UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Química - Campus Araraquara

Rafael Miguel Sábio

Ancoragem de complexos de rutênio com ligantes sililados em sílica mesoporosa obtida via pirólise de spray

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Co-Orientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

Araraquara

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Sábio, Rafael Miguel
S116a Ancoragem de complexos de rutênio com ligantes sililados em sílica mesoporosa obtida via pirólise de spray / Rafael Miguel Sábio. - Araraquara : [s.n], 2012
124 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Sidney José Lima Ribeiro
Coorientador: José Maurício Almeida Caiut

1. Química de materiais. 2. Materiais mesoporosos. 3. Pirólise de aerossol. 4. Complexos de rutênio. 5. Luminescência. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

-

RAFAEL MIGUEL SÁBIO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 19 de março de 2012.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Dr. Eduardo José Nassar
Universidade de Franca – UNIFRAN, Franca

Profª Drª Liane Marcia Rossi
Instituto de Química – USP, São Paulo

DADOS CURRICULARES

Rafael Miguel Sábio

1 DADOS PESSOAIS

1.1 Nascimento: 13 de abril de 1987

1.2 Nacionalidade: Brasileiro

1.3 Naturalidade: Mirassol – SP

1.4 Filiação: José Roberto Sábio e Marlei Aparecida Miguel Sábio

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Bacharel em Química. Período 2006 – 2009.

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Araraquara, São Paulo, Brasil.

Trabalho Orientado em Química – Departamento de Química Analítica:

- Avaliação de preparo alternativo de amostra de óleo lubrificante na determinação de Zn por espectrometria de absorção atômica.

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Co-Orientadora: Silvana Ruella de Oliveira

2.2 Mestrado em Química. Período 2010 – 2011.

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Araraquara, São Paulo, Brasil.

Trabalho Orientado em Química – Departamento de Química Geral e Inorgânica:

- Materiais mesoporosos luminescentes obtidos via pirólise de aerossol.

Bolsista: CNPQ

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Co-Orientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

3 TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

SÁBIO, R. M.; OLIVEIRA, S. R.; TOGNOLLI, J. O.; GOMES NETO, J. A. Determination of Zinc in Lubricating Oil by Flame AAS Employing Ultrasonic Extraction. **Atomic Spectroscopy**, v. 32, n. 6, p. 240-244, 2011.

4 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

SÁBIO, R. M., OLIVEIRA, S. R., TOGNOLLI, J. O., GOMES NETO, J. A. Otimização Quimiométrica da Extração de Zn de Óleos Lubrificantes assistida por Ondas Ultrassônicas. 2009. Apresentação de Trabalho/Congresso). 17° Encontro da Semana Brasileira de Química – Araraquara, 2009.

SÁBIO, R. M., OLIVEIRA, S. R., TOGNOLLI, J. O., GOMES NETO, J. A. Avaliação da Extração Ultrassônica para Determinação de Zinco em Óleo Lubrificante por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama. 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso). 2° Congresso Analitica Latin America – São Paulo, 2011.

ROCHA, L. A.; CAIUT, J. M. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; SÁBIO, R. M.; DUARTE, A. P.; DEXPERT-GHYS, J. Advanced Functional Materials Obtained by Spray Pirolysis Process. 2010. (Apresentação de Trabalho/Simpósio). IX Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) - Ouro Preto, 2010.

SÁBIO, R. M.; CAIUT, J. M. A.; ROCHA, L. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MENU M. J. Materiais Mesoporosos Obtidos Via Pirólise de Aerossóis. 2011. (Apresentação de Trabalho/Simpósio) Sociedade Brasileira de Química (SBQ Nacional) - Florianópolis, 2011.

SÁBIO, R. M.; CAIUT, J. M. A.; ROCHA, L. A.; DUARTE, A. P.; RIBEIRO, S. J. L.; MENU M. J. Luminescents Mesoporous Materials Obtained by Aerosols Pyrolysis - Supramolecular Arrays and Energy Transfers. 2011. (Apresentação de Trabalho/Simpósio) X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) - Gramado, 2011.

SÁBIO, R. M.; CAIUT, J. M. A.; ROCHA, L. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MENU M. J. Materiais Mesoporosos Obtidos Via Pirólise de Aerossóis. 2011. (Apresentação de Trabalho/Simpósio e Oral) Sociedade Brasileira de Química (SBQ Regional) – São José do Rio Preto, 2011.

5 FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Intercâmbio Científico: Estágio realizado na Université Paul Sabatier – Institut Carnot / CIRIMAT-UPS, em Toulouse na França, no período de 04/02/2011 a 02/05/201. Desenvolvimento de metodologia de síntese para complexos de rutênio e neodímio e ancoragem sobre matriz de sílica mesoporosa.

Aos meus amados pais José e Marlei,
pelo carinho, apoio e confiança em todos os momentos!

Para todos que contribuíram para eu chegar onde estou hoje!

Dedico

Agradecimentos

Venho aqui para recordar e agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para a concretização deste momento, através do apoio, amizade, carinho e tudo o mais.

Em especial gostaria de agradecer,

Aos meus pais, José e Marlei, meus pilares de sustentação, que sempre me apoiaram em todas as decisões de minha vida, dando suporte para seguir os longos caminhos de minha formação, tanto profissional quanto pessoal.

A minha tia Izildinha, uma pessoa muito especial, pelo apoio, incentivo e carinho, sempre que precisei.

A minha namorada Vanessa, pelos momentos passados juntos, sempre incentivando, apoiando com muito carinho, amor e muita paciência!

Ao Professor Dr. Sidney José Lima Ribeiro pela orientação, paciência e confiança, as oportunidades proporcionadas, os conhecimentos transmitidos e pela convivência durante esses anos.

Ao Professor Dr. José Maurício Almeida Caiut, pessoa importante nesses anos de trabalho, pela amizade, apoio, confiança e orientação, sendo fundamental no desenvolvimento desta dissertação!

À Professora Dra. Marie Joëlle Menu pela orientação, amizade e auxílio sempre presente durante meu trabalho no Institut Carnot/CIRIMAT em Toulouse.

Aos meus amigos Leila e Cédric, pela amizade, companherismo, auxílio e força, tornando fáceis os três meses passados em Toulouse.

Aos meus amigos Adriana e Lucas, pela orientação, amizade e auxílio em todos os momentos, em especial em Toulouse.

Ao Grupo de Materiais Fotônicos em especial Hernane, Denise, Danilo, Silvia e a galera do mestrado, Vorpa, Dani e Robson pela amizade, auxílio e incentivo.

A todos os meus amigos que sempre estiveram presentes, em todos os momentos. Em especial, devo citar Fred, Rodrigo e Marlon, amigos desde o colegial, que mesmo com a distância não deixaram de manter o contato.

Aos amigos que não poderia deixar de citar, Marcelo, Jerso e Glauco, companheiros de rep com quem compartilhei momentos de alegria e tristeza, pessoas com quem posso contar sempre! Ao Iraque, amigo que não posso deixar de citar, mesmo não tão presente sempre foi muito importante!

As minhas amigas Mari, Fabi e Molíria, sempre presentes na minha vida, em todos os momentos, me visitando e convidando sempre para fazer algo diferente!

Aos amigos da rep Só Xeroline Muringa, Pira e Meira, parceiros de churrascos e festas, tornando sempre mais divertido esses momentos!

Aos meus vizinhos, Blossom, Mari e Léo pela amizade e descontração em vários momentos!

A todos aqui citados, que de alguma forma foram essenciais na minha vida, contribuindo para eu chegar onde estou hoje!

"Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o que, com frequência, poderíamos ganhar, por simples medo de arriscar."

William Shakespeare

Resumo

Este trabalho descreve a obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de compósitos formados por uma matriz de sílica mesoporosa e complexos de Rutênio, com os ligantes 4-metil-4'-(N-trietóxisililpropil)amino-metil-2,2'-bipiridina (L3) e 4-metil-4'-(N-dimetiletóxisililpropil)amino-metil-2,2'-bipiridina (L1). As partículas de sílica mesoporosa foram obtidas pela metodologia de pirólise de aerossol, assistida por agentes direcionadores de estrutura: surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) ou copolímero pluronic F-68, permitindo a obtenção "one step" da matriz sem a presença da fase orgânica preenchendo os poros, em o tempo total de síntese de apenas alguns minutos. Estas partículas foram obtidas com morfologia esférica, área superficial (BET) de até 1420 $m^2.g^{-1}$ e um sistema de poros (2 ou 5 nm) com um arranjo hexagonal, resultados confirmados por diferentes técnicas como microscopias eletrônicas (transmissão ou varredura) e espalhamento de raios X a baixo ângulo. Os ligantes bipiridina modificados foram preparados pela adição de 1 ou 3 grupamentos alcooxisilanos (L1 e L3, respectivamente) a molécula da bipiridina e caracterizados por ressonância magnética de ^1H (^1H RMN), espectrometria de massas, espectroscopia vibracional na região do infra-vermelho (FTIR) e análise elementar (AE). A partir dos ligantes modificados, complexos de rutênio ($[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$) foram sintetizados e caracterizados. Os complexos foram ligados covalentemente a superfície dos poros da matriz mesoporosa, pela reação dos grupos alcooxisilanos com grupos silanois presentes na matriz. A semelhança entre as propriedades luminescentes do compósito e dos complexos livres comprovam o papel da matriz como suporte, com taxas de ancoragem próxima à 0,97 mmol complexo.g^{-1} de sílica, gerando concentrações de complexos da ordem de até 0,82 complexos .nm^{-2} de sílica mesoporosa.

Palavras-chave: Pirólise de aerossol. Sílica mesoporosa. Complexos de rutênio. Luminescência.

Abstract

This work describes the preparation, characterization and spectroscopic studies of luminescent composites are formed by mesoporous silica matrix and ruthenium complexes, with 4-methyl-4′-(methylaminopropyltriethoxysilyl)-2,2′-dipyridine (L3) and 4-methyl-4′-(methylaminopropyldimethylethoxysilyl)-2,2′-dipyridine (L1). Mesoporous silica particles were obtained by spray pyrolysis by using the structure-directing agent: cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) or pluronic F-68 copolymer surfactants, allowing the "one step" production of matrix without organic phase inside the pores and reduced times of a few minutes. These particles presented spherical morphology, surface area (BET) of 1420 $m^2.g^{-1}$ and a system of pores (2 to 5 nm) with hexagonal structure, which was confirmed by electronic microscopy (transmission or scanning) and small angle X-rays scattering. Modified bipyridine ligands were obtained by the addition of 1 or 3 alcooxisilane groups (L1 and L3, respectively) to the bipyridine molecule which was confirmed by ^1H nuclear magnetic resonance (^1H NMR), mass spectrometry, infra-red vibrational spectroscopy (FTIR) and elemental analysis (EA). With the modified ligands, the complexes ($[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ and $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$) were synthesized and characterized. Afterwards the complexes were covalently linked to the surface of pores from the mesoporous matrix by the reaction of alcooxisilane groups with silanol groups of matrix. The similarity between the luminescent properties for the composite and free complexes puts in evidence the role played by matrix as a support, with a grafting rate around 0.97 mmol complexes.g^{-1} silica, reaching concentration of complexes up to 0.82 complex .nm^{-2} of mesoporous silica.

Keywords: Spray pyrolysis. Mesoporous silica, Ruthenium complexes. Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura básica de um surfactante.[2,9,11] 23

Figura 2. Representação da formação de agregado micelar.[2] 24

Figura 3. a) Esquema dos tipos de interação presentes entre as moléculas do tensoativo e b) morfologia da molécula de surfactante resultante do balanço das forças de repulsão-atração.[11,12] 25

Figura 4. Representação esquemática do arranjo dos agregados supramoleculares em função do parâmetro de empacotamento crítico ***ρ***.[11,12] 26

Figura 5. Representação esquemática de diferentes estruturas de copolímeros: (**A**) copolímero randômico, (**B**) copolímero dibloco, (**C**) copolímero tribloco, (**D**) copolímero enxertado e (**E**) copolímero estrela.[9] 27

Figura 6. Representação esquemática das estruturas de agregação formadas por copolímeros em bloco em solução: (**A**) unímero de copolímero, (**B**) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos terminais, (**C**) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos intermediários, (**D**) formação de rede em um solvente seletivo para blocos intermediários, (**E**) arranjo hexagonal de micelas cilíndricas, (**F**) estrutura lamelar.[9,11] 27

Figura 7. Fórmula estrutural do P-123.[11] 28

Figura 8. Representação esquemática das estruturas encontradas em materiais mesoporosos: a) MCM-41 (hexagonal 2D, grupo espacial p6mm), b) MCM-48 (cúbico, grupo espacial Ia3d) e c) MCM-50 (lamelar, grupo espacial p2).[17] 29

Figura 9. Representação esquemática dos mecanismos: a) rota LCT e b) rota cooperativa.[11] 30

Figura 10. Classificação geral das diferentes famílias de materiais mesoporosos, onde **S** representa o surfactante, **I** a fase inorgânica, **X** e **M** o ânion e o cátion (contra-íons do surfactante).[11,15,17] 31

Figura 11. Ilustração do Processo Sol-Gel.[11,23] 33

Figura 12. Ilustração das reações fundamentais que ocorrem no processo Sol-Gel.[11] 34

Figura 13. Representação esquemática do sistema de pirólise de aerossol.[11] 36

Figura 14. Processo de formação da partícula, adaptado da referência.[32] 37

Figura 15. Várias morfologias de partículas (esféricas, rosquinhas, densas, framboesa, encapsuladas, com componentes mistos, filamentosas, porosas e ocas) preparadas usando a metodologia de secagem de aerossol (spray drying).[36] 38

Figura 16. Incorporação de (i) metais (símbolo amarelo + M) e (ii) compostos orgânicos (ligantes azuis) a nanopartículas de sílica.[46] 41

Figura 17. Síntese dos complexos de metais de transição incorporados em sílica: (Rota A) A reação de complexação do íon metálico ou quelato orgânico sobre nanopartículas de sílica e (rota B) incorporação do complexo metático na reação de organosilanos.[46] 42

Figura 18. Alcoóxisilanos com propriedades coordenantes usadas na rota A.[45] 43

Figura 19. Ligantes dipiridínicos modificados pela adição de grupos alcoóxisilanos: L3 (4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)aminometil-2,2' –bipiridina) e L1 (4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil) aminometil-2,2' –bipiridina).[46] 45

Figura 20. a) Diagrama de orbitais moleculares simplificados para complexos polipiridínicos de Ru (II) em simetria octaédrica e **b)** representação detalhada da transição TCML em simetria D_3.[55,56] 47

Figura 21. Quantidades relevantes para processos de transferência de energia e de elétrons no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. $^{**}[Ru(bpy)_3]^{2+}$ indica estados excitados de alta energia permitidos por spin e $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ o estado excitado de menor energia proibido por spin (^{3}TCML no texto).[55] 48

Figura 22. Processos induzidos por luz em nanopartículas de ouro funcionalizadas com complexos de rutênio (II).[58] 49

Figura 23. Estrutura química do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). 52

Figura 24. Estrutura química do copolímero polioxietileno-polioxipropileno-polioxietileno (Pluronic F- 68). 52

Figura 25. Esquema reacional para obtenção do 4-aldeído-4'-metilbipiridina. 53

Figura 26. Esquema reacional para obtenção da 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)iminometil-2,2'bipiridina. 54

Figura 27. Esquema reacional para obtenção da 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina. 55

Figura 28. Esquema reacional para obtenção da 4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)iminometil-2,2'-bipiridina. 56

Figura 29. Esquema reacional para obtenção da 4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina. 57

Figura 30. Reação de obtenção do precursor de rutênio (II). 58

Figura 31. Reação de obtenção do complexo de rutênio (II). 58

Figura 32. Reação de obtenção do complexo de rutênio (II). 59

Figura 33. Curvas de SAXS da amostra das partículas de sílica mesoporosas (CTAB). 66

Figura 34. Micrografias eletrônicas de transmissão das partículas de sílica mesoporosas (CTAB) com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros. 67

Figura 35. Micrografia eletrônica de transmissão das partículas de sílica mesoporosa (CTAB) com estrutura hexagonal na direção perpendicular ao eixo dos poros. 68

Figura 36. Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida a partir das imagens de MEV da amostra sintetizada com CTAB. A linha tracejada mostra um ajuste obtido com uma função de distribuição do tipo log-normal usualmente observada em distribuições de tamanhos de partículas. 69

Figura 37. Micrografias eletrônicas de varredura das partículas de sílica mesoporosa (CTAB). 70

Figura 38. Espectro de infravermelho da sílica mesoporosa (CTAB). 70

Figura 39. Curvas de Termogravimetria da sílica mesoporosa (CTAB). 71

Figura 40. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) da sílica mesoporosa (CTAB). 72

Figura 41. Espectro de RMN para o núcleo de ^{29}Si da amostra com CTAB. 73

Figura 42. Curvas de SAXS da amostra das partículas de sílica mesoporosas (pluronic F-68). 75

Figura 43. Micrografias eletrônicas de transmissão das partículas de sílica mesoporosa (Pluronic F-68) com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros (escala 100 nm). 76

Figura 44. Micrografia eletrônica de transmissão da partícula de sílica mesoporosa (Pluronic F-68) com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros (escala 50 nm). 76

Figura 45. Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida a partir das imagens de MEV da amostra sintetizada com Pluronic F-68. A linha tracejada mostra um ajuste obtido com uma função de distribuição do tipo log-normal usualmente observada em distribuições de tamanhos de partículas. 77

Figura 46. Micrografias eletrônicas de varredura das partículas de sílica mesoporosa (pluronic F-68). 78

Figura 47. Espectro de infravermelho da sílica mesoporosa (Pluronic F-68). 79

Figura 48. Curvas de Termogravimetria da sílica mesoporosa (Pluronic F-68). 80

Figura 49. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) da sílica mesoporosa (Pluronic F-68). 81

Figura 50. Espectro de RMN para o núcleo de ^{29}Si da amostra com Pluronic F-68. 82

Figura 51. Espectro de ^{1}H RMN do 4-aldeído-4'-metilbipiridina (300 MHz, $CDCl_3$). 85

Figura 52. Espectro de ^{1}H RMN do 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)iminometil-2,2'-bipiridina (300 MHz, $CDCl_3$). 86

Figura 53. Espectro de ^{1}H RMN do 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina (300 MHz, $CDCl_3$). 87

Figura 54. Espectro de massas do ligante amina contendo três grupos alcoóxisilanos (L3). 88

Figura 55. Espectro de ^{1}H RMN do 4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)iminometil-2,2'-bipiridina (300 MHz, $CDCl_3$). 89

Figura 56. Espectro de ^{1}H RMN do 4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina (300 MHz, $CDCl_3$). 90

Figura 57. Espectro de massas do ligante amina contendo um grupo alcoóxisilano (L1). 91

Figura 58. Espectros de infravermelho dos complexos $Ru(bpy)_2Cl_2$ (vermelho) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul), realizados a temperatura ambiente, dispersos em KBr. 93

Figura 59. Espectro de absorção no Uv-Visível do complexo $Ru(bpy)_2Cl_2$ (vermelho) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul), em meio de etanol. 94

Figura 60. Estruturas dos complexos **(a)** $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ apresentando simetria D_3 e **(b)** $Ru(bpy)_2Cl_2$ apresentando simetria C_{2v}. 95

Figura 61. Espectros de excitação dos complexos $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$ (emissão: 745 nm, vermelho) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (emissão: 625 nm, azul), no estado sólido a temperatura ambiente. 96

Figura 62. Espectros de emissão dos complexos $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$ (vermelho) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul), (Excitação: 325 nm), no estado sólido a temperatura ambiente. 97

Figura 63. Espectros de infravermelho dos complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho), $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2 .6H_2O$ (azul), dispersos em KBr a temperatura ambiente. 98

Figura 64. Espectros de absorções no Uv-Visível dos complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho), $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul), em meio de etanol (0,04 $g.L^{-1}$). 100

Figura 65. Curvas de termogravimetria e análise térmica diferencial dos complexos: a) $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e b) $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$. 102

Figura 66. Espectros de excitação dos complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho), $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul) (monitorando a emissão em 625 nm, a temperatura ambiente). 103

Figura 67. Espectros de emissão dos complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho), $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul) (Excitação: 325 nm). 104

Figura 68. **(a)** Espectros de infravermelho da sílica mesoporosa preparada com surfactante CTAB (azul) e dos complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto), $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho) ancorados em sílica mesoporosa preparada com surfactante CTAB e **(b)** espectros de infravermelho da sílica mesoporosa preparada com surfactante pluronic F-68 (azul) e dos complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto), $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho) ancorados na sílica mesoporosa preparada com surfactante pluronic F-68. 106

Figura 69. Curvas Termogravimétricas e análise térmica diferencial das amostras de sílica mesoporosa (CTAB) contendo os complexos: **(a)** $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e **(b)** $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$, e curvas termogravimétricas e análise térmica diferencial das amotras de sílica mesoporosa (Pluronic F-68) contendo os complexos: **(c)** $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e **(d)** $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$. 109

Figura 70. **(a)** Espectros de excitação da sílica mesoporosa (CTAB) contendo os complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (azul) e $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (vermelho) (Emissão: 625 nm) e **(b)** Espectros de excitação da sílica mesoporosa (Pluronic F-68) contendo os complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (azul) e $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (vermelho) (Emissão: 625 nm). 112

Figura 71. **(a)** Espectros de emissão da sílica mesoporosa (CTAB) contendo os complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (azul) e $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (vermelho) (Excitação: 325 nm) e **(b)** Espectros de emissão da sílica mesoporosa (Pluronic F-68) contendo os complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (azul) e $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (vermelho) (Excitação: 325 nm). 113

Figura 72. **(a)** Espectros de emissão do complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (azul), da sílica mesoporosa (CTAB) contendo o complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (vermelho) e da sílica mesoporosa (Pluronic F-68) contendo o complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto) (Excitação: 325 nm) e **(b)** Espectros de emissão do complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (azul), da sílica mesoporosa (CTAB) contendo o complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho) e da sílica mesoporosa (Pluronic F-68) contendo o complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (preto) (Excitação: 325 nm). 114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Taxas de ancoragem em mmol de complexos por gramas de sílica (mmol.g^{-1}) de acordo com as rotas A e B. 45

Tabela 2. Porcentagens dos sítios Q^1, Q^2, Q^3 e Q^4 e grau de condensação para a amostra obtida via CTAB. 74

Tabela 3. Porcentagens dos sítios Q^1, Q^2, Q^3 e Q^4 e grau de condensação para a amostra obtida via pluronic F-68. 83

Tabela 4. Bandas referentes aos complexos $Ru(bpy)_2Cl_2$ e $[Ru(bpy)_3]Cl_2$.$6H_2O$.[55,71] 93

Tabela 5. Valores da literatura de absorção no Uv-Visível dos complexos $Ru(bpy)_2Cl_2$ e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (nm (L.mol^{-1}.cm^{-1})).[55,71] 95

Tabela 6. Dados de Análise Elementar de C, N e H, para o complexo $Ru(bpy)_2Cl_2$. 96

Tabela 7. Bandas e valores de absorção na região do Uv-Visível para os complexos $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$, $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$, $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (nm (L.mol^{-1}.cm^{-1})). [54,55,71] 101

Tabela 8. Dados de Análise Elementar de C, N e H, para o complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$. 101

Tabela 9. Dados de Análise Elementar de C, N e H, para o complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$. 102

Tabela 10. Cálculo da taxa de ancoragem expresso em mmol de complexos . g^{-1} de sílica.[67] 107

Tabela 11. Cálculo da taxa de ancoragem expresso em mmol de organosilanos . g^{-1} de complexo. 111

Tabela 12. Cálculo da quantidade de complexos por nanômetros quadrados de sílica mesoporosa (complexo.nm^{-2}) a partir dos dados de ancoragem obtidos em mmol de complexos.g^{-1} de sílica. 115

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 22

1.1 Surfactantes – Auto Organização 22

1.2 Copolímeros em Bloco – Auto Organização 26

1.3 Materiais Mesoporosos 29

1.4 Metodologia Sol-Gel e Pirólise de Aerossol 32

1.4.1 Processo Sol-Gel 32

1.4.2 Pirólise de Aerossol 35

1.5 Propriedades Associadas à Estrutura Mesoporosa 39

1.6 Ligantes Alcoóxisilanos 40

1.7 Compostos de Ru (II) 46

2 OBJETIVOS 51

2.1 Objetivo Geral 51

2.2 Objetivos Específicos 51

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL 52

3.1 Síntese de Matrizes Mesoporosas por Pirólise de Aerossóis 52

3.2 Preparação dos Complexos e Modificação dos Ligantes Via Grupos Alcoóxidos 53

3.2.1 Síntese do ligante 4-metil-4'-(N-trietóxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina (L3) 53

3.2.2 Síntese do ligante 4-metil-4'-(N-dimetiletóxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina (L1) 56

3.2.3 Síntese do precursor $Ru(bpy)_2Cl_2$ 58

3.2.4 Síntese do complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ 58

3.2.5 Síntese do complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ 59

3.2.6 Ancoragem dos complexos luminescentes em nanopartículas de sílica mesoporosa 59

4 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO 61

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 65

5.1 Sílica Mesoporosa 65

5.1.1 Sílica mesoporosa preparada com CTAB 65

5.1.2 Sílica mesoporosa preparada com pluronic F-68 75

5.2 Complexos de Rutênio 84

5.2.1 Caracterização dos ligantes organosilados (L3 e L1) 84

5.2.1.1 Caracterização do ligante 4-metil-4'-(N-trietóxisililpropil)amino-metil-2,2'-bipiridina (L3) 84

5.2.1.2 Caracterização do ligante 4-metil-4'-(N-dimetiletóxisililpropil)amino-metil-2,2'-bipiridina (L1) 89

5.2.2 Caracterização do precursor $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ 92

5.2.3 Caracterização dos complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ 98

5.3 Complexos de $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ Imobilizados em Sílica Mesoporosa 105

6 CONCLUSÕES 116

7 PERSPECTIVAS 118

REFERÊNCIAS 119

1 INTRODUÇÃO

1.1 Surfactantes - Auto Organização

O interesse na utilização de surfactantes, e mesofases derivadas formadas em solução, na preparação de materiais se baseia na possibilidade destas estruturas direcionarem o meio reacional.[1] Os surfactantes são ingredientes importantes em muitos produtos industrializados e possuem um papel de destaque em vários processos industriais. Além de sua presença em produtos de limpeza (detergentes, sabões, amaciantes de roupa, entre outros) e de higiene pessoal (shampoo, sabonete, pasta de dente, etc.), tensoativos naturais ou sintetizados pelo homem encontram uso em quase todos os ramos da produção industrial, como por exemplo: indústrias de alimentos, químicas, texteis, de corantes, de tintas, de fibras, de processamento mineral, de plásticos, de produtos farmacêuticos e de agroquímicos.[1,2,9] Surfactantes são também vitais em muitos sistemas biológicos. Por exemplo, lipídeos formam o principal componente estrutural das membranas celulares.[2]

Estudos de autoconstrução e auto-organização de moléculas de surfactantes são importantes tanto do ponto de vista teórico quanto prático, pois a ação dessas substâncias dependem dos seus estados de agregação, estrutura e dinâmica molecular, o que tem sido objeto de estudo de diversos autores nos últimos anos.[2-8] Esses estudos abrem perspectivas no controle fino da síntese de novos materiais, via autoconstrução e auto-organização em fluidos funcionais previamente projetados, possibilitando o aparecimento de novas aplicações tecnológicas.[2-8]

Os surfactantes (agentes ativos na superfície) podem ser definidos como compostos anfifílicos, orgânicos ou organometálicos que possuem comportamento característico em fase aquosa, podendo formar colóides ou micelas em solução.[1,9,10] Estes possuem uma estrutura molecular característica, sendo constituídos por duas porções bem definidas numa mesma molécula: uma parte hidrofílica (polar) também chamada de cabeça, e uma parte hidrofóbica (apolar) também conhecida como cadeia, de acordo com a representação na figura 1.[1,9-11]



Figura 1. Representação da estrutura básica de um surfactante.[2,9-11]

A parte hidrofílica é constituída por grupos funcionais de pequeno comprimento (em relação ao grupo hidrofóbico), como um íon carboxilato (COO^-) neutralizado com o íon Na^+, podendo apresentar um forte caráter polar. O grupo hidrofóbico possui um forte caráter apolar, sendo geralmente formado por exemplo, por longas cadeias parafínicas do tipo $(CH_2)_n$.[1,9-11]

Dependendo do tipo de dissociação do grupo hidrofílico em fase aquosa, os surfactantes podem ser classificados como não-iônicos, iônicos (catiônicos e aniônicos) ou zwitteriônicos (bipolares ou anfóteros). Os surfactantes não-iônicos possuem grupo hidrofílico formado por funções orgânicas com densidade eletrônica localizada e consideravelmente alta, o que provoca a formação de um momento de dipolo capaz de conferir a solubilidade dessas moléculas em líquidos polares.[2,11] Os surfactantes iônicos possuem carga elétrica localizada, o que também os torna solúveis em líquidos polares. Os surfactantes não-iônicos possuem solubilidade menor que os surfactantes iônicos, porém são mais estáveis em pHs fortemente ácidos ou básicos. Agentes tensoativos que apresentam na mesma molécula grupos hidrofílicos positivos e negativamente carregados são chamados de surfactantes zwitteriônicos ou bipolares. Nestes, a carga positiva é invariavelmente um grupo amônio, e a fonte de carga negativa pode variar, sendo que grupos carboxilatos ou sulfonatos são os mais comuns.[2,11]

A auto-organização de moléculas anfifílicas (moléculas que apresentam uma parte hidrofóbica e uma hidrofílica) em solução aquosa conduz a formação de agregados micelares, assim que uma certa concentração micelar crítica é atingida (CMC). Cada micela é composta por um certo número de moléculas do surfactante, denominado como número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar. Abaixo da CMC, o surfactante está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas,

de acordo com a figura 2. Na CMC, as moléculas de surfactante se agregam para criar uma microfase na qual as cadeias de hidrocarboneto são conduzidas para dentro do agregado e as cadeias polares se orientam em direção à fase aquosa. A ocorrência da CMC é o resultado de dois fatores competitivos: a transferência das cadeias de hidrocarboneto para longe da fase aquosa, para dentro da micela, levando à micelização e, por outro lado, a repulsão entre as cadeias que a ela se opõe.[1,2]

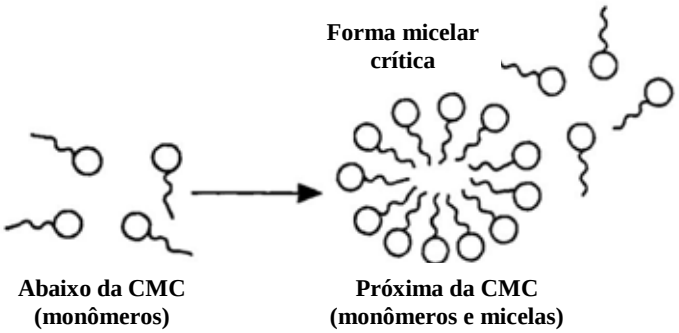


Figura 2. Representação da formação de agregado micelar.[2]

A CMC depende da estrutura do surfactante (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc). O processo de formação dos agregados ocorre num intervalo pequeno de concentrações, e pode ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução, em função da concentração do surfactante, como a tensão superficial, pressão osmótica e condutividade (para surfactantes iônicos).[1,2]

Os agregados supramoleculares formados em solução podem apresentar geometrias que variam de esféricas a cilíndricas ou lamelares. Israelachvili [12] propôs um modelo que permite prever a morfologia dos agregados, a partir do parâmetro adimensional denominado parâmetro de empacotamento crítico, de acordo com a equação 1. [2,11-13]

(1) $$\boldsymbol{\rho = (V_h)/(a_0.l)}$$

O parâmetro de empacotamento crítico $\boldsymbol{\rho}$ é definido pela relação entre o volume da cadeia hidrofóbica ($\boldsymbol{V_h}$), o comprimento da cadeia hidrofóbica ($\boldsymbol{l}$) e a área superficial

do grupo hidrofílico, polar (a_0). O volume da parte hidrofóbica e a área de superfície da parte hidrofílica das moléculas do surfactante em um agregado micelar dependem da força de atração (do tipo Van der Walls) da parte hidrofóbica e da força de repulsão da parte hidrofílica, como pode ser observado na figura 3.[11,12]

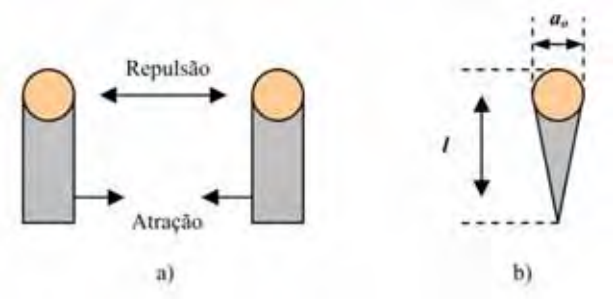


Figura 3. a) Esquema dos tipos de interação presentes entre as moléculas do tensoativo e b) morfologia da molécula de surfactante resultante do balanço das forças de repulsão-atração.[11,12]

A mudança do valor ρ possibilita o controle da morfologia dos agregados supramoleculares, visto que a área da parte polar do surfactante em solução pode ser alterada pela modificação da força iônica ou mesmo do coeficiente de hidratação. Estes dois fatores podem ser variados pela modificação da concentração de sal na solução, pH, concentração de surfactante ou temperatura. Micelas esféricas formam arranjo estrutural cúbico para $\rho < ⅓$, quando $⅓ < \rho < ½$ pode ser formada estrutura colunar do tipo hexagonal 2-D ou cúbica bicontínua e estrutura lamelar para $½ < \rho < 1$.[11,12] Valores de ρ acima de 1 conduzem a formação de micelas inversas. A figura 4 apresenta a geometria dos agregados supramoleculares prevista para diferentes valores de ρ.[2,11,12]



Figura 4. Representação esquemática do arranjo dos agregados supramoleculares em função do parâmetro de empacotamento crítico ρ.[11,12]

Uma classe de materiais apresentam comportamento semelhante ao dos surfactantes normais; são os copolimeros em bloco. Estes compostos podem formar micelas e fases líquido-cristalinas, sendo também utilizados na síntese de materiais mesoporosos tais como o SBA-15 (Santa Bárbara n° 15 ref).[9]

1.2 Copolimeros em bloco - Auto organização

Os copolímeros em bloco são formados pelo arranjo linear em blocos de vários monômeros, ou seja, um copolímero em bloco é formado pela combinação de dois ou mais blocos de polímeros unindo cabeça a cauda por ligações covalentes. Estes consistem de [poli(óxido de etileno)] (PEO) e [poli(óxido de propileno)] (PPO) que podem se auto-organizarem em solução aquosa e misturas (água/óleo) para formar micelas esféricas termodinamicamente estáveis e arranjos de mesofases de cristais líquidos de variadas morfologias.[9,12]

Copolímeros em blocos são amplamente aplicados nas indústrias na produção de estabilizantes, lubrificantes, agentes emulsificantes, aditivos em borracha entre outras.[9,14] Na síntese de híbridos orgânico-inorgânicos mesoporosos, os copolímeros em bloco são uma interessante classe de agentes direcionadores de estruturas cujas características de auto-ordenamento conduzem à estruturas

cineticamente estáveis.[9] Dependendo da polimerização destes copolímeros em bloco, diversas estruturas moleculares podem ser obtidas, de acordo com a figura 5.

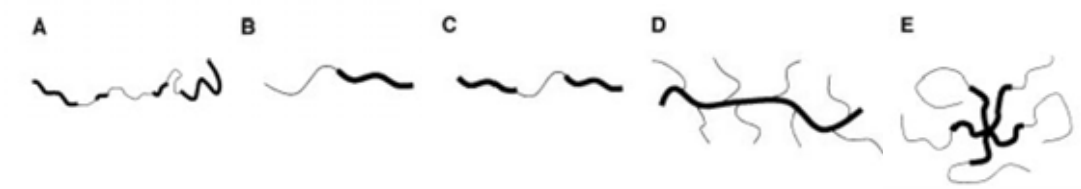


Figura 5. Representação esquemática de diferentes estruturas de copolímeros: (**A**) copolímero randômico, (**B**) copolímero dibloco, (**C**) copolímero tribloco, (**D**) copolímero enxertado e (**E**) copolímero estrela.[9]

Além das micelas esféricas, outros arranjos são conhecidos para estes copolímeros em blocos, tipicamente a altas concentrações e temperaturas, variando de cilíndricos a arranjos cúbicos ou hexagonais, lamelares e outras estruturas, conforme apresentado na figura 6.

