3$  do íon complexo  $[RuCl(phen)(dppb)(ISN)]^+$  Obtido em 500 MHz



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 46b.** Espectro de acoplamento de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  Cosy de  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$  obtido em  $\text{CDCl}_3$  ampliação em 7-8,4 ppm – obtido em 500 MHz



Fonte: Elaborado pelo autor

Os acoplamentos que podemos destacar são o acoplamento do H2 com H3 (7,78 – 7,5) do, e do H5 com H6 (7,4-7,3) do ligante dppb. Para o ligante fenantrolina podemos observar um acoplamento entre H5 e H4 (7,5 – 7,4) que confirmando as atribuições anteriores.

A Tabela 10 resume as tentativas de atribuições dos sinais obtidos de RMN  $^1\text{H}$ , bem como os valores de integrais para os sinais e os respectivos hidrogênio associados aos sinais que surgem no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$

**Tabela 10.** Tentativa de atribuição dos sinais do espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$  – obtido em 500MHz

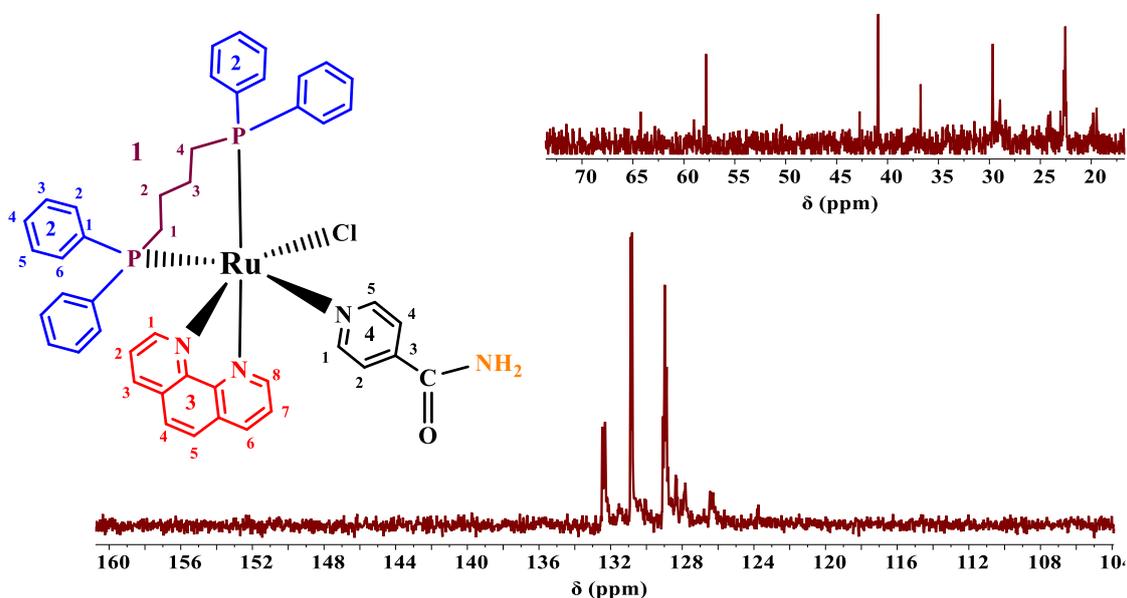
Grupo 1- $\text{C}_{\text{sp}^3}$	$\delta(\text{ppm})$	Anel Aromático 2	$\delta(\text{ppm})$	Anel Aromático 3	$\delta(\text{ppm})$	Anel aromático 4	$\delta(\text{ppm})$
1/4- ( $\text{CH}_2$ )	3,1(4H)	2/6	7,72/7,9 (8H)	H1/H8	7,0 (2H)	H1/H5	7,8(2H)
2- ( $\text{CH}_2$ )	2,4(2H)	3/5	7,31/7,4 (4H)	H5/H4	7,6 (2H)	H2/H4	7,6 (2H)
3- ( $\text{CH}_2$ )	1,80(2H)	4,0	7,5 (2H)	H2/H7	7,8 (2H)	(NH)(-1)	4,4
				H6 (1H)	8,1		

Fonte: Elaborado pelo autor

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  também foi obtido para o íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$  também em  $\text{CDCl}_3$ . O espectro é apresentado na Figura 47.

**Figura 47.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  obtido em  $\text{CDCl}_3$  para o íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$ . Obtido em

500 MHz



Fonte: Elaborado pelo autor

Os sinais com deslocamento na região dos grupos alquila 20 a 42 ppm são atribuídos aos carbonos alquila do ligante dppb, região característica dos carbonos alquila. Assim atribuímos os sinais em 23, 30 e 42 ppm atribuídos a 2C, 3C e 4C (segundo a numeração da estrutura inserida na Figura 47) (PINHEIRO *et al.*, 2006) (POELHSITZ *et al.*, 2002). O sinal em 58 ppm corresponde a um  $\text{C}_{sp^3}$  ligado a hidroxila (OH), característico de álcool, correlacionando com os sinais encontrados no RMN de  $^1\text{H}$  podemos atribuir a etanol, este como um possível solvente de hidratação do complexo (FULMER *et al.*, 2010).

Os sinais de carbonos aromáticos (120 -140 ppm), indicam a presença de carbonos  $\text{sp}^2$  dos grupos aromáticos presentes na estrutura do complexo metálico, atribuídos aos carbonos do grupo bisfosfínico, fenantrolina e ISN. Podendo assim serem atribuídos:  $\delta$  128 (C3,C5 dppb) (C2 e C4 (ISN) (C4,C5 phen)  $\delta$  129 (C2/C7 phen)  $\delta$  130 (C4 dppb)  $\delta$  131 (C2,C6 dppb) (C3 e C6 phen) de acordo com a literatura para compostos similares

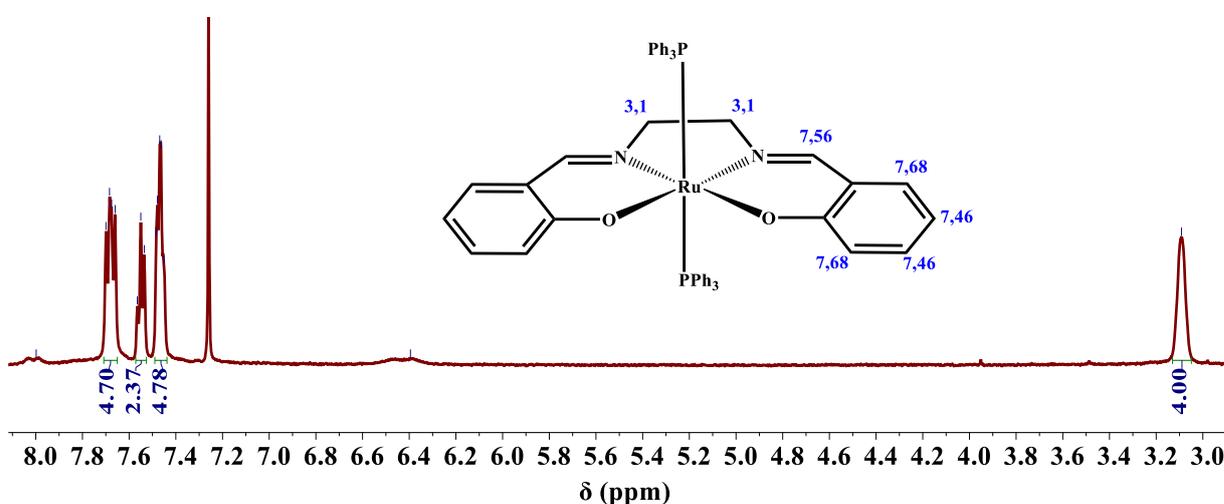
O sinal do carbono da carbonila não é observado no espectro de rmn obtido em fase líquida devido a não estar ligado a um hidrogênio dificultando assim a obtenção do seu sinal (PAVIA *et al.*, 2013). Porém na ressonância no estado sólido de  $^{13}\text{C}$  CP MAS esse sinal é observado devido a maior sensibilidade que o elemento experimenta em relação ao ambiente químico ao seu redor (VALLE *et al.*, 2008). Comparando os dados do RMN de  $^{13}\text{C}$  CP MAS

(em sólido) com o RMN  $^{13}\text{C}$  (em líquido) temos a presença dos mesmos sinais na região de 120-140 ppm evidenciando a ligação do complexo precursor a mPSi-APTS-ISN.

#### 4.3.4 RMN de $^1\text{H}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Obtido para o Complexo $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$

O composto precursor  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$  foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . O RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  foi necessário para identificar se o composto teria o ligante trifenilfosfina em sua esfera de coordenação, pois o composto  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{salen})]$  poderia vir a ser formado. A Figura 48, apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$ .

**Figura 48.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  obtido em  $\text{CDCl}_3$  para o complexo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$  – Obtido em 500 MHz

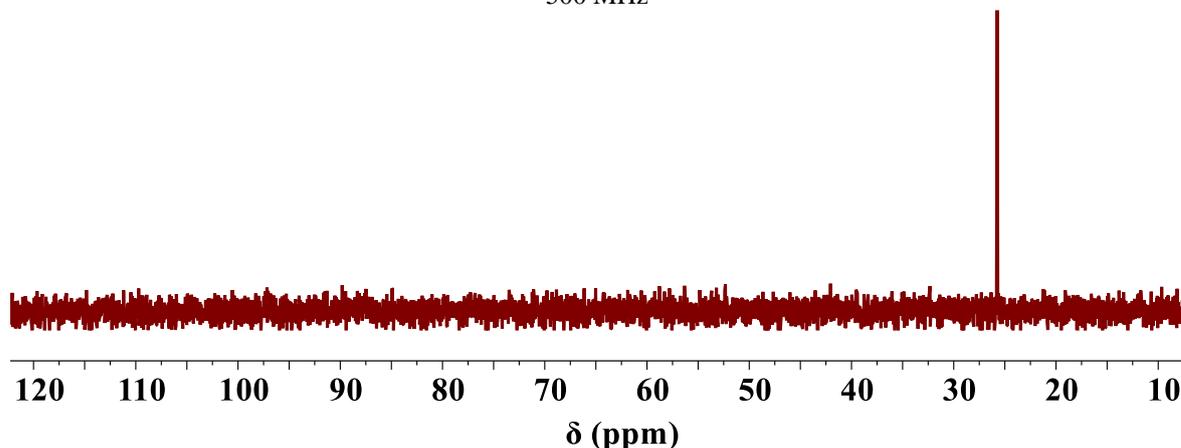


Fonte: Elaborado pelo autor

Para o espectro de RMN  $^1\text{H}$  é possível observar os sinais característicos dos hidrogênios ligados a  $\text{Csp}^2$  e para os hidrogênios ligados a  $\text{Csp}^3$ . O sinal em 3,1 ppm pode ser atribuído ao hidrogênio de carbonos alquilas indicados na estrutura do composto apresentada no *inset* da Figura 48. Observe que a estrutura do complexo é bem simétrica devido ao ligante tetracoordenado. O sinal do hidrogênio marcado em 7,56 ppm aparece nessa região devido estar próximo a eletronegativo que causa desproteção deste hidrogênio. Os hidrogênios indicados no anel 7,68 ppm aparecem em regiões mais desprotegidas, por dois efeitos: efeito de anisotropia do anel e por efeito de ressonância que desprotege esses hidrogênios fazendo aparecer em regiões de maior deslocamento. Vale ressaltar que as integrais batem para o número de hidrogênio propostos. Os picos dos hidrogênios do ligantes trifenilfosfina ocorrem na mesma região que os hidrogênios em 7,56 ppm, sendo que para a integral os hidrogênios da fosfina são equivalentes para um total de 3H, sendo que há dois 2H na mesma região atribuídos ao ligante salen, que corresponde ao valor da integral apresentado no RMN de  $^1\text{H}$  (THORNBACK; WILKINSON, 1978) (WORKS *et al.*, 2002).

A fim de verificar a presença do ligante trifenilfosfina, foi obtido o RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para este complexo em acetona deuterada ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ ). A Figura 49 apresenta o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$ .

**Figura 49.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  obtido em  $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$  do complexo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$  - obtido em 500 MHz



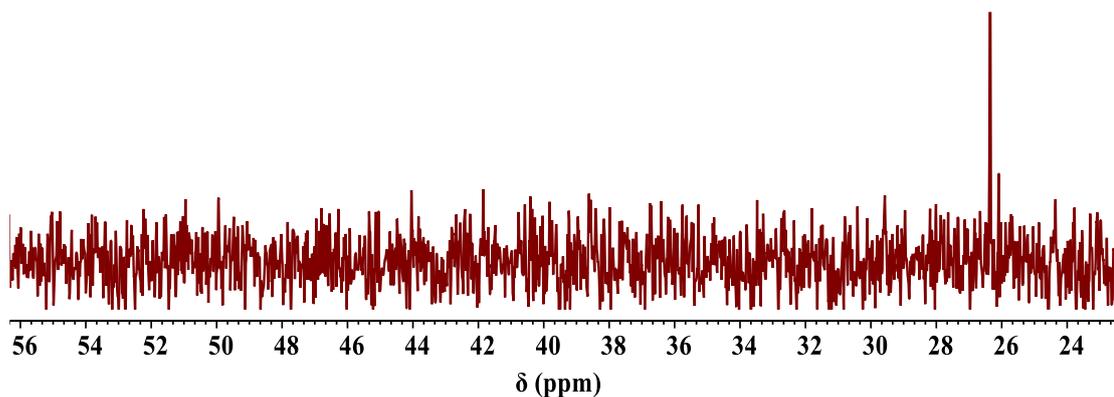
Fonte: Elaborado pelo autor

O espectro da  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  apresenta um único sinal em 26 ppm que pode ser atribuído ao átomo de fósforo do ligante trifenilfosfina que se encontra *trans* a um grupo idêntico evidenciando que a estrutura do composto está de acordo com o proposto (THORNBACK; WILKINSON, 1978).

#### 4.3.5 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Obtido para o Complexo $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(\text{binap})]$

Para o complexo  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(\text{binap})]$  o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  não oferece muitas informações pois apresenta muito hidrogênios equivalentes, devido os ligantes  $\text{PPh}_3$  (trifenilfosfina) e binap são bastantes simétricos. Logo o espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se torna adequado para esta caracterização. O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o composto  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(\text{binap})]$  é apresentado na Figura 50.

**Figura 50.** RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  obtido em  $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$  do complexo  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(\text{binap})]$  – Obtido em 500 MHz



Fonte: Elaborado pelo autor

A presença de um único pico em 26,5 ppm pode ser atribuído a equivalência dos átomos de fosforo entre si, isso significa que os ligantes binap e trifenilfosfina se encontram opostos, *trans* um ao outro. Evidenciando-se que o composto obtido possui a estrutura proposta. Dados reportados na literatura reforçam essa afirmação (FRANCISCO, T. 2015).

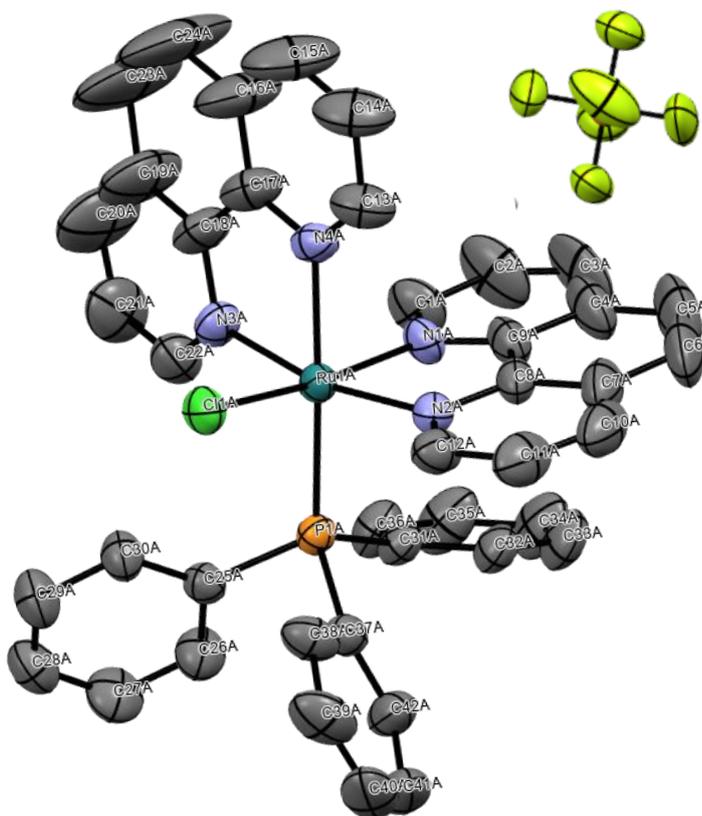
#### 4.4 Cristalografia de Raio-X de Monocristal do Complexo *trans*-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>

Os cristais do composto de coordenação *trans*-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> foram obtidos através do processo de evaporação lenta, onde o composto foi dissolvido em clorofórmio e deixado para evaporar a temperatura ambiente.

A Cristalografia de raios-X em mono cristal foi realizada no laboratório de cristalografia estrutural da Universidade Federal do Ceará-UFC do Departamento de Física, tendo as medidas cristalográficas realizadas em um difratômetro Bruker APEX-II CCD, sendo a amostra cristalina escolhida de tamanho 0,252 × 0,143 × 0,105 mm<sup>3</sup> e mantida à temperatura 302K durante a coleta de dados.

A estrutura foi resolvida com uso do método de solução Intrinsic Phasing sob Olex2 (DOLOMANOV *et al.*, 2009) com o programa de solução de estrutura XT (SHELDRICK, 2015) como interface gráfica. O modelo foi refinado com a versão do XL (SHELDRICK, 2008) usando a minimização pelo método de mínimos quadrados.

A estrutura ORTEP do complexo obtido é apresentado na Figura 51. Observa-se que o composto apresenta uma estrutura octaédrica ligeiramente distorcida. Sendo esta distorção provenientes do ligante bidentado fenantrolina, com ângulos de ligações N-Ru-N menor que 90° (79,45°), devido a ligação quelato ser rígida. Este valor de ângulo está próximo a valores previamente reportados na literatura para compostos similares (STEINKE *et al.*, 2022) (QUEIROZ *et al.*, 1998).

**Figura 51.** Estrutura Ortep do complexo *trans*-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>

Fonte: Elaborado pelo autor

A estrutura Ortep do composto indica uma geometria *trans* para o ligante cloreto em relação a um dos ligantes fenantrolina (phen), este fato o torna apto para a troca devido ao efeito *trans*-labilizante, que ocorre quando um ligante  $\pi$  doador, como cloreto, se encontra em uma posição oposta a um ligante  $\pi$  receptor, como a fenantrolina, quanto mais forte o caráter  $\pi$  receptor do ligante mais “enfraquecida” se torna a ligação oposta, tornando assim mais lábil o ligante que se encontra na posição oposta que os demais (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

Os parâmetros cristalográficos de refinamento são apresentados nas Tabelas 11 e 12.

**Tabela 11.** Dados cristalográficos de refinamento do complexo *trans*-[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>

Fórmula química	C <sub>43</sub> H <sub>35</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru
Massa molar	920,17 g mol <sup>-1</sup>
Temperatura	302 K
Comprimento de onda	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ )
Tamanho do cristal	0,252 $\times$ 0,143 $\times$ 0,105 mm <sup>3</sup>
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Célula unitária	a 10,5627 (4) Å $\alpha$ ° 76,565(2)
	b 18,7556 (7) Å $\beta$ ° 78,347(2)
	c 21,2120 (9) Å $\gamma$ ° 85,653 (2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	4001,2(3)
Z	4
Densidade (calculada) g cm <sup>-3</sup>	1,501
Coeficiente de absorção	0,603
F(000)	1824
2 $\Theta$ Intervalo de col. De dados/°	3.938° $\leq$ 2 $\Theta$ $\leq$ 60.284°
Razão de h, k, l	-14 $\leq$ h $\leq$ 14, -26 $\leq$ k $\leq$ 26, -29 $\leq$ l $\leq$ 29
Reflexões coletadas	247422
Reflexões independentes	23555 [R <sub>int</sub> = 0,1128, R <sub>sigma</sub> = 0.0570]
Qualidade do Ajuste em F <sup>2</sup>	1,119
Índices R finais [I $\geq$ 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0,0670, wR2 = 0,1353
Índice Final R [todos os dados]	R1 = 0,1240, wR2 = 0,1636
Maior difer. Pico/buraco e Å <sup>-3</sup>	1,10 / -0,85

Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 12.** Dados cristalográficos selecionados de comprimento/ângulo de ligação do complexo *trans*-  
[RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>

Átomo	Átomo	Comprimento/Å	Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°
Ru1A	P1A	2,3333(12)	P1A	Ru1A	Cl1A	96,31(4)
Ru1A	Cl1A	2,4243(12)	N3A	Ru1A	N4A	79,49(17)
Ru1A	N3A	2,090(4)	N3A	Ru1A	P1A	98,08(12)
Ru1A	N2A	2,070(4)	N2A	Ru1A	P1A	91,67(11)
Ru1A	N1A	2,057(4)	N1A	Ru1A	P1A	93,09(12)
Ru1A	N4A	2,132(4)	N4A	Ru1A	P1A	177,55(12)
P1A	C25A	1,843(5)	C25A	P1A	Ru1A	119,29(15)
P1A	C37A	1,837(5)	C37A	P1A	Ru1A	120,70(16)
P1A	C31A	1,821(4)	C31A	P1A	Ru1A	109,62(16)
N3A	C22A	1,318(7)	N3A	C22A	C21A	125,9(6)
N3A	C18A	1,378(7)	C18A	N3A	Ru1A	112,6(4)
N4A	C13A	1,308(7)	C13A	N4A	Ru1A	128,8(4)
N4A	C17A	1,360(7)	C17A	N4A	Ru1A	111,7(4)

Fonte: Elaborado pelo autor

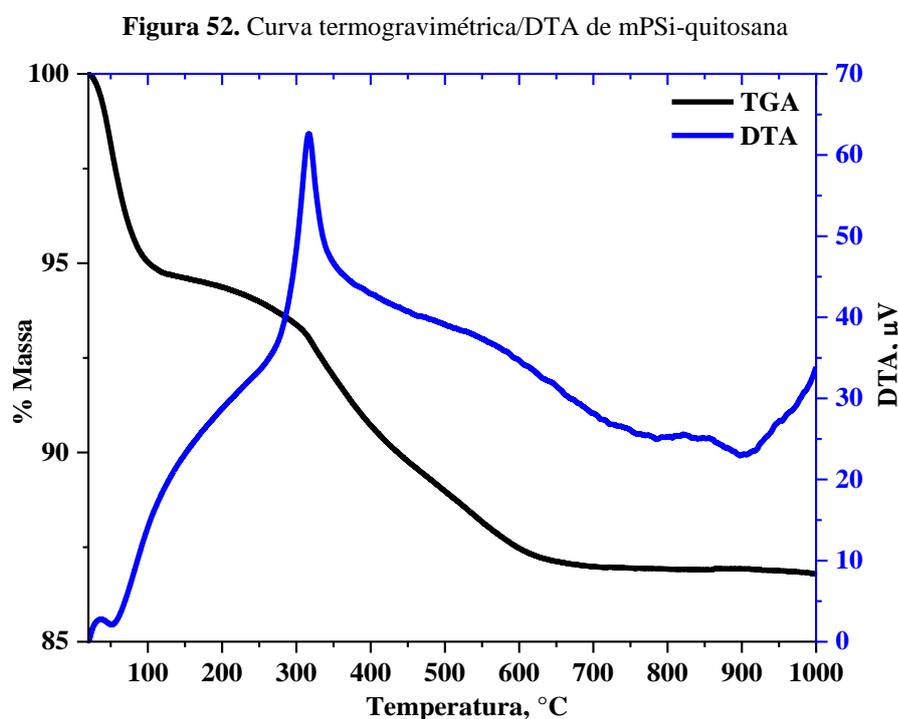
Observa-se que o comprimento de ligação Ru-P é de 2,33 Å, sendo um valor muito similar aos encontrados na literatura para complexos de rutênio que contêm o ligante fosfina (PPh<sub>3</sub>) em sua constituição (BATISTA *et al.*, 2001), com um valor de comprimento para esta ligação de 2,32 Å, em um complexo de estrutura similar. Os dados completos para todos os átomos de comprimento de ligação e ângulos são apresentados no Apêndice E.

#### 4.5 Análise Termogravimétrica/DTA

A termogravimetria é uma técnica importante para a caracterização de materiais, pois permite analisar os processos de perda de massa em materiais como a sílica. Pode ser definida como uma análise que mede a mudança de massa de um material ou substância em temperatura programada (MACKENZIE, 1979).

Pode ser empregada para acompanhar as mudanças de massa e determinados experimentos. Na DTA (análise térmica diferencial – traduzido) se acompanha a variação da amostra em relação a uma referência inerte. Na análise térmica diferencial-DTA, um pico para cima indica um processo exotérmico, e um pico para baixo indica um processo endotérmico (BERNAL *et al.*, 2002).

A Figura 52, apresenta o termograma para a microesferas de sílica antes do processo de calcinação, mPSi-quitosana.

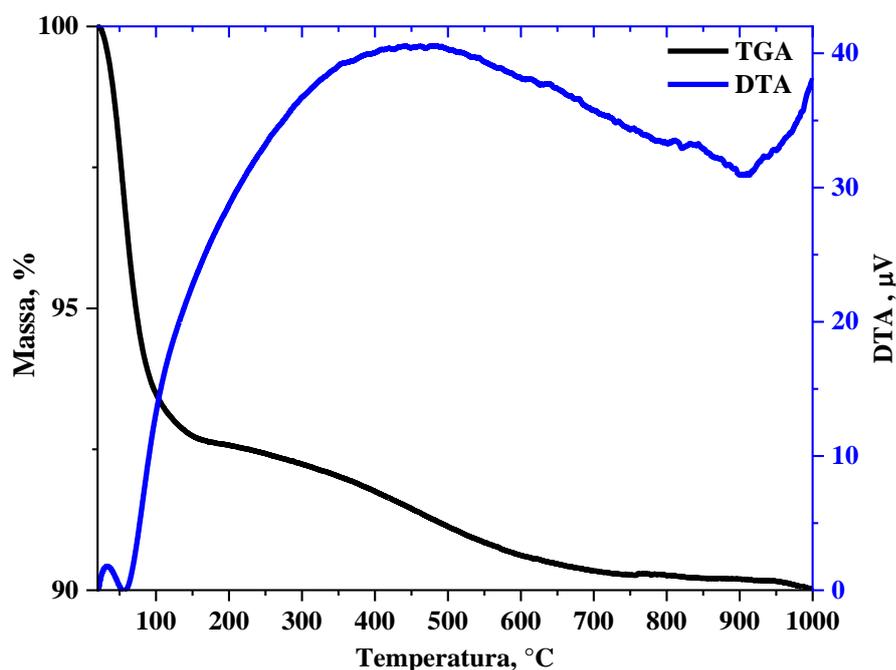


Fonte: Elaborado pelo autor

Este termograma tem como principal objetivo conhecer a temperatura de combustão (processos exotérmicos na DTA) da quitosana para a obtenção do silicato sem o material orgânico, mPSi, informação necessária para determinar a temperatura de calcinação. No termograma observa-se o primeiro processo de perda de massa no intervalo de 25 – 100 °C (endotérmico) sendo atribuído à perda de moléculas de água adsorvidas fisicamente, este processo é comum a todos os termogramas obtido neste estudo, esse processo ocorre devido a sílica ter uma capacidade de adsorção de moléculas de água da atmosfera devido a presença dos grupos silanóis ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) serem capazes de formar ligações de hidrogênio com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  da atmosfera (JARONIEC; GILPIN; JARONIEC, 1997) (KUNC *et al.*, 2019). O processo na faixa de 100 – 300 °C pode ser atribuído a condensação de grupo silanóis da superfície da microesfera de sílica. Na faixa de temperatura de 350 – 600 °C ocorre a combustão térmica dos grupos orgânicos presentes na estrutura do silicato (processo exotérmico), neste caso a quitosana. O processo que ocorre na faixa de 600 – 1000 °C (endotérmico) é formação do óxido de silício residual. A análise deste termograma é o que justifica a temperatura de calcinação ir até 650 °C pois é a temperatura onde a quitosana se decompõe termicamente (BRAGA *et al.*, 2009).

O termograma obtido para mPSi (após a calcinação) é apresentado na Figura 53, neste se observa dois processos de perda de massa, o primeiro na faixa de 25 – 200 °C atribuído aos processos de perda de água adsorvida e aos processos de condensação dos silanóis superficiais (endotérmico). O processo que inicia na faixa de 200 – 650 °C (endotérmico). É atribuído a condensação de silanóis residuais e a grupos mais internos que ficam mais protegido do calor. Em 800 °C (endotérmico) a curva se estabiliza devido a formação do óxido de silício (JARONIEC; GILPIN; JARONIEC, 1997).

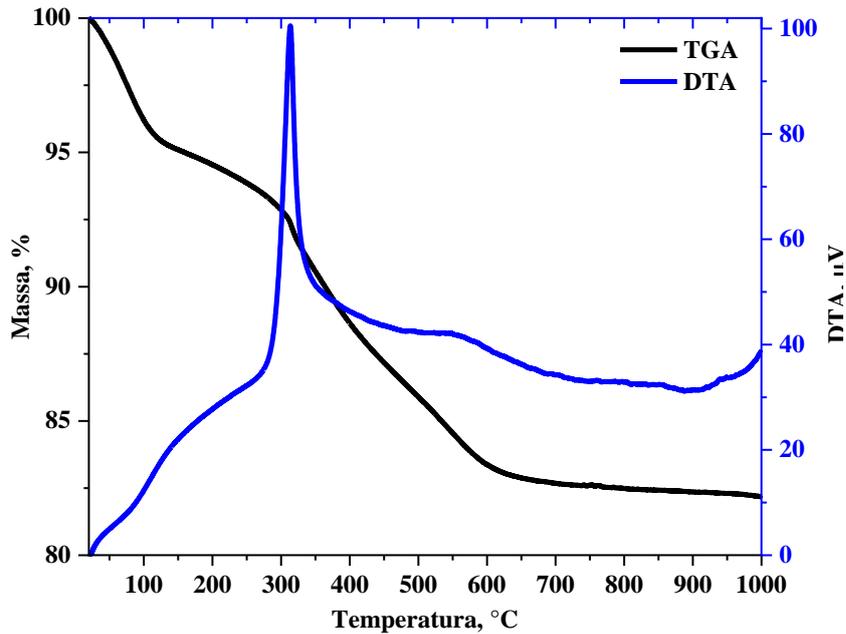
Figura 53. Curva de termogravimetria/DTA de mPSi



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 54 apresenta o termograma de mPSi-APTS, observamos um aumento na quantidade de processo de perda de massa, devido a presença dos grupos orgânica nas microesferas de sílica. No intervalo de 300 – 600 °C (exotérmico) pode há processos de perdas de massa que são atribuídos a combustão térmica dos grupos aminopropil ligados à sílica (BAUER *et al.*, 2017).

