

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS  
DE PENTACIANOFERRATO(II) NA SUPERFÍCIE  
DA SÍLICA GEL ORGANOMODIFICADA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ubirajara Pereira Rodrigues Filho *✓ 6/13*

Orientador

Yoshitaka Gushikem *✓*

Co-Orientador

Eduardo Stadler *✓*

CAMPINAS  
1992

UBIRAJARA PEREIRA / RODRIGUES FILHO 612/

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
COMPLEXOS DE  
PENTACIANFERRATOS(II) ANCORADOS  
NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL  
ORGANOMODIFICADA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

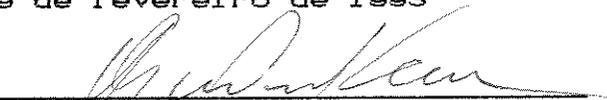
UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

CAMPINAS  
1992

7304353

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE, DEFENDIDA  
POR UBIRAJARA PEREIRA RODRIGUES FILHO, E APROVADA PELA COMISSÃO  
JULGADORA.

CAMPINAS, 19 de fevereiro de 1993

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Yoshitaka Gushikem', written over a horizontal line.

Yoshitaka Gushikem

Aos meus avós pelo exemplo de vida e força de vontade que sempre inspiraram.

Aos meus pais e meu irmão pelo carinho, amor e preocupação que nutrem por mim.

Aos meus tios e tias: o que seria de mim sem essa sua alegria toda.

À Denize- a supermini, por ser essa pessoa maravilhosa ,me incentivando em todos os momentos desta caminhada.

Enfim, a este conjunto de pessoas que eu chamo de família, porque sem elas eu não conseguiria realizar este sonho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço todo o apoio recebido não só do ponto de vista científico como humano da parte do Professor Yoshitaka Gushikem e do Professor Eduardo Stadler, pessoas que, acima de tudo, me deram uma lição de vida que jamais esquecerei. Obrigado por acreditarem em mim.

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida durante todo o período desta tese, apesar dos sustos nos atrasos dos pagamentos e muitas vezes incerteza dos mesmos. Num país doente como o nosso, entretanto, isto era de se esperar.

Agradeço à CPG do Instituto de Química, em especial à funcionária Eliete, pela compreensão e presteza demonstradas para comigo.

Agradeço a todos os colegas do laboratório do Bloco A1 do IQ/ UNICAMP e de Bioinorgânica da UFSC a companhia e compreensão. Aqui cabe um agradecimento especial à Sirlei pelas traduções dos artigos em língua alemã e aos amigos Leonardo, Lauro, Edilson e Günther pelas discussões e sugestões.

Agradeço aos Professores Valderez Drago da UFSC, Sandra C. de Castro e Fred Fujiwara a ajuda na compreensão das técnicas de Möessbauer, XPS e MAS/NMR, assim como a maneira amigável com que sempre me trataram.

Agradeço aos Professores Ronald Walter Becker, Izaura H. Kuwabara, Maria Siguemi Takasugui e Milton Munhoz Gleich o grande incentivo que sempre me deram, oferecendo-me, enquanto meus professores de graduação na Universidade Federal do Paraná, o melhor de si para nos ensinar; hoje aquele aluno mais do que nunca entende o seu esforço. Muito obrigado.

Agradeço ao Didio e ao Parcifal pelo incentivo nos primeiros passos, amigo também sabe a hora de puxar a orelha.

Agradeço ao amigo de todas as horas Itamarati de Lima, pessoa fundamental para que este sonho se realizasse.

Agradeço à Professora Jane por ser a primeira a me fazer compreender o Mundo pela ótica química.

Agradeço a todo o pessoal do Instituto de Química da UNICAMP por tornar possível este sonho através do seu trabalho, em especial à Neuza, Manuela e Sônia.

Agradeço ao Professor Volnei pela boa vontade em me mostrar o IQ da UNICAMP e me apresentar ao meu orientador pela primeira vez.

Agradeço ao Professor Antônio S. Mangrich da UFPR e ao José Maurílio da COPEL pela orientação durante a iniciação científica e estágio, respectivamente.

"... Conseqüentemente, todo aquele que se julgue incapaz de, por assim dizer, usar antolhos ou de se apegar à idéia de que o destino de sua alma depende dele formular determinada conjetura e precisamente essa, a tal altura de tal manuscrito, fará melhor em permanecer alheio ao trabalho científico. Ele jamais sentirá o que se pode chamar a experiência viva da ciência. Sem essa embriaguez singular, de que zombam todos os que se mantêm afastados da ciência, sem essa paixão, sem essa certeza de que milhares de anos se escoaram antes de você ter acesso à vida e que milhares se escoarão em silêncio se você não for capaz de formular aquela conjetura; sem isso, você não possuirá jamais a vocação de cientista e melhor seria que se dedique a outra atividade. Com efeito, para o homem enquanto homem, nada tem valor a menos que ele possa fazê-lo com paixão."

**Max Weber.**

**em A Ciência como Vocação.**

" O homem usa de modelos para entender a natureza, ou seja, artificios; já a realidade quem sabe ? "

Ubirajara P. Rodrigues Filho

"... Toda obra científica acabada não tem outro sentido senão o de fazer surgirem novas indagações: ela pede portanto que seja ultrapassada e envelheça."

Max Weber.

em A Ciência como Vocação.

*Ver o tempo passar*

*Esperando a morte chegar*

*Sem fazer nada pelo bem-estar dos demais*

*Não é nem sequer a atitude mais desprezível*

*E*

*Mesquinha do ser humano*

GAPAZALDI

DIOS ES EL ATOMO DE LAS COSAS

Y

EL

ATOMO ES EL DIOS DE LAS COSAS

QUE NUNCA ENTENDERE

POR QUE ENTRE LA NADA Y EL MISTERIO PREFIERO EL MISTERIO

PORQUE ES EL LA ÚNICA VERDAD

CON QUE DESPIERTO CADA DÍA.

Y DE NUEVO ESCUCHO ESA VOZ LEJANA E INEXPLICABLE DICIENDOME  
AUN DESPUES DE TU MUERTE EL MISTERIO Y LA INCERTEZA CONTINUARAN  
PORQUE SON LA ESENCIA DELA VIDA Y LA RAZÓN DE TU PRESENTE  
QUE DEBES VIVIRLO INTENSAMENTE PORQUE ES LO ÚNICO QUE TIENES.

GAPAZALDI

## ÍNDICE

Resumo	1
<i>Abstract</i>	3
I- Introdução	5
I.1 - Sílica Gel	6
I.2. - Organofuncionalização da Sílica Gel	10
I.3- Química dos Pentacianoferratos	15
II- Objetivos	21
III- Parte Experimental	23
III.1- Preparação e Purificação de Compostos	24
III.2- Organofuncionalização das Sílicas	27
III.3- Quimissorção do Pentacianoferrato(III)	29
III.4- Aparelhagem e Técnicas Experimentais	29
III.4.1- Técnicas de trabalho em atmosfera inerte	29
III.4.2- Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infra-vermelho	31
III.4.3- Análise Elementar	31
III.4.4- Determinação do Grau de Funcionalização	32
III.4.5- Determinação da Área Superficial Específica	32
III.4.6-Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 com Rotação em Ângulo Mágico	33
III.4.6.1- Condições Experimentais	35
III.4.7- Espectroscopia Mössbauer	36
III.4.7.1- Condições Experimentais	41
III.4.8- Medidas Eletroquímicas	42
III.4.8.1- Tratamento dos Voltamogramas Cíclicos	42
III.4.8.2- Condições Experimentais	43

IV- Resultados e Discussões	46
IV.1- Grau de Funcionalização, Área Superficial Específica, Densidade Superficial e Distância Média Intergrupos	46
IV.2- Ressonância Magnética Nuclear	48
IV.3- Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infra-Vermelho	54
IV.4- Espectroscopia Mössbauer	57
IV.5- Voltametria Cíclica	62
V- Conclusão	70
VI- Referências Bibliográficas	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de espécies superficiais na sílica gel	7
Figura 2 - Arranjos estruturais pelos quais os silanóis podem estar distribuídos na superfície da sílica gel	7
Figura 3 - Modelo da superfície da sílica gel com os diversos arranjos dos grupos silanóis	8
Figura 4 - Reação de organofuncionalização da superfície da sílica gel: (a) através de reagentes de Grignard, (b) de clorossilanos e (c) de alcóxissilanos.	11
Figura 5 - Espécies poliméricas formadas pela reação de silanos com água	12
Figura 6 - Modos de ligação de silanos na superfície da sílica gel	13
Figura 7 - Esquema da reação de copolimerização entre trialcoxissilanos e tetraetóxissilano	14
Figura 8 - Geometria dos Pentacianoferratos	18
Figura 9 - Esquema utilizado para as reações de quimissorção de PCF sobre sílica gel	30

Figura 10- Representação do tensor de blindagem com simetria axial e da orientação da amostra em relação ao campo magnético ( $B_0$ ) na técnica de MAS 34

Figura 11- Diagrama de Energia dos Níveis de Spin Nuclear no  $^{57}\text{Fe}$ ; (a) simetria cúbica e (b) simetria não cúbica 40

Figura 12- Esquema mostrando como determinar os parâmetros Mössbauer de um espectro de amostra em simetria cúbica e não cúbica 41

Figura 13- Esquema de um voltamograma com os parâmetros principais 43

Figura 14- Espectro de MAS-NMR  $^{13}\text{C}$  da sílica PCF-3-AMPSi, razão PCF ancorado: grupo orgânico na sílica de 1:7. 50

Figura 15- Espectro de MAS-NMR  $^{13}\text{C}$  da sílica 3-IMPSi, grau de funcionalização igual a  $1,07 \text{ mmol g}^{-1}$ . As outras sínteses apresentaram o mesmo resultado. 51

Figura 16- Espectro de MAS-NMR  $^{13}\text{C}$  da sílica PCF-3-IMPSi, sendo a sílica 3-IMPSi da primeira síntese e a razão PCF ancorado: grupo orgânico na sílica de 1:7. 52

Figura 17- Esquema ilustrando o pentacianoferrato(II) ancorado na superfície da sílica gel organomodificada 53

Figura 18- Espectros na região do infra-vermelho das sílicas (a) 3-AMPSi, (b) PCF-3-AMPSi, razão PCF ancorado:grupo orgânico 1:7; (c) 3-IMPSi 1<sup>ª</sup> síntese e (d) PCF-3-IMPSi, razão PCF ancorado:imidazol ancorado 1:7. 56

Figura 19- Espectros Mössbauer a 300 K para as sílicas (a) PCF-3-AMPSi e (b) PCF-3-IMPSi. 57

Figura 20- Desenho Esquemático dos tipos de interação sugeridos pela espectroscopia Mössbauer 61

Figura 21- Voltamograma Cíclico da sílica PCF-3-IMPSi no eletrodo de composto de pasta de grafite em NaCl 1M. 63

Figura 22- Voltamograma Cíclico da sílica PCF-3-AMPSi no eletrodo de composto de pasta de grafite em NaCl 1M. 64

Figura 23- Voltamograma do aquopentacianoferrato(II), gerado pela dissolução do aminpentacianoferrato(III) em água deaerada com argônio; eletrodo de trabalho de pasta de carvão sem sílica e velocidade de varredura de 10, 15, 20, 30 e 40  $\text{mV s}^{-1}$ . 65

Figura 24- Gráfico mostrando a proporcionalidade entre  $i_{pc}$  e a velocidade de varredura para a PCF-3-IMPSi, coeficiente de correlação igual a 0,999. 68

Figura 25- Gráfico mostrando a proporcionalidade entre  $i_{pc}$  e a velocidade de varredura para a PCF-3-AMPSi, coeficiente de correlação igual a 0,991. 69

Figura 26- Esquema da distribuição das diversas espécies presentes nas superfícies das sílicas organomodificadas com os complexos pentacianoferratos(II). 72

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I- Deslocamentos Isoméricos e Acoplamento Quadrupolares de Pentacianoferratos(II), $\text{Na}_x[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L})]$ $x=3$ ou 4	19
Tabela II- Quantidades dos reagentes utilizados nas 3 sínteses diferentes de 3-IMPSi.	28
Tabela III- Área Superficial (AS) em $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , Densidade Superficial(DS) em grupos por $100\text{Å}^2$ e Distância média intergrupos (DMI) em Å	47
Tabela IV- Dados de deslocamento químico do $^{13}\text{C}$ obtidos por MAS-NMR $^{13}\text{C}$ para as sílicas e obtidos em solução para os pentacianoferratos(II) ( $\text{D}_2\text{O}$ )	48
Tabela V- Dados de deslocamento químico obtidos por MAS-NMR $^{13}\text{C}$ para as sílicas e obtidos em solução para os pentacianoferratos(II) ( $\text{D}_2\text{O}$ ), imidazol e N-metilimidazol( $\text{CDCl}_3$ )	49
Tabela VI. Valores de deslocamento isomérico e Acoplamento quadrupolar de alguns pentacianoferratos modelos e ancorados	58

## LISTA DE ABREVIATURAS

3-IMPSi = sílica gel com o grupo 3-(Imidazolil)propil

3-AMPSi = sílica gel com o grupo 3-(Amino)propil

BET = isoterma de adsorção proposta por Brunauer, EMMET e  
TELLER

$DMI_i$  = distância média intergrupos

$DS_i$  = densidade superficial

Et-NH<sub>2</sub> = etilamina

$GF_i$  = grau de funcionalização orgânico

gly = glicinato

imH = imidazol

MAS-NMR = ressonância magnética nuclear com rotação em ângulo  
mágico

NHE = eletrodo normal de hidrogênio

PCF = pentacianoferrato(III)

RMN = ressonância magnética nuclear

S = área superficial BET

SAXS = espalhamento de Raios-X a baixo ângulo

SCE = eletrodo de calomelano saturado

TMS = tetrametilssilano

ton = toneladas

## RESUMO

Esta dissertação versa sobre a química de pentacianoferratos(II) immobilizados em sílica gel organomodificada com os grupos 3-aminopropil (3-AMPSi) e 3-imidazolilpropil(3-IMPSi). Foram estudados os efeitos da matriz sobre as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas deste complexo.

As medidas de espectroscopia MAS-NMR  $^{13}\text{C}$  para os complexos ancorados apresentam os deslocamentos químicos dos cianetos equatoriais e axial sobrepostos como um único pico. Os carbonos próximos ao átomo de nitrogênio coordenante apresentam um ligeiro deslocamento em relação ao ligantes ancorados não coordenados. Tal deslocamento é no mesmo sentido daquele observado para complexos em solução após a coordenação do pentacianoferrato(II).

Os espectros de infravermelho apresentam as bandas de estiramento do grupo cianeto, 2035 e 2111-4  $\text{cm}^{-1}$ , deslocadas para frequências maiores do que aquelas dos compostos fora da matriz, indicando uma possível interação do grupo com a superfície.

Os complexos apresentaram um alto valor de potencial médio na superfície, 0,200(3-IMPSi) e 0,237(3-AMPSi) V vs SCE, caracterizando uma diminuição na densidade eletrônica no átomo de ferro ancorado nas duas sílicas, em relação aos complexos isolados fora da superfície.

Medidas de espectroscopia Mössbauer confirmaram esta assertiva de que a densidade eletrônica no complexo é menor na superfície, sendo os valores de deslocamento isomérico característicos de ferro(II) baixo spin. Os valores de acoplamento quadrupolar obtido para as duas sílicas, são mais baixos que os obtidos para compostos semelhantes fora da sílica. Nós atribuímos esta variação à alteração nas forças de ligação dos cianetos, o que nos leva a conclusão de que a diminuição na densidade eletrônica no ferro deve ser devida à interação destes cianetos com grupos polares da superfície, como indicaram os resultados de infra-vermelho.

Outro fator que atua conjuntamente para alterar as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas é a formação de pares iônicos na superfície como proposto por Anson e colegas. Estes pares iônicos seriam formados entre os grupos aminas protonados e os pentacianoferratos.

## ABSTRACT

The present work deals with the chemistry of pentacyanoferrates(II) immobilized on the surface of organomodified silica gel with 3-aminopropyl and 3-imidazolylpropyl groups. The matrix effect on the spectroscopic and electrochemical properties of these complexes were studied .

The immobilized complexes showed the  $^{13}\text{C}$  chemical shift of axial and equatorial cyanides are overlapped. The chemical shift of the carbons near to the nitrogen atom of ligands are indicating that the pentacyanoferrates(II) are coordinated.

The CN stretching frequencies of PCF-3-AMPSi and PCF-3-IMPSi are shifted to higher frequencies, indicating an interaction of the groups with the silica gel surface.

The complexes on the surface showed high values of mid point potential , 0,200 V(PCF-3-IMPSi) and 0,237 V(PCF-3-AMPSi) vs SCE, characterizing a decrease of the electronic density at the complex.

The Mössbauer spectra confirmed that the iron in the immobilized complexes is a low-spin iron(II) . The isomer shift confirm a low electronic density on the iron atom . The quadrupole coupling showed that the difference of the bonding strenght between the cyanides and the ligand decreased. Such as the polar solvents, the silanol groups also interact with the cyanides and can shift the electronic density from the complex.

The interaction of the complex and the protonated attached ligands is another factor responsible for the decrease of electronic density.

# INTRODUÇÃO.

## I-INTRODUÇÃO

### I.1- Sílica Gel

A sílica gel é uma das variedades da sílica amorfa hidratada, constituindo-se de um esqueleto de tetraedros ( $\text{SiO}_4$ ) interligados entre si através dos vértices, arestas ou faces. Esta união de tetraedros forma uma macroestrutura em espiral, sendo que cada espiral contém de 3 a 8 tetraedros interligados. O sistema termodinamicamente mais estável é formado por espirais de 5-8 tetraedros interligados entre si pelos vértices<sup>1</sup>. A sílica gel formada por hidrólise do tetraetoxissilano (TEOS) em meio básico apresenta esta estrutura mais estável; já aquela formada por hidrólise em meio ácido do mesmo TEOS apresenta uma macroestrutura diferenciada<sup>1</sup>.

Uma das principais propriedades características da sílica gel é sua grande área superficial,  $400-500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , e sua alta irregulariedade, propriedade esta que pode ser avaliada pela dimensão fractal destas sílicas,  $D \cong 3$  para as sílicas de diâmetro médio de poro de  $40-60 \text{ \AA}$ <sup>2</sup>.

Esta irregulariedade superficial reflete-se também a nível molecular, como é de se esperar para um sistema fractal. Na superfície destes materiais nós encontramos dois tipos principais de espécies estruturais: os silanóis e os siloxanos.