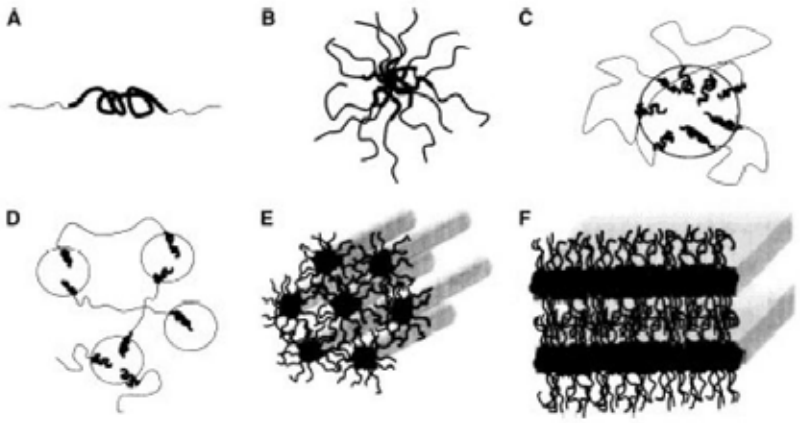


Figura 6. Representação esquemática das estruturas de agregação formadas por copolímeros em bloco em solução: (**A**) unímero de copolímero, (**B**) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos terminais, (**C**) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos intermediários, (**D**) formação de rede em um solvente seletivo para blocos intermediários, (**E**) arranjo hexagonal de micelas cilíndricas, (**F**) estrutura lamelar.[9,11]

A agregação dos copolímeros pode ser dirigida por mudanças na concentração e temperatura. Com relação ao primeiro passo de agregação, de unímeros a micelas, a concentração na qual micelas começam a aparecer é, de maneira semelhante aos surfactantes normais, chamada concentração micelar crítica (CMC). De maneira similar, a temperatura na qual micelas são formadas (para uma dada concentração de polímeros) é chamada de temperatura micelar crítica (TMC). Em comparação aos surfactantes normais, os copolímeros em bloco apresentam CMC e atividade superficial fortemente dependentes da temperatura (em relação a classe de surfactantes normais).[9] As concentrações micelares críticas dos copolímeros em blocos podem variar de diversas ordens de magnitude dentro de uma pequena faixa de temperatura. Para os sistemas comercialmente usados, a principal variação ocorre na região de temperatura entre 20 e 50 ºC. A conseqüência disto é que em soluções moderadamente concentradas, com aproximadamente 1 % de polímero, os copolímeros em bloco estão presentes no estado monomérico abaixo da temperatura ambiente e são transformados em micelas a temperaturas mais altas.[9]

Alguns copolímeros tribloco (como o pluronic P-123) são utilizados na sintese de diversos materiais mesoporosos ordenados com diâmetro de poros maiores (como os materiais SBA-15). Estes copolímeros triblocos resultam do processo de polimerização no qual homopolímeros PPO constituem a parte central do copolímero e homopolímeros PEO constituem as extremidades do copolímero, como pode ser visto na figura 7.

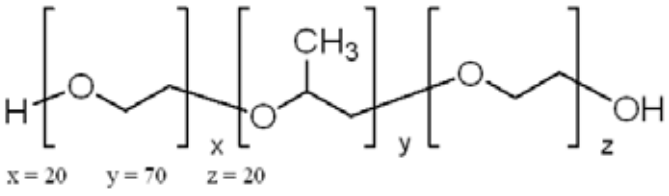


Figura 7. Fórmula estrutural do P-123.[11]

Eles apresentam a habilidade de formar estruturas líquido-cristalinas e podem ser usados para sintetizar uma variedade de diferentes materiais mesoporosos, sob condições fortemente ácidas, onde as unidades PEO [poli- (óxido de etileno)] e as espécies catiônicas de sílica interagem para formar as mesoestruturas organizadas.[9,11]

1.3 Materiais Mesoporosos

Nas últimas décadas, diversos trabalhos foram dedicados ao estudo e obtenção de zeólitas e peneiras moleculares, no entanto, diversas aplicações foram restringidas devido a pequenas dimensões e acessibilidade do sistema de poros somente a moléculas pequenas. Assim, vários esforços foram direcionados para a obtenção de materiais que possam ser aplicados (também como peneiras moleculares) e apresentem uma maior variedade de diâmetro de poros em relação a zeólitas.[15,16]

Pesquisadores da Mobil Oil Corporation introduziram conjuntos supramoleculares (agregados micelares) como agentes direcionadores de estruturas (moldes) permitindo o desenvolvimento da família de compostos mesoporosos de sílica e aluminosilicatos (M41S).[15,16] Assim, através de processos que envolvem condições brandas de síntese, o desenvolvimento de diferentes matrizes inorgânicas ou híbridas nanoestruturadas, partindo de conjuntos de surfactantes auto-organizáveis como "moldes" pode-se desenvolver a classe dos híbridos mesoestruturados ou dos materiais inorgânicos mesoporosos.[17,18] Esta classe de materiais é caracterizada por apresentar grandes áreas superficiais e sistema de poros ordenados com estreita distribuição de diâmetro de poros, variando de 2 a 10 nm, além de possuírem potenciais aplicações no campo da catálise, sistemas ópticos, fotônicos, sensores, separação, liberação controlada de fármacos, sorção, isolação acústica ou elétrica, etc.[17-19]

Os materiais mais bem conhecidos pertencentes a família M41S são os materiais MCM-41 (apresentam arranjo hexagonal de poros unidimensionais), MCM-48 (com arranjo tridimensional dos mesoporos cúbico) e MCM-50 (com estrutura lamellar), de acordo com os arranjos representados na figura 8.[11,17,19]

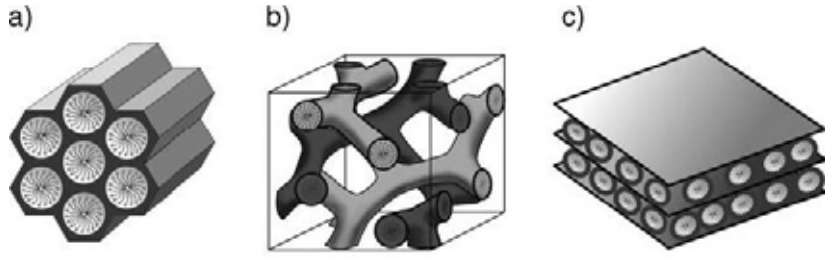


Figura 8. Representação esquemática das estruturas encontradas em materiais mesoporosos: a) MCM-41 (hexagonal 2D, grupo espacial p6mm), b) MCM-48 (cúbico, grupo espacial Ia3d) e c) MCM-50 (lamelar, grupo espacial p2).[17]

Pesquisadores da Móbil Oil Corporation propuseram um mecanismo para explicar a formação de materiais mesoporosos, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido (LCT - Liquid Crystal Templating). O mecanismo LCT é dividido em duas rotas principais: na primeira, a fase líquido-cristalina está intacta antes da adição das espécies de sílica, na segunda rota, a adição de espécies inorgânicas (sílica) conduz a auto-organização das micelas de surfactantes diluídas (10^{-2} a 10^{-3} mol.L^{-1}).[11,15,17] Este mecanismo baseia-se na formação de agregados micelares cilíndricos de surfactante catiônico (**S^+**) que acompanhados pelos contra-íons Cl^-/OH^- na fase aquosa se organizam periodicamente (hexagonal-2D) formando cristal líquido. Os grupos silanois carregados negativamente (**I^-**) substituem o contra-íon do surfactante e precipitam em torno destes cilindros, confinando o surfactante no seu interior.[11] Para a remoção dos surfactantes presentes nos poros, se faz necessário o tratamento térmico (a altas temperaturas), devido a forte interação eletrostática entre o surfactante e as espécies inorgânicas (**S^+I^-**).[11,15,17] Na segunda rota (figura 9b), a interação dos ânions silicato com a micela de surfactante induz à formação dos cilindros e ao arranjo silicato/micela para formar a fase hexagonal. Na adição da fonte de sílica, os ânions silicato deslocam os contra-íons originais do surfactante a partir da diminuição da área ocupada pelas cabeças polares (catiônicas) do surfactante, devido à diminuição da repulsão entre as mesmas. Dessa forma, estruturas orgânico-inorgânicas são geradas e se organizam numa mesofase, na qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa.[11,15,17] Esta rota é denominada rota cooperativa. A figura 9 apresenta um esquema da formação de um material mesoporoso por um mecanismo LCT (figura 9a) e pela rota cooperativa (figura 9b).

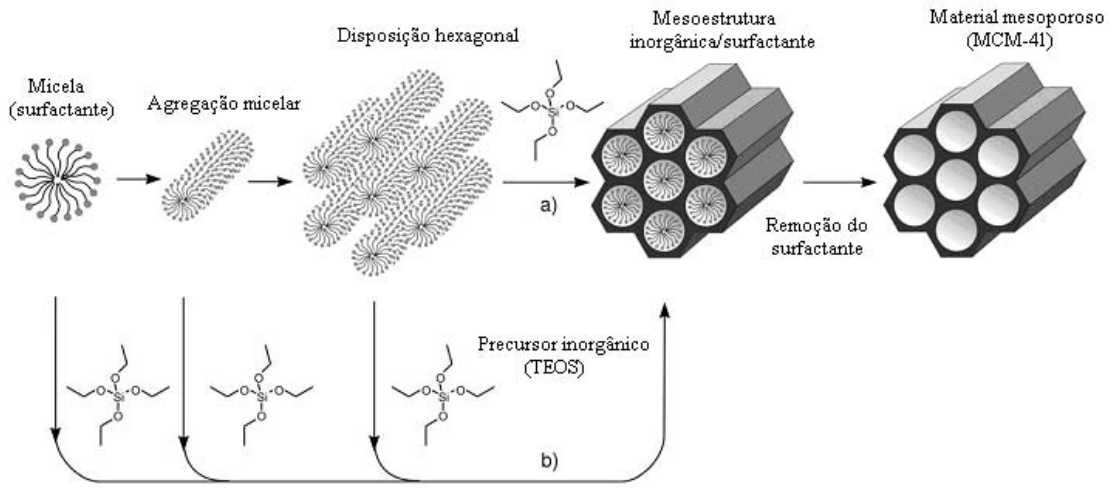


Figura 9. Representação esquemática dos mecanismos: a) rota LCT e b) rota cooperativa.[11]

Materiais do tipo MCM-41 são preparados a partir de espécies inorgânicas aniônicas ou catiônicas e do surfactante com carga elétrica de sinal oposto, de maneira que a atração eletrostática entre os pares iônicos é a interação predominante. Os materiais do tipo SBA também apresentam interação de natureza eletrostática ente surfactante e a espécie inorgânica. A diferença está no fato do surfactante (**S**) e a fase inorgânica (**I**) apresentarem carga elétrica de mesmo sinal, tendo os contra-íons participação na estabilização do sistema. A figura 10 apresenta a classificação de alguns materiais mesoporosos, a partir da natureza das interações entre as espécies inorgânicas e o surfactante, onde ***S*** representa o surfactante, ***I*** a fase inorgânica, ***X*** e ***M*** o ânion e o cátion (contra-íons do surfactante).[11,15,17]

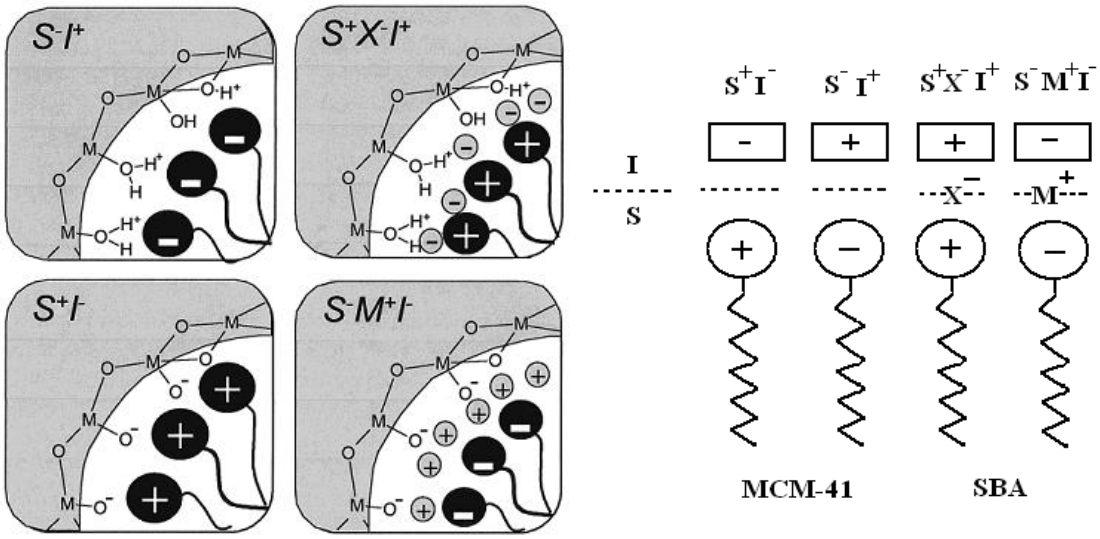


Figura 10. Classificação geral das diferentes famílias de materiais mesoporosos, onde **S** representa o surfactante, **I** a fase inorgânica, **X** e **M** o ânion e o cátion (contra-íons do surfactante).[11,15,17]

Nesse contexto, rotas de síntese foram desenvolvidas para a obtenção de materiais mesoporosos, com a desvantagem de conduzirem a longos períodos de tempo em processos pós síntese (precipitação e tratamento térmico para remoção de surfactantes). Assim, com intuito de minimizar este problema, uma nova rota sintética baseada na associação da metodologia sol-gel com a técnica de pirólise de aerossol foi proposta, visando a obtenção de partículas mesoporosas com reduzido tempo de síntese em apenas uma única etapa.

1.4 Metodologia Sol-Gel e Pirólise de Aerossol

1.4.1 Processo Sol-Gel

O interesse no processamento Sol-gel de cerâmicas inorgânicas e materiais vítreos começa em meados de 1900 com Ebelmen [20] e Graham [21] a partir de estudos em sílica gel. Estes pesquisadores observaram que a hidrólise de alcoóxidos de silício como tetraetilortosilicato (TEOS, $Si(OC_2H_5)$), sob condições ácidas, promovia a obtenção de SiO_2 na forma de vidros. Entretanto, longos tempos de secagem de 1 ano ou mais se faziam necessários para permitir a fratura destes géis de sílica a partículas finas, tornando assim o processo desinteressante para aplicações tecnológicas.[23] O interesse na química Sol-gel só foi retomado em torno de 1920, com estudos de Liesegang. Ostwald [22] e Rayleigh, investigaram o problema do fenômeno de precipitação, o que conduzia a formação e crescimento de cristais de géis.[23]

Mais tarde, Roy e colaboradores [23] reconheceram o potencial do processo, obtendo altos níveis de homogeneidade química em géis coloidais. Nas décadas de 50 e 60, estes autores obtiveram cerâmicas formadas a partir de óxidos de Al, Si, Ti, Zr e muitos outros metais que não eram utilizados tradicionalmente. [5,13] Durante o mesmo período, Iler [24] e colaboradores trabalharam no desenvolvimento comercial de partículas de sílica coloidais, obtendo esferas de sílica Ludox. Esse trabalho foi extendido por Stöber [25] e colaboradores, que mostraram o uso de amônia como catalisadores para as reações de hidrólise de TEOS, variando parâmetros como temperatura e concentrações de água e alcoóis, obtendo o controle da morfologia e tamanho destas partículas, então chamadas de partículas esféricas de sílica Stöber.[23,25]

Durante várias décadas, pode-se observar o grande crescimento no interesse do processamento sol-gel, sendo estimulado por diversos fatores como a facilidade de obter o controle estequiométrico, a porosidade, a estrutura cristalina e o tamanho e forma das partículas, fatores estes que influenciam nas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, biológicas e catalíticas do produto final, sendo uma alternativa eficiente para preparação de catalisadores, óxidos homogêneos inorgânicos, adsorventes, biossensores, guias de ondas, materiais ópticos e

vidros.[11,23] A figura 11 representa o processo sol-gel e os tipos de materiais que pode ser obtidos através dele.

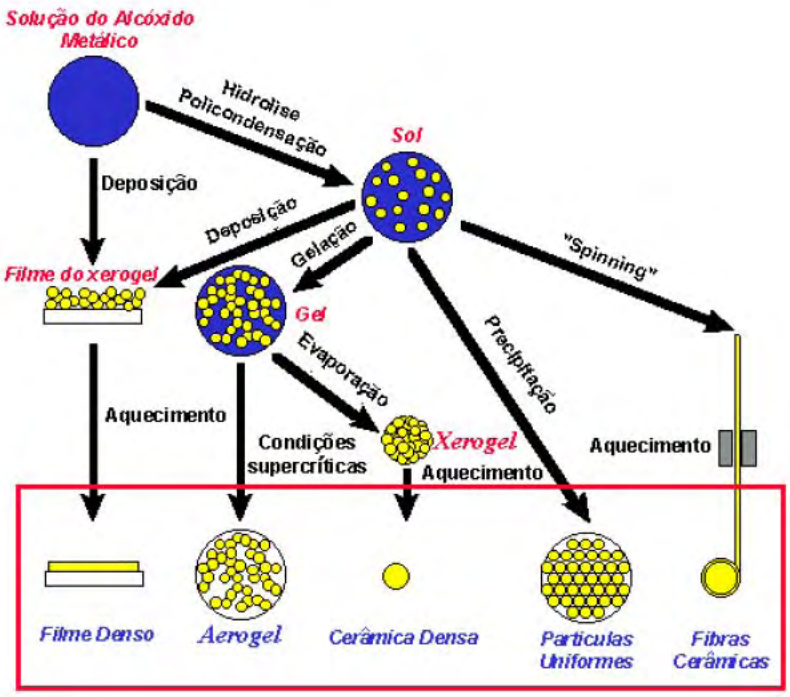


Figura 11. Ilustração do Processo Sol-Gel.[11,23]

Para a obtenção de monolítos pelo processo sol-gel, três tipos de abordagens são utilizados: a gelação de uma solução de partículas coloidais; a hidrólise e policondensação de precursores alcoóxidos ou nitratos seguidos pela secagem hipercrítica dos géis e hidrólise e policondensação dos precursores alcoóxidos seguidos por envelhecimento (tempo de espera) e secagem a temperatura ambiente.[23,26] O termo Sol, é definido como dispersões de partículas coloidais em um meio líquido. O termo Gel refere-se a um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida em seus interstícios.[11,23,26] Um colóide é uma suspensão em que a fase dispersa é tão pequena (1~1000 nm) que as forças que agem sobre as partículas são negligenciáveis com as interações denominadas forças de curto alcance tais como forças de atração de Van der Waals.[26]

A silica gel pode ser formada pelo crescimento de um arranjo de partículas coloidais ou pela formação de redes 3-D interconectadas por hidrólises simultâneas e policondensação de precursores organometálicos (como por exemplo, metais

ligados covalentemente a grupos metoxi (•OCH_3) ou etoxi (•OCH_2CH_3)).[11,23] O processo de hidrólise é rápida para alguns compostos cujas cadeias (R) dos grupos alcoóxidos são menores. No entanto, para alcoóxidos de silício, em geral, o processo de hidrólise é relativamente lento sendo necessário a utilização de catalisadores (ácidos: como HCl, e básicos: como amônia, por exemplo) para aumentar a velocidade das reações de hidrólise e policondensação. A velocidade destas reações, também é influenciada pela temperatura, natureza do solvente e tamanho dos precursores alcoóxidos, pois com o aumento na cadeia (R) destes grupos ocorre a diminuição da velocidade de hidrólise.[11,23-27] Assim, as reações do processo sol-gel consistem da hidrólise e condensação de um grupo alcooxisilano, cuja hidrólise é iniciada pela adição de água à soluções de TEOS sob condições ácidas, neutras ou básicas. Nesta primeira etapa (hidrólise), um grupo silanol é gerado. Como o alcoóxido (TEOS) não é solúvel em água, a hidrólise é promovida pela adição de co-solventes orgânicos tais como alcoóis, que ajudam a misturar moléculas dos alcoóxidos e água em solução. Na segunda etapa, grupos silanois gerados sofrem condensação na presença de outro alcoóxido ou outro grupo silanol, resultando na formação de ligações fortes de siloxanos, obtendo alcoóis (ROH) ou água como subprodutos. A figura 12 apresenta as reações fundamentais que ocorrem durante o processo sol-gel.

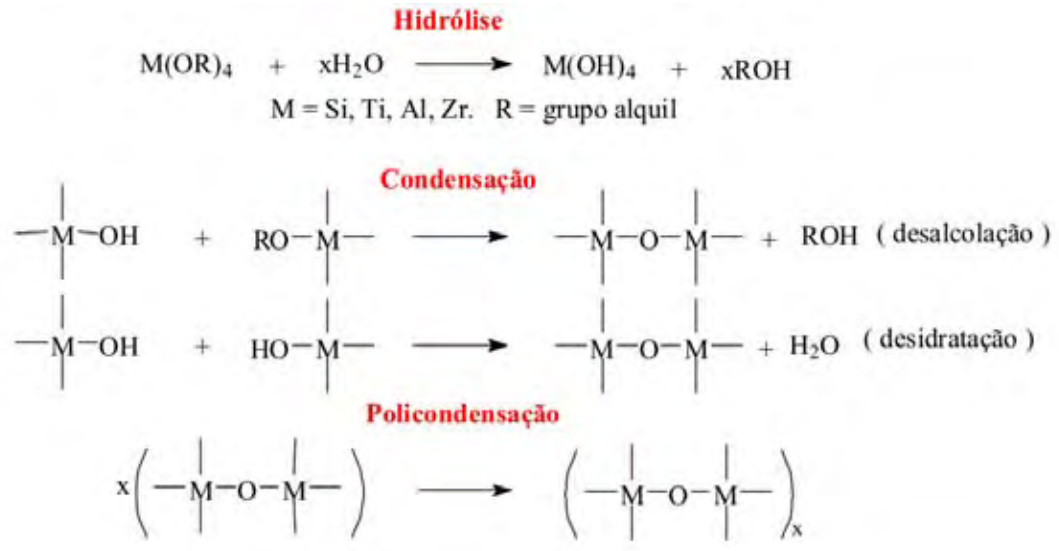


Figura 12. Ilustração das reações fundamentais que ocorrem no processo Sol-Gel.[11]

Neste contexto, dentre várias técnicas desenvolvidas para obtenção de partículas esféricas de sílica monodispersas, o processo sol-gel tem sido amplamente utilizado. No entanto, faz-se necessário o uso de soluções diluídas (para obtenção das partículas monodispersas) e longos tempos de síntese, limitando assim diversas aplicações. Para que os processos sejam industrialmente interessantes, necessita-se do controle do tamanho, morfologia e composição das partículas, o que pode ser obtido pelo processo de pirólise de aerossol, o qual apresenta como características a relativa simplicidade (de obtenção das partículas), baixo custo e produção elevada de partículas (em escala industrial) em poucos minutos, a partir de soluções de precursores moleculares.[11,23-28]

1.4.2 Pirólise de Aerossol

A pirólise de aerossol é um processo comumente usado na obtenção de uma variedade de materiais na forma de pós, incluindo metais, óxidos metálicos, cerâmicas, materiais supercondutores, fulerenos e materiais na escala nanométrica.[29] Essa técnica oferece diversas vantagens quando comparada a outras técnicas de processamento de materiais, como alta pureza das partículas produzidas, melhor uniformidade na composição química, estreita distribuição de tamanho, melhor regularidade no formato das partículas além de possibilitar a síntese de materiais multicomponentes. Outra vantagem consiste na relativa simplicidade do processo para obtenção de partículas em apenas uma única etapa e em larga escala.[11,29-32]

O processo de obtenção de partículas envolve três etapas distintas: primeiramente a nebulização da solução precursora (em gotas), transportada por um fluxo de gás de arraste (geralmente ar filtrado) até zonas de tratamento térmico. O processo de nebulização é dado pela ação de uma pastilha piezoelétrica que vibra a partir de um campo elétrico de alta freqüência. A partir do fenômeno de cavitação acústica (processo de sucessão de ondas de compreensão e dilatação no interior do líquido, gerada pela pastilha) microgotículas são ejetadas da solução precursora conduzindo a formação de um aerossol.[33,34] O fenômeno de cavitação depende da freqüência ultra-sonora, tensão superficial do solvente, da viscosidade e da temperatura da solução a ser nebulizada.

Na segunda etapa, o aerossol gerado é transportado até a primeira zona de tratamento térmico. Essa região é conhecida como zona de secagem, pela qual o solvente da solução precursora é evaporado para gerar um precipitado inicial, trabalhando com temperaturas mais baixas da ordem de 90 a 150ºC. Posteriormente, o precipitado inicial é conduzido até a segunda zona de tratamento térmico, a zona de decomposição, onde é realizada a queima de matéria orgânica a temperaturas mais elevadas (300 - 1100ºC), transformam o precipitado inicial no produto final.[29,30]

A última etapa consiste na recuperação do material final através de um filtro eletrostático sob alta tensão (em torno de 12 kV). Partículas da ordem de 1 μm e velocidades de formação de aproximadamente 1g/h são recuperadas.[35] A figura 13 mostra uma representação esquemática das etapas (sistema) do processo de pirólise de aerossol.

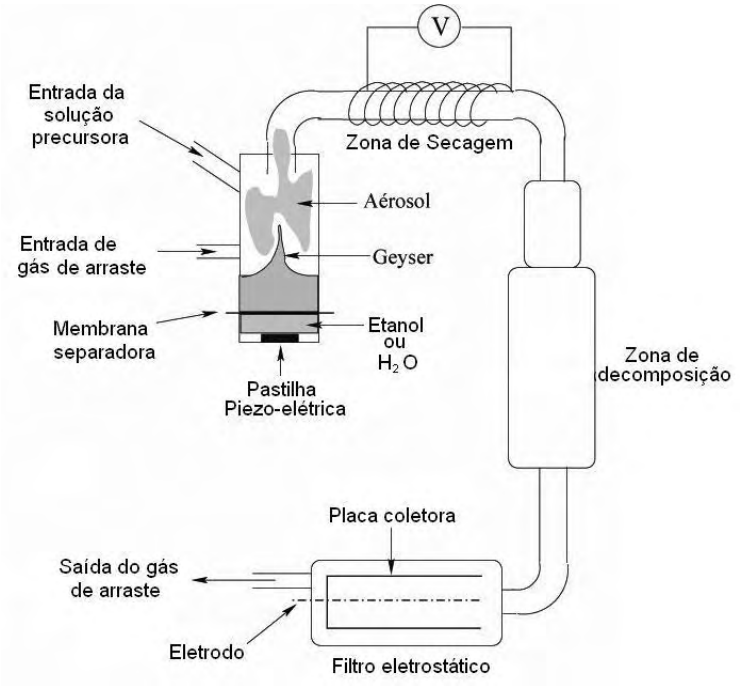


Figura 13. Representação esquemática do sistema de pirólise de aerossol.[11]

O processo de obtenção de partículas através do sistema de pirólise de aerossol possui características únicas pois por consistir num processo realizado em apenas uma única etapa (e fechado), a pureza do produto final é dependente apenas da pureza da solução precursora. Assim, a evaporação do solvente e as reações internas nas partículas conduzem a formação de partículas com alto grau de pureza (comparado a outros processos). Além disso, as partículas produzidas

são mais uniformes em composição e tamanho do que as produzidas por várias outras técnicas devido a reação estar confinada a escala micrométrica (dentro da gota).[29,30]

Como o processo de síntese depende principalmente da solução precursora escolhida, caso a escolha dos precursores não seja correta, com precursores altamente solúveis, que apresentem baixas concentrações, e formem sais permeáveis, aliados a baixas taxas de evaporação, formação de gotas de pequeno tamanho e o tempo de passagem pelos fornos, partículas ocas ou fragmentadas podem ser formadas. Partículas ocas podem ser formadas quando gradientes de concentração dos solutos são criados durante a evaporação. Caso não haja tempo suficiente para a difusão do soluto na gota, este precipita primeiramente na superfície que esta mais supersaturada. Se a crosta formada for impermeável ao solvente, a pressão gera um aquecimento dentro da partícula, conduzindo a fragmentação dos materiais.[29-32] Partículas ocas também podem ser formadas se os gases envolvidos na reação não conseguirem escapar facilmente do interior da partícula após a secagem dos precursores na superfície. A figura 14 apresenta as possibilidades de obtenção de partículas de acordo com as condições da solução precursora e variáveis do sistema.[32,35]

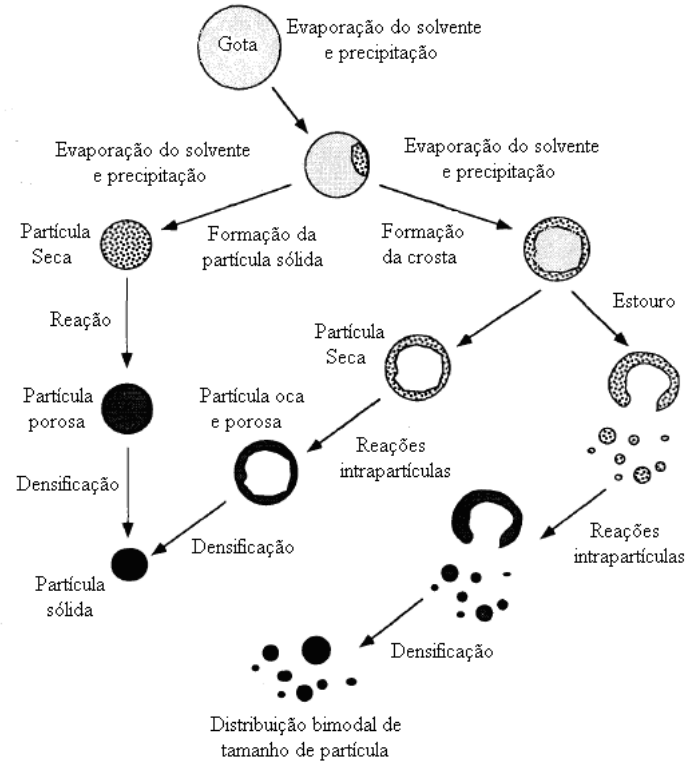


Figura 14. Processo de formação da partícula, adaptado da referência.[32]

Em 2010, Nandiyanto et al.[36] descreveram a síntese de partículas de diversas morfologias (esféricas, rosquinhas, encapsuladas, porosas, ocas, densas e filamentosas) utilizando a metodologia de secagem de aerossol (spray drying method) variando a seleção dos tipos de materiais e mudanças nas condições do processo. O controle do tamanho das partículas é discutido em função do ajuste do tamanho da gota e da concentração do precursor inicial, possibilitando o desenvolvimento de morfologias diversas que exibem aplicações potenciais em tecnologias futuras, como pode ser visto na figura 15.

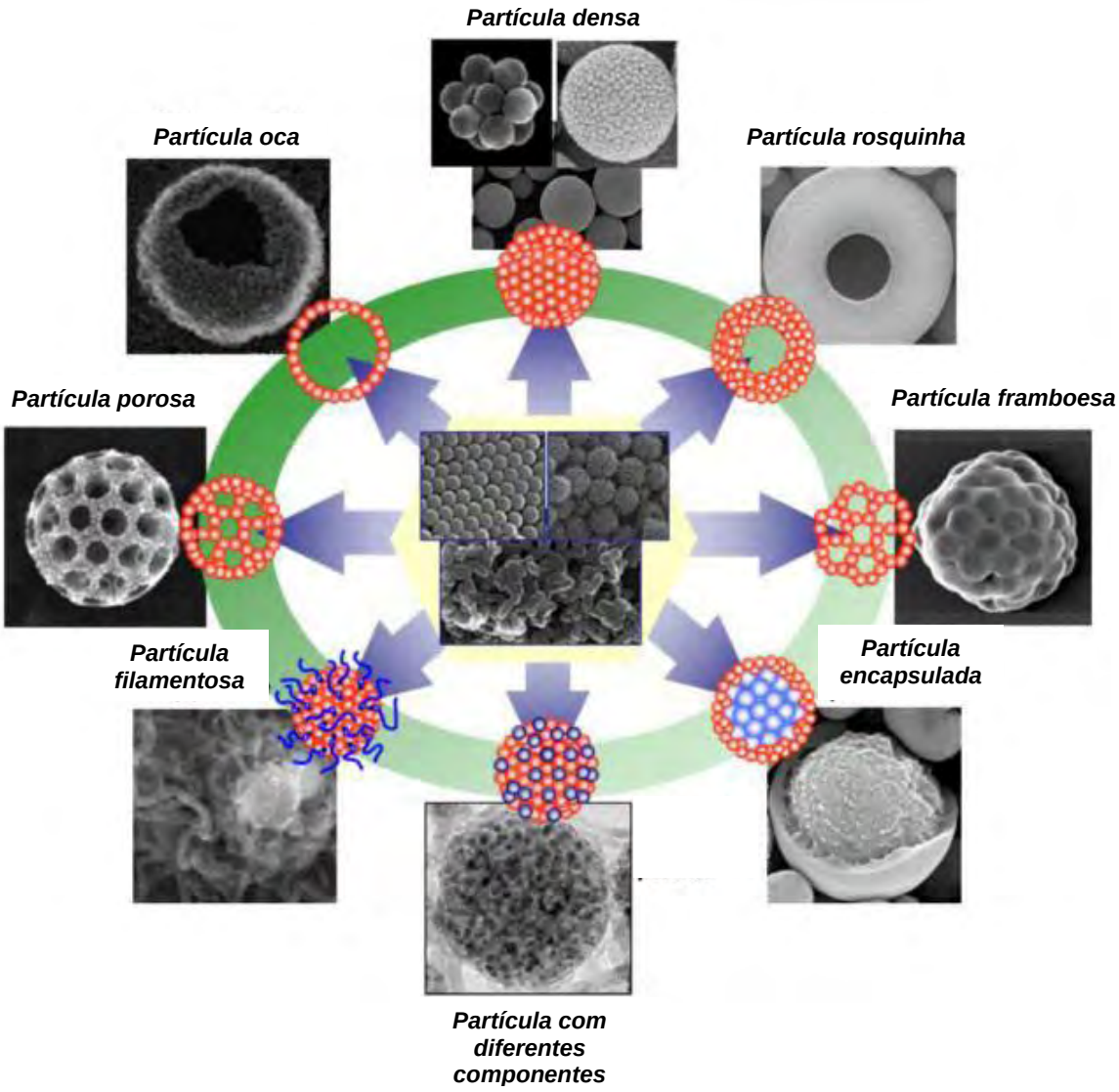


Figura 15. Várias morfologias de partículas (esféricas, rosquinhas, densas, framboesa, encapsuladas, com componentes mistos, filamentosas, porosas e ocas) preparadas usando a metodologia de secagem de aerossol (spray drying).[36]

Assim, o processo de pirólise de aerossol, possibilita obtenção de partículas mais uniformes em composição e tamanho, em apenas uma única etapa, eliminando processos de tratamento pós síntese, favorecendo a produção de materiais em larga escala, multicomponentes de alta pureza. [32-35]

1.5 Propriedades Associadas à Estrutura Mesoporosa

Os materiais mesoporosos têm sido intensamente estudados devido à possibilidade de utilização como catalisadores, trocadores iônicos, membranas, separação de gases, em liberação controlada de drogas, sensores, dispositivos eletrônicos e em aplicações ópticas como lasers, sensores ópticos, materiais fotocrômicos e matrizes dopadas.[11,37-39] As características esperadas para estes materiais incluem a capacidade de adsorção de gases e a seletividade nas reações de catálise e na separação de gases, além de uma alta área superficial, resistência e estabilidade mecânica, térmica e química. [11,37-39] Estas estruturas mesoporosas são bastante interessantes para a incorporação de metais, íons lantanídeos, corantes, e outros, possibilitando o desenvolvimento de propriedades multifuncionais. Estes materiais combinam alta estabilidade dos sistemas inorgânicos, uma nova organização das espécies dopante envolvendo mecanismos de adsorção em poros bem definidos.[11,37-39] As espécies dopantes podem sofrer mudanças importantes em suas propriedades devido ao efeito de confinamento causado pela matriz inorgânica.

Além disto, o processo de incorporação permite a proteção e o isolamento das espécies contra as interações intermoleculares e processos de fotodegradação e lixiviação, promovendo assim, o aumento da estabilidade das espécies encapsuladas, possibilitando aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas. [11,37-39]

Nesse cenário geral, diferentes estratégias para a incorporação dessas espécies em materiais mesoporosos têm sido estudadas. Como exemplo, podemos citar o método de impregnação, que promove o contato direto entre a estrutura porosa e a solução que contém a espécie de interesse. A principal desvantagem se refere à fácil lixiviação das moléculas ativas. Aplicações como fotocatalisadores ou sensores ópticos requerem estabilidade contra os processos de extração, que pode ser obtida pela ligação covalente das espécies nas paredes da sílica mesoporosa. Conseqüentemente, um dos métodos de incorporação mais utilizados nos

laboratórios é a pré-funcionalização da superfície da matriz mesoporosa, que permite posterior fixação dessas espécies. Uma metodologia alternativa envolve a modificação dos ligantes pela adição de grupamentos alcoóxidos. Isto favorece a ancoragem do complexo pela formação de ligação covalente estável sobre a superfície ou poros das partículas. Com isto, o processo de funcionalização geralmente permite incorporar espécies em matrizes sem causar alterações em suas propriedades espectroscópicas, além de aumentar sua fotoestabilidade e diminuir os efeitos da lixiviação.[39-43] Em adição, este ramo de pesquisa abre caminhos para estudos de luminescência e ajustes de parâmetros de emissão, pois os poros de diferentes diâmetros podem impor diferentes deformações a esfera de coordenação do complexo imobilizado. Além de ser possível o crescimento de nanopartículas metálicas no interior dos poros, e proporcionar estudos em MEF ("Metal enhanced fluorescence") sobre os íons lantanídeos, por exemplo. A estrutura única dos mesoporos pode favorecer uma elevada concentração de luminóforos, até 5000 vezes maior que em solução, além de evitar processos de dimerização, que são em grande parte responsáveis pela supressão de luminescência, possibilitando assim a preparação de partículas ultra luminescentes.[44]

1.6 Ligantes Alcoóxisilanos

A funcionalização de partículas de sílica tem sido objetivo de grande interesse e investigação intensiva, pois as propriedades superficiais destes materiais de sílica são amplamente influenciados pela natureza dos grupos funcionais de superfície.[45]

A sílica funcionalizada é um material versátil, e a forma para introduzir efetivamente grupos orgânicos funcionais na superfície e interior das partículas está agora sob controle para diversas aplicações. Recentemente, a modificação química de partículas de sílica nanométricas tem sido utilizada na síntese de sensores químicos, em catálise, e especialmente na síntese de novos híbridos de sílica aplicados a bionanotecnologia.[45]

O encapsulamento de compostos magnéticos, corantes orgânicos e inorgânicos são possíveis por condensação e hidrólise do tetraetoxisilano em uma reação tipo Stöber,[25] considerando que a presença de grupos silanois em sua

superfície permite modificações químicas superficiais. A combinação destas duas reações leva à nanopartículas bifuncionais (figura 16), amplamente utilizadas em aplicações biológicas como transportadores de genes ou DNA, na liberação controlada de drogas, como ferramentas de imagens (marcadores biológicos/ sensores luminescentes) ou como agentes de separação.[46]

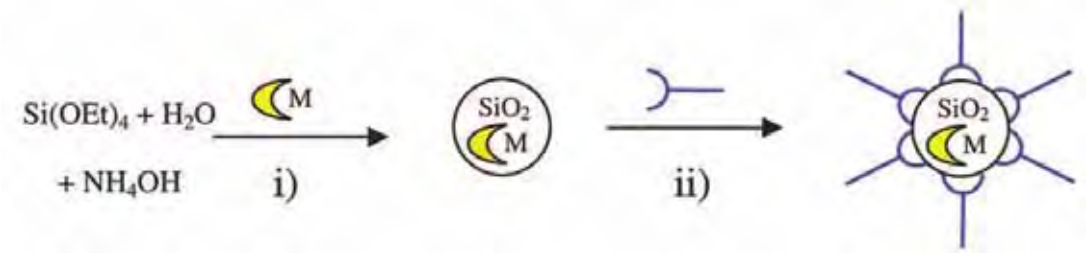


Figura 16. Incorporação de (i) metais (símbolo amarelo + M) e (ii) compostos orgânicos (ligantes azuis) a nanopartículas de sílica.[46]

Joseph[47] e colaboradores modificaram a superfície de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e SBA-15 com 3-aminopropriltrietóxisilano (APTES) e posteriormente imobilizaram complexos de clorocarbonil tris-(trifenilfosfina) de rutênio (II) pelo deslocamento de grupos fosfina. A atividade catalítica foi considerada maior para as partículas mesoporosas funcionalizadas com os complexos imobilizados, devido a maior acessibilidade dos poros, não ocorreu lixiviação dos complexos devido a funcionalização nas partículas e possibilidade de reciclagem dos materiais por reações de hidrogenação.

