Universidade de Aveiro Departamento de Química
2006

Sandra Maria Nunes Gago

Heterogeneização de complexos metálicos com actividade catalítica ou fotoquímica em diversos suportes

tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e da Doutora Teresa Margarida dos Santos, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro do POCI-2010 no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

Dedico este trabalho aos meus pais, aos meus avós e à minha irmã.

o júri

presidente

Doutor Joaquim Arnaldo Martins
professor catedrático do Departamento de Electrónica e Telecomunicações da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos José Crispim Romão
professor catedrático do Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa

Doutora Ana Cristina Moreira Freire
professora associada da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Doutor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha
professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Teresa Margarida dos Santos
professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves
professora associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Martyn Pillinger
investigador auxiliar do CICECO da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, à Doutora Isabel Gonçalves e à Doutora Teresa Margarida dos Santos, pela orientação científica, incansável apoio e amizade com que sempre me presentearam.

Ao Professor João Rocha e ao Departamento de Química/CICECO por todas as condições cedidas que permitiram a realização deste trabalho.

À Universidade de Aveiro pelas bolsas concedidas e à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento (SFRH/BD/17742/2004). À Fundação Calouste Gulbenkian pelo apoio financeiro para participação nos encontros científicos internacionais.

Ao Doutor Martyn Pillinger pela realização das experiências de EXAFS e à Doutora Anabela Valente pela realização dos ensaios catalíticos e dos estudos de adsorção. A ambos agradeço a constante disponibilidade e simpatia reveladas na discussão de resultados.

Ao Doutor Luís Carlos e à Doutora Rute Sá Ferreira pela colaboração nos estudos de fotoluminescência.

À Drª Celeste Azevedo, pela prestabilidade e pela realização das termogravimetrias. À Drª Paula Esculcas, à Doutora Paula Brandão e ao Dr. Hilário Tavares, pela realização dos espectros de RMN e por importantes esclarecimentos adicionais. Ao Luís Mafra por me ter ajudado na clarificação dos detalhes experimentais de RMN. À Doutora Rosário Soares e ao Doutor Artur Ferreira pela realização dos difractogramas de raios-X de pós. Ao Dr. Eugénio Soares, pela realização das análises de metal. À Engª Conceição Almeida do Instituto de Tecnologia Química e Biológica, pela realização das análises elementares.

Ao Doutor Fritz Kühn, à Doutora Ana Santos, ao Filipe Pedro e à Jin Zhao, pela colaboração e pelo caloroso acolhimento durante a minha estadia em Munique no *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität*.

A todos os meus colegas de laboratório pelo companheirismo e bom ambiente de trabalho, de modo especial à Carla Nunes e ao José Fernandes pelo grande apoio prestado na fase inicial do meu trabalho experimental.

À Fátima Mirante, à Susana Quintal, à Penka Girginova, à Salete Balula, à Mariela Nolasco e Isabel Vieira, pela amizade e preciosa ajuda nos momentos mais delicados.

Aos meus amigos, Nélia Guerreiro, Vera Baptista, Ivone Maçarico, Leonel Silva, João Carvalho e Eduardo Espingardeiro que, embora distantes geograficamente, nunca deixaram de estar presentes.

Ao Nuno Correia, pela inesgotável paciência, carinho e força, tão reconfortantes em todos os momentos.

palavras-chave materiais, imobilização, complexos metálicos, luminescência, catálise.

resumo

O presente trabalho aborda a imobilização de vários complexos metálicos em dois tipos de suportes: hidróxidos duplos lamelares e MCM-41.

Numa primeira fase, descreve-se a síntese e as propriedades de vários hidróxidos duplos lamelares, contendo no domínio interlamelar aniões ferrocenocarboxilato, tereftalato, bifenil-4,4'-dicarboxilato e 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato. O material contendo o anião 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato foi utilizado como ligando sólido para a imobilização de um oxocomplexo de molibdénio(VI) e de iões európio(III) e gadolínio(III). O híbrido contendo espécies oxomolibdénio foi testado na epoxidação de várias olefinas, revelando-se um catalisador heterogéneo selectivo, activo e reciclável. Foram estudadas ainda as propriedades fotoluminescentes do material com os iões lantanídeos.

Numa segunda fase, preparou-se o material MCM-41 funcionalizado com o ligando pirazolilpiridina, o qual foi utilizado como suporte de complexos tris-β-dicetonatos de európio(III) e de gadolínio(III), nitrilo mangânes(II) e metiltrioxorrénio(VII). Obtiveram-se, deste modo, três novos híbridos, cujas propriedades são descritas.

keywords materials, immobilization, metallo-organic complexes, luminescence, catalysis.

abstract

The present work concerns the immobilization of several metallo-organic complexes in different supports: layered double hydroxides and MCM-41.

Firstly, the synthesis and properties of several layered double hydroxides containing ferrocenecarboxylate, terephthalate, biphenyl-4,4'-dicarboxylate and 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate anions in the interlamellar domain are described. The layered double hydroxide pillared by 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate was used as a solid ligand for the immobilization of an oxomolybdenum(VI) complex, and europium(III) and gadolinium(III) ions. The hybrid material with oxymolybdenum species was found to be an active, selective and recyclable catalyst for the epoxidation of several olefins. The photoluminescence properties of the material with the lanthanide ions were also studied.

In the second part of the work, the mesoporous silica MCM-41 functionalized with a chelating pyrazolylpyridine ligand was prepared and used as a support for the immobilization of tris-β-diketonate complexes of europium(III) and gadolinium(III), a manganese(II) nitrile complex, and methyltrioxorhenium(VII). The properties of the new hybrid materials are described.