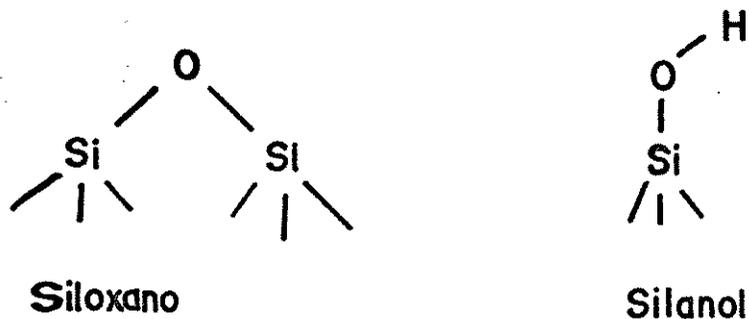


Figura 1. Tipos de espécies superficiais na sílica gel.

Os silanóis podem estar distribuídos sobre a superfície da sílica gel de diversas maneiras:

a) De forma isolada, não interagindo com outros silanóis.

b) De forma aglomerada, interagindo com espécies vizinhas. Assim eles podem ter uma mesma origem, vicinais, ou ainda ter origens distintas, formando clusters.

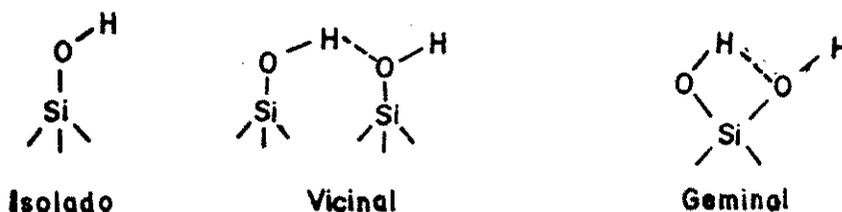
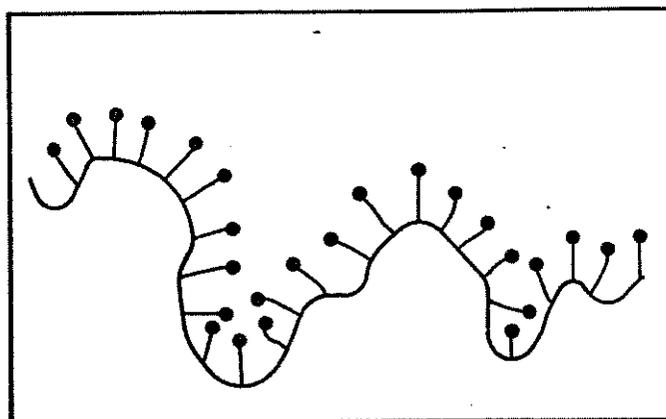


Figura 2. Arranjos estruturais pelos quais os silanóis podem estar distribuídos na superfície da sílica gel.

A frequência com a qual estas formas de distribuição aparecem na superfície das sílicas é fortemente influenciada pela geometria da superfície. Superfícies de dimensão fractal maior terão u'a maior concentração de formas aglomeradas de silanóis, proporcionada pelas concavidades desta mesma superfície.



● = Si-OH

Figura 3. Modelo da Superfície da Sílica Gel com os diversos arranjos dos grupos silanóis.

Uma sílica gel com diâmetro médio de poro de 60 Å, têm em média 7-8 grupos OH por 100 Å<sup>2</sup>. A distância média entre estes grupos é de 3,65 Å. No entanto, a geometria irregular da superfície faz com que esta distância diminua, e ao mesmo tempo a distância Si-H nos silanóis aumente com a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos na superfície. Estes silanóis são responsáveis pela polaridade da superfície da sílica, ocasionando uma alta capacidade de adsorção de moléculas polares.

A água é um dos principais exemplos de adsorção de moléculas polares na sílica gel. A água, numa primeira fase de adsorção, interage com a superfície da sílica, formando fortes pontes de hidrogênio com a superfície. Os sítios de adsorção são os silanóis<sup>3</sup>. Após a formação da primeira camada, as outras moléculas são adsorvidas por formação de pontes entre as próprias moléculas de água.

Estudos de adsorção de trietilamina (TEA) sobre sílica mostraram que existem silanóis com diferentes graus de acidez na superfície das sílicas<sup>4</sup>. Resultados semelhantes foram encontrados para piridina adsorvida sobre sílica e sílica com óxido de antimônio(V)<sup>5,6</sup>, sendo os hidrogênios mais ácidos aqueles silanóis isolados. Isto confere a estes silanóis uma maior reatividade e capacidade de interação.

A macroestrutura formada pelos tetraedros (SiO<sub>4</sub>) dificilmente é colapsada, conferindo às sílicas, de uma forma geral, uma alta estabilidade mecânica, térmica e química. A superfície da sílica gel é alterada a c.a. 500°C, quando ocorre

a condensação dos silanóis aglomerados para formar siloxanos. Contudo, esta alteração é reversível quando a sílica é novamente exposta a  $H_2O$ <sup>7,8</sup>.

## I.2- Organofuncionalização da Sílica Gel

Reagentes imobilizados são materiais de grande interesse para diversas áreas, incluindo catálise, troca-iônica, formação de compósitos poliméricos, síntese de peptídeos, química analítica e química ambiental<sup>6,9,10,11,12</sup>.

A sílica gel tem sido utilizada frequentemente como suporte para moléculas reagentes. Em grande parte isto se deve à sua rigidez mecânica, inércia química e grande área superficial.

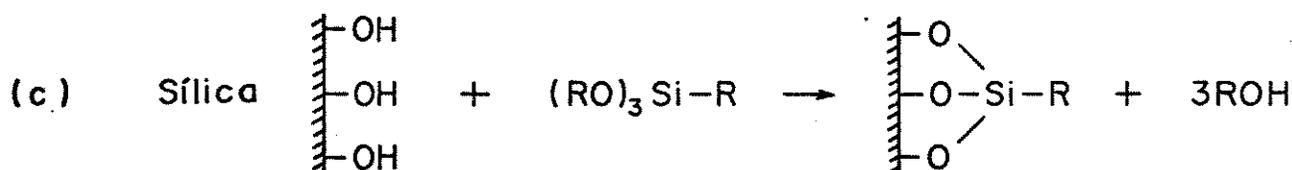
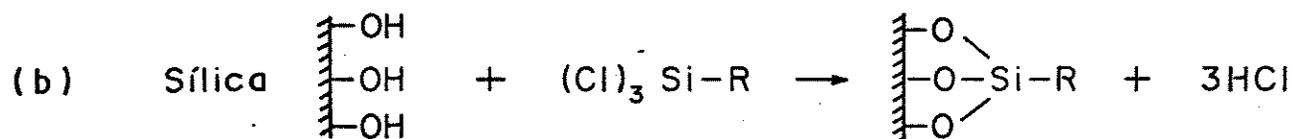
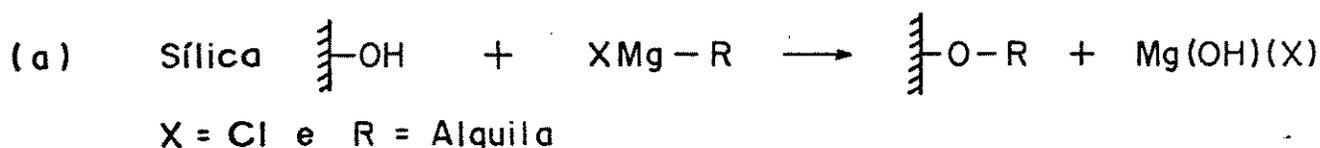
Os procedimentos mais comuns para organofuncionalização da sílica gel são feitos pela reação de grupos silanóis da superfície da sílica com organossilanos ou reagentes de Grignard.

O método de preparação através da reação com silanos é mais utilizado, devido à maior estabilidade termodinâmica da ligação Si-O-Si-C frente à ligação Si-O-C<sup>13</sup>.

O primeiro passo da organofuncionalização consiste na ativação da superfície das sílicas. Isto é feito pelo ataque de ácidos que romperão as ligações siloxanos superficiais, com a conseqüente formação de silanóis.

O próximo passo consiste na reação do agente modificador com a superfície. O mecanismo, bem como a natureza

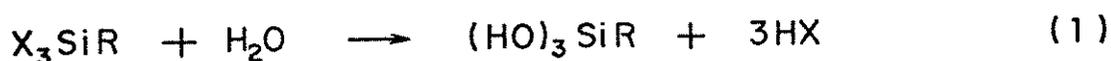
do produto final, dependerá fortemente desta etapa. Reações executadas em meios e superfícies anidras favorecem a reação direta dos silanos com os grupos silanóis da superfície. Porém, em meio ou superfícies hidratadas, a reação acontece primeiro entre os silanos e a água com a conseqüente formação de polissiloxanos, que reagirão em uma etapa posterior com os grupos silanóis<sup>14-18</sup>.



R = Alquila

Figura 4. Reação de Organofuncionalização da Superfície da Silica Gel (a) através de reagentes de Grignard, (b) de clorossilanos e (c) de alcóxissilanos.

A natureza das espécies formadas pela polimerização dos silanos foi extensivamente estudada por FTIR<sup>15</sup> e RAMAN<sup>18</sup>, e são mostrados alguns exemplos na figura 5.



X = EtO, MeO, Cl

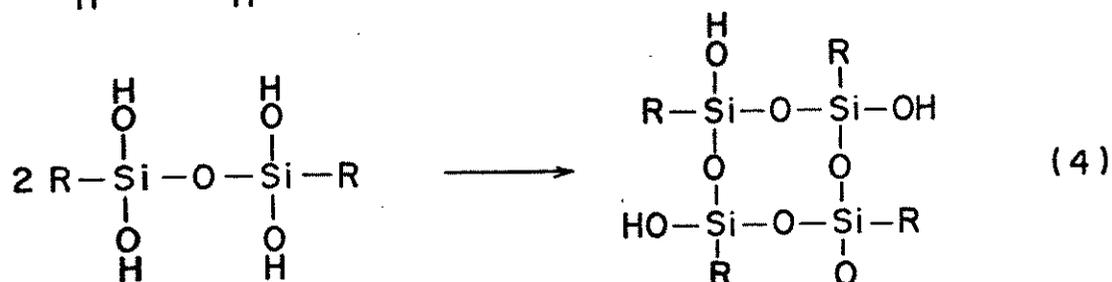
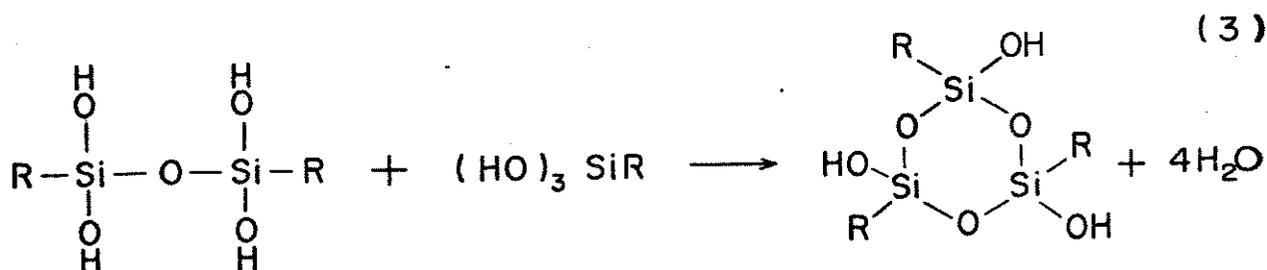
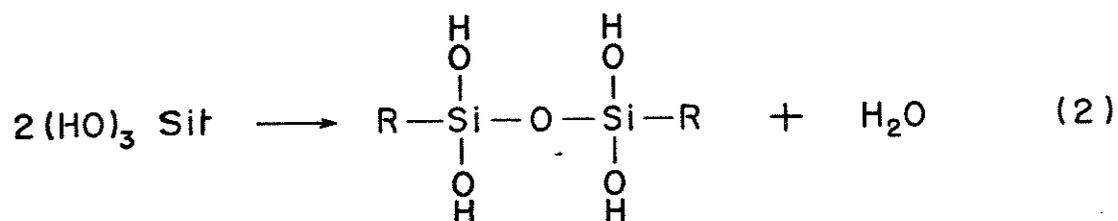


Figura 5. Espécies poliméricas formadas pela reação de silanos com água.

A interação destas espécies com a superfície da sílica acontece via formação de pontes de hidrogênio num primeiro momento, seguido da condensação dos siloxanos de ambas as estruturas<sup>19,20</sup>.

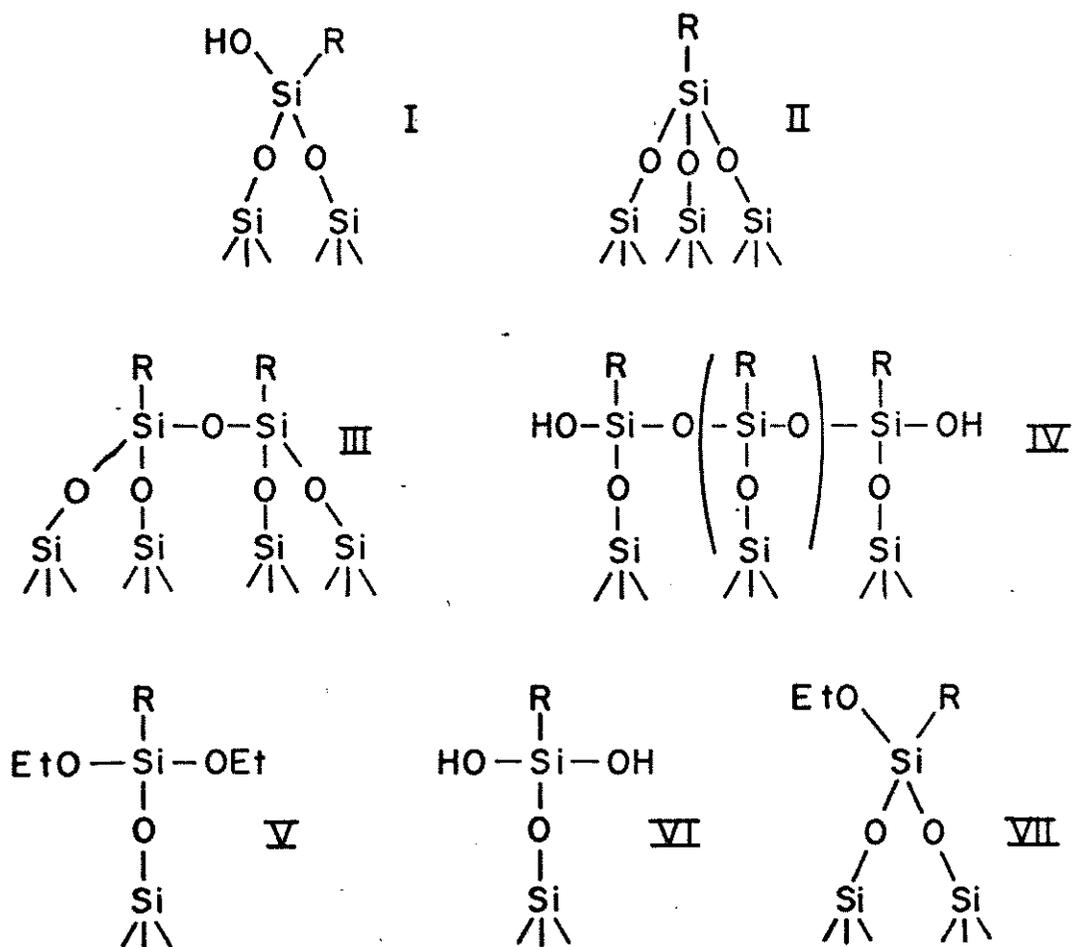


Figura 6. Modos de ligação de silanos na superfície da sílica gel.

De Haan e colaboradores<sup>20</sup> determinaram que reações em meio hidratado formam preferencialmente as estruturas I, II, III e IV na superfície. Com um aquecimento posterior, a estrutura do tipo I deixa de existir, dando origem às outras. Em meio anidro as espécies encontradas são do tipo I, II, III, V, VI e VII; sendo a espécie V a de maior ocorrência, 40%<sup>20</sup>. Espécies do tipo IV muitas vezes possuem grupos silanóis que não reagem com a superfície, formando bolsões de água entre a superfície e a espécie ancorada<sup>19</sup>. Com o aquecimento as estruturas V e VI dão origem a estruturas do tipo II e III.<sup>20</sup>

Para aumentar o rendimento das reações de organofuncionalização, podem-se utilizar catalizadores, geralmente uma amina<sup>21</sup>. A amina parece aumentar a acidez dos grupos silanóis tornando-os mais reativos.

Mais recentemente, um novo método de produção de sílicas organofuncionalizadas inclui a copolimerização de TEOS e metiltrietoxissilano(MTES). Este método proporcionou a obtenção de sílicas 50% metil substituídas<sup>22</sup>. Este método garante uma homogeneidade melhor, bem como um grau de funcionalização maior.

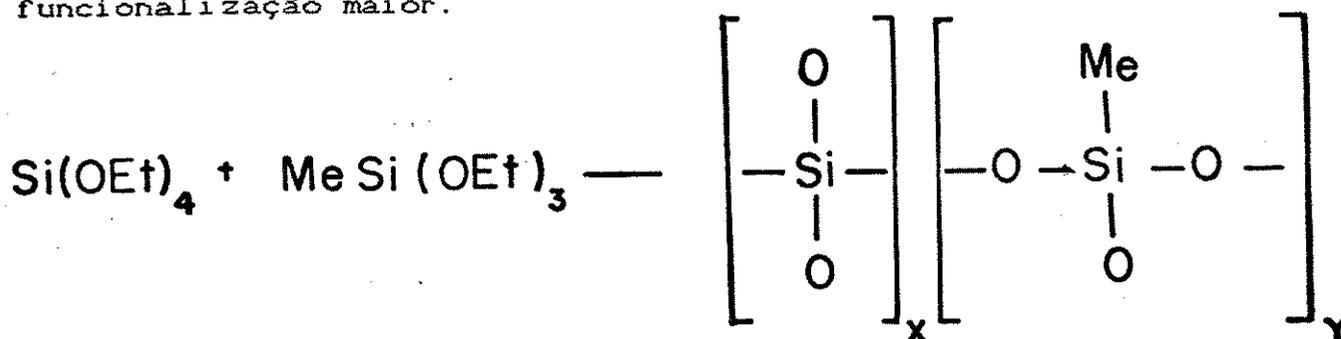


Figura 7. Esquema da reação de copolimerização entre trialcóxissilanos e tetraetóxisilanos.

Outro fator importante deste processo é saber qual o grau de liberdade que estas espécies gozam e como ele varia com o grau de funcionalização e o meio que envolve as espécies ancoradas. O primeiro estudo realizado a respeito disto foi feito por SAITO e colaboradores<sup>23</sup> para aminas ancoradas em sílica gel. Através da medida dos tempos de relaxação spin-rede ( $T_1$ ) dos carbonos, eles determinaram que o grau de liberdade dos carbonos diminui com o ancoramento, sendo que o carbono mais próximo à superfície é o mais afetado e assim por diante, para cadeias pequenas,  $C_3-C_6$ . Maciel e colaboradores<sup>24</sup> estudaram a mobilidade de cadeias longas na superfície de sílica gel e encontraram que a mobilidade destas cadeias é pouco afetada pelo grau de funcionalização, porém é bastante inibido pela presença de  $H_2O$  ou outros solventes polares. Resultados semelhantes foram obtidos por BAYER e colaboradores<sup>25</sup>. BLUM e colaboradores estudaram a mobilidade de aminossilanos ancorados e revelaram que a mobilidade destes é grandemente dependente do grau de funcionalização<sup>16</sup>.