Rossi[48] e colaboradores utilizaram nanopartículas de sílica fluorescentes como amplificadores de sinais luminescentes em ensaios biológicos. A síntese das nanopartículas de sílica foram baseadas na metodologia Stöber, preparando esferas de sílica luminescentes pelo encapsulamento do corante inorgânico dicloro tris(1,10-fenantrolina) de rutênio (II) hidratado durante o processo de condensação de TEOS. Foi observado que a matriz de sílica proporcionou o aumento da fotoestabilidade dos corantes encapsulados além da proteção contra agentes supressores de luminescência (oxigênio molecular). A superfície destas partículas foram modificadas com grupos tióis e amino (como o apresentado na figura 18a) e posteriormente utilizadas em ensaios específicos como marcadores luminescentes de células cancerígenas.

Neste contexto, as nanopartículas de sílica oferecem a possibilidade de modificação química, e esta característica tem levado ao desenvolvimento de nanomateriais com aplicações em diferentes áreas como a química analítica, bioquímica, e catálise.

Um desafio importante é a incorporação de complexos na superfície de nanopartículas de sílica, de modo a combinar a química de metais de transição e lantanídeos com a química das nanopartículas de sílica. Uma das características mais interessantes das partículas nanométricas é que cada nanopartícula de sílica quimicamente modificada carrega milhares de espécies ativas exibindo assim propriedades luminescentes reforçadas. Esta síntese química é um desafio, e duas linhas têm de ser consideradas para o acesso a novas nanopartículas metaladas, de acordo com a figura 17.[46]

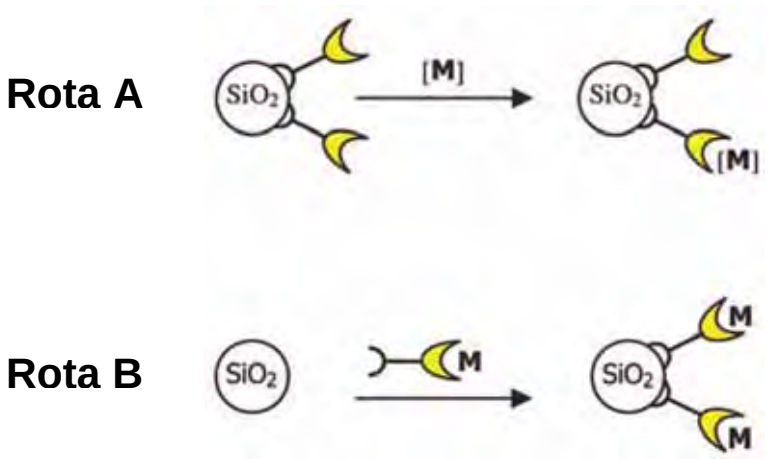


Figura 17. Síntese dos complexos de metais de transição incorporados em sílica: (Rota A) A reação de complexação do íon metálico ou quelato orgânico sobre nanopartículas de sílica e (rota B) incorporação do complexo metático na reação de organosilanos.[46]

Na Rota A os íons metálicos coordenam-se a superfície da sílica modificada organicamente através de uma reação entre um íon metálico ou um quelato e a sílica modificada. Neste caso, moléculas orgânicas previamente incorporadas contendo grupos coordenantes tais como aminoácidos, mercaptanas, nitrilotriacetatos, difenilfosfina, etilenediamino, piridil, e dipiridil ou recentemente dibenzoilmetano como os ligantes dicetonatos (figura 18).[45]

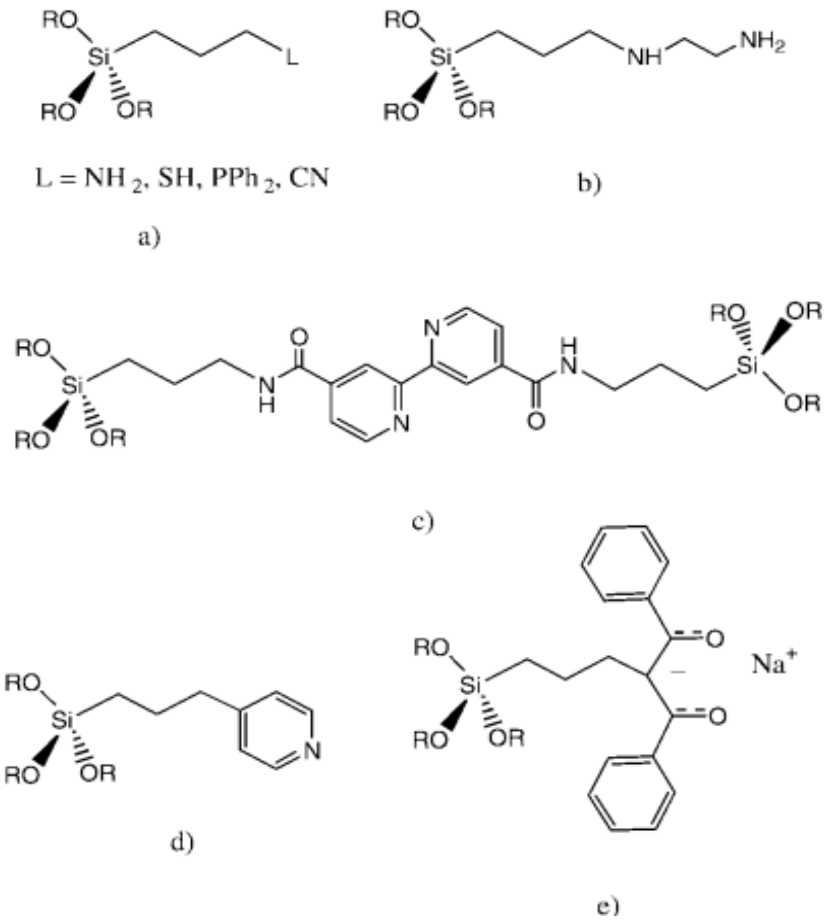


Figura 18. Alcoóxisilanos com propriedades coordenantes usadas na rota A.[45]

Cousinié[45] e colaboradores sintetizaram nanohíbridos por ancoragem de grupos organosilanos em nanopartículas de sílica. A influência da quantidade destes organosilanos presentes foi avaliada em função do pH das soluções e efeitos dos solventes. A funcionalização da superfície das nanopartículas tem sido obtidas por derivados trietoxisilil e dimetiletoxisilil indicando que estes organosilanos são bons precursores para o desenvolvimento da química de nanohíbridos.

Liu[49] e colaboradores têm encapsulado complexos de meso tetraquis (4-clorofenil) porfirina de rutênio (II) em partículas mesoporosas MCM-41 modificadas com 3-aminopropriltrietóxisilano (APTES, figura 18a) de acordo com a rota A (figura 17), visando reações catalíticas na oxidação de alcenos.

Kuman[50] e colaboradores têm utilizado este método para sintetizar partículas de sílica mesoporosa funcionalizadas com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica (dessas partículas modificadas) sem alterar suas propriedades, ou seja, eliminar surfactantes presentes na matriz sem alterar a função da superfície

modificada (ou poros) com grupos orgânicos (figura 18d) visando aplicações industriais em catálise. Oliveira[51] e colaboradores recentemente demonstraram a possibilidade de obter partículas mesoporosas metaladas por complexação de $EuCl_3$ com sílica mesoporosa modificada pelo grupo dibenzoilmetano (figura 18e). Estes autores relatam a incorporação de 0,064 mmol de európio por grama de sílica, o que corresponde a coordenação de apenas 10 % da quantidade dos ligantes dibenzoilmetano presentes (funcionalizados) na matriz mesoporosa. A Rota de síntese A, portanto, não conduz a formação de superfícies funcionalizadas homogêneas, provavelmente devido ao impedimento estérico aos complexos adicionados e/ou inacessibilidade de todos os sítios coordenantes resultando em uma reação não quantitativa. Isto é confirmado por Xu [52,53] e colaboradores, que recentemente relataram o desenvolvimento de nanopartículas contendo quelatos lantanídeos fluorescentes para ensaios imunofluorométricos com detecção resolvida no tempo (TRF). Os autores têm obtido nanopartículas contendo concentrações elevadas de luminóforos e lantanídeos ligados covalentemente a quelatos sobre a superfície da sílica modificada(com grupos amina, APTMS), obtendo nanopartículas de acordo com a rota A (figura 17). No entanto, cinco ciclos de funcionalização são necessários para obter as nanopartículas funcionalizadas.

Estas limitações como superfície heterogênea e baixa taxa de incorporação, conduziram a via alternativa B ilustrada na figura 17, para a qual são esperadas taxas mais elevadas de incorporação, embora sejam necessárias sínteses prévias de complexos metálicos organosilados. Isso pode ser comprovado por Duarte [54] e colaboradores que desenvolveram uma estratégia original (baseada na rota B) para síntese de materiais híbridos luminescentes a base de sílica contendo complexos de európio (III) modificados por grupos organosilanos. O complexo $Eu(TTA\text{-}Si)_3$ foi sintetizado e covalentemente ligado a três diferentes tipos de partículas de sílica: nanopartículas de sílica comercial (Ludox AS40), partículas de sílica mesoporosa preparadas pela metologia de pirólise de aerossol e partículas de sílica preparadas por microemulsão inversa. Taxas de ancoragem consideráveis destes complexos (baseados na rota B) foram comparados a obtenção de nanohíbridos a partir da rota A, de acordo com a tabela 1.

Tabela 1. Taxas de ancoragem em mmol de complexos por gramas de sílica (mmol.g^{-1}) de acordo com as rotas A e B.

Rotas	Matriz	mmol de complexos.g^{-1} sílica
B	SiO_2 mesoporosa	0,41 [54]
B	SiO_2 densa	0,21 [54]
A	SiO_2 mesoporosa	0,064 [51]
B	SiO_2 densa	0,41 [45]
B	SiO_2 densa	0,26 [45]

Assim, a fim de desenvolver reações gerais de funcionalização de nanopartículas de sílica, a partir da rota B, foram sintetizados derivados organosilildipiridínicos (figura 19), contendo grupos trialcoóxisilanos (L3) e dimetiletoóxisilanos (L1).[46] Além disso, observa-se nesses derivados a presença do grupo dipiridil, cromóforo que promove absorção intensa de luz e transferência de energia de forma eficiente, a fim de "alimentar" os estados excitados centrados nos metais complexados.

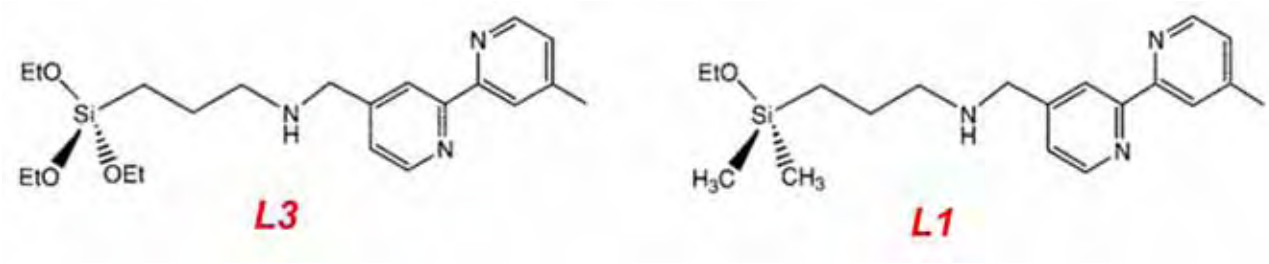


Figura 19. Ligantes dipiridínicos modificados pela adição de grupos alcoóxisilanos: L3 (4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)aminometil-2,2' –bipiridina) e L1 (4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil) aminometil-2,2' –bipiridina).[46]

Neste contexto, a síntese de complexos que apresentam derivados organosilados, favorece a formação de ligação covalente estável sobre a superfície ou poros das partículas (hidrólise dos grupos alcoóxisilanos na superfície da matriz).

Dentre várias possibilidades de complexos a serem estudados, compostos de Ru (II) com ligantes polipiridínicos apresentam amplo interesse sob o ponto de vista fotoquímico. O motivo para o estudo intenso desses compostos baseia-se na combinação única de propriedades como estabilidade química, propriedades redox (nos estados fundamental e excitado), intensidade de luminescência e tempo de vida de estado excitado.[55]

1.7 Compostos de Ru (II)

O estudo desta classe de complexos tem estimulado o crescimento de vários ramos da química. Em particular, complexos polipiridínicos de Ru (II) tem papel chave no desenvolvimento da fotoquímica, fotofísica, fotocatálise, eletroquímica, foto eletroquímica, quimio e eletroquimiluminescência, e na transferência de energia e elétrons.[55-60] Nos últimos 15 anos, complexos polipiridínicos de Ru (II) têm contribuído altamente para o desenvolvimento da fotoquímica supramolecular, em particular, a aspectos relacionados a fotoindução de processos de transferências de elétrons e energia em agregados supramoleculares, incluindo complexos metálicos polinucleares luminescentes, dendrímeros ativos por luz, células artificiais captadoras de luz, dispositivos de separação de carga fotoinduzidos e sensores luminescentes.[55]

O Ru (II) apresenta configuração eletrônica da camada de valência do tipo d^6 e os ligantes polipiridínicos são frequentemente moléculas incolores possuindo orbitais doadores do tipo σ localizados nos átomos de nitrogênio e orbitais doadores do tipo π e receptores do tipo π^* deslocalizados nos anéis aromáticos. Dependendo dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas pode-se observar transições de transferência de carga metal-ligante (TCML, transições $\boldsymbol{\pi_M \rightarrow \pi_L^*}$), transições centradas no metal (CM, transições $\boldsymbol{\pi_M \rightarrow \sigma_M^*}$) ou ainda transições centradas nos ligantes (CL, transições $\boldsymbol{\pi_L \rightarrow \pi_L^*}$), de acordo com a figura 20a. [55,56]

Na figura 20b observa-se a transição TCLM para o complexo polipiridínico $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ exibindo simetria D_3. De modo detalhado, os orbitais HOMOs são $\pi_M a_1$ (d) e $\pi_M e$ (d) localizados no metal, e os orbitais LUMOs são $\pi_L a_1$ (Ψ) e $\pi_L e$ (Ψ), os quais são localizados nos ligantes. [55,56]

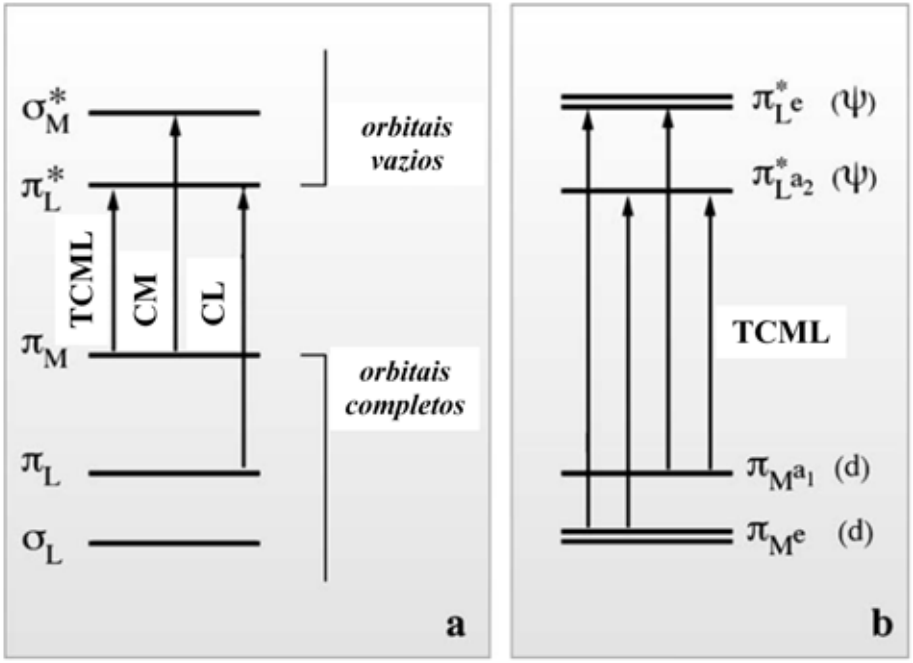


Figura 20. a) Diagrama de orbitais moleculares simplificados para complexos polipiridínicos de Ru (II) em simetria octaédrica e **b)** representação detalhada da transição TCML em simetria D_3.[55,56]

Quando os estados excitados de mais baixa energia são CL, estes não sofrem decaimento não radiativo rápido, assim propriedades de luminescência podem ser observadas, contrário ao observado para estados excitados CM. A energia dos estados excitados CM, ^{3}TCML e CL são dependentes da força do campo ligante, de propriedades redox dos ligantes e metal e propriedades intrínsecas dos ligantes, respectivamente. Assim, para uma série de complexos de íons metálicos, principalmente o orbital do estado de menor energia, pode ser controlado por escolhas adequadas de ligantes. Para a maior parte de complexos polipiridínicos, o estado excitado de menor energia é o nível ^{3}TCML a partir do qual transições não-radiativas são relativamente ineficientes e, portanto o tempo de vida é relativamente longo (alguns microssegundos). Este tempo de vida é longo o suficiente para que o complexo em solução encontre outras moléculas e processos de transferência de energia ou mesmo doação ou recepção de elétrons possam ocorrer envolvendo o estado excitado. A figura 21, mostra os processos possíveis. A energia disponível para transferência de energia é de 2,12 eV e os potenciais de redução e oxidação são +0,84 e -0,86 V. Isto quer dizer que o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

no estado excitado é ao mesmo tempo um bom doador de energia, um bom doador de elétrons e um bom receptor de elétrons.[55-57]

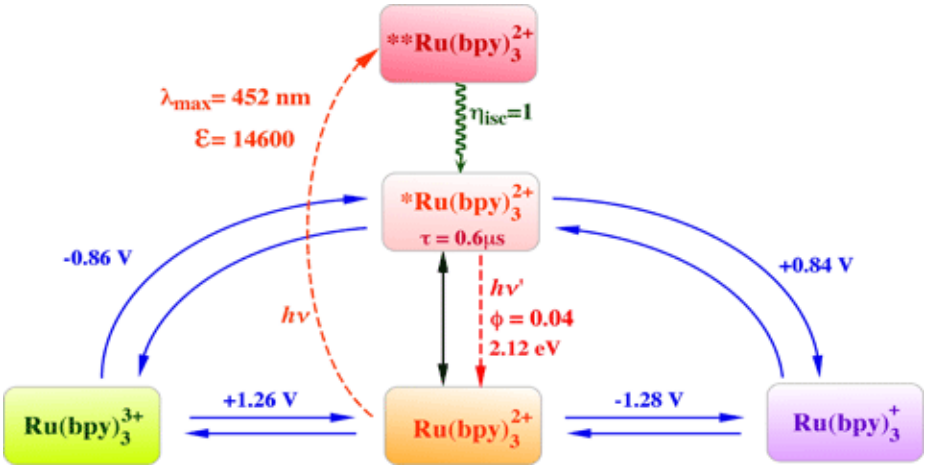


Figura 21. Quantidades relevantes para processos de transferência de energia e de elétrons no complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. $^{**}[Ru(bpy)_3]^{2+}$ indica estados excitados de alta energia permitidos por spin e $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ o estado excitado de menor energia proibido por spin (^{3}TCML no texto).[55]

Desde que complexos polipiridínicos de Ru (II) exibem propriedades fotoquímicas interessantes e podem ser preparados por rotas sintéticas relativamente fáceis, o número de espécies supramoleculares fotoativas baseadas em complexos de Ru (II) tem se tornado extraordinariamente grande. Assim, diversos sistemas supramoleculares têm utilizado esses complexos como unidades fotoativas tais como dendrímeros, “clusters”, ou em sistemas cujos outros componentes ativos estruturais são de natureza orgânica. O objetivo destes sistemas supramoleculares são essencialmente desenvolver sistemas para a conversão de energia luminosa em outras formas de energia (energia química e elétrica) e desenvolver sistemas focados em elaboração de informação, incluindo sensores. [55-57] Nikolaou [57] e colaboradores utilizaram compostos de Ru (II) na síntese de sistemas complexos, “clusters” trinucleares de rutênio, observando que é possível modular a comunicação eletrônica entre os núcleos metálicos e identificá-los (distintamente) via medidas eletroquímicas, propriedades de emissão e tempo de vida do cromóforo emissor.

O efeito da interação de complexos de rutênio fotoativos com sistemas biológicos tem sido extensivamente estudados. Por causa das excelentes propriedades do estado excitado de complexos polipiridínicos de Ru (II), estes sistemas são empregados como sondas de sítios biológicos, agentes de fotoclivagem e como inibidores de funções biológicas.[55]

Pramod e colaboradores [58] apresentaram sistemas nanohíbridos compostos por complexos polipiridínicos de rutênio modificados com grupos tióis, funcionalizados em nanoparticulas de ouro, demonstrando processos de fotoindução (deslocamento de carga mediados por luz) nas nanopartículas, de acordo com a figura 22. Tais sistemas híbridos podem ser extendidos para o desenvolvimento de aplicações fotocatalíticas e na síntese de sensores químicos e biológicos.[58]

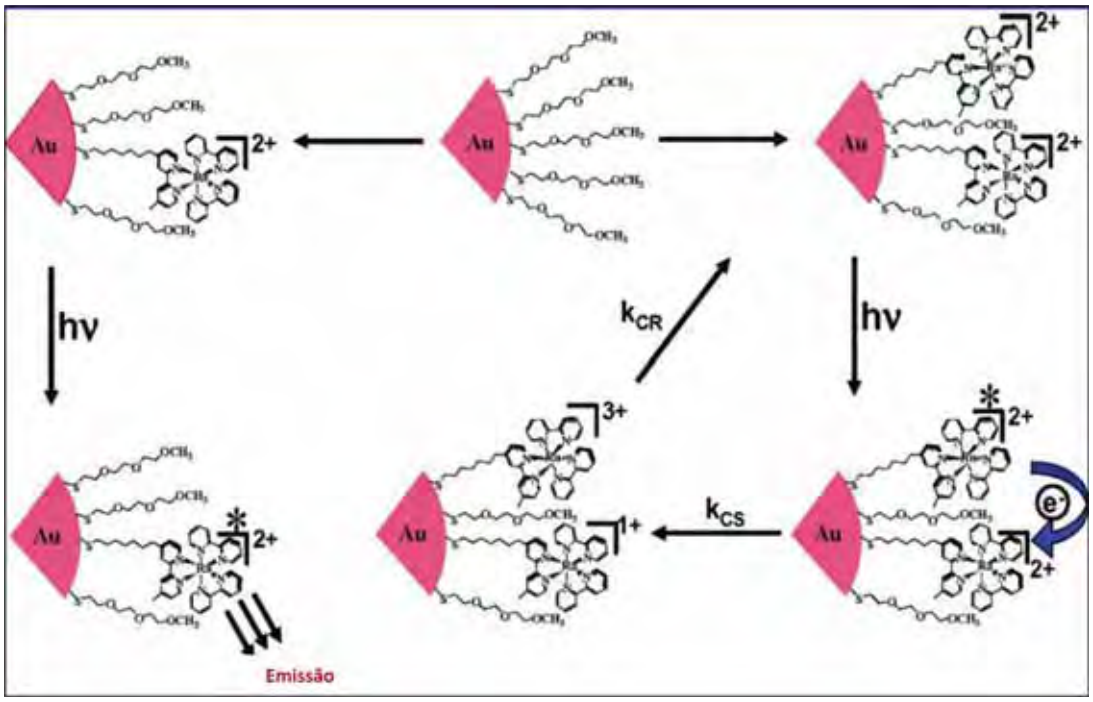


Figura 22. Processos induzidos por luz em nanopartículas de ouro funcionalizadas com complexos de Ru (II).[58]

Uma das principais aplicações envolvendo complexos polipiridínicos de Ru (II) envolve a construção de dispositivos de células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corantes, que possuem propriedades interessantes para aplicação no campo da conversão de energia solar, em particular células fotovoltaicas. Esses dispositivos operam a nível molecular mostrando estabilidade e eficiência necessária

para potenciais aplicações, além de envolver várias áreas de estudos tais como nanotecnologia, ciência dos materiais, transferência de elétrons interfacial, fotoquímica supramolecular e eletroquímica.

Grätzel e colaboradores [42,43,59,60] tem desenvolvido células solares baseadas na sensibilização de filmes óxidos mesoscópicos por corantes baseados em complexos de rutênio. Estes sistemas apresentaram boa eficiência de conversão, de acordo com os processos fundamentais de acolhimento de luz pelos sensibilizadores, transferência eletrônica dos cromóforos excitados eletronicamente para a banda de condução do óxido semicondutor (geralmente TiO_2). Além de conduzirem a maior eficiência de conversão, as células solares sensibilizadas por corantes apresentam potencial para redução de custos e simplificada manufatura.

Assim, aliar propriedades únicas de complexos de Ru (II) como estabilidade química, propriedades redox (nos estados fundamental e excitado), intensidade de luminescência e tempo de vida de estado excitado [55] com matrizes de sílica mesoporosas, que apresentam alta área superficial, resistência e estabilidade mecânica, térmica e química, favorecem a obtenção de novos materiais nanohíbridos luminescentes com aplicações nas mais diversas áreas de estudo.

Portanto, a utilização de complexos com ligantes modificados por grupamentos alcoóxisilanos associados a matrizes mesoporosas estruturadas, conduz a obtenção de materiais multifuncionais, apresentando altas taxas de complexos (em relação a outras rotas citadas) ligados covalentemente, sem a alteração das propriedades iniciais dos complexos livres.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Preparação e ancoragem de complexos de rutênio com ligantes sililados em sílica mesoporosa obtida por pirólise de aerossol.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparação de partículas mesoporosas de óxidos de silício, através da metodologia de pirólise de aerossol. Controle da estrutura dos mesoporos pela utilização de diferentes surfactantes.
- Síntese e caracterização de diferentes complexos de rutênio via ligantes modificados por grupamentos alcoóxisilanos.
- Imobilização dos complexos de rutênio no interior da estrutura mesoporosa via ligação covalente.
- Caracterização das propriedades luminescentes destas partículas e estudo do controle da esfera de coordenação, como por exemplo, através da influência das geometrias imposta aos complexos pelos diferentes diâmetros de poros.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Síntese de Matrizes Mesoporosas por Pirólise de Aerossóis

Foram preparados materiais com a utilização de dois surfactantes diferentes visando a obtenção de tamanhos de poros diferentes e avaliar este efeito na imobilização dos luminóforos.

A metodologia utilizada foi adaptada da rota de Baccile et al.[44] A solução precursora foi obtida pela homogeneização do alcoóxido tetraetilortosilicato (TEOS) em uma solução de água/etanol (pH = 1,2, HCl) contendo como agentes direcionadores de estrutura os surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), figura 23, ou o copolímero polioxietileno-polioxipropileno-polioxietileno (Pluronic F-68), figura 24. Para a solução contendo o CTAB a razão molar da solução precursora foi de CTAB : TEOS : H_2O : Etanol (0,16 : 1: 80 : 7), respectivamente. Com relação ao Pluronic F-68, a razão molar da solução precursora foi de Pluronic F-68 : TEOS : H_2O : Etanol (0,226 : 1 : 160 : 1) respectivamente.[11]

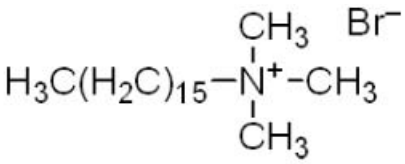


Figura 23. Estrutura química do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

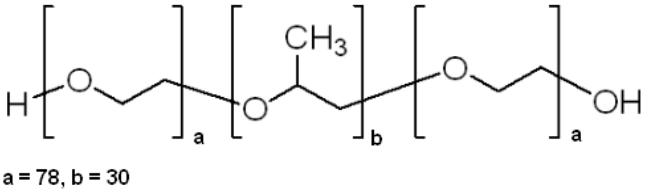


Figura 24. Estrutura química do copolímero polioxietileno-polioxipropileno-polioxietileno (Pluronic F-68).

Os sóis de sílica foram utilizados no sistema de pirólise de aerossóis. O nível da solução precursora na câmara de nebulização foi mantido constante pela

utilização de uma bomba peristáltica. A nebulização foi gerada por uma pastilha piezo-elétrica (2,4 MHz e 30 W) e o aerossol formado foi carregado à fluxo constante (aproximadamente 0,83 $L.min^{-1}$) através do sistema, passando inicialmente pela zona de secagem à 100 ºC. Após a secagem, o aerossol passa pela zona de decomposição à 700 ºC, e o pó obtido foi coletado com o auxílio de um filtro eletrostático, trabalhando com uma diferença de potencial de 12 kV.[11]

3.2 Preparação dos Complexos e Modificação dos Ligantes Via Grupos Alcoóxidos

A síntese dos ligantes organosilanos e posterior preparação dos complexos foi realizada a partir da metodologia proposta por Cousinié et al.[67], de acordo com os procedimentos descritos na sequência.

3.2.1 Síntese do ligante 4-metil-4'-(N-trietóxisililpropil)amino-metil-2,2'-bipiridina (L3)

<u>1ª etapa - Obtenção do aldeído</u> (figura 25):

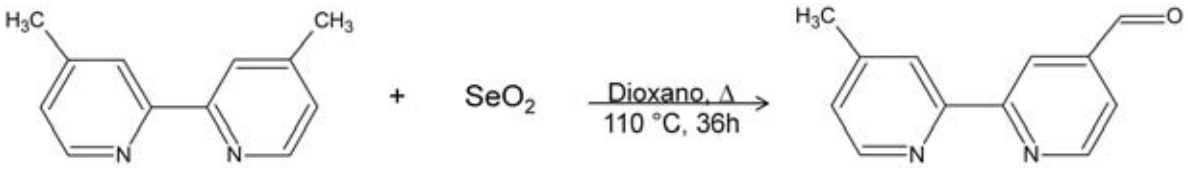


Figura 25. Esquema reacional para obtenção do 4-aldeído-4'-metilbipiridina.

Em 100 mL de dioxano (PROLAB) foram adicionados 2,55 g (13,56 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (FLUKA) e 1,55 g (13,97 mmol) de dióxido de selênio (SeO_2 ACROS). O meio reacional foi mantido sob refluxo em atmosfera de nitrogênio durante 36 h. Após esse período, filtrou-se a quente e deixou-se o filtrado em repouso por uma hora. Filtrou-se novamente e evaporou-se o solvente à pressão reduzida até a secagem. O pó obtido foi dissolvido em 750 mL de acetato de etila (ACROS), lavado uma vez com 50 mL de uma solução aquosa de carbonato de

sódio 0,1 mol.L^{-1} (ACROS) e, na sequência, foi extraído três vezes com 75 mL de uma solução aquosa de bisulfito de sódio 0,2 mol.L^{-1} (ACROS) acidificado à pH = 5 (utilizou-se HCl 6 mol.L^{-1} para acidificar a solução de bisulfito de sódio à pH = 5). A solução aquosa de bisulfito de sódio foi baseificada à pH = 10 com uma solução de carbonato de sódio 0,1 mol.L^{-1} (ACROS) e, posteriormente, foram adicionados 100 mL de diclorometano (ACROS) quatro vezes (4x100 mL) para extrair o aldeído para a fase orgânica. Adicionou-se Na_2SO_4 a fase orgânica obtida, filtrou-se sob pressão reduzida e evaporou-se à pressão reduzida o solvente. O aldeído 4-aldeído-4'-metilbipiridina foi obtido na forma de um pó branco com rendimento de 50 %.

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ ppm = 2,47 (s, 3H, CH_3 (7)); 7,20 (d, 1H, CH (5'), J = 6 Hz); 7,73 (d, 1H, CH (5), J = 6 Hz); 8,28 (s, 1H, CH (3')); 8,58 (d, 1H, CH (6'), J = 6 Hz); 8,83 (s, 1H, CH (3)); 8,89 (d, 1H, CH (6), J = 6 Hz); 10,18 (s, 1H, CH (8)).

2ª etapa - Adição do grupo silanol (figura 26):

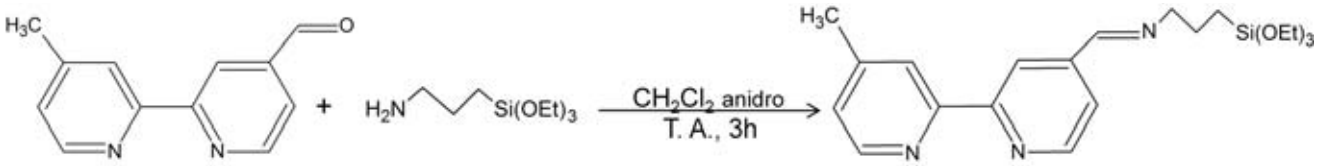


Figura 26. Esquema reacional para obtenção da 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)iminometil-2,2'bipiridina.

681 μL (2,83 mmol) de 3-aminopropil-trietoxisilano (99 %, ALDRICH) e 0,562 g (2,83 mmol) do aldeído recuperado foram dissolvidos em 40 mL de clorofórmio anidro. Deixou-se sob agitação durante 3 h a temperatura ambiente e atmosfera de nitrogênio. Após esse período, o solvente foi evaporado à pressão reduzida. A imina 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)iminometil-2,2'bipiridina foi obtida na forma de um óleo com coloração amarela, com rendimento entre 90 e 100 %.

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$): 0,61 (m, 2H, CH_2 (11)); 1,19 (t, 9H, CH_3 (14), J = 7,5 Hz); 1,79 (m, 2H, CH_2 (10)); 2,38 (s, 3H, CH_3 (7)); 3,61 (m, 2H, CH_2 (9)); 3,76 (q, 6H, CH_2 (13), J = 7,5 Hz); 7,08 (d, 1H, CH (5'), J = 6 Hz); 7,63 (d, 1H, CH (5), J = 6 Hz); 8,18

(s, 1H, CH (3')); 8,29 (s, 1H, CH (3)); 8,48 (d, 1H, CH (6') ,J = 6 Hz); 8,52 (s, 1H, CH (8)); 8,65 (d, 1H, CH (6), J = 6 Hz).

3ª etapa - redução da imina (figura 27):

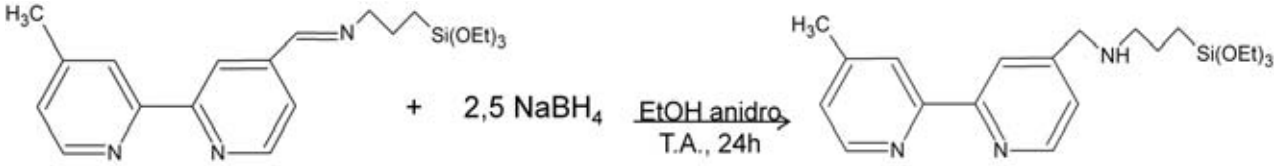


Figura 27. Esquema reacional para obtenção da 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina.

1,13 g (2,83 mmol) da 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)iminometil-2,2'bipiridina obtida na etapa 2 foram dissolvidos em 80 mL de etanol anidro e na sequência foram adicionados 0,267 g (7,08 mmol) de borohidreto de sódio ($NaBH_4$, ACROS). Deixou-se sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente e atmosfera de nitrogênio. Após esse período, evaporou-se o etanol à pressão reduzida (com aquecimento à 60 °C). Ao resíduo obtido foram adicionados 50 mL de água e na sequência, três extrações com diclorometano foram realizadas (3x50 mL). A fase orgânica contendo a amina foi recuperada. Secou-se a fase orgânica com Na_2SO_4, sob agitação. A solução obtida foi filtrada e, sequencialmente, o solvente foi evaporado à pressão reduzida. Obteve-se assim a amina 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)aminometil-2,2'bipiridina na forma de um óleo com coloração amarela e pureza satisfatória, com rendimento de 90 %.