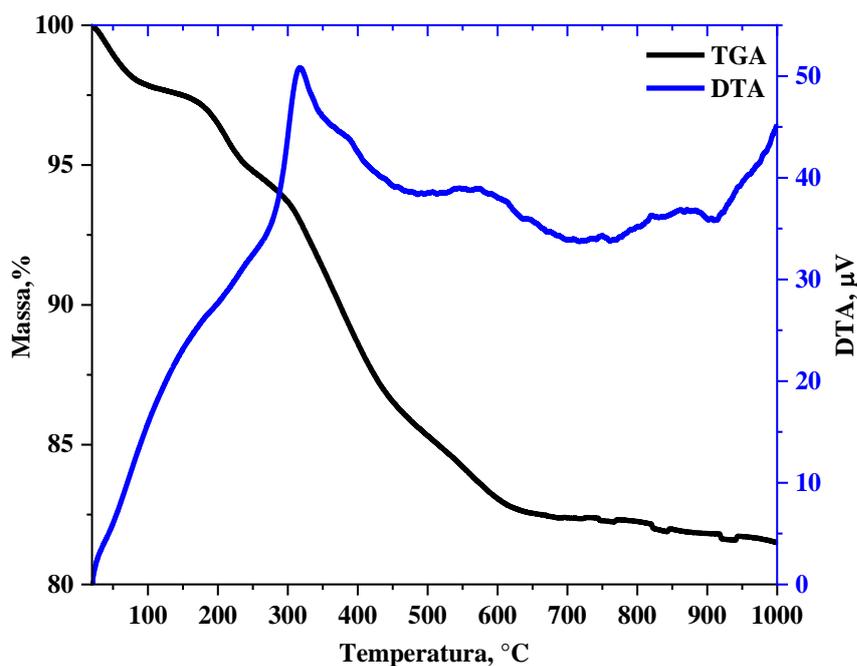
**Figura 54.** Curva termogravimétrica/DTA de mPSi-APTS



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 55 apresenta o termograma para a mPSi-APTS-ISN. Nesse termograma observa-se que a porcentagem de perda de massa na faixa de silanóis livre diminui devido a menor quantidade disponível destes grupos. O número de processos aumenta na região acima de 200 – 600 °C (exotérmico) com uma porcentagem maior de perda de massa, que evidencia a presença do aumento de matéria orgânica presente na estrutura do material, indicando a presença da formação de mPSi-APTS-ISN.

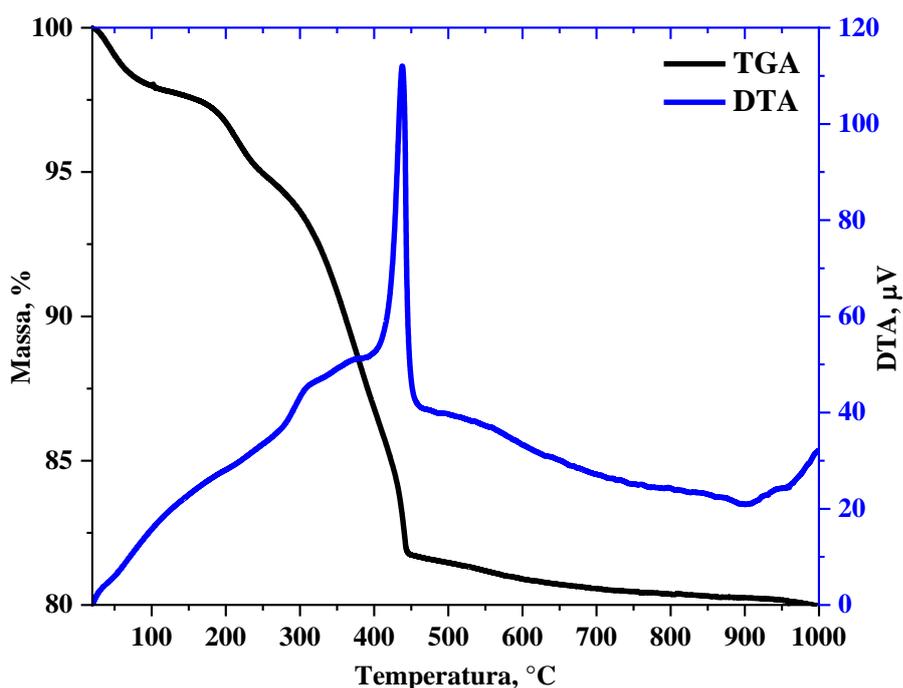
**Figura 55.** Curva de termogravimetria/DTA de mPSi-APTS-ISN



Fonte: Elaborado pelo autor

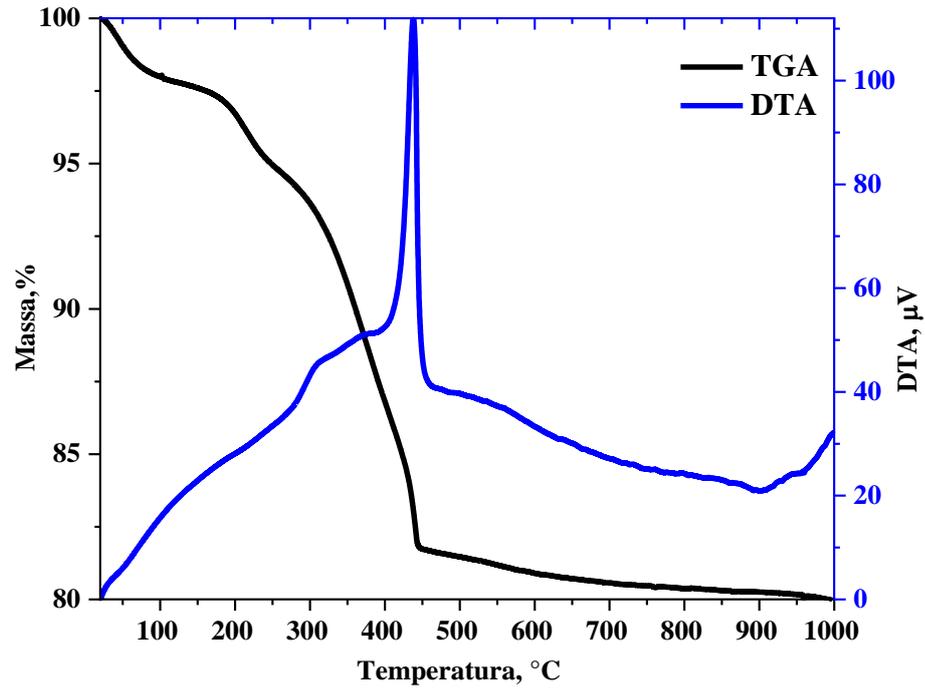
As Figuras 56-59, apresentam os termogramas para os sistemas obtidos a partir da adição dos complexos a mPSi-APTS-ISN (Figura 56 - mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen); Figura 57 -mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>; Figura 58 mPSi-APTS-ISN-Ru(binap); Figura 59 mPSi-APTS-ISN-Ru(salen)). É comum a todos os termogramas obtidos para as etapas de imobilização dos complexos observar os processos de perda de água adsorvida (25 - 100°C) e dos silanóis residuais (100 - 200 °C). O processo de perda de massa que ocorrem na faixa de temperatura entre 200 - 450 °C (exotérmico) sugere a combustão térmica do composto formado pela coordenação dos complexos aos grupos isonicotinamida presente na sílica evidenciando a formação dos materiais propostos (MANRIQUE *et al.*, 2019) (MLADENOVIC *et al.*, 2021). Vale ressaltar na Figura 58, o termograma de mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) há um ombro na curva na faixa de temperatura 400 - 450 °C (exotérmico) esse processo pode ser atribuído a uma quebra na estrutura do complexo formado, sendo um processo que ocorre com liberação de energia de acordo com a DTA para este termograma.

**Figura 56.** Curva termogravimétrica/DTA de mPSi-APTS-ISN -RuCl(phen)



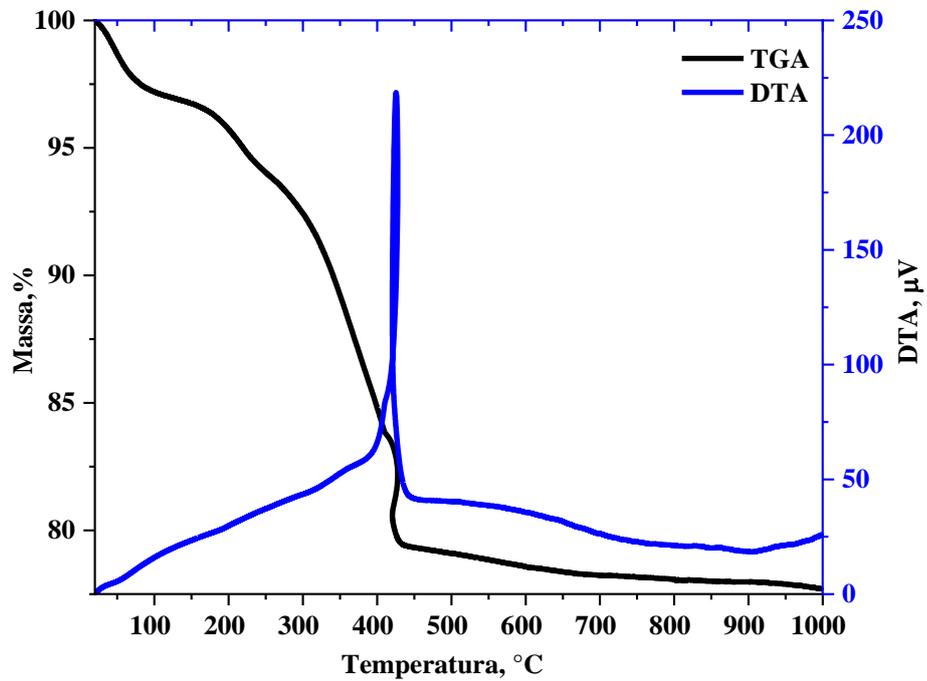
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 57.** Curva termogravimétrica/DTA de mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>

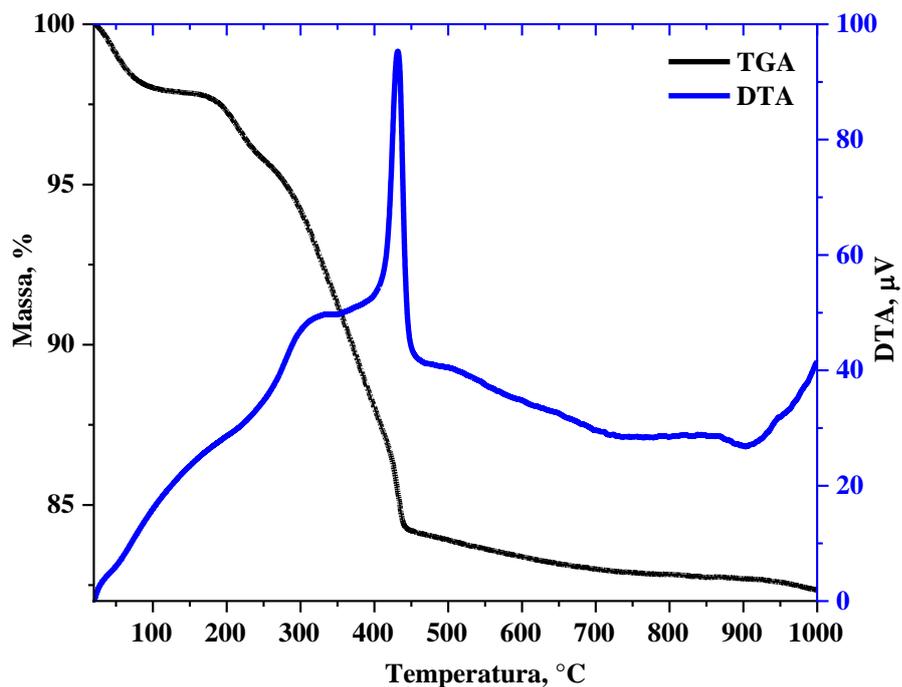


Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 58.** Curva de termogravimetria/DTA de mPSi-APTS-ISN-Ru(binap)



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 59.** Curva termogravimétrica/DTA de mPSi-APTS-ISN-Ru(salen)

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 13, resume os valores de porcentagens de perda de massa para os processos descrito anteriormente e as atribuições de cada processo para as três etapas iniciais da modificação da sílica.

**Tabela 13.** Tentativa de atribuição dos processos de perda de massa para etapas iniciais de modificação de mPSi

Amostra	Perda de massa (%)	Temperatura °C	Tentativa de Atribuição
mPSi-Quitosana	5,29	25-100	Perda de água adsorvida <sup>a</sup>
	1,47	100-300	Condensação de grupos Si-OH <sup>b</sup>
	6,29	300-600	Combustão de material orgânico <sup>b</sup>
	86,78	600-1000	Formação do óxido-SiO <sub>2</sub> - resíduo <sup>a</sup>
mPSi	7,51	25-200	Perda de água e condensação de silanóis residuais <sup>a,b</sup>
	2,17	200-800	Condensação de silanóis internos e superficiais residuais <sup>b</sup>
	90,03	800-1000	resíduo <sup>a</sup>
mPSi-APTS	4,72	25-150	Perda de água e condensação de silanóis residuais <sup>a,b</sup>
	3,48	150-320	Condensação de silanóis residuais e início da combustão do material orgânico <sup>b</sup>
	9,50	300-650	Combustão do material orgânico superficial e interno <sup>c</sup>
	82,21	650-1000	resíduo <sup>a</sup>
mPSi-APTS-ISN	1,98	25-100	Perda de água e condensação de silanóis residuais <sup>a</sup>
	0,95	100-200	Condensação de silanóis residuais e início da combustão do material orgânico <sup>a</sup>
	2,41	200-250	Combustão do material orgânico superficial e silanóis residuais
	7,41	250-450	Combustão do material orgânico principalmente superficial <sup>d</sup>
	3,92	450-650	Combustão do material orgânico principalmente interno na estrutura do silicato <sup>d</sup>
	81,53	650-1000	resíduo

*a*- JARONIEC; GILPIN; JARONIEC, 1997; *b* - BRAGA *et al.*, 2009; *c*- BAUER *et al.*, 2017

*d*- MANRIQUE *et al.*, 2019; *e*- MLADENOVIC *et al.*, 2021

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 14 apresenta as tentativas de atribuição dos processos de perda de massa para os materiais mPSi-APTS-ISN-RuL.

**Tabela 14.** Tentativa de Atribuição dos processos de perda de massa para os materiais mPSi-APTS-ISN-RuL

Amostra	Perda de massa (%)	Temperatura °C	Tentativa de Atribuição
<b>mPSi-APTS-ISN RuCl(phen)</b>	2,09	25-100	Perda de água adsorvida <sup>a</sup>
	3,03	100-250	Condensação de silanóis residuais e água adsorvida <sup>b</sup>
	13,16	250-450	Combustão do complexo metálico <sup>e</sup>
	81,74	450-1000	Resíduo <sup>a</sup>
<b>mPSi-APTS-ISN Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub></b>	2,08	25-100	Perda de água adsorvida <sup>a</sup>
	2,77	100-250	Condensação de silanóis <sup>b</sup> residuais e água adsorvida
	13,33	250-450	Combustão do complexo metálico <sup>e</sup>
	80,06	450-1000	resíduo <sup>a</sup>
<b>mPSi-APTS-ISN Ru(binap)</b>	2,82	25-100	Perda de água adsorvida <sup>a</sup>
	2,95	100-250	Condensação de silanóis residuais e água adsorvida <sup>b</sup>
	10,40	250- 410	Possível fragmentação do complexo metálico <sup>e</sup>
	4,39	410-430	Combustão do complexo <sup>e</sup>
	77,72	450-1000	resíduo
<b>mPSi-APTS-ISN Ru(salen)</b>	2,06	25-100	Perda de Água Adsorvida <sup>a,b</sup>
	2,20	100-250	Condensação de silanóis residuais e água adsorvida <sup>a,b</sup>
	11,45	250-450	Combustão do complexo metálico <sup>e</sup>
	82,31	450-1000	resíduo <sup>a</sup>

*a-* JARONIEC; GILPIN; JARONIEC, 1997; *b* - BRAGA *et al.*, 2009; *c-* BAUER *et al.*, 2017 *d-* MANRIQUE *et al.*, 2019; *e-* MLADENOVIC *et al.*, 2021

Fonte: Elaborado pelo autor

Os dados obtidos pela termogravimetria evidenciam o aumento de massa a medida que as etapas de modificação da sílica ocorrem, isso indica que os materiais de interesse estão sendo formados.

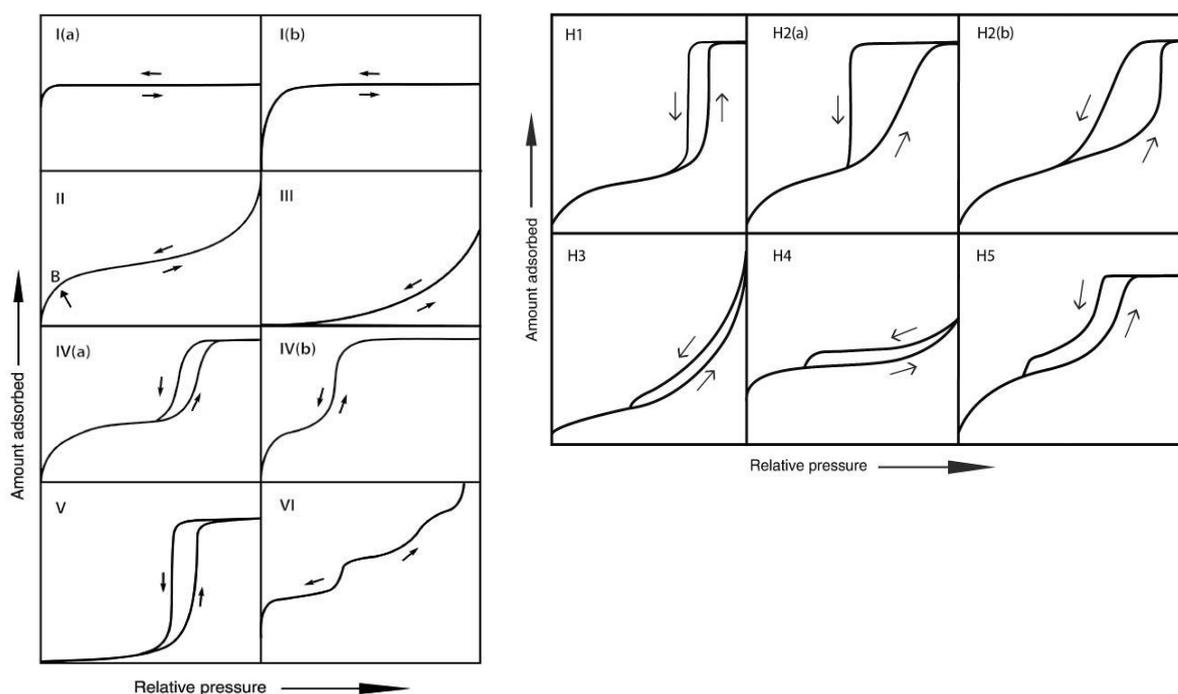
#### 4.6 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A adsorção de gás é uma ferramenta bem estabelecida para a caracterização da textura de sólidos porosos. Em 1982, um manual da IUPAC foi publicado sobre “Reporting

*Physisorption Data for Gas/Solid Systems*” com referência especial à determinação da área superficial e porosidade (volume e tamanho dos poros) (SING, 1982) (THOMMES *et al.*, 2015).

A IUPAC define os parâmetros de classificação dos materiais quanto ao seu perfil de isoterma (I; II; III e IV) e quanto ao perfil do *loop* de histerese (H1 ;H2; H3 e H4). Estes são apresentados na Figura 60.

**Figura 60.** Perfil de isotermas/histerese de acordo com a IUPAC Copyright© 2015 IUPAC & De Gruyter: Pure and Applied Chemistry, vol. 87, no. 9-10, 2015, pp. 1051-1069 (open access)



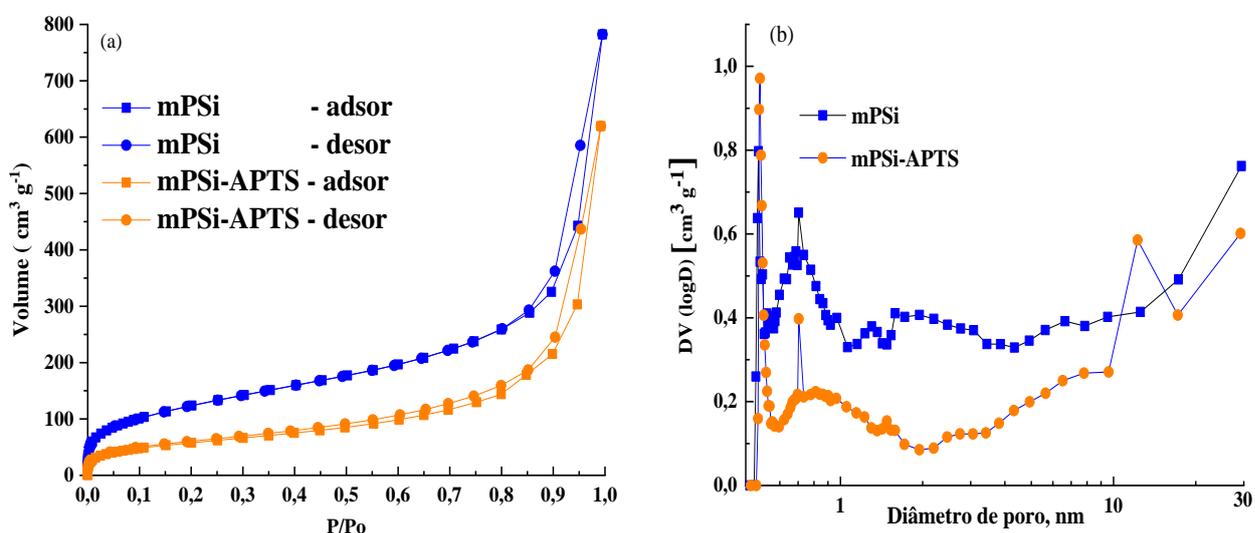
Fonte: THOMMES *et al.*, 2015

As isotermas são tipicamente caracterizadas de acordo com o tipo de porosidade do material. A isoterma tipo I é característica de sólidos com microporosidade, as do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente as 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 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 (THOMMES *et al.*, 2015).

A Figura 61(a), apresenta as isotermas de adsorção de nitrogênio para a sílica sem modificação (mPSi) (azul) e para a sílica funcionalizada com APTS (mPSi-APTS) (amarelo),

a Figura 61(b) apresenta o perfil de distribuição de diâmetro de poros para estes dois materiais obedecendo o mesmo esquema de cores.

**Figura 61** . Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  (a) e (b) perfil de distribuição de poros (b) para mPSi e mPSi-APTS

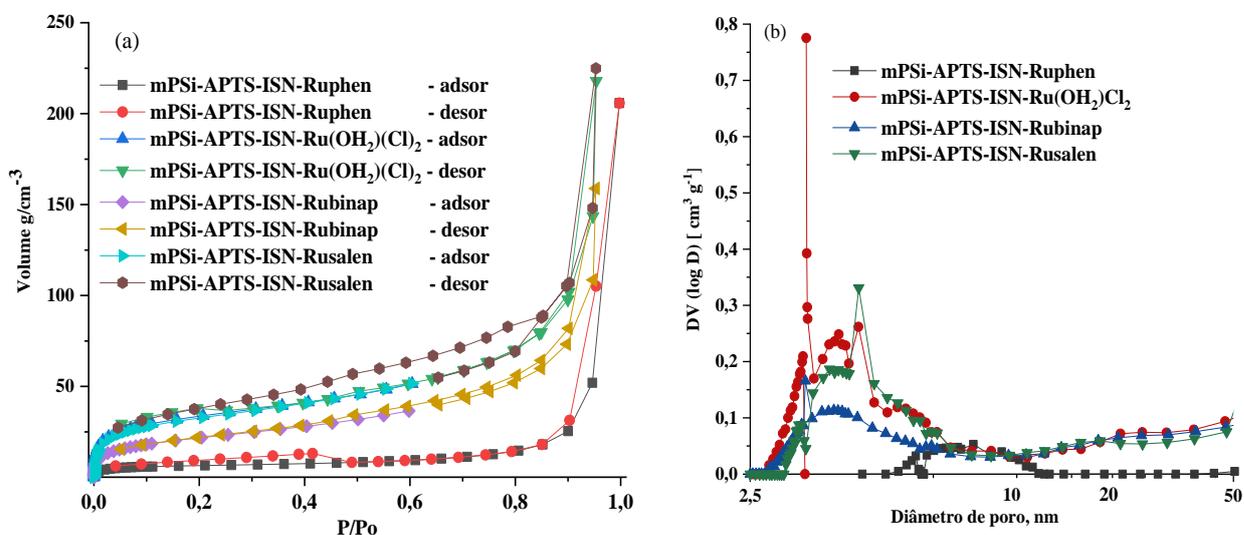


Fonte: Elaborada pelo autor

As isotermas de mPSi apresentam um perfil semelhante a mistura de isotermas de tipo II e IV e histerese H3. Próximo ao intervalo de pressão  $P/P_0 > 0,5$  ocorre uma condensação capilar evidenciando uma distribuição de poros homogênea com relação a tamanho. O perfil de histerese apresentado para esses sistemas, onde observa-se um discreto *loop* de histerese, é um indicativo da presença de material com poros típicos de mesoporos. Adicionalmente, a análise do perfil de distribuição de poros, sugere uma distribuição de poros entre micro/mesoporos (ALOTHMAN, 2012) (JIANG *et al.*, 2019) (SANDOVAL-DÍAZ *et al.*, 2017).

A Figura 62 apresenta as isotermas de adsorção de nitrogênio e Figura 62(b) o perfil de distribuição de diâmetro de poros obtidos para para mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen); mPSi-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>; mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) e mPSi-APTS-ISN-Ru(salen).

**Figura 62.** Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> (a) e (b) perfil de distribuição de poros (b) para mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen); mPSi-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>; mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) e mPSi-APTS-ISN-Ru(salen)



Fonte: Elabora pelo autor

É possível observar que o perfil microporoso se evidencia na etapa de adição dos complexos a mPSi-APTS-ISN. Para estes sistemas o perfil da histerese apresenta-se como sendo do tipo H3, característico de sistemas de porosidade microporosa com alguns poros de tamanho de mesoporos (THOMMES *et al.*, 2015). A Tabela 15 resume as propriedades texturais das microesferas de sílica para todas as etapas de modificação.

**Tabela 15.** Propriedades texturais de todas as etapas de modificação de mPSi

Material	Área Superficial (S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de Poro cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
mPSi	1515	1,41
mPSi-APTS	735	1,05
mPSi-APTS-ISN	121	0,53
mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen)	21	0,32
mPSi-APTS-ISN-Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>2</sub>	52	0,06
mPSi-APTS-ISN-Ru(binap)	39	0,71
mPSi-APTS-ISN-Ru(salen)	57	0,67

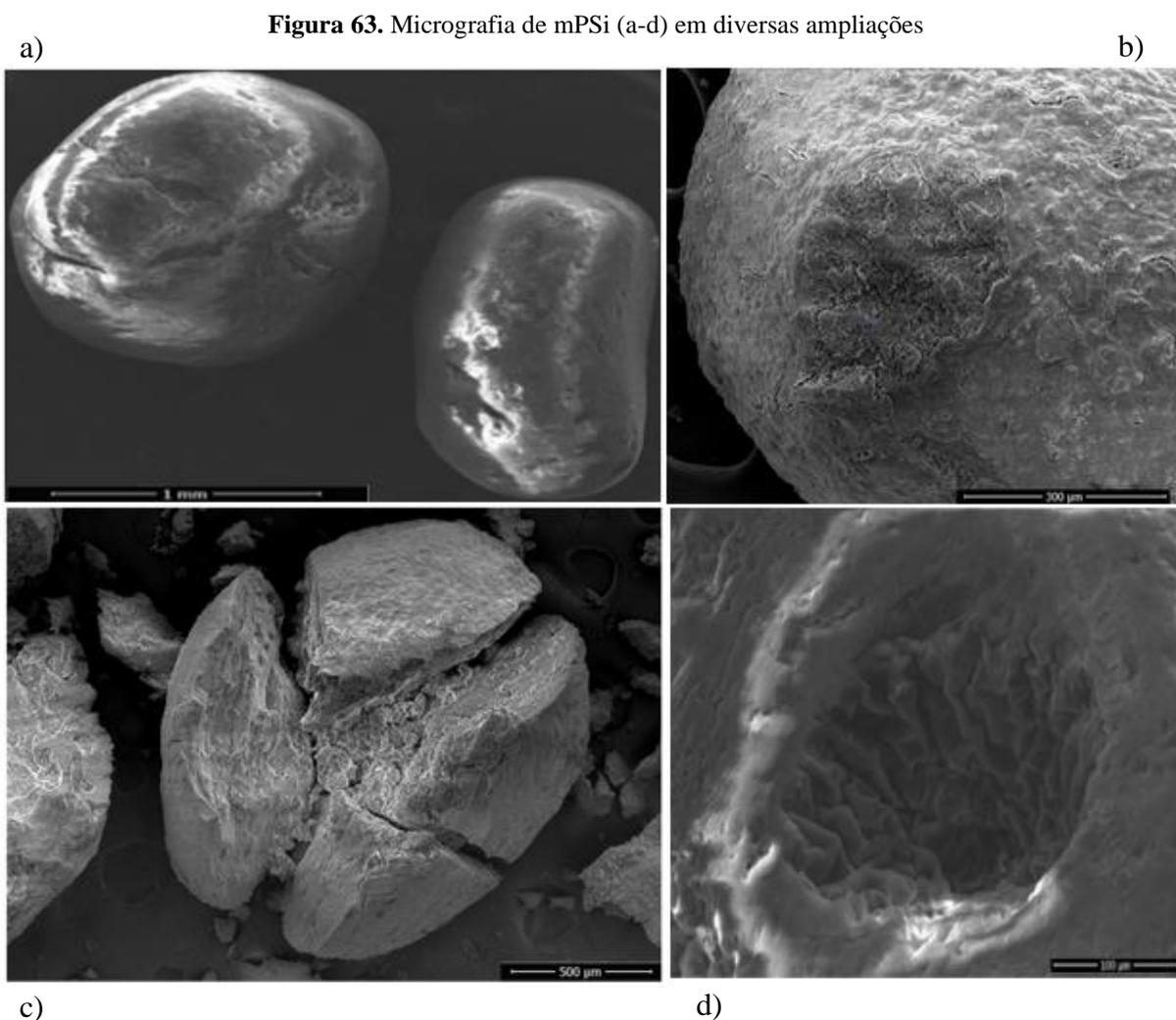
Fonte: Elabora pelo autor

Observa-se uma clara diminuição da propriedade de volume de poro, pois estes estão sendo preenchidos à medida que os grupos modificadores vão sendo adicionados. A

diminuição da área superficial indica que houve a modificação da superfície da microesfera de sílica. O diâmetro dos poros também diminui conforme o esperado nas etapas de modificação da sílica o que indica o preenchimento dos poros, com uma exceção para o sistema mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) em que o diâmetro de poro aumenta. Tal fato pode ser justificado pelo aquecimento durante o processo de adição do complexo, que pode levar há uma certa abertura dos poros.