### I.3- Química dos Pentacianoferratos

Os complexos de pentacianoferratos(PCF) foram assunto de diversos estudos<sup>26,27</sup>, sendo sua química anterior à teoria de Werner<sup>28</sup>. O grande interesse nestes complexos vem do fato do ion cianeto estabilizar grandemente os ions de metais de transição, servindo então como excelentes modelos para estudos espectroscópicos, cinéticos e termodinâmicos como poucos

complexos de coordenação. Este foi um dos motivos pelo qual o escolhemos para este estudo.

Um dos aspectos mais interessantes sobre a química dos PCF está ligado ao seu comportamento cinético. Como os cinco cianetos dos PCF são muito estáveis cineticamente, a única posição lábil restante é a sexta; assim parte da química dos PCF diz respeito às alterações causadas por este sexto ligante (L) no PCF<sup>29,30,31,32</sup>. Isto o torna muito atraente para estudos em superfícies organomodificadas, pois sua química não deve depender do grau de funcionalização da superfície como acontece com aqua ou cloro-complexos de metais de transição<sup>11,12</sup>. Para fins de substituição utiliza-se geralmente o ion aminpentacianoferrato(AMPCF), visto que o sexto ligante, a amônia, é facilmente deslocada<sup>27</sup>.



O ion aquapentacianoferrato(II) é lentamente oxidado em solução na presença de oxigênio molecular,  $E^0 = 0,375 \text{ V}$  vs NHE e  $k = 7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , sendo a oxidação catalisada por ions ferro(II)<sup>33,34</sup>. Complexos de pentacianoferrato(III) podem ser produzidos também por oxidação com ions cério(IV)<sup>35</sup> ou hexacloroiridato(III)<sup>36</sup>.

A simetria destes complexos é  $C_{4v}$ ; sendo assim a banda de estiramento CN no infravermelho do  $Fe(CN)_6^{4-}$  é desdobrada em três: dois modos  $A_1$  e um  $E^{37}$ . No entanto nem sempre isto é observado, devido a efeitos do cátion que neutraliza as cargas do PCF, ou mesmo do ligante, ocasionando sobreposição de bandas. Atribui-se a banda em frequência mais alta e intensidade menor ao modo  $A_1$  correspondente ao cianeto axial, ver figura 8. Já os outros modos são atribuídos aos cianetos equatoriais e, como dito anteriormente, podem se sobrepor, dando origem à uma única banda<sup>38</sup>. As frequências das bandas de estiramento  $C\equiv N$  têm sido correlacionadas ao poder  $\sigma$ -doador e/ou  $\pi$ -receptor dos ligantes (L). Assim, quanto maior a frequência CN, maior o poder  $\pi$ -receptor dos ligantes L. Isto pode ser explicado pelas estruturas de ressonância abaixo:



Quando o ligante e os cianetos competem pela retrodoação com o ferro, a população dos orbitais antiligantes diminui, fazendo com que a ligação C-N se fortaleça e aumente a frequência de estiramento CN.

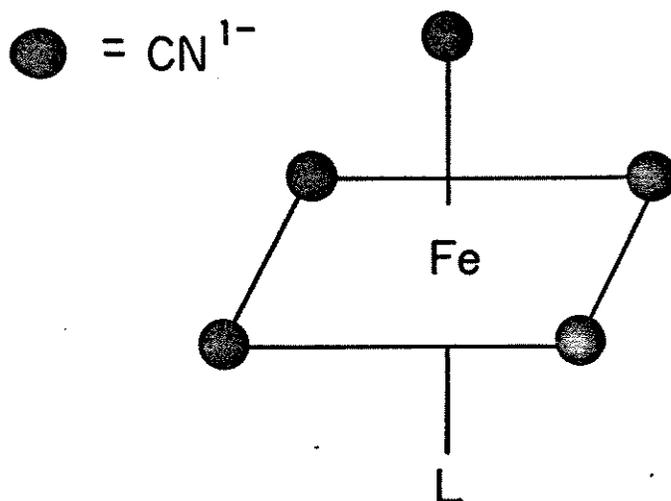


Figura 8. Geometria dos Pentacianoferratos.

Estudos de espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  dos PCF demonstraram que esta técnica é extremamente sensível às propriedades de ligação dos ligantes L nestes complexos, bem como a influência de cátions e solventes<sup>39,40</sup>. O deslocamento

isomérico reflete a densidade eletrônica global no átomo de ferro e está indiretamente ligado às propriedades de ligação dos ligantes. Assim, de uma forma geral, quanto maior a força de ligação de um dado ligante L ou  $\text{CN}^-$  menor será o valor de deslocamento isomérico, como pode ser visto na tabela I (veja parte experimental para maiores explicações).

Tabela I- Deslocamento Isoméricos e Acoplamentos Quadrupolares de pentacianoferratos(II),  $\text{Na}_x[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L})]$  x=3 ou 4

L	Deslocamento Isomérico \ $\text{mm s}^{-1}$	Acoplamento Quadrupolar \ $\text{mm s}^{-1}$	Ref.
CO	0,118	0,366	39
$\text{CN}^{-1}$	0,192	0,000	39
$\text{NH}_3$	0,285	0,694	39
Et-NH <sub>2</sub>	0,287	0,742	40
imH	0,29	0,77	39

Já o acoplamento Quadrupolar está ligado ao gradiente de campo elétrico no eixo Z, ver figura 8. Nos estudos de PCF o acoplamento quadrupolar tem sido interpretado como um parâmetro que reflete quanto o ligante L é melhor  $\sigma$ -doador ou  $\pi$ -receptor que o cianeto em trans a ele<sup>39,40</sup>. Sendo que quanto maior o poder  $\pi$ -receptor do ligante L maior será o acoplamento quadrupolar e quanto maior o poder  $\sigma$ -doador menor será o acoplamento quadrupolar( $\Delta$ ).

Diversos estudos eletroquímicos de derivados de PCF têm sido realizados por potenciometria, por voltametria cíclica ou polarografia. Os potenciais redox formais( $E^0$ ) em solução

aquosa geralmente estão na faixa de 0,3 a 0,9 V vs NHE e seu valor é função do sexto ligante<sup>26</sup>. Variações do potencial foram encontradas com a variação do número receptor do solvente<sup>41</sup>. O potencial é tanto maior quanto mais estável é o estado reduzido em relação ao oxidado, ou seja, quanto menor for a tendência a se oxidar. Esta estabilização do estado reduzido ou oxidado tem sido correlacionada às propriedades de ligação dos ligantes L<sup>42,43,44</sup>.

Como citado anteriormente, os PCF e os cianoferratos de uma forma geral têm a propriedade de sofrer forte influência do meio que os cerca, alterando assim as suas propriedades eletroquímicas e espectroscópicas<sup>45,46</sup>. Esta influência dos solventes torna os cianoferratos sondas para as propriedades doadoras-receptoras da superfície da sílica.

## II- OBJETIVOS

Esta dissertação tem como objetivos: 1) ancorar e caracterizar um grupo orgânico coordenante, aminas, na superfície da sílica gel; 2) adsorver um complexo, o pentacianoferrato(II), na superfície desta sílica organomodificada; 3) caracterizar o tipo de adsorção que ocorre, ou seja, o tipo de ligação entre a superfície e o complexo; 4) estudar possíveis influências da matriz, sílica organomodificada, nas propriedades eletroquímicas e espectroscópicas do complexo ancorado e 5) caracterizar a forma de interação matriz-complexo.

Para realizar os primeiros objetivos utilizaram-se as técnicas de infra-vermelho e ressonância magnética nuclear de carbono-13, enquanto para estudar a interação matriz-superfície foram utilizadas, além das técnicas acima, a espectroscopia Mössbauer e a voltametria cíclica. As duas últimas são técnicas que sondam o átomo metálico, no caso o ferro, sendo a primeira uma técnica mais sensível a influências de curta distância deste centro metálico, enquanto a segunda nos garante uma visão mais abrangente do sistema, por ser o potencial redox resultado da somatória de todas as forças do sistema.

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

**PORTE  
EXPERIMENTAL**

### III.1- Preparação e Purificação de Compostos

#### III.1.1.- Reagentes, Soluções e Gases

##### Amônia

A amônia utilizada foi comercial da White Martins, sem qualquer tratamento.

##### Argônio

O gás utilizado foi WHITE MARTINS, sendo seco pela passagem deste por coluna de sílica gel com indicador e desoxigenado por tratamento com pirogalol em meio básico<sup>47</sup>.

##### Nitrogênio

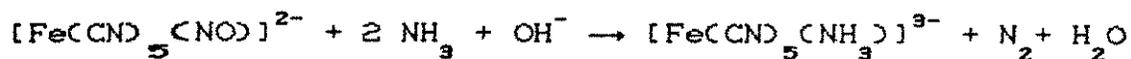
O gás utilizado foi comercial(WHITE MARTINS) e sofreu o mesmo tratamento que o argônio.

##### Aminpentacianoferrato(II) de Sódio Tri-hidratado

O composto  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CND})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foi o reagente de partida para a obtenção dos complexos ancorados na superfície da sílica gel organofuncionalizada.

Sua preparação foi feita a partir da reação da amônia com o pentacianonitrosilferrato(III) de sódio di-hidratado(Carlo

Erba), também conhecido como nitroprussiato de sódio. A equação que descreve o processo é:



O procedimento utilizado foi o de Takasugui<sup>36</sup>: 30 g de nitroprussiato de sódio foram dissolvidos em 120 ml de uma solução 6M de hidróxido de amônio, sob intensa agitação em banho de gelo na ausência de luz. A solução foi saturada com amônia (WHITE MARTINS) a 0°C, durante 4 horas. Formou-se um precipitado amarelo granuloso, que se espalhava por todo o balão de reação.

O primeiro sólido, obtido por filtração, foi lavado com etanol e redissolvido em solução de hidróxido de amônia 3M. Filtrou-se a solução assim obtida para eliminar impurezas.

Tratou-se a solução mãe com solução de hidróxido de amônia 3M e 50 g de iodeto de sódio sólido. Juntou-se então a esta solução mãe a solução do filtrado redissolvido. Colocou-se então a solução resultante em banho de gelo por uma noite.

O sólido precipitado foi filtrado, lavado com etanol e seco em dessecador com cloreto de cálcio até peso constante.

Recolheu-se, ainda, uma última fração por precipitação com etanol. Esta fração apresentou um aspecto microcristalino. Filtrou-se o sólido, lavando-se posteriormente com etanol e secando com cloreto de cálcio.

Os elementos C, N e H foram analisados com o micro-analisador automático da Perkin-Helmer 2400, após trituração da amostra. Os resultados obtidos foram:

$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	%C	%N	%H
Calculado	18,4	2,78	25,8
Observado	18,3	2,82	25,4

### 3-(Aminopropil)trietoxissilano

O reagente foi utilizado como adquirido da Aldrich Chem. Co..

### 3-Cloropropiltrimetoxissilano

O reagente foi utilizado como adquirido da Aldrich Chem. Co..

### Tolueno

O tolueno(Merck) foi tratado com fita de sódio e destilado, sendo armazenado em frasco com fitas de sódio. O tempo de armazenamento não excedeu três dias.

### Sílica Gel

A sílica Gel(Merck ou Fluka) possuía área de  $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro médio de poro de 80 Å, sendo ativada por refluxo em HCL 6M por 24 h e lavada com água bidestilada até teste negativo para cloreto, método do nitrato de prata, e seca em estufa a  $150^\circ\text{C}$  antes de cada reação.

## Carbono Grafitizado

O carbono utilizado foi de alta pureza Fluka, sendo utilizado sem tratamento.

## Nujol

O nujol utilizado foi grau espectroscópico da BDH, sendo utilizado sem tratamento.

### III.2- Organofuncionalização das Sílicas

#### Sílica com o Grupo 3-Aminopropil(3-AMPSi)

A sílica modificada com o grupo 3-aminopropil(3-AMPSi) foi obtida pela reação direta de 5ml de 3-aminopropiltrimetoxissilano com 10g de sílica gel ativada e seca em meio de tolueno anidro sob refluxo durante 16 h sob atmosfera de nitrogênio e intensa agitação mecânica. Filtrou-se a sílica assim obtida com etanol P.A.(Merck) previamente seco e em seguida com água destilada. O material assim obtido foi seco em linha de vácuo( $10^{-2}$  Torr) por 2 h a 353K.

#### Sílica Gel com o Grupo 3-(Imidazolil)propil(3-IMPSi)

O procedimento de organofuncionalização da sílica gel com o grupo 3-(imidazolil)propiltrimetoxissilano foi o mesmo

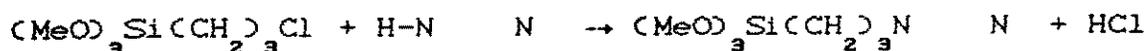
utilizado por Moreira e Gushikem<sup>12</sup>.

Foram realizadas três sínteses diferentes para obtenção de sílicas com grau de funcionalização diferente. As quantidades de imidazol, 3-(cloropropil)trimetoxissilano e sílica são mostrados na Tabela abaixo:

Tabela II. Quantidades dos reagentes utilizados nas 3 sínteses diferentes de 3-IMPSi.

Imidazol(g)	Silano(ml)	Sílica(g)	Síntese
10	5,0	60	1
9	4,5	60	2
1	1,0	60	3

O imidazol foi refluxado em tolueno por 24 h com 5ml de 3-cloropropiltrimetoxissilano, produzindo o 3-(imidazolil) propiltrimetoxissilano, segundo a reação:



Reagiu-se então o 3-(imidazolil)propil trimetoxissilano com a sílica gel ativada e seca(60 g). A mistura ficou sob refluxo em tolueno anidro por mais 24 h. Lavou-se a sílica assim obtida com tolueno anidro, acetona, etanol e etanol/água(50 % v/v). Secou-se o material em linha de vácuo a 353 K. Todo o procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio.

### III.3- Quimissorção do Pentacianoferrato(II)

Solubilizou-se o aminpentacianoferrato(II) de sódio tri-hidratado ( $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol) em 150 ml de água bidestilada, desoxigenada sob atmosfera de argônio, juntando-se a seguir as sílicas em quantidade necessária para que a razão AMPCF:grupo orgânico na sílica fosse 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:10 e 1:20. O pH das soluções foi variado de 4,5 para 6,5. O tempo de adsorção foi fixado em 4 h. Após a adsorção as sílicas foram secas em linha de vácuo por 2h.

Como experimento de controle realizou-se o mesmo procedimento para a sílica gel pura, com a finalidade de verificar a quimissorção de PCF sobre esta sílica e comparar os dados com a sílica organofuncionalizada.

### III.4- Aparelhagens e Técnicas Experimentais

#### III.4.1- Técnicas de Trabalho em Atmosfera Inerte

Todas as sínteses e quimissorções foram feitas em atmosfera inerte, sob argônio ou nitrogênio tratados. Para deaerar soluções adaptaram-se rolhas de borracha protegidas com fitas de teflon, a entrada e saída do gás foi feita com tubos de polietileno, enquanto o gás foi conduzido com tubos de "Tygon" do cilindro para o frasco de reação. A agitação foi feita mecanicamente através de uma haste de vidro com uma pá de teflon na ponta. O Esquema de reação para quimissorção é

mostrado abaixo. Para as reações de organofuncionalização utilizou-se um balão de três bocas conectado a um condensador de bolas com um sistema borbulhador.

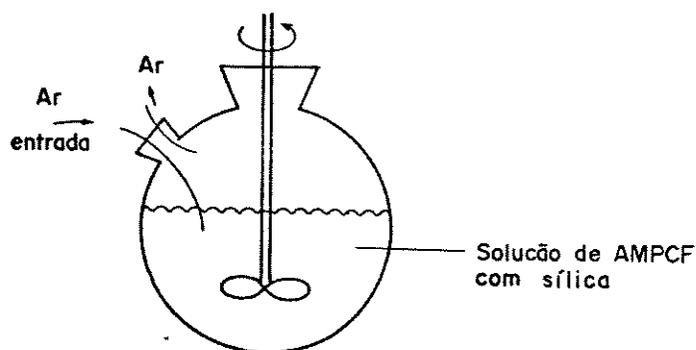


Figura 9. Esquema utilizado para as reações de quimissorção de PCF sobre sílica gel.

### III.4.2- Espectros Vibracionais de Absorção na Região do Infra-Vermelho

Os espectros vibracionais na região do Infra-Vermelho foram obtidos no espectrofotômetro da Perkin-Elmer modelo 1600 FT/IR utilizando-se pastilhas autossuportadas de sílica<sup>12,48</sup>.

Cerca de 10 mg das sílicas foram trituradas em almofariz de ágata até granulometria próxima a 100 mesh. Este material assim triturado é espalhado homogeneamente por toda a superfície do empastilhador. Submeteu-se, então, o empastilhador a uma pressão em torno de 5-7 ton.m<sup>-2</sup> durante 10-15 s. Gira-se, então, o empastilhador de um ângulo de 90° e torna-se a pressionar o material. Repete-se este procedimento até que se tenha girado o empastilhador de um ângulo de 360°.

Os espectros foram tirados na região de 2500 a 1300 cm<sup>-1</sup>, acumulando-se sempre 64 interferogramas com nível de resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### III.4.3- Análise Elementar

A análise de nitrogênio foi realizada em um aparelho de Microanálise da Perkin-Elmer modelo 2400. Antes da análise o material foi triturado e seco a vácuo por 1 h sendo armazenado em vácuo até o dia da análise.

A análise de ferro foi feita por absorção atômica, após o ataque da amostra com HCl concentrado a quente.

### III.4.4- Determinação do Grau de Funcionalização das Sílicas

A determinação do grau de funcionalização foi baseada na análise de nitrogênio feita por microanálise elementar, como descrito anteriormente.

O grau de funcionalização foi calculado através da fórmula:

$$(2.1.) \quad GF_i = \frac{\% N}{n \cdot 1400}$$

onde  $n = n^\circ$  de átomos de N do grupo orgânico ancorado

### III.2.5- Determinação da Área Superficial Específica, Densidade Superficial dos Grupos e Distância Média Intergrupos na Superfície

A área superficial específica foi determinada nas amostras secas, através do método BET<sup>49</sup> utilizando-se o aparelho Microsorb Micromeritics modelo Flowsorb II 2300. O gás utilizado para adsorção foi o N<sub>2</sub>, sendo o gás de arraste o Hélio.