Investigar é o mais paciente recurso que o Homem tem de não se render ao Absurdo.

Miguel Torga, in Diário XIII

ÍNDICE

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

PARTE I 2
I.1. MATERIAIS LAMELARES 2
I.2. ARGILAS 3
I.3. ARGILAS CATIÓNICAS 4
I.4. ARGILAS ANIÓNICAS / HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (LDHS) 5
I.4.1. Estrutura 5
I.4.2. Composição Química 6
I.4.2.1. Catiões Lamelares 7
I.4.2.2. Aniões Interlamelares 8
I.4.2.3. Fracção molar do metal trivalente 8
I.4.2.4. Sistemas Cristalinos 9
I.4.3. Métodos de Síntese 10
I.4.3.1. Coprecipitação 11
I.4.3.2. Troca aniónica directa em solução 13
I.4.4. Aplicações 14
I.4.4.1 Farmacêuticas 14
I.4.4.2. Ambientais 16
I.4.4.3. Catalíticas 17
I.4.4.4. Fotoquímicas 19
I.4.4.5. Outras 19
PARTE II 20
II.1. MATERIAIS POROSOS 20
II.2. ZEÓLITOS 20
II.3. FAMÍLIA M41S 21
II.4. OUTROS MATERIAIS MESOPOROSOS 22
II.5. MCM-41 24
II.5.1. Métodos de Funcionalização 24
II.5.2. MCM-41 com poros quirais 27
II.5.3. Materiais bifuncionalizados ordenados 27
II.5.3. Sílicas mesoporosas bimodais 28
II.5.4. Aplicações 28
II.5.4.1. Catálise 28
II.5.4.2. Aplicações ambientais 29
II.5.4.3. Sistema de transporte e disponibilização de fármacos 30
II.5.4.4. Aplicações ópticas 31
II.6. NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS – ORGANOSSÍLICAS MESOPOROSAS PERIÓDICAS (PMOS) 32
II.6.1. PMOs bifuncionalizados 34
PERSPECTIVA GERAL 36
LINHAS ORIENTADORAS DA DISSERTAÇÃO 36
REFERÊNCIAS 37

CAPÍTULO 2 - Síntese e Propriedades de Hidróxidos Duplos Lamelares de Zinco e Alumínio contendo aniões ferrocenocarboxilato

2.1. Introdução 44
2.2. Síntese dos materiais 45
2.3. Caracterização dos materiais 46
2.3.1. Análise elementar 46
2.3.2. Difracção de raios-X de pós 46
2.3.3. Espectroscopia vibracional 51
2.3.4. RMN de sólidos de ^{13}C e ^{27}Al 52
2.3.5. Análise termogravimétrica 54
2.3.6. Difracção de raios-X de pós a diferentes temperaturas 55
2.4. Conclusões 58
2.5. Referências 59

CAPÍTULO 3 - Hidróxidos Duplos Lamelares de Zinco e Alumínio intercalados com diferentes aniões dicarboxilato e imobilização de espécies de oxomolibdénio

3.1. Introdução 62
3.2. Síntese dos materiais 64
3.3. Caracterização dos materiais 65
3.3.1. Análise elementar 65
3.3.2. Difracção de raios-X de pós 66
3.3.3. Espectroscopia vibracional 70
3.3.4. RMN de sólidos de ^{13}C e ^{27}Al 71
3.3.5. Análise termogravimétrica 72
3.3.6. Estudos de adsorção de azoto 73
3.3.7. Estudos de EXAFS 73
3.3.8. Estudos catalíticos 81
3.4. Conclusões 84
3.5. Referências 85

CAPÍTULO 4 - Imobilização de iões de európio e de gadolínio em hidróxidos duplos lamelares contendo aniões bipiridinadicarboxilato

4.1. Introdução 90
4.2. Síntese dos materiais 91
4.3. Caracterização dos materiais 91
4.3.1. Análise elementar 91
4.3.2. Difracção de raios-X de pós 91
4.3.3. Espectroscopia vibracional 92
4.3.4. Estudos de EXAFS 94
4.3.5. Estudos de fotoluminescência 97
4.4. Conclusões 104

4.5. Referências 104

CAPÍTULO 5 - Síntese e propriedades luminescentes de materiais mesoporosos híbridos modificados com complexos tris-β-dicetonatos de európio e de gadolínio

5.1. Introdução 108
5.2. Síntese dos materiais 110
5.3. Caracterização dos materiais 112
5.3.1. Análise elementar e RMN de ^{1}H 112
5.3.2. Difracção de raios-X de pós 112
5.3.3. Estudos de adsorção de azoto 113
5.3.4. Análise termogravimétrica 114
5.3.5. Espectroscopia de RMN de ^{13}C CP/MAS, ^{29}Si MAS e CP/MAS 116
5.3.6. Espectroscopia vibracional e Cálculos *ab initio* 119
5.3.7. Espectroscopia XAS 121
5.3.8. Estudos de fotoluminescência 124
5.4. Conclusões 130
5.5. Referências 130

CAPÍTULO 6 - Imobilização de um complexo de nitrilo-manganês(II) no material MCM-41 funcionalizado com o ligando pirazolilpiridina

6.1. Introdução 134
6.2. Síntese dos materiais 136
6.3. Caracterização dos materiais 136
6.3.1. Análise elementar 136
6.3.2. Difracção de raios-X de pós 137
6.3.3. Estudos de adsorção de azoto 138
6.3.4. Análise termogravimétrica 139
6.3.5. Espectroscopia vibracional e Cálculos *ab initio* 140
6.4. Conclusões 142
6.5. Referências 143

CAPÍTULO 7 - Imobilização de metiltrioxorrénio(VII) no material MCM-41 funcionalizado com o ligando pirazolilpiridina