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$): 0,65 (m, 2H, CH_2 (11)); 1,21 (t, 9H, CH_3 (14) , J = 7 Hz); 1,64 (m, 2H, CH_2 (10)); 2,41 (s, 3H, CH_3 (7)); 2,65 (m, 2H, CH_2 (9)); 3,79 (q, 6H, CH_2 (13) , J = 7 Hz); 3,89 (s, 2H, CH_2 (8)); 7,13 (d, 1H, CH (5'), J = 6 Hz); 7,26 (d, 1H, CH (5), J = 6 Hz); 8,22 (s, 1H, CH (3')); 8,31 (s, 1H, CH (3)); 8,53 (d, 1H, CH (6'), J = 6 Hz); 8,61 (s, 1H, CH (6), J = 6 Hz).

3.2.2 Síntese do ligante 4-metil-4'-(N-dimetiletóxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina (L1)

A síntese da 4-aldeído-4'-metilbipiridina foi realizada conforme o procedimento descrito na primeira etapa da figura 25. Na sequência, foi realizada a síntese do ligante imino contendo um grupo alcoóxisilano.

2ª etapa - Adição do grupo silanol (figura 28):

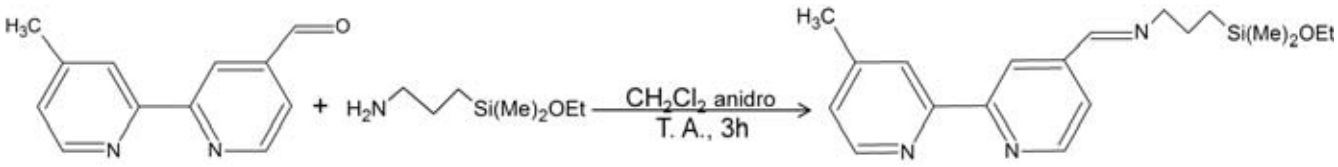


Figura 28. Esquema reacional para obtenção da 4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)iminometil-2,2'-bipiridina.

533 μL (2,83 mmol) de 3-aminopropil-dimetiletoxisilano (99 %, ALDRICH) e 0,562 g (2,83 mmol) do aldeído recuperado foram dissolvidos em 40 mL de clorofórmio anidro. Deixou-se sob agitação durante 3 h a temperatura ambiente e atmosfera de nitrogênio. Após esse período, o solvente foi evaporado à pressão reduzida. A imina 4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)iminometil-2,2'bipiridina foi obtida na forma de um óleo com coloração amarela, com rendimento entre 90 e 100 %.

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$): 0,07 (m, 6H, CH_3 (12)); 0,59 (m, 2H, CH_2 (11)); 1,13 (t, 3H, CH_3, (14) J = 9 Hz); 1,72 (m, 2H, CH_2 (10)); 2,43 (s, 3H, CH_3 (7)); 3,64 (m, 4H, CH_2 (9)); 7,12 (d, 1H, CH (5'), J = 6 Hz); 7,67 (d, 1H, CH (5), J = 6 Hz); 8,19 (s, 1H, CH (3')); 8,30 (s, 1H, CH (3)); 8,49 (d, 1H, CH (6) ,J = 6 Hz); 8,51 (s, 1H, CH (8)); 8,54 (d, 1H, CH (6'), J = 6 Hz).

3ª etapa - redução da imina (figura 29):

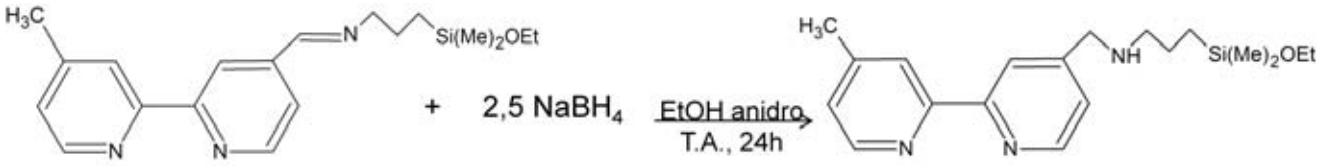


Figura 29. Esquema reacional para obtenção da 4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina.

1,13 g (2,83 mmol) da 4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)iminometil-2,2'-bipiridina obtida foram dissolvidos em 80 mL de etanol anidro e depois, adicionou-se 0,267 g (7,08 mmol) de borohidreto de sódio ($NaBH_4$, ACROS). Deixou-se sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente e atmosfera de nitrogênio. Após esse período, evaporou-se o etanol à pressão reduzida (com aquecimento à 60 °C). Ao resíduo obtido foram adicionados 50 mL de água e, na sequência, três extrações com diclorometano foram realizadas (3x50 mL). A fase orgânica contendo a amina foi recuperada. Secou-se a fase orgânica com Na_2SO_4, sob agitação. A solução obtida foi filtrada e, sequencialmente, o solvente foi evaporado à pressão reduzida. Obteve-se assim a amina 4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)aminometil-2,2'bipiridina na forma de um óleo com coloração amarela e pureza satisfatória, com rendimento de 82 %.

RMN ^{1}H (δ ppm, $CDCl_3$): 0,01 (m, 6H, CH_3 (12)); 0,51 (m, 2H, CH_2 (11)); 1,08 (t, 3H, CH_3 , (14) J = 6 Hz); 1,44 (m, 2H, CH_2 (10)); 2,36 (s, 3H, CH_3 (7)); 2,55 (m, 2H, CH_2 (9)); 3,55 (q, 2H, CH_2 (13), J = 6 Hz); 3,78 (s, 2H, CH_2 (8)); 7,04 (d, 1H, CH (5'), J = 6 Hz); 7,22 (d, 1H, CH (5), J = 6 Hz); 8,14 (s, 1H, CH (3')); 8,22 (s, 1H, CH (3)); 8,45 (d, 1H, CH (6') ,J = 6 Hz); 8,52 (d, 1H, CH (6'), J = 6 Hz).

3.2.3 Síntese do precursor $Ru(bpy)_2Cl_2$

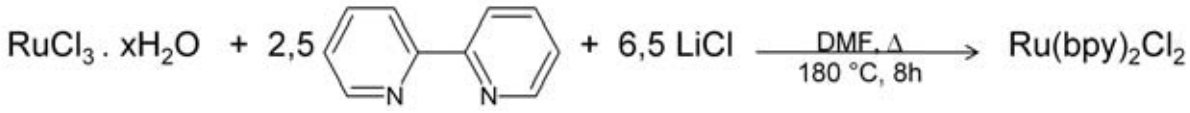


Figura 30. Reação de obtenção do precursor de rutênio (II).

$Ru(bpy)_2Cl_2$ (figura 30): 1 g (1,93 mmol) de cloreto de rutênio (III) hidratado ($RuCl_3 . xH_2O$, ALDRICH) foi dissolvido em 50 mL de dimetilformamida (ACROS), neste meio reacional, adicionou-se 0,754 g (4,83 mmol) de 2,2'-bipiridina (ALDRICH) e 0,532 g (12,55 mmol) de cloreto de lítio (LiCl, PROLABO). O meio reacional foi mantido sob refluxo à 150 °C durante 8 horas. Após esse período, o meio reacional foi resfriado lentamente à temperatura ambiente, quando adicionou-se 250 mL de acetona. A mistura reacional foi resfriada em geladeira por 24 h. Na sequência, a mistura foi filtrada à pressão reduzida e o pó obtido lavado 3 vezes com 20 mL de água (3x20 mL) e depois 3 vezes com 20 mL de éter (3x20 mL). Foi obtido o complexo desejado na forma de um pó preto com rendimento de 70 %.

3.2.4 Síntese de $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$

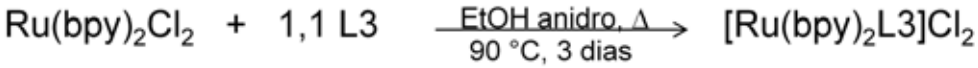


Figura 31. Reação de obtenção do complexo de rutênio (II).

Em um balão mantido sob atmosfera inerte (nitrogênio), 0,180 g (0,44 mmol) do ligante L3 foram solubilizados em 50 mL de etanol anidro, depois 0,200 g (0,41 mmol) de $Ru(bpy)_2Cl_2$ foram adicionados. O meio reacional foi submetido a uma atmosfera de nitrogênio e colocado para aquecer sob refluxo (90 °C) durante 3 dias. Evaporou-se um pouco do solvente e depois adicionou-se acetona suficiente para a precipitação do produto. A solução foi colocada em banho de gelo durante 5 h e depois filtrada à pressão reduzida. Após filtrado, o produto obtido foi seco à pressão

reduzida. O complexo de rutênio com o ligante L3 foi obtido na forma de um pó marrom alaranjado, com rendimento de 95 a 98 %.

3.2.5 Síntese do complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$

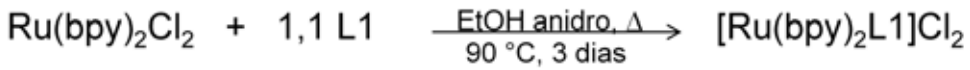


Figura 32. Reação de obtenção do complexo de rutênio (II).

Em um balão mantido sob atmosfera inerte (nitrogênio), 0,151 g (0,44 mmol) do ligante L1 foram solubilizados em 50 mL de etanol anidro, depois 0,200 g (0,41 mmol) de $Ru(bpy)_2Cl_2$ foram adicionados. O meio reacional foi submetido a uma atmosfera de nitrogênio e colocado para aquecer sob refluxo (90 °C) durante 3 dias. Evaporou-se um pouco do solvente e depois adicionou-se acetona suficiente para a precipitação do produto. A solução foi colocada em banho de gelo durante 5 h e depois filtrada à pressão reduzida. Após filtrado, o produto obtido foi seco à pressão reduzida. O complexo de rutênio com o ligante L1 foi obtido na forma de um pó marrom alaranjado, com rendimento de 71 %.

3.2.6 Ancoragem dos complexos luminescentes em nanopartículas de sílica mesoporosa

Foram realizadas quatro reações de funcionalização da superfície das matrizes de sílica mesoporosa com os complexos apresentando os ligantes modificados via grupos alcooxisilanos.

Primeira reação: foram dissolvidos 0,150 g do complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ em 20 mL de etanol anidro (ALDRICH), com posterior adição de 0,300 g de sílica mesoporosa preparada com surfactante CTAB.

Segunda reação: foram dissolvidos 0,100 g do complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ em 20 mL de etanol anidro (ALDRICH), com posterior adição de 0,200 g de sílica mesoporosa preparada com surfactante CTAB.

Terceira reação: foram dissolvidos 0,100 g do complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ em 20 mL de etanol anidro (ALDRICH), com posterior adição de 0,200 g de sílica mesoporosa preparada com surfactante pluronic F-68.

Quarta reação: foram dissolvidos 0,100 g do complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ em 20 mL de etanol anidro (ALDRICH), com posterior adição de 0,200 g de sílica mesoporosa preparada com surfactante pluronic F-68.

As reações de funcionalização foram mantidas sob agitação por 72 h a temperatura ambiente. Após esse período, foram submetidas à diálise durante 4 dias (água MiliQ) com troca de água a cada quatro horas e medidas de condutividade realizadas (até não observar mais a presença de íons). Posteriormente, as soluções obtidas a partir de cada reação, foram centrifugadas à 10000 rpm. Os sobrenadantes foram separados, as amostras levadas à estufa para secagem à 50 °C durante 1 dia. Finalmente, as partículas funcionalizadas foram obtidas, com coloração alaranjada.

Os produtos obtidos na 1ª reação, 2ª, 3ª e 4ª, serão a partir daqui, nomeados $Ru(bpy)_2L3$-C, $Ru(bpy)_2L1$-C, $Ru(bpy)_2L3$-F e $Ru(bpy)_2L1$-F, respectivamente.

4 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

Para tornar as medidas comparáveis em termos de intensidade, as amostras de sílica mesoporosa pura foram colocadas em capilares, otimizados para medidas via raios X, com um diâmetro de um milímetro cada. Inicialmente, a distância da amostra ao detector e as coordenadas do centro do feixe foram calibradas com a ajuda das três primeiras linhas de difração do behenato de prata. Os parâmetros determinados foram:

L = 646,198 mm
X_0 = 2625.543 (pixels)
Y_0 = 1997.346 (pixels)

Estes parâmetros foram utilizados na integração radial dos dados obtidos, neste caso amostras isotrópicas. Cada amostra foi então exposta a feixes de raios X por um período de uma hora. A intensidade espalhada foi recuperada em uma imagem plana e incorporada radialmente a fim de obter uma curva de I (q), onde $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$.

4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada em um equipamento PHILIPS CM120 TEM, localizado no Departamento de engenharia dos Materiais na Universidade Federal de São Carlos operando em uma potência de feixe de 200 kV. As amostras foram preparadas a partir da deposição de uma gota da suspensão etanólica do material a ser analisado sobre uma grade de microscopia.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de Varredura foi realizada em um equipamento JEOL JSM 7500F no Instituto de Química de Araraquara. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e depositadas em um suporte de cobre, recobertas por uma camada de carbono com espessura de 1 a 10 nm, operando na faixa de tensão de 3 a 10 KV.

4.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer sob as seguintes condições: porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 32 varreduras, com resolução de 1 cm^{-1}, a faixa espectral analisada correspondente foi de 400 a 4000 cm^{-1}. As amostras foram trituradas e dispersas em pastilhas de KBr.

4.5 Análise Termogravimétrica

As curvas de termogravimetria foram obtidas a partir de medidas no equipamento TA Instruments usando uma célula SDT Q600. As condições utilizadas nos experimentos para as amostras de sílica mesoporosa foram: oxigênio com fluxo contínuo de 100 $mL.min^{-1}$, e razão de aquecimento de 20°$C.min^{-1}$. A temperatura inicial foi de 25°C e a temperatura final de 800°C. As condições para as medidas dos complexos e das amostras de sílica funcionalizadas foram: oxigênio com fluxo contínuo de 100 $mL.min^{-1}$, e razão de aquecimento de 5°$C.min^{-1}$. A temperatura inicial foi de 25°C e a temperatura final de 800°C. Foram pesados em média 0,003 g de cada amostra, utilizando-se cadinho de alumina como referência.

4.6 Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Visível

Os espectros de UV-vis foram obtidos no espectrômetro de UV-Visível do modelo Varian Cary 500. As medidas de absorção foram obtidas no intervalo de 200 a 800 nm com resolução de 1 nm.

4.7 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ^{1}H $\{^{1}H\}$ foram registrados em um espectrômetro BRUKER Advance 300 (300.180 MHz para ^{1}H). Deslocamento químico (δ) foi medido em parte por milhão, relativo ao sinal do solvente; a multiplicidade dos sinais foi mostrada como (s) singleto, (d) dubleto, (t) tripleto, (q) quadrupleto, e (m) multipleto. Constante de acoplamento (J) foi apresentada em hertz.

4.8 Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente no espectrômetro de 300 MHz, Varian Unity INOVA. Para a realização das medidas foi utilizada uma sonda de 7 mm MAS com uma rotação de 5kHz. As medidas de MAS do ^{29}Si foram realizadas em 59.59 MHz. Os dados foram coletados com um simples pulso de excitação (π/2) de 4,5 μs e com tempo de relaxação de 250 s. Todas as amostras foram referenciadas a partir do TMS (tetrametilsilano). Para a deconvolução dos espectros obtidos foi utilizado o programa DMFIT.

4.9 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

A partir dos materiais obtidos foram determinadas a distribuição de tamanho e volume de poros além da área superficial, utilizando o modelo de BET e Langmuir, medido no equpamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) marca Micromeritics modelo 2010.

4.10 Análise Elementar

As medidas dos complexos foram realizadas para os elementos C, H e N com um erro relativo de 0,5 %, no Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse, no equipamento Analyseur PERKIN ELMER 2400 série II.

A presença dos complexos ancorados na sílica foi determinada através dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos pelo analisador de C, H, N e S modelo EA 1108 da FISONS, no laboratório de microanálise do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.11 Espectrometria de Massas

O espectro de massas para os ligantes foi realizado por ionização química (CI) utilizando o Espectrômetro DSQ Thermo Fisher Scientific (acquis en 2008) equipado com fontes de Impacto eletrônico (EI) e ionização Química (DCI NH_3), as análises foram realizadas por introdução direta no equipamento.

4.12 Espectroscopia de Luminescência

Medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando o fluorímetro HORIBA JOBIN YVON Fluorolog-3, modelo FL3-22, sistema de monocromadores duplos e detector DM-302. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sílica Mesoporosa

As matrizes de sílica foram sintetizadas a partir das soluções precursoras descritas anteriormente (item 3.1) via pirólise de aerossol. Esse processo permitiu a obtenção de partículas mesoporosas de sílica em apenas uma etapa (sem tratamento térmico posterior), de forma rápida e simplificada. O produto final foi obtido na forma de pó seco, branco, com ausência de solventes e rendimento de 0,5 g (por síntese).

5.1.1 Sílica mesoporosa preparada com CTAB

Considerando que o arranjo dos átomos nos materiais mesoporosos não é cristalino, o único elemento de ordem estrutural é a disposição periódica dos canais paralelos, portanto, as reflexões observadas nas curvas de SAXS são atribuídas a essa disposição. Dessa forma, reflexões em ângulos de espalhamento maiores não são observadas.[11] Assim, medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo foram realizadas para comprovar a obtenção de estruturas mesoporosas com dimensões da ordem de 2 a 10 nm.

Nesse contexto, a intensidade corresponde a uma medida simultânea de um fator de forma, que responde a morfologia da porosidade do material, e um fator de estrutura, que fornece a disposição periódica dos poros do material. Assim, no caso de um arranjo hexagonal periódico dos poros, observa-se uma diminuição da intensidade em q^{-1} (fator de forma), assim como dos picos de Bragg, dando informação sobre a posição dos parâmetros do arranjo hexagonal dos poros (fator de estrutura). A partir da disposição dos poros pode-se também obter arranjos cúbicos ou lamelares, de acordo com a obtenção de diferentes sequências de picos de Bragg. A fim de desconsiderar o fator de forma, a intensidade foi multiplicada por q, podendo extrair somente o fator de estrutura (f(q)). Caso a relação q2/q1 for aproximadamente 1,73 $(\sqrt{3})$, implica em um arranjo hexagonal dos poros. Se for

cúbico de face centrada esta relação (q2/q1) daria 1,15 $(\sqrt{4}/3)$. Para um arranjo cúbico de corpo centrado a relação (q2/q1) daria 1,41 $(\sqrt{2})$ e 2 $(\sqrt{4})$ se fosse um arranjo lamelar.

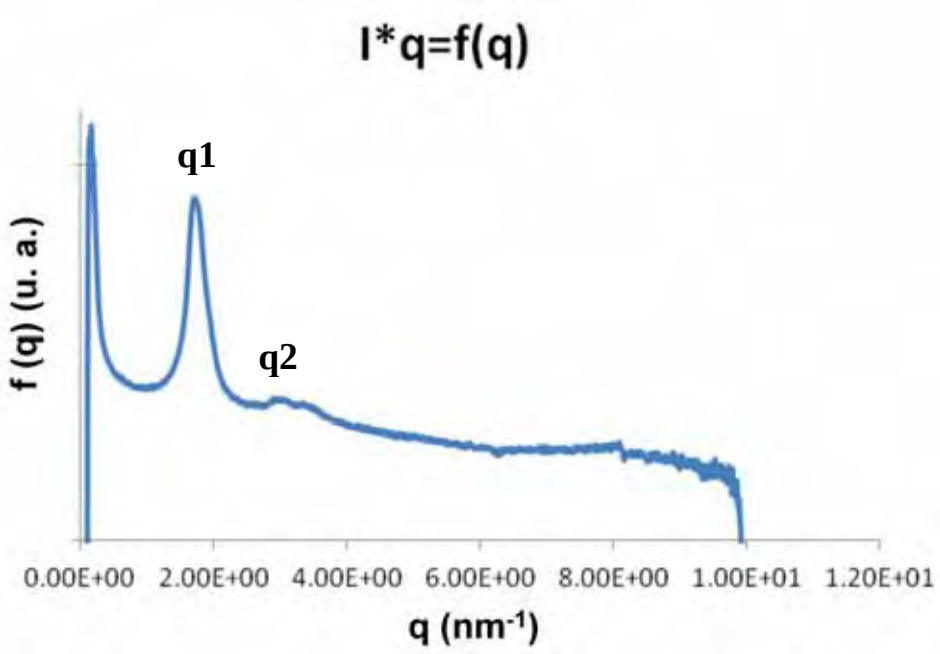


Figura 33. Curva de SAXS da amostra das partículas de sílica mesoporosas (CTAB).

Observa-se na figura 33 a presença de um pico intenso em torno de 1,67 nm^{-1} seguido por dois picos menos intensos em torno 2,99 e 3,34 nm^{-1}. A presença destes três picos (100, 110 e 200, respectivamente) caracteriza uma estrutura hexagonal da disposição dos poros de acordo com a relação q2/q1 já descrita. Caso o valor obtido para a relação q2/q1 for aproximadamente 1,73 = $(\sqrt{3})$ implica em arranjo hexagonal dos poros. Neste caso temos 2,99/1,67 = 1,79 para a amostra de sílica mesoporosa obtida via CTAB (item 3.1), sendo o valor muito próximo e concordante para um arranjo hexagonal de poros.

Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas para comprovar os resultados obtidos por SAXS, avaliando a estrutura de poros e formato das partículas sintetizadas. A figura 34 apresenta micrografias eletrônicas de transmissão das partículas de sílica obtidas via pirólise de aerossol, com o feixe de elétrons incidente na direção paralela ao eixo dos poros, mostrando uma estrutura de empacotamento hexagonal de canais uniformes com diâmetro médio de poros de 2,0 nm.[11]

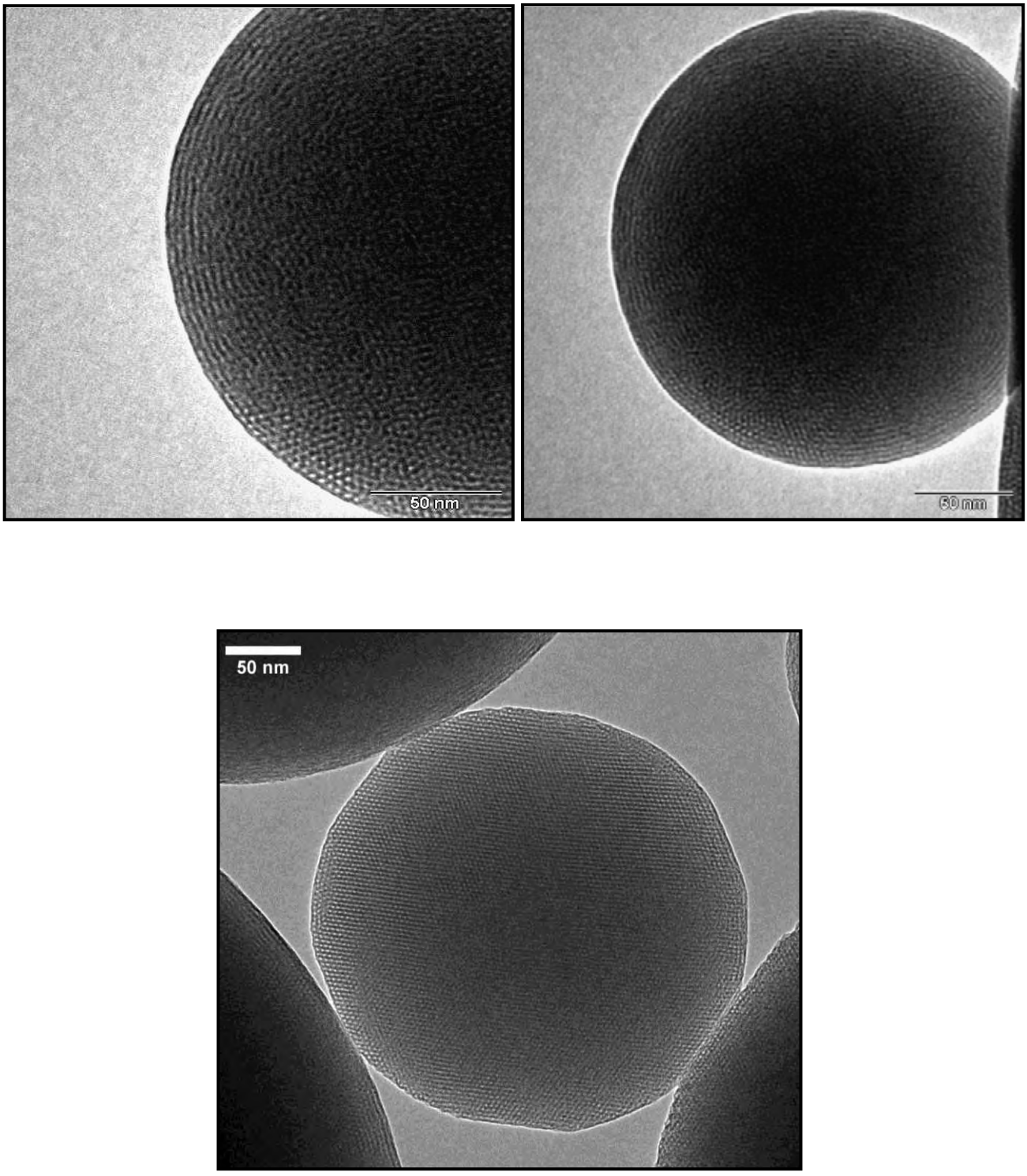


Figura 34. Micrografias eletrônicas de transmissão das partículas de sílica mesoporosas (CTAB) com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros.

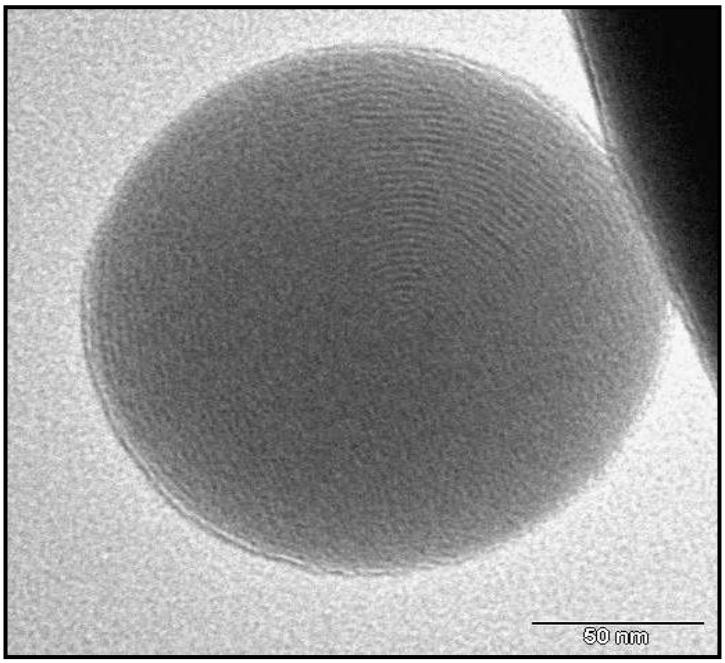


Figura 35. Micrografia eletrônica de transmissão das partículas de sílica mesoporosa (CTAB) com estrutura hexagonal na direção perpendicular ao eixo dos poros.

A figura 35 apresenta uma imagem de MET da mesma amostra, obtida com o feixe de elétrons incidente na direção perpendicular ao eixo dos poros, mostrando os canais equidistantes, o que é característico da repetição hexagonal entre os poros.[5]

A partir dos resultados obtidos (figuras 34 e 35) pode-se concluir que a matriz de sílica apresentou formato de esferas com diâmetro de poros de 2,0 nm, diamêtro este, localizado na interface de materiais microporosos (diâmetro de poros inferior a 2 nm) e mesoporosos (diâmetro de poros entre 2 e 50 nm).[9] No entanto, particular atenção deve ser dada ao formato das partículas, pois o processo de pirólise de aerossol não garante obtenção de partículas 100 % esféricas. Partículas ocas, fragmentadas e quebradiças podem ser formadas, de acordo com o processo de formação das micro-gotículas até a etapa de evaporação do solvente e gases presentes no interior das partículas. [11,29-34]

A figura 36 apresenta a distribuição de diâmetros para as partículas obtidas por essa metodologia, sendo que o eixo y representa a porcentagem de partículas, com uma contagem total de 300 esferas e o eixo x o diâmetro em nanômetros, obtida a partir de imagens de MEV da amostra obtida via CTAB (item 3.1). Algumas destas imagens de MEV são apresentadas na figura 37.

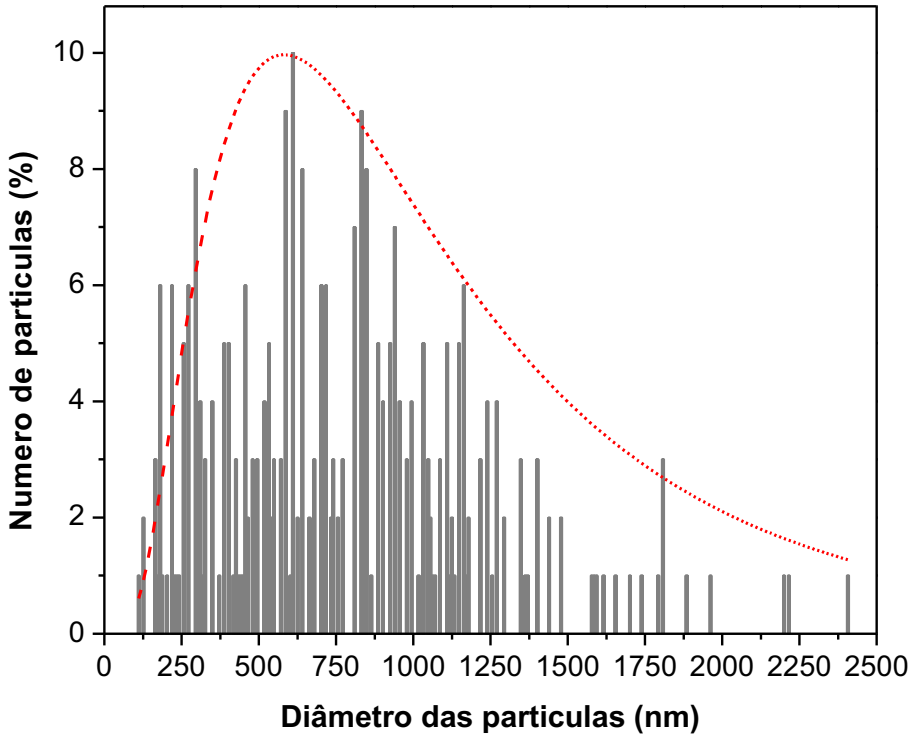


Figura 36. Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida a partir das imagens de MEV da amostra sintetizada com CTAB. A linha tracejada mostra um ajuste obtido com uma função de distribuição do tipo log-normal usualmente observada em distribuições de tamanhos de partículas.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (figura 37) e a distribuição de tamanho das partículas (figura 36) são coerentes com as caracterizações realizadas via MET. O processo permitiu a obtenção de partículas esféricas mesoporosas e distribuição heterogênea de tamanho variando entre 100 e 2500 nm, com um tamanho médio de 580 nm. A obtenção de partículas com distribuição de diâmetro heterogêneo era esperada. Quando o aerossol é gerado por ultra-som o tamanho das gotas depende da frequência da pastilha piezo-elétrica utilizada, entretanto, as micro-gotículas formadas na câmara de nebulização podem sofrer processo de coalescência e gerar gotas com diâmetros maiores, consequentemente com distribuição heterogênea de tamanho.[31-34]

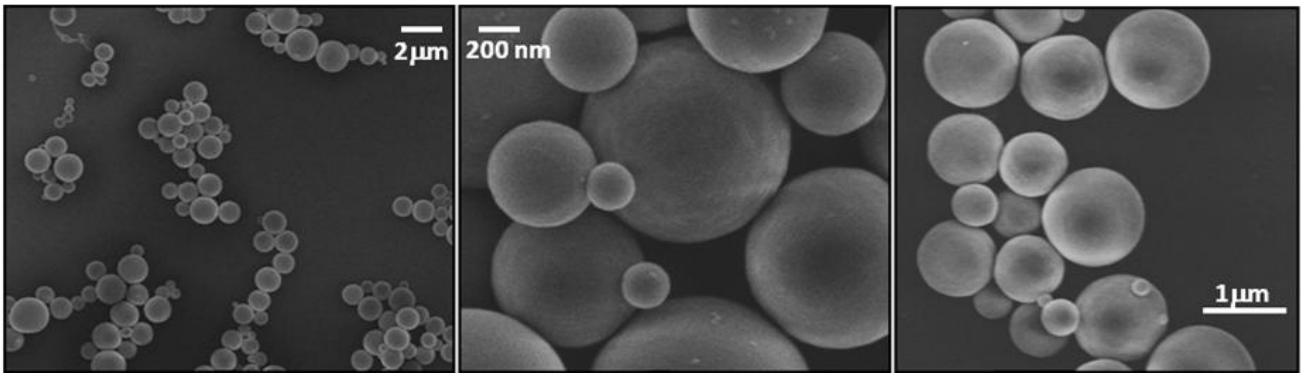


Figura 37. Micrografias eletrônicas de varredura das partículas de sílica mesoporosa (CTAB).

A ausência de matéria orgânica nas partículas de sílica, obtidas pela pirólise e sem tratamento térmico posterior, foi comprovada pelo espectro de infravermelho (figura 38), o que é de extrema importância para posterior processo de dopagem ou funcionalização das partículas. Esta é uma das vantagens do processo de pírolise de aerossol, que consiste na obtenção destas partículas mesoporosas com uma passagem extremamente rápida pela zona de decomposição, obtendo assim o material com ausência de matéria orgânica.

Bandas referentes aos modos vibracionais das ligações presentes na rede de sílica foram observadas no espectro de absorção na região do infravermelho, de acordo com a figura 38.

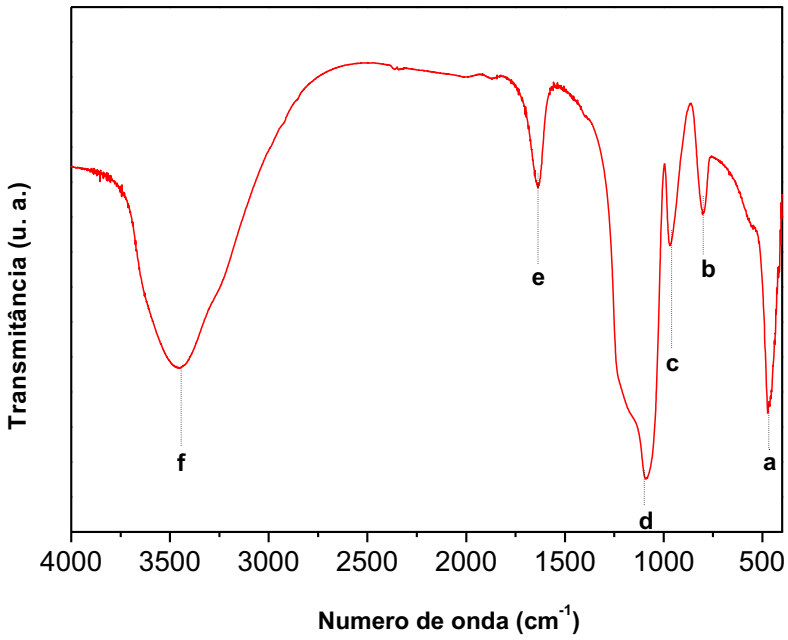


Figura 38. Espectro de infravermelho da sílica mesoporosa (CTAB).

As bandas referentes aos modos vibracionais da sílica em torno de 460 cm^{-1} correspondem a δ(Si-O-Si) (**a**), em 800 cm^{-1} ν_s(Si-O-Si) (**b**) e 1085 cm^{-1} ν_{as}(Si-O-Si) (**d**).[7] Observou-se também, bandas em 965 cm^{-1} ν(Si-OH) (**c**), atribuídas a grupos -OH ligados ao Si. Bandas referentes a δ(OH de Si-OH) (**e**) em 1635 cm^{-1}, aparecem indicando a presença de grupos -OH na superfície (ou poros) da sílica.[1] Vibrações ν(OH de H_2O) (**f**) originárias da absorção de moléculas de água aparecem na região de 3500 cm^{-1}. [11,61,62]

O resultado obtido pelas medidas de infravermelho foi concordante com o resultado obtido por medidas de termogravimetria, de acordo com a figura 39. Foram observados dois eventos principais para a amostra de sílica (CTAB). O primeiro evento ocorreu entre 25°C e 100°C, correspondente a uma desidratação, atribuída a presença de moléculas de água dessorvidas na matriz, apresentando uma perda de massa inicial de 24,8 %. A segunda perda de massa ocorreu entre 100 e 600°C, com perda referente a 4,3 %, sendo atribuída a moléculas de água encapsuladas e principalmente a desidroxilação da matriz. Assim através das medidas de termogravimetria, pode-se comprovar a ausência de matéria orgânica, a presença de água e grupos OH disponíveis na matriz.[11]

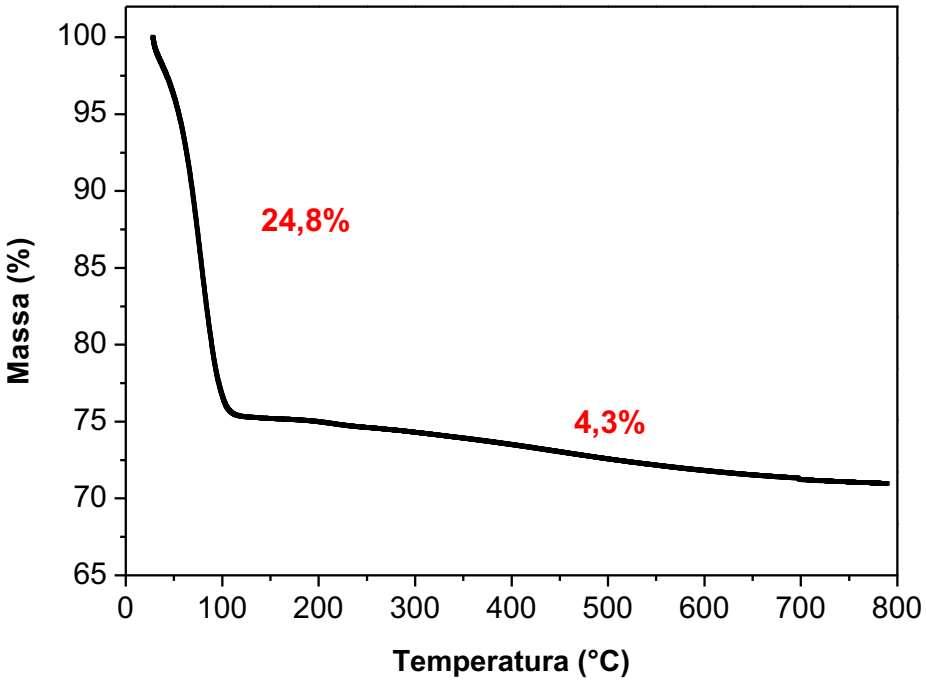


Figura 39. Curvas de Termogravimetria da sílica mesoporosa (CTAB).