A densidade superficial dos grupos foi calculada através da equação:

$$DS_i (\text{molécula}/100 \text{ A}^2) = \frac{GF_i \cdot N_o}{S \cdot 10^{18}} \quad (2.2.)$$

onde  $N_o$  = número de Avogadro e  $S$  = área superficial específica em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

A distância média intergrupos foi calculada pela fórmula:

$$DMI_i = (100 \cdot (DS_i)^{-1})^{1/2} \quad (2.3)$$

#### III.4.6- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 com Rotação em Ângulo Mágico

Para verificar a estrutura dos grupos orgânicos ancorados e do complexo ancorado foram realizadas medidas de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$ . Sendo as amostras sólidas foi utilizada a técnica de Rotação em Ângulo Mágico (MAS). Dar-se-á aqui uma breve explicação sobre o que e o por quê desta técnica (MAS) para sólidos. Aqueles interessados em uma leitura mais completa a respeito desta técnica e da própria espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  devem procurar a bibliografia citada<sup>50,51,52</sup>.

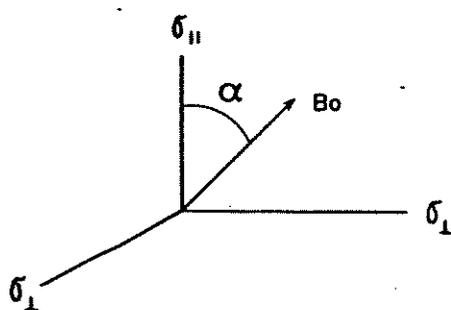
Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de materiais sólidos foi até pouco tempo um problema, devido ao grande alargamento das linhas, que dificultavam a atribuição dos picos. Este alargamento tinha duas causas principais: as interações dipolares estáticas e a anisotropia do tensor de blindagem ( $\Delta\sigma$ ). O primeiro pode ser removido irradiando-se todos os núcleos  $^1\text{H}$  da amostra ao mesmo tempo com uma sequência de pulsos, tal que ele possua uma gama enorme de frequências abrangendo todo o ensemble de frequências de ressonância dos  $^1\text{H}$  na amostra. A isto se chama desacoplamento de banda larga. Para

eliminar a anisotropia, a amostra é girada em torno de um eixo que faz um ângulo de  $54,7^\circ$  com o campo magnético aplicado ( $B_0$ ). Abaixo é mostrado como isto acontece para o caso de um tensor de blindagem axialmente simétrico.

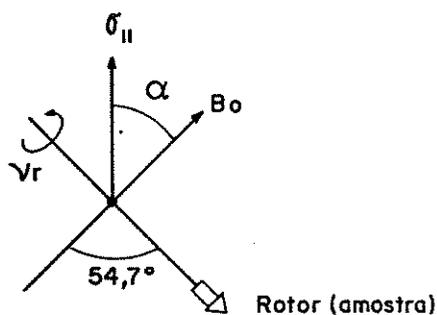
$$\sigma = \sigma_{||} \cos^2 \theta + \sigma_{\perp} \sin^2 \theta \quad (2.4)$$

onde  $\sigma$  = tensor de blindagem;  $\sigma_{||}$  = componente paralelo do tensor de blindagem;  $\sigma_{\perp}$  = componente perpendicular do tensor de blindagem

$$\bar{\sigma} = 1/3 \cdot (\sigma_{||} + 2\sigma_{\perp}) \quad (2.5)$$



Tensor de blindagem axialmente simétrico



Orientação da amostra em relação ao campo magnético aplicado ( $B_0$ )

Figura 10. Representação do Tensor de Blindagem com simetria Axial e da Orientação da Amostra em relação ao campo magnético ( $B_0$ ) na técnica de MAS.

Definindo uma parte anisotrópica( $\sigma^a$ ), fica:

$$\sigma^a \equiv \sigma - \bar{\sigma} \quad (2.6)$$

então:

$$\sigma^a = 1/3(\sigma_{||} - \sigma_{\perp}) (3\cos^2\theta - 1) \quad (2.7)$$

A rotação torna  $\theta$  dependente do tempo, então:

$$\sigma^a(t) = 1/3 (\sigma_{||} - \sigma_{\perp}) \langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle_{\text{médio}} \quad (2.8)$$

$$= 1/3 \Delta\sigma (1/2) [ 3 \cos^2\theta - 1 ] (3 \cos^2\alpha - 1) \quad (2.9)$$

Assim sendo, quando  $\theta = 54,7^\circ$  o termo  $[3 \cos^2\theta - 1]$  têm valor nulo, anulando a componente anisotrópica do tensor de blindagem, seja qual for o valor da anisotropia( $\Delta\sigma$ ).

Isto é válido quando a frequência de rotação da amostra( $\nu_{ro}$ ) é muito maior que o valor de  $\Delta\sigma$ . Caso contrário, haverá um alargamento das linhas e poderão aparecer linhas satélites, ou seja, linhas fantasmas que estão distanciadas entre si do valor da frequência de rotação.

#### III.4.6.1- Condições Experimentais

Os espectros de MAS/NMR  $^{13}\text{C}$  foram obtidos a 75,47 MHz em um espectrômetro BRUKER AC 300 P. As amostras foram medidas em um rotor de zircônia de 6,3 mm de diâmetro interno, com rotação da amostra em ângulo mágico ( $54,7^\circ$ ) regulada para 4050 Hz. A Variação do Ângulo Mágico foi verificada com adamantano e a largura dos sinais não ultrapassou 10 Hz. Para os deslocamentos químicos tomou-se o sinal do tetrametilssilano (TMS) como referência. O impulso foi ajustado em  $3\mu\text{s}$  ( $45^\circ$ ) com intervalo entre os pulsos de 3s. Foram acumulados em média 4125

a 17.000 interferogramas para um espectro no caso das sílicas com o grupo imidazol e 17.000 interferogramas no caso das sílicas com o grupo aminopropil.

### III.4.7-Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer consiste na absorção ressonante de radiação gama pelo núcleo da amostra sem que haja recuo dos núcleos envolvidos, emissor ou absorvedor<sup>53,54</sup>. Para tanto os núcleos têm que estar presos a uma estrutura sólida que absorva o *momentum* do impacto com os quanta gama. Quando se desejam espectros de soluções costuma-se congelar a amostra. Assim, o soluto estará encapsulado na estrutura cristalina ou amorfa do solvente<sup>40</sup>.

A fonte de radiação gama na espectroscopia Mössbauer é um nuclídeo radioativo que emite próximo a energia de absorção do núcleo absorvedor. Para o absorvedor <sup>57</sup>Fe, utilizou-se o nuclídeo <sup>57</sup>Co que está diluído numa matriz metálica.

A absorção de radiação  $\gamma$  por um núcleo leva a uma transição entre dois estados de spins nucleares, como no RMN. Só que aqui a transição envolve uma transição entre o estado fundamental do nuclídeo e o seu estado excitado.

O mesmo nuclídeo pode ter diferentes energias de absorção, em função da influência do ambiente químico, como no RMN. Isto acontece por que a densidade eletrônica ao redor do núcleo absorvedor interage com este, aumentando ou diminuindo

esta energia de absorção. A esta interação da densidade eletrônica com o núcleo chama-se *Interação Hiperfina*, e ela será responsável por todos os parâmetros Mössbauer, a saber: deslocamento isomérico e acoplamento quadrupolar.

Surge então uma dúvida: se cada nuclídeo absorve conforme o ambiente químico numa região específica e se a fonte emite numa única região, como se faz para que as duas linhas coincidam? A resposta é bastante interessante: utiliza-se um efeito bastante conhecido do nosso dia-a-dia, o efeito Doppler. Assim movimentando-se a fonte ou a amostra em relação a um deles, podem-se sintonizar diferentes energias de emissão ou absorção conforme o que se movimenta. Optou-se por movimentar a fonte em relação à amostra. Por isto a escala de energia de absorção no Mössbauer é mostrada em velocidade ( $\text{mm. s}^{-1}$ ).

O deslocamento isomérico ( $\delta$ ) é resultado da interação coulômbica entre o núcleo e a densidade eletrônica  $s$ , já que esta é a única que tem probabilidade pontual não nula de existir no núcleo<sup>55</sup>. Esta interação muda a posição dos níveis dos spins nucleares, alterando assim a energia de transição entre estes. Construindo o potencial eletrostático entre o nível excitado e fundamental e comparando os casos do núcleo absorvedor e emissor, chega-se à fórmula do deslocamento isomérico ( $\delta$ ):

$$\delta = (2/5) \pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R) \langle |\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2 \rangle \quad (2.9)$$

onde  $Z$  = carga nuclear;  $e$  = carga do elétron;  $R$  = raio do núcleo

no estado fundamental;  $\Delta R/R$  = variação relativa do raio nuclear entre os estados fundamental e excitado;  $\langle |\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2 \rangle$  = diferença de probabilidade de densidade eletrônica no núcleo emissor e absorvedor. Podemos simplificar a equação 2.9 da seguinte forma:

$$\delta = K \Delta R/R \langle |\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2 \rangle$$

para o  $^{57}\text{Fe}$   $\Delta R/R = -14 \cdot 10^{-14}$ , então:

$$\delta = -K' \langle |\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2 \rangle \quad (2.10)$$

Assim, quanto maior a densidade eletrônica "s" menor será o deslocamento isomérico.

Apesar dos elétrons "s" serem os únicos a terem probabilidade de existência no núcleo, os elétrons "d" também podem influenciar o valor do deslocamento isomérico. A adição de um elétron "d" reduz o potencial atrativo coulombiano efetivo sobre os elétrons "s", o que causa uma expansão na função de onda "s", reduzindo a probabilidade  $|\psi_a(0)|^2$ .

Desta forma, o deslocamento isomérico é sensível aos diferentes estados de oxidação do nuclídeo, desde que efeitos de ligação química não sejam maiores, como no caso do par  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  <sup>56</sup>.

A variação das propriedades de ligação  $\sigma$  e  $\pi$  afetam o valor do deslocamento isomérico. Um aumento do poder  $\sigma$ -doador

resultará em um aumento da população dos orbitais  $d^2sp^3$  do ferro, e como o deslocamento isomérico é mais sensível à densidade eletrônica  $s$ , o efeito final é uma diminuição no valor de deslocamento isomérico. Um aumento na capacidade  $\pi$ -receptora do ligante provoca um aumento da delocalização dos elétrons  $t_{2g}$ , reduzindo o efeito de blindagem sobre os elétrons "s" aumentando  $|\psi_a(0)|^2$  e diminuindo o valor de  $\delta$ .

Quando as cargas ou ligantes ao redor do núcleo não se encontram numa simetria cúbica, origina-se um gradiente de campo elétrico (EFG). A interação deste gradiente com o quadrupolo nuclear dá origem ao acoplamento quadrupolar ( $\Delta$ )<sup>57</sup>. A energia desta interação pode ser descrita como:

$$\bar{H} = e^2 q \cdot Q [4I(2I-1)]^{-1} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (2.11)$$

onde  $eq$  = valor do gradiente de campo elétrico na direção  $z$  ( $V_{zz}$ );  $Q$  = momento do quadrupolo nuclear e  $I$  = spin nuclear

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad \text{assimetria}$$

Para  $I \leq 3/2$ , os autovalores dos operadores são descritos pela equação:

$$E_Q = e^2 q \cdot Q [3m_I^2 - I(I+1)] [1 + (\eta^2/3)]^{1/2} \quad (2.13)$$

$m_I$  = número quântico magnético com valores entre  $+I$  e  $-I$ .

Desta forma o número de linhas observadas no espectro

Mössbauer é função do número de números quânticos magnéticos.

A fórmula para a variação de energia entre dois estados ( $\Delta$ ) pode ser descrita como:

$$\Delta = E_{\alpha}(\pm 3/2) - E_{\alpha}(\pm 1/2) = (e Q V_{zz})/2$$

onde  $eQ$  = quadrupolo nuclear.

Os parâmetros Mössbauer podem ser lidos do espectro da seguinte forma:

O deslocamento isomérico corresponde ao valor do máximo de absorção, para sistemas cúbicos, ou ao valor médio entre as linhas observadas para sistemas não cúbicos, ver Figura 11).

O acoplamento quadrupolar é a distância entre os picos observados. Para sistemas cúbicos seu valor é zero.

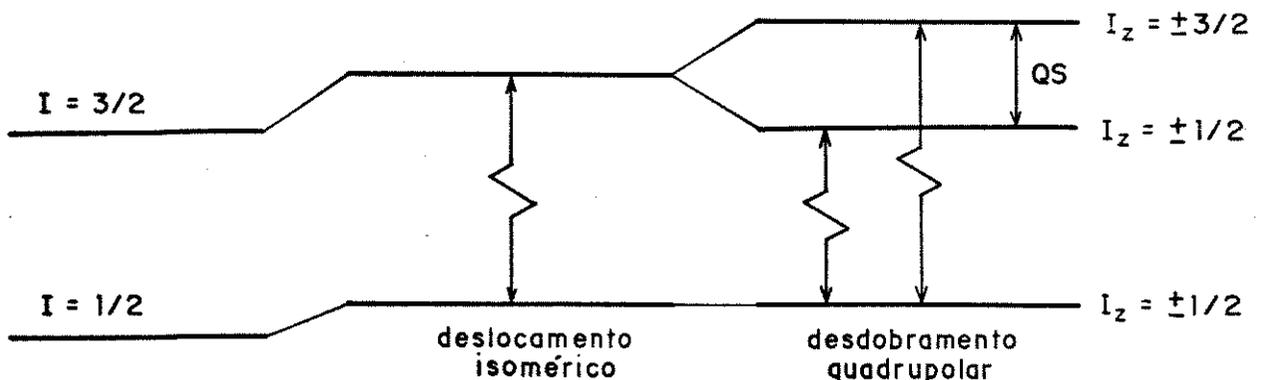


Figura 11. Diagrama de Energia dos Níveis de Spin Nuclear no  $^{57}\text{Fe}$ ; (a) simetria cúbica e (b) simetria não cúbica.

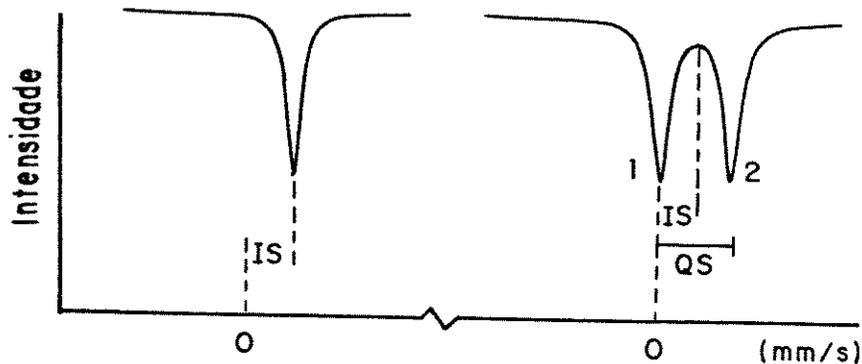


Figura 12. Esquema mostrando como determinar os parâmetros Mössbauer de um espectro de amostra em simetria cúbica e não cúbica.

Geralmente utilizam-se programas de ajuste para determinar estes valores.

#### III.4.7.1- Condições Experimentais

Os espectros de espectroscopia Mössbauer foram tirados à temperatura ambiente, empregando-se um contador proporcional de  $\text{Kr-CO}_2$  (REUTER-STOKES) acoplado a um analisador multicanal (EG & G ORTEC) em conjunção com uma fonte de  $24\text{mCi}$

$^{57}\text{Co/Rh}$ . O deslocamento isomérico foi calibrado em relação ao  $\alpha$ -ferro e referenciado em relação ao nitroprussiato de sódio(NP). A largura de linha foi de  $0,25 \text{ mm s}^{-1}$  para o NP e  $0,28 \text{ mm s}^{-1}$ .

As amostras, 100 mg, foram colocadas sem qualquer tratamento prévio em cápsulas de acrílico com  $1,96 \text{ cm}^2$  de área e expostas a radiação gama por 6 dias, sendo o espectrômetro calibrado a cada 2 dias.

#### IV.4.8- Medidas Eletroquímicas

O principal objetivo destas medidas foi o de medir o potencial médio redox para o PCF ancorado nas sílicas, PCF-3-AMPSi e PCF-3-IMPSi. As medidas de potencial médio foram obtidas por voltametria cíclica<sup>58</sup>, onde o potencial médio é a média aritmética dos potenciais de pico

$$E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

onde  $E_{pa}$  = potencial de pico anódico e  $E_{pc}$  = potencial de pico catódico.

##### IV.4.8.1- Tratamento dos Voltamogramas Cíclicos

Os parâmetros eletroquímicos foram medidos diretamente das curvas corrente( $i$ ) vs potencial( $E$ ). Na Figura 13, estão representados os principais parâmetros eletroquímicos:

$i_{pa}$  = corrente de pico anódico

$i_{pc}$  = corrente de pico catódico

obtidos, medindo-se a distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base;

$E_{pc}$  = potencial de pico catódico

$E_{pa}$  = potencial de pico anódico

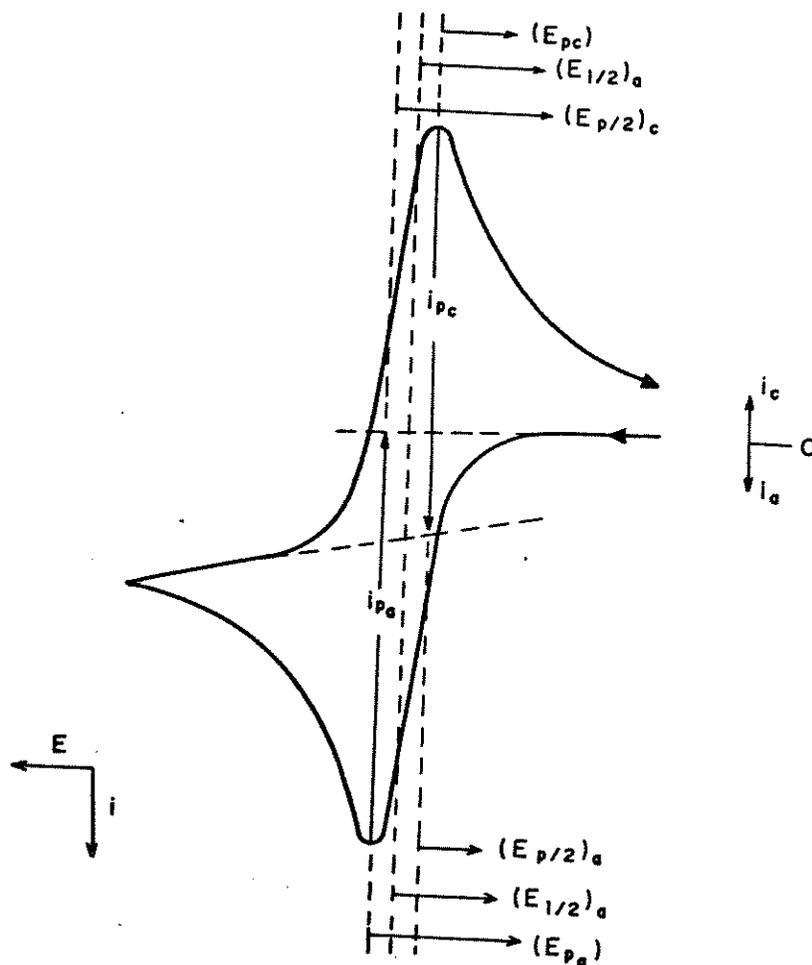


Figura 13. Esquema de um voltamograma com os parâmetros principais.