7.1. Introdução 146
7.2. Síntese dos materiais 147
7.3. Caracterização dos materiais 148
7.3.1. Análise elementar 148
7.3.2. Difracção de raios-X de pós 148
7.3.3. Espectroscopias de RMN de ^{13}C CP/MAS e de ^{29}Si MAS e CP/MAS 149
7.3.4. Espectroscopia de RMN de ^{17}O 151

7.3.5. Espectroscopia vibracional e Cálculos *ab initio* 153
7.4. CONCLUSÕES 156
7.5. REFERÊNCIAS 157

CONSIDERAÇÕES FINAIS 159

CAPÍTULO 8 – PARTE EXPERIMENTAL

8.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 164
8.1.1. Análises Químicas Elementares 164
8.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA) 165
8.1.3. Difracção de Raios-X de Pós (XRDP) 165
8.1.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 165
8.1.5. Espectroscopia de Raman 166
8.1.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 166
8.1.6.1. Espectroscopia de RMN de Líquidos 166
8.1.6.2. Espectroscopia de RMN de Estado Sólido 166
8.1.7. Espectroscopia de Absorção de Raios X: XAS ("X-Ray Absorption Spectroscopy") 168
8.1.8. Estudos de Fotoluminescência 172
8.1.9. Estudos de Adsorção de Azoto 175
8.1.10. Estudos catalíticos 177
8.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 178
8.2.1. Zn_2Al-FcCOO (1) e Zn_2Al-Fc$(COO)_2$ (2) 178
8.2.2. Zn_2Al-TPH (3) e Zn_2Al-BPH (4) 179
8.2.3. Zn_2Al-NO_3 (5) 180
8.2.4. Zn_2Al-BDC (6) 180
8.2.5. Zn_2Al-BDC/Mo (7) 181
8.2.6. [(bipy)Eu$(OH_2)_4Cl_2$]Cl·H_2O (9) 181
8.2.7. Zn_2Al-BDC/Eu (10) 182
8.2.8. Zn_2Al-BDC/Gd (11) 182
8.2.9. (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida, L2 (15) 182
8.2.10. MCM-41-L2 (17) 183
8.2.11. Eu$(NTA)_3$.L1 (18) e Gd$(NTA)_3$.L1 (19) 183
8.2.12. MCM-41-L2/Ln (Ln=Eu, (20); Ln=Gd, (21) 184
8.2.13. $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ (22) 185
8.2.14. MCM-41-L2/Mn (23) 185
8.2.15. MCM-41-L2/MTO (24) 185
8.2.15. Metil(etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato)trioxorrénio, L1-MTO (25) 186
8.3. REFERÊNCIAS 187

LISTA DE ABREVIATURAS

3Q - triplo quantum

BDC - 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato

bipy - 2,2'-bipiridina

BPH - bifenil-4,4'-dicarboxilato

bpym - 2,2'-bipirimidina

Cp - ciclopentadienilo

CP - polarização cruzada

DMF - dimetilformamida

DMSO - dimetilsulfóxido

DTG - derivada da curva termogravimétrica

EXAFS - *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*

Fc - ferroceno

FT - transformada de Fourier

FTIR - espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

ICP-OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IV - infravermelho

LMCT - transferência de carga do ligando para o metal

LDHs - hidróxidos duplos lamelares

MAS - rotação segundo o ângulo mágico (*Magic Angle Spinning*)

MCM - *Mobil Crystalline Materials*

Me - metilo

MTO - metiltrioxorrénio

NTA - [1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetonato]

phen - 1,10-fenantrolina

PSD - distribuição do tamanho dos poros

py - piridina

pz - pirazolilo

RMN - ressonância magnética nuclear

S_{BET} - área superficial determinada de acordo com o modelo BET

t.a. - temperatura ambiente

TBHP - *t*-butil-hidroperóxido

TGA - análise termogravimétrica

THF - tetra-hidrofurano

TMS - tetrametilsilano

TOF - *turnover frequency*

TON - *turnover number*

TPH - tereftalato

u.a. – unidades arbitrárias

UV/VIS – ultra-violeta/visível

XANES - *X-Ray Absorption Near Edge Structure*

XAS – espectroscopia de absorção de raios-X

XRDP - difracção de raios-X de pós

A presente dissertação permitiu a realização das seguintes publicações:

- Synthesis and properties of layered double hydroxides containing ferrocenecarboxylate anions
S. Gago, M. Pillinger, T. M. Santos, J. Rocha, I. S. Gonçalves. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1389-1395 *(capa da revista* Issue 7*)*.

- Immobilisation of an oxomolybdenum complex in a layered double hydroxide pillared by bipyridinedicarboxylate anions
S. Gago, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, J. Rocha, I. S. Gonçalves. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5422-5431.

- Zn-Al Layered double hydroxide pillared by different dicarboxylate anions
S. Gago, M. Pillinger, T. M. Santos, I. S. Gonçalves. *Ceramics-Silikaty,* **2004**, *48*, 155-158.

- Synthesis and characterization of a manganese(II) acetonitrile complex supported on functionalized MCM-41
S. Gago, Y. Zhang, A. M. Santos, K. Köhler, F. E. Kühn, J. A. Fernandes, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, P. R. Claro, I. S. Gonçalves. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *76*, 131-136.

- Highly Luminescent Tris(β-diketonate)europium(III) Complexes Immobilized in a Functionalized Mesoporous Silica
S. Gago, J. A. Fernandes, J. P. Rainho, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, L. D. Carlos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5077-5084.