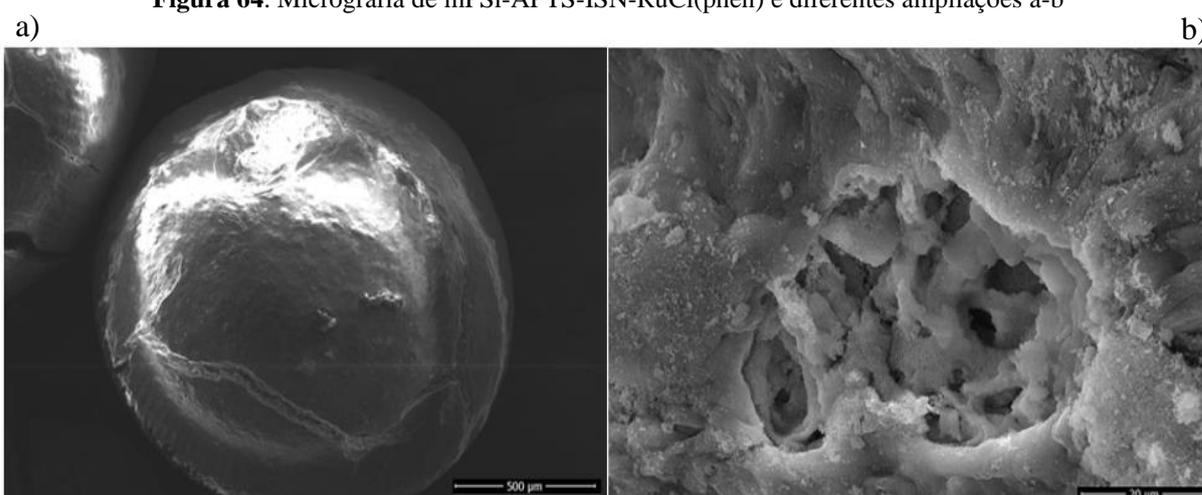
#### 4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

A microscopia foi empregada com intuito de avaliar a morfologia das esferas de sílica antes e após as etapas de modificações. A técnica possibilita avaliar o aspecto estrutural da superfície, dos poros, e em alguns momentos sua estrutura interna. As micrografias são mostradas nas figuras 63 a 67.



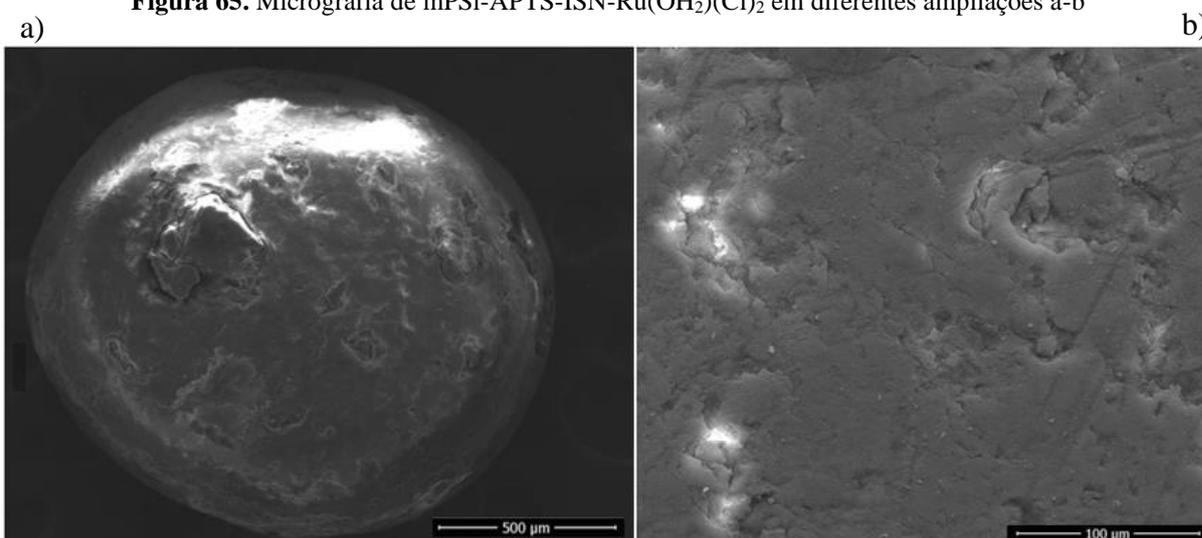
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 64.** Micrografia de mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) e diferentes ampliações a-b



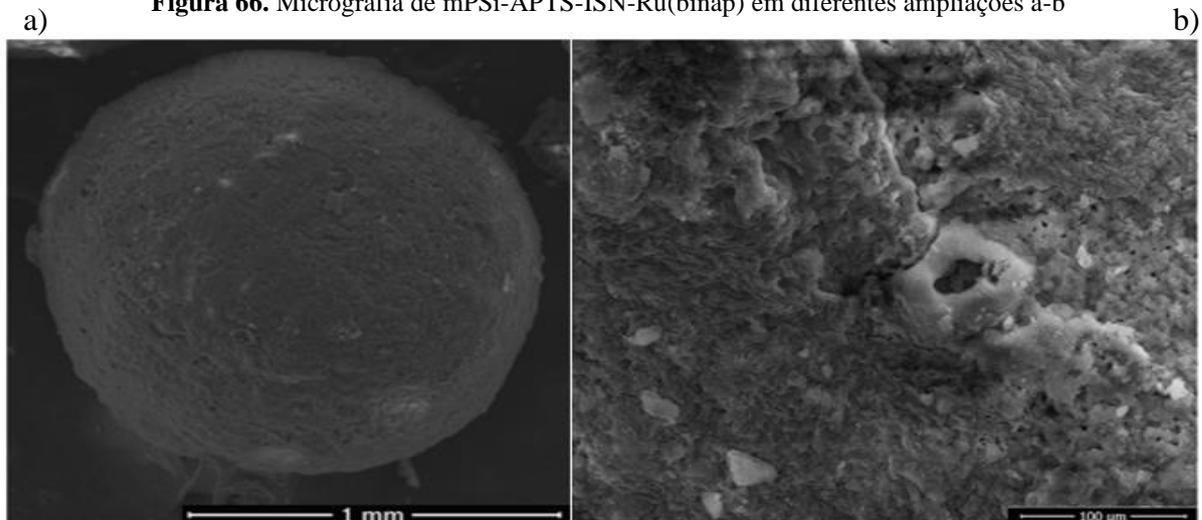
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 65.** Micrografia de mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub> em diferentes ampliações a-b

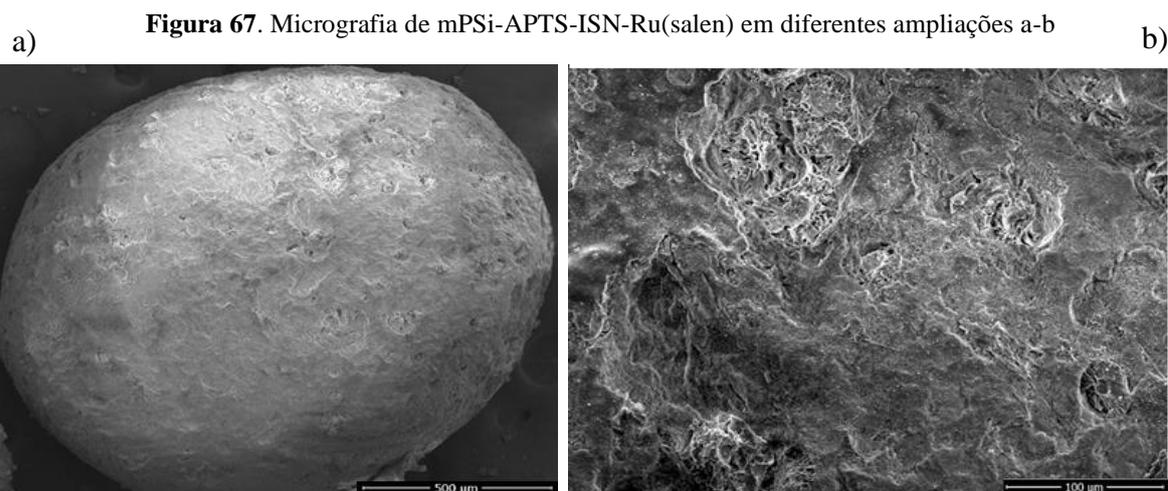


Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 66.** Micrografia de mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) em diferentes ampliações a-b



Fonte: Elaborado pelo autor



Fonte: Elaborado pelo autor

Através destas micrografias observa-se que a sílica apresenta duas formas, arredondadas e de “bastão”, e um tamanho aproximado de 1 mm. Os poros apresentam formatos irregulares, como na forma de fenda (rachaduras) e arredondados, com tamanhos diversificados, porém bem distribuídos na estrutura da mPSi perfil semelhante ao já reportado na literatura (BRAGA *et al.*, 2009). De modo geral, todos os materiais apresentam uma superfície rugosa, mesmo para as etapas dos materiais com os complexos ligados não sofrem alterações significativas com relação a sua morfologia (KHAN *et al.*, 2020). Vale ressaltar que a micrografia da Figura 64, do material mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) é possível observar aspectos estruturais da cavidade da sílica, uma estrutura macroporosa exibindo poros menores em seu interior, poros estes oriundos da saída do molde de forma brusca do interior do material durante a calcinação da mPSi.

As micrografias foram obtidas para os materiais após sua exposição a condições que foram empregadas nos testes de catálise realizados nesse estudo, não sendo observado mudanças significativas na estrutura morfológica dos materiais (As micrografias estão no Apêndice E). Os mapas de EDS também foram obtidos para as microesferas com os complexos em suas estruturas, estes estão apresentados no Apêndice G. Devido à grande diferença entre a quantidade do elemento silício e os elementos de interesse não se obtém uma boa confiança nas quantificações dos elementos.

#### 4.8 Análise Elementar de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio-CHN

A análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio foi empregada para fins de quantificação e caracterização do material. Sendo a sílica capaz de adsorver água e dióxido de carbono e outros gases presentes na atmosfera, foi necessário obter a análise para o material antes de sua modificação. Com relação ao hidrogênio, a própria estrutura do material apresenta

este elemento dos grupos Si-OH, logo não sendo um elemento interessante para ser empregado na caracterização/quantificação dos materiais obtidos. Os valores obtidos na análise elementar para os materiais obtidos neste estudo são apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Valores percentuais obtidos na análise elementar de carbono(C), nitrogênio(N) e hidrogênio (H)

Material	% C	% N	% H
mPSi	1,89	0,59	1,06
mPSi-APTS	7,13	2,9	2,15
mPSi-APTS-ISN	7,22	2,78	1,89
mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen)	10,3	3,04	1,93
mPSi-APTS-ISN-Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>2</sub>	8,7	2,21	1,72
mPSi-APTS-ISN -Ru(binap)	7,39	4,01	2,44
mPSi-APTS-ISN-Ru(salen)	7,13	2,66	1,87

Fonte: Elaborado pelo autor

\*Valores médios

De acordo com os dados levantados, a mPSi contém 1,89% de carbono e 0,59% de nitrogênio que podem ser provenientes dos gases da atmosfera ou de resíduo de quitosana ocluídos nos poros. Observa-se que à medida que avançamos nas etapas de modificação a porcentagem dos elementos analisados aumenta, indicando que há mais massa a cada etapa, reforçando a obtenção dos materiais propostos.

Considerando uma tentativa de estimar a quantidade de composto imobilizados na estrutura da sílica foi seguido o método proposto na literatura (MELLO *et al.*, 2011) e aplicado para os materiais estudados empregando o cálculo e extrapolando seu valor para 20 mg (massa de material empregada na análise elementar). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 17, detalhes dos cálculos estão discriminados na Apêndice H, uma observação que para o grupo sililante APTS, somente a massa molar da parte orgânica foi considerada para realização do cálculo como descrito na literatura.

Assim como na análise anterior se observa um aumento na quantidade de matéria presente ligada a sílica à medida que mais espécies vão sendo adicionadas. Esses dados possibilitam uma estimativa da quantidade de complexo presente na mPSi-APTS-ISN-RuL correlacionados a uma massa de 20 mg da sílica.

**Tabela 17.** Valores estimados da quantidade de compostos nas microesferas de sílica modificadas

Material	Valor estimado da quantidade de composto ( $\mu\text{mol}/20\text{gm}$ de mPSi)
mPSi-APTS	0,33
mPSi-APTS-ISN	0,312
mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen)	0,35
mPSi-APTS-ISN-Ru(OH <sub>2</sub> )(Cl) <sub>2</sub>	0,231
mPSi-APTS-ISN-Ru(binap)	0,488
mPSi-APTS-ISN -Ru(salen)	0,295

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.9 Voltametria cíclica

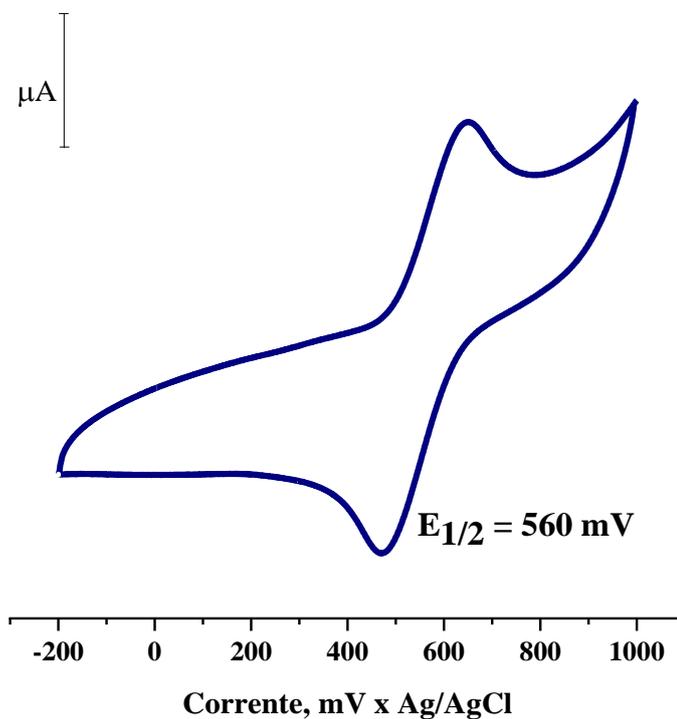
A técnica eletroquímica de voltametria cíclica permite verificar a energia, neste caso em forma de potencial, necessária para efetuar a oxidação ou redução de complexos metálicos. E nesse sentido avaliar propriedades como reversibilidade do processo redox e a possível ocorrência de reações eletroquímicas.

##### 4.9.1 Voltametria cíclica dos complexos precursores

As voltametrias cíclicas dos precursores foram obtidas nas mesmas condições que os reportados na literatura. Os voltamogramas foram obtidos em uma solução de TBAPF<sub>6</sub>, hexafluorofosfato de tetrabutilamônio, 0,1 mol L<sup>-1</sup> em diclorometano para *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)] e para *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)], o valor do potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para ferroceno nessas condições é de 390 mV (voltamograma apresentado no Apêndice I). Para os complexos [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)] e [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] foi obtido em dimetilsulfóxido, DMSO (0,1 mol L<sup>-1</sup> TBAPF<sub>6</sub>), previamente seco em peneira molecular de 4Å, o valor de  $E_{1/2}$  para padrão ferroceno nessa condição é de 537 mV ( voltamograma disponível no Apêndice I).

Os dados eletroquímicos obtidos confirmam a forma *cis* do composto [Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen) (dppb)] a partir do valor do potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) de 540 mV, sendo que para a forma *trans* apresenta  $E_{1/2}$  em torno de 460 mV (QUEIROZ *et al.*, 2001) (QUEIROZ *et al.*, 1998). A Figura 68 apresenta o voltamograma cíclico obtido para este complexo.

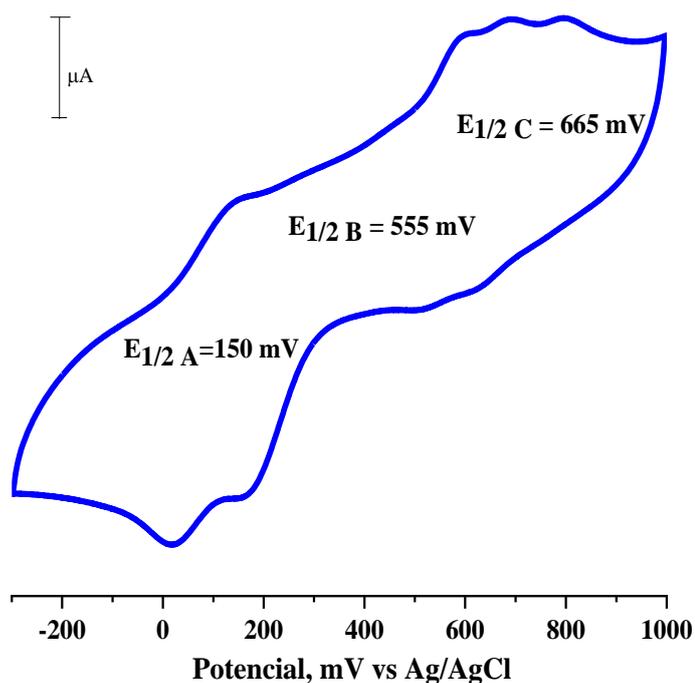
**Figura 68.** Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{TBAPF}_6$ ) contendo complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{phen})(\text{dppb})]$  – Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: Elaborado pelo autor

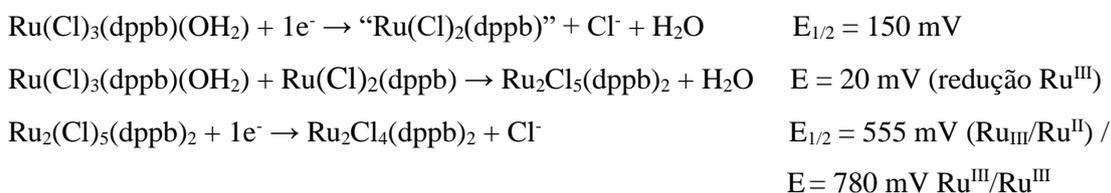
O voltamograma cíclico obtido para o complexo *mer*- $[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{Cl})_3(\text{dppb})]$  é apresentado na Figura 69.

**Figura 69.** Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo obtido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{TBAPF}_6$ ) contendo complexo *mer*- $[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{Cl})_3(\text{dppb})]$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: Elaborado pelo autor

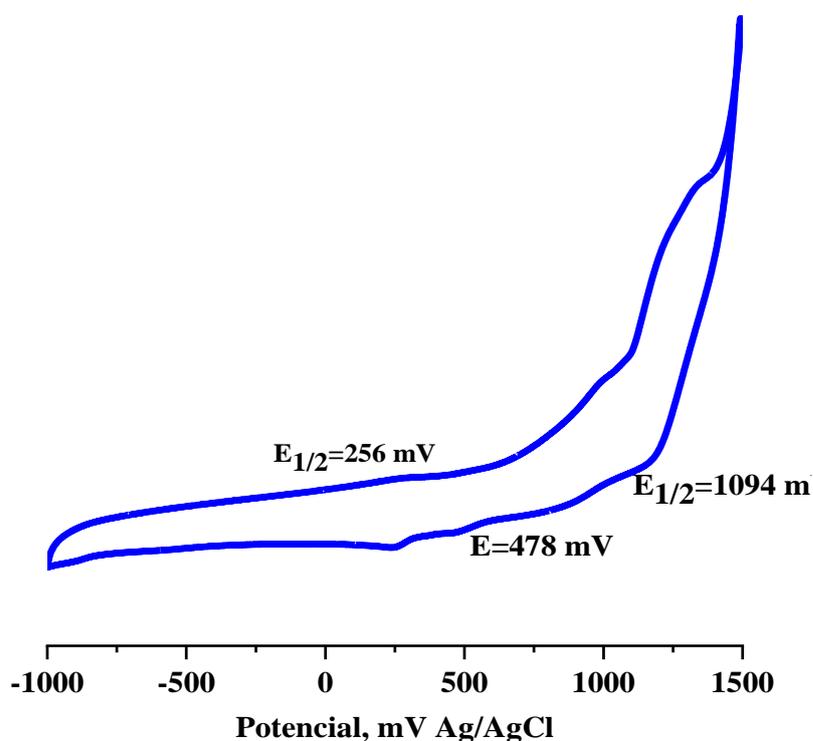
O voltamograma cíclico do *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)] possui um perfil bem característico. Sendo os processos redox atribuídos de acordo com a literatura (DINELLI *et al*, 1999) (WONRATH *et al*, 2002), a formação de novas espécies químicas, o esquema reacional resume as atribuições:



O comportamento eletroquímico semelhante ao da literatura evidencia a obtenção do *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)].

O voltamograma do complexo [Ru(Cl)<sub>2</sub>(binap)(PPh<sub>3</sub>)] foi obtido em DMSO seco devido a sensibilidade do ligante binap a presença de água, que pode ocasionar sua oxidação. O voltamograma cíclico de [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)] é apresentado na Figura 70, foi obtido nas mesmas condições propostas na literatura (LI *et al*, 2018).

**Figura 70.** Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo em DMSO seco (0,1 mol L<sup>-1</sup> TBAPF<sub>6</sub>) contendo o complexo [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(binap)]. Velocidade de varredura 100 mV s<sup>-1</sup>

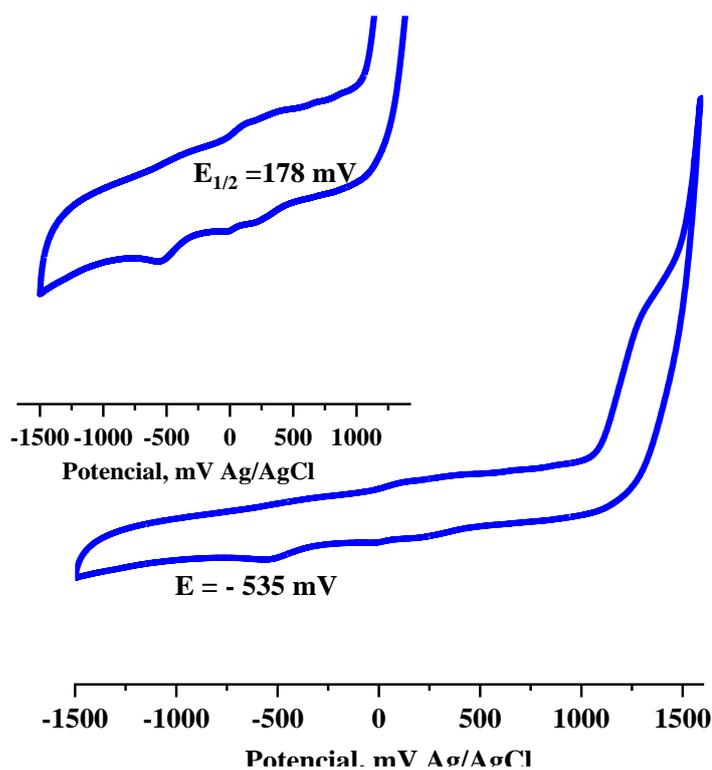


Fonte: Elaborado pelo autor

O valor do potencial de  $E_{1/2}$  está de acordo com o já reportado na literatura, com pequenos desvios no valor de  $E_{1/2}$  (LI *et al*, 2018), evidenciando a obtenção do complexo proposto.

Para o complexo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$  o voltamograma cíclico apresenta os potenciais de  $E_{1/2} = -535 \text{ mV}$  atribuído ao processo redox do ligante salen e um segundo par redox com  $E_{1/2} = 178 \text{ mV}$ , valores de potencial muito semelhantes ao reportado na literatura (DOINE *et al.*, 1985). O voltamograma é ilustrado na Figura 71.

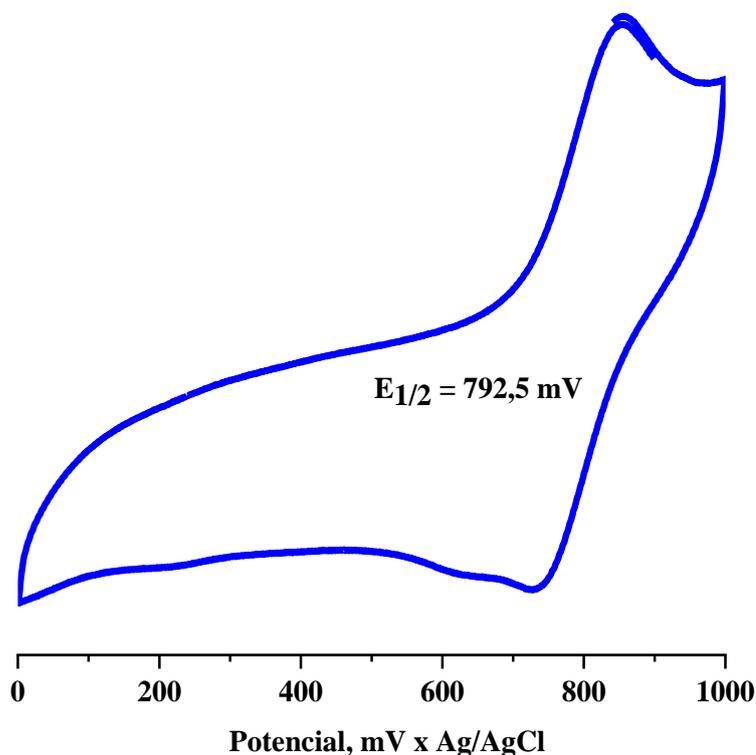
**Figura 71.** Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo obtido em DMSO seco ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub>) contendo o complexo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$  - Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: Elaborado pelo autor

O voltamograma obtido em solução para o íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$  apresenta um valor de  $E_{1/2}$  maior que seu precursor isso está de acordo com o esperado para a troca de um ligante cloreto,  $\pi$  doador, por um ligante  $\pi$  receptor, neste caso o ligante isonicotinamida, que eleva o potencial redox do centro metálico estabilizando os orbitais HOMO do centro metálico (SILVEIRA *et al.*, 2021). A Figura 72 apresenta o voltamograma obtido.

**Figura 72.** Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub>) contendo o íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$

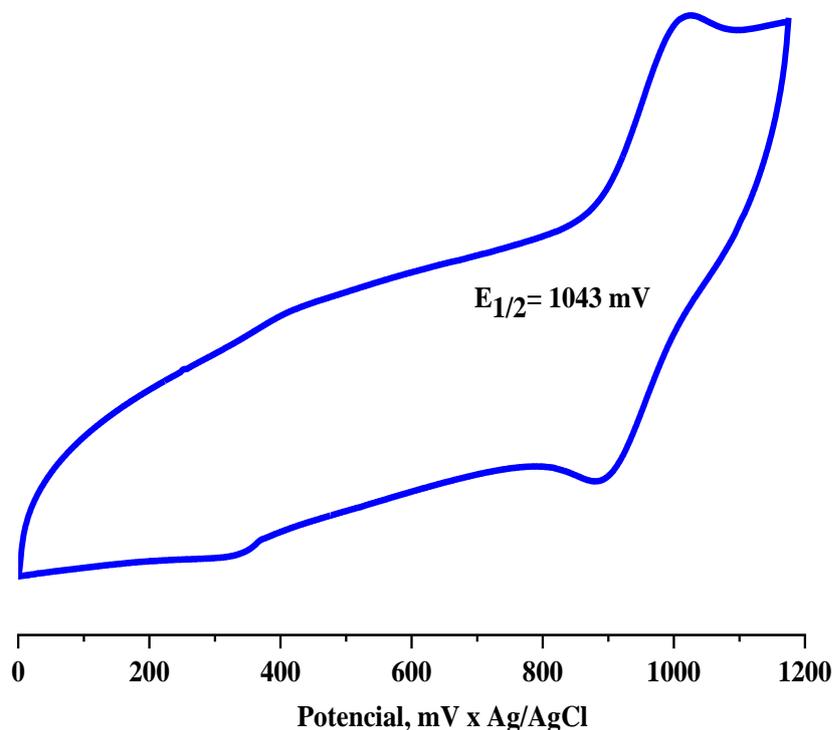


Fonte: Elaborado pelo autor

A voltametria cíclica obtida o íon complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)]^+$  foi realizada em diclorometano ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub>). A Figura 73 apresenta o voltamograma obtido para o composto. O composto apresenta um potencial de meia onda de 1043 mV, que pode ser atribuído ao par redox  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{R}^{\text{II}}$ .

O valor elevado do potencial de meia onda está de acordo com os valores que se espera para compostos com dois ligantes bidentado coordenados ao centro metálico. Estes ligantes estabilizam bem o centro metálico o que eleva seu potencial de oxidação e redução. Outro fator que contribui é a presença do ligante trifenilfosfina ( $-\text{PPh}_3$ ) que possui um caráter  $\pi$  receptor considerável que estabiliza o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) do centro metálico (STEINKE *et al.*, 2022).

**Figura 73.** Voltametria cíclica do eletrodo de carbono vítreo em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TBAPF}_6$ ) contendo o íon complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)]^+$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: Elaborado pelo autor

Os dados levantados indicam que o complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$  foi sintetizado de forma efetiva por uma rota simples, sendo um composto interessante para ser explorado em diversas aplicações.