A diferença entre os potenciais de pico corresponde ao parâmetro  $\Delta E_p$ .

#### IV.4.8.2- Condições Experimentais

As medidas voltamétricas foram feitas em um ciclovoltagemógrafo da MRA acoplado a um registrador XY da ECB. O eletrodo de referência foi um calomelano saturado(SCE), o eletrodo auxiliar foi um fio de platina e o eletrodo de trabalho foi um eletrodo composto de pasta de carvão e sílica organomodificada com o complexo ancorado<sup>59,60</sup>. O eletrólito suporte utilizado foi o NaCl 1M.

RESULTADOS  
E  
DISCUSSÃO

## IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados espectroscópicos e eletroquímicos mostrados aqui dizem respeito às amostras de sílica onde a razão ferro:grupo orgânico foi sempre 1:7, já que não houve alteração dos valores obtidos com o grau de funcionalização ou teor de ferro.

### IV.1- Grau de funcionalização, Área superficial Específica, Densidade Superficial e Distância Média Intergrupos

Os graus de funcionalização obtidos para as diversas sínteses foram 1,07, 0,900 e 0,200  $\text{mmol.g}^{-1}$  para as três sínteses da 3-IMP<sub>Si</sub> e 0,653  $\text{mmol.g}^{-1}$  para a 3-AMP<sub>Si</sub>.

A maior razão PCF ancorado: grupo orgânico nas duas sílicas foi obtida em pH= 6,5 para a síntese feita na razão AMP<sub>Si</sub>:grupo orgânico 1:2, resultando em uma sílica de razão igual a 1:7 (PCF ancorado:grupo orgânico). Estas foram as sílicas utilizadas nos estudos eletroquímicos e espectroscópicos.

A sílica gel pura não apresentou adsorção de PCF na faixa de pH e concentração utilizada, sendo este resultado concordante com o fato da sílica gel adsorver ânions apenas na faixa de pH abaixo de 1<sup>01</sup>.

A área superficial medida, bem como a distância média intergrupos são mostradas na Tabela III.

Tabela III- Área Superficial(AS) em  $m^2 g^{-1}$ , Densidade Superficial(DS) em grupos por  $100A^2$  e Distância Média Intergrupos (DMI) em A.

Sílica	AS	DS			DMI		
		GO	OH	PCF	GO	OH	PCF
Si-60	450		7-8*			3,65	
3-IMP <sub>Si</sub> ***	220	3			5,84		
PCF-3-IMP <sub>Si</sub>	219	3		0,42	5,84		15,4
3-AMP <sub>Si</sub>	259	1,5			8,12		
PCF-3-AMP <sub>Si</sub>	239	1,5		0,22	8,12		21,5

\* referência 8

\*\* dados referentes à primeira síntese

\*\*\* o erro experimental nas medidas de área superficial é de  $\pm 20 m^2 g^{-1}$

GO= grupo orgânico e PCF= pentacianoferrato(II)

Os valores obtidos estão em boa concordância com aqueles obtidos para sílicas organomodificadas através da técnica SAXS com salicilaldeído, imidazol e mercaptobenzimidazol<sup>62</sup>.

Considerando o caso limite onde cada silano liga-se a três silanóis, podemos concluir dos dados de densidade superficial na Tabela III, ainda sobram silanóis não ligados a silanos distribuídos pela superfície. O que significa dizer que o grau de cobertura do silano equivale a uma submonocamada.

## IV.2- Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear com Rotação em Ângulo Mágico (MAS/NMR  $^{13}\text{C}$ ) permite caracterizar o grupo orgânico, bem como complexos ancorados<sup>63</sup>. A Tabela IV resume os resultados obtidos para as sílicas, bem como resultados da literatura para o imidazol<sup>64</sup>, N-metilimidazol<sup>65</sup>, imidazolpentacianoferrato(II) e glicinato pentacianoferrato(II)<sup>65</sup>. São mostrados apenas os dados referentes à primeira síntese da 3-IMPSi e da quimissorção de PCF sobre esta sílica (razão 1:7), já que não houve qualquer alteração do espectro com a concentração ou razão PCF ancorado: grupo orgânico.

Tabela IV- Dados de deslocamento químico do  $^{13}\text{CN}$  obtidos por MAS-NMR  $^{13}\text{C}$  para as sílicas e obtidos em solução para os pentacianoferratos(II) ( $\text{D}_2\text{O}$ )

Composto	$\text{CN}_{\text{eq}}$	$\text{CN}_{\text{ax}}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{gly})]^{4-}$	180,2	178,4
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{imH})]^{3-}$	181,1	179,1
PCF-3-IMPSi	177,6	
PCF-3-AMPSi	180,4	

Tabela V- Dados de deslocamento químico obtidos por MAS-NMR  $^{13}\text{C}$  para as sílicas e obtidos em solução para os pentacianoferratos(II)  $(\text{CD}_2\text{O})$ , imidazol e N-metilimidazol  $(\text{CDCl}_3)$ .

Composto	$\text{C}_\alpha^*$	$\text{C}_\beta^*$	$\text{C}_\gamma^*$	C2	C4	C5
$[\text{Fe}(\text{CND})_5(\text{imHD})]^{3-}$				132,7	140,5	117,5
imidazol				136,2	122,3	122,3
N-Metilimidazol				135,8	121,0	123,0
3-IMPSi	9,55	24,3	50,5	137,0	121,1	128,0
PCF-3-IMPSi	8,00	22,0	50,0	136,0	126,0	123,0
3-AMPSi	8,78	22,5	42,0			
PCF-3-AMPSi	8,43	22,3	42,8			

\* veja Figura 15

Como podemos observar nas Tabelas IV e V e nos espectros mostrados nas Figuras 14-16, a coordenação do pentacianoferrato(II) leva a um pequeno deslocamento nos valores de deslocamento químico dos carbonos próximos ao átomo de ferro. Isto é um claro indicio da coordenação do centro metálico ao nitrogênio básico. Principalmente no caso do imidazol onde vemos que os deslocamentos são no mesmo sentido daquele encontrado por TOMA<sup>35</sup> para o imidazol coordenado ao pentacianoferrato(II).

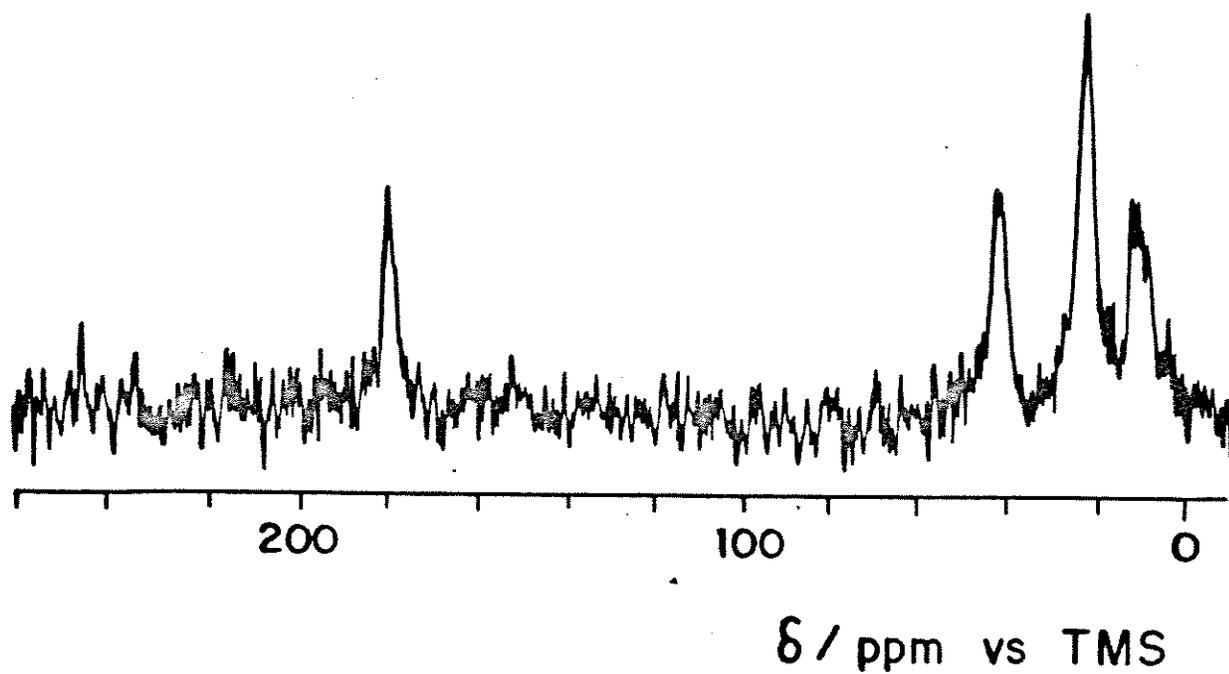


Figura 14. Espectro de MAS-NMR  $^{13}\text{C}$  da sílica PCF-3-AMPSi, razão PCF ancorado: grupo orgânico na sílica de 1:7.

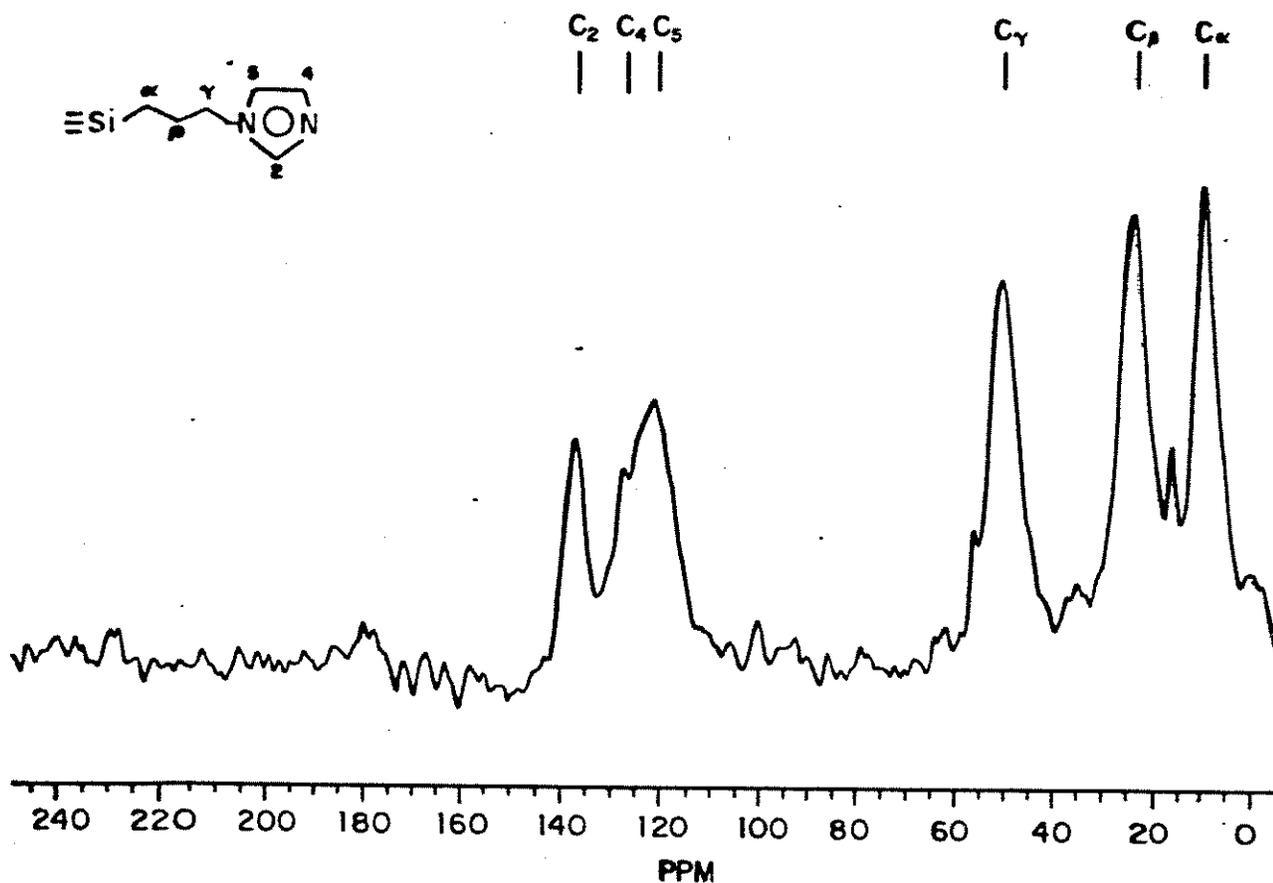


Figura 15. Espectro de MAS-NMR  $^{13}\text{C}$  da sílica 3-IMP-Si. grau d funcionalização igual a  $1.07 \text{ mmol.g}^{-1}$ . As outras síntese apresentaram o mesmo espectro.

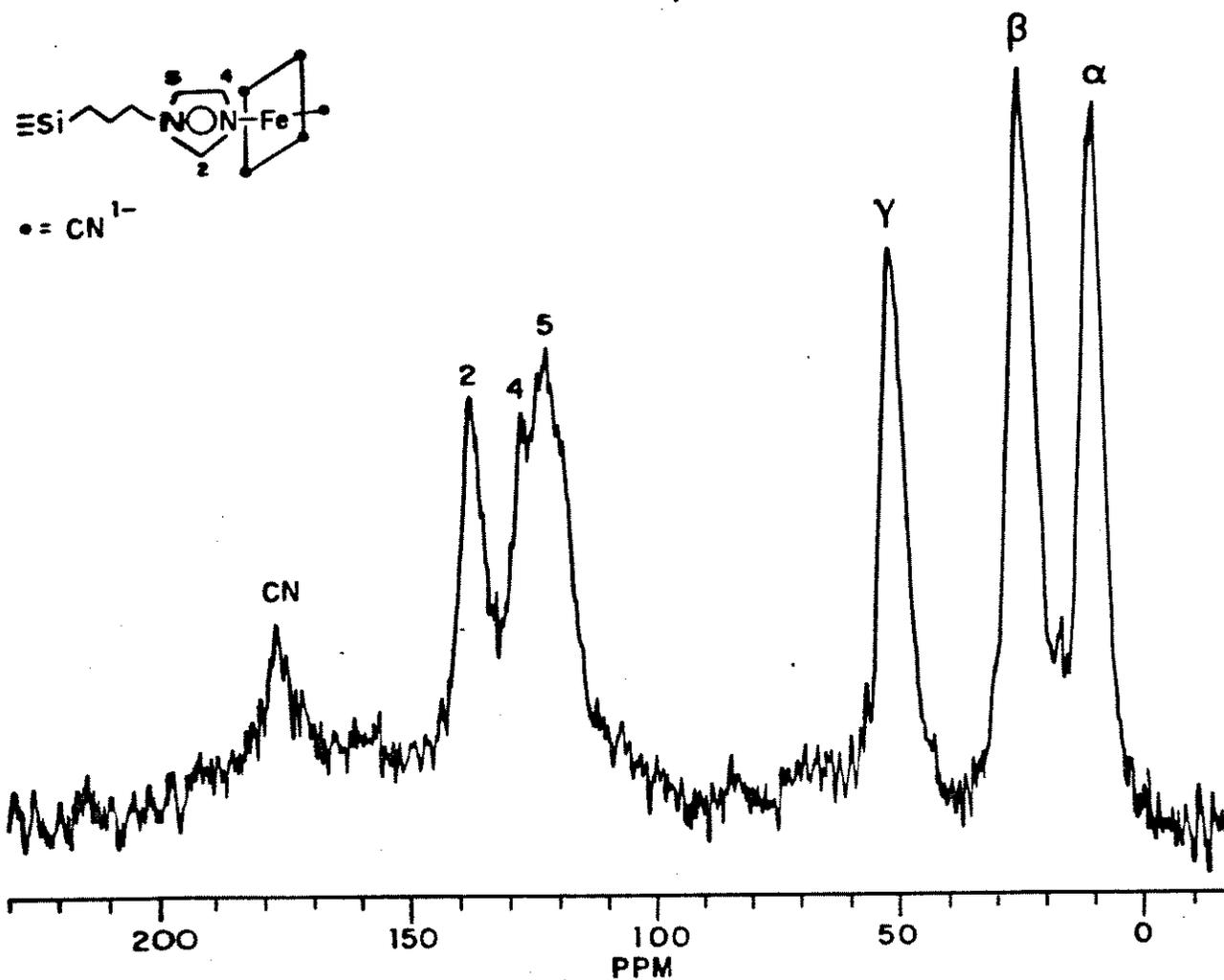


Figura 16. Espectro de MAS-NMR  $^{13}\text{C}$  da sílica PCF-3-IMPSi, sendo a sílica 3-IMPSi da primeira síntese e a razão PC ancorado: grupo orgânico na sílica de 1:7.

Não foi observado o desdobramento dos sinais relativos aos cianetos equatoriais e axiais. Acredita-se ter observado uma média ponderada entre estes sinais. Isto, muito provavelmente está relacionado ao fato de os sinais de  $^{13}\text{CN}$  obtidos em solução serem muito próximos, 2 ppm de diferença. Devido à grande largura dos sinais obtidos, 10-20 ppm, nós acreditamos que houve uma sobreposição destes sinais. No entanto, os valores obtidos estão próximos àqueles observados por outros pesquisadores para complexos semelhantes. O que vem a fortalecer a estrutura dos pentacianoferratos ancorados, como a mostrada abaixo.