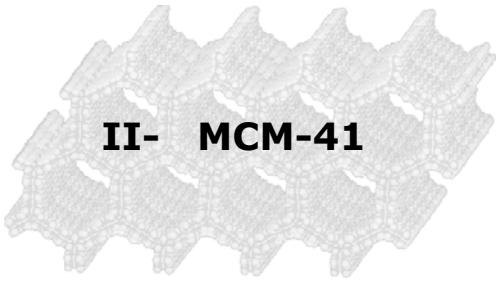
- Immobilization of lanthanide ions in a pillared layered double hydroxide
S. Gago, M. Pillinger, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, T. M. Santos, I. S. Gonçalves, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5803-5809.

- Immobilisation of methyltrioxorhenium on functionalised MCM-41
S. Gago, J. A. Fernandes, M. Abrantes, F. E. Kühn, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, T. M. Santos, I. S. Gonçalves, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *89*, 284-290.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

I- HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES



II- MCM-41

ÍNDICE

PARTE I 2
I.1. MATERIAIS LAMELARES 2
I.2. ARGILAS 3
I.3. ARGILAS CATIÓNICAS 4
I.4. ARGILAS ANIÓNICAS / HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (LDHS) 5
I.4.1. Estrutura 5
I.4.2. Composição Química 6
I.4.2.1. Catiões Lamelares 7
I.4.2.2. Aniões Interlamelares 8
I.4.2.3. Fracção molar (x) do metal trivalente 8
I.4.2.4. Sistemas Cristalinos 9
I.4.3. Métodos de Síntese 10
I.4.3.1. Coprecipitação 11
I.4.3.2. Troca aniónica directa em solução 13
I.4.4. Aplicações 14
I.4.4.1. Farmacêuticas 14
I.4.4.2. Ambientais 16
I.4.4.3. Catalíticas 17
I.4.4.4. Fotoquímicas 19
I.4.4.5. Outras 19
PARTE II 20
II.1. MATERIAIS POROSOS 20
II.2. ZEÓLITOS 20
II.3. FAMÍLIA M41S 21
II.4. OUTROS MATERIAIS MESOPOROSOS 22
II.5. MCM-41 24
II.5.1. Métodos de Funcionalização 24
II.5.2. MCM-41 com poros quirais 27
II.5.3. Materiais bifuncionalizados ordenados 27
II.5.4. Sílicas mesoporosas bimodais 28
II.5.5. Aplicações 28
II.5.5.1. Catálise 28
II.5.5.2. Aplicações ambientais 29
II.5.5.3. Sistema de transporte e disponibilização de fármacos 30
II.5.5.4. Aplicações ópticas 31
II.6. NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS – ORGANOSSÍLICAS MESOPOROSAS PERIÓDICAS (PMOS) 32
II.6.1. PMOs bifuncionalizados 34
PERSPECTIVA GERAL 36
LINHAS ORIENTADORAS DA DISSERTAÇÃO 36
REFERÊNCIAS 37

PARTE I

I.1. MATERIAIS LAMELARES

Os materiais lamelares são estruturas caracterizadas por ligações covalentes fortes no plano xy e ligações consideravelmente mais fracas na direcção do eixo z. Como exemplos temos a grafite, os dicalcogenetos de metais de transição, os fosfatos e fosfonatos metálicos e os minerais argilosos.[1] Os materiais deste tipo, com capacidade para intercalar moléculas hospedeiras neutras ou sofrer troca iónica no domínio interlamelar, têm vindo a atrair

particular atenção dado que, através da incorporação de espécies hóspedes num hospedeiro lamelar, se podem preparar sólidos com determinadas propriedades físicas e químicas.[2] Deste modo, têm sido estudados como potenciais catalisadores, sorventes selectivos e como hospedeiros de nanoreacções.[2]

I.2. ARGILAS

As argilas encontram-se entre os minerais mais comuns da superfície terrestre e têm sido utilizadas desde os primórdios da civilização.[3,4] Há cerca de 25000 anos atrás, os povos primitivos da Europa e Ásia utilizavam argilas para produzir figuras, peças de olaria e cerâmica.[3] Actualmente, para além da cerâmica e dos materiais de construção, as argilas são também utilizadas em revestimentos e enchimentos de papel, moldes de fundição, lamas de perfuração e produtos farmacêuticos. Consoante as suas propriedades específicas, podem também ser usadas como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores, trocadores iónicos, agentes descolorantes, etc. Estes materiais desempenham um papel fundamental na agricultura, uma vez que entram na constituição de quase todo o tipo de solos, sendo a sua quantidade determinante para as propriedades do mesmo.[3]

Em 1955, Barrer e MacLeod sintetizaram a primeira argila com pilares (PILCs, do inglês "***Pil****lared* ***C****lay****s***"), criando deste modo uma nova classe de materiais porosos com possibilidade de virem a ser utilizados como catalisadores heterogéneos.[4] Estas argilas são materiais microporosos (ver II.1. deste capítulo) obtidos por intercalação de espécies inorgânicas em argilas naturais ou sintéticas. Na década de 70, com a crise mundial do petróleo, o interesse por este tipo de materiais intensificou-se no intuito de se obterem catalisadores de craqueamento (de modo a quebrar as grandes moléculas dos hidrocarbonetos pesados, que constituem o petróleo, em moléculas menores que compõem a gasolina) com poros de abertura da mesma ordem de grandeza das moléculas, mas com aberturas superiores aos zeólitos (ver II.2. deste capítulo). Apesar da descoberta, na década de 90, de uma nova família de peneiros moleculares M41S (ver parte II), as argilas continuam a ser materiais promissores na área da catálise.