Os valores de potenciais de meia onda obtidos neste estudo e os descritos na literatura são resumidos na Tabela 18.

**Tabela 18.** Dados dos potenciais de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para os complexos precursores RuL

Composto	$E_{1/2}(\text{mV})$	$E_{1/2}(\text{mV})$	$E_{1/2}(\text{mV})$	$E_{1/2}^*(\text{mV})$
$\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{phen})(\text{dppb})]$	560	-	-	$600^a$
$[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$	$770^b$	-	-	-
$\text{mer-}[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{Cl})_3(\text{dppb})]$	150	555	665	$140/520/730^c$
$[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(\text{binap})]$	256	1086	-	$240/980^d$
$[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$	$-535^{**}$	178	-	$-550/170^e$

Atribuição com base em: *a* - QUEIROZ, *et al* 1998; *b* - SILVEIRA *et al*, 2021;

*c* - DINELLI, *et al*, 1999; *d* - LI, *et al*, 2018; *e* - DOINE, *et al* 1985.

\* valor da literatura

Fonte: Elaborado pelo autor

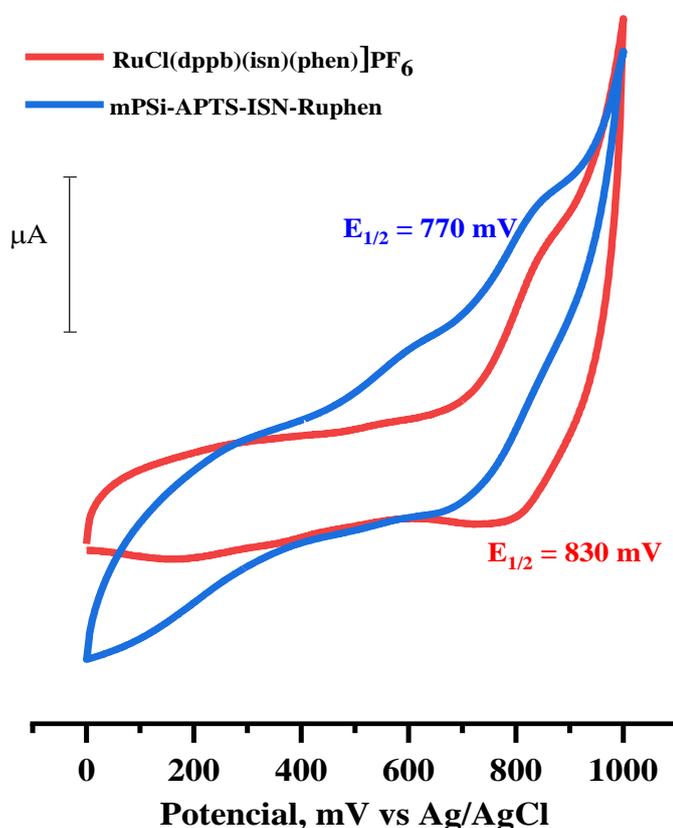
#### 4.9.2 Voltametria Cíclica dos Materiais mPSi-APTS-ISN-RuL

Para avaliar a imobilização dos complexos em mPSi-APTS-ISN, a técnica de voltametria foi empregada no estado sólido, empregando um sistema de três eletrodos, sendo eletrodo de trabalho modificado com pasta de carbono (usando uma proporção de 50% composto; 45% carbono e 5% de nujol® para composição da pasta), um eletrodo de referência Ag/AgCl e como eletro auxiliar um eletrodo de platina e como eletrólito suporte uma solução de NaTfFa 0,1 mol L<sup>-1</sup> com pH= 3,5-3,7.

O voltamograma cíclico para a mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) e seu similar [[RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF<sub>6</sub> é apresentado na Figura 74. O voltamograma apresenta processo redox, bem definido, com potencial formal de meia-onda  $E_{1/2} = 770$  mV e  $E_{1/2} = 830$  mV respectivamente.

Esses processos redox podem ser atribuídos ao par redox Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>. O valor é similar, com pequenos deslocamentos, aqueles observados para sistemas similares estudados em solução, como por exemplo [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> e [Ru(phen)<sub>3</sub>] (VAN DER WESTHUIZEN; ESCHWEGE; CONRADIE, 2019) e *cis*-[RuCl(dppb)(bipy)(4-vpy)]<sup>+</sup> (FERREIRA *et al.*, 2014).

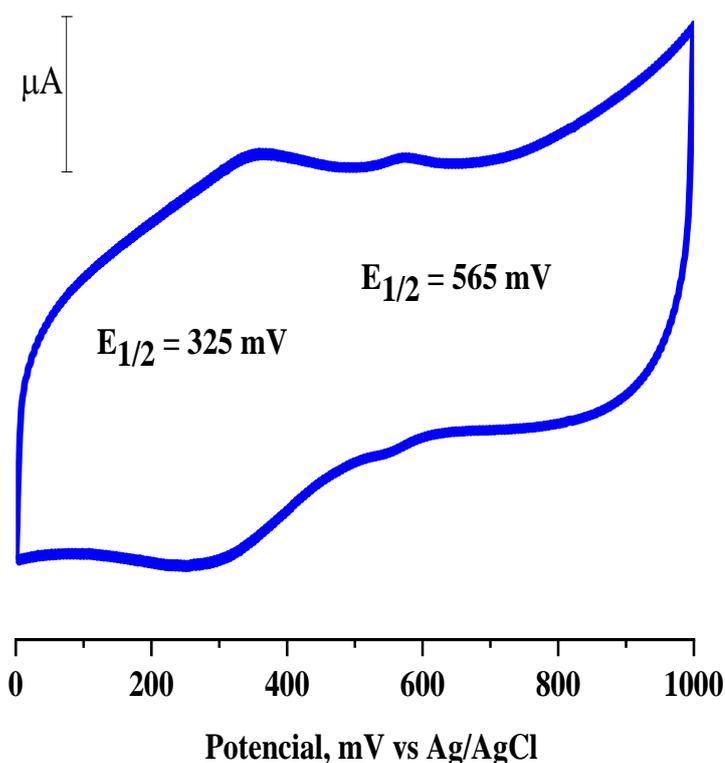
**Figura 74.** Voltametria cíclica do eletrodo platina modificado com carbono contendo mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) obtido em NaTfFa 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 3,5), em azul e em vermelho contendo [[RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF<sub>6</sub> obtidos a velocidade de 100 mV s<sup>-1</sup>



Fonte: Elaborado pelo autor

O voltamograma cíclico para a mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub> é apresentado na Figura 75. Observa-se a presença de dois processos redox, com valores de potencial formal de meia-onda,  $E_{1/2}$  em 565 mV e 325 mV. Segundo Dinelli, esses dois processos podem ser atribuídos aos pares redox Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>, há dois pares redox possivelmente devido a formação de espécies via reação eletroquímica, com a saída do ligante aquo, algo semelhante ao observado na literatura (DINELLI *et al.*, 1999). O desaparecimento de alguns processos que ocorrem no complexo *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)] se deve ao fato do complexo está imobilizado na mPSi-APTS-ISN limitando as colisões entre moléculas do composto quando comparados ao observado para o complexo em solução.

**Figura 75.** Voltametria cíclica do eletrodo platina modificado com carbono contendo mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub> obtido em NaTfA 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH=3,7) obtido a velocidade de 150 mV s<sup>-1</sup>



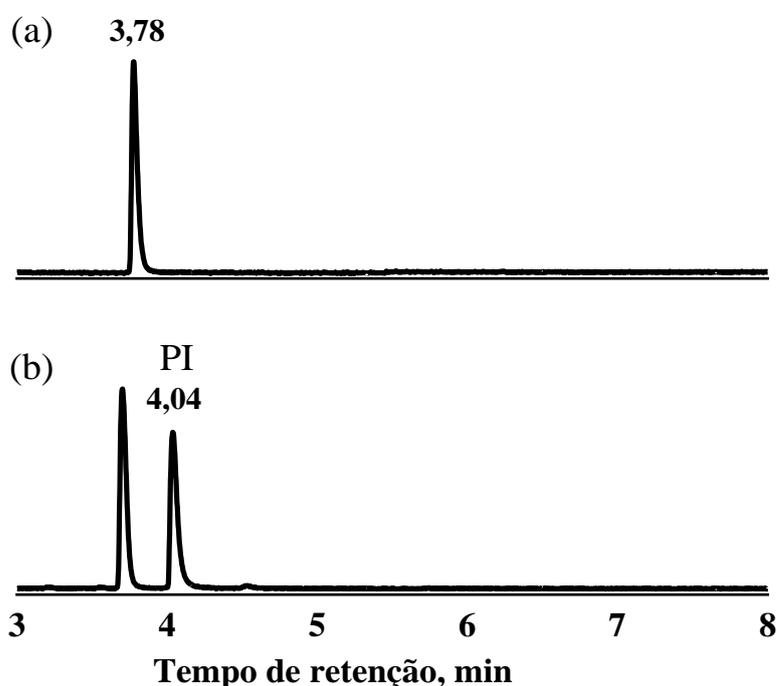
Fonte: Elaborado pelo autor

O composto com ligante binap são sensíveis a água pois leva a oxidação do ligante, logo não sendo possível obter seu voltamograma nas condições necessárias para uma voltametria em pasta de carbono para o sistema mPSi-APTS-ISN-Ru(binap). Outra limitação encontrada neste estudo é também para o material mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) que apresenta processos em regiões de potenciais muito elevadas levando a uma dificuldade prática e técnica de sua obtenção.

#### 4.10 Ensaio Catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados empregando-se como substrato acetofenona. Os resultados dos testes foram analisados de forma preliminar usando a técnica de cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização de chamas (CG/FID). Inicialmente para melhor caracterizar os tempos de corrida na cromatografia, foram obtidos os cromatogramas individuais para o substrato (acetofenona) e para o padrão interno (2-feniletanol), sendo apresentados na Figura 76 a-b respectivamente.

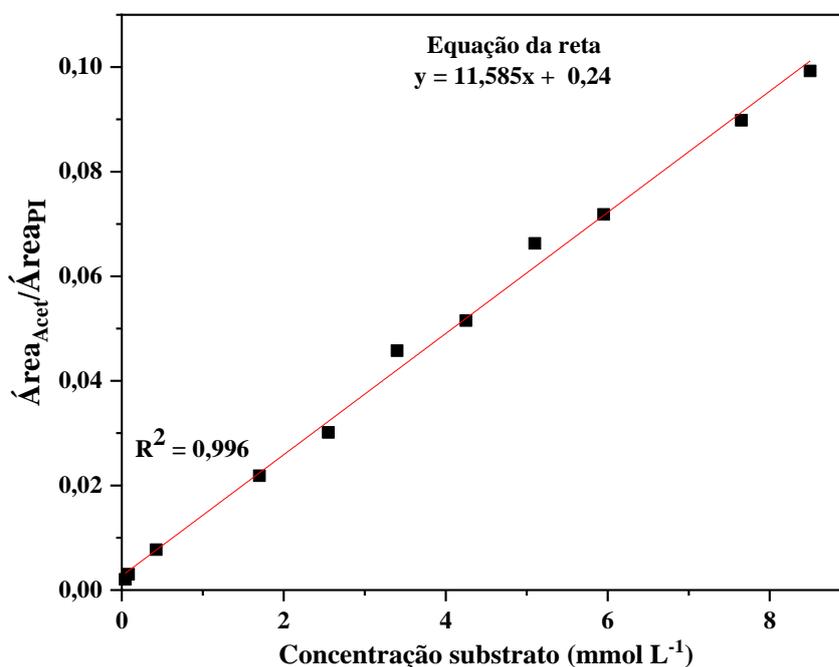
**Figura 76.** Cromatograma obtido por CG/FID para acetofenona (a) e (b) acetofenona + padrão interno (2-feniletanol)



Fonte: Elaborado pelo autor

A curva de calibração foi obtida no CG/FID para auxiliar no cálculo de conversão do substrato. A curva foi obtida empregando o método do padrão interno. Sendo a concentração do padrão interno mantida constante ( $8,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e variando-se a concentração da acetofenona ( $8,56 \text{ mmol L}^{-1} - 4,25 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ ). A curva padrão é obtida pela razão da área dos picos da acetofenona/área padrão interno (PI) obtendo uma reta. A curva de calibração para o substrato acetofenona é apresentada na Figura 77.

**Figura 77.** Curva de calibração para a molécula de acetofenona na faixa de concentração de  $8,56 \times 10^{-3}$  a  $4,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Elaborado pelo autor

Os ensaios catalíticos foram realizados para os quatro materiais propostos, em diferentes tempos de reação e diferentes temperaturas (entre 40 – 110 °C) sendo que nenhum dos quatros materiais (mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen); mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>; mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) e mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) apresentaram novos picos além do padrão interno (PI) e do substrato para as temperaturas de 40 °C e 50 °C.

Para melhor organizar os resultados obtidos, a Tabela 19 resume os valores estimados de conversão do substrato, condições reacionais empregadas de temperatura e tempo de reação e os valores de conversão já reportados na literatura para catalisadores homogêneos. Em alguns casos foi observado a formação de subprodutos de reação (os cromatogramas são ilustrados nos Apêndices N).

Ressalta-se que mesmo obtendo conversões relativamente baixas, as condições reacionais empregadas foram mais brandas que as condições reportadas na literatura, como por exemplo pressões a partir de 5 atm e relação catalisador/substrato ou base/substrato acima de 2%. Enquanto neste estudo foi empregado pressão fixa de 2 atm, relação catalisador/substrato menores que 2%; relação base/substrato 0,1%. Os percentuais menores de conversão para catalisadores heterogêneos geralmente são menores que os valores obtidos para catalisadores homogêneos (Sheldon, 1996).

**Tabela 19.** Estimativa de conversão da acetofenona e condições empregada

Material	Tempo de Reação (horas)	Temperatura (°C)	Conversão Estimada (%)	Conversão da Literatura (%)
mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen)	6	70	20	80 <sup>a</sup>
	8	80	45	42-87 <sup>b</sup>
	8	110	50	85 <sup>c</sup>
mPSi-APTS-ISN-Ru(binap)	4	60	20	80 <sup>b</sup> e 40 <sup>d</sup>
mPSi-APTS-ISN-Ru(salen)	2	60	35	80 <sup>b</sup>

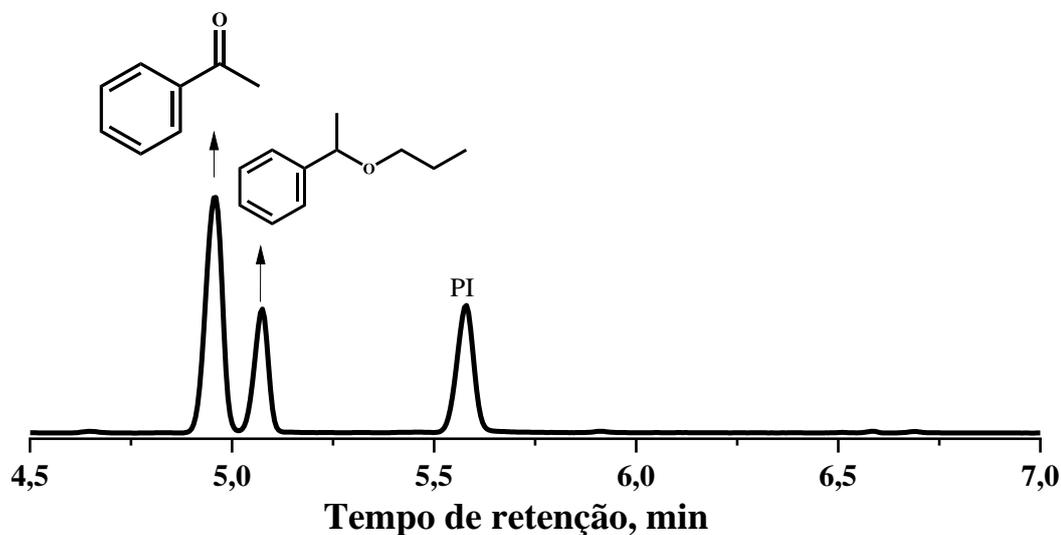
*a*- DUB, *et al.*, 2014, – **cond. 5- 45 atm de H<sub>2</sub>**; *b* - AMENUVOR, *et al.*, 2016 - Condição de 1% (**catal/subs**); *c* - THIYAGARAJAN, *et al.*, 2020 .**cond. 125 °C, tempor 24h, sem H<sub>2</sub>**; *d*- FRANCISCO, *et al.*, 2015, 1 atm; 80 °C; 3h; **11% (catal/sub)**

Fonte: Elaborado pelo autor

Os cromatogramas para estes ensaios são apresentados no Apêndice J, o branco reacional foi obtido nas temperaturas de 60 e 90° C a fim de verificar se as condições não levavam a formação/obtenção de produtos reacionais. Como os brancos reacionais não apresentam picos novos, podemos sugerir que os picos que surgem nos cromatogramas são possíveis produtos obtidos a partir da reação catalisada. Outro fato importante é que os picos não podem ser empregados para quantificação dos produtos de reação da acetofenona devido sua posição nos cromatogramas estarem bem próximos/aglutinados a outros picos o que impossibilitar obter a área específica destes picos. Em certas condições, o material mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) leva a formação de um produto a 70 °C, bem como para a reação onde se emprega mPSi-APTS-ISN-Ru(salen).

Como a análise por CG/FID não possibilita a identificação dos produtos obtidos, as reações foram repetidas e analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas CG/EM. Para os cromatogramas de injeção do substrato e do padrão interno e de suas bem como seus espectros de massas, são apresentados no Apêndice J. A Figura 78 apresenta os cromatogramas obtidos por CG/EM para o ensaio catalítico para o material mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) realizado por 8h a 110 °C.

**Figura 78.** Cromatograma obtido por CG/EM para ensaio catalítico da acetofenona com mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen)

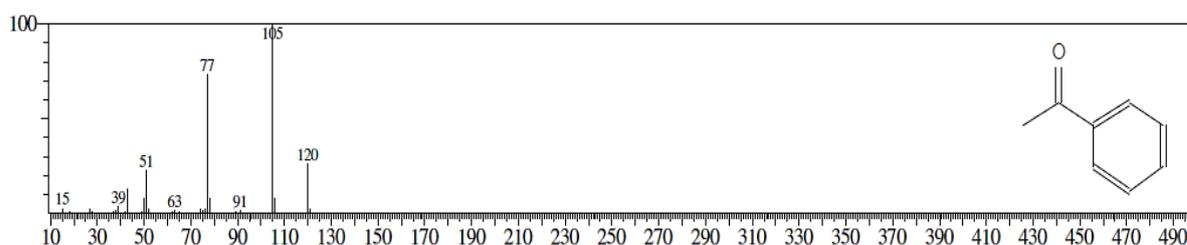


Fonte: Elaborado pelo autor

No cromatograma observa-se um pico oriundo do produto de alquilação da acetofenona, sendo um processo favorecido em temperaturas mais altas (DANG *et al.*, 2015).

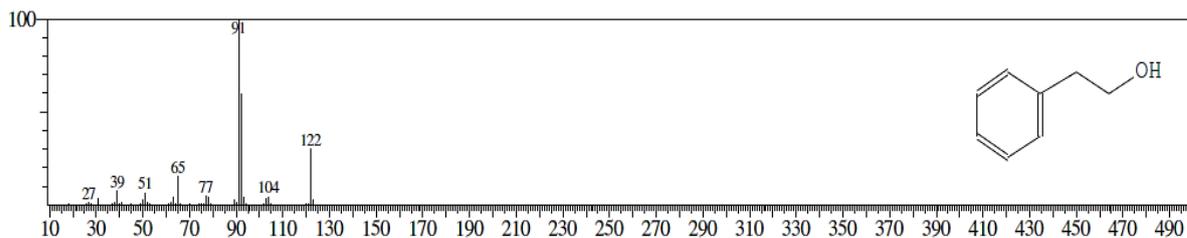
Os picos obtidos foram identificados através dos espectros de massas. A Figuras 79 a 81 apresentam os espectros para os picos obtidos no ensaio anterior.

**Figura 79.** Espectro de massas para o composto com tempo de retenção em 4,8 min cromatograma obtido por CG/EM atribuído a acetofenona



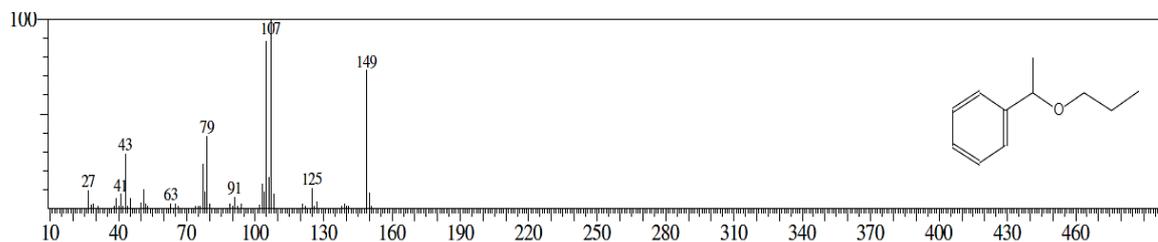
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 80.** Espectro de massas para o pico do composto com tempo e retenção em 5,6 min obtido por CG/EM atribuído ao Padrão interno



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 81.** Espectro de massas para o pico do composto com tempo e retenção em 5,3 min obtido por CG/EM atribuído a um produto de alquilação da acetofenona



Fonte: Elaborado pelo autor

Produto similar de alquilação já foi reportado na literatura, isso devido o produto obtido está relacionado com a estrutura química do álcool empregado como solvente da reação (KWON *et al.*, 2005).

Nas temperaturas de 60 °C a 80 °C é observado nos espectros obtidos no CG/FID (ver apêndice J) picos com tempo de retenções menores que o tempo de retenção do substrato. A fim de identificarmos esses picos, foi realizado um certo “mapa” através destes compostos por CG/EM, até mesmo os picos mais discretos foram demarcados. Ressaltamos que o pico do produto hidrogenado da acetofenona, o álcool 1-feniletanol apareceu muito próximo ao pico da acetofenona (dados apresentados no Apêndice L), sinalizando que o produto da hidrogenação pode ser também obtido a temperatura adequadas, mesmo obtendo alguns subprodutos, que é comum sua ocorrência tanto em hidrogenação como em reações de alquilação (subproduto alquilados neste caso) (DURACZYŃSKA *et al.*, 2011) (XU *et al.*, 2014).

Esses dados indicam de forma qualitativa que os materiais propostos podem atuar em reações catalisadas que envolvam cetonas aromáticas, neste estudo a acetofenona.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos dados levantados neste trabalho podemos confirmar que os compostos precursores *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)]; *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)], [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(binap)], [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(salen)] e [RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> foram obtidos e os dados são coerentes com os dados propostos para estes compostos já reportados na literatura.

Podemos concluir que mPSi obtida tem características predominantemente microporosa com diâmetro médio de poro de 0,7 nm. Ressalta-se que há a presença de mesoporos em quantidade considerável, o que é confirmado pelo perfil de distribuição de poros pelo método BJH.

Confirmamos que as modificações propostas para a sílica com grupos aminopropil e isonicotínico ocorreram com sucesso, resultando na obtenção do material mPSi-APTS-ISN, modificações confirmadas por RMN <sup>29</sup>Si HPDEC e <sup>13</sup>C CPMAS evidenciam a formação da ligação covalente destes grupos a mPSi.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os materiais mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen); mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>, mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) e mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) evidenciam que os complexos metálicos foram adicionados a mPSi-APTS-ISN, devido as mudanças nas propriedades texturais dos materiais, como os diâmetros dos poros destes serem menores que os da mPSi-APTS-ISN, com tamanhos predominantes de microporos.

A análise termogravimétrica apresenta aumento dos processos de perda de massa à medida que as modificações ocorreram, bem como estabelecem a temperatura que os materiais com os complexos podem ser empregados, até 200 °C, acima de 250° inicia-se a decomposição térmica dos complexos ligados a mPSi-APTS-ISN.

Podemos sugerir que [RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF<sub>6</sub> possui estrutura similar ao composto formado na superfície da sílica, apresentando comportamento semelhante em muitas técnicas de caracterização de complexos, com o mesmo perfil eletroquímico, possuindo um pequeno descolamento do potencial de redução, para o composto livre de 770 mV e para o imobilizado para 830 mV. A diferença pode ser atribuída a imobilização do composto, sofrendo assim o efeito de superfície por estar ligado a sílica.

O composto [RuCl(phen)(dppb)(ISN)]PF<sub>6</sub> após pesquisa na base de dados *scifinder*® não teve sua estrutura reportada, podendo assim se tratar de um composto inédito, que teve sua estrutura determinada por diversas evidências experimentais levantadas neste estudo. O

composto  $[\text{RuCl}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$  teve sua estrutura determinada de forma eficiente por cristalografia de raio-X, técnicas espectroscópicas (UV-Vis; FTIR) e por voltametria cíclica.

Os materiais obtidos mPSi-APTS- $\text{ISN-RuCl}(\text{phen})$ ; mPSi-APTS- $\text{ISN-Ru}(\text{binap})$  e mPSi-APTS- $\text{ISN-Ru}(\text{salen})$  apresentaram evidências qualitativas para potencial aplicação em catálise heterogênea, tanto de hidrogenação ou alquilação de cetona aromática, sendo sua atuação catalítica intrinsecamente ligada as condições reacionais empregadas. Já o material mPSi-APTS- $\text{ISN-Ru}(\text{OH}_2)(\text{Cl})_2$  não demonstrou nenhuma atividade catalítica nas condições aplicadas neste estudo. Assim sugerindo que a maioria dos materiais propostos neste estudo podem ser candidatos a atuarem como catalisadores heterogêneos.

## 6 PERSPECTIVAS

Considerando que os materiais mPSi-APTS- $\text{ISN-Ru}(\text{OH}_2)(\text{Cl})_2$ ; mPSi-APTS- $\text{ISN-Ru}(\text{binap})$  e mPSi-APTS- $\text{ISN-Ru}(\text{salen})$  não foram obtidos livres da superfície das microesferas neste estudo, sendo que suas propriedades estruturais e eletrônicas podem sugerir outras aplicações, tendo como possibilidade a obtenção dos complexos:  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{ISN})(\text{dppb})(\text{OH}_2)]$ ;  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{binap})(\text{ISN})(\text{PPh}_3)]$  e  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{ISN})(\text{salen})]$ . Há também a possibilidade de realizar-se um estudo para aplicações do composto  $[\text{RuCl}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ , que possui sua rota sintética bem descrita neste estudo e apresenta um cloreto lábil que pode vir a ser substituído por outros ligantes de interesse.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, S.; RAMLI, A.; YUSUP, S. Development of polyethylenimine-functionalized mesoporous Si-MCM-41 for CO<sub>2</sub> adsorption. **Fuel Processing Technology**, v. 167, p. 622–630, 2017.
- AIROLDI, C.; ARAKAKI, L. N. H. Immobilization of ethylenesulfide on silica surface through sol-gel process and some thermodynamic data of divalent cation interactions. **Polyhedron**, v. 20, n. 9, p. 929–936, 2001.
- AL-ABSI, A. A. *et al.* Development of in situ polymerized amines into mesoporous silica for direct air CO<sub>2</sub> capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 447, 2022.
- ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, p. 2874–2902, 2012.
- AMENUVOR, G. *et al.* Novel pyrazolylphosphite- and pyrazolylphosphinite-ruthenium(II) complexes as catalysts for hydrogenation of acetophenone. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 34, p. 13514–13524, 2016.
- ARAUJO, M. P. *et al.* Ruthenium phosphine/diimine complexes: Syntheses, characterization, reactivity with carbon monoxide and catalytic hydrogenation of ketones. **Organometallics**, v. 24, n. 25, p. 6159–6168, 2005.
- ARIGA, K. *et al.* Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 21–24, p. 2562–2591, 2007.
- AUDRIETH, L. F., *et al.* **Inorganic Syntheses Volume III**. 1<sup>a</sup> ed. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1950.
- BABONNEAU, F. Hybrid siloxane-oxide materials via sol-gel processing: structural characterization. **Polyhedron**, v. 13, n. 8, p. 1123–1130, 1994.
- BABONNEAU, F. *et al.* Solid-state nuclear magnetic resonance: A valuable tool to explore organic-inorganic interfaces in silica-based hybrid materials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, n. 1–2, p. 58–68, 2010.
- BARBOSA, F. F. *et al.* Synthesis of the Fe–Co alloy from hybrid spheres using carboxymethylcellulose as template and its application in catalysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 242, v2020.
- BARTECKI, A.; SZOKE, J.; VARSANYI, G.; VIZESY, M., Absorption spectra in the ultraviolet and visible region. v.3, **Academic Press**, New York, 1966.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BATISTA, A. A. *et al.* Electrochemical and spectroscopic studies on RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N)<sub>2</sub> and RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N–N) complexes (N=pyridine derivatives and N–N=phenanthroline or

bipyridine derivatives). X-ray structure of  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{phen})$ . *Polyhedron*, v. 20, n.17, p. 2123-2128, 2001.

BAUER, F. *et al.* Water-based functionalization of mesoporous siliceous materials, Part 1: morphology and stability of grafted 3-aminopropyltriethoxysilane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 250, p. 221–231, 2017.

BECK, J. S. *et al.* A New family of mesoporous molecular sieves prepared with Liquid crystal templates. **J. Am. Chem. Soc.** 1992, v. 114, n. 27, p. 10834–10843

BERNAL, C. *et al.* Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DS. **Quim. Nova**, v. 25, n. 5, p. 849–855, 2002.

BIAN, Z. *et al.* Mesoporous-Silica-Stabilized Cobalt(II) Oxide Nanoclusters for Propane Dehydrogenation. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 2, p. 1112–1125, 2021.

BORASE, P. N.; THALE, P. B.; SHANKARLING, G. S. Ru(Cl)-Salen Complex: Solvent selective homogeneous catalyst for one-pot synthesis of nitriles and amides. **Chemistry Select**, v. 3, n. 20, p. 5660–5666, 2018.

BRAGA, T. P. *et al.* Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 14–15, p. 860–866, 2009.

BURGESS, J.; CHAMBERS, J. G.; HAINES, R. I. Solvatochromic behaviour of intramolecular charge-transfer spectra of inorganic diimine complexes. **Transition Met. Chem**, v. 6, p. 145–151, 1981.