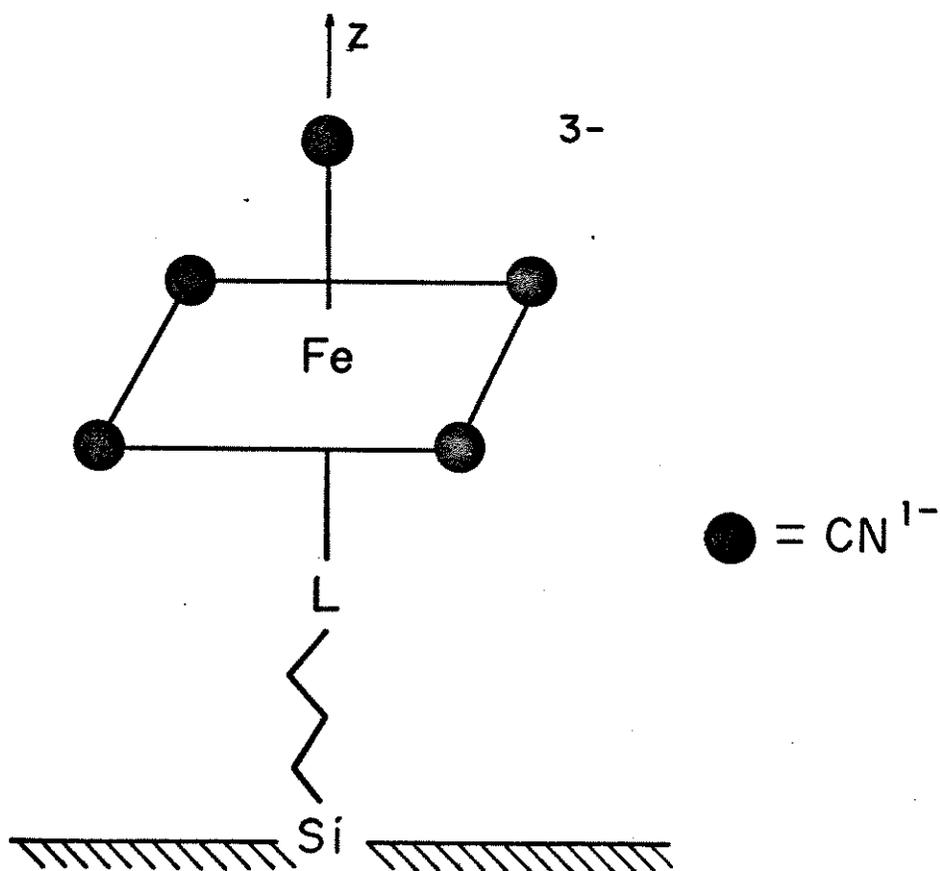


Figura 17. Esquema ilustrando o pentacianoferrato(II) ancorado na superfície da sílica gel organomodificada.

Podemos relacionar o deslocamento químico menor do  $^{13}\text{CN}$  na PCF-3-IMPSi, em relação ao da PCF-3-AMPSi, com o fato da primeira sílica possuir um grupo com possibilidades de ligação  $\pi$ , enquanto que na segunda o grupo amino atua exclusivamente como um  $\sigma$ -doador. Existem correlações empíricas entre o deslocamento químico e a força do campo ligante destes ligantes, sendo que o deslocamento químico é tanto menor quanto maior o campo ligante<sup>66</sup>. Cabe ressaltar ainda que a região onde foram observados estes deslocamentos, acima de 117 ppm (região do CN de ferrocianeto) é típica de ligantes onde a interação predominante é de natureza  $\sigma$ -doadora.

#### IV.3- Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho

O espectro no infra-vermelho da sílica 3-AMPSi, visto na Fig. 18, mostra bandas em 1497 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à deformação do grupo  $-\text{NH}_2$  em ponte de hidrogênio com grupamentos  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$  da sílica. As outras bandas observadas são modos de deformação de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , da cadeia propílica ou de grupos etoxi não hidrolizados ou trapeados na forma de etanol na sílica antes da lavagem com água. A banda intensa e larga em 1633  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à água absorvida em multicamadas, bem como a modos acoplados de  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ <sup>15,67</sup>. O espectro da PCF-3-AMPSi apresenta as mesmas bandas do espectro da 3-AMPSi, com excessão da banda em 1497  $\text{cm}^{-1}$  que desaparece. Isto pode ser indicativo da complexação do metal ao grupo amino. A permanência da banda em 1550  $\text{cm}^{-1}$  indica que nem todos os grupos foram complexados,

como já esperado dos resultados de análise de ferro e nitrogênio. Observa-se também um sinal em  $2035\text{ cm}^{-1}$  e  $2111\text{ cm}^{-1}$  característico de estiramento do grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$  em pentacianoferratos<sup>38</sup>. O fato destas frequências estarem deslocadas em relação àquelas encontradas para compostos de pentacianoferrato(II) com aminas<sup>39</sup> ( $2028$ ,  $2045$  e  $2080\text{ cm}^{-1}$ ), indica que existe alguma influência da superfície da sílica.

Na Figura 18 podemos ver o espectro da 3-IMPSi e da PCF-3-IMPSi; observamos que a banda em  $1563\text{ cm}^{-1}$  só ocorre na sílica com o complexo. Esta banda também foi observada nos espectros da sílica com o grupo imidazol quando cloretos metálicos foram adsorvidos sobre ela<sup>12</sup>.

As bandas devidas ao estiramento CN aparecem em  $2035\text{ cm}^{-1}$  e  $2114\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, novamente deslocadas em relação às bandas do mesmo grupo nos pentacianoferratos(II) com imidazol<sup>39</sup> ( $2014$ ,  $2045$  e  $2014\text{ cm}^{-1}$ ), mostrando claramente a influência da matriz.

Os deslocamentos observados, de cerca de  $20\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ , são para regiões de maior frequência o que leva a acreditar que a ligação C-N foi fortalecida. Como explicado anteriormente na introdução (seção I.3), isto deve implicar numa menor interação entre o ferro e os cianetos. Isto poderia ser provocado por um aumento na interação  $\pi$  com os ligantes, porém como demonstrado pelo RMN <sup>13</sup>CN os ligantes ancorados são basicamente  $\sigma$ -doadores, sendo assim o deslocamento observado deve ser função da polarização ou interação dos cianetos com os grupos funcionais na superfície da sílica.

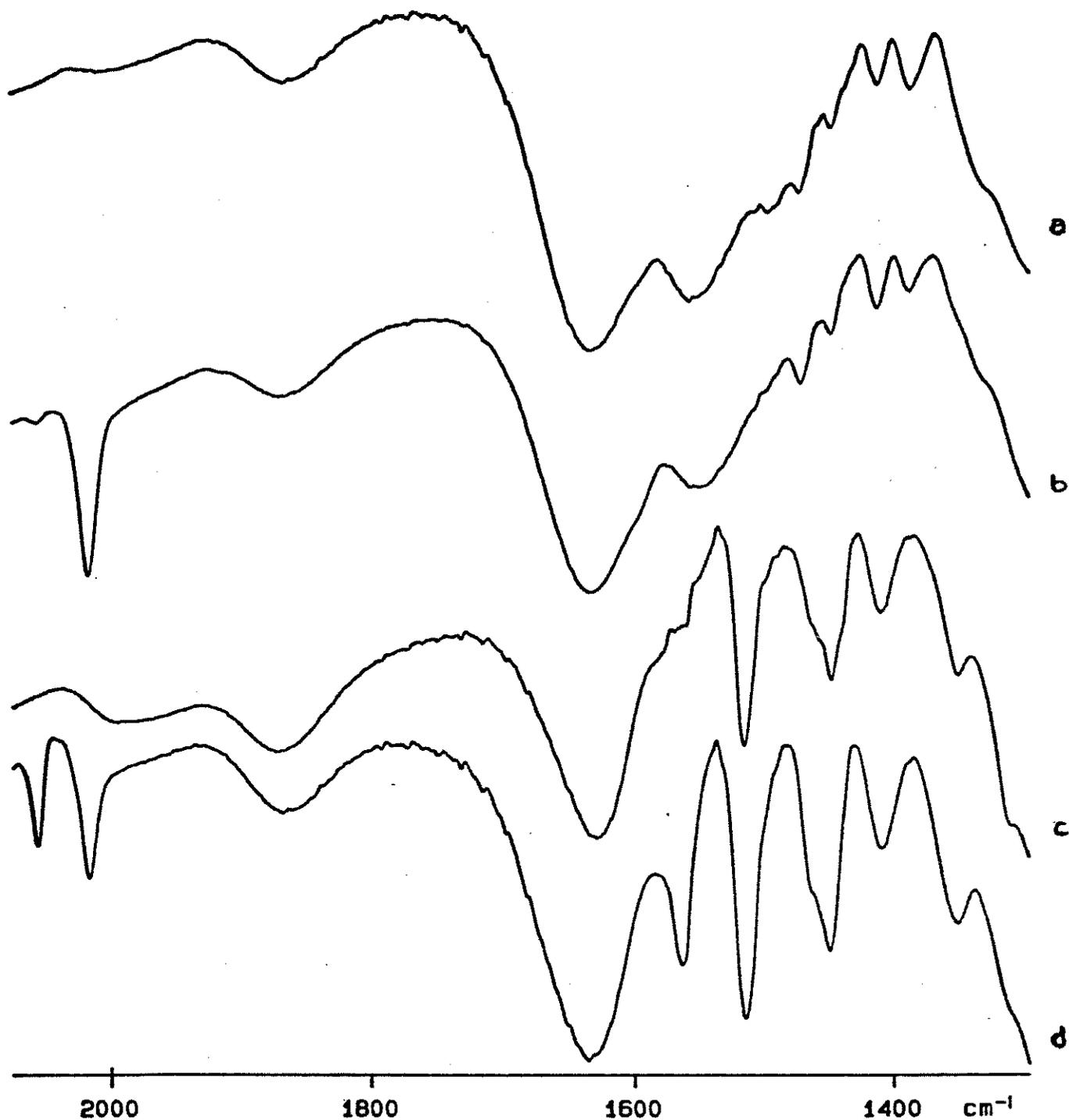


Figura 18. Espectros na região do infravermelho das silicas (a) 3-AMPSi, (b) PCF-3-AMPSi, razão PCF ancorado:aminopropil 1:7; (c) 3-IMPSi 1<sup>ª</sup> síntese e (d) PCF-3-IMPSi, razão PCF ancorado:imidazol ancorado 1:7.

### III.4- Espectroscopia Mössbauer

Nos espectros Mössbauer, Fig. 19, das sílicas PCF-3-AMPSi e PCF-3-IMPSi, nós observamos um dublete centrado em  $\delta = 0.396 \pm 0.03$  mm/s para a PCF-3-AMPSi e um dublete em  $\delta = 0.400 \pm 0.03$  mm/s para a PCF-3-IMPSi. Os valores de acoplamento quadrupolar para as sílicas foram iguais e de valor  $\Delta = 0.60 \pm 0.03$  mm/s. A largura de linha para as duas sílicas foi de 0.28 mm/s. Os valores são típicos de ferro(II) baixo spin<sup>69</sup>.

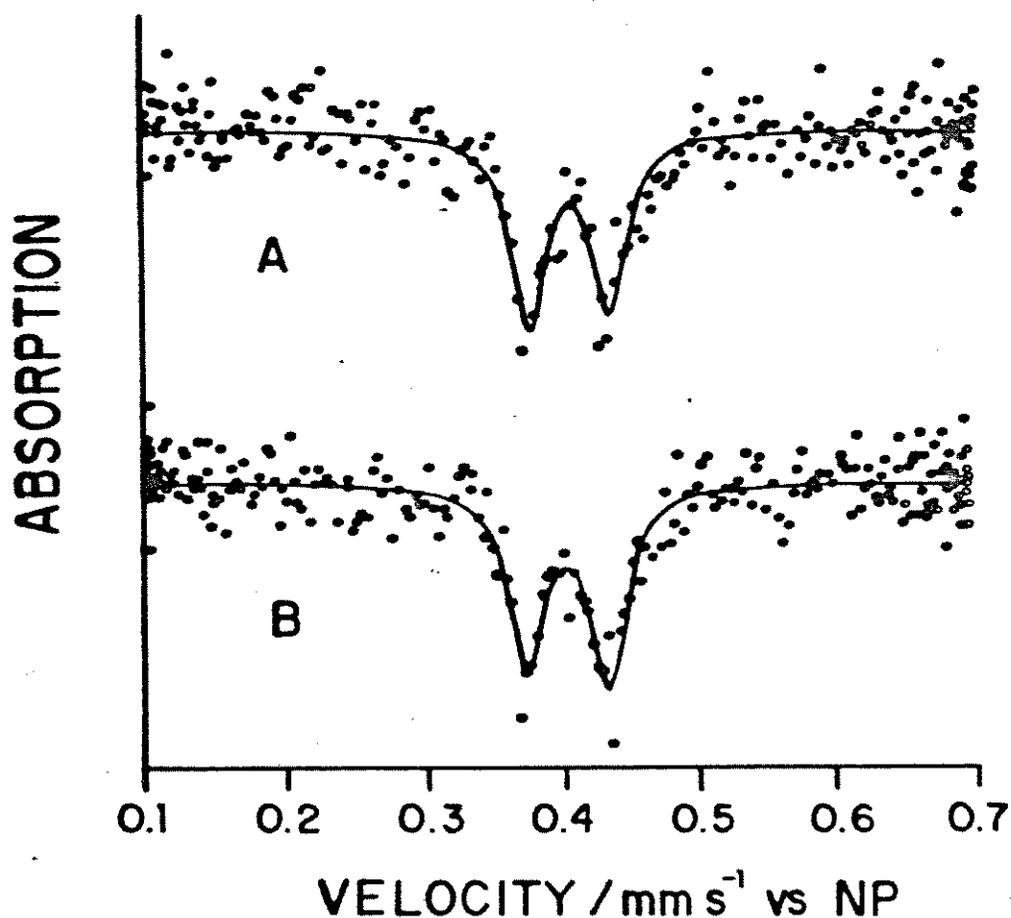


Figura 19. Espectros Mössbauer a 300 K para as sílicas (a) PCF-3-AMPSi e (b) PCF-3-IMPSi.

Quando se comparam os valores obtidos para os complexos ancorados com aqueles de complexos semelhantes na literatura, veja Tabela VI, observa-se que há um deslocamento destes valores.

Tabela VI - Valores de deslocamento isomérico e acoplamento quadrupolar de alguns pentacianoferratos modelos e ancorados.

Composto	$\delta(\text{mm s}^{-1})$	$\Delta(\text{mm s}^{-1})$	Ref.
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Et-NH}_2)]$	0,285	0,742	40
PCF-3-AMPSi	0,396	0,60	este trabalho
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{N-Meim})]$	0,28	0,65	70
PCF-3-IMPSi	0,40	0,60	este trabalho

Os valores de deslocamento isomérico obtidos para os complexos ancorados nas silicas são muito maiores quando comparados àqueles do  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{N-Meim})]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Et-NH}_2)]^{3-}$ . Isto mostra que a densidade eletrônica média no ferro ancorado é menor do que para o ferro no complexo isolado. Esta perda de densidade eletrônica pode se dar tanto através do enfraquecimento das ligações Fe-CN como Fe-amina.

O valor do acoplamento quadrupolar para a PCF-3-IMPSi variou pouco, em relação a variação da PCF-3-AMPSi. No entanto os dois sofreram uma diminuição em relação aos complexos modelos. O valor do acoplamento quadrupolar em pentacianoferratos está relacionado ao componente Z do

gradiente de campo elétrico ( $V_{zz}$ ), que envolve uma comparação das forças de ligação do cianeto axial e a amina em trans a ele e\ou uma variação na distribuição e polarizabilidade das cargas ao redor do núcleo de Ferro. Uma diminuição do  $\Delta$  pode indicar duas coisas: 1) que a diferença de força de ligação entre o cianeto e a amina em trans a ele diminuiu, e 2) a polarizabilidade dos cátions ao redor do complexo é diferente<sup>40</sup>. No caso das sílicas os dois fatores podem ser os responsáveis pelo que foi observado.

No primeiro caso, o mecanismo pelo qual isto ocorre envolve um enfraquecimento da ligação do cianeto com o ferro, visto que o inverso acarretaria obrigatoriamente um aumento da densidade eletrônica média no ferro, e o que foi observado pelo deslocamento isomérico é justamente o contrário<sup>27</sup>. Os cianetos devem sofrer uma brusca variação na sua força de ligação com o ferro através da interação com a sílica, a qual estaria drenando densidade eletrônica do complexo via uma interação dos grupos funcionais na superfície da sílica organomodificada com os cianetos dos PCF ancorados. Tais grupos seriam os silanóis da superfície, que, como já foi dito, são altamente polares e capazes de formar pontes de hidrogênio relativamente fortes com moléculas polares como os cianetos. Eles formariam pontes de hidrogênio através dos seus prótons e dos nitrogênios dos cianetos. Efeitos semelhantes foram estudados para cianoferratos em solventes polares e protônicos como água ou metanol<sup>40</sup>. Apenas uma variação na força de interação do ferro com o cianeto axial não justificaria o grande aumento no

deslocamento isomérico, os cianetos equatoriais também devem estar envolvidos.

O segundo tipo seria ocasionado pela variação do tipo, arranjo e distribuição dos cátions que dão a eletroneutralidade necessária à superfície. No caso das sílicas organomodificadas esta neutralidade seria atingida por íons sódio e/ou grupos amino ou imidazol que possam estar protonados, considerando que o  $pK_a$  destas aminas está em torno de 5-7 que é o pH de síntese. A participação destas aminas como contra-íons modificaria o valor de deslocamento isomérico e quadrupolar, já que estes possuem uma polarizabilidade diferente. Visto que efeitos de polarizabilidade de cátions não costumam causar variações no deslocamento isomérico maiores que  $\pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$  <sup>39,40</sup>, este deve ser um efeito minoritário.

No caso da sílica com imidazol, houve uma pequena variação dos valores para números menores, enquanto que para a sílica com grupamentos amino a variação é bem maior o que pode indicar que o efeito da matriz é mais pronunciado para a PCF-3-AMPSi.

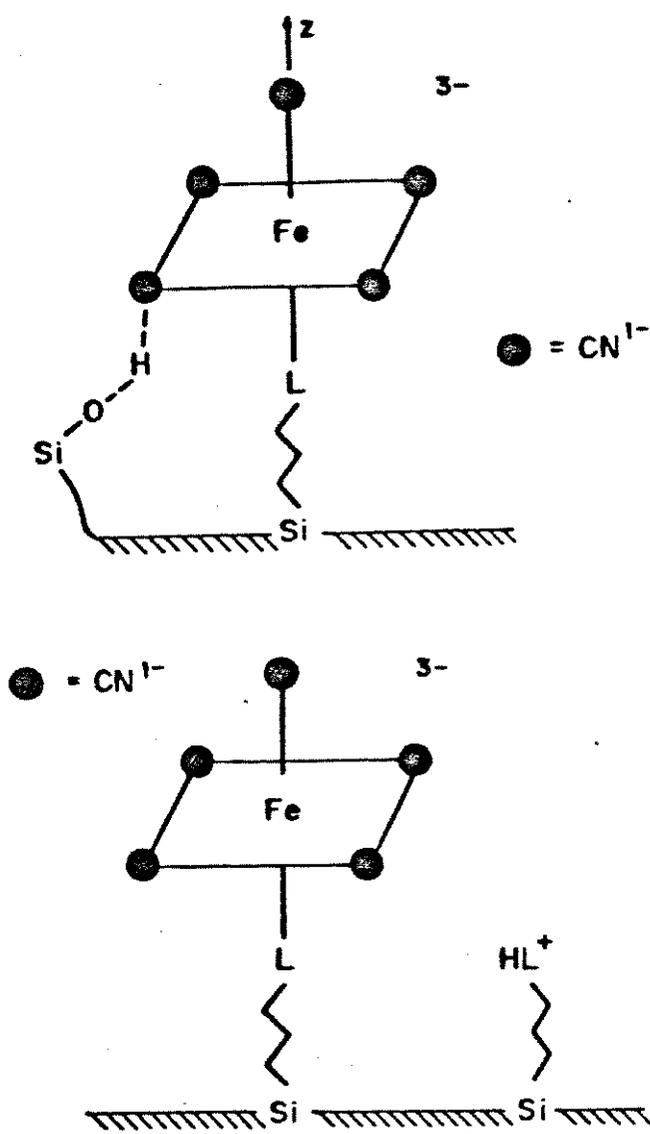


Figura 20. Desenho esquemático dos tipos de interação sugeridos pela espectroscopia Mössbauer.