As argilas dividem-se em dois grupos principais: *catiónicas*, mais frequentes na natureza, e *aniónicas*, mais raras na forma natural, mas relativamente simples de sintetizar.[3]

I.3. ARGILAS CATIÓNICAS

As argilas com pilares do tipo esmectite, também designadas por argilas catiónicas, são estruturas formadas por lamelas de oxoaniões separadas por camadas de catiões hidratados. Os átomos de oxigénio situados nas camadas inferiores e superiores das lamelas estão coordenados tetraedricamente, enquanto que os átomos de oxigénio do centro das lamelas ocupam posições octaédricas. Estes materiais podem também ser classificados como filossilicatos 2:1 (em grego, *phyllos* significa "folha" ou "lamela"), uma vez que cada lamela é constituída por uma camada de octaedros, fundamentalmente de alumina, entre duas camadas de tetraedros, constituídos essencialmente por sílica (Figura 1.1).

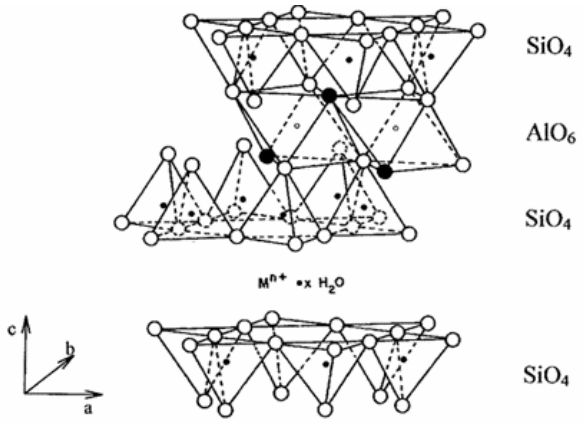


Figura 1.1: Estrutura idealizada de uma esmectite (2:1). (o -átomos de oxigénio; • - grupos OH; • - átomos de silício; o - átomos de alumínio)[5]

O termo "*argila catiónica*" advém do facto das lamelas possuirem carga negativa e do espaço interlamelar ser preenchido por catiões hidratados.[1,6] Um exemplo bem conhecido deste grupo é a montmorilonite (Figura 1.2), cuja fórmula molecular pode ser escrita como $M^{n+}_{x/n}.yH_2O.[Al_{4.0-x}Mg_x]\ [Si_{8.0}]O_{20}(OH)_4$.

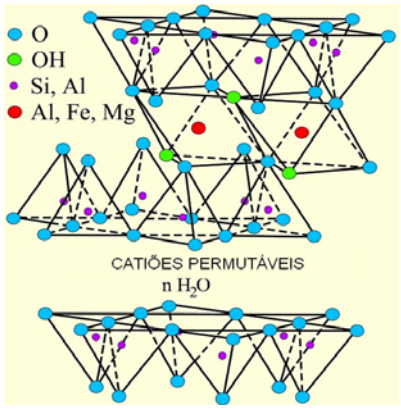


Figura 1.2: Estrutura da montmorilonite. (ref: http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm)

I.4. ARGILAS ANIÓNICAS / HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (LDHS)

O termo "argila aniónica", em contrapartida, é utilizado para designar sólidos lamelares, sintéticos ou naturais, constituídos por lamelas de hidróxidos metálicos mistos, carregadas positivamente e neutralizadas, na região interlamelar, por aniões e moléculas de água. Estes materiais são também conhecidos por hidróxidos duplos lamelares (LDHs, do inglês "***L**ayered **D**ouble **H**ydroxides*") ou compostos do tipo hidrotalcite. Esta última designação resulta do facto do primeiro mineral natural a ser descoberto, pertencente a esta família, ter sido a hidrotalcite. Este mineral foi descoberto em 1842 por Hochstetter, na Suécia, mas a sua fórmula molecular exacta, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3.4H_2O$, só foi publicada em 1915, por E. Manasse.[7,8]

Contudo, o interesse pela química destes materiais surgiu apenas a partir de 1930, com a publicação de alguns estudos desenvolvidos maioritariamente por Feitknecht.[9- 11]

Figura 1.3: Mineral hidrotalcite (ref: http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1937)

I.4.1. Estrutura

Inicialmente, considerou-se que a estrutura destes materiais se baseava em lamelas de hidróxidos de um dado metal intercaladas com lamelas de hidróxidos de um segundo metal. No entanto, este tipo de estrutura foi contestado por Allmann[12] e Taylor[13] que, por análises de difracção de raios-X de monocristal, determinaram a estrutura da "piroaurite" ($Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$), uma argila natural muito semelhante à hidrotalcite, mostrando que ambos os metais se encontravam na mesma lamela.

Os LDHs possuem lamelas constituídas por unidades octaédricas de $M(OH)_6$ que partilham arestas entre si formando, deste modo, estruturas do tipo da brucite ($Mg(OH)_2$) (Figura 1.4).[8]

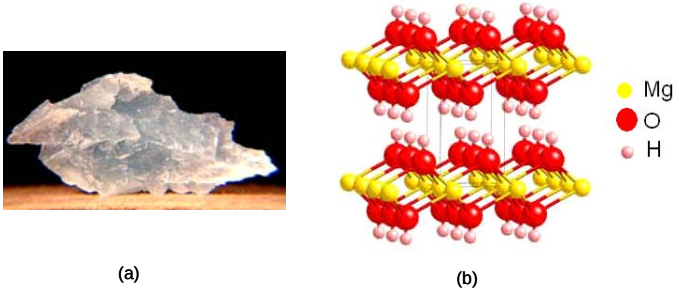


Figura 1.4: (a) Mineral brucite (ref: http://www.cs.cmu.edu/~adg/images/minerals/o/) (b) estrutura esquemática (ref: http://www.esc.cam.ac.uk/minsci/science/)

As lamelas da brucite são neutras, com iões Mg^{2+} no centro de octaedros e aniões OH^- nos vértices respectivos.[14] Substituindo os catiões divalentes por trivalentes, obtém-se uma lamela carregada positivamente, mas com estrutura idêntica à da lamela da brucite, na qual a densidade de carga é proporcional à fracção molar do metal trivalente $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$. A estrutura completa destes materiais resulta do empilhamento destas lamelas, intercaladas e neutralizadas com espécies aniónicas e moléculas de água (Figura 1.5).