CAO, X. N. *et al.* NNN pincer Ru(II)-complex-catalyzed  $\alpha$ -alkylation of ketones with alcohols. **Journal of Organic Chemistry**, v. 83, n. 7, p. 3657–3668, 2018.

CHEN, H. *et al.* Silica-Encapsulated Gold Nanoclusters for Efficient Acetylene Hydrogenation to Ethylene. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 5, p. 2999–3006, 2019.

CHOI, D. G.; YANG, S. M. Effect of two-step sol-gel reaction on the mesoporous silica structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, n. 1, p. 127–132, 2003.

COSTA, J. A. S. *et al.* Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, n. 109698, p. 1–21, 2020.

CYR, P. W. *et al.* Formation of ruthenium(II)-bis(phosphine) monoxide complexes from the bis(phosphine) precursors: BINAP-monoxide (BINAPO) as a six-electron (P,O, $\eta^2$ -naphthyl) donor. **Organometallics**, v. 21, n. 22, p. 4672–4679, 2002.

DANG, T. T. *et al.* An efficient heterogenized palladium catalyst for N-alkylation of amines and  $\alpha$ -alkylation of ketones using alcohols. **RSC Advances**, v. 5, n. 53, p. 42399–42406, 2015.

- DAYAN, S. *et al.* SBA-15-supported N-coordinate ruthenium(II) materials bearing sulfonamide-type ligands: Effect of ligand backbones on catalytic transfer hydrogenation of ketones and aldehydes. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 31, n. 9, 2017.
- DECOTTIGNIES, M.; PHALIPPOU, J.; ZARZYCKI, J. Synthesis of glasses by hot-pressing of gels. **Journal of Materials Science**, v. 13, p. 2605–2618, 1978.
- DESPANDE, N. *et al.* Investigating the impact of micropore volume of aminosilica functionalized SBA-15 on catalytic activity for amine-catalyzed reactions. **Journal of Catalysis**, v. 414, p. 356–364, 2022.
- DIAS, J. S. M., *et al.* Novel ruthenium(II) complexes with cimetidine: DFT calculations and in vitro cytotoxic activities against glioblastoma cell lines. **Inorganica Chimica Acta**, v. 506, 2020.
- DINELLI, L. R. *et al.* Synthesis and characterization of  $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})(\text{H}_2\text{O})]$  complexes; P-P = achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 38, n. 23, p. 5341–5345, 1999.
- DOINE, H.; STEPHENS, F. F.; CANNON, R. D. Redox behavior of  $\text{N}_2\text{N}'$ -ethylenebis(salicylideneaminato)bis(triphenylphosphine). **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 58, n. 4, p. 1327–1328, 1985.
- DOLOMANOV, O. V. *et al.* OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 2, p. 339–341, 2009.
- DORO, F. G.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; 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**, v. 307, n. 2, p. 405–417, 2007.
- DUB, P. A. *et al.* Unravelling the mechanism of the asymmetric hydrogenation of acetophenone by  $[\text{RuX}_2(\text{diphosphine})(1,2\text{-diamine})]$  catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 9, p. 3505–3521, 2014.
- DURACZYŃSKA, D. *et al.* Hydrogenation of acetophenone in the presence of Ru catalysts supported on amine groups functionalized polymer. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 1, p. 83–94, 2011.
- DVOYASHKINA, N. *et al.* Proton mobility in sulfonic acid functionalized mesoporous materials studied by MAS PFG NMR diffusometry and impedance spectroscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 255, p. 140–147, 2018.
- FACCHETTI, S. *et al.* Preparation of Pincer 4-Functionalized 2-Aminomethylbenzo[*h*]quinoline Ruthenium Catalysts for Ketone Reduction. **Organometallics**, v. 35, n. 2, p. 277–287, 2016.
- FANTACCI, S. *et al.* A TDDFT study of the ruthenium(II) polyazaaromatic complex  $[\text{Ru}(\text{dppz})(\text{phen})_2]^{2+}$  in solution. **Chemical Physics Letters**, v. 396, n. 1–3, p. 43–48, 2004.

- FEI, Z. *et al.* Synthesis and characterization of a novel ruthenium(II) trisbipyridine complex magnetic nanocomposite for the selective oxidation of phenols. **RSC Advances**, v. 9, n. 48, p. 28078–28088, 2019.
- FENG, X.; REN, Y.; JIANG, H. Metal-bipyridine/phenanthroline-functionalized porous crystalline materials: Synthesis and catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 438, p. 2–22, 2021.
- FERREIRA, V. F. *et al.* Modified glassy carbon electrode with AuNPs using *cis*-[RuCl(dppb)(bipy)(4-vpy)]<sup>+</sup> as crossed linking agent. **Polyhedron**, v. 78, p. 46–53, 2014.
- FRANCISCO, T.S. **Complexos fosfínicos de rutênio: síntese, caracterização, imobilização e atividade catalítica**. 2015, Tese (Doutorado em Química) -Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- FOPASE, R. *et al.* Strategies, challenges and opportunities of enzyme immobilization on porous silicon for biosensing applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 2020.
- FULMER, G. R. *et al.* NMR chemical shifts of trace impurities: common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. **Organometallics**, v. 29, n. 9, p. 2176–2179, 2010.
- GAYATHRI, S. *et al.* Ruthenium complexes bearing  $\alpha$ -diimine ligands and their catalytic applications in N-alkylation of amines,  $\alpha$ -alkylation of ketones, and  $\beta$ -alkylation of secondary alcohols. **ACS Omega**, v. 7, n. 37, p. 33107–33122, 2022.
- GIBOULOT, S. *et al.* Preparation of monocarbonyl ruthenium complexes bearing bidentate nitrogen and phosphine ligands and their catalytic activity in carbonyl compound reduction. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 33, p. 12560–12576, 2019.
- GOMES, M. G. *et al.* *Cis*- and *trans*-nitrosyltetraammineruthenium(II). spectral and electrochemical properties and reactivity. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 601–608, 1998.
- HAFEEZ, J. *et al.* Synthesis of ruthenium complexes and their catalytic applications: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 11, p. 2–94, 2022.
- HARRIS, R. K. N.M.R. and the periodic table. **Chemical Society Reviews**, v. 5, n. 0, p. 1–22, 1976.
- HOFFMANN, F. FROBA, M. Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions—PMOs and related hybrid materials. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 608–620, 2011.
- HOFFMANN, F. *et al.* Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie**, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 2006.
- HUHEEY, J. E., KEITER, E. A., KEITER, R. L. **Inorganic chemistry principles of structure and reactivity**. 4. ed. New York, USA: HarperCollins College Publisher, 1993. p. 433–440.

- JARONIEC, C. P.; GILPIN, R. K.; JARONIEC, M. Adsorption and thermogravimetric studies of silica-based amide bonded phases, **Journal Physical Chemistry B**, v.101, p. 6861-6866, 1997.
- JIANG, X. *et al.* Facile preparation of nitrogen-doped activated mesoporous carbon aerogel from chitosan for methyl orange adsorption from aqueous solution. **Cellulose**, v.26, p. 4515–4527, 2019.
- JOSHI, A. M. *et al.* Synthesis, characterization dinuclear chlororuthenium and reactivity of some mono-and complexes containing chelating ditertiary phosphines (P-P) with P-P:Ru = 1. **Inorganica Chimica Acta**, v. 198–200, p. 283–296, 1992.
- JUNG, C. W., *et al.* Reexamination of the reactions of  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  ( $n = 1-4$ ) with  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ . **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 726–729, 1984.
- KHAN, I. A. *et al.* Surface modification of mesoporous silica by radiation induced graft polymerization of styrene and subsequent sulfonation for ion-exchange applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 26, 2020.
- KHAN, M. M. *et al.* The wavelength dependence of the photochemistry also enables the approximation of the energy of the LF state responsible for photochemical  $\text{H}_2$  production in these systems. Synthesis, Characterization, and EPR studies of stable ruthenium(III) Schiff base chloro and carbonyl complexes. **Inorganic Chemistry**, p. 2320–2326, 1990.
- KUMAR, B. *et al.* Near-Infrared-Triggered photodynamic, photothermal, and on demand chemotherapy by multifunctional upconversion nanocomposite. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 123, n. 17, p. 3738–3755, 2019.
- KUNC, F. *et al.* Quantification of surface functional groups on silica nanoparticles: Comparison of thermogravimetric analysis and quantitative NMR. **Analyst**, v. 144, n. 18, p. 5589–5599, 2019.
- KWON, M. S. *et al.* Recyclable palladium catalyst for highly selective  $\alpha$  alkylation of ketones with alcohols. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 42, p. 6913–6915, 2005.
- LANG, L. *et al.*, Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region. **Academic Press**, v. 2, New York, 1961.
- LANG, L. *et al.*, Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region. **Academic Press**, v. 6, New York, 1965.
- LASMI, K. *et al.* Tyrosinase immobilization on functionalized porous silicon surface for optical monitoring of pyrocatechol. **Applied Surface Science**, v. 446, p. 3–9, 2018.
- LAZAR, A. *et al.* A heterogeneous route for transfer hydrogenation reactions of ketones using Ru(II) Cymene complex over modified benzene-organosilica (PMOB). **Molecular Catalysis**, v. 440, p. 66–74, 2017.

- LEE, C. L. *et al.* *cis*- $\beta$ -Ruthenium complexes with sterically bulky salen ligands: enantioselective intermolecular carbene insertion into Si-H Bonds and X-ray crystal structure of *cis*- $\beta$ -[Ru<sup>II</sup>(salen)(CO)(CPh<sub>2</sub>)] complex. **Organometallics**, v. 39, n. 14, p. 2642–2652, 2020.
- LI, A.; TURRO, C.; KODANKO, J. J. Ru(II) polypyridyl complexes as photocages for bioactive compounds containing nitriles and aromatic heterocycles. **Chemical Communications**, v. 54, n. 11, p. 1280–1290, 2018.
- LI, G. Y. *et al.* Enantioselective intramolecular cyclopropanation of *cis*-alkenes by chiral ruthenium (II) Schiff base catalysts and crystal structures of (Schiff base) ruthenium complexes containing carbene, PPh<sub>3</sub>, and CO ligands. **Organometallics**, v. 25, n. 7, p. 1676–1688, 2006.
- LI, S. *et al.* Recent advances of solid-state NMR spectroscopy for microporous materials. **Advanced Materials**, v. 32, n. 44, p. 1–22, 2020.
- LIANG, J. *et al.* Heterogeneous catalysis in zeolites, mesoporous silica, and metal–organic frameworks. **Advanced Materials**, v. 29, n. 30, 2017.
- LIANG, J. L.; YU, X. Q.; CHE, C. M. Amidation of silyl enol ethers and cholesteryl acetates with chiral ruthenium (II) Schiff-base catalysts: Catalytic and enantioselective studies. **Chemical Communications**, v. 2, n. 2, p. 124–125, 2002.
- LIPPMAA, E. *et al.* Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR. **Journal American Chemical Society**, v. 102, n. 15, p. 4889–4893, 1980.
- LIU, S. Y. *et al.* Efficient alkylation of ketones with primary alcohols catalyzed by ruthenium (II)/P, N ligand complexes. **Tetrahedron**, v. 73, n. 17, p. 2374–2381, 2017.
- LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Quim. Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.
- LUO, Y.; LIN, J. Synthesis and characterization of Co(II) salen functionalized MCM-41-type hybrid mesoporous silicas and their applications in catalysis for styrene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, n. 1–3, p. 23–30, 2005.
- MACFARLANE, K. S. *et al.* Triply-bridged diruthenium (II) 1,4-bis (diphenylphosphino) butane (dppb) and (R)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (binap) complexes, including structural characterisation of [(dppb)ClRu( $\mu$ -D<sub>2</sub>O)-( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>RuCl(dppb)], [(*n*<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>)(dppb)Ru( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>RuCl(dppb)] and the [(dppb)ClRu( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>RuCl(dppb)] - anion. **Inorganica Chimica Acta**, v. 270, n. 7, p. 130–1444, 1998.
- MACKENZIE, R. C. Nomenclature in thermal analysis, part IV. **Thermochimica Acta**, v. 28, n. 6, p. 1–6, 1979.
- MALIN, J. M.; SCHMIDT, C. F.; TOMA, H. E. Carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance spectra of some pentacyanoferrate(II) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 14, n. 12, 1975.

MAN, W. L. *et al.* General synthesis of (salen)ruthenium(III) complexes via N...N coupling of (salen)ruthenium(VI) nitrides. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 13, p. 5936–5944, 2008.

MANRIQUE, E. *et al.* A Heterogeneous ruthenium DMSO complex supported onto silica particles as a recyclable catalyst for the efficient hydration of nitriles in aqueous medium. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 13, p. 8460–8470, 2019.

MARIAPPAN, M. *et al.* Synthesis, solvatochromism, photochemistry, DNA binding, photocleavage, cytotoxicity and molecular docking studies of a ruthenium(II) complex bearing photoactive subunit. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 617–626, 2018.

MCNAUGHT, A. D., W. A. **The IUPAC compendium of chemical terminology**. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1997.

MEFTAH, Y. *et al.* Enantioselective reduction of prochiral ketones promoted by amino amide ruthenium complexes: A DFT study. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 939, p.1-9, 2021.

MELLO, M. R. *et al.* Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 1, p. 174–179, 2011.

MLADENović, M. *et al.* Ph-responsive release of ruthenium metallotherapeutics from mesoporous silica-based nanocarriers. **Pharmaceutics**, v. 13, n. 4, 2021.

MUZZARELLI, R. A. A. **Chitin**. 1. ed. Pergamon Press -Oxford, 1977. v. 1

NAIK, B.; NATH GHOSH, N. A Review on chemical methodologies for preparation of mesoporous silica and alumina based materials. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 3, p. 213–224, 2009.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1978.

NEWLAND, R. J. *et al.* A ruthenium(II) bis(phosphinophosphinine) complex as a precatalyst for transfer-hydrogenation and hydrogen-borrowing reactions. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 19, p. 6172–6176, 2017.

NIKOORAZM, M.; GHORBANI-CHOGHAMARANI, A.; NOORI, N. Preparation and characterization of functionalized Cu(II) Schiff base complex on mesoporous MCM-41 and its application as effective catalyst for the oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 4, p. 877–885, 2015.

NOYORI, R.; OHKUMA, T. Asymmetric catalysis by architectural and functional molecular engineering: Practical chemo- and stereoselective hydrogenation of ketones. **Angewandte Chemie - International Edition**, n.40, p. 40-73, 2001.

OLIVEIRA, T. D. *et al.* Cytotoxicity of ruthenium-N,N-disubstituted-N'-acylthioureas complexes. **Materials Science and Engineering C**. v. 115, 2020.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to Spectroscopy**. 5<sup>a</sup> ed. Stanford, CT. USA: Cengage Learning, 2013.

PAZDERSKI, L. *et al.* <sup>1</sup>H NMR assignment corrections and <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N NMR coordination shifts structural correlations in Fe(II), Ru(II) and Os(II) cationic complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 48, n. 6, p. 450–457, 2010.

PINHEIRO, S. O. *et al.* Synthesis, characterization and structure of ruthenium(II) phosphine complexes with N-heterocyclic thiolate ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 2, p. 391–400, 20 jan. 2006.

POELHSITZ, G. *et al.* *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(NO)(dppb)] (I) and *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(NO)(diop)](II) complexes: syntheses, characterization and X-ray structures. **Polyhedron**, v. 21, n. 22, p. 2221–2225, 2002.

POUROUTZIDOU, G. K. *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous Mg-and Sr-doped nanoparticles for moxifloxacin drug delivery in promising tissue engineering applications. **Int. J. Mol. Sci**, v. 2021, p. 577, 2021.

QUEIROZ, S. L. *et al.* The reactivity of five-coordinate Ru(II) (1,4-bis (diphenylphosphino) butane) complexes with the N-donor ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(o-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 267, p. 209–221, 1998.

QUEIROZ, S. L. *et al.* An Electrochemical Experiment to Monitor the Isomerization of *trans*-to *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(phen)] An Undergraduate Cyclic Voltammetry Experiment for Inorganic Chemistry In the Laboratory. **Journal of Chemical Education**, vol. 78, n. 1, p. 89-90

RIBEIRO, G. H. *et al.* Ruthenium (II) phosphine/mercapto complexes: Their in vitro cytotoxicity evaluation and actions as inhibitors of topoisomerase and proteasome acting as possible triggers of cell death induction. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 20, p. 15004–15018, 2020.

RODUNER, E. Understanding catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 24, p. 8226–8239, 2014.

SANDOVAL-DÍAZ, L. E. *et al.* Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 237, p. 260–267, 2017.

SANDRINO, B. *et al.* Correlation of [RuCl<sub>3</sub>(dppb)(VPy)] cytotoxicity with its effects on the cell membranes: An investigation using langmuir monolayers as membrane models. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 36, p. 10653–10661, 2014.

SANTOS, M. R. M. C., AIROLDI, C. Urea derivatives anchored on silica gel. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 183, p. 416–423, 1996.

SEDDON, E. A.; SEDDON, K. R. **The Chemistry of ruthenium**. New York: Elsevier, 1984.

SHELDON, R. A. Homogeneous catalysts to solid catalysts. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 101–106, 1996.

SHELDRIK, G. M. A short history of SHELX. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. **Acta Crystallographica**, **A64**, 112-122, 2008.

SHELDRIK, G. M. SHELXT. Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 2015.

SHINDE, P. S. *et al.* A brief overview of recent progress in porous silica as catalyst supports. **Journal of Composites Science**, v.5, n. 75, p. 1-17, 2021.

SILVA, F. O. N. *et al.* NO donors *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(L)NO]<sup>3+</sup> and [Fe(CN)<sub>4</sub>(L)NO]<sup>-</sup> complexes immobilized on modified mesoporous silica spheres. **Polyhedron**, v. 29, n. 18, p. 3349–3354, 2010.

SILVA FILHO, P. M. *et al.* The biofilm inhibition activity of a NO donor nanosilica with enhanced antibiotics action. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 610, 2021.

SILVA, H. V. R. *et al.* The nicotinamide ruthenium(II) complex induces the production of reactive oxygen species (ROS), cell cycle arrest, and apoptosis in melanoma cells. **Polyhedron**, v. 231, p. 1-17, 2023.

SILVEIRA, R. G. *et al.* Synthesis, structure determination and catalytic activity of a novel ruthenium(II) [RuCl(dppb)(4,4'-bipy)(4-pic)]PF<sub>6</sub> complex. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 9, p. 1802–1812, 2021.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7<sup>a</sup> ed. New York-USA: John Wiley e Sons, 2012.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems, with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Journal Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2202–2218, 1982.

SISODIYA, S. *et al.* Covalently anchored ruthenium-phosphine complex on mesoporous organosilica: Catalytic applications in hydrogenation reactions. **Catalysis Communications**, v. 25, p. 22–27, 2012.

SMITH, N. A. *et al.* Synthesis, characterization, and dynamic behavior of photoactive bipyridyl ruthenium (II)-nicotinamide complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 454, p. 240–246, 2017.

STEINKE, S. J. *et al.* Photocytotoxicity and photoinduced phosphine ligand exchange in a Ru(II) polypyridyl complex. **Chemical Science**, v. 13, n. 7, p. 1933–1945, 2022.

STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 945–956, 1966.

SUGAHARA, Y. *et al.* NON-CRYSTALLINE SOLIDS  $^{29}\text{Si}$ -NMR study of hydrolysis and initial polycondensation processes of organoalkoxysilanes. I. dimethyldiethoxysilane. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 139, p. 25-34, 1992.

TANG, G. *et al.* Thermoregulated ionic liquid-coordinating ruthenium complexes for asymmetric hydrogenation of aromatic ketones. **Catalysis Communications**, v. 121, p. 43–47, 2019.

THIYAGARAJAN, S.; VIJAYA SANKAR, R.; GUNANATHAN, C. Ruthenium-Catalyzed  $\alpha$ -alkylation of ketones using secondary alcohols to  $\beta$ -disubstituted ketones. **Organic Letters**, v. 22, n. 20, p. 7879–7884, 2020.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

THORNBACK, J. R.; WILKINSON, G. Schiff-base complexes of ruthenium(II). **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** v. 9, p. 110–115, 1978.

VALLE, E. M. A. *et al.* Sobre uma degenerescência acidental nos deslocamentos químicos de rnmn de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  em complexos difosfínicos de rutênio. **Quim. Nova**, v. 31, n. 4, p. 807–812, 2008.

VALLE, E. M. A. *et al.* Driving forces in substitution reactions of octahedral complexes: The influence of the competitive effect. **Polyhedron**, v.28, 3473–3478, 2009.

VAN DER WESTHUIZEN, D.; ESCHWEGE, K. G.; CONRADIE, J. Electrochemistry and spectroscopy of substituted  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  and  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  complexes. **Electrochimica Acta**, v. 320, 2019.

VANSANT, E. E.; VOORT, R. V. D.; VRANCKEN, K. C. **Studies in surface science and catalysis 93, characterization and chemical modification of the silica surface**. Amsterdam: Elsevier Science, v. 93, 1995.

VERMA, P. *et al.* Functionalized mesoporous SBA-15 silica: Recent trends and catalytic applications. **Nanoscale**, v. 12, n. 21, p. 11333–11363, 2020.

WOHNRATH, K. **Aplicação do  $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$  na obtenção de complexos mono e binucleares**. 1999. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

WOHNRATH, K. *et al.* Electrosynthesis of binuclear ruthenium complexes from  $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$  precursors [L= pyridine, 4-methylpyridine or dimethyl sulfoxide; dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane]. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 2000, 3383–3386

WOHNRATH, K. *et al.* Electrochemical characterization of Langmuir–Blodgett films from the ruthenium complex *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ . **Thin Solid Films**, v. 402, n. 1–2, p. 272–279, 2002.

WORKS, C. F. *et al.* Photochemical nitric oxide precursors: Synthesis, photochemistry, and ligand substitution kinetics of ruthenium salen nitrosyl and ruthenium salophen nitrosyl complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 14, p. 3728–3739, 2002.

XU, G. *et al.* Direct  $\alpha$ -alkylation of ketones with alcohols in water. **ChemSusChem**, v. 7, n. 1, p. 105–109, 2014.

YANAGISAWA, T., S. T., K. K., K. C. The preparation of alkyltrimethylammonium–kanemite complexes and their conversion to microporous materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. v. 63, n. 4, p. 988–992, 1990.

YANG, D. Y.; WANG, H.; CHANG, C. R. Recent advances for alkylation of ketones and secondary alcohols using alcohols in homogeneous catalysis. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 364, n. 18, p. 3100–3121, 2022.

YILMAZ, M. S. Graphene oxide/hollow mesoporous silica composite for selective adsorption of methylene blue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 330, p. 1387–1811, 2022.

ZHANG, C. *et al.* Ruthenium-Catalyzed  $\beta$ -alkylation of secondary alcohols and  $\alpha$ -alkylation of ketones via borrowing hydrogen: dramatic influence of the pendant N-heterocycle. **Organometallics**, v. 38, n. 3, p. 654–664, 2019.

ZHAO, D. *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.

**APÊNDICE A – COPYRIGHTS DAS FIGURAS ILUSTRATIVAS UTILIZADAS NO  
TÓPICO INTRODUÇÃO  
COPYRIGHT FIGURAS 1 e 5**

04/12/2022 02:48

RightsLink Printable License

JOHN WILEY AND SONS LICENSE  
TERMS AND CONDITIONS

Dec 04, 2022

---

This Agreement between UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ-UFC -- RICARDO DOUGLAS SOUSA BERNARDO ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	5441730490457
License date	Dec 04, 2022
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition
Licensed Content Title	Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials
Licensed Content Author	Frank Hoffmann, Maximilian Cornelius, Jürgen Morell, et al
Licensed Content Date	May 5, 2006
Licensed Content Volume	45
Licensed Content Issue	20
Licensed Content Pages	36
Type of use	Dissertation/Thesis

---

## COPYRIGHT FIGURA II

04/12/2022 03:40

RightsLink Printable License

### JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Dec 04, 2022

This Agreement between UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ-UFC -- RICARDO DOUGLAS SOUSA BERNARDO ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number      5441750574468

License date      Dec 04, 2022

Licensed Content  
Publisher      John Wiley and Sons

Licensed Content  
Publication      Advanced Materials

Licensed Content Title      Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks

Licensed Content Author      Jie Liang, Zibin Liang, Ruqiang Zou, et al

## COPYRIGHT FIGURA 06

Order Date	09-May-2023	Type of Use	Republish in a thesis/dissertation
Order License ID	1353123-1	Publisher	ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY
ISSN	1460-4744	Portion	Image/photo/illustration

### LICENSED CONTENT

Publication Title	Chemical Society reviews	Publication Type	e-Journal
Article Title	Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions--PMOs and related hybrid materials.	Start Page	608
Author/Editor	Royal Society of Chemistry (Great Britain)	End Page	620
Date	01/01/1972	Issue	2
Language	English	Volume	40
Country	United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland	URL	<a href="http://www.rsc.org/csr">http://www.rsc.org/csr</a>
Rightholder	Royal Society of Chemistry		

### REQUEST DETAILS

Portion Type	Image/photo/illustration	Distribution	Worldwide
Number of Images / Photos / Illustrations	1	Translation	Original language of publication
Format (select all that apply)	Electronic	Copies for the Disabled?	Yes
Who Will Republish the Content?	Academic institution	Minor Editing Privileges?	Yes
Duration of Use	Life of current edition	Incidental Promotional Use?	No
Lifetime Unit Quantity	Up to 499	Currency	USD
Rights Requested	Main product		

### NEW WORK DETAILS

Title	IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTES FOSFÍNICOS E POLIPIRIDÍNICOS EM MATRIZ DE SILÍCA COM POTENCIAL APLICAÇÃO CATALÍTICA	Institution Name	Universidade Federal do Ceará
		Expected Presentation Date	2023-06-01

## COPYRIGHT FIGURA 7

Order Date	20-May-2023	Type of Use	Republish in a thesis/dissertation
Order License ID	1356899-1	Publisher	ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY
ISSN	1460-4744	Portion	Image/photo/illustration

### LICENSED CONTENT

Publication Title	Chemical Society reviews	Publication Type	e-Journal
Article Title	Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions--PMOs and related hybrid materials.	Start Page	608
Author/Editor	Royal Society of Chemistry (Great Britain)	End Page	620
Date	01/01/1972	Issue	2
Language	English	Volume	40
Country	United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland	URL	http://www.rsc.org/csr
Rightsholder	Royal Society of Chemistry		

### REQUEST DETAILS

Portion Type	Image/photo/illustration	Distribution	Worldwide
Number of Images / Photos / Illustrations	1	Translation	Original language plus one translation
Format (select all that apply)	Electronic	Copies for the Disabled?	Yes
Who Will Republish the Content?	Academic institution	Minor Editing Privileges?	Yes
Duration of Use	Life of current edition	Incidental Promotional Use?	No
Lifetime Unit Quantity	Up to 499	Currency	USD
Rights Requested	Main product		

### NEW WORK DETAILS

Title	IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTES FOSFINICOS E POLIPIRIDINICOS EM MATRIZ DE SILICA	Institution Name	UFC
		Expected Presentation Date	2023-06-21

## COPYRIGHT FIGURA 9



### Unravelling the Mechanism of the Asymmetric Hydrogenation of Acetophenone by [RuX<sub>2</sub>(diphosphine)(1,2-diamine)] Catalysts



Author: Pavel A. Dub, Neil J. Henson, Richard L. Martin, et al  
 Publication: Journal of the American Chemical Society  
 Publisher: American Chemical Society  
 Date: Mar 1, 2014

Copyright © 2014, American Chemical Society

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

## COPYRIGHT FIGURA 10



 Home
  Help
  Email Support
  RICARDO DOUGLAS SOUSA BERNARDO

---


**Unravelling the Mechanism of the Asymmetric Hydrogenation of Acetophenone by [RuX<sub>2</sub>(diphosphine)(1,2-diamine)] Catalysts**  
 Author: Pavel A. Dub, Neil J. Henson, Richard L. Martin, et al  
 Publication: Journal of the American Chemical Society  
 Publisher: American Chemical Society  
 Date: Mar 1, 2014  
 Copyright © 2014, American Chemical Society

---

**PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE**

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

## COPYRIGHT FIGURA 11



 Home
  Help
  Email Support
  RICARDO DOUGLAS SOUSA BERNARDO

---


**Ruthenium-Catalyzed  $\beta$ -Alkylation of Secondary Alcohols and  $\alpha$ -Alkylation of Ketones via Borrowing Hydrogen: Dramatic Influence of the Pendant N-Heterocycle**  
 Author: Chong Zhang, Jiong-Peng Zhao, Bowen Hu, et al  
 Publication: Organometallics  
 Publisher: American Chemical Society  
 Date: Feb 1, 2019  
 Copyright © 2019, American Chemical Society

---

**PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE**

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

## APÊNDICE B- ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS PARA OS COMPOSTOS PRECURSORES

Figura (a) Espectros FTIR obtidos para os compostos *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)] e 1,4-bis(difenilfosfinabutano)