#### IV.5- Voltametria Cíclica

Nas medidas de voltametria cíclica dos complexos ancorados, Fig. 21 e 22, obteve-se um potencial de  $E_m = 0,200$  V vs SCE para a PCF-3-IMPSi e  $E_m = 0,237$  V vs SCE para a PCF-3-AMPSi. Quando se comparam estes valores com aqueles obtidos para os complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{gly})]^{3-}$  (0,095V vs SCE<sup>41</sup>) e  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{imH})]^{3-}$  (0,125 V vs SCE<sup>70</sup>), observa-se que os valores são muito altos. As razões de correntes  $i_{pc}/i_{pa}$  obtidas para as duas sílicas foram as mesmas aproximadamente  $0,7 \pm 0,1$ , para as várias velocidades de varredura. A diferença entre os picos variou de 75 até 136 mV para a PCF-3-AMPSi e de 182 até 237 mV para a PCF-3-IMPSi.

A fim de verificar se o efeito observado é causado por problemas relativos ao tipo de eletrodo de trabalho utilizado, no caso de pasta de grafite, fez-se a voltametria cíclica do complexo aquopentacianoferrato(II) nas mesmas condições que para o eletrodo de pasta de grafite-sílica, Figura 23. O valor obtido foi igual ao da literatura<sup>36</sup>, obtido com eletrodo de platina. Portanto o aumento de potencial observado é função única e exclusivamente do ancoramento dos complexos.

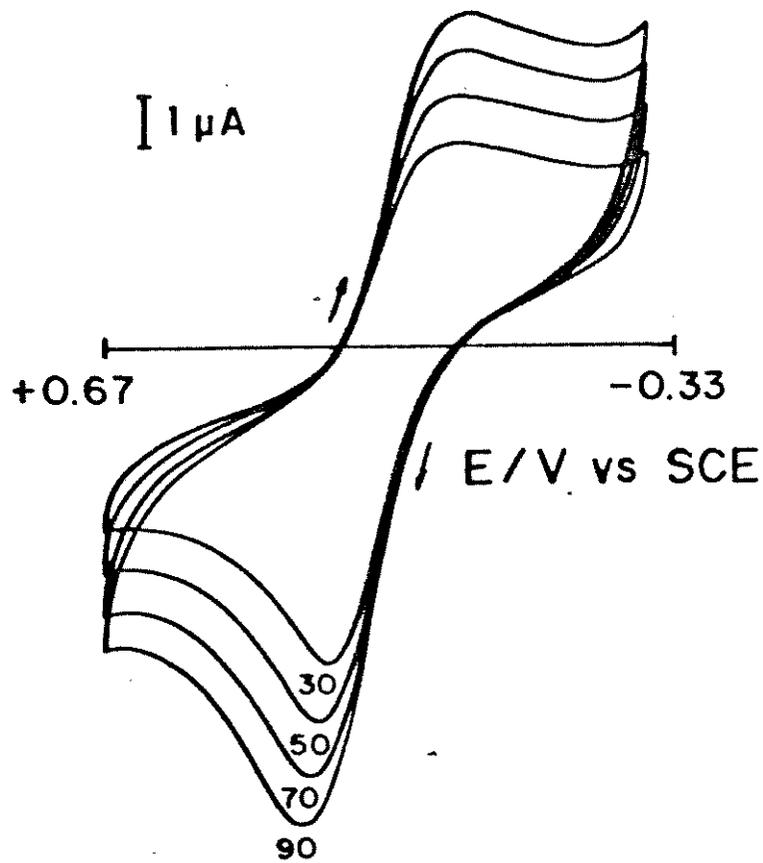


Figura 21. Voltamograma Cíclico da sílica PCF-3-IMPSi no eletrodo de composto de pasta de grafite em NaCl 1M.

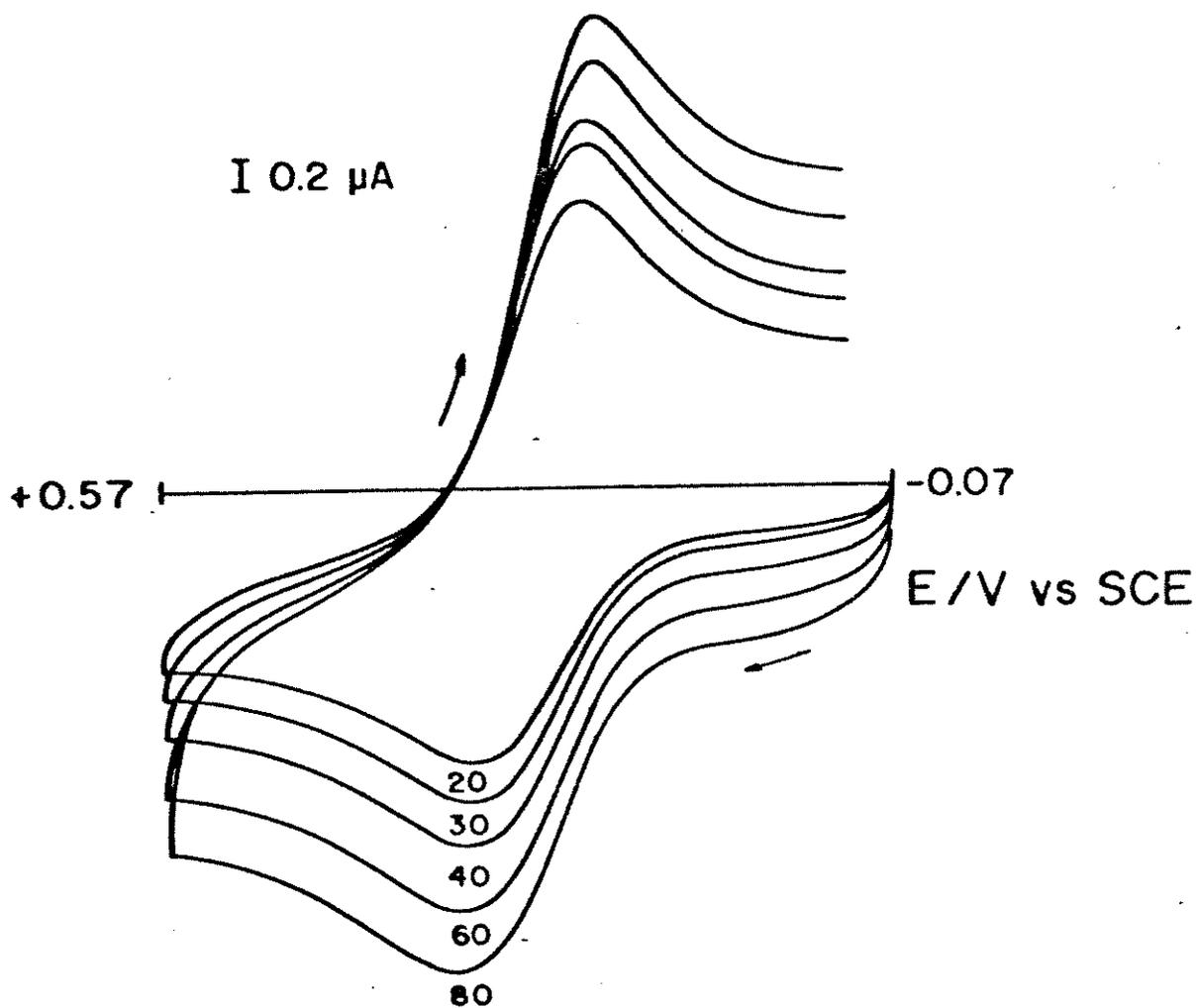


Figura 22. Voltamograma Ciclico da silica PCF-3-AMPSi no eletrodo de composto de pasta de grafite em NaCl 1M.

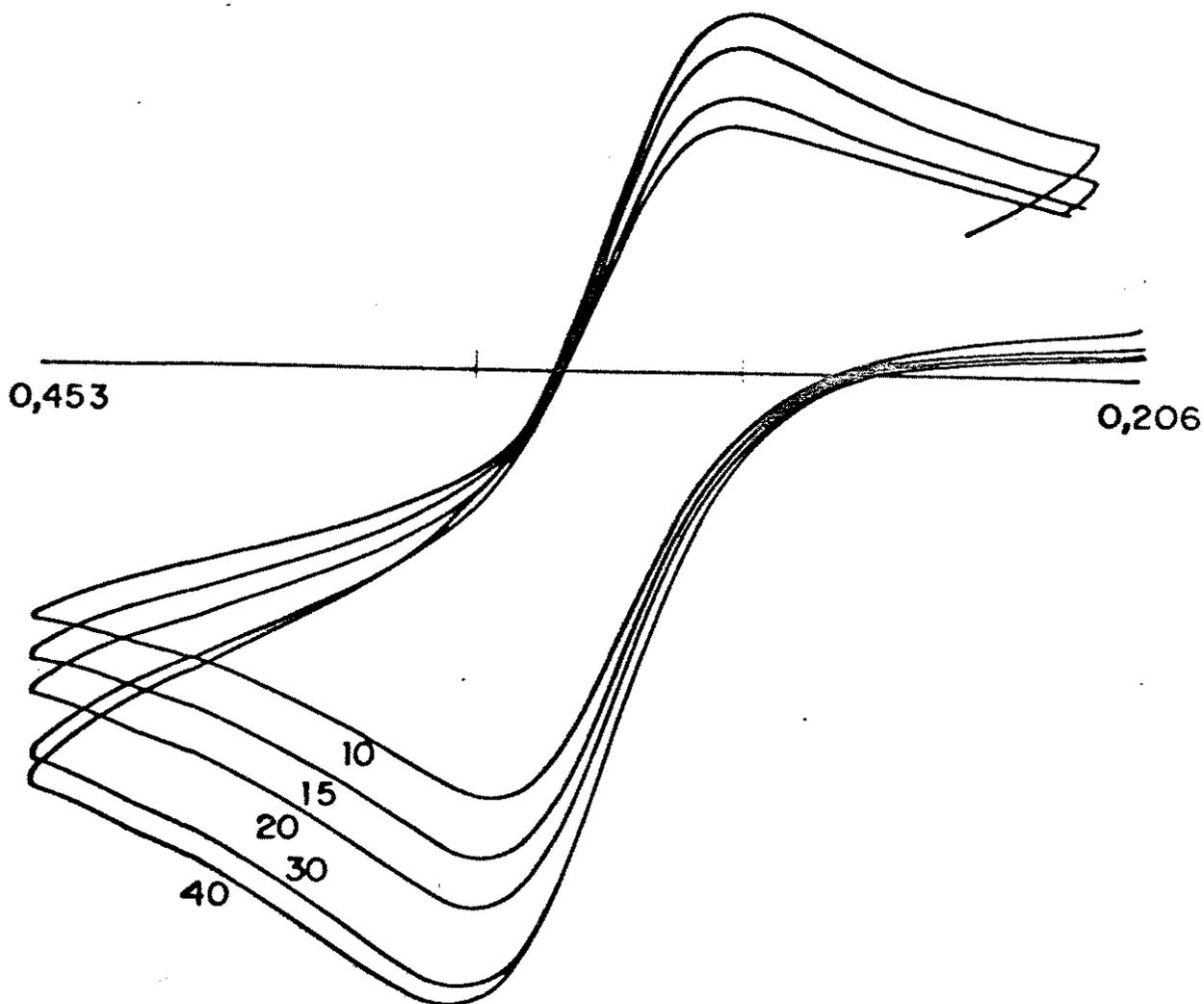


Figura 23. Voltamograma do aquopentacianoferrato(II), gerado pela dissolução do aminpentacianoferrato(II) em água deaerada com argônio; eletrodo de trabalho de pasta de carvão sem sílica e velocidade de varredura de 10, 15, 20, 30 e 40 mV.s<sup>-1</sup>.

Assim como na espectroscopia Mössbauer, este aumento de potencial reflete uma baixa densidade eletrônica no complexo ancorado, indicando que a matriz interage com o complexo, drenando densidade eletrônica. Como no Mössbauer, este efeito é mais pronunciado para a sílica com o grupo 3-aminopropilpentacianoferrato(II).

Os mecanismos de interação aqui seriam basicamente os mesmos discutidos na Seção IV.4. A formação de pares iônicos na superfície entre aminas protonadas, estabilizaria o estado reduzido, pois este possuindo uma carga do ânion complexo maior(-3) do que o estado oxidado(-2) deve interagir mais fortemente com a superfície<sup>74</sup>, devido à maior energia de interação ocasionada pela carga maior. A polarização dos cianetos pela formação de pontes de hidrogênio com os grupos silanóis também causaria o mesmo efeito, citado anteriormente.

A interação de cianetos com grupos polares na superfície de sílica foi estudada por LYGINA e LYGIN<sup>72</sup>, onde o sítio de adsorção preferencial foram os grupos silanóis em ponte e os silanóis livres. A facilidade de polarização de cianetos é um fator bem conhecido da química de solução de cianoferratos<sup>40,45,46</sup>.

A razão de correntes encontrada não permite que se classifique o processo eletroquímico como reversível, pois para sê-lo esta razão teria de ser igual a 1<sup>58</sup>. Para ambas as sílicas as correntes são proporcionais à velocidade de varredura, como seria de se esperar de um sistema ancorado<sup>58,74,75</sup>, veja Figuras 24-25.

A grande corrente de rabo observada nos voltamogramas (chama-se de corrente de rabo aquela corrente capacitiva que surge após a região dos picos do voltamogramas) provavelmente tem sua origem na dificuldade de transferência eletrônica no sistema. Esta dificuldade pode ter basicamente duas causas, resistividade do eletrodo e grande distância entre os sítios eletroativos<sup>75</sup>.

O primeiro caso, a resistividade, é um fator muito importante a se considerar pois o sistema está ancorado numa matriz isolante, a sílica.

A distância ideal determinada para a transferência de carga em complexos pentacianoferrato(II) é de cerca de  $8,8 \text{ \AA}^{76}$ , o que é muito menor do que o determinado nas sílicas; 15,4 e 21,5  $\text{ \AA}$  para as sílicas PCF-3-IMPSi e PCF-3-AMPSi respectivamente. Como o mecanismo de transferência eletrônica em sistemas ancorados coordenados se dá via "electron hopping"<sup>77</sup>, a cadeia na sílica deverá apresentar uma certa mobilidade para aproximar estes centros, este movimento nas sílicas é extremamente limitado, o que vem a contribuir para as distorções observadas nos voltamogramas.

Infelizmente, com os aparelhos disponíveis no grupo nenhuma medida de coeficiente de difusão pode ser feita para confirmar as afirmações acima, bem como quantificá-las.

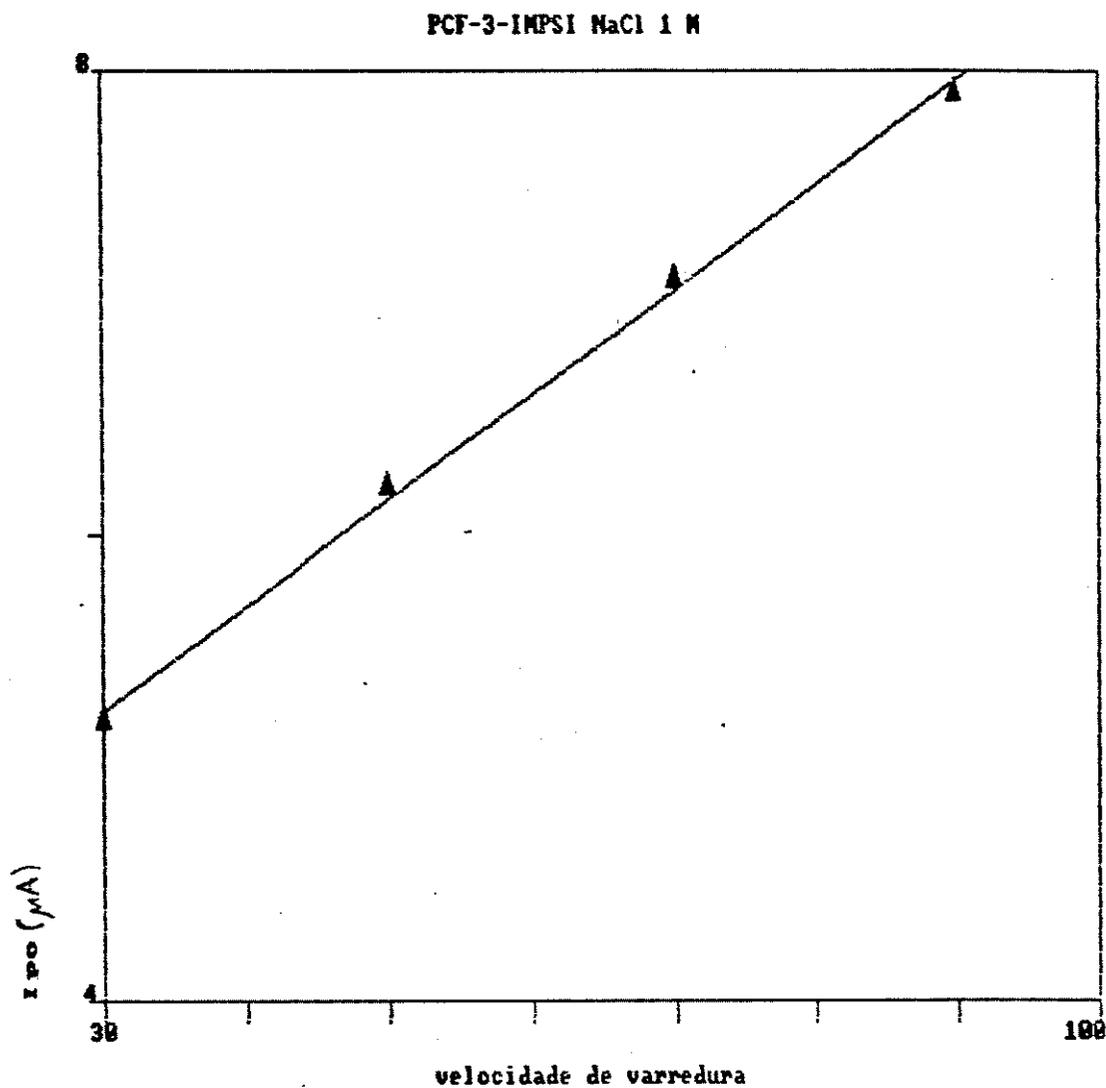


Figura 24. Gráfico mostrando a proporcionalidade entre  $i_{pc}$  e velocidade de varredura para a PCF-3-IMPSi, coeficiente de correlação igual a 0,999 .