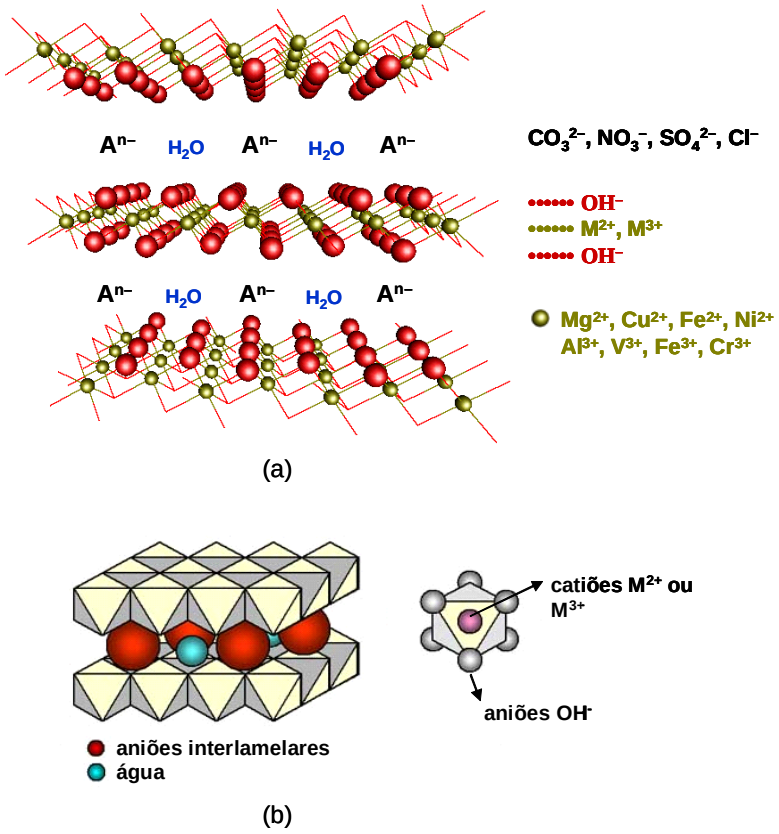


Figura 1.5: (a) Estrutura geral de um hidróxido duplo lamelar (b) coordenação octaédrica dos catiões nas lamelas (ref: http://www.vscht.cz/min/en_veda_apmin1.htm).

I.4.2. Composição Química

A composição química de um LDH é, normalmente, descrita pela seguinte fórmula genérica:[9,10]

$$\left[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_{x}(OH)_2\right](A^{m-})_{x/m}.nH_2O$$

onde:

M^{2+} = catião divalente (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, etc)

M^{3+} = catião trivalente (Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, etc)

A^{m-} = anião intercalado com carga $m-$

$x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$, fracção molar do metal trivalente

I.4.2.1. Catiões Lamelares

Os catiões lamelares M^{2+} e M^{3+} que possuem um raio iónico semelhante ao raio do ião Mg^{2+} (0.65 Å) podem, em geral, ser acomodados nos sítios octaédricos das lamelas do tipo brucite, para formar LDHs.[2,11] Os octaedros $M^{2+}/M^{3+}(OH)_6$ partilham arestas e formam lamelas bidimensionais, que são mantidas empilhadas por pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilo de lamelas adjacentes.[10] O raio iónico dos catiões divalentes situa-se, normalmente, no intervalo 0.65-0.80 Å e o dos catiões trivalentes no intervalo 0.62-0.69 Å (com excepção do Al^{3+}: 0.50 Å). A formação de LDHs é também possível por combinação de catiões monovalentes e trivalentes (Li^+-Al^{3+}) ou de catiões divalentes e tetravalentes (Co^{2+}-Ti^{4+}), ou ainda com mais do que dois catiões diferentes nas lamelas.

A Figura 1.6 resume os elementos que têm sido descritos como constituintes das lamelas, alguns deles envolvendo trabalhos patenteados.[11]

H																He
Li◆	Be◆											B◇	C	N	O	F	Ne
Na◆	Mg◆											Al◆	Si◆	P◆	S	Cl	Ar
K◇	Ca◆	Sc◆	Ti◆	V◆	Cr◆	Mn◆	Fe◆	Co◆	Ni◆	Cu◆	Zn◆	Ga◆	Ge◆	As◆	Se◆	Br	Kr
Rb◇	Sr◇	Y◆	Zr◆	Nb◆	Mo◆	Tc◆	Ru◆	Rh◆	Pd◆	Ag◆◇	Cd◆	In◆	Sn◆	Sb◆	Te◆	I	Xe
Cs◇	Ba◇	*	Hf◆	Ta◆	W◆	Re◆	Os◆	Ir◆	Pt◆	Au◆◇	Hg◆◇	Tl◆◇	Pb◆◇	Bi◆	Po◆	At	Rn
Fr◇	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						

*	La◆	Ce◆	Pr◆	Nd◆	Pm◆	Sm◆	Eu◆◇	Gd◆	Tb◆	Dy◆	Ho◆	Er◆	Tm◆	Yb◆	Lu◆
**	Ac◇	Th◆	Pa◆	U◆	Np◆◇	Pu◆	Am◆	Cm◆	Bk◆	Cf◆	Es	Fm	Md	No◇	Lr