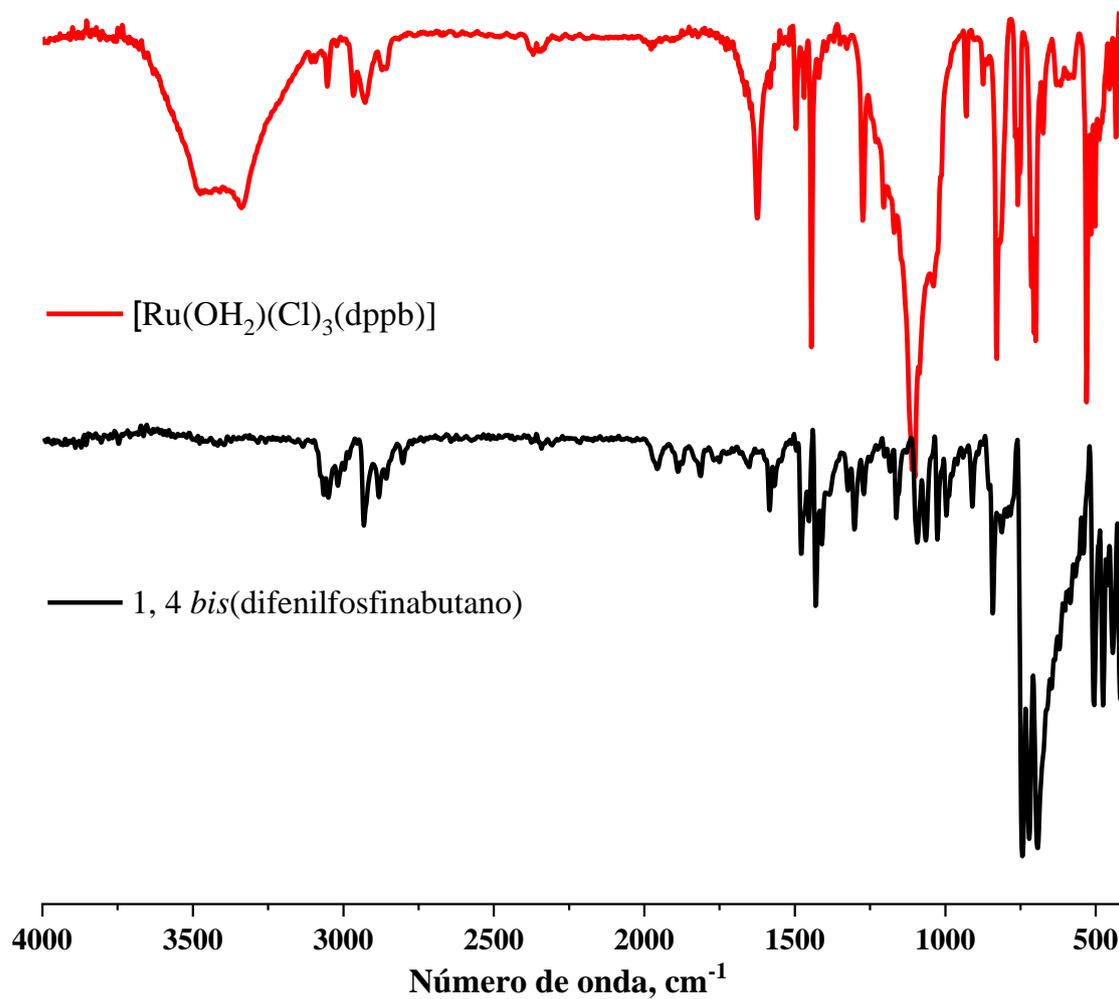


Figura (b) Espectros de FTIR obtidos para os compostos  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(\text{binap})]$  e  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3]$

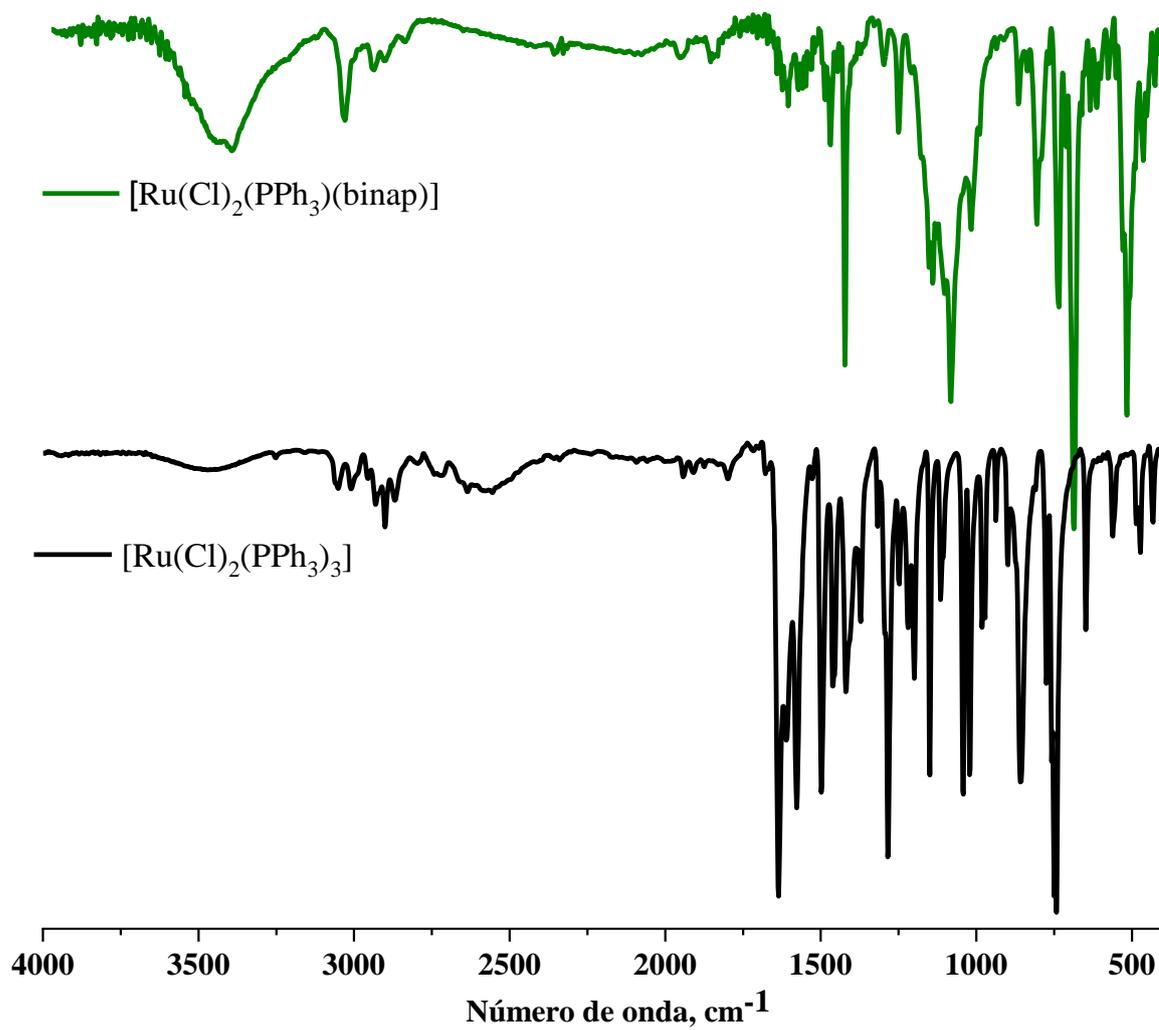
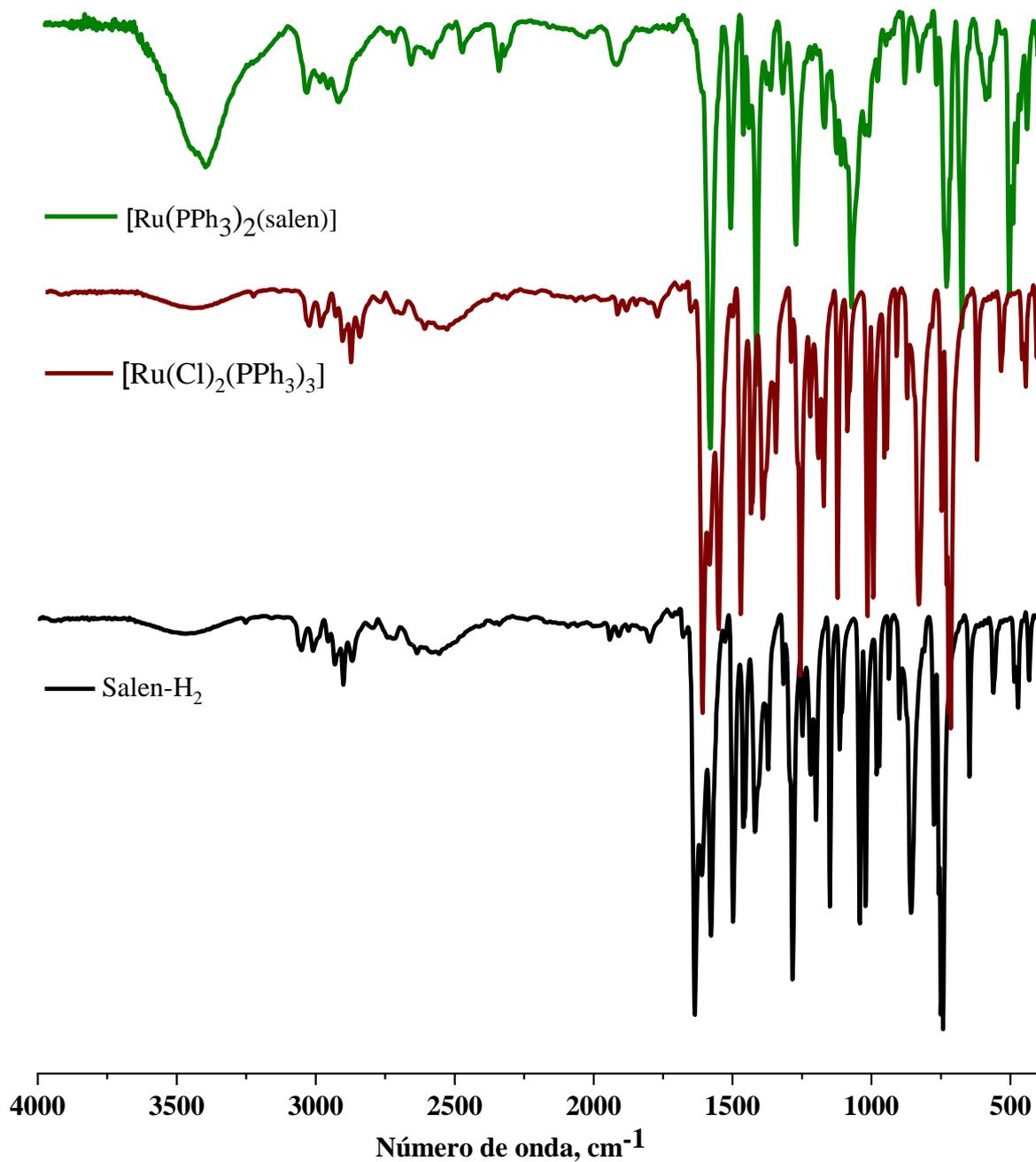
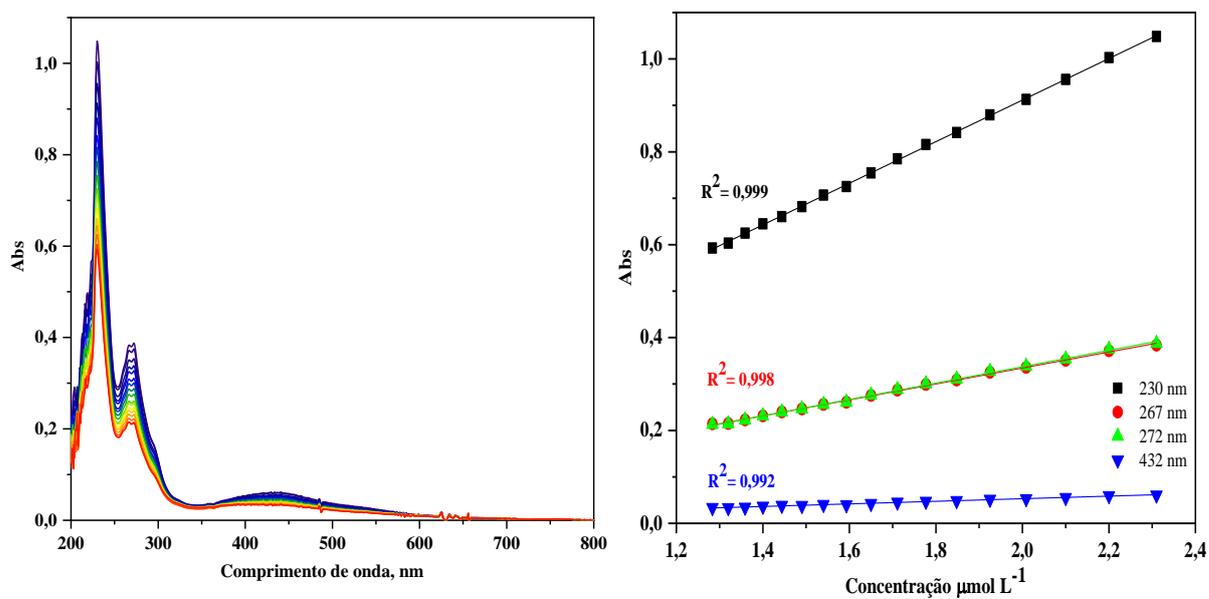


Figura (c) Espectros de FTIR obtidos para os compostos  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{salen})]$ ,  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3]$  e  $\text{Salen-H}_2$ 

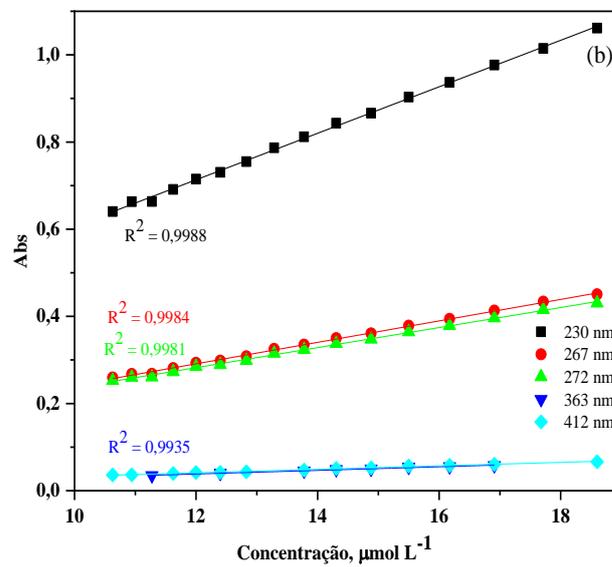
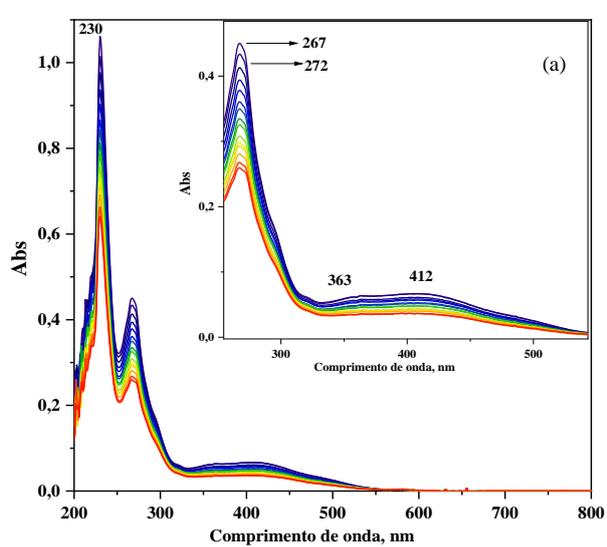
**APÊNDICE C - DADOS DE OBTENÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORTIVIDADE MOLAR ( $\text{MOL L}^{-1} \text{CM}^{-1}$ ) DOS COMPLEXOS RUL OBTIDOS EM DICLOROMETANO**

a) Curva de Obtenção para o complexo : *cis*-[Ru(Cl)<sub>2</sub>(phen)(dppb)] obtidos em diclorometano – Faixa de conc. 1,3 -2,3  $\mu\text{mol L}^{-1}$

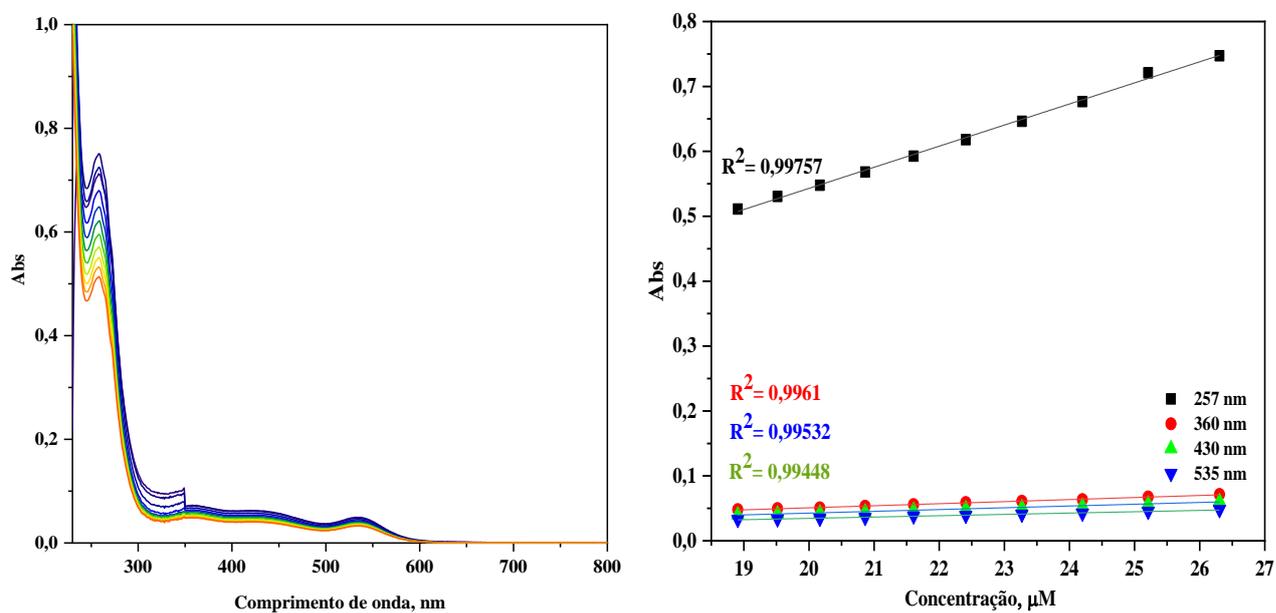


Fonte: Elaborado pelo autor

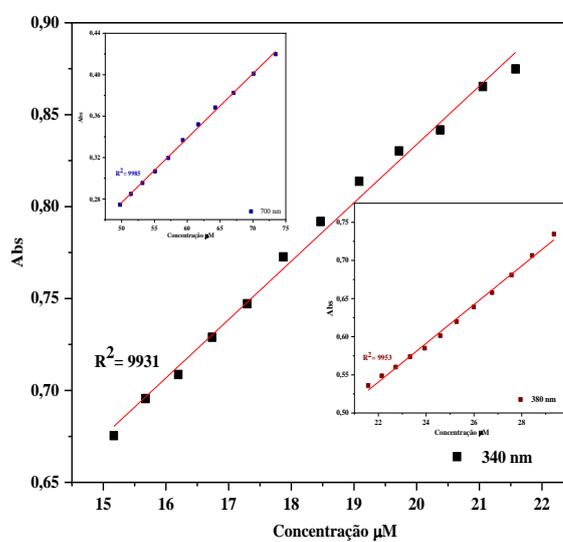
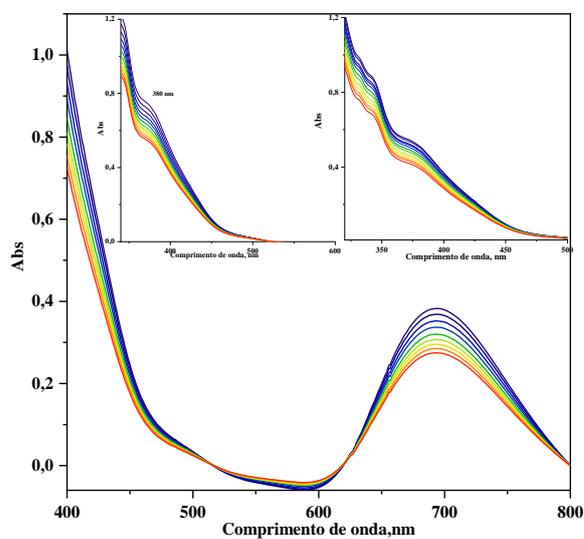
b) Espectro de UV-Vis e curva de obtenção do valor de  $\epsilon$  para o íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{dppb})(\text{ISN})]^+$  (a) diversas concentrações e (b) curva concentração vs absorvância- Obtido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - Faixa de conc.  $11 - 19 \mu\text{mol L}^{-1}$



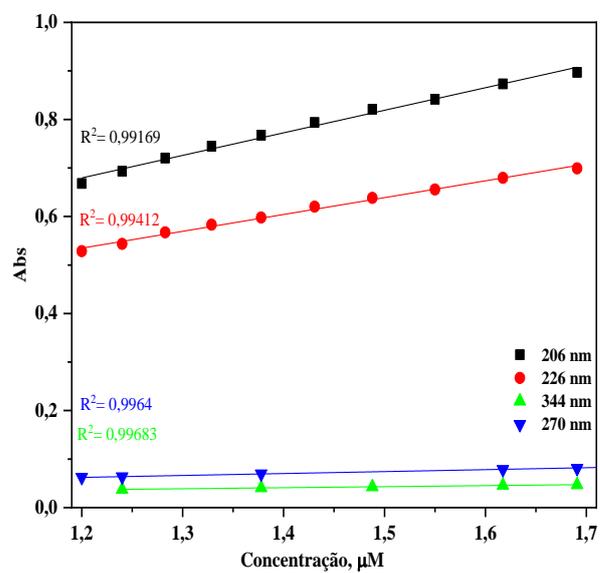
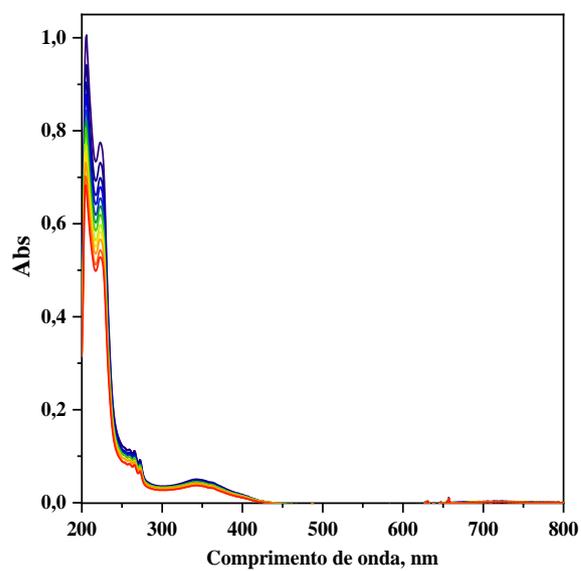
c) Espectro de UV-Vis e curva de obtenção do valor de  $\epsilon$  para o complexo *mer*-[Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>3</sub>(dppb)] obtido em diclorometano – Faixa de concentração 19 – 25  $\mu\text{mol L}^{-1}$



d) Espectro de UV-Vis e curva de obtenção do valor de  $\epsilon$  para o complexo  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(\text{BINAP})]$  obtido em diclorometano – Faixa de concentração 15 – 22  $\mu\text{mol L}^{-1}$

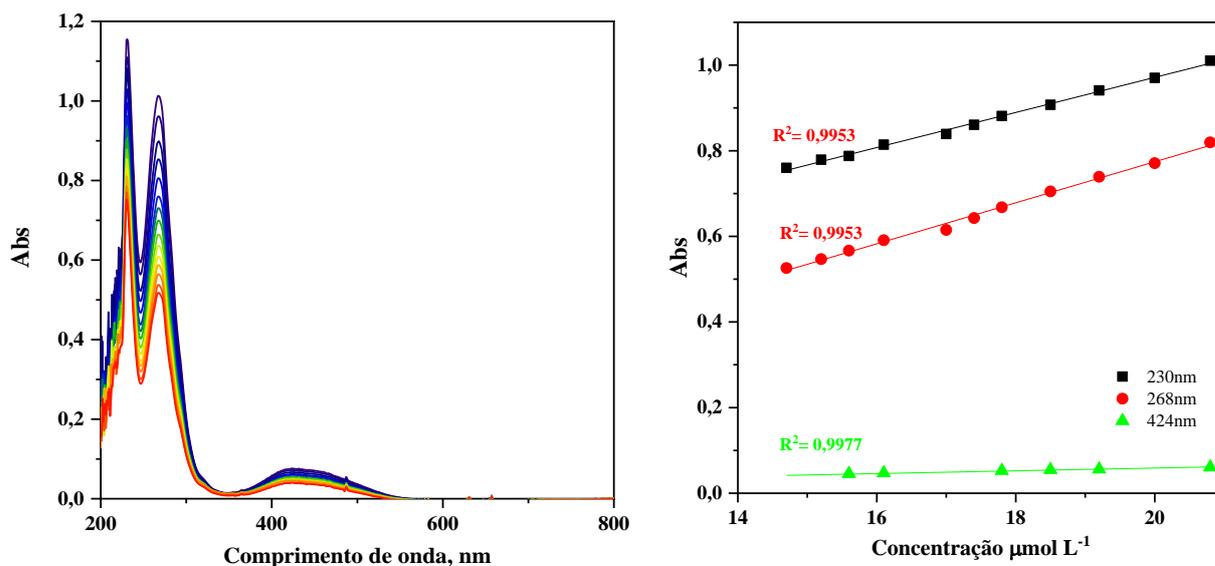


e) Espectro de UV-Vis e curva de obtenção do valor de  $\epsilon$  para o complexo  $[\text{RU}(\text{PPh}_3)_2(\text{SALEN})]$  obtido em diclorometano – Faixa de concentração  $1,2 - 1,7 \mu\text{M L}^{-1}$

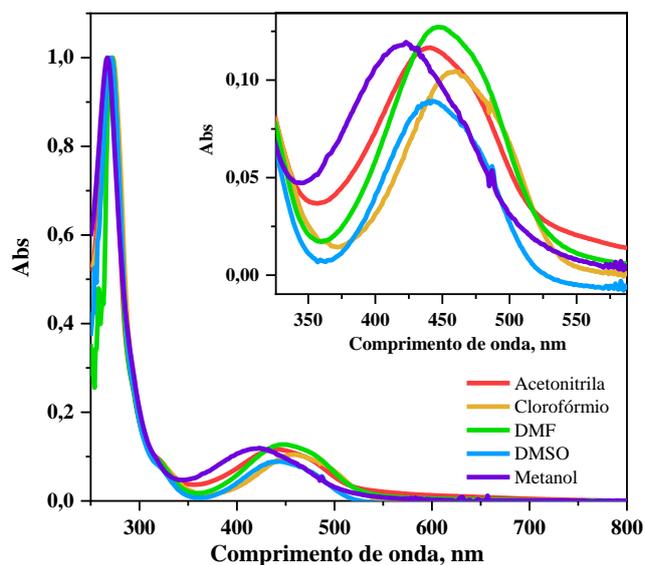


**APÊNDICE D – EM (A) DADOS DE OBTENÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORTIVIDADE MOLAR ( $\text{MOL L}^{-1} \text{CM}^{-1}$ ) DO COMPLEXO ÍON  $\text{RUCL(PHEN)}_2(\text{PPh}_3)^+$  OBTIDO EM DICLOROMETANO (B) ESTUDO DE SOLVATOCROMISMO DO ÍON COMPLEXO ÍON  $\text{RUCL(PHEN)}_2(\text{PPh}_3)^+$**

c) Espectro de UV-Vis e curva de obtenção do valor de  $\epsilon$  para o íon complexo íon  $[\text{RuCl}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)]^+$  obtido em diclorometano – Faixa de concentração 15 – 22  $\mu\text{mol L}^{-1}$



d) Estudo de solvatocromismo do íon complexo  $[\text{RuCl}(\text{phen})_2(\text{PPh}_3)]^+$



**APÊNDICE E - COMPRIMENTOS (a) E ÂNGULOS (b) DE LIGAÇÃO  
DETERMINADOS PARA O COMPOSTO [RUCL(PHEN)<sub>2</sub>(PPH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>**

(a) Comprimentos de ligação (em Å) determinados para o composto [RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>

Átomo	Átomo	Comprimento/Å	Átomo	Átomo	Comprimento/Å
Ru1A	P1A	2,3333(12)	C37A	C38A	1,378(7)
Ru1A	Cl1A	2,4243(12)	C31A	C36A	1,381(7)
Ru1A	N3A	2,090(4)	C31A	C32A	1,405(7)
Ru1A	N2A	2,070(4)	C8A	C7A	1,399(7)
Ru1A	N1A	2,057(4)	C32B	C33B	1,379(8)
Ru1A	N4A	2,132(4)	C18B	C19B	1,409(7)
Ru1B	P1B	2,3336(11)	C36B	C35B	1,377(7)
Ru1B	Cl1B	2,4146(13)	C38B	C39B	1,386(7)
Ru1B	N3B	2,089(4)	C22A	C21A	1,386(8)
Ru1B	N4B	2,117(4)	C4B	C3B	1,410(9)
Ru1B	N1B	2,063(4)	C4B	C5B	1,412(9)
Ru1B	N2B	2,058(4)	C26A	C27A	1,388(8)
P1A	C25A	1,843(5)	C1B	C2B	1,392(7)
P1A	C37A	1,837(5)	C33B	C34B	1,380(9)
P1A	C31A	1,821(4)	C36A	C35A	1,387(8)
P1B	C31B	1,834(4)	C16B	C15B	1,397(9)
P1B	C37B	1,837(5)	C16B	C24B	1,423(9)
P1B	C25B	1,852(5)	C32A	C33A	1,360(7)
P2A	F4A	1,588(4)	C29A	C28A	1,359(8)
P2A	F3A	1,561(4)	C27A	C28A	1,371(8)
P2A	F1A	1,582(4)	C26B	C27B	1,385(8)
P2A	F6A	1,570(5)	C12A	C11A	1,402(7)
P2A	F5A	1,553(5)	C22B	C21B	1,397(7)
P2A	F2A	1,582(6)	C30B	C29B	1,397(7)
P2B	F4B	1,584(5)	C42A	C41A	1,373(8)
P2B	F6B	1,550(5)	C7A	C10A	1,385(10)
P2B	F5B	1,563(6)	C7A	C6A	1,451(10)
P2B	F3B	1,532(6)	C35B	C34B	1,354(9)
P2B	F2B	1,546(6)	C42B	C41B	1,387(8)