PCF-3-AMPSi COMPORTAMENTO ELETROQUIMICO

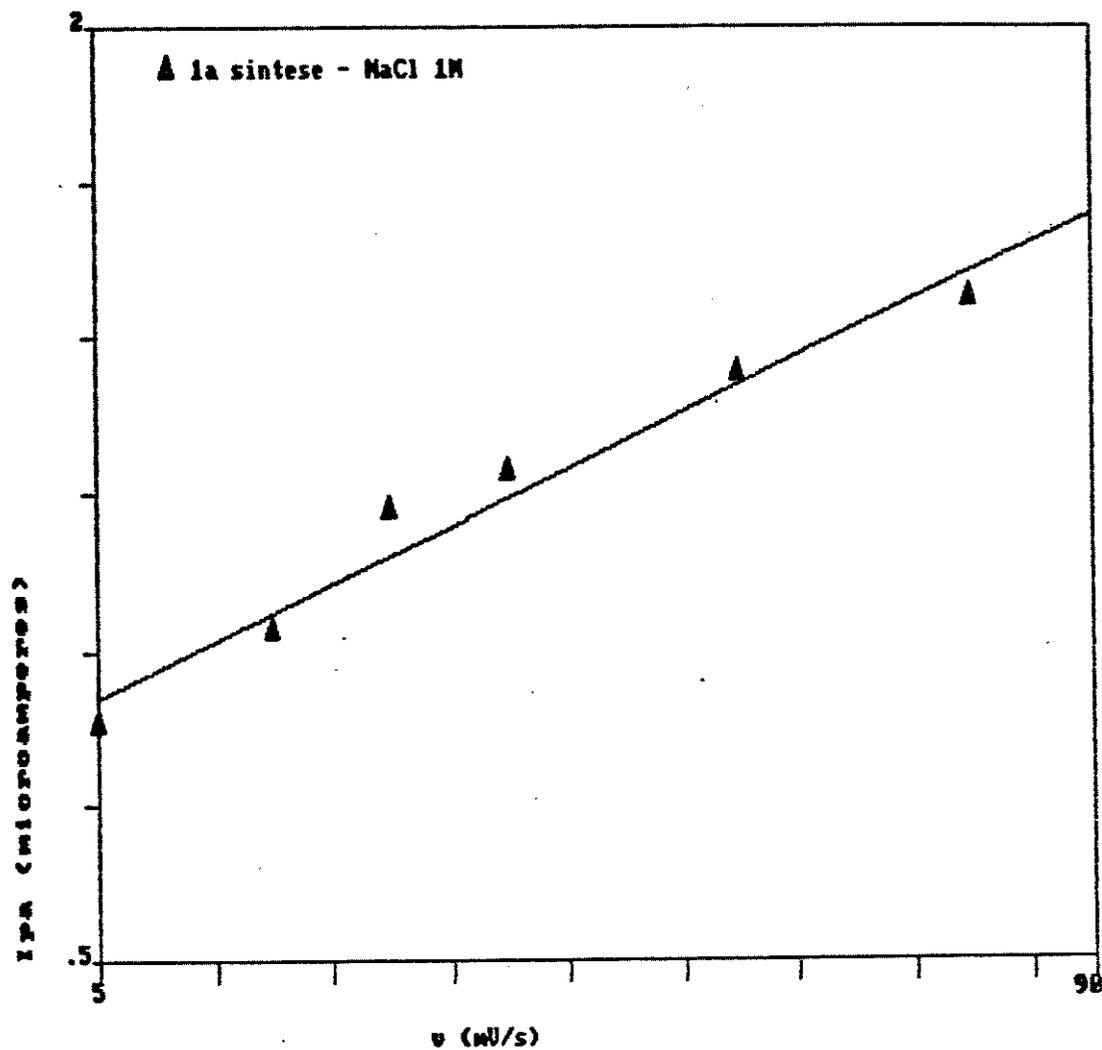


Figura 25. Gráfico mostrando a proporcionalidade entre  $i_p$  e velocidade de varredura para a PCF-3-AMPSi, coeficiente de correlação igual a 0,991 .



# CONCLUSÃO

## V-CONCLUSÃO

Os grupos orgânicos, aminopropil e imidazolilpropil estão ancorados na superfície da sílica gel, como demonstraram os resultados de infra-vermelho e MAS-NMR  $^{13}\text{C}$ .

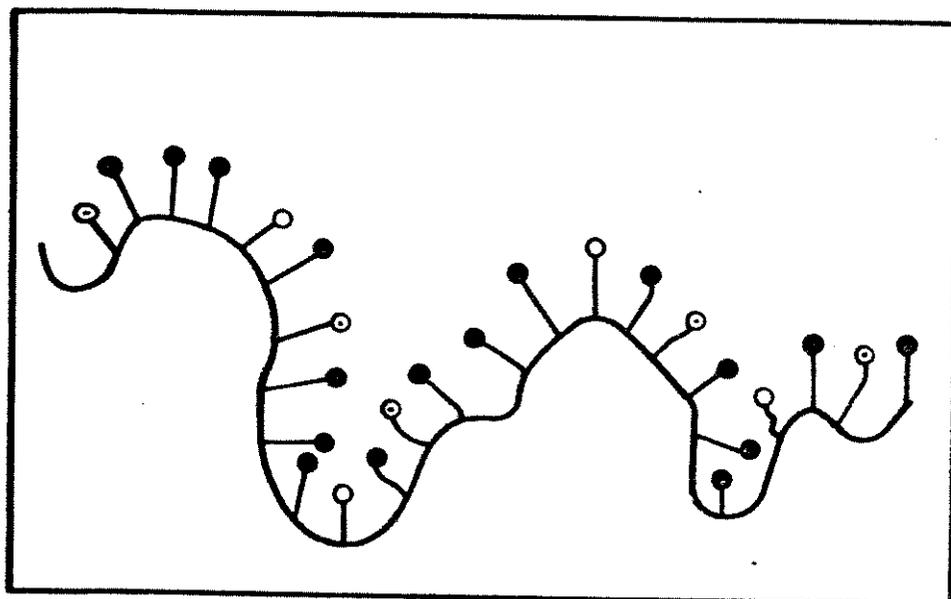
O ânion complexo pentacianoferrato(III) está ancorado na superfície da sílica gel organomodificada via uma ligação covalente entre o nitrogênio do grupo amina e o centro metálico, como demonstrado pelo deslocamento das bandas de infra-vermelho e deslocamentos químicos de MAS-NMR  $^{13}\text{C}$  dos grupos aminopropil e imidazolilpropil.

A matriz exerce algum efeito de polaridade sobre os cianetos do pentacianoferrato, como observado pelo aumento na frequência do estiramento do grupo CN, deslocamento dos valores de  $\Delta$  e  $\delta$  e aumento no valor de  $E_m$ .

Os modelos de interação propostos são dois: 1) a interação é via uma interação tipo doador-receptor entre os grupos silanóis da superfície, receptores, e os cianetos do pentacianoferrato, a exemplo do que ocorre com solventes em solução e com carbonilas metálicas em sílica; 2) a formação de pares iônicos na superfície entre os grupos amina protonados e os pentacianoferratos. Tais interações devem ser facilitadas pela natureza rugosa da superfície da sílica gel 60, dimensão fractal  $\cong 3$ .

Por fim, provou-se que a sílica pode modular as propriedades de uma molécula adsorvida sobre ela através da interação com grupos superficiais, o que pode vir a ser

importante para entender fenômenos como catálise heterogênea.



- = Si-OH
- ⊙ =  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-LFe}(\text{CN})_5^{3+}$
- =  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-L ou L}^{1+}$

Figura 26. Esquema da distribuição das diversas espécies presentes na superfície das sílicas organomodificadas com os complexos pentacianoferratos(II).

REFERÊNCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- MANIAR, P.D. e NAVROTSKY, A. *J.Non-Cryst. Solids*, 120(1/3), 20(1990).
- 2- AVNIR, D.; FARIN, D.; PFEIFER, P. *New J.Chem.*, 16(4), 1439(1992).
- 3- WOOD, D.L. e RABINOVICH, E.M. *Appl.Spectr.*, 43(2), 263(1989).
- 4- ZHDANOV, S.P.; KOSHELEVA, L.S. e TITOVA, T.I. *Langmuir*, 3(6), 960(1987).
- 5- BENVENUTTI, E.; GUSHIKEM, Y. e DAVANZO, C.U. *Appl.Spectr.*, 46(10), 1474(1992).
- 6- BENVENUTTI, E.; GUSHIKEM, Y. e DAVANZO, C.U.; DE CASTRO, S.C. e TORRIANI, I.L. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 88(21), 3193(1992).
- 7- BRINKER, C.J. *J.Non-Cryst.Solids*, 120, 26(1990).
- 8- TUEL, A.; HOMMEL, H.; LEGRAND, A.P.; CHEVALIER, Y. e MORAWSKI, J.C. *Coll.Surf.*, 45, 413(1990).
- 9- CHVALOVSKY, V. e BELLAMA, J.M. "Carbon Functional Organosilicon Compounds." em *Modern Inorganic Chemistry*, vol III. Plenum Press. NY, USA. 1984. págs 2-29.
- 10- CAPKA, M. *Colect.Czech.Chem.Commun.*, 55(5), 2803(1990).
- 11- ANDREOTTI, E.I.S. e GUSHIKEM, Y. *J.Coll.Int.Sci.*, 142(1), 97(1990).
- 12- MOREIRA, J.C. e GUSHIKEM, Y. *J.Coll.Int.Sci.*, 107(1), 70(1985).
- 13- GRUSHKA, E. e KIKTA Jr, E. *J. Anal.Chem.*, 49(12),

1004AC1977).

14- CHAIMBERG, M. e COHEN, Y. *J.Coll.Int.Sci.*, 134(2), 576(1990).

15- CHIANG, C.-H.; ISHIDA, H. e KOENIG, J.L. *J.Coll.Int.Sci.*, 74(2), 396(1980).

16- KANG, H.-J. e BLUM, F.D. *J.Phys.Chem.*, 95(23), 9391(1991).

17- NISHIYAMA, N.; HORIE, K. e ASAKURA, T. *J.Coll.Int.Sci.*, 129(1), 113(1989).

18- KOENIG, J.L. e SHIH, P.T.K. *J.Coll.Int.Sci.*, 36, 247(1971).

19- SILBERZAN, P.; LÉGER, L.; AUSSERÉ, D. e BENATTAR, J.J. *Langmuir*, 7(8), 1647(1991).

20- DE HAAN, J.W.; VAN DEN BOGAERT, H.M.; PONJEE, J.J. e VAN DEN VEN, L.J.M. *J.Coll.Int.Sci.*, 110(2), 591(1986).

21- BLITZ, J.P.; MURTHY, R.S. e LEYDEN, D.E. *J.Coll.Int.Sci.*, 126(2), 387(1982).

22- FYFE, C.A.; ZHANG, Y. e AROCA, P. *J.Am.Chem.Soc.*, 114(9), 3252(1992).

23- TANAKA, K.; SHINODA, S.; SAITO, Y. *Chem.Lett.*, 179(1979).

24- ZEIGHER, R.C. e MACIEL, G.G. *J.Phys.Chem.*, 95(19), 7345(1991).

25- ALBERT, K.; EVERS, B. e BAYER, E. *J.Magn.Resson.*, 62(3), 428(1985).

26- SWINEHART, J.H. *Coord.Chem.Rev.*, 2, 385(1967).

27- McCARTNEY, D.H. *Rev.Inorg.Chem.*, 9(2/3), 101(1988).

28- HOFMMAN, K.A. *Z.Anorg.Chem.*, 10, 264(1895).

29- TOMA, H.E. e MALIN, J.M. *Inorg.Chem.*, 12(9), 2080(1973).

- 30- TOMA, H.E. e MALIN, J.M. *Inorg.Chem.*, 12(5), 1039(1973).
- 31- JOHNSON, C.R.; SHEPHERD, R.E.; MARR, B.; O'DONNELL, S. e DRESSICK, W. *J. Am. Chem. Soc.*, 102(20), 6227(1980).
- 32- JURETIC, R.; PARLOVIC, D. e ASPERGER, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (12), 2029(1979).
- 33- DAVIES, G. e ZERED, H.O. *Inorg.Chem.*, 22(26), 4156(1983).
- 34- TOMA, H.E. *Inorg.Chim.Acta*, 15, 205(1976).
- 35- TOMA, H.E. "Influência das Interações de Transferência de Eletrônica no Comportamento dos Complexos de Pentaaminrutênio(II) e Pentacianoferratos(II) com Ligantes Insaturados." Tese de Doutorado. USP. São Paulo. 1974. Orientador: J.M. Malin.
- 36- TAKASUGUI, M.S. "Efeito de Solvente na Química de Cianoferratos." Tese de Doutorado. USP. São Paulo. 1984. Orientador: H.E. Toma.
- 37- HARRIS, D.C. e BERTOLUCCI, M.D. "Symetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy." Dover Publishers. NY, USA. 1978.
- 38- TOSI, L. *Spectrochim.Acta*, A, 29, 353(1973).
- 39- TOMA, H.E. "Cianoferratos: Correlação de Estrutura, Reatividade e Intervalência." Tese de Livre Docência. USP. São Paulo. 1979.
- 40- MONAGHAN, C.P. e FANNING, J.C. *J. Phys. Chem.*, 82(9), 1045(1978).
- 41- GRITZNER, G. *Rev. Inorg. Chem.* 11(2/4), 81(1991).
- 42- BATISTA, A.A.; TOMA, H.E. e GRAY, H.B. *J. Am. Chem. Soc.*,

104(26), 7509(1982).

43- TOMA, H.E. e CREUTZ, C. *Inorg.Chem.*, 16(3), 545(1977).

44- ROPEZ, V.; CATALAN, J.; CLARAMUNT, R.M.; LOPEZ, C.; CAYON, E. e ELGUERO, J. *Can.J.Chem.*, 58(6), 958(1990).

45- TAKASUGUI, M.S. e TOMA, H.E. *J.Sol.Chem.*, 12(8), 547(1983).

46- RODRIGUES, C.A.; STADLER, E. e REZENDE, M.C. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 87(5), 701(1991).

47- ASSUMPÇÃO, R.M.V. e MORITA, T. "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes: Padronização, Preparação e Purificação." Editora Edgard Blücher e EDUSP. 1968. pág. 412.

48- PAVAN, L.C.; MOREIRA, J.C. e GUSHIKEM, Y. *Mikrochim. Acta*, III, 107(1990)

49- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H. e TELLER, E. *J.Am.Chem.Soc.*, 60, 309(1938).

50- LEVY, G.C.; LICHTER, R.L. e NELSON, G.L. "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance", segunda edição. John Willey & Sons. NY, USA. 1980.

51- CHEETHAM, A.K. e DAY, P. "Solid State Chemistry: Techniques." Clarendon Oxford Press. Oxford. U.K. 1988. pág. 190-230.

52- GERSTEIN, B.C. e DYBOWSKI, C.R. "Transient Techniques in NMR of Solids: An Introduction to Theory and Practice." Academic Press. Orlando. USA. 1985.

53- GONSER, U. "From a Strange Effect to Mössbauer Spectroscopy." em *Mössbauer Spectroscopy*, vol 5 da série Topics in Applied Physics. Springer-Verlag. Alemanha. 1975. pág 1-52.

54- DE MELO, M.A.C. "Estudo de Complexos Modelos

- Bio-Inorgânicos por Espectroscopia Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$ ." Dissertação de Mestrado. Departamento de Física. UFSC. Florianópolis. 1990. Orientador: Valderez Drago.
- 55- ATKINS, P.W. "Molecular Quantum Mechanics." segunda edição. Oxford University Press. Oxford. U.K. 1983. pág 69-74.
- 56- BLOMQUIST, J.; KJALL, P.; FULKESSON, B. e LARSON, R. Struct.Chem., 2(3/4), 223(1991).
- 57- EMELÉUS, H.J.e SHARDE, A.G. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol 15. Academic Press. 1972. pág. 166-84.
- 58- BARD, A.J. e FAULKNER, L.R."Electrochemical Methods: Fundamental and Applications." John Willey & Sons. USA. 1980. pág 213-48 e 521-32 e referências dentro dele.
- 59- KUBOTA, L.T.; ANDREOTTI, E.I.S. e GUSHIKEM, Y. Proc. of Int. 4<sup>th</sup> Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis. Electroanalytical Chem. F-107. 1991.
- 60- KUBOTA, L.T.e GUSHIKEM, Y. Eletrochim.Acta, 37(13), 2477(1992).
- 61- BRUNELLE, J.P. Pure Appl.Chem., 50, 1211(1978).
- 62- VOLLET, D.R.; MOREIRA, J.C.; KUBOTA, L.T.; VARELA, J.A. e GUSHIKEM, Y. Coll.Surf., 40, 1(1988).
- 63- LIU, D.K.; WRIGHTON, M.S.; McKAY, D.R. e MACIEL, G.E. Inorg.Chem., 23(2), 212(1984).
- 64- SOHAR, P. "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", vol II. CRC Press. Boca Raton, USA. 1983.
- 65- HIEMSTRA, H.; HOUWING, H.A.; POSSEL, O. e LESSEN, A.M. Can.J.Chem., 57(23), 3168(1979).

- 66- TOMA, H.E.; VANIN, J.A. e MALIN, J.M. Inorg.Chim.Acta, 33, L157(1979).
- 67- CHUKIN, G.D. e APRETOVA, A.I. J.Pract.Spectr., 50(4), 639(1988).
- 68- TOMA, H.E.; MARTINS, J.M. e GIESBRECHT, E. J. Am. Chem. Soc., 12, 1610(1978).
- 69- GÜTLICH, P. "Mössbauer Spectroscopy in Chemistry" em Mössbauer Spectroscopy no quinto volume da série Topics in Applied Physics. Springer-Verlag. Alemanha. 1975. Editor: U. Gonser.
- 70- SHEPHERD, R.E. e JOHNSON, C.R. Inorg.Chem., 22, 3506(1983).
- 71- SHIGEHARA, K.; OYAMA, N. e ANSON, F.C. J. Am. Chem. Soc., 103(10), 2552(1981).
- 72- LYGIN, V.I. e LYGINA, I.A. Russ.J.Phys.Chem., 59(5), 686(1985).
- 73- WOO, S.I. e HILL Jr, C.G. J.Mol.Catal., 29, 209(1985).
- 74- LAVIRON, E. J.Eletoanal.Chem., 101, 20(1979).
- 75- LARSON, H.; LINDHOLM, B. e SHARP, M. J.Eletoanal. Chem., 336(1/2), 263(1992).
- 76- TOMA, H.E. e MALIN, J.M. J. Am. Chem. Soc., 97(2), 288(1975).
- 77- MURRAY, R.W. Acc.Chem.Res., 13, 135-41(1980).