Figura 1.6: Elementos presentes nos LDHs, descritos em jornais científicos, patenteados. ◊ desvio do raio iónico de Shannon de Mg^{2+} > 50%. ◆ desvio do raio iónico de Shannon de Mg^{2+} <50% Alguns elementos possuem desvios do raio de Mg^{2+} > 50% e <50% porque podem existir em diferentes estados de oxidação.[11]

Como é possível verificar na Figura 1.6, a maioria dos metais monovalentes (por exemplo, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, Au^+, Tl^+, Ag^+) possui um raio iónico bastante diferente do de Mg^{2+}, o que explica a razão pela qual estes não foram introduzidos, até agora, nas lamelas dos LDHs. No entanto, o mesmo se passa com alguns metais divalentes, como o Sr^{2+} e o Ba^{2+}, embora estes tenham sido alvo de trabalhos patenteados.[11]

I.4.2.2. Aniões Interlamelares

Os aniões do domínio interlamelar são permutáveis o que origina uma vasta gama de intercalação química. As espécies hospedeiras podem ser halogenetos (F^-, Cl^-, Br^-), oxo-aniões (CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}), oxo e polioxometalatos (CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$), complexos aniónicos ($[PdCl_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$) e aniões orgânicos (carboxilatos, fosfonatos, sulfatos de alquilo, porfirinas, etc).[2,9,10] O tamanho, a orientação e o número (mono ou bicamada) de moléculas hospedeiras, tal como o tipo de interacções destas espécies com as lamelas, são factores determinantes para o espaçamento interlamelar (Figura 1.7).[10] Deste modo, os menores espaçamentos interlamelares são os obtidos com aniões pequenos (como o F^-, o Cl^- e o CO_3^{2-}) e os maiores com espécies volumosas.

A região interlamelar também contém moléculas de água, que estabelecem ligações por pontes de hidrogénio com os grupos hidroxilo das lamelas e com os aniões interlamelares. Estudos por RMN comprovam que estas pontes de hidrogénio estão constantemente a ser quebradas e restabelecidas e que as moléculas de água estão num contínuo estado de fluxo. A quantidade de água depende da natureza dos aniões presentes nesta região, da pressão de vapor de água e da temperatura.[10]

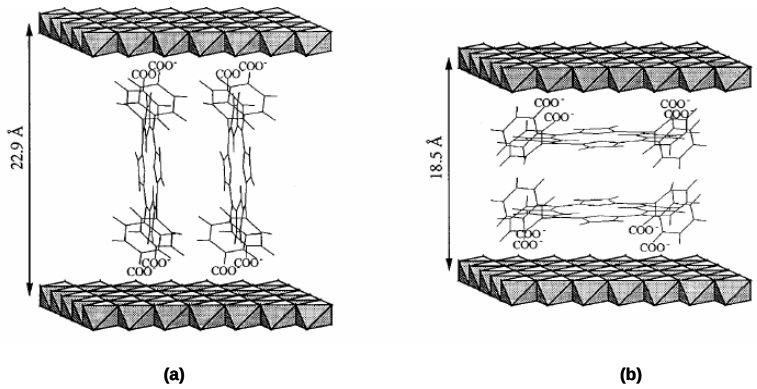


Figura 1.7: Representação esquemática da orientação de duas porfirinas isoméricas (a) meso-tetraquis(*p*-carboxifenil)porfirina (*p*TCPP) e (b)meso-tetraquis(*o*-carboxifenil)porfirina (*o*TCPP).[15]

A natureza dos catiões lamelares e dos aniões interlamelares determina a utilização destes materiais em aplicações específicas.[16]

I.4.2.3. Fracção molar (x) do metal trivalente

Embora tenham sido descritos valores de x no intervalo $0.1 \leq x \leq 0.5$, as fases puras só se conseguem obter para valores de x no intervalo $0.2 \leq x \leq 0.33$.[10] O limite máximo deste parâmetro é atribuído, geralmente, à repulsão electrostática entre os metais trivalentes

vizinhos, o que é inevitável se $x > 0.33$, e também à repulsão electrostática entre os aniões interlamelares. Por seu turno, a valores demasiado baixos de x está associada uma distância elevada entre estes aniões, o que pode conduzir ao colapso do domínio interlamelar.[8] Este parâmetro determina a densidade de carga na lamela do LDH, sendo proporcional a esta grandeza, e influencia as propriedades do material, tais como a cristalinidade e a capacidade de troca iónica. De um modo geral, à medida que o valor de x diminui, a cristalinidade também diminui. Em relação às propriedades de troca iónica, este efeito é mais complexo, pois um aumento neste valor, ou seja, um aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca, mas o contrário diminui a capacidade total de troca.[14]

I.4.2.4. Sistemas Cristalinos

Na natureza, os LDHs podem existir em dois tipos de sistemas cristalinos: romboédrico (simetria 3R, grupo espacial $R\bar{3}m$) e hexagonal (simetria 2H, grupo espacial $P6/mmc$), que diferem na sequência de empilhamento das lamelas (Figura 1.8).[10,17]

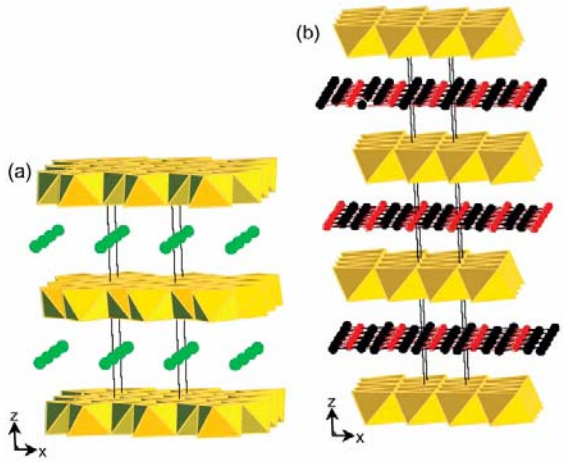


Figura 1.8: Representação esquemática dos dois tipos de empilhamento das lamelas dos LDHs: (a) hexagonal, (b) romboédrico.[10]