P2B	F1B	1,545(5)	C6B	C5B	1,341(10)
N3A	C22A	1,318(7)	C10B	C11B	1,354(10)
N3A	C18A	1,378(7)	C39B	C40B	1,372(8)
N3B	C18B	1,378(6)	C38A	C39A	1,379(7)
N3B	C22B	1,334(6)	C11B	C12B	1,394(8)
N4B	C17B	1,348(6)	C40A	C39A	1,359(10)
N4B	C13B	1,311(7)	C40A	C41A	1,369(10)
N1B	C9B	1,363(6)	C33A	C34A	1,385(9)
N1B	C1B	1,332(6)	C13B	C14B	1,399(8)
N2A	C8A	1,379(6)	C21B	C20B	1,352(8)
N2A	C12A	1,328(6)	C29B	C28B	1,373(9)
N1A	C9A	1,355(7)	C3B	C2B	1,349(9)
N1A	C1A	1,315(7)	C19B	C20B	1,382(9)
N2B	C8B	1,380(6)	C19B	C23B	1,434(8)
N2B	C12B	1,318(6)	C15B	C14B	1,363(9)
N4A	C13A	1,308(7)	C10A	C11A	1,339(9)
N4A	C17A	1,360(7)	C4A	C3A	1,397(11)
C31B	C32B	1,373(6)	C4A	C5A	1,414(11)
C31B	C36B	1,396(7)	C18A	C17A	1,410(9)
C9B	C8B	1,415(7)	C18A	C19A	1,400(9)
C9B	C4B	1,407(7)	C40B	C41B	1,364(9)
C8B	C7B	1,409(7)	C1A	C2A	1,393(8)
C37B	C38B	1,389(6)	C13A	C14A	1,392(8)
C37B	C42B	1,389(7)	C17A	C16A	1,402(8)
C7B	C6B	1,432(9)	C27B	C28B	1,348(9)
C7B	C10B	1,403(9)	C35A	C34A	1,371(9)
C17B	C18B	1,415(7)	C24B	C23B	1,348(10)
C17B	C16B	1,416(7)	C21A	C20A	1,368(11)
C9A	C8A	1,423(8)	C2A	C3A	1,348(11)
C9A	C4A	1,415(7)	C14A	C15A	1,372(12)
C25A	C30A	1,390(6)	C6A	C5A	1,329(12)
C25A	C26A	1,388(7)	C16A	C15A	1,373(12)
C30A	C29A	1,398(7)	C16A	C24A	1,414(13)

C25B	C26B	1,389(7)	C19A	C20A	1,371(12)
C25B	C30B	1,375(7)	C19A	C23A	1,447(13)
C37A	C42A	1,391(7)	C24A	C23A	1,335(15)

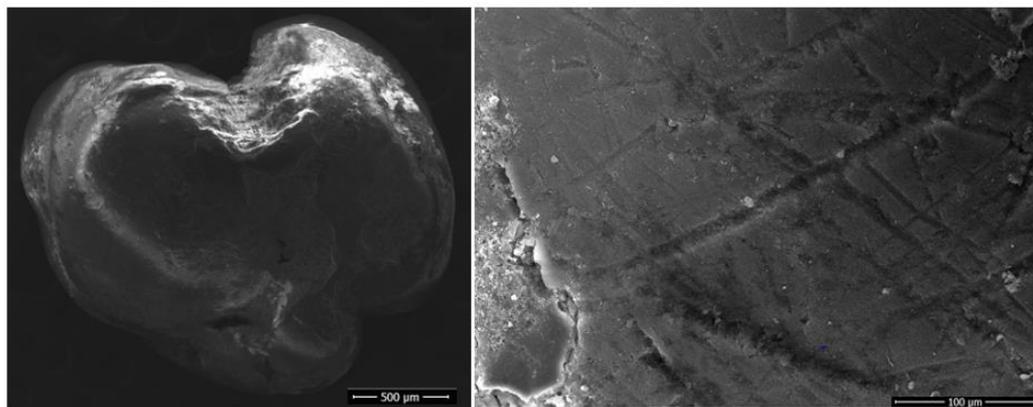
(b) Ângulos de ligação (em °) determinados para o composto [RuCl(phen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>

Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°	Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°
P1A	Ru1A	Cl1A	96,31(4)	N1A	C9A	C8A	118,2(4)
N3A	Ru1A	P1A	98,08(12)	N1A	C9A	C4A	122,1(6)
N3A	Ru1A	Cl1A	93,09(12)	C4A	C9A	C8A	119,6(6)
N3A	Ru1A	N4A	79,49(17)	C30A	C25A	P1A	117,1(4)
N2A	Ru1A	P1A	91,67(11)	C26A	C25A	P1A	123,5(4)
N2A	Ru1A	Cl1A	94,02(11)	C26A	C25A	C30A	118,8(5)
N2A	Ru1A	N3A	167,23(16)	C25A	C30A	C29A	119,7(5)
N2A	Ru1A	N4A	90,78(15)	C42A	C37A	P1A	122,0(4)
N1A	Ru1A	P1A	93,09(12)	C38A	C37A	P1A	118,7(4)
N1A	Ru1A	Cl1A	169,38(12)	C38A	C37A	C42A	118,7(5)
N1A	Ru1A	N3A	90,48(17)	C36A	C31A	P1A	123,2(4)
N1A	Ru1A	N2A	80,73(16)	C36A	C31A	C32A	118,6(4)
N1A	Ru1A	N4A	87,21(15)	C32A	C31A	P1A	117,1(4)
N4A	Ru1A	P1A	177,55(12)	N2A	C8A	C9A	116,2(4)
N4A	Ru1A	Cl1A	83,62(10)	N2A	C8A	C7A	122,6(5)
C25A	P1A	Ru1A	119,29(15)	C7A	C8A	C9A	121,2(5)
C37A	P1A	Ru1A	120,70(16)	N3A	C22A	C21A	125,9(6)
C37A	P1A	C25A	96,0(2)	C25A	C26A	C27A	120,3(5)
C31A	P1A	Ru1A	109,62(16)	C31A	C36A	C35A	120,3(5)
C31A	P1A	C25A	106,2(2)	C33A	C32A	C31A	120,6(5)
C31A	P1A	C37A	102,9(2)	C28A	C29A	C30A	120,8(5)
C22A	N3A	Ru1A	130,6(4)	C28A	C27A	C26A	120,5(5)
C22A	N3A	C18A	116,2(5)	N2A	C12A	C11A	121,7(6)
C18A	N3A	Ru1A	112,6(4)	C41A	C42A	C37A	120,0(6)
C8A	N2A	Ru1A	111,9(3)	C8A	C7A	C6A	117,0(7)
C12A	N2A	Ru1A	130,2(3)	C10A	C7A	C8A	117,0(6)
C12A	N2A	C8A	117,7(4)	C10A	C7A	C6A	125,9(6)

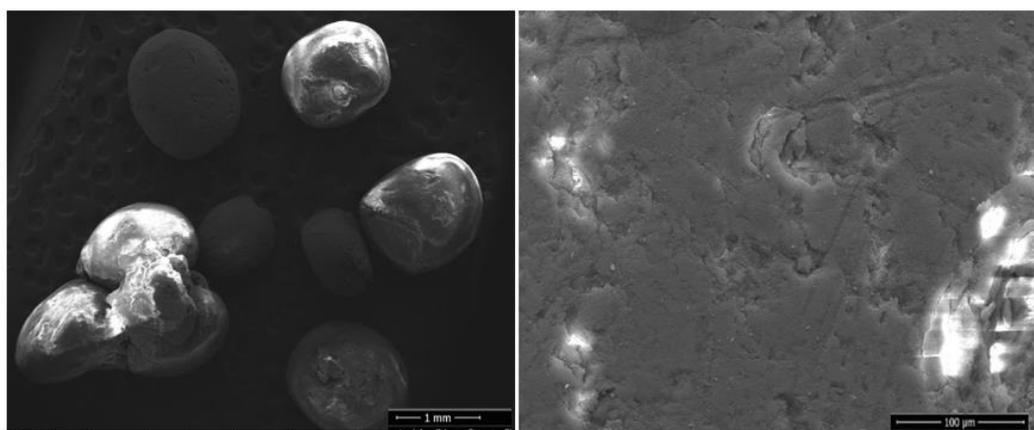
C9A	N1A	Ru1A	112,1(3)	C37A	C38A	C39A	120,4(6)
C1A	N1A	Ru1A	128,5(4)	C29A	C28A	C27A	119,9(5)
C1A	N1A	C9A	119,0(5)	C39A	C40A	C41A	119,8(6)
C13A	N4A	Ru1A	128,8(4)	C32A	C33A	C34A	120,5(6)
C13A	N4A	C17A	119,5(5)	C40A	C39A	C38A	120,4(6)
C17A	N4A	Ru1A	111,7(4)	C11A	C10A	C7A	120,7(6)
C3A	C4A	C9A	117,0(6)	C35A	C34A	C33A	119,5(5)
C3A	C4A	C5A	124,6(7)	C20A	C21A	C22A	117,0(7)
C5A	C4A	C9A	118,3(7)	C3A	C2A	C1A	120,8(7)
N3A	C18A	C17A	117,9(5)	C15A	C14A	C13A	118,0(7)
N3A	C18A	C19A	121,3(7)	C40A	C41A	C42A	120,6(6)
C19A	C18A	C17A	120,9(6)	C2A	C3A	C4A	119,3(6)
N1A	C1A	C2A	121,6(7)	C5A	C6A	C7A	121,8(7)
N4A	C13A	C14A	122,8(6)	C6A	C5A	C4A	122,2(7)
C10A	C11A	C12A	120,1(6)	C17A	C16A	C24A	118,8(9)
N4A	C17A	C18A	118,3(5)	C15A	C16A	C17A	117,9(7)
N4A	C17A	C16A	121,1(7)	C15A	C16A	C24A	123,3(8)
C16A	C17A	C18A	120,6(6)	C14A	C15A	C16A	120,8(7)
C34A	C35A	C36A	120,5(6)	C18A	C19A	C23A	116,1(9)
C21A	C20A	C19A	120,4(7)	C20A	C19A	C18A	119,1(7)
C23A	C24A	C16A	120,2(9)	C20A	C19A	C23A	124,8(8)
C24A	C23A	C19A	123,4(9)				

**APÊNDICE F – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA-  
MEV OBTIDAS PARA AS SÍLCAS MODIFICADAS COM OS COMPLEXOS APÓS  
REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS CATALÍTICOS**

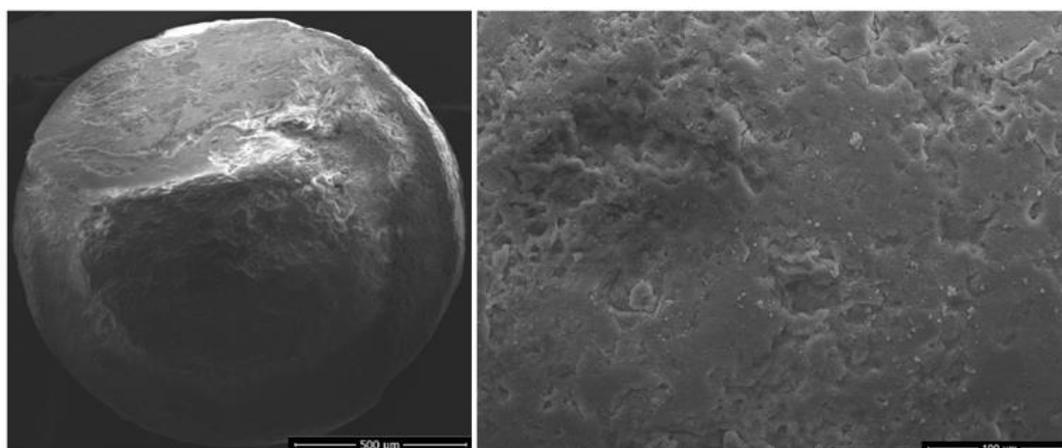
(a) mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen)



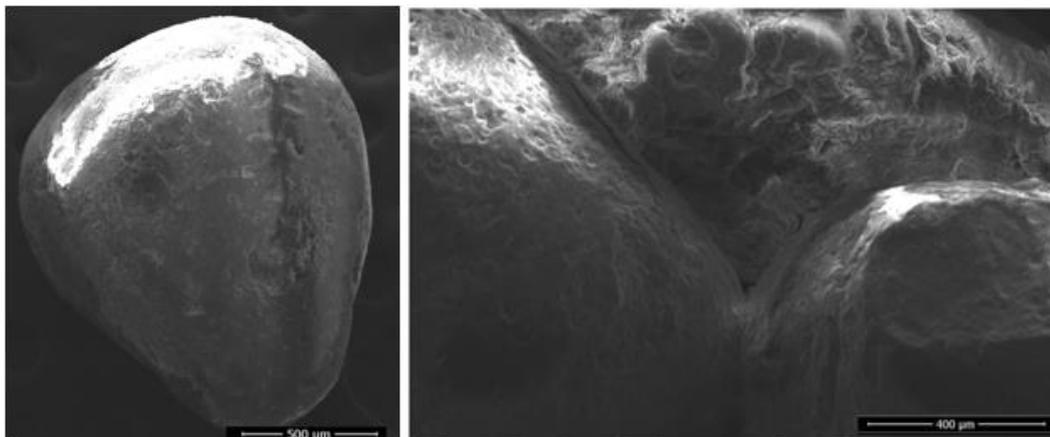
(b) mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>



(c) mPSi-APTS-ISN-Ru(binap)

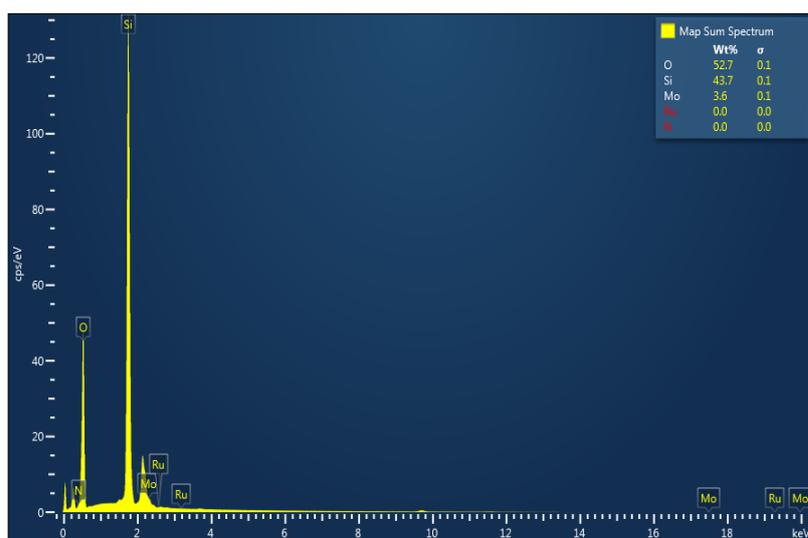
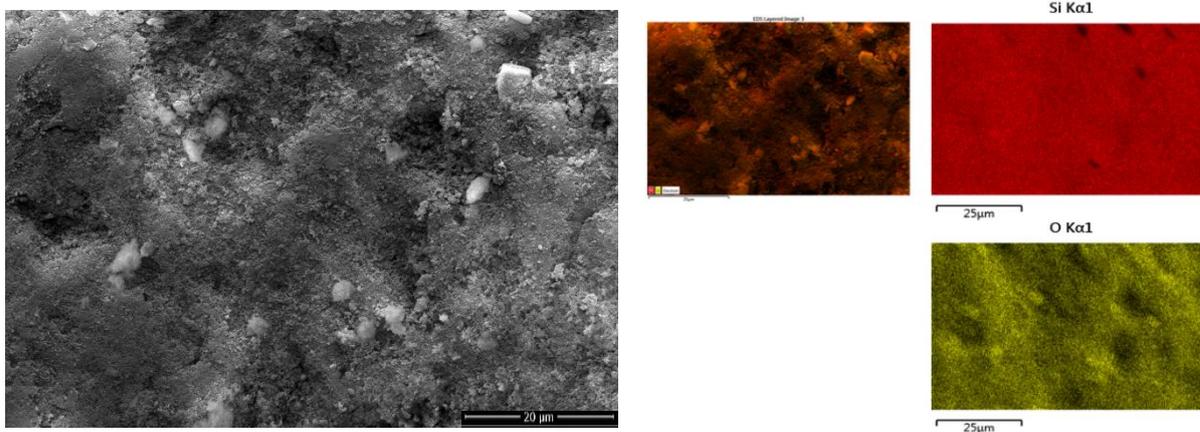


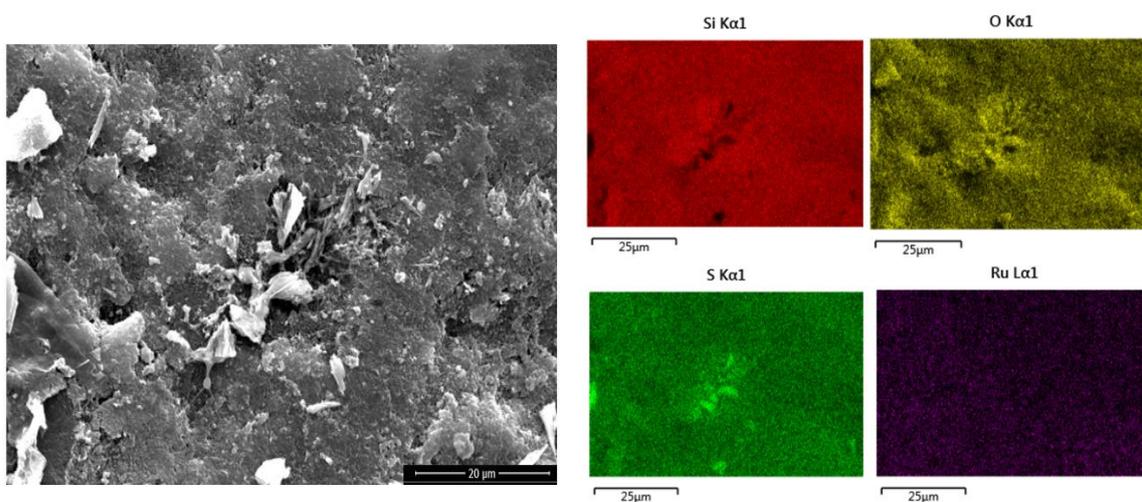
(d) mPSi-APTS-ISN-Ru(salen)



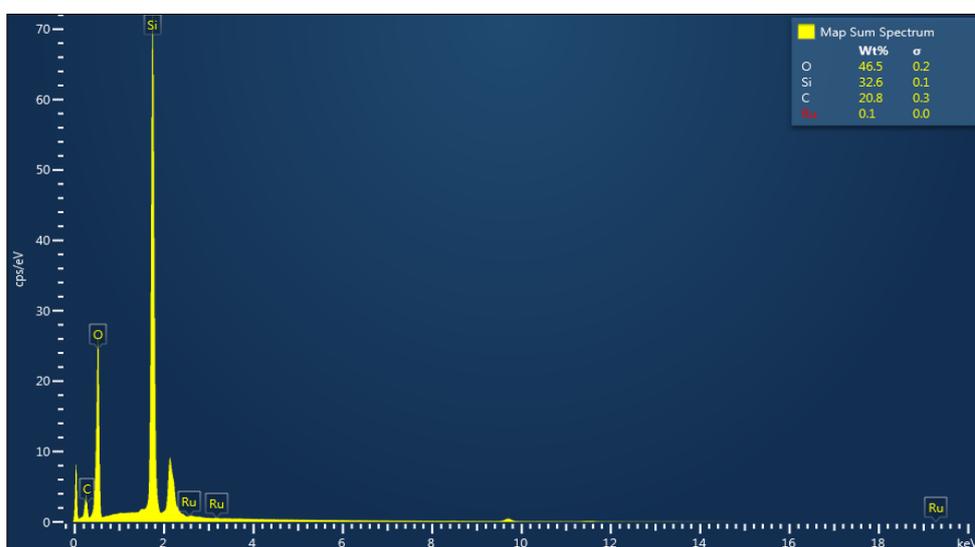
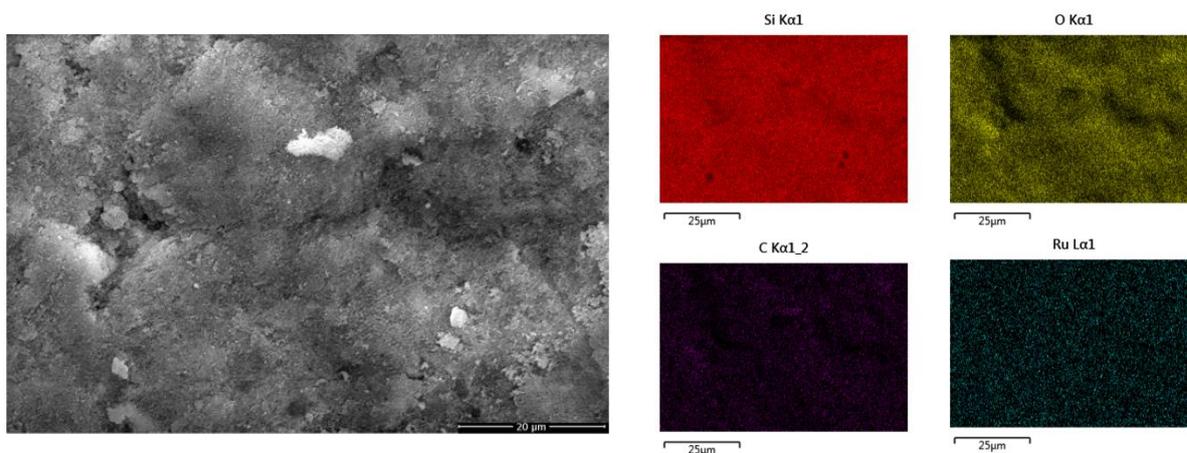
## APÊNDICE G – MAPAS DE EDS OBTIDOS PARA AS SÍLICAS MODIFICADAS COM OS COMPLEXOS

(a) mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen)

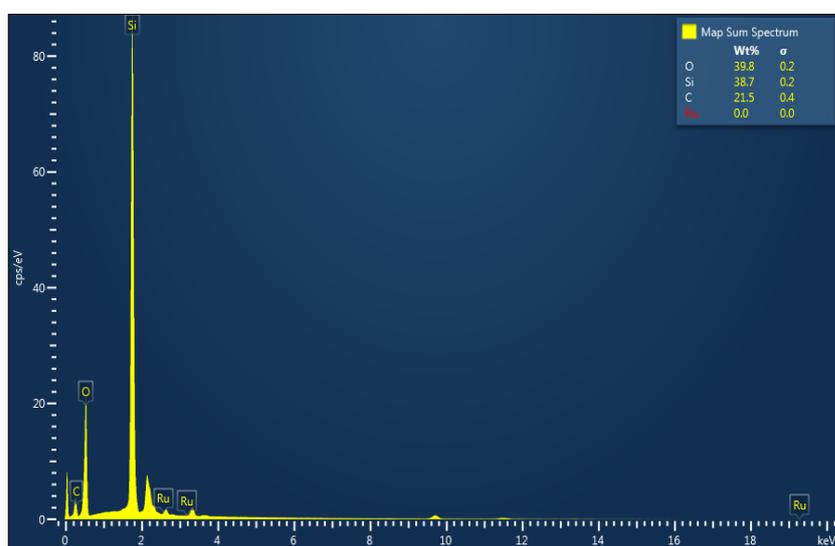
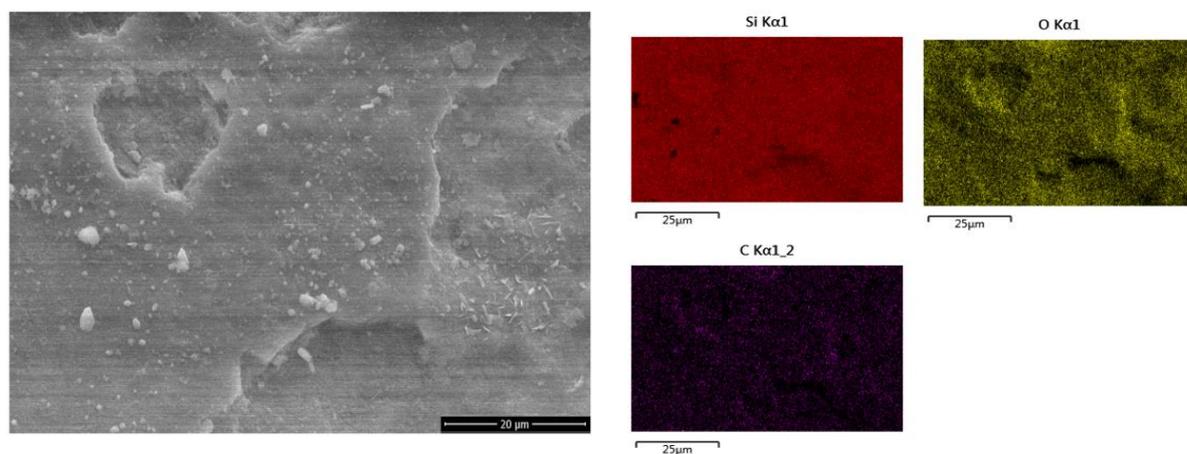


(b) mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>

(c) mPSi-APTS-ISN-Ru(binap)



(d) mPSi-APTS-ISN-Ru(salen)



## APÊNDICE H – DETALHAMENTO DO CÁLCULO DA TENTATIVA DE ESTIMAR A QUANTIDADE DE COMPOSTOS LIGADOS A SÍLICA

Cálculo de estimativa da quantidade de complexo na sílica

(a) Para etapa: mPSi-APTS

Massa molar:  $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ : 58g/mol

Porcentagem N em mPSi-APTS: 2,9%

Porcentagem adsorvida pela sílica não modificada de N: 0,59%

Diferença: 2,31%

Cálculo:

$$(2,31 \times 1 \text{ mol}/14\text{g}) / 100\text{g} = 1,65 \times 10^{-3} \text{ mol N/g}$$

$$\text{Massa de } (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 = 1,65 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 58\text{g/mol} = 0,0957 \text{ g /g de sílica}$$

Relação para 20mg de sílica empregado na análise elementar:

$$1,65 \times 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow 100\text{g de sílica}$$

$$x \rightarrow 20 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$X = 3,3 \times 10^{-7} \text{ mol (0,33 } \mu\text{mol) (ou 0,01914mg)}$$

(b) Para mPSi-APTS-ISON

Massa molar:  $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  - ISON: 163,09 g/mol

Porcentagem N em mPSi-APTS-ISON: 2,78%

Porcentagem adsorvida pela sílica não modificada de N: 0,59%

Diferença: 2,19%

Cálculo:

$$(2,19 \times 1 \text{ mol}/14\text{g}) / 100\text{g} = 1,564 \times 10^{-3} \text{ mol N/g}$$

$$\text{Massa de } (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-ISON} = 1,564 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 163,09\text{g/mol} = 0,2551 \text{ g /g de sílica}$$

Relação para 20mg de sílica empregado na análise elementar:

$$1,564 \times 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow 100\text{g de sílica}$$

$$x \rightarrow 20 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$X = 3,128 \times 10^{-7} \text{ mol (0,312 } \mu\text{mol) (ou 0,051mg)}$$

(c) Para mPSi-APTS-ISON-RuCl(phen)

Massa molar:  $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-ISON-RuCl(phen)}$  = 906,41g/mol

Porcentagem N em mPSi-APTS-ISON- RuCl(phen): 3,04%

Porcentagem adsorvida pela sílica não modificada de N: 0,59%

Diferença: 2,45%

Cálculo:

$$(2,45 \times 1 \text{ mol}/14\text{g}) / 100\text{g} = 1,75 \times 10^{-3} \text{ mol N/g}$$

$$\text{Massa de } (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-py-RuCl(phen)} = 1,75 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 906,41 \text{ g/mol} = 1,586 \text{ g/g de sílica}$$

Relação para 20mg de sílica empregado na análise elementar:

$$1,75 \times 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow 100\text{g de sílica}$$

$$x \rightarrow 20 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$X = 3,5 \times 10^{-7} \text{ mol (0,35 } \mu\text{mol) (ou 0,317mg)}$$

(d) Para mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub>

$$\text{Massa molar: } (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-ISN-Ru(OH}_2\text{)Cl}_2 = 779,66 \text{ g/mol}$$

$$\text{Porcentagem N em mPSi-APTS-ISN-Ru(OH}_2\text{)Cl}_2: 2,21\%$$

$$\text{Porcentagem adsorvida pela sílica não modificada de N: 0,59\%}$$

$$\text{Diferença: 1,62\%}$$

Cálculo:

$$(1,62 \times 1 \text{ mol}/14\text{g}) / 100\text{g} = 1,157 \times 10^{-3} \text{ mol N /g}$$

$$\text{Massa de } (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-ISN- Ru(OH}_2\text{)(Cl)}_2 = 1,157 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 779,66 \text{ g/mol} = 0,902 \text{ g/g de sílica}$$

Relação para 20mg de sílica empregado na análise elementar:

$$1,157 \times 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow 100\text{g de sílica}$$

$$x \rightarrow 20 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$X = 2,314 \times 10^{-7} \text{ mol (0,231 } \mu\text{mol) (ou 0,180mg)}$$

(e) Para mPSi-APTS-ISN-Ru(binap)

$$\text{Massa molar: } (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-ISN-Ru(binap)} = 1220,15 \text{ g/mol}$$

$$\text{Porcentagem N em mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) : 4,01\%}$$

$$\text{Porcentagem adsorvida pela sílica não modificada de N: 0,59\%}$$

$$\text{Diferença: 3,42\%}$$

Cálculo:

$$(3,42 \times 1 \text{ mol}/14\text{g}) / 100\text{g} = 2,442 \times 10^{-3} \text{ mol de N/g}$$

$$\text{Massa de } (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-py- Ru(Cl)}_2\text{(PPh}_3\text{)(binap)} = 2,442 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 1220,26 \text{ g/mol} = 2,98 \text{ g/g de sílica}$$

Relação para 20mg de sílica empregado na análise elementar:

$$2,442 \times 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow 100\text{g de sílica}$$

$$x \rightarrow 20 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$x = 4,88 \times 10^{-7} \text{ mol (0,488 } \mu\text{mol) (ou 0,595mg)}$$

(f) Para mPSi-APTS-ISN-Ru(salen)

Massa molar:  $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-ISN- Ru(salen)} = 807,96 \text{ g/mol}$

Porcentagem N em mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) = 2,66%

Porcentagem adsorvida pela sílica não modificada de N: 0,59%

Diferença: 2,07 %

Cálculo:

$(2,07 \times 1 \text{ mol}/14 \text{ g}) / 100 \text{ g} = 1,478 \times 10^{-3} \text{ mol de N/g}$

Massa de  $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-ISN- Ru(salen)} = 1,478 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 807,90 \text{ g/mol} = 1,194 \text{ g /g de sílica}$

Relação para 20mg de sílica empregado na análise elementar:

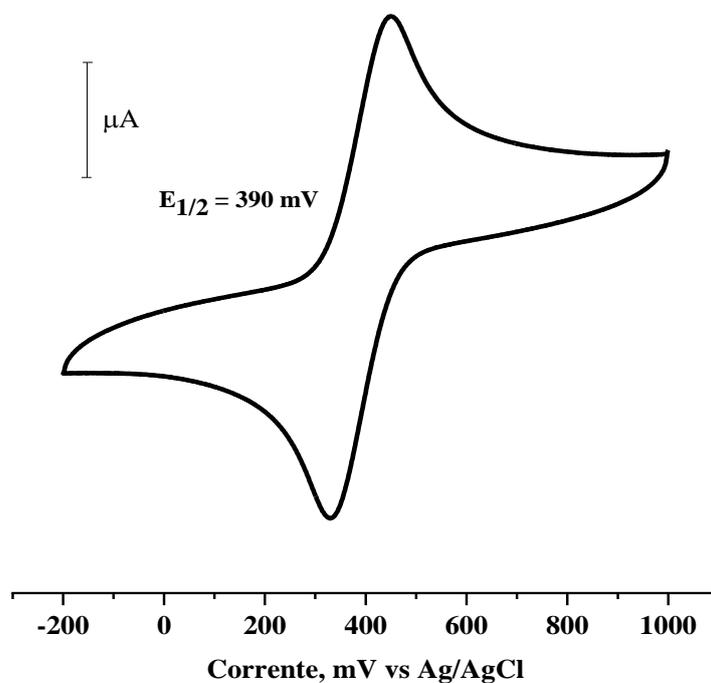
$1,478 \times 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow 100 \text{ g de sílica}$

$x \rightarrow 20 \times 10^{-3} \text{ g}$

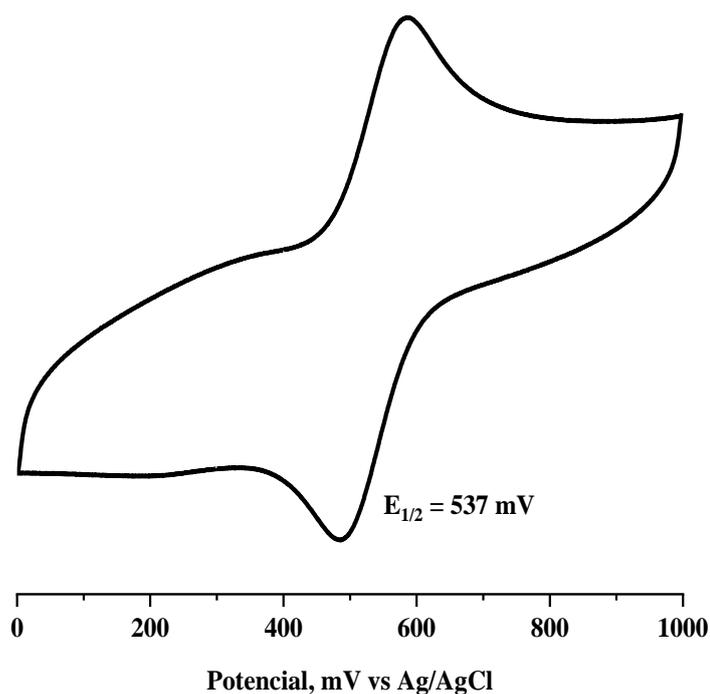
$x = 2,956 \times 10^{-7} \text{ mol (0,295 } \mu\text{mol) (ou 0,238 mg)}$

**APÊNDICE I – VOLTAMOGRAMAS DO PADRÃO FERROCENO E BRANCO DOS ELETRÓLITOS SUPORTE: (a) PADRÃO FERROCENO EM CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>; (b) PADRÃO FERROCENO EM DMSO SECO; (c) BRANCO EM CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> (D) BRANCO EM DMSO**

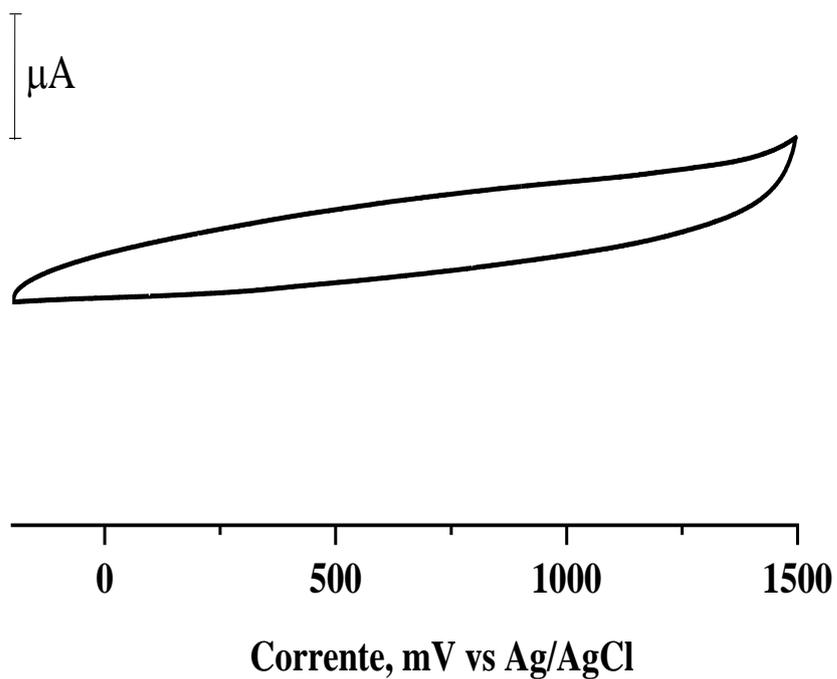
(a) Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo a 100 mV s<sup>-1</sup> em CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> contendo TBAPF<sub>6</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ferroceno.



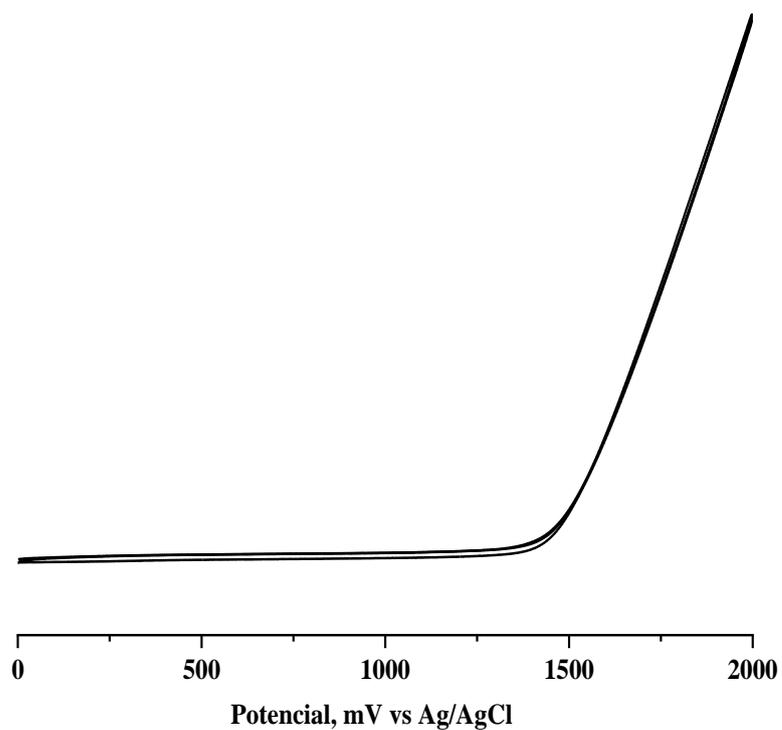
(b) Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo a 100 mV s<sup>-1</sup> em DMSO contendo TBAPF<sub>6</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ferroceno.



(c) Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  contendo  $\text{TBAPF}_6$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

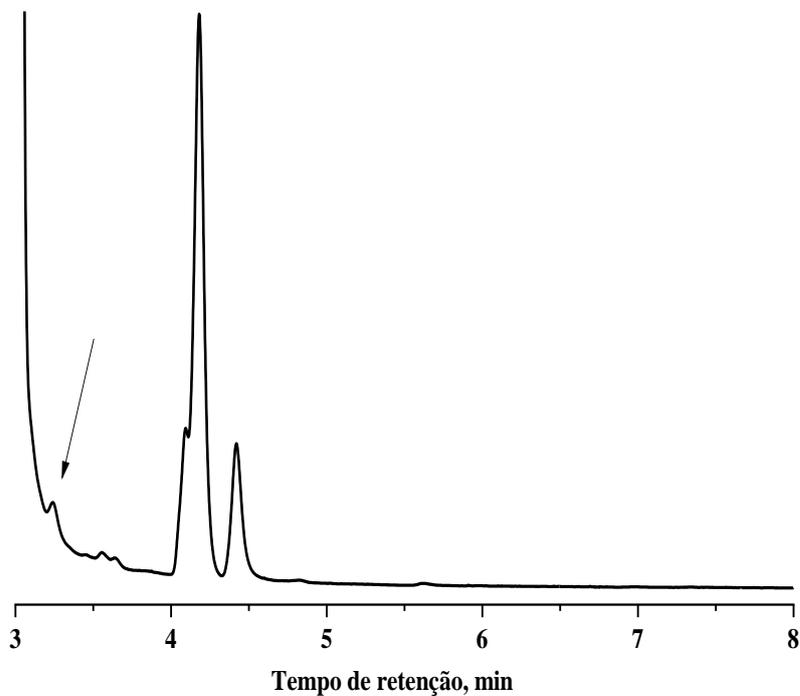


(d) Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  em DMSO contendo  $\text{TBAPF}_6$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

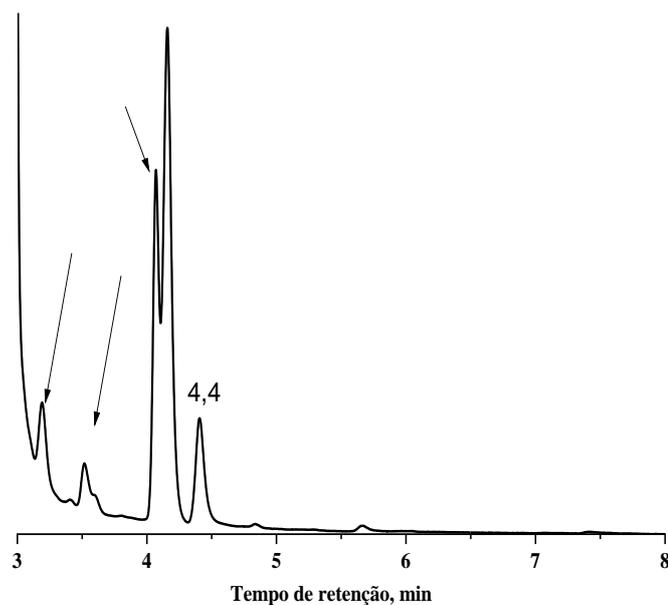


**APÊNDICE J –CROMATOGRAMAS DOS ENSAIOS CATALÍTICOS OBTIDOS  
POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A UM DETECTOR DE  
IONIZAÇÃO DE CHAMAS- CG/FID**

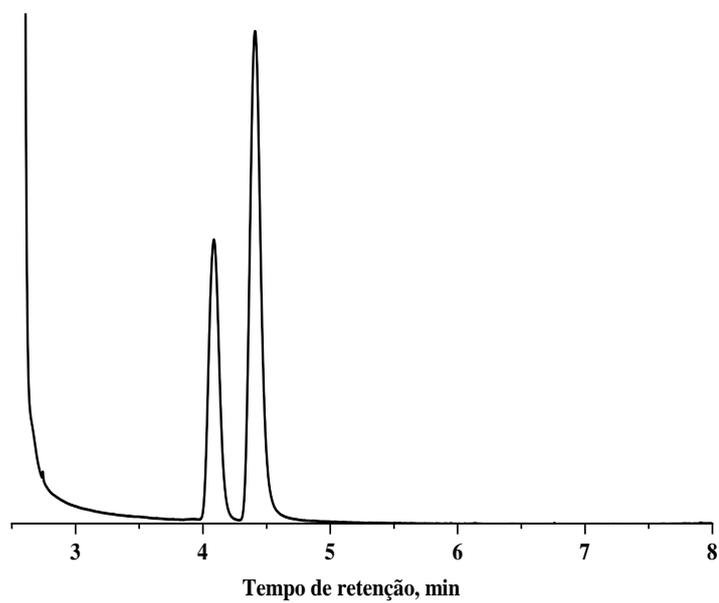
(a) Cromatograma do ensaio catalítico, com tempo de reação de 6h, a 80° C e 2 atm de H<sub>2</sub> empregando mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) como possível catalisador



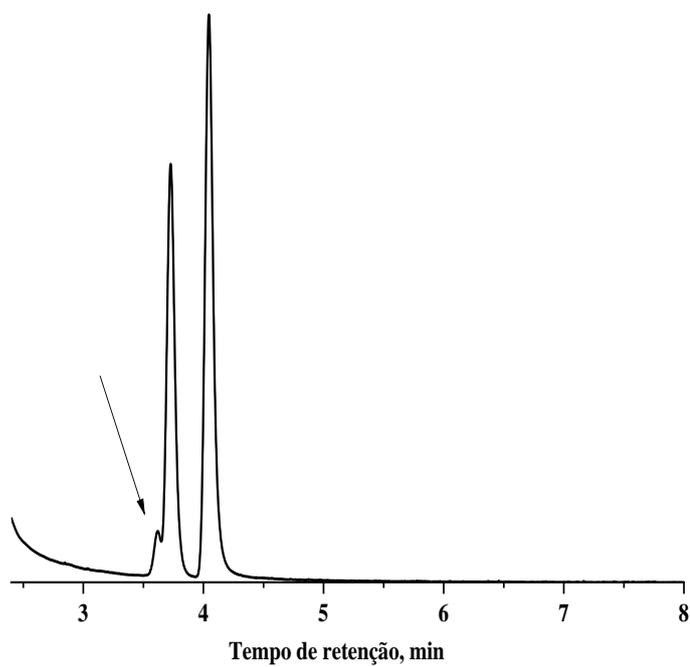
(b) Cromatograma do ensaio catalítico, com tempo de reação 8h, a 70° C, 2 atm de H<sub>2</sub> empregando mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) como possível catalisador



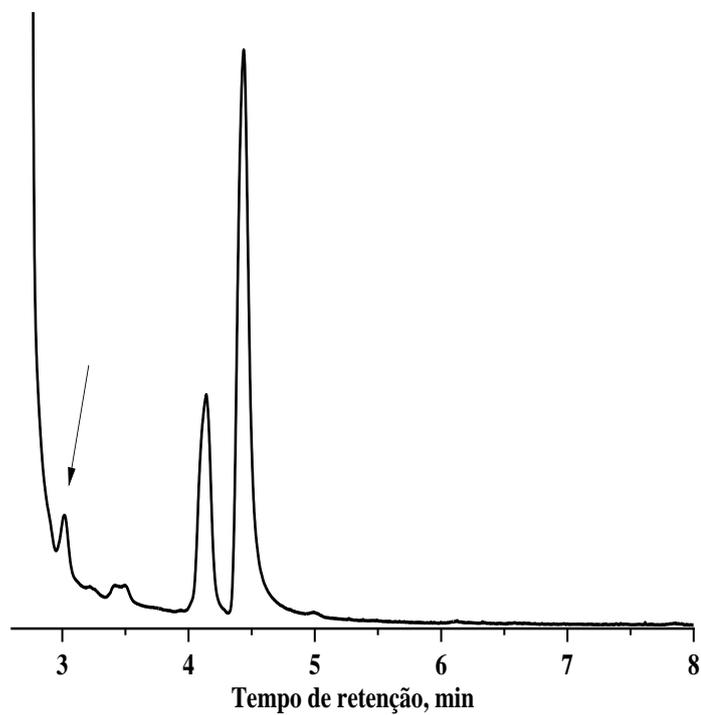
(c) Cromatograma do ensaio catalítico, com tempo de reação 6h, a 60/70/110 °C, 2 atm de H<sub>2</sub> empregando mPSi-APTS-ISN-Ru(OH<sub>2</sub>)(Cl)<sub>2</sub> como possível catalisador



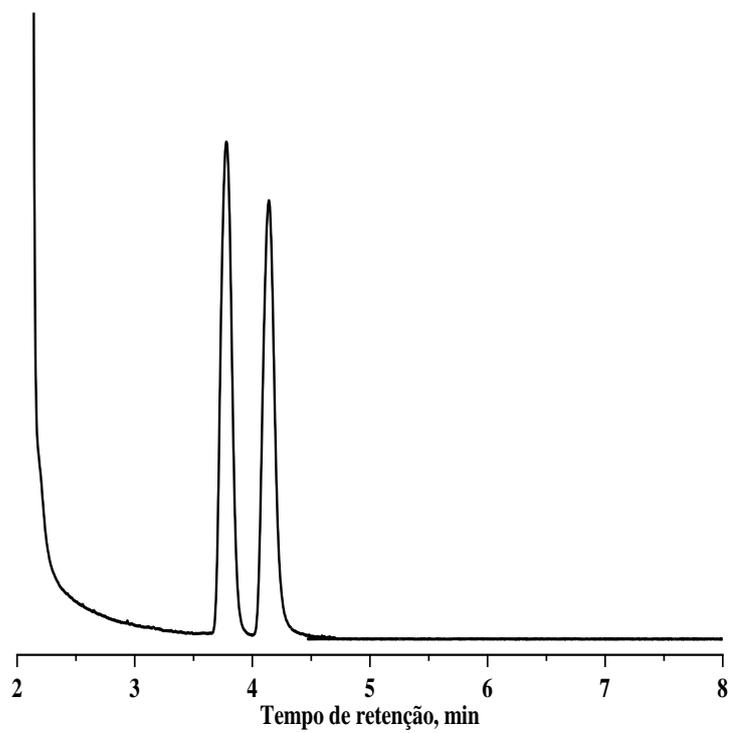
(d) Cromatograma do ensaio catalítico, com tempo de reação 4h, a 60°C, 2 atm de H<sub>2</sub> empregando mPSi-APTS-ISN-Ru(binap) como possível catalisador



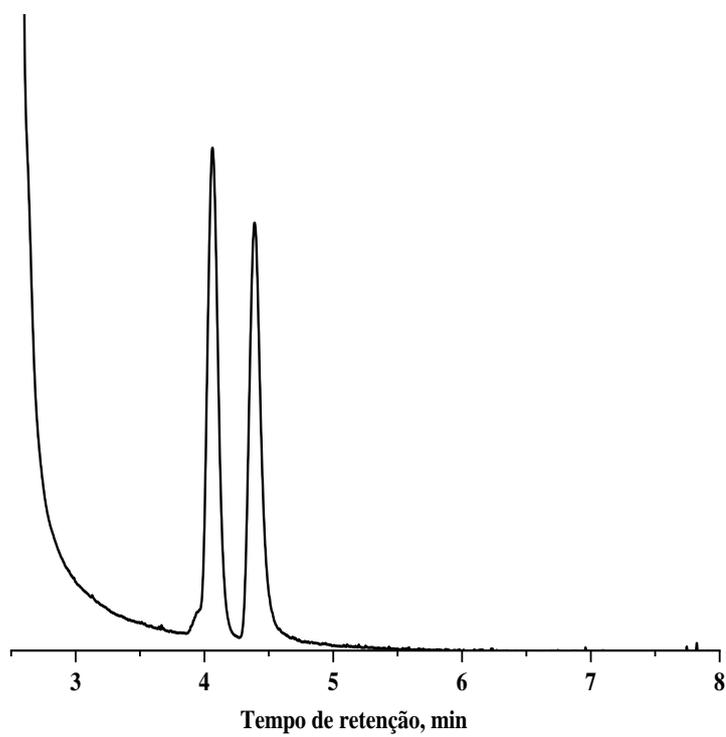
(e) Cromatograma do ensaio catalítico, com tempo de reação de 2 h a 60 °C, 2 atm de H<sub>2</sub> empregando mPSi-APTS-ISN-Ru(salen) como possível catalisador



(f) Cromatograma do ensaio catalítico do meio reacional a 60°C por tempo máximo de 8h; 2 atm de H<sub>2</sub>

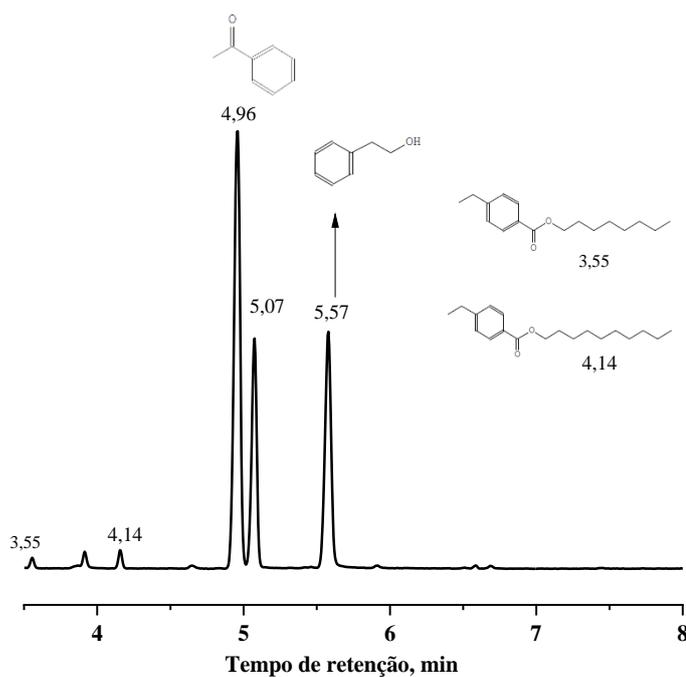


(g) Cromatograma do ensaio catalítico do meio reacional a 90°C por tempo máximo de 8h; 2 atm de H<sub>2</sub>



**APÊNDICE L – IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS OBTIDOS EM ENSAIOS CATALÍTICOS OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS - CG/EM- PICOS ATRIBUÍDOS ATRAVÉS DO ESPECTRO DE MASSAS (EM)**

a) Cromatograma obtido após 6 h de reação a 60 °C usando o material mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) como catalisador.



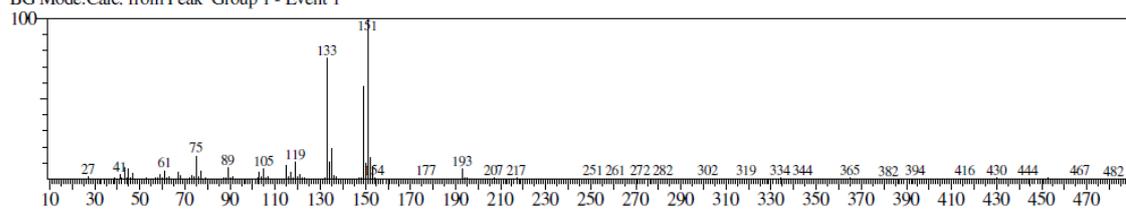
Library

<< Target >>

Line#:1 R.Time:3.555(Scan#:12) MassPeaks:259

RawMode:Averaged 3.550-3.560(11-13) BasePeak: 151.05(19754)

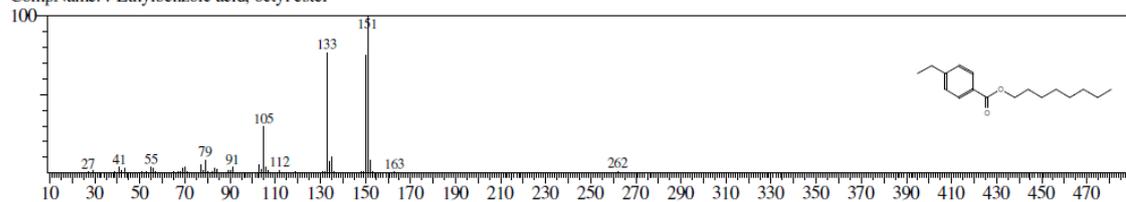
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Hit#:1 Entry:78523 Library:NIST05.LIB

SI:73 Formula:C17H26O2 CAS:0-00-0 MolWeight:262 RetIndex:1969

CompName:4-Ethylbenzoic acid, octyl ester

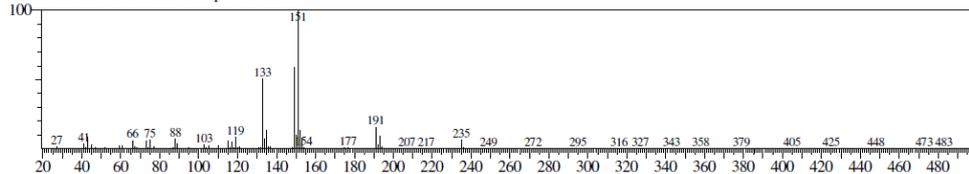


&lt;&lt; Target &gt;&gt;

Line#:7 R.Time:4.155(Scan#:132) MassPeaks:312

RawMode:Averaged 4.150-4.160(131-133) BasePeak:151.05(35410)

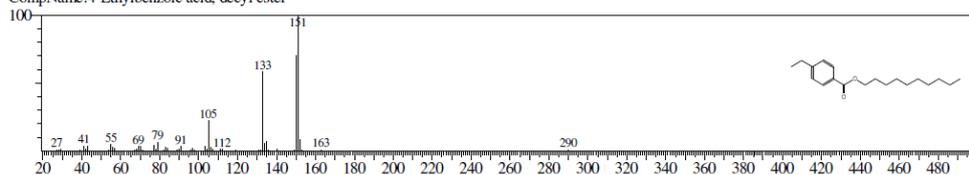
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



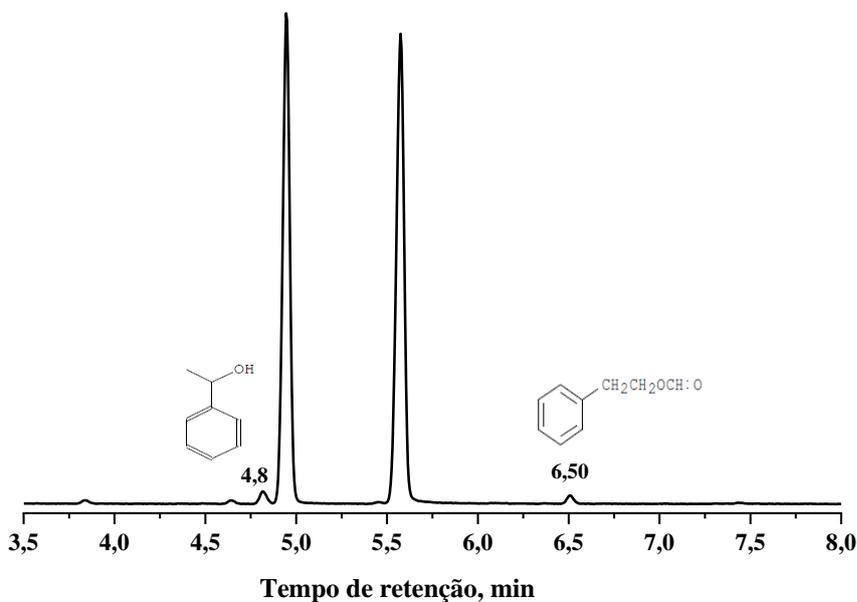
Hit#:1 Entry:95372 Library:NIST05.LIB

SE:67 Formula:C19H30O2 CAS:0-00-0 MolWeight:290 RetIndex:2168

CompName:4-Ethylbenzoic acid, decyl ester



b) Cromatograma obtido após 8h de reação a 80 °C usando o material mPSi-APTS-ISN-RuCl(phen) como catalisador

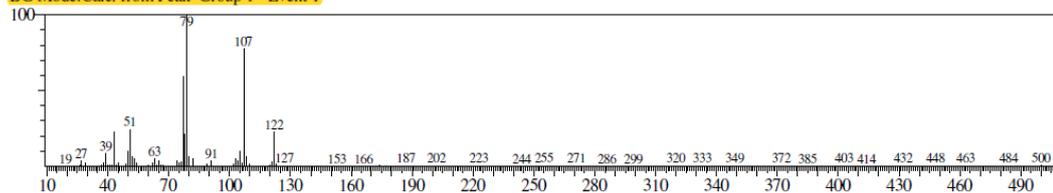


&lt;&lt; Target &gt;&gt;

Line#:9 R.Time:4.815(Scan#:264) MassPeaks:274

RawMode:Averaged 4.810-4.820(263-265) BasePeak:79.05(14318)

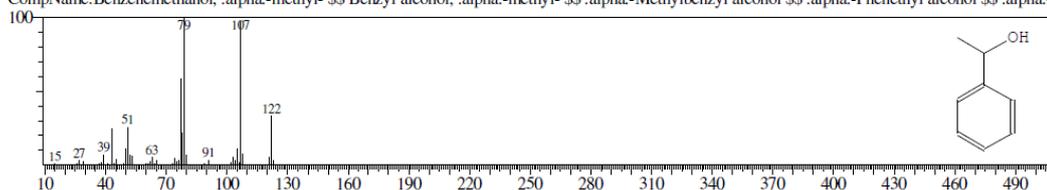
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Hit#:1 Entry:4136 Library:NIST05s.LIB

SI:96 Formula:C8H10O CAS:98-85-1 MolWeight:122 RetIndex:1055

CompName:Benzenemethanol, .alpha.-methyl- \$\$ Benzyl alcohol, .alpha.-methyl- \$\$ .alpha.-Methylbenzyl alcohol \$\$ .alpha.-Phenethyl alcohol \$\$ .alpha.-F

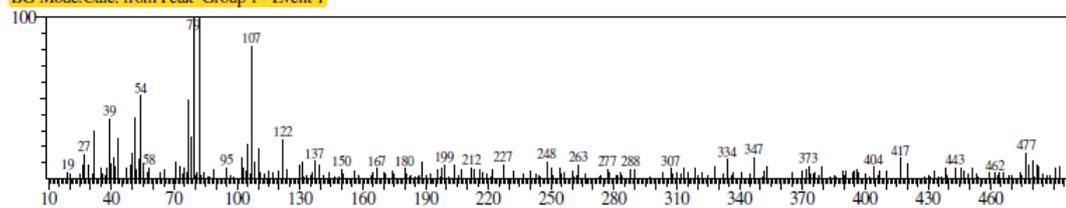


&lt;&lt; Target &gt;&gt;

Line#: 15 R.Time: 4.815(Scan#: 264) MassPeaks: 245

Raw Mode: Averaged 4.810-4.820(263-265) BasePeak: 79.05(478)

BG Mode: Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Hit#: 1 Entry: 12335 Library: WILEY229.LIB

SI: 63 Formula: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O CAS: 98-85-1 MolWeight: 122 RetIndex: 0CompName: Benzenemethanol,  $\alpha$ -methyl- (CAS) 1-Phenylethanol \$\$ Styralyl alcohol \$\$ Styrallyl alcohol \$\$ Ethanol, 1-pt