Medidas de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas (figura 40) para determinar a área superficial, caracterizar a estrutura de poros e comprovar se o sistema mesoporoso observado nas medidas de MET é único, ou seja, se apresenta sistemas mistos de poros (microporos e mesoporos) ou apenas mesoporos.

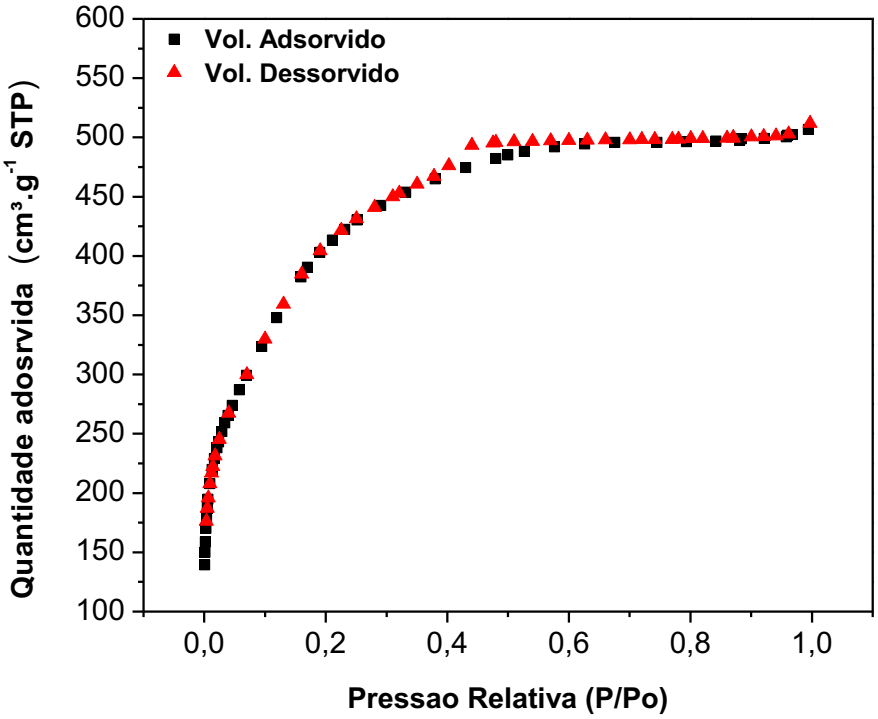


Figura 40. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) da sílica mesoporosa (CTAB).

De acordo com a figura 40, observa-se que a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 do material apresentou isotermas semelhantes a do Tipo I [63], apresentando uma área superficial (BET) de 1420 $m^2.g^{-1}$, volume de poros (BJH) de 0,62 $cm^3.g^{-1}$ e diâmetro de poro de 2,0 nm, resultado concordante com as medidas de MET realizadas.

Isotermas do Tipo I são características de materiais microporosos. No entanto, a sílica apresenta esse perfil devido ao diâmetro de poros estar na interface de materiais microporosos (isotermas do tipo I) e mesoporosos (isotermas do tipo IV), onde para materiais microporosos, o diâmetro característico é inferior a 2,0 nm e para materiais mesoporosos diâmetro de poros de 2 a 50 nm.[11,64]

Medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) para o núcleo do ^{29}Si da amostra de sílica mesoporosa obtida via CTAB (item 3.1) foram realizadas para identificar os sítios presentes na matriz, as porcentagens referentes a cada sítio e confirmar os resultados obtidos por medidas de infravermelho e termogravimetria, de acordo com a figura 41.

A partir da deconvolução do espectro (figura 41), foi possível identificar três sinais característicos para os deslocamentos químicos dos grupos Q^2 (-93 ppm), Q^3 (-103 ppm) e Q^4 (-112 ppm) na amostra, com Q^x correspondente ao núcleo de silício (Si) por x grupos de siloxanos ligados, como por exemplo, Q^2 que apresenta dois grupos siloxanos ligados ($Si(OH)_2(OSi)_2$), Q^3, apresenta três grupos siloxanos ligados ($Si(OH)(OSi)_3$) e Q^4, apresenta quatro grupos siloxanos ligados ($Si(OSi)_4$).[65]

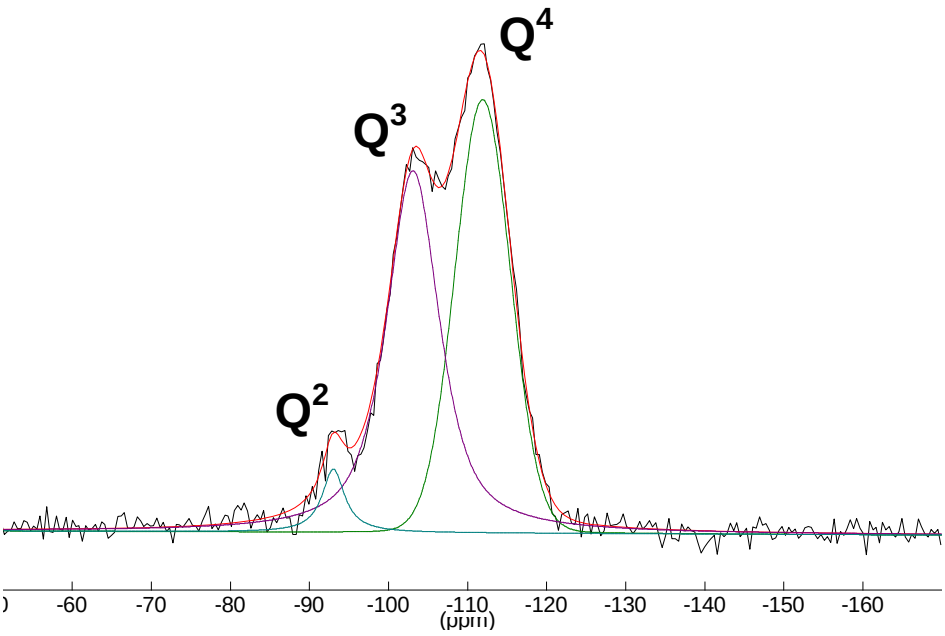


Figura 41. Espectro de RMN para o núcleo de 29Si da amostra com CTAB.

Esta análise permite calcular a porcentagem dos sítios Q^1, Q^2, Q^3 e Q^4 e, consequentemente, calcular o grau de condensação para a amostra. O cálculo do grau de condensação foi realizado de acordo com a equação 2 abaixo.[66]

(2) $$\textbf{Condensação (\%)} = [(4Q^4+3Q^3+2Q^2+1Q^1)x100]/4$$

As porcentagens de sítios e o grau de condensação para a amostra obtida via CTAB estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Porcentagens dos sítios Q^1, Q^2, Q^3 e Q^4 e grau de condensação para a amostra obtida via CTAB.

Amostra	Q^1 (%)	Q^2 (%)	Q^3 (%)	Q^4 (%)	Grau de Condensação (%)
CTAB	---	4,1	48,6	47,3	85,8

A partir dos resultados obtidos, observa-se a presença dos sítios Q^2 (4,1 %) e Q^3 (48,6 %), o que corresponde a presença considerável de grupos OH disponíveis na matriz de sílica, confirmando os resultados obtidos a partir dos espectros de infravermelho e de análise térmica, a presença dos grupos hidroxilas será importante nas etapas posteriores de funcionalização das partículas com complexos de interesse.

É importante ressaltar que parte destas hidroxilas estão presentes nos poros e não na superfície, pois durante o processo de pirólise de aerossol, as partículas que passam pela zona de tratamento térmico (decomposição) rapidamente, perdem com maior facilidade os grupos OH disponíveis na superfície do que os grupos OH presentes dentro dos poros (2,0 nm) da matriz.

De acordo com o conjunto de caracterizações realizadas para as partículas de sílica mesoporosa preparadas com surfactante CTAB pelo processo de pirólise de aerossol na razão molar CTAB : TEOS : H_2O : Etanol (0,16 : 1 : 80 : 7 respectivamente), conclui-se que as partículas apresentam alto grau de organização dos mesoporos, sistema hexagonal, entretanto, as partículas apresentam elevada dispersão de raio. A ausência de resíduos orgânicos associado a presença de grupos OH superficiais, como ilustrado pela presença de grupamentos Q^2 e Q^3 indica que esta matriz possui plenas condições para reações posteriores de funcionalizações de suas superfícies com complexos de interesse.

5.1.2 Sílica mesoporosa preparada com Pluronic F-68

As medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) realizadas, também, na amostra de sílica mesoporosa obtida via Pluronic F-68 (item 3.1) são ilustradas pela figura 42.

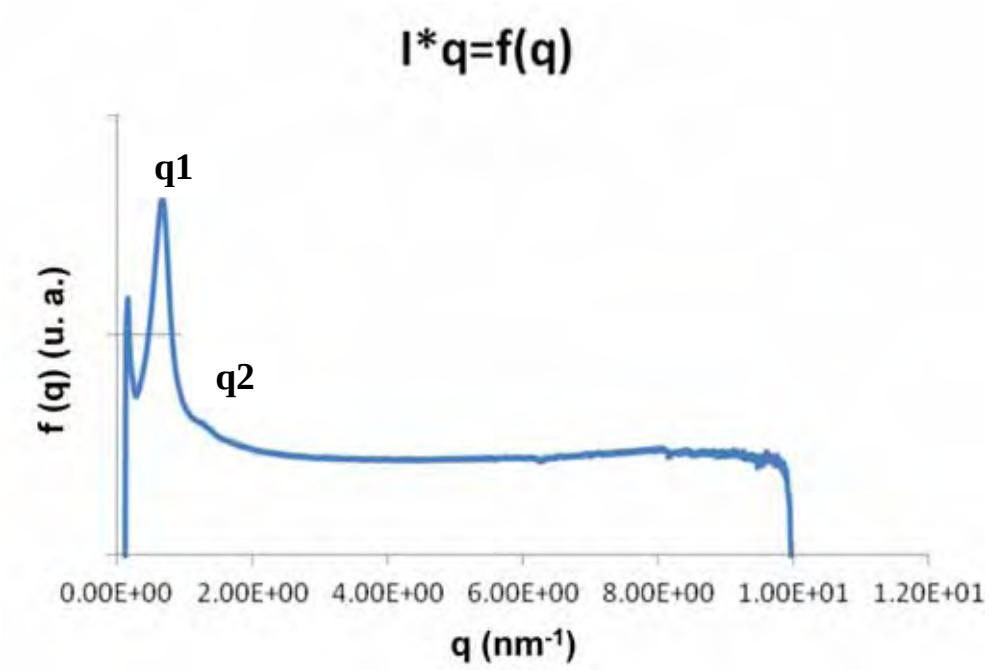


Figura 42. Curva de SAXS da amostra das partículas de sílica mesoporosas (pluronic F-68).

Observa-se na figura 42 a presença de um pico largo em torno 0,64 nm^{-1} e, possivelmente, um pico menos intenso em torno 1,13 nm^{-1}. A presença destes dois picos caracteriza uma organização hexagonal na disposição dos poros. O valor obtido para a relação q2/q1 foi 1,13/0,64; ou seja, 1,76, implicando em arranjo hexagonal. Diferentemente da amostra obtida via CTAB (item 3.1) foram observados apenas dois picos (um mais largo e um pouco intenso) de correlação. Isso implica em um arranjo um pouco menos ordenado dos poros, contudo, a relação q2/q1 sendo aproximadamente 1,73 = $(\sqrt{3})$, o resultado obtido foi concordante para um arranjo hexagonal dos poros.

Microscopias eletrônicas de transmissão (MET) realizadas nas amostras de sílica preparadas via pluronic F-68 (ítem 3.1), figuras 43 e 44, indicaram que a alteração do surfactante não criou uma nova organização dos poros, confirmando também o arranjo hexagonal dos poros observados nas medidas de SAXS.

Observando as micrografias obtidas com o feixe de elétrons incidente na direção paralela ao eixo dos poros, está clara a estrutura de empacotamento hexagonal de canais com poros bem definidos de diâmetro médio de 5,2 nm.[11] Observa-se também a melhor distinção dos poros em relação as imagens de MET para as partículas obtidas via CTAB (item 3.1), o que deve-se ao fato de que as partículas obtidas via pluronic F-68 (item 3.1) apresentam diâmetro de poros maiores sendo facilmente visualizados de acordo com as imagens abaixo (figuras 43 e 44).

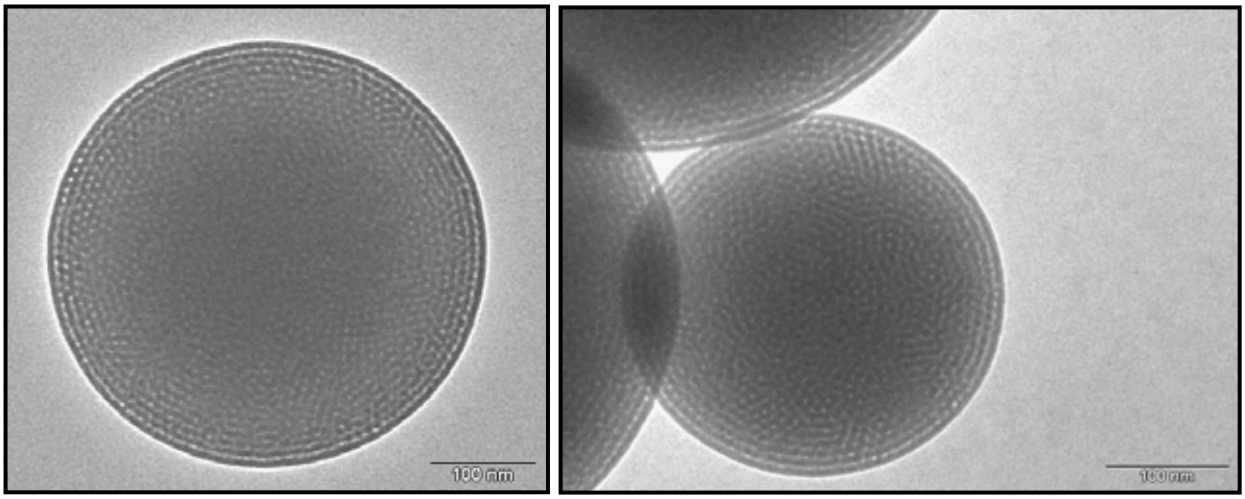


Figura 43. Micrografias eletrônicas de transmissão das partículas de sílica mesoporosa (Pluronic F-68) com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros (escala 100 nm).

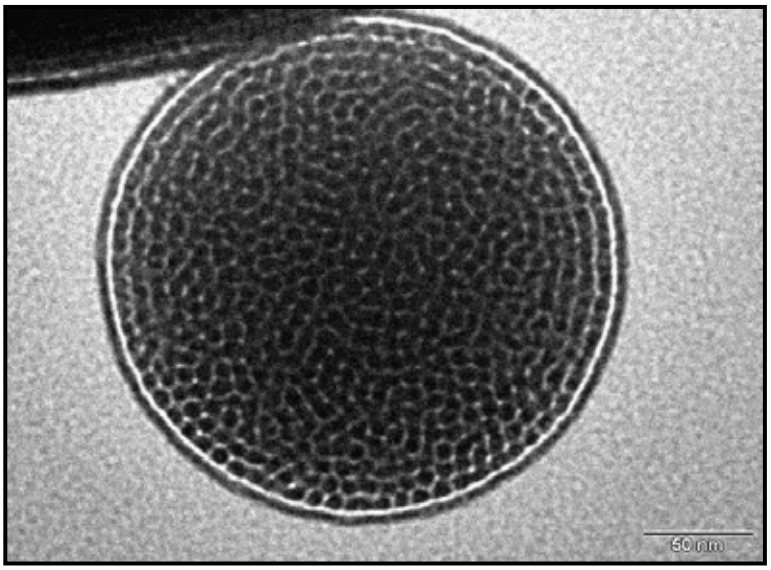


Figura 44. Micrografia eletrônica de transmissão da partícula de sílica mesoporosa (Pluronic F-68) com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros (escala 50 nm).

A distribuição heterogênea de diâmetros para as partículas obtidas por essa metodologia foi confirmado, como observado na figura 45. Esta distribuição foi obtida a partir de medidas de MEV da amostra obtida via pluronic F-68 (item 3.1), sendo que o eixo y representa a porcentagem de partículas, com uma contagem total de 300 esferas e o eixo x o diâmetro em nanômetros. Algumas imagens de MEV estão ilustradas na figura 46.

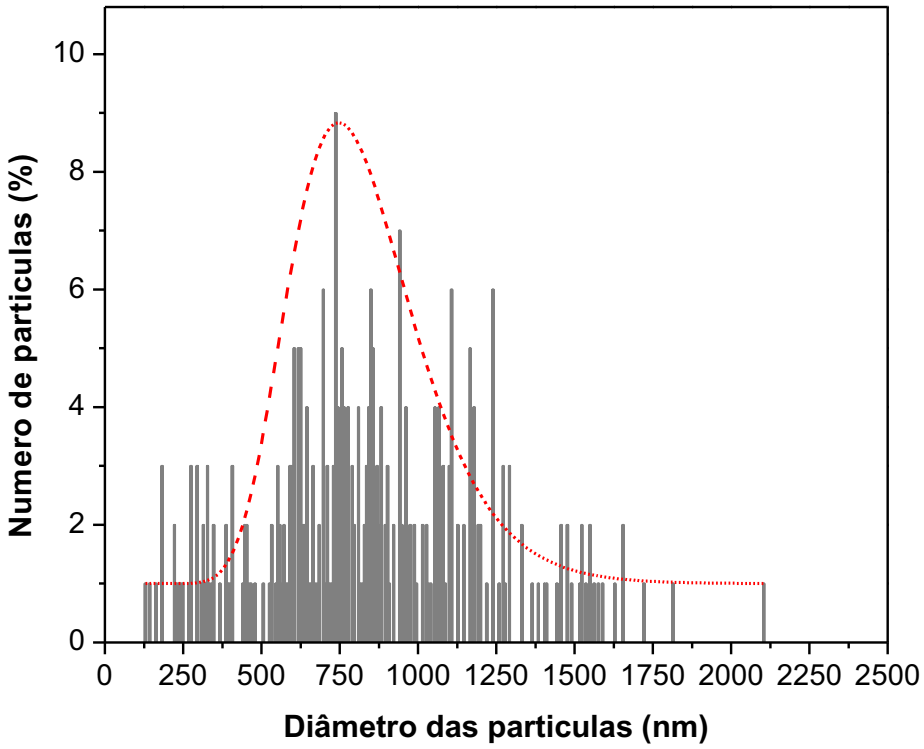


Figura 45. Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida a partir das imagens de MEV da amostra sintetizada com Pluronic F-68. A linha tracejada mostra um ajuste obtido com uma função de distribuição do tipo log-normal usualmente observada em distribuições de tamanhos de partículas.

As imagens obtidas via MEV (figura 46) e a distribuição de diâmetros para as partículas foram concordantes com as imagens obtidas por MET, obtendo partículas esféricas mesoporosas e distribuição heterogênea de tamanho variando entre 100 e 2250 nm, com um tamanho médio de 745 nm. Observou-se uma menor faixa de distribuição de tamanho em relação as partículas obtidas via CTAB (item 3.1) e tamanho médio de partícula obtidas via pluronic F-68 maior que as partículas obtidas via CTAB. Isso deve-se ao fato de que não é possível ter um controle

extremamente rigoroso da formação das micro-gotículas e posteriormente partículas, durante o processo de síntese. A obtenção destas partículas com distribuição de diâmetro heterogêneo era esperada. Quando o aerossol é gerado por ultra-som o tamanho das gotas depende da freqüência da pastilha piezo-elétrica utilizada, entretanto, as micro-gotículas formadas na câmara de nebulização podem sofrer processo de coalescência e gerar gotas com diâmetros maiores, conseqüentemente com distribuição heterogênea de tamanho.[33,34]

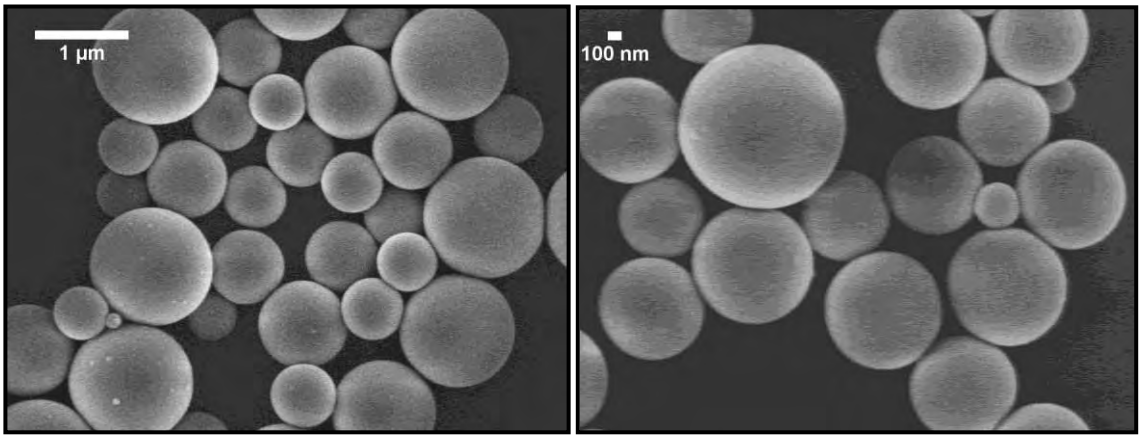


Figura 46. Micrografias eletrônicas de varredura das partículas de sílica mesoporosa (pluronic F-68).

Medidas de absorção na região do infravermelho foram realizadas para a amostra obtida via pluronic F-68 (item 3.1), com intuito de observar as bandas referentes às vibrações fundamentais de rede de sílica e, principalmente, se existe matéria orgânica presente após a síntese. A figura 47 apresenta o espectro da amostra obtida via pluronic F-68 (item 3.1).

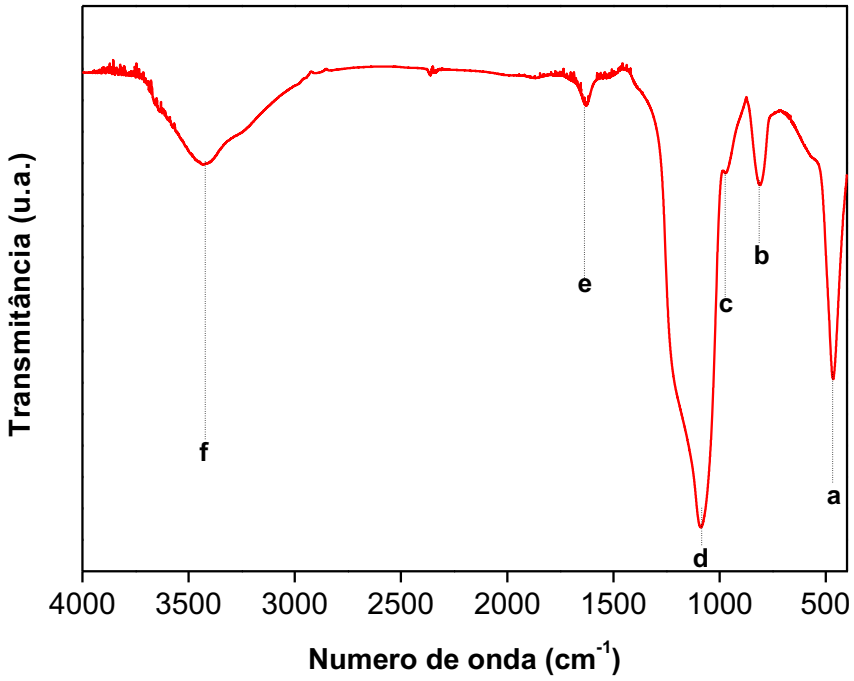


Figura 47. Espectro de infravermelho da sílica mesoporosa (Pluronic F-68).

De acordo com a figura 47, as bandas referentes aos modos vibracionais da sílica em torno de 460 cm^{-1} correspondem a δ(Si-O-Si) (**a**), em 800 cm^{-1} ν_s(Si-O-Si) (**b**) e 1085 cm^{-1} ν_{as}(Si-O-Si) (**d**). Observou-se também, bandas em 965 cm^{-1} ν(Si-OH) (**c**), atribuídas a grupos -OH ligados ao Si. Bandas referentes a δ(OH de Si-OH) (**e**) em 1635 cm^{-1}, aparecem indicando a presença de grupos -OH na superfície (ou poros) da sílica.[1] Vibrações ν(OH de H_2O) (**f**) originárias da absorção de moléculas de água aparecem na região de 3500 cm^{-1}. [61,62]

É importante observar que as bandas presentes na região de 3500 e 1635 cm^{-1} apresentam-se com menor intensidade do que as bandas das partículas obtidas via CTAB (item 3.1), o que pode ser indício de água adsorvida (bandas em 3500 cm^{-1}) e grupos OH de Si-OH (bandas em 1635 cm^{-1}) presentes na superfície (ou poros) em menores proporções na matriz. Esse resultado era esperado, pois as partículas obtidas via CTAB (item 3.1) apresentaram poros menores (2,0 nm) que as partículas obtidas via pluronic F-68 (item 3.1), o que implica que a matriz que apresenta poros maiores (obtida via pluronic F-68), ao passar rapidamente pela zona de decomposição, perde com maior facilidade moléculas de água encapsuladas e os grupos OH presentes na superfície e nos poros.

A ausência de matéria orgânica nas partículas também foi comprovada pelo espectro de infravermelho, ressaltando também umas das vantagens do processo de pírolise de aerossol, que consiste na obtenção destas partículas mesoporosas com ausência de matéria orgânica em poucos minutos.[33]

Medidas de termogravimetria (figura 48) foram realizadas para avaliar a estrutura da matriz (grupos OH disponíveis e moléculas de água presentes), atribuir os eventos correspondentes e comprovar os resultados obtidos pelas medidas de infravermelho (figura 47).

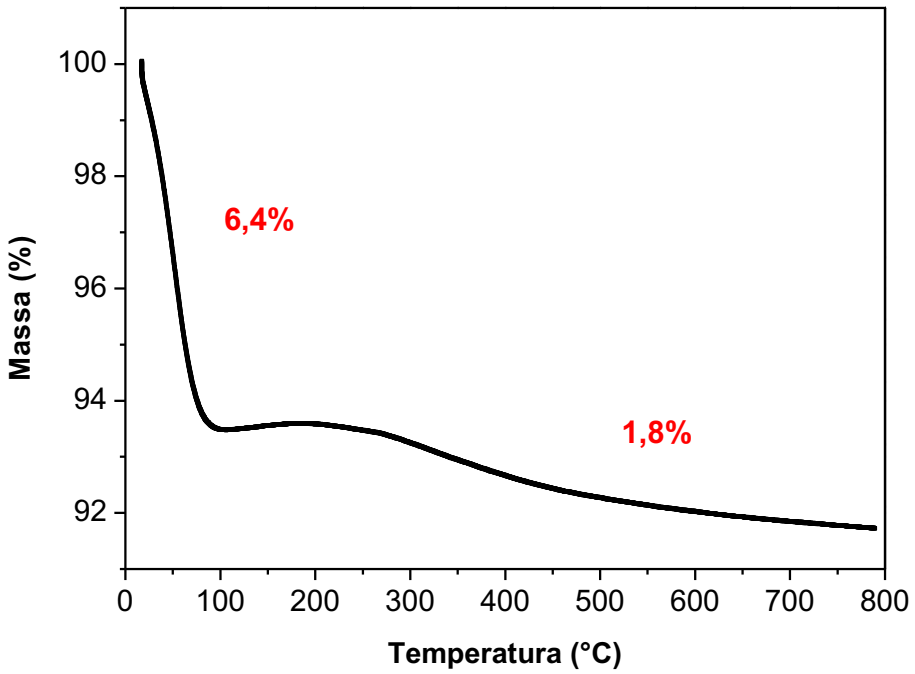


Figura 48. Curva de Termogravimetria da sílica mesoporosa (Pluronic F-68).

De acordo com a figura 48, observaram-se dois eventos principais para a amostra de sílica obtida via pluronic F-68 (item 3.1). O primeiro evento ocorre entre 25°C e 100°C, correspondente a uma desidratação, com perda de massa inicial de 6,4 %, atribuída a presença de moléculas de água dessorvidas na matriz.[11] A segunda perda de massa ocorre entre 100 e 600°C, com perda referente a 1,8 %, sendo atribuída a moléculas de água encapsuladas e principalmente a desidroxilação da matriz. Assim, o resultado obtido por termogravimetria (figura 25) foi concordante com a medida de infravermelho (figura 47), comprovando a ausência de matéria orgânica e presença de grupos OH na superfície (ou poros) da matriz.

É importante observar que as porcentagens de perda de massa relacionadas à moléculas de água dessorvidas (6,4 %) e ou OH de superfície (1,8 %) na matriz, são inferiores as porcentagens para a matriz obtida via CTAB (item 3.1). Isso pode ser explicado a partir da relação de diâmetro de poros e velocidade de passagem pela zona de tratamento térmico (decomposição), onde a matriz obtida via CTAB, que apresenta poros de 2,0 nm, passa com a mesma velocidade pela zona de tratamento térmico que as partículas obtidas via pluronic F-68 (item 3.1), que apresentam diâmetro de poros de 5,2 nm. Isso implica que as partículas com maior diâmetro de poros percam com maior facilidade as moléculas de água dessorvidas e encapsuladas na matriz, pois estão mais expostas que nas partículas com diâmetro de poros menor, ou seja, o menor diâmetro de poros dificulta a perda de moléculas de água encapsuladas e grupos OH presentes nos poros.

Para determinar a área superficial e caracterizar a estrutura de poros (diâmetro e volume) da matriz obtida via pluronic F-68 (item 3.1), foram realizadas medidas de adsorção e dessorção de N_2, de acordo com a figura 49. Atenção dada aos resultados das medidas de SAXS (figura 42) e MET (figuras 43 e 44), visando confirmar se o sistema mesoporoso é único ou também apresenta microporos (com sistema misto de poros).

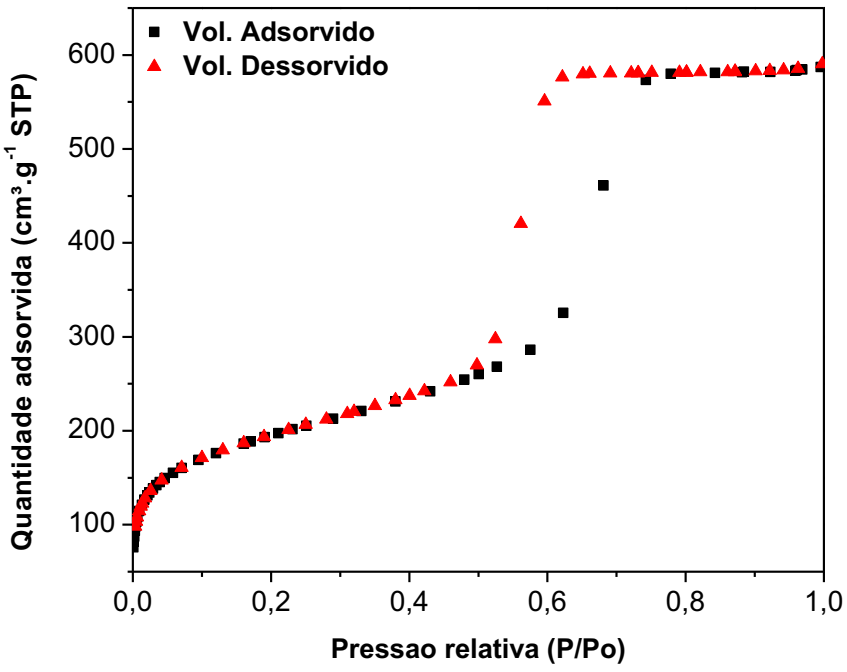


Figura 49. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) da sílica mesoporosa (Pluronic F-68).

Observa-se na figura 49, que a matriz obtida via pluronic F-68 (item 3.1) apresentou isoterma semelhante a do Tipo IV [63], isoterma esta característica de materiais mesoporosos, apresentando uma área superficial (BET) de 678 $m^2.g^{-1}$, volume de poros (BJH) de 0,84 $cm^3.g^{-1}$ e diâmetro de poro de 5,2 nm, resultado concordante com as medidas de MET realizadas.[11,64]

As isotermas obtidas para a matriz preparada com CTAB e preparada com pluronic F-68 foram diferentes, pois o diâmetro médio de poros foram 2,0 e 5,2 nm, respectivamente, o que implica em uma isoterma semelhante a do tipo I para matriz preparada com CTAB (interface de materiais micro e mesoporosos) e uma isorterma semelhante a do tipo IV para a matriz preparada com pluronic F-68.[11]

Medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) para o núcleo do ^{29}Si da amostra de sílica mesoporosa obtida via pluronic F-68 foram realizadas para identificar a presença de sítios disponíveis para posteriores funcionalizações e comprovar os resultados obtidos pelas medidas de infravermelho e termogravimetria, de acordo com o espectro na figura 50.

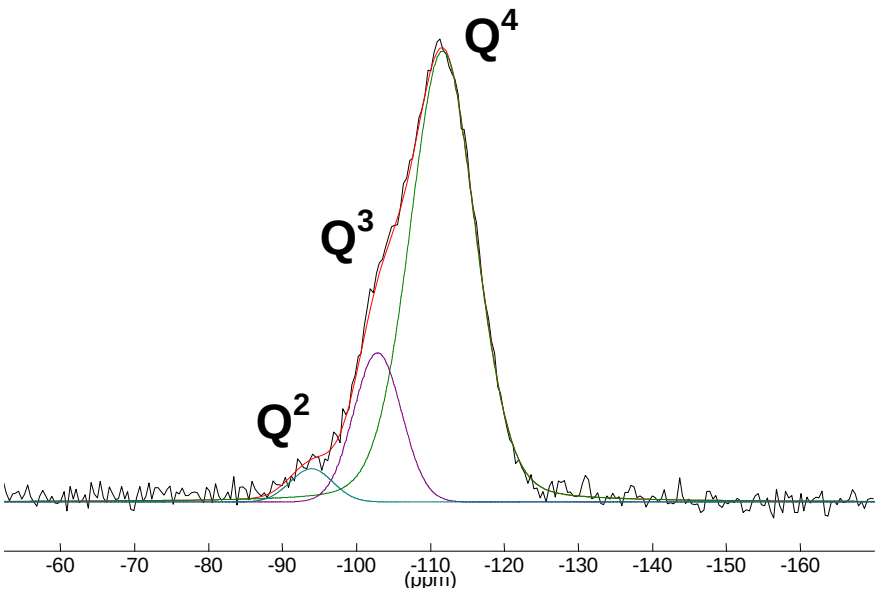


Figura 50. Espectro de RMN para o núcleo de 29Si da amostra com Pluronic F-68.

A deconvolução do espectro (figura 50), leva a identificação de três sinais característicos para os deslocamentos químicos dos grupos Q^2 (-94 ppm), Q^3 (-103 ppm) e Q^4 (-112 ppm) na amostra, com os sítios correspondentes a Q^2 ($Si(OH)_2(OSi)_2$), Q^3 ($Si(OH)(OSi)_3$) e Q^4 ($Si(OSi)_4$).[11,65]

Com esta análise, pode-se calcular a porcentagem dos sítios Q^1, Q^2, Q^3 e Q^4 e, conseqüentemente, calcular o grau de condensação para a amostra. O cálculo do grau de condensação foi realizado de acordo com a equação (2) já descrita.[66]

As porcentagens de sítios e grau de condensação para a amostra obtida via pluronic F-68 estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3. Porcentagens dos sítios Q^1, Q^2, Q^3 e Q^4 e grau de condensação para a amostra obtida via pluronic F-68.

Amostra	Q^1 (%)	Q^2 (%)	Q^3 (%)	Q^4 (%)	Grau de Condensação (%)
F-68	---	3,5	17,6	78,9	93,8

Dos resultados para a amostra obtida via pluronic F-68 (item 3.1), observa-se a presença dos sítios Q^2 (3,5 %), Q^3 (17,6 %) e Q^4 (78,9 %), bem distintos dos obtidos pela amostra obtida via CTAB (item 3.1), correspondendo a menor presença de grupos OH disponíveis na matriz de sílica, comprovando também os resultados obtidos a partir dos espectros de infravermelho e medidas de termogravimetria, com menores quantidades de grupos OH disponíveis, com Q^4 correspondendo a quase 80 % dos sítios presentes na matriz.

Neste contexto, de acordo com as caracterizações realizadas para as partículas de sílica mesoporosa preparadas com Pluronic F-68 pelo processo de pirólise de aerossol na razão molar Pluronic F-68 : TEOS : H_2O : Etanol (0,226 : 1 : 160 : 1) respectivamente), pode-se observar que as partículas apresentam certo grau de organização dos poros, diâmetro de poros de 5,2 nm, sistema hexagonal, entretanto, as partículas apresentam elevada dispersão de raio. A ausência de resíduos orgânicos associado a presença de grupos OH superficiais, como ilustrado pela presença de grupamentos Q^2 e Q^3 indica que esta matriz possui condições para reações posteriores de funcionalizações de suas superfícies, entretanto, inferiores as condições da sílica mesoporosa preparada com CTAB, a qual apresenta maiores porcentagens de grupamentos Q^2 e Q^3 e, portanto, mais sítios disponíveis para formação de ligação covalente com os complexos de interesse.

Assim, as duas matrizes sintetizadas (obtidas via CTAB e pluronic F-68 (item 3.1)) possuem condições para a ancoragem (funcionalização) dos complexos, pois apresentam grupos OH disponíveis para funcionalização e ausência de matéria orgânica. Espera-se melhores taxas de ancoragem para as partículas obtidas via CTAB de acordo com a maior quantidade de grupos OH disponíveis para formação de ligação covalente com os complexos a serem sintetizados.

5.2 Complexos de Rutênio

A metodologia utilizada foi proposta por Cousinié et al.[46,67], que consiste na modificação de ligantes via grupos alcoóxidos e posterior síntese de complexos metálicos, que conduzem a reações quantitativas, formando superfícies de ancoragem homogêneas e, favorecendo elevadas taxas de ancoragem na matriz de interesse.[45,46,67] Assim, os ligantes organosilados foram sintetizados a partir da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina obtendo o aldeído de interesse (figura 25), posteriormente foi adicionado o grupo silanol, obtendo assim a imina desejada (figura 26 e 28) e finalmente, a redução da imina, formando assim, o ligante amina (figura 27 e 29), de acordo com o procedimento descrito anteriormente nos itens 3.2.1 e 3.2.2.

5.2.1 Caracterização dos ligantes organosilados (L3 e L1)

5.2.1.1 Caracterização do ligante 4-metil-4'-(N-trietóxisililpropil)amino-metil-2,2'-bipiridina (L3)

Com o intuito de obter um ligante amina estável (que mantenha os ligantes alcooxisilanos intactos), todas as etapas de sínteses foram controladas (mantidas a pressão reduzida e atmosfera de nitrogênio), com principal atenção dada a etapa de redução do ligante imina a amina.

Primeiramente, partindo da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina em meio de dioxano e dióxido de selênio, pode-se obter o aldeído (4-aldeído-4'-metilbipiridina), de acordo com a figura 25. Para auxiliar na confirmação da estrutura do aldeído obtido (item 3.2.1), medidas de ^{1}H RMN foram realizadas, de acordo com a figura 51.

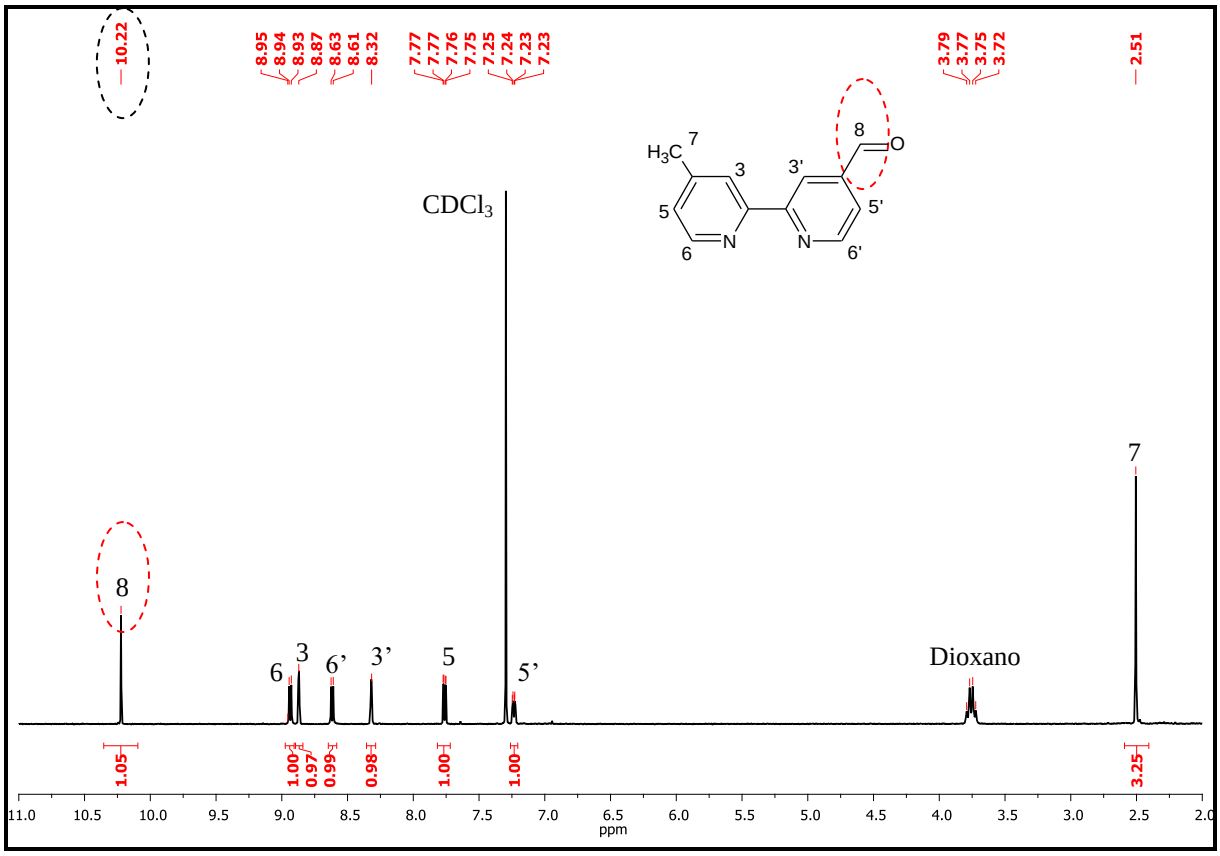


Figura 51. Espectro de ^{1}H RMN do 4-aldeído-4'-metilbipiridina (300 MHz, $CDCl_3$).

Foi importante observar o sinal característico do átomo de hidrogênio da função aldeído, na região de 10,22 ppm (figura 51), além dos sinais correspondentes ao grupo bipiridina representados no espectro, confirmando assim a obtenção do precursor desejado com pureza satisfatória. O pico correspondente ao clorofórmio ($CDCl_3$, ALDRICH, utilizado na medida) aparece intenso em 7,25 ppm pois a amostra preparada para a medida se apresentava pouco concentrada (bem diluída em $CDCl_3$). Deve-se observar que o solvente não foi totalmente evaporado, com pico em 3,75 ppm, correspondente ao dioxano utilizado na síntese (figura 25), mostrando que o produto (aldeído) não estava totalmente seco.[67-69]

Para a obtenção da imina (4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)iminometil-2,2'-bipiridina), adicionou-se ao aldeído obtido o grupo silanol (3-aminopropil(trietoxisilano)) em meio de clorofórmio, de acordo com a figura 26. Medidas de ^{1}H RMN foram realizadas para a imina (item 3.2.1), para auxiliar na comprovação da estrutura obtida (figura 52).

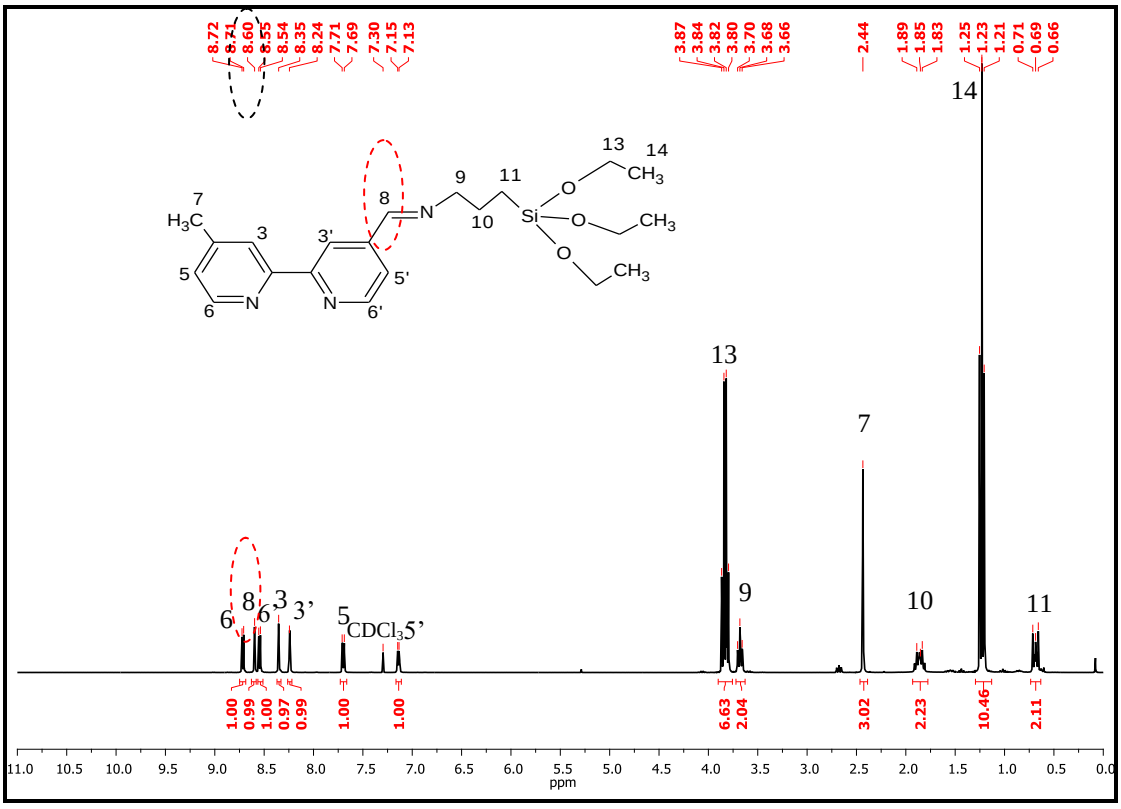


Figura 52. Espectro de ^{1}H RMN do 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)iminometil-2,2'-bipiridina (300 MHz, $CDCl_3$).

Observou-se, que o sinal característico da função aldeído em 10,22 ppm (figura 51), foi substituído, na figura 52, pela presença do sinal do átomo de hidrogênio característico da imina em 8,60 ppm. Os sinais correspondentes ao grupo bipiridina foram representados no espectro, com pequenas alterações, confirmando assim a obtenção da imina desejada com pureza satisfatória. [67-69]

Posteriormente, foi realizada a redução da imina (com $NaBH_4$) a amina (4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina), de acordo com a reação ilustrada na figura 27. Os hidrogênios presentes no ligante estão ilustrados no esquema inserido no espectro de ressonância magnética nuclear, desta forma, a análise de ^1H RMN nos auxiliou a caracterizar o ligante 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina obtido, figura 53.

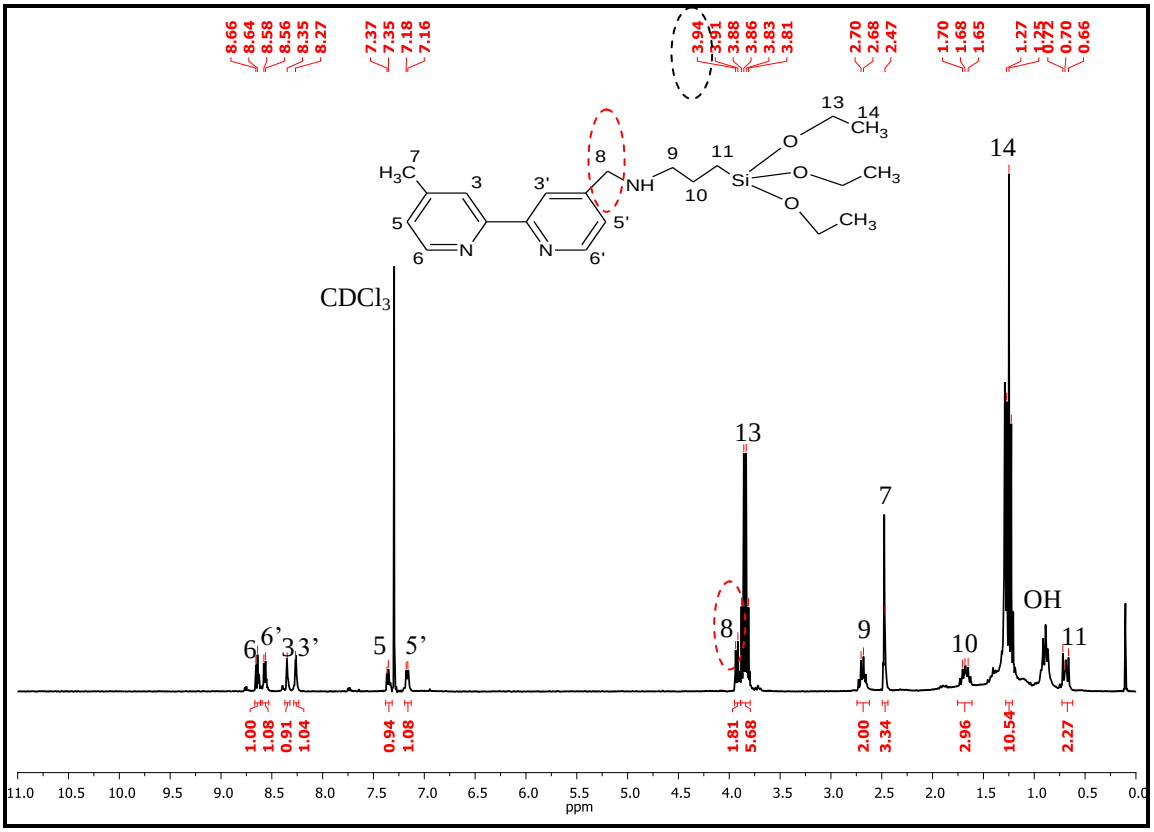


Figura 53. Espectro de ^1H RMN do 4-metil-4'(N-trietoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina (300 MHz, $CDCl_3$).

Observou-se a transformação do sinal característico do grupo metileno (8,60 ppm, figura 52) ao sinal característico do grupo metilamina, correspondente a 3,94 ppm, (número 8 circulado na figura 53), o que confirmou a redução efetiva da imina a amina desejada.[68,69] Os sinais referentes à bipiridina praticamente não sofreram alterações, somente os três sinais correspondentes à cadeia de propil, que apareceram nas faixas de 0,68, 1,85 e 3,68 ppm, foram mais sensíveis para a transformação da imina a amina, o que foi observado para os átomos de hidrogênios do grupo metileno na posição α (9) e β (10) do átomo de nitrogênio de imina, que

foram deslocados para 2,68 e 1,68 ppm, respectivamente, quando transformados em amina. Assim, pode-se concluir que as etapas de síntese dos ligantes (de aldeído a amina) foram realizadas e pureza satisfatória foi obtida. [67-69]

Esses resultados de ^{1}H RMN foram comprovados por medidas de espectrometria de massas, e, pode-se observar dois picos principais característicos do ligante sintetizado. Primeiramente, observou-se o pico do íon molecular em m/z = 404 $[M]^{+}$, valor referente ao pico do ligante apresentando os três grupos alcoóxisilanos intactos, de acordo com o espectro na figura 54. O pico em m/z = 201 também foi característico do ligante, correspondendo ao fragmento representado no espectro (figura 53 a direita).[67-69] Os outros picos presentes no espectro com menor intensidade podem ser atribuídos a ruídos ou a outras possíveis quebras do ligante analisado.

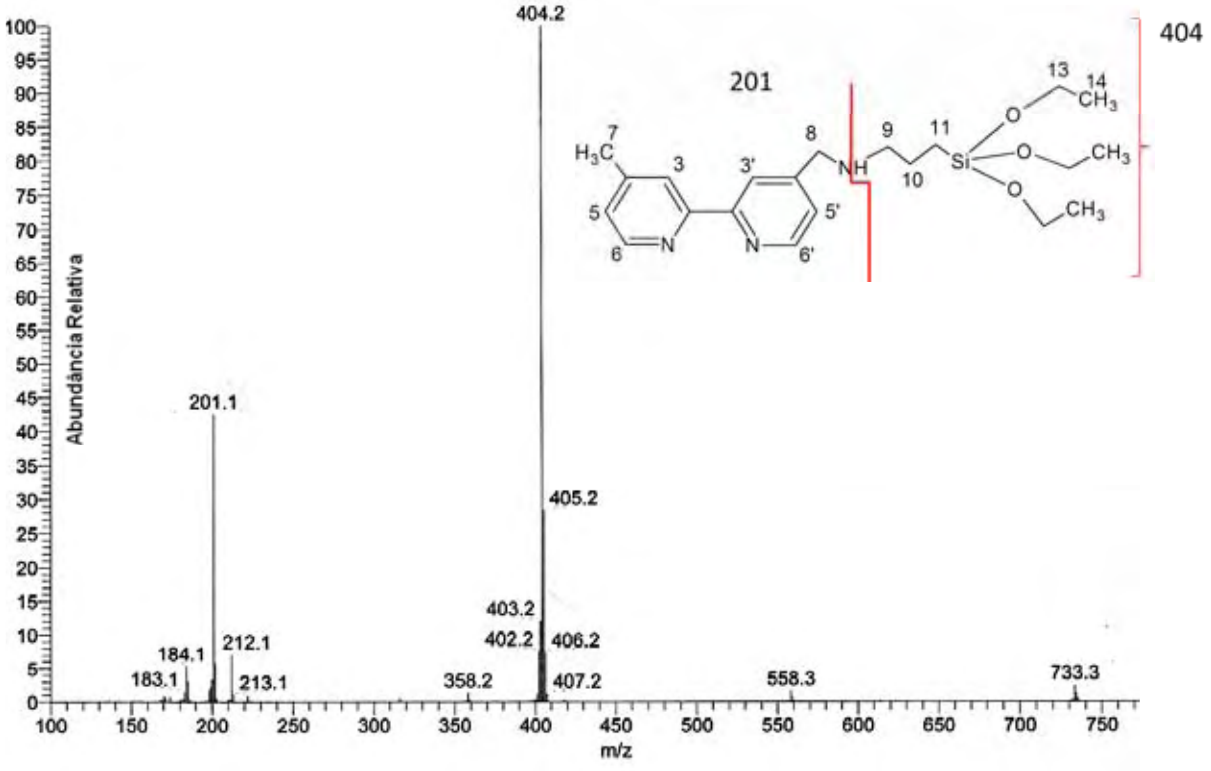


Figura 54. Espectro de massas do ligante amina contendo três grupos alcoóxisilanos (L3).

5.2.1.2 Caracterização do ligante 4-metil-4'-(N-dimetiletóxisililpropil)amino-metil-2,2'-bipiridina (L1)

O ligante organosilano contendo apenas um grupo alcoóxido, também, foi sintetizado como descrito no item 3.2.2, e o controle do meio reacional em todas as etapas, possibilitou obter o ligante (L1) (4-metil-4'-(N-dimetiletóxisililpropil)amino-metil-2,2'-bipiridina), como será discutido na sequência.

Partindo do mesmo aldeído (4-aldeído-4'-metilbipiridina) em meio de clorofórmio com a adição do grupo silanol 3-aminopropil(dimetiletoxisilano), obteve-se a imina (4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)iminometil-2,2'-bipiridina), de acordo com a figura 28. Medidas de ^{1}H RMN foram realizadas com intuito de auxiliar na comprovação da estrutura do ligante imina (figura 28) obtido, de acordo com a figura 55.

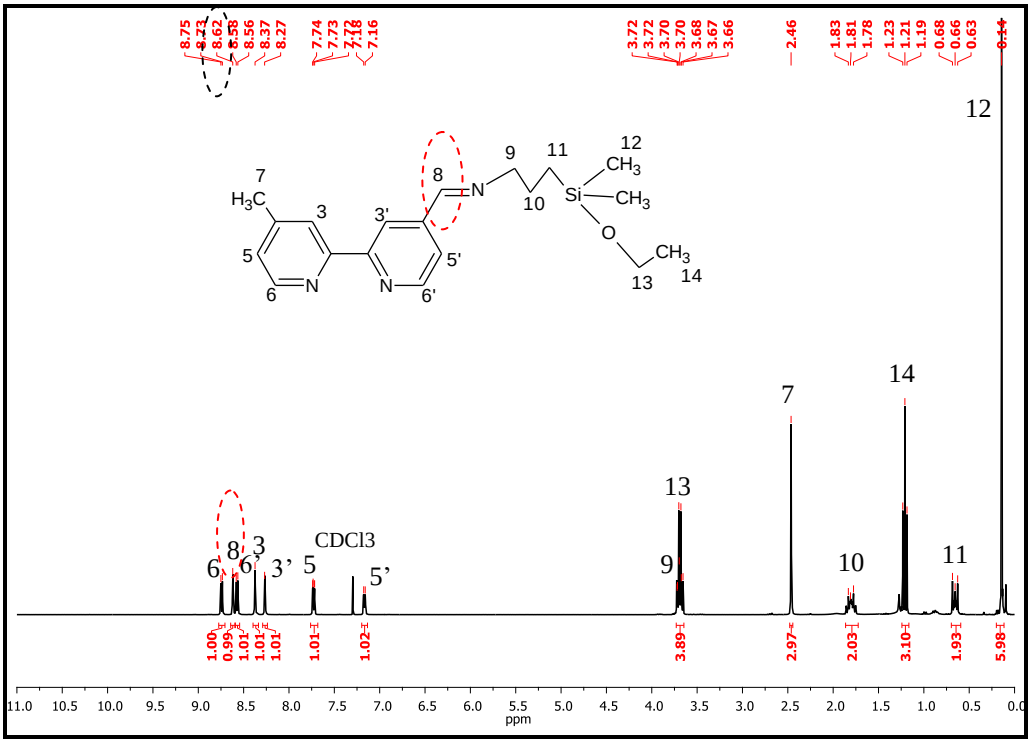


Figura 55. Espectro de ^{1}H RMN do 4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)iminometil-2,2'-bipiridina (300 MHz, $CDCl_3$).

O sinal característico da função aldeído em 10,22 ppm (figura 51), foi substituído, pela presença do sinal do átomo de hidrogênio característico da imina em 8,62 ppm (número 8 circulado na figura 55). Os sinais correspondentes ao grupo bipiridina foram representados no espectro, com pequenas alterações, confirmando assim a obtenção da imina desejada também com pureza satisfatória.[67-69]

A redução da imina (4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)iminometil-2,2'-bipiridina) foi realizada a partir da adição de borohidreto de sódio ($NaBH_4$), conduzindo a obtenção da amina (4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina), de acordo com a reação apresentada na figura 29. Na figura 56, pode-se observar o espectro de ^1H RMN realizado para auxiliar na caracterização do ligante amina (4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina) sintetizado.

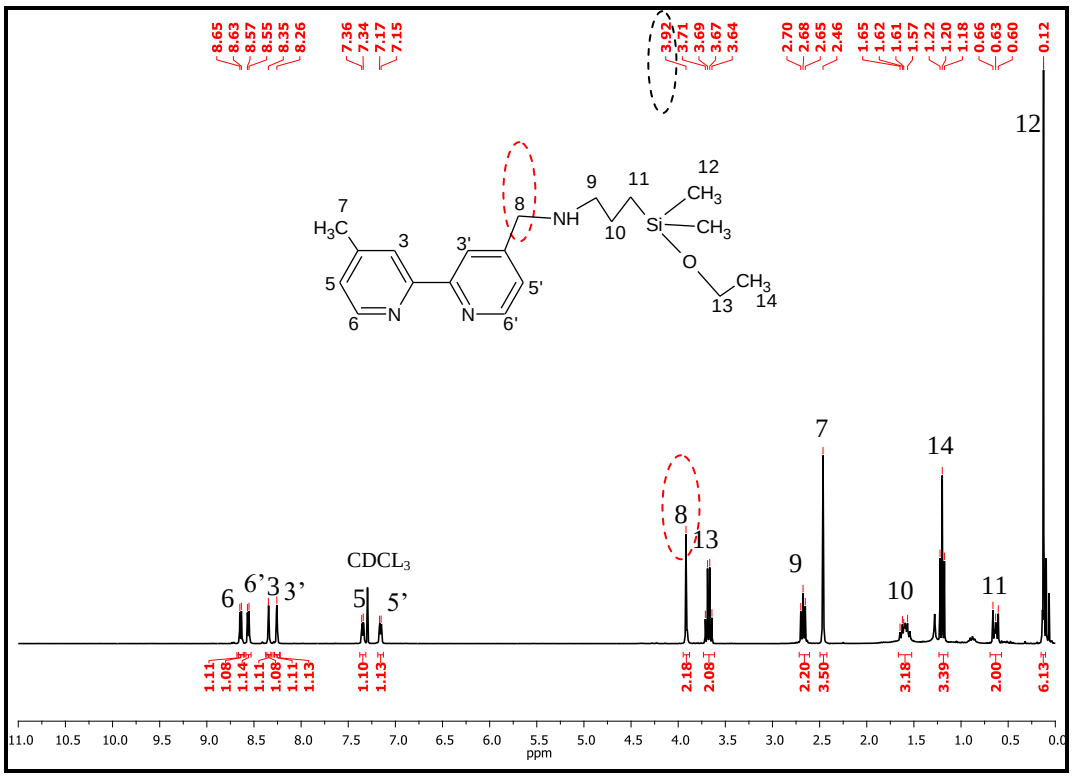


Figura 56. Espectro de ^1H RMN do 4-metil-4'(N-dimetiletoxisililpropil)aminometil-2,2'-bipiridina (300 MHz, $CDCl_3$).

De acordo com o espectro da figura 56, observou-se a transformação do sinal característico do grupo metileno em 8,62 ppm (figura 55), ao sinal característico do grupo metilamina em 3,92 ppm (número 8 circulado na figura 56), confirmando a redução efetiva da imina a amina desejada. Os sinais referentes à bipiridina

praticamente não sofrem alterações, somente os três sinais correspondentes à cadeia de propil, que apareceram nas faixas de 0,66, 1,81 e 3,72 ppm foram mais sensíveis para a transformação da imina a amina, o que foi observado para os átomos de hidrogênios do grupo metileno na posição α (9) e β (10) do átomo de nitrogênio de imina, que foram deslocados para 2,68 e 1,62 ppm, respectivamente, quando transformados em amina. Assim, pode-se concluir que as etapas de síntese dos ligantes (de aldeído a amina) também foram realizadas e pureza satisfatória foi obtida.[67-69] Os resultados obtidos por ^{1}H RMN foram comprovados por medidas de espectrometria de massas, a partir da presença dos picos correspondentes as quebras principais no ligante analisado (figura 57). O valor observado em m/z = 344 $[M]^{+}$, corresponde ao pico do íon molecular, referente ao pico do ligante apresentando o grupo monoetóxisilano intacto (figura 57). O pico presente em m/z = 201 também foi característico do ligante L1, correspondendo ao fragmento representado no espectro (figura 57 a direita). [67-69]

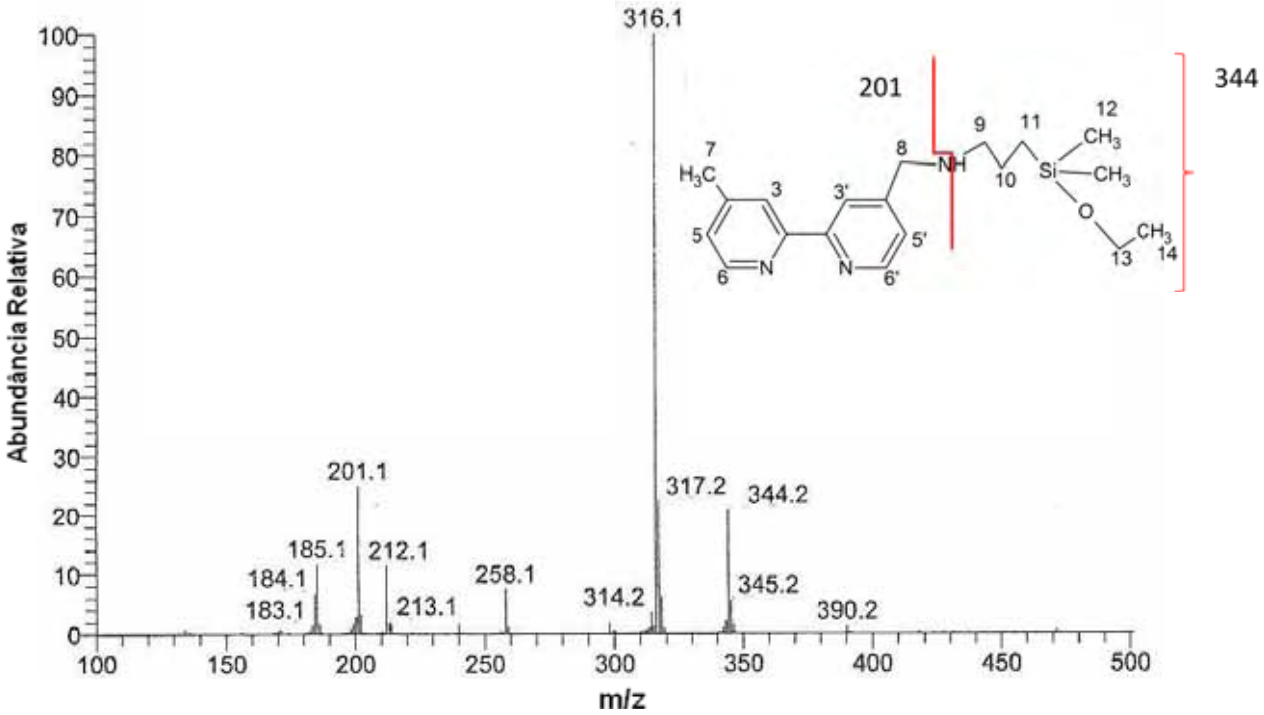


Figura 57. Espectro de massas do ligante amina contendo um grupo alcoóxisilano (L1).

É importante observar que o pico correspondente ao íon base (majoritário) presente em m/z = 316 ($[M]^+$ - eteno) corresponde a perda de um fragmento de massa 28, característico de uma molécula de eteno ($CH_2=CH_2$). Resultado que também comprova a presença do ligante (L1) intacto, com fragmento mais estável correspondente ao ligante sem a molécula de eteno. Isso ocorre devido à fragmentação do ligante (na função alcoóxisilano) quando submetido à medida de espectrometria de massas (item 4.11), obtendo como íon base o fragmento com relação massa/carga = 316 ($[M]^+$ - eteno). Os outros picos presentes (de menor intensidade) podem ser atribuídos a ruídos ou a outras possíveis quebras do ligante analisado.

Assim, os resultados obtidos pelas caracterizações por ^1H RMN e espectrometria de massas foram coerentes e pode-se comprovar a obtenção dos ligantes modificados mantendo os grupos alcooxisilanos intactos, tanto para o ligante L3 quanto para o ligante L1, os quais apresentaram plenas condições para serem utilizados na síntese dos complexos e posterior funcionalização da superfície das matrizes de sílica mesoporosa.[67]

5.2.2 Caracterização do precursor $Ru(bpy)_2Cl_2$

Na síntese dos complexos apresentando ligantes modificados via grupos organosilanos (ítens 3.2.3 e 3.2.4), foi necessário a prévia preparação e caracterização do complexo $Ru(bpy)_2Cl_2$ (item 3.2.5), segundo a metodologia de Cousinié et al.[67] Primeiramente, a formação do complexo foi caracterizada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, como ilustrado na figura 58.

Com a finalidade de comparação e suporte para as caracterizações do complexo precursor sintetizado $Ru(bpy)_2Cl_2$ (item 3.2.5), o complexo padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (ALDRICH) foi também caracterizado por medidas de infravermelho e comparado com o precursor obtido, de acordo com o espectro a seguir (figura 58).

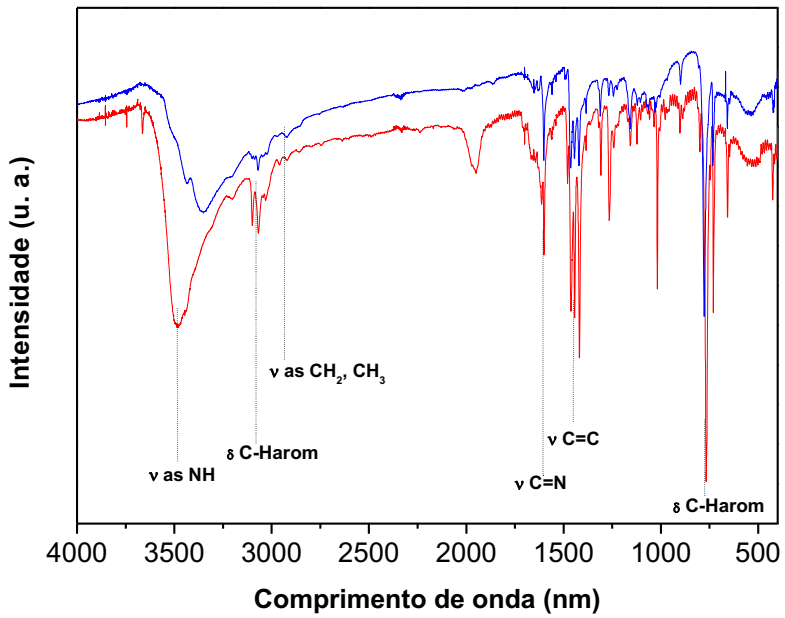


Figura 58. Espectros de infravermelho dos complexos $Ru(bpy)_2Cl_2$ (vermelho) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul), obtidos a temperatura ambiente, em pastilha de KBr.

Bandas características das vibrações υ_{as} (NH) foram observadas em 3400 cm^{-1}. Bandas referentes ao estiramento C=H aromático foram observadas na região de 3150 a 3050 cm^{-1}. As bandas referentes à deformação axial de C=C (bpy) e C=N do anel bipiridina, foram observadas entre 1615 e 1420 cm^{-1}.[67-70] A banda presente em 768 cm^{-1} foi atribuída a deformação C-H aromático (fora do plano).[67-70] Deve-se observar que esses resultados foram concordantes com as bandas características do complexo padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$, de acordo com a tabela 4.

Tabela 4. Bandas referentes aos complexos $Ru(bpy)_2Cl_2$ e $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ $.6H_2O$.[55,71]

Bandas	$Ru(bpy)_2Cl_2$	$[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$
υ_{as} (NH)	3435	3485
υ C=H (aromático)	3150 a 3050	3150 a 3050
δ C=C e C=N (do anel bipiridina)	1615 e 1420	1615 e 1420
δ C-H aromático (fora do plano)	768	768

As análises de infravermelho não confirmaram a presença do íon rutênio ligado à 2,2'-bipiridina, entretanto, esta interação foi confirmada pela análise do espectro de transição eletrônica na região do UV-visível para o complexo precursor obtido. A figura 59 apresenta os espectros dos complexos $Ru(bpy)_2Cl_2$ (vermelho) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul), sendo possível observar as principais transições eletrônicas envolvendo orbitais dos ligantes e orbitais do metal, o que comprova a interação do rutênio com o ligante bipiridina.

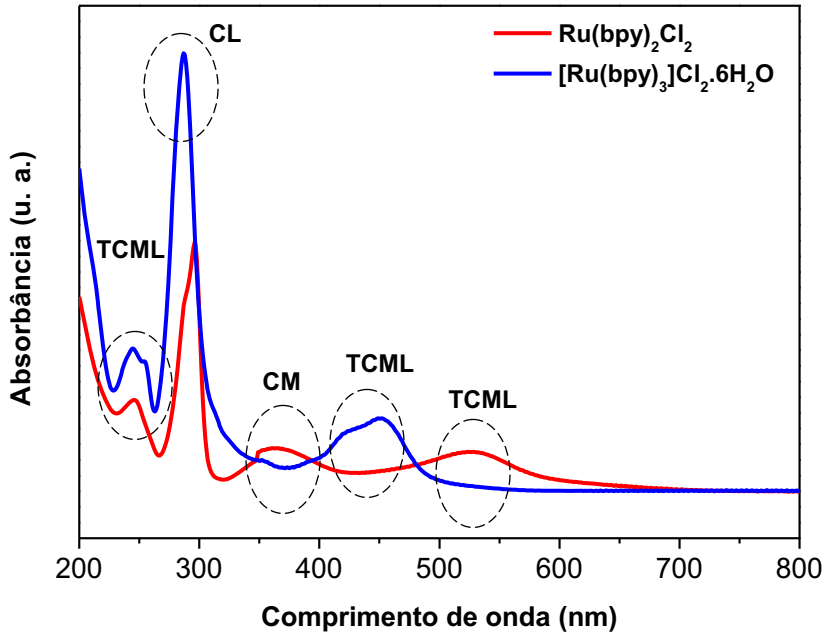
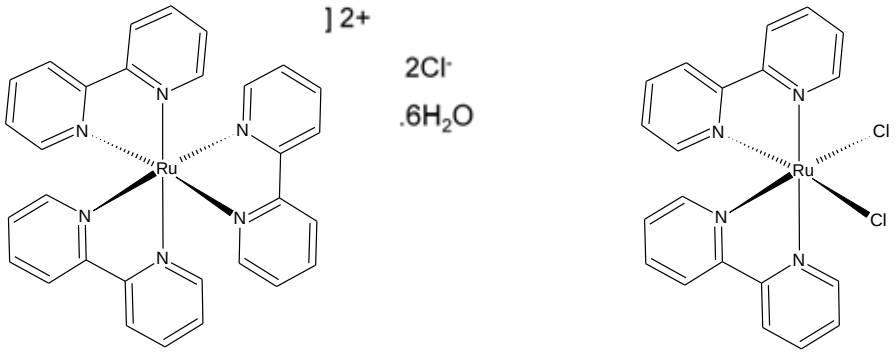


Figura 59. Espectro de absorção no Uv-Visível do complexo $Ru(bpy)_2Cl_2$ (vermelho) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul), em meio de etanol.

As cinco bandas destacadas na figura 59 podem ser atribuídas a Transferência de carga metal ligante (TCML, d → π*) [55,71], na região de 245, 450 e 525 nm, a transições π – π* centradas no ligante (CL, π → π*) [55,71] em torno de 290 nm, atribuídas aos ligantes bipiridina, e transições $\pi_M \rightarrow \sigma_M^*$ centradas no metal (CM) em torno de 360 nm.[55,71] As bandas presentes em torno de 360 nm e 525 nm não foram observadas no complexo padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$, o que deve-se a presença de dois átomos de cloro na esfera de coordenação, alterando assim simetria do composto (em relação ao padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$), favorecendo a presença das bandas em 360 e 525 nm.[55,71] É importante observar a alteração da geometria em torno da molécula, sendo a simetria do complexo padrão

($[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$) D_3, enquanto que quando presentes dois átomos de cloro na esfera de coordenação, a simetria do complexo (agora o precursor $Ru(bpy)_2Cl_2$) é C_{2v}. [55,71]



(a) **(b)**

Figura 60. Estruturas dos complexos **(a)** $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ apresentando simetria D_3 e **(b)** $Ru(bpy)_2Cl_2$ apresentando simetria C_{2v}.

A tabela 5 apresenta os valores característicos das bandas do complexo padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ e do precursor $Ru(bpy)_2Cl_2$. [55,71]

Tabela 5. Valores da literatura de absorção no Uv-Visível dos complexos $Ru(bpy)_2Cl_2$ e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (nm ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)).[55,71]

	$Ru(bpy)_2Cl_2$	**$[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$**
d – π* (TCML)	238	240
π – π* (CL)	303	285
π – σ* (CM)	357	350
d – π* (TCML)	526	450

Os valores correspondentes as bandas dos complexos no espectro da figura 59, foram concordantes com os dados apresentados na tabela 5.

A estrutura do complexo aqui proposto foi corroborado pelas análises elementares realizadas na amostra, de acordo com a tabela 6 a seguir.

Tabela 6. Dados de Análise Elementar de C, N e H, para o complexo $Ru(bpy)_2Cl_2$.

$(C_{20}Cl_2H_{16}N_4Ru.3H_2O)$	Calculado (%)	Experimental (%)
C	44,36	44,58
N	10,29	10,39
H	3,83	4,11

Os valores teóricos para carbono, nitrogênio e hidrogênio foram coerentes com os obtidos experimentalmente, considerando a presença de três moléculas de água de hidratação no complexo, desta forma estrutura obtida foi $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$.[70]

As propriedades luminescentes do complexo $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$ foram estudadas e comparadas com o padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$, a figura 61 apresenta os espectros de excitação para os complexos citados, (emissão monitorada em 745 e 625 nm, respectivamente).

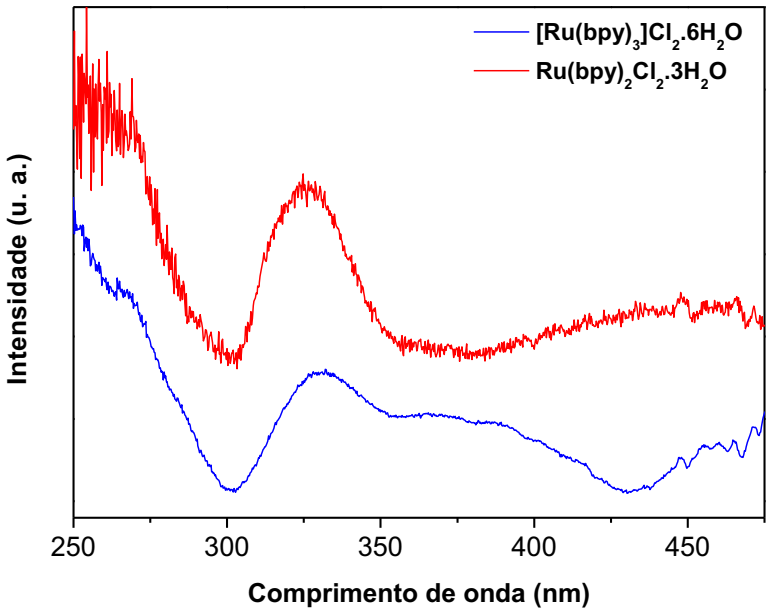


Figura 61. Espectros de excitação dos complexos $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$ (emissão: 745 nm, vermelho) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (emissão: 625 nm, azul), no estado sólido a temperatura ambiente.

O complexo precursor $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$ apresentou bandas características referentes a transições $\pi_L \rightarrow \pi^*_L$ centradas nos ligantes (CL), observadas em 270 nm.[51,67,68] Em 325 nm observou-se bandas referentes a transições $\pi_M \rightarrow \sigma^*_M$

centradas no metal[55,71,72] e bandas referentes a transições d → $\pi*$ de transferência de carga metal-ligante (TCML), em 455 nm.[55,71,72] A banda presente acima de 450 nm, caracteriza transições d – $\pi*$ de transferência de carga metal-ligante (TCML), proibida por spin. [551,71,72] Os resultados obtidos foram concordantes com as bandas características do padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ conforme o espectro da figura 61.

O perfil do espectro de emissão do complexo precursor $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$ foi avaliado e comparado com o espectro do complexo padrão, de acordo com a figura 62.

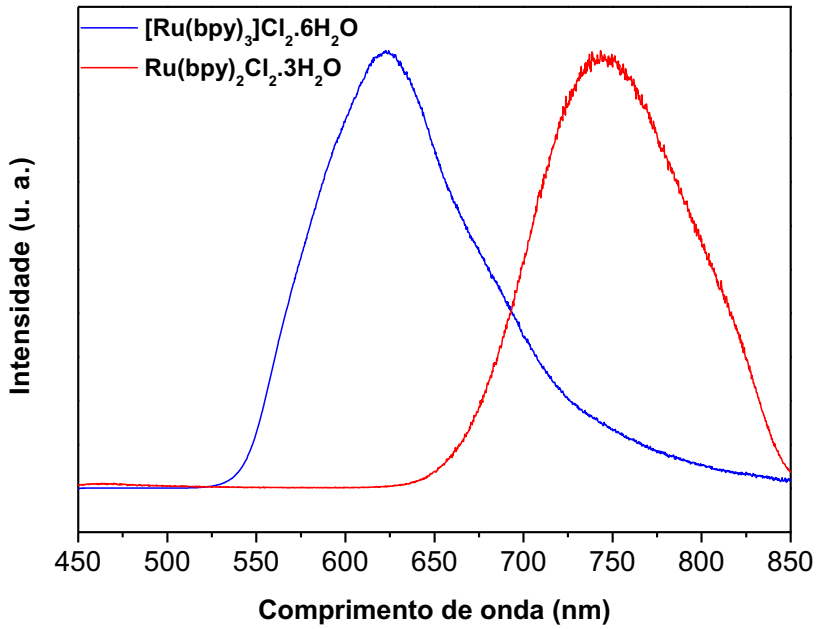


Figura 62. Espectros de emissão dos complexos $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$ (vermelho) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul), (Excitação: 325 nm), no estado sólido a temperatura ambiente.

Na figura 62, observa-se máximo de emissão em torno de 745 nm, que foi atribuído a emissão do estado tripleto excitado de menor energia ^{3}(TCML) proibido por spin, para o estado fundamental.[55,71,72] Observou-se um deslocamento grande do máximo de emissão do complexo precursor em relação ao padrão de rutênio ($[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$). É importante observar que para o íon rutênio apresentando somente ligantes polipiridínicos na esfera de coordenação (de acordo com o diagrama de orbitais moleculares simplificados, figura 20 (a)) são defavorecidas transições não radiativas, apresentando assim simetria D_3 (complexo padrão). Para o complexo precursor observamos a alteração na esfera de coordenação, pela presença de dois átomos de cloro, o que provoca alteração na simetria do complexo

(em relação ao padrão) apresentando simetria C_{2v}. A mudança na esfera de coordenação e alteração da simetria pela presença dos dois átomos de cloro favorece possíveis perdas radiativas, deslocando o máximo de emissão do complexo precursor para região de menor energia.

As caracterizações realizadas confirmaram a síntese do complexo precursor $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$. Desta forma, foi possível dar sequência nas sínteses dos complexos com ligantes modificados via grupos alcoóxisilanos (ítem 3.2.3 e 3.2.4).

5.2.3 Caracterização dos complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$

A caracterização dos complexos preparados segundo os ítens 3.2.3 e 3.2.4 teve início pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho, como ilustrado na figura 63. Os ligantes 2,2'-bipiridina e ligantes L1 e L3 foram caracterizados através da presença das bandas referentes aos modos vibracionais das ligações presentes nessas estruturas.

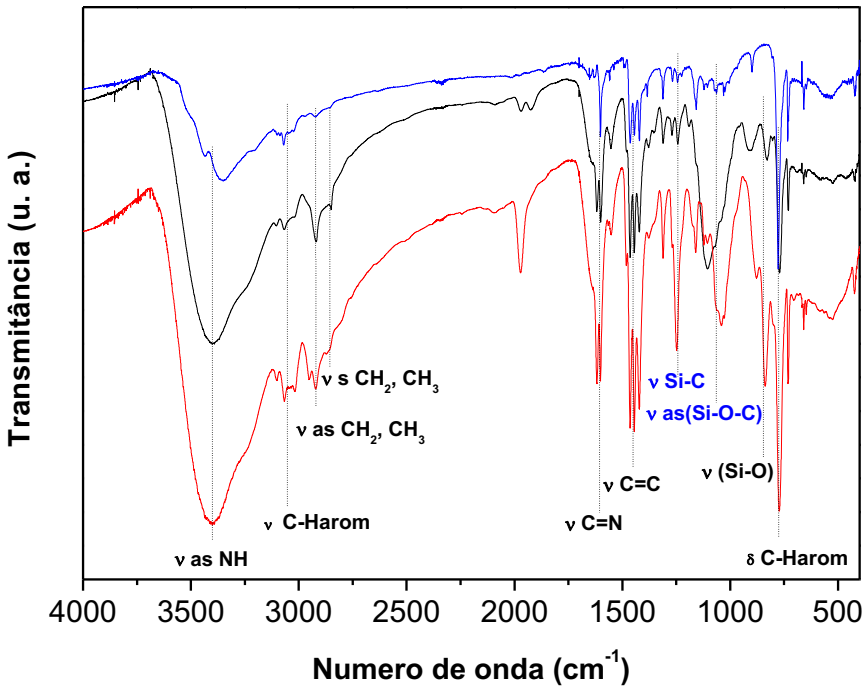


Figura 63. Espectros de infravermelho dos complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho), $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2 .6H_2O$ (azul), dispersos em KBr a temperatura ambiente.

Bandas semelhantes às presentes no complexo padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ foram observadas. Primeiramente, bandas características das vibrações υ_{as} (NH) foram observadas em 3400 cm^{-1}. Bandas referentes ao estiramento C=H aromático foram observadas na região de 3150 a 3050 cm^{-1}. As bandas referentes à deformação axial de C=C (bpy) e C=N do anel bipiridina, foram observadas entre 1615 e 1420 cm^{-1}. A banda presente em 768 cm^{-1} foi atribuída a deformação C-H aromático.[67-69]

Bandas diferentes daquelas características do complexo padrão também foram observadas. Estiramentos referentes às cadeias propil dos ligantes foram observadas entre 2924 e 2970 cm^{-1} (υ_{as} CH_2, CH_3) e 2845 e 2890 (υ_s CH_2, CH_3) cm^{-1} nos complexos sintetizados. A presença de bandas características entre 1100 e 1050 cm^{-1} (υ Si-O-C) e 840 e 950 cm^{-1} (δ Si-O), confirmaram a presença dos grupos alcoóxisilanos disponíveis nos complexos.[67,68] De acordo com o espectro, observou-se que para o complexo sintetizado com o ligante L1, a banda correspondente a vibração υ (Si-C) em 1250 cm^{-1} foi mais intensa, diferente do complexo contendo o ligante L3, que apresentou a banda correspondente a vibrações (υ Si-O-C) na região de 1100 a 1050 cm^{-1} muito mais intensa.[67,68] O complexo sintetizado com o ligante L1 apresentou dois grupos metil e um etoxisilano apenas, sendo assim a banda na região de 1250 cm^{-1} υ (Si-C) mais intensa. O complexo sintetizado com o ligante L3 apresenta 3 grupos etoxisilanos, o que foi comprovado pela banda entre 1100 e 1050 cm^{-1} (υ Si-O-C), mais intensa do que para o outro complexo (com o ligante L1).

Deve-se ressaltar que mesmo após todo o processo de síntese, de acordo com os espectros de IV dos complexos, as bandas correspondentes aos ligantes organosilanos estiveram intactas, o que possibilita funcionalizações futuras dos complexos.

Medidas de espectroscopia de absorção na região UV-Visível foram realizadas para auxiliar na caracterização dos dois complexos, servindo de suporte para comprovar os resultados obtidos por medidas de IV.

Os resultados obtidos para os dois complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ foram apresentados nos espectros da figura 64, e comparados com o padrão utilizado $[Ru(bpy)_3]Cl_2.\ 6H_2O$.

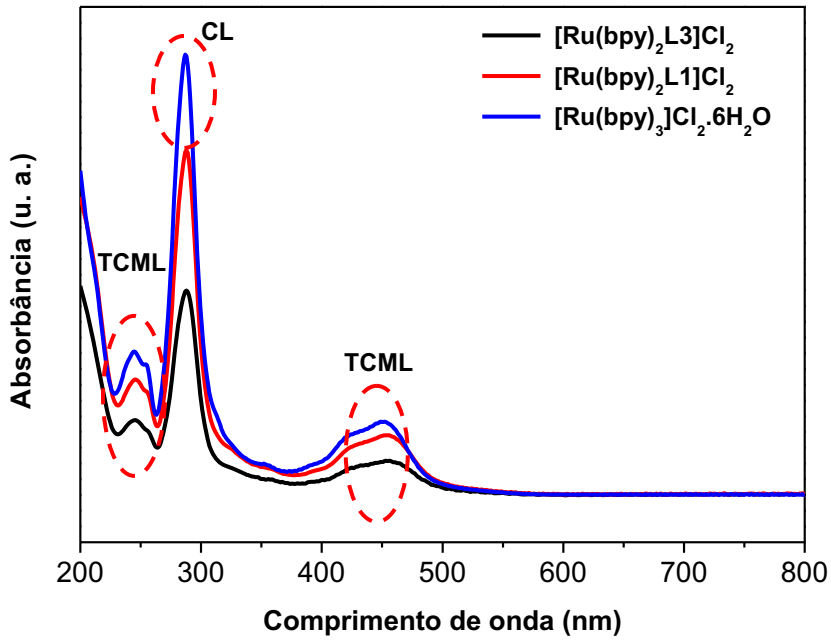


Figura 64. Espectros de absorção no Uv-Visível dos complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho), $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul), em meio de etanol (0,04 $g.L^{-1}$).

Os espectros ilustrados na figura 64, apresentam três bandas atribuídas as seguintes transições; transferência de carga metal ligante (TCML, d → π*) na região de 240 nm e 450 nm, e a transições π → π* centradas no ligante (CL) em torno de 285 nm, atribuídas aos ligantes bipiridina.[55,71,72] Estas bandas apresentadas são características do complexo padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.\ 6H_2O$.

Nesse Contexto, pode-se concluir que os valores obtidos para as bandas de absorção dos complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ foram concordantes com os valores obtidos para o padrão de rutênio, confirmando a semelhança entre os complexos e o $[Ru(bpy)3]Cl_2.6H_2O$, que diferem pela modificação de um dos ligantes bipiridina. A tabela 7 apresenta os valores e bandas características dos três complexos mais as bandas referentes ao complexo precursor (presentes na literatura).[46,63]

Tabela 7. Bandas e valores de absorção na região do Uv-Visível para os complexos $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$, $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$, $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (nm ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)).[54,55,71]

	$[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$	$[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$	$[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$	$Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$
d – π* (TCML)	254	246	240	238
π – π* (CL)	290	286	285	303
π – σ* (CM)	---	---	350	357
d – π* (TCML)	458	453	450	526

Os valores atribuídos as bandas do complexo precursor (presentes na literatura), em torno de 357 nm e 526 nm não foram observadas nos complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$. Isso pode ser explicado pela presença de dois átomos de cloro na esfera de coordenação, alterando assim simetria do composto, favorecendo a presença das bandas em 360 e 525 nm.[55,71] Observa-se que a simetria para os complexos sintetizados ($[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$) é muito mais próxima do complexo padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ do que para o complexo precursor, devido a alteração dos ligantes na esfera de coordenação, diferente somente pela presença dos ligantes modificados com grupos alcoóxisilanos.

Com a finalidade de confirmar a estrutura dos complexos sintetizados e auxiliar na proposição da fórmula estrutural, foram realizadas medidas de análise elementar para os dois complexos, de acordo com as porcentagens de cada elemento apresentadas nas tabelas 8 e 9 a seguir:

Tabela 8. Dados de Análise Elementar de C, N e H, para o complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$.

$(C_{41}Cl_2H_{49}N_7O_3RuSi)$	**Teórico (%)**	**Experimental (%)**
C	52,70	52,46
N	11,04	11,11
H	5,10	5,38

De acordo com a tabela 8, os valores teóricos para carbono, nitrogênio e hidrogênio são coerentes com os obtidos experimentalmente, considerando a possível hidrólise de um dos grupos etóxisilanos do complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$.

Tabela 9. Dados de Análise Elementar de C, N e H, para o complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$.

$(C_{39}Cl_2H_{45}N_7ORuSi.4H_2O)$	Teórico (%)	Experimental (%)
C	52,09	51,98
N	10,91	11,34
H	5,94	5,46

Na tabela 9 observa-se que os valores experimentais obtidos para o complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ são coerentes com os valores teóricos, considerando a presença de 4 moléculas de água adsorvidas no complexo, $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2 .4H_2O$.[67]

Assim, a partir dos resultados obtidos pelas medidas de análise elementar pode-se confirmar a estrutura proposta para os complexos além de suportar as demais caracterizações já realizadas.

Como análise complementar à espectroscopia vibracional no infravermelho e à análise elementar, medidas de termogravimetria (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) foram realizadas para auxiliar na proposta da estrutura e também determinar a estabilidade térmica dos complexos.

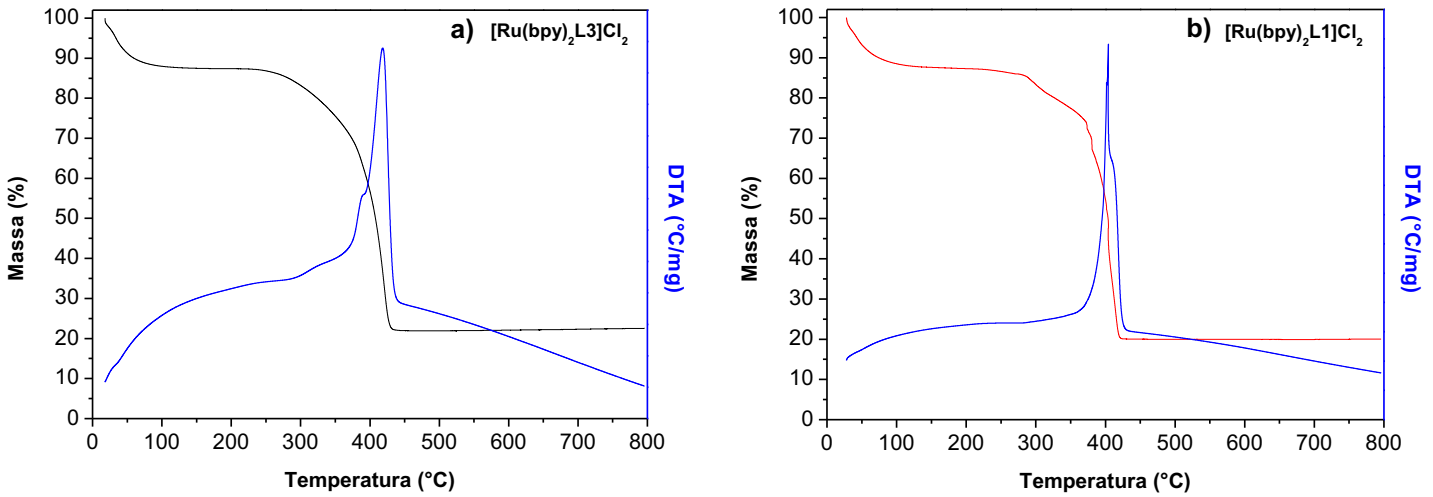


Figura 65. Curvas de termogravimetria e análise térmica diferencial dos complexos: **a)** $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e **b)** $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$.

Pode-se observar na figura 65 dois eventos principais para os complexos analisados. O primeiro evento ocorreu entre 25 e 150 °C, característico da presença de moléculas de água dessorvidas nos complexos, com perda de massa inicial correspondentes a 12,0 e 12,4 %, para os complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$, respectivamente. A segunda perda de massa foi atribuida a uma decomposição oxidativa, levando a um evento exotérmico, entre 150 e 500 °C, com perdas de massa de 65,5 e 67,6 %, referentes a decomposição térmica dos ligantes bipiridina, para os complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$, respectivamente.[67,73,74]

De forma similar ao estudo estrutural do precursor $Ru(bpy)_2Cl_2.3H_2O$, as propriedades luminescentes dos complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ foram estudadas e comparadas com o padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$. Os espectros de excitação para os complexos citados, (emissão monitorada em 625 nm) estão ilustrados na figura 66.

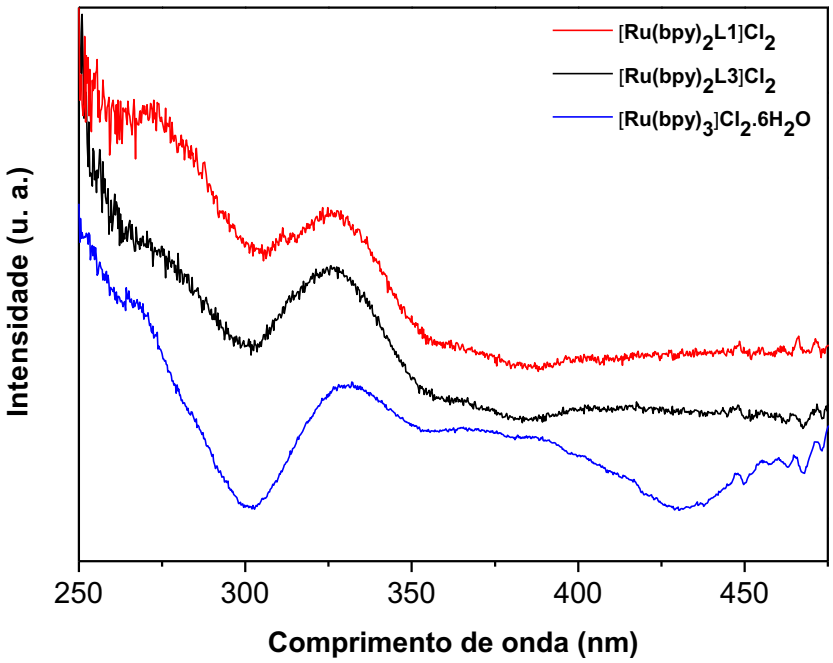


Figura 66. Espectros de excitação dos complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho), $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul) (monitorando a emissão em 625 nm, a temperatura ambiente).

Bandas referentes a transições $\pi_L \rightarrow \pi^*_L$ centradas nos ligantes (CL) foram observadas em 280 nm.[47,63,64] Em 325 nm observa-se bandas referentes a

transições $\pi_M \rightarrow \sigma^*_M$ centradas no metal[47,63,64] e , acima de 450 nm, são observadas as bandas referentes a transições d $\rightarrow \pi*$ de transferência de carga metal-ligante (TCML). Nota-se que o perfil espectral para os dois complexos são semelhantes, não apresentando deslocamentos de bandas mesmo que sintetizados com diferentes ligantes (L1 e L3). Quando observa-se o complexo padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$, bandas referentes a transições $\pi_L \rightarrow \pi^*_L$ centradas nos ligantes (CL) foram observadas em torno de 270 nm.[55,71,72] Em 325 nm observa-se bandas referentes a transições $\pi_M \rightarrow \sigma^*_M$ centradas no metal[55] e a banda referente a transição d $\rightarrow \pi*$ de transferência de carga metal-ligante (TCML) foi caracterizada por uma banda na região de 450 nm. [55,71,72]

Os espectros de emissão dos complexos ($[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$, $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ estão ilustrados na figura 67, sob excitação em 325 nm.

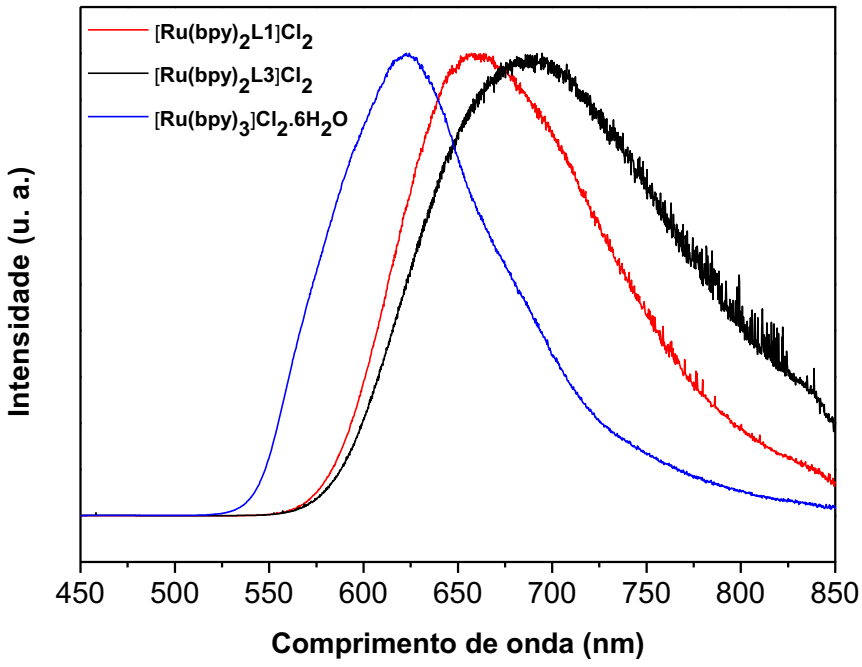


Figura 67. Espectros de emissão dos complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho), $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto) e $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ (azul) (Excitação: 325 nm).

Pode-se observar máximos de luminescência em torno de 660 e 690 nm, para os complexos ($[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$, respectivamente. A bandas presentes foram atribuídas a emissão do estado tripleto excitado de menor energia

^{3}(TCML) proibido por spin, para o estado fundamental.[55,71,72] O espectro de emissão do complexo padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ apresenta máximo em 620 nm, transição também atribuída a emissão do estado tripleto excitado de menor energia ^{3}(TCML) proibido por spin, para o estado fundamental.[55,71,72] Nesse contexto, observou-se que as bandas dos complexos sintetizados foram concordantes com a banda do padrão $[Ru(bpy)_3]Cl_2.6H_2O$ com deslocamentos atribuídos a presença dos ligantes modificados via grupos alcoóxidos nos complexos ($[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$. Observou-se um deslocamento maior do máximo de emissão no complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ do que no ($[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ em relação ao complexo padrão, o que pode ser atribuído a presença de ligantes modificados com grupos alcoóxidos diferentes, com grupos trietoxisilanos (ligante L3) no complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e monoetoxisilanos no complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$.

Portanto, a partir do conjunto de caracterizações realizadas, conclui-se que os complexos foram sintetizados adequadamente, preservando intactos os grupos organosilanos, com estruturas bem definidas, e que mesmo após as etapas de sinteses, possuem plenas condições para a funcionalização da superfície das nanopartículas de sílica.

5.3 Complexos de $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ Imobilizados em Sílica Mesoporosa

O processo de incorporação dos complexos nas sílica mesoporosas, ítem 3.2.5, foi acompanhado da purificação do material via diálise, necessário para que apenas o complexo ligado covalentemente ao mesoporoso permaneça no produto final. Estes produtos, $Ru(bpy)_2L3$-C, $Ru(bpy)_2L1$-C, $Ru(bpy)_2L3$-F e $Ru(bpy)_2L1$-F, foram caracterizados por diferentes técnicas a fim de comprovar a interação desses complexos na estrutura mesoporosa.

Inicialmente, a análise do espectro vibracional na região do infravermelho confirmou que além dos modos vibracionais comuns a sílica mesoporosa, vibrações características de ligações presentes nos complexos adicionados foram observadas, de acordo com os espectros das figuras 68 (a) e (b).

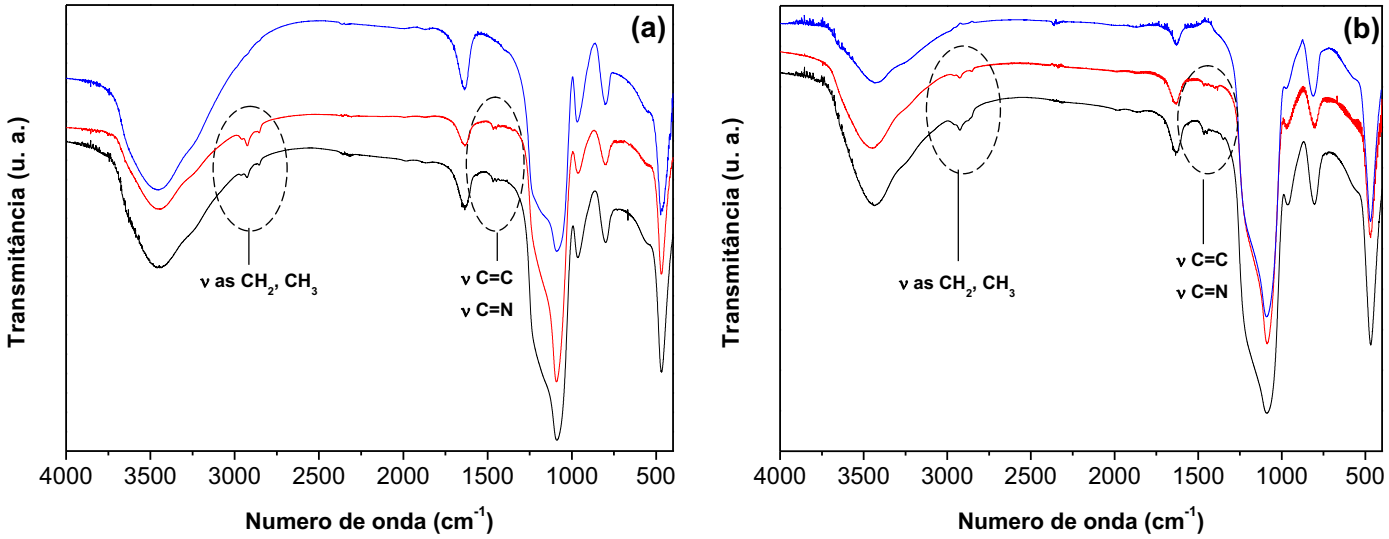


Figura 68. (a) Espectros de infravermelho da sílica mesoporosa preparada com surfactante CTAB (azul) e dos complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto), $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho) ancorados em sílica mesoporosa preparada com surfactante CTAB e **(b)** espectros de infravermelho da sílica mesoporosa preparada com surfactante pluronic F-68 (azul) e dos complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto), $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho) ancorados na sílica mesoporosa preparada com surfactante pluronic F-68.

É importante ressaltar que para as amostras $Ru(bpy)_2L3$-C, $Ru(bpy)_2L1$-C, $Ru(bpy)_2L3$-F e $Ru(bpy)_2L1$-F (figuras 68 (a) e (b)), observou-se bandas características da presença dos complexos quando comparadas com a matriz de sílica pura. A presença da estrutura orgânica proveniente dos ligantes formadores dos complexos foram qualitativamente confirmadas através das bandas na região de 2927 a 2970 cm^{-1}, atribuídas à vibrações assimétricas CH_2, CH_3, respectivamente. Além das bandas referentes à deformação axial das ligações C=C e C=N do anel bipiridínico entre 1600 e 1430 cm^{-1}.[59,60] As bandas referentes as ligação covalente do complexo a sílica não pode ser atribuída, devido a sobreposição com as bandas referentes ao estiramentos das ligações da matriz de sílica (υ (Si-O-Si)).[67,68]

Medidas de análise elementar foram realizadas para determinar a quantidade dos complexos presentes na sílica mesoporosa ao final do processo de incorporação. As taxas de ancoragens dos complexos foram calculadas a partir das porcentagens de Nitrogênio presente no material de acordo com a equação 3.[46,67]

(**3**) $$\tau = \frac{\%\ N}{14x100} x \frac{10^3}{n_N}$$

$$n_N = N\acute{u}mero\ de\ \acute{a}tomos\ de\ Nitrog\hat{e}nio\ por\ complexo$$

O Cálculo da taxa de ancoragem foi expresso em mmol de complexo . g^{-1} de sílica, a partir dos resultados de Análise Elementar (porcentagem de Nitrogênio experimental), de acordo com a tabela 10.[46,67] Os dados de ancoragem teórica foram obtidos considerando a quantidade total de complexo adicionado na reação de ancoragem na sílica mesoporosa como cem por cento.

Tabela 10. Cálculo da taxa de ancoragem expresso em mmol de complexos . g^{-1} de sílica.[67]

	Nitrogênio (%)	**Ancoragem Teórica (mmol.g^{-1})**	**Ancoragem Experimental (mmol.g^{-1})**	**Ancoragem (%)**
Ru(bpy)$_2$L3-C	1,05	1,88	0,97	51,6
Ru(bpy)$_2$L1-C	0,85	3,02	0,73	24,2
Ru(bpy)$_2$L3-F	1,00	2,81	0,92	32,9
Ru(bpy)$_2$L1-F	0,73	3,02	0,63	20,8

Observam-se maiores taxas de ancoragens para os complexos que apresentaram três grupos alcooxisilanos do que para os complexos que apresentaram apenas um grupo alcooxisilano. Isso foi atribuído a maior possibilidade de ancoragem pelos complexos que apresentam ligantes L3, com mais grupos alcooxisilanos disponíveis para ancoragens na sílica mesoporosa. Observou-se também, que a taxa de ancoragem na matriz de sílica mesoporosa com surfactante CTAB foi maior do que a taxa de ancoragem sobre a sílica mesoporosa com surfactante F-68. Estas taxas de ancoragens comprovaram os resultados obtidos pelas medidas de ^{29}Si RMN, que mostraram maiores quantidades de grupos OH disponíveis na sílica mesoporosa (preparada com surfactante CTAB) para a formação de ligações covalentes com os complexos. É importante ressaltar que os

valores de área superficial (S_{BET}) obtidos para as matrizes preparadas via CTAB e pluronic F-68 (item 3.1) confirmam maiores taxas de ancoragem na matriz preparada via CTAB (item 3.1). Isso é explicado pela matriz obtida via CTAB apresentar praticamente o dobro de área superficial (S_{BET} = 1420 $m^2.g^{-1}$) em relação a matriz preparada via pluronic F-68 (S_{BET} = 678 $m^2.g^{-1}$), sendo assim coerente imobilizar mais complexos na matriz com maior área superficial. Para as amostras com complexos ancorados em matrizes obtidas via pluronic F-68 (item 3.1), foram observadas maiores taxas de ancoragens a partir do complexo contendo três grupos alcooxisilanos.

Assim, foram obtidas taxas de ancoragens superiores para os complexos que apresentaram ligante (L3) e na matriz de sílica obtida via CTAB (item 3.1), resultados concordantes com caracterizações anteriores das matrizes de sílica (como FTIR, ATG, S_{BET} e ^{29}Si RMN) que mostraram maiores quantidades de grupos OH e maior área superficial para as matrizes obtidas via CTAB.

Complementares as análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise elementar; medidas de termogravimetria (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) foram realizadas.

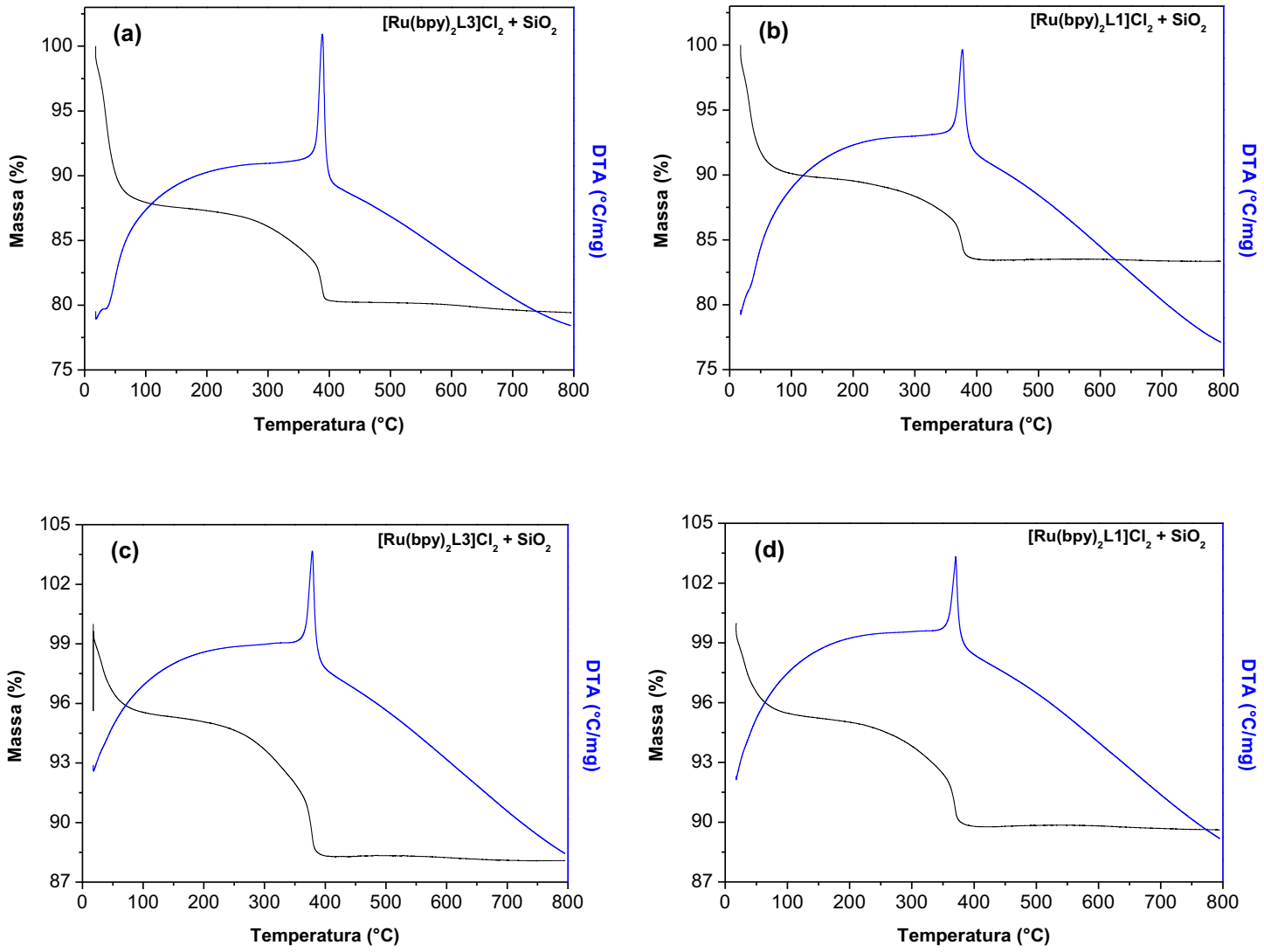


Figura 69. Curvas Termogravimétricas e análise térmica diferencial das amostras de sílica mesoporosa (CTAB) contendo os complexos: **(a)** $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e **(b)** $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$, e curvas termogravimétricas e análise térmica diferencial das amotras de sílica mesoporosa (Pluronic F-68) contendo os complexos: **(c)** $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e **(d)** $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$.

Na figura 69, são apresentadas as curvas referentes as amostras $Ru(bpy)_2L3$-C **(a)**, $Ru(bpy)_2L1$-C **(b)**, $Ru(bpy)_2L3$-F **(c)** e $Ru(bpy)_2L1$-F **(d)**. Observam-se dois eventos característicos para as quatro amostras. O primeiro evento ocorre entre 25 e 150 °C, característico da presença de moléculas de água dessorvidas na matriz de sílica, com perdas de massas iniciais correspondentes a 12,0, 9,6, 4,2 e 4,5 %, respectivamente. A segunda perda de massa foi caracterizada por corresponder a

uma decomposição oxidativa, levando a quatro eventos exotérmicos, entre 150 e 500 °C, com perdas de massas correspondentes a 7,4, 6,3, 6,9 e 5,4 % para as amostras $Ru(bpy)_2L3$-C, $Ru(bpy)_2L1$-C, $Ru(bpy)_2L3$-F e $Ru(bpy)_2L1$-F, respectivamente, referentes a decomposição térmica dos ligantes bipiridina dos complexos.[73,74]

Assim, observou-se que os resultados obtidos para as amostras (curvas referentes as figuras 69 (a), (b), (c) e (d)), foram concordantes com as medidas de ATG realizadas para os complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ com decomposições térmicas ocorrentes em torno de 400 °C, mesmo presentes nas matrizes de sílica. Os resultados obtidos por ATG para as amostras também foram coerentes com as medidas de AE realizadas, com maiores porcentagens de decomposição atribuídas aos complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ presentes nas matrizes de sílica.

Dos resultados das curvas termogravimétricas, calculou-se as taxas de ancoragens dos grupos organosilanos por grama de complexo nas amostras, de acordo com a equação 4. [46,67]

(4)
$$\tau = \frac{\Delta m_2 \, x \, 10^3}{(m_{amostra} - \Delta m_1) x \, M_{org}}$$

$$m_{amostra} = massa\ de\ amostra\ inicial$$

$$M_{org} = Massa\ molar\ de\ complexo\ sem\ a\ função\ alcooxisilano$$

O cálculo da taxa de ancoragem foi expresso em mmol de organosilanos. g^{-1} de complexo, levando em consideração a decomposição do complexo a partir dos resultados de ATG, de acordo com a tabela 11.[67]

Tabela 11. Cálculo da taxa de ancoragem expresso em mmol de organosilanos . g^{-1} de complexo.

	Análise Elementar (mmol/g)	**Termogravimetria (mmol/g)**
$Ru(bpy)_2L3$-C	0,107	0,114
$Ru(bpy)_2L1$-C	0,087	0,095
$Ru(bpy)_2L3$-F	0,102	0,099
$Ru(bpy)_2L1$-F	0,075	0,077

A tabela 11 apresenta as taxas de ancoragem dos complexos em sílica mesoporosa por análise elementar e termogravimetria, com valores expressos em mmol de organosilanos . g^{-1} de complexo. Observa-se que os resultados obtidos confirmaram as medidas de AE e as caracterizações dos complexos, afirmando a presença de maiores quantidades do complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ na matriz de sílica (devido a presença de três grupos alcooxisilanos). Além disso, podemos concluir que os dados obtidos por ATG para as amostras foram concordantes com as caracterizações anteriores (como FTIR, ATG, S_{BET} e ^{29}Si RMN) das matrizes de sílica, mostrando também maior presença de grupos OH disponíveis e maior área superficial na matriz obtida via CTAB (intem 3.1) para ancoragem dos complexos.

As propriedades luminescentes dos complexos $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ ancorados nas matrizes de sílica mesoporosa (obtidas via CTAB e pluronic F-68), são apresentadas nas figuras 70, 71 e 72.

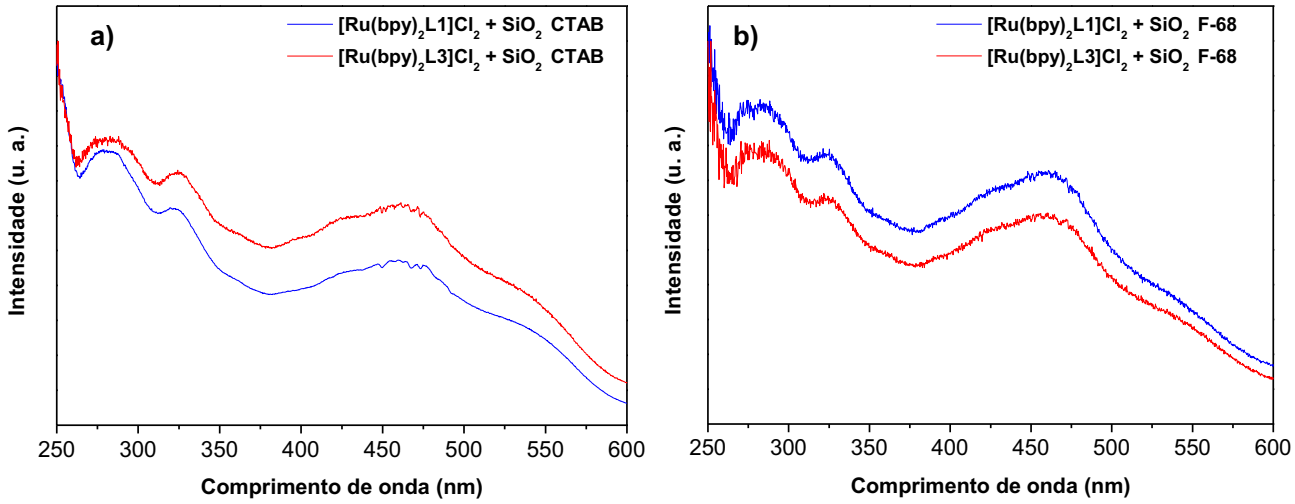


Figura 70. **(a)** Espectros de excitação da sílica mesoporosa (CTAB) contendo os complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (azul) e $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (vermelho) (Emissão: 625 nm) e **(b)** Espectros de excitação da sílica mesoporosa (Pluronic F-68) contendo os complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (azul) e $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (vermelho) (Emissão: 625 nm).

A figura 70 mostra os espectros de emissão para as amostras de sílica mesoporosa (obtidas via CTAB ou F-68) luminescente via incorporação dos complexos $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$. Os espectros são similares, com as principais bandas atribuídas à transição centrada os ligantes (CL), $\pi \rightarrow \pi^*$, em 280 e centrada no metal, $\pi \rightarrow \sigma^*$, 325 nm.[55,67] Em menor energia e com menos intensidade, observa-se a banda referente a transferência de carga metal-ligante d $\rightarrow \pi^*$, (TCML), em 455 nm.

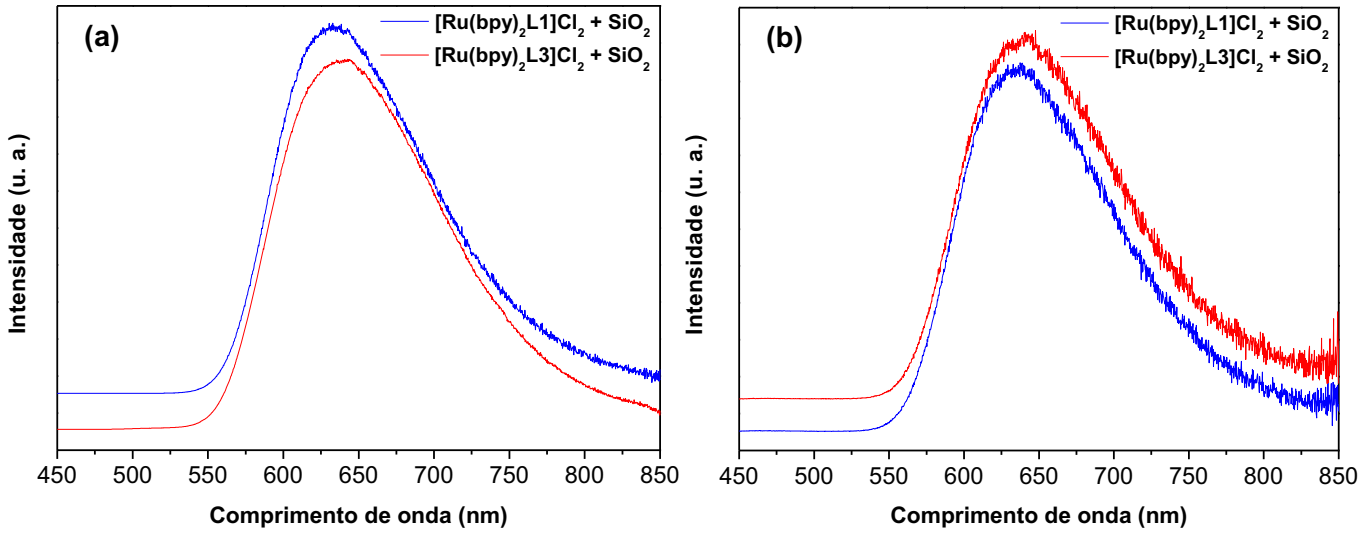


Figura 71. **(a)** Espectros de emissão da sílica mesoporosa (CTAB) contendo os complexos [Ru(bpy)2L1]Cl2 (azul) e [Ru(bpy)2L3]Cl2 (vermelho) (Excitação: 325 nm) e **(b)** Espectros de emissão da sílica mesoporosa (Pluronic F-68) contendo os complexos [Ru(bpy)2L1]Cl2 (az(azul) e $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (vermelho) (Excitação: 325 nm).

A figura 71 mostra uma banda larga e intensa com o máximo próximo a 640 nm e atribuída à emissão do estado tripleto excitado de menor energia ^{3}(TCML) proibido por spin, para o estado fundamental.[55,67]

De acordo com os espectros apresentados (figuras 70 e 71), está evidente que a diferença no diâmetro dos poros entre as duas matrizes (via CTAB ou via F-68) não foi suficiente para criar uma alteração na geometria nos complexos de rutênio que fosse observada através dos espectros de emissão. Entretanto, como observado nos espectros da figura 72, ocorreu um deslocamento no máximo da banda de emissão para o complexo livre em relação aos complexos imobilizados nas matrizes mesoporosas. Isso é resultado da diferença do ambiente em que se encontra o complexo, pois diferente da solução, o complexo dentro da matriz de sílica mesoporosa (diâmetro de poros de 2,0 nm para o CTAB e 5,2 nm para o F-68) sofre uma influência significante na sua geometria.

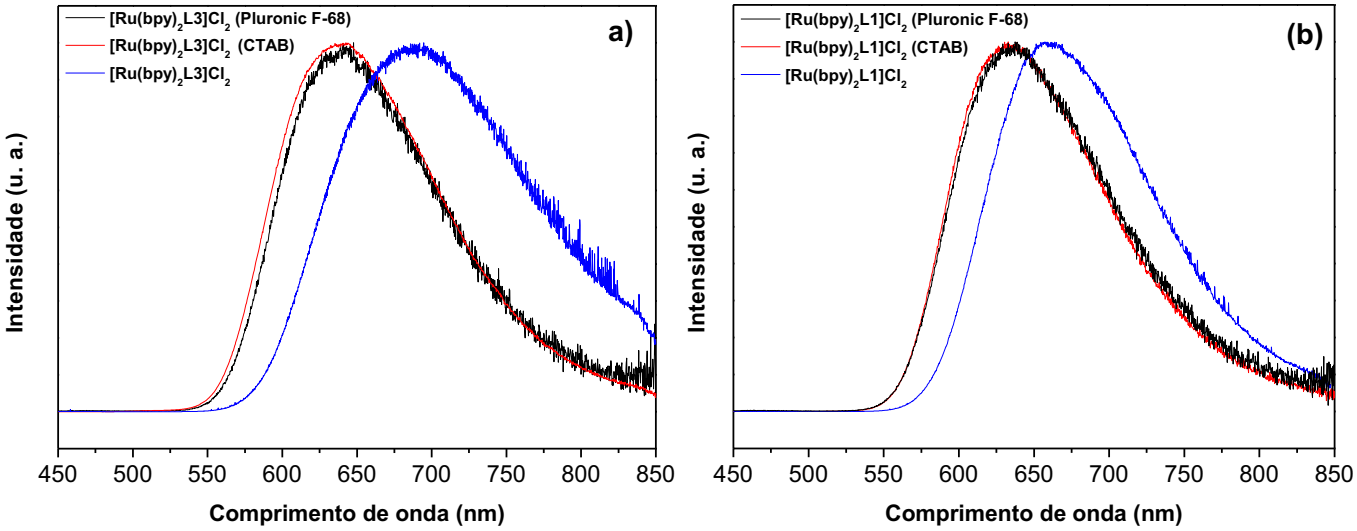


Figura 72. **(a)** Espectros de emissão do complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (azul), da sílica mesoporosa (CTAB) contendo o complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (vermelho) e da sílica mesoporosa (Pluronic F-68) contendo o complexo $[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ (preto) (Excitação: 325 nm) e **(b)** Espectros de emissão do complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (azul), da sílica mesoporosa (CTAB) contendo o complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (vermelho) e da sílica mesoporosa (Pluronic F-68) contendo o complexo $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$ (preto) (Excitação: 325 nm).

A relação entre as matrizes (com diferentes diâmetros de poros) e as quantidades de complexos ancorados foi avaliada a partir da equação 5.[46,67]

(5)
$$M\tau = \frac{\tau \, x \, 10^3 \, x \, n_{Avogadro}}{(S_{BET} \, x \, 10^{18})}$$

$$n_{Avogadro} = 6{,}023 \, . \, 10^{23} \, mols$$

$$S_{BET} = Área \; superficial \; da \; matriz \; de \; sílica \; mesoporosa$$

$$\tau = mmol \; de \; complexo \; . \; grama \; de \; matriz \; de \; sílica$$

A quantidade de complexos foi relacionada às medidas de área superficial (S_{BET}) das matrizes de sílica mesoporosa e expressa em complexos. nm^{-2} de sílica. Para obtenção dos valores, utilizou-se os dados de ancoragem experimental em mmol de complexos. g^{-1} de sílica obtidos a partir das medidas de AE, de acordo com a tabela 12.

Tabela 12. Cálculo da quantidade de complexos por nanômetros quadrados de sílica mesoporosa (complexo . nm^{-2}) a partir dos dados de ancoragem obtidos em mmol de complexos.g^{-1} de sílica.

	Ancoragem Experimental (mmol . g^{-1})	**Complexos . nm^{-2}**
$Ru(bpy)_2L3$-C	0,97	0,41
$Ru(bpy)_2L1$-C	0,73	0,31
$Ru(bpy)_2L3$-F	0,92	0,82
$Ru(bpy)_2L1$-F	0,63	0,56

A tabela 12 mostra que maiores quantidades de complexos foram ancoradas por nanômetro quadrado na sílica obtida via pluronic F-68 (item 3.1) do que na sílica obtida via CTAB. Isso implica que a maior concentração de complexos por nanômetro quadrado ocorre na matriz que apresenta maior diâmetro de poros (5,2nm), ou seja, existem uma maior concentração de complexos incorporados nos poros da matriz obtida via pluronic F-68. Deve-se observar também, que existem maiores concentrações de complexos que apresentaram o ligante L3 ancorados por nanômetro quadrado (para as duas matrizes), resultados que confirmam as medidas de AE e ATG realizadas anteriormente.

6. CONCLUSÕES

Materiais mesoporosos têm sido intensamente estudados devido ao seu caráter multidisciplinar e pela possibilidade de aplicações nos mais diversificados campos de trabalho, atuando como catalisadores, trocadores iônicos, em liberação controlada de fármacos e sensores; além de aplicações ópticas como lasers, materiais fotocrômicos, sensores ópticos entre outras. A rede mesoporosa permite a incorporação de metais, íons lantanídeos e outros compostos possibilitando o aumento da estabilidade desses materiais encapsulados, conservando as propriedades de interesse. Neste trabalho, nanopartículas de sílica mesoporosa foram preparadas pelo processo de pirólise de aerossol, utilizando os agentes direcionadores de estrutura brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e o copolímero pluronic F-68 para obtenção de materiais com distintos diâmetros de poros. O processo apresenta diversas vantagens como a obtenção de partículas esféricas em apenas uma única etapa e sem a presença de resíduos orgânicos, eliminando assim, longas etapas de remoção do surfactante (ou copolímero) e tempo de precipitação; a obtenção de partículas ocorre em apenas alguns minutos. A preparação de materiais mesoporosos utilizando o surfactante CTAB, conduziram a formação de partículas esféricas uniformes, com distribuição heterogênea de tamanho (diâmetro médio de 580 nm), apresentando um arranjo hexagonal de poros com 2 nm de diâmetro, além de área superficial de 1420 $m^2.g^{-1}$, e quantidades consideráveis de grupos hidroxilas disponíveis na superfície (externa e poros), a presença destes grupos é importante para o processo de funcionalização, posterior, de complexos sobre a superfície do material. Com o segundo surfactante, o copolímero pluronic F-68, obteve-se partículas esféricas com diâmetro médio de 745 nm, com diâmetro de poros de 5 nm (organização hexagonal) e área superfícial de 678 $m^2.g^{-1}$, a presença grupos hidroxilas superficiais também foi caracterizada, entanto, em quantidades inferiores ao apresentado pela matriz obtida via CTAB.

Uma segunda etapa deste trabalho, ocorreu durante o estágio realizado na Université Paul Sabatier, Institut CARNOT / CIRIMAT em Toulouse – França, na qual foi possível o estudo e preparação de complexos de rutênio com ligantes modificados via grupos alcooxisilanos. Primeiramente, realizou-se a modificação de ligantes bipiridina pela adição de grupos trietoxisilanos (síntese do ligante chamado

L3) e monoetoxisilanos (síntese do ligante chamado L1), cuidados adicionais foram necessários para preservar os ligantes sililados intactos durante todas as etapas de síntese. Posteriormente, os complexos de rutênio ($[Ru(bpy)_2L3]Cl_2$ e $[Ru(bpy)_2L1]Cl_2$) foram sintetizados, também preservando intactos os grupos sililados. A funcionalização dos complexos sililados na superfície (poros) das matrizes era um dos objetivos desse trabalho, a ligação química do complexo a matriz foi responsável pela estabilização do sistema mesoporoso luminescente. Esta etapa foi alcançada pela ligação covalente entre os grupos alcooxisilanos dos complexos e os silanois disponíveis nas duas matrizes distintas. Importante taxas de ancoragem dos complexos na sílica mesoporosa preparada com CTAB foram obtidas, os maiores valores foram apresentados pelos complexos contendo três grupos alcooxisilanos (L3), cerca de 0,97 mmol complexo.g^{-1} sílica. Além disso, os resultados de ancoragem proporcionaram uma concentrações de complexos da ordem de até 0,82 moléculas de complexos por nm de sílica mesoporosa. As taxas de ancoragem obtidas a partir das matrizes mesoporosas são superiores as observadas para matrizes densas funcionalizadas presentes na literatura, confirmando assim a importância do estudos desses compósitos sintetizados.

As propriedades luminescentes desses materiais foram avaliadas e apresentaram certa semelhança a dos complexos livres, com apenas um deslocamento do máximo de emissão, possivelmente devido a alterações conformacionais dos complexos nos diferentes ambientes, primeiramente livres e depois ancorados em matrizes mesoporosas. Assim, as rotas de síntese propostas permitiram a obtenção de materiais mesoporosos luminescentes com consideráveis taxas de incorporação, sem a alteração das propriedades luminescentes iniciais dos complexos livres.

Assim, aliar propriedades únicas de complexos de Ru (II) como estabilidade química, propriedades redox, intensidade de luminescência e tempo de vida de estado excitado com matrizes de sílica mesoporosas, que apresentam alta área superficial, resistência e estabilidade mecânica, térmica e química, favorecem a obtenção de novos materiais nanohíbridos luminescentes. Dentre várias aplicações, a utilização como sensores biológicos requerm estabilidade contra processos de lixiviação (extração), o que pode ser obtido pela metodologia proposta; a utilização de complexos com ligantes modificados por grupamentos alcoóxisilanos associados

a matrizes mesoporosas estruturadas através de ligações covalentes, o que favorece altas taxas de complexos nas matrizes em relação a outras rotas citadas.

7. PERSPECTIVAS

Associar complexos de metais de transição e lantanídeos a partículas mesoporosas constitui excelente base para estudos de processos de transferência de energia e aplicações relacionadas. A estrutura única de canais mesoporosos as configuram como ambiente favorável para o aumento da concentração de luminóforos sem a presença de processos indesejáveis. O interesse na utilização de complexos de Ru^{2+} como sensibilizadores da emissão no infravermelho de complexos de íons lantanídeos como Pr^{3+}, Nd^{3+}, e Yb^{3+}, também suportados em partículas semelhantes conduzem a processos de sensibilização e de transferência de energia, de acordo com as possíveis estruturas sintetizadas e em função da possibilidade de obtenção de um arranjo supramolecular nas partículas. Além disso, a possibilidade de associar complexos binucleares à nanopartículas (densas e mesoporosas) de sílica, através da modificação de ligantes via grupos alcooxisilanos e posterior funcionalização destas nanopartículas, permite a proteção e o isolamento das espécies contra as interações intermoleculares e processos de fotodegradação e lixiviação, assim como o aumento da estabilidade das espécies encapsuladas, atraindo grande interesse devido a ampla gama de aplicações tais como sensores analíticos, immunoensaios ou técnicas de imagem, construção de OLEDs (organic light-emitting diodes), comunicação óptica, entre outras.

REFERÊNCIAS

1 MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

2 BRANDÃO, M. S. B. Substâncias tensoativas: os fenômenos de autoconstrução e auto-organização de substâncias tensoativas e sua importância na agricultura e em biotecnologia. **Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, n. 2, p. 30-34, 1999.

3 KUNZE, B.; KALUS, J.; BODEN, N.; BRANDO, M. S. B. Transition from rod- to disk-like micelles in APFO/D2O/NH4Cl systems studied by SANS and SAXS, **Physica B**, v. 234-236, p. 351-352, 1997.

4 VAN DER LINDEN, E.; HOGERVORST, W. T.; LEKKERKERKER, H. N. W. Relation between the size of lamellar droplets in onion phases and their effective surface tension. **Langmuir**, v. 12, p. 3127-3130.

5 OBERDISSE, J.; COUVE, C.; APPEL, J.; BERRET, J. F.; LIGOURE, C.; PORTE, G. Vesicles and onions from charged surfactant bilayers: a neutron scattering study. **Langmuir**, v. 12, p. 1212-1218, 1996.

6 JÓHANNESSON, H.; FURÓ, I.; HALLE, B. Orientational order and micelle size in the nematic phase of the cesium pentadecafluorooctanoate-water system from the anisotropic self-diffusion of water. **Physical Review E**, v. 53, n. 4, p. 1-14, 1996.

7 BODEN, N.; HARDING, R.; GELBART, W. M.; OHARA, P.; JOLLEY, K. W.; HEERDEGEN, A. P.; PARBHU, A. N. On the nature of the intramicellar and intermicellar forces governing the liquid crystalline phase behavior of aqueous solutions of disklike micelles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 13, p. 5712, 1995.

8 FRÖBA, G.; KALUS, J. The structure of the isotropic, nematic and lamellar phase of a solution of tetramethylammonium perfluorononanoate in D_2O. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 39, p. 14450-14467, 1995.

9 SOUSA, A. de. **Materiais mesoporosos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas**. 2006. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

10 PORTER, M. R. **Handbook of surfactants**. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, 1994.

11 ROCHA, L. A. **Materiais meso-estruturados luminescentes**. 2010. 161 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

12 ISRAELACHVILI, J. **Intermolecular and surface forces**. London: Academic Press, 1992.

13 CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 131-149, 1999.

14 ZHANG, Z.; XU, G. Y.; WANG, F.; DONG, S. L.; LI, Y. M. Characterization and demulsification of poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) copolymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 464-470, 2004.

15 SOLER-ILLIA, G. J. de A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4093-4138, 2003.

16 BECK, J. S.; VARTULI, C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

17 HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 45, p. 3216-3251, 2006.

18 BLIN, J. L.; LÉONARD, A.; SU, B. L. Well-ordered spherical mesoporous materials CMI-1 synthesized via an assembly of decaoxythylene cetyl ether and TMOS. **Chemical Materials**, v. 13, p. 3542-3553, 2001.

19 GALARNEAU, A.; RENZO, F.; FAJULA, F.; MOLLO, L.; FUBINI, B.; OTTAVIANI, M. F. Kinetics of formation of micelle-templated silica mesophases monitored by electron paramagnetic resonance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 201, n. 2, p. 105-117, 1998.

20 EBELMEN, M. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 16, p. 129-166, 1846.

21 GRAHAM, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. **Journal of the Chemical Society of London**, v. 17, p. 318-323, 1864.

22 OSTWALD, W. Z. Studies on formation and transformation of solid materials. **Physical Chemistry**, v. 27, p. 365, 1897.

23 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Journal Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.

24 ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: Wiley, 1955.

25 STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. J. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Coloid and Interface Science**, v. 26, p. 62-69, 1968.

26 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science**: the physics and chemistry of sol-gel processing. New York: Academic Press, 1990.

27 CALEFI, P. S. **Síntese pelo processo sol-gel, caracterização e estudo espectroscópico de silicatos híbridos de Eu^{3+} e Tb^{3+}** . 2003. 130 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculadade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

28 YOUNG, S. K. Overview of sol-gel science and technology. **Army Research Laboratory**, p. 1-14, 2002.

29 CAIUT, J. M. A.; DEXPERT-GHYS, J.; KIHN, Y.; VÉRELST, M.; DEXPERT, H.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis. **Powder Technology**, v.190, p. 95-98, 2009.

30 ROCHA, L. A.; CAIUT, J. M. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; MARTINES, M. A. U.; FREIRIA, J. do C.; DEXPERT-GHYS, J.; VERELST, M. Nonleachable highly luminescent ordered mesoporous SiO_2 spherical particles. **Nanotechnology**, v. 21, p. 155603-155609, 2010.

31 SUH, W. H.; SUSLICK, K. S. Magnetic and porous nanospheres from ultrasonic spray pyrolysis. **Journal of American Chemical Society**, v. 127, p. 12007-12010, 2005.

32 GURAV, A.; KODAS, T.; PLUYM, T.; XIONG, Y. **Aerosol processing of materials**. Albuquerque : University of New Mexico, 1993. p. 428-440.

33 JOFFIN, N. **Synthèse par pirolise d´aérosol et caractérisation de luminophores**: Y_2O_3 :Eu^{3+} et Zn_2SiO_4 :Mn^{2+} pour application dans les panneaux à plasma. 2004. 197 f. Thèse (Doctorat en Science du Materiaux) - Centre d´Élaboration des Materiaux et d´Étude Structurale, CNRS, Toulouse, 2004.

34 CAIUT, J. M. de A. **Estudo de aluminoxanos dopados com íns Eu^{3+} e preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos**. 2006. 144 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

35 REUGE, N.; CAUSSAT, B.; JOFFIN, N.; DEXPERT-GHYS, J.; VERELST, M.; DEXPERT, H. Modeling of spray pyrolysis - why are the synthesized Y_2O_3 microparticles hollow? **AIChE Journal**, v. 54, n. 2, p. 394-405, 2008.

36 NANDIYANTO, A. B. D.; OKUYAMA, K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: from the nanometer to submicrometer size ranges. **Advanced Powder Technology**, v. 22, n. 1, p. 1-19, 2010.

37 WIRNSBERGER, G.; YANG, P.; SCOTT, B. J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Mesostructured materials for optical applications: from low-k dielectrics to sensors and lasers. **Spectrochimica Acta, Part A**, v. 57, p. 2049-2060, 2001.

38 WILSON, S. T.; LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of American Chemical Society**, v. 104, n. 4, p.1146-1147, 1982.

39 MOSKOVITS, M. Surface-enhanced raman spectroscopy: a brief retrospective. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, p. 485-496, 2005.

40 SOKOLOV, I.; VOLKOV, D. O. Ultrabright fluorescent mesoporous silica particles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 4247-4250, 2010.

41 KAR, P.; VERMA, S.; SEN, A.; DAS, A.; GANGULY, B.; GHOSH, H. N.; Sensitization of nanocrystalline TiO_2 anchored with pendant catechol functionality using a new tetracyanato ruthenium(II) polypyridyl complex. **Inorganic Chemistry**, v. 49, p. 4167-4174, 2010.

42 GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338-344, 2001.

43 KLEIN, C.; NAZEERUDDIN, MD. K.; LISKA, P.; DI CENSO, D.; HIRATA, N.; PALOMARES, E.; DURRANT, J. R.; GRÄTZEL, M. Engineering of a Novel ruthenium sensitizer and its application in dye-sensitized solar cells for conversion of sunlight into electricity. **Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 178-180, 2005.

44 BACCILE, N.; GROSSO, D.; SANCHEZ, C. Aerosol generated mesoporous silica particles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 3011-3016, 2003.

45 COUSINIÉ, S.; GRESSIER, M.; ALPHONSE, P.; MENU, M-J. Silica-based nanohybrids containing dipyridine, urethan, or urea derivatives. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 6492-6503, 2007.

46 COUSINIÉ, S.; GRESSIER, M.; REBER, C.; DEXPERT-GHYS, J.; MENU, M-J. Europium(III) complexes containing organosilyldipyridine ligands grafted on silica nanoparticles. **Langmuir**, v. 24, p. 6208-6214, 2008.

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

48 ROSSI, L. M.; SHI, L.; ROSENZWEIG, N.; ROSENZWEIG, Z. Fluorescent silica nanospheres for digital counting bioassay of the breast cancer marker HER2/nue. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, p. 1900-1906, 2006.

49 LIU, C-J.; LI, S-G.; PANG, W-Q.; CHE, C-M. Ruthenium porphyrin encapsulated in modified mesoporous molecular sieve MCM-41 for alkene oxidation. **Chemical Communications**, v. 1, p. 65-66, 1997.

50 KUMAR, R.; CHEN, H-T.; ESCOTO, J. L. V.; LIN, V. S. Y.; PRUSKY, M. Template removal and thermal stability of organically functionalized mesoporous silica nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 4319-4327, 2006.

51 OLIVEIRA, E. de; NERI, C. R.; SERRA, O. A.; PRADO, A. G. S. Antenna effect in highly luminescent Eu^{3+} anchored in hexagonal mesoporous silica. **Chemistry of Materias**, v. 19, p. 5437-5442, 2007.

52 XU, Y.; LI, Q. Multiple fluorescent labeling of silica nanoparticles with lanthanide chelates for highly sensitive time-resolved immunofluorometric assays. **Clinical Chemistry**, v. 53, n. 8, p. 1503-1510, 2007.

53 ZHANG, H.; XU, Y.; YANG, W.; LI, Q. Dual-lanthanide-chelated silica nanoparticles as labels for highly sensitive time-resolved fluorometry. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 24, p. 5875-5881, 2007.

54 DUARTE, A. P.; GRESSIER, M.; MENU, M-J.; DEXPERT-GHYS, J.; CAIUT, J. M. A.; RIBEIRO, S. J. L. Structural and luminescence properties of silica-based hybrids containing new silylated-diketonato europium(III) complex. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 1, p. 505-515, 2011.

55 CAMPAGNA, S.; PUNTORIERO, F.; NASTASI, F.; BERGAMINI, G.; BALZANI, V. Photochemistry and phophysics of coordinations compounds: ruthenium. In: BALZANI, V.; CAMPAGNA, S. (Ed.). **Photochemistry and photophysics of coordination compounds I**. Berlin: Springer, 2007. p. 117-214.

56 GLAZER, E. C. **Expanding the organic chemistry of coordination complexes; construction of "large surface area" ligands and multi-metallic arrays**. 2003. 211 f. (Doctor of Philosophy in Chemistry) - University of California, San Diego, 2003.

57 NIKOLAOU, S. **Desenvolvimento de estruturas polinucleares baseadas em clusters trinucleares e complexos poliimínicos de rutênio**: unidades de montagem em química supramolecular. 2010. 176 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

58 PRAMOD, P.; SUDEEP, P. K.; THOMAS, K. G.; KAMAT, P. V. Photochemistry of ruthenium trisbipyridine functionalized on gold nanoparticles. **The Journal of Phisical Chemistry B**, v. 110, p. 20737-20741, 2006.

59 GRÄTZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 6841-6851, 2005.

60 GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**: Photochemistry Reviews, v. 4, p. 145-153, 2003.

61 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. 3rd ed. San Diego: Academic Press, 1990. p. 358-362.

62 SMITH, B. C. **Infrared spectral interpretation**: a systematic approach. London: CRC Press, 1999. p. 158-160.

63 OLIVEIRA, V. M. **Estudo da porosidade de pelotas de minério de ferro para altos-fornos através de adsorção física**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

64 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsortion, surface area and porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, 1982.

65 CHEN, L. F.; NORENÃ, L. E.; NAVARRETE, J.; WANG, J. A. Improvement of surface acidity and structural regurarity of Zr-modified mesoporous MCM-41. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, p. 236-242, 2006.

66 MÉNDEZ-VIVAR, J.; MENDOZA-SERNA, R.; VALDEZ-CASTRO, L. Control of the polymerization process of multicomponet (Si, Ti, Zr) sols using chelates agents. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 288, p. 200-209, 2001.

67 COUSINIÉ, S. **Nanoluminophores inorganiques greffage de complexes de ruthénium(II) et d'europium(III) sur nanoparticules**. 2007. 169 f. Thèse (Doctorat en Chimie) - Université Paul Sabatier, Université de Toulouse, Toulouse, 2007.

68 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 4th ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. p. 65-167.

69 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 4 ª Edição Norte-Americana. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

70 SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium. **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 12, p. 3334-3341, 1978.

71 FERGUSSON, J. E.; HARRIS, G. M. A spectral study of bis-2,2'-bipyridyl complexes of iron, ruthenium, and osmium. **Journal Chemical Society A**, p. 1293-1296, 1966.

72 FARINA, S. G.; YUEY, W.; AMBROSE, C.; PATRICK, E.; HOGGARD, P. E. Photoproducts from the photolysis of tris(bipyridine)ruthenium(II) chloride in dimethylformamide. **Inorganica Chimica Acta**, v. 148, p. 97-100, 1988.

73 ARMELAO, L.; BERTONCELLO, R.; GROSS, S.; BADOCCO, D.; PASTORE, P. Construction and characterization of Ru(II)tris(bipyridine)-based silica thin film electrochemiluminescent sensors. **Electroanalysis**, v.15, n. 9, p. 803-811, 2003.

74 IONASHIRO, M. **Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/ calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2004. 96 p.