As duas formas distinguem-se apenas por difracção de raios-X de pós, uma vez que possuem as mesmas propriedades físicas e, por decomposição térmica, se obtêm os mesmos óxidos mistos.[3] Na forma romboédrica, cada célula unitária contém três lamelas de hidróxidos metálicos: BC-CA-AB-BC, enquanto que na forma hexagonal, existem apenas duas lamelas de hidróxidos em cada célula unitária: BC-CB-BC.[17] Na célula unitária de ambas as formas, os parâmetros *a*, que corresponde à distância média entre dois catiões metálicos nas lamelas, e *c* (Figura 1.9) dependem, respectivamente, dos catiões e aniões presentes na estrutura. No caso

do parâmetro *a*, $a_{hex} = a_{rh}$ (hex = forma hexagonal e rh = forma romboédrica), mas o mesmo não acontece para *c*, pois $c_{hex}=(2/3)c_{rh}$. Na forma rombóedrica *c* é igual a três vezes o espaçamento basal, onde o espaçamento basal corresponde à soma da espessura de uma lamela do tipo brucite e da distância interlamelar, enquanto na hexagonal *c* é igual ao dobro do espaçamento basal (Figura 1.9).[14,18] A hidrotalcite corresponde à simetria 3R, enquanto que a forma 2H é conhecida por manasseite (em homenagem a E. Manasse).[8]

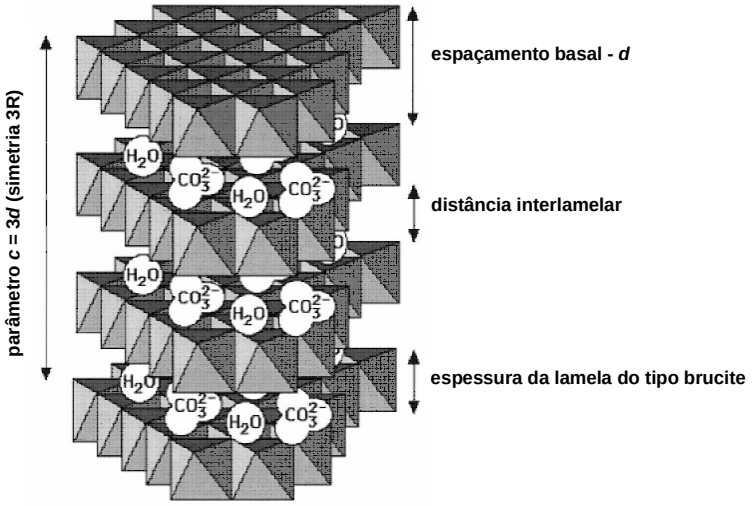


Figura 1.9: Estrutura idealizada de um LDH de simetria 3R com aniões carbonato na região interlamelar. Vários parâmetros são definidos.[18]

I.4.3. Métodos de Síntese

Os LDHs podem ser preparados quer por métodos directos, nos quais a espécie aniónica é sintetizada directamente no ambiente interlamelar, quer por métodos indirectos, em que a espécie originalmente sintetizada é trocada pela espécie aniónica de interesse.[19] Nos métodos directos incluem-se a coprecipitação, a síntese sol-gel, a "*chemie douce*", as reacções sal-óxido, a síntese hidrotérmica, a hidrólise induzida e a síntese electroquímica. Os métodos indirectos incluem todas as sínteses que utilizam um dado LDH como precursor.[8,11,14] Tradicionalmente, a síntese indirecta é efectuada através de três técnicas principais:[20]

- troca aniónica directa, utilizando como precursor um LDH intercalado com iões nitrato ou cloreto;

- troca aniónica por eliminação das espécies interlamelares, normalmente iões carbonato ou tereftalato, do LDH precursor, através de um ataque ácido;

- troca aniónica por reconstrução do material obtido por calcinação de um LDH precursor (no intervalo 573-773 K), intercalado com iões carbonato ou, eventualmente, por outros aniões, em presença do anião a ser intercalado. Esta técnica explora uma das

propriedades mais interessantes dos LDHs, que consiste na capacidade que estes materiais possuem de recuperarem a estrutura lamelar original, após a calcinação, quando em contacto com uma solução do anião que se pretente intercalar. Esta característica é, muitas vezes, apelidada de "*efeito memória*".

Todavia, o conceito do "melhor" método não existe, já que consoante o sistema em causa e a sua finalidade, deverá ser escolhido um ou outro método.[9]

Na presente dissertação foram utilizados os métodos da coprecipitação e da troca aniónica directa em solução, para preparar os LDHs estudados. Apresenta-se, de seguida, uma breve descrição destes dois métodos.

I.4.3.1. Coprecipitação [8,14]

É o método mais utilizado para a preparação de LDHs. Pode ser realizado a pH constante ou a pH variável.

Na síntese por coprecipitação a pH variável, adiciona-se uma solução dos sais dos catiões metálicos a uma solução contendo hidróxido e o anião a ser intercalado. Este foi o método desenvolvido originalmente por Feitknetcht na preparação do LDH Mg-Cr-CO_3.[14]

A coprecipitação a pH constante consiste na adição lenta de uma solução mista dos sais dos metais, num reactor contendo água. Simultaneamente, é adicionada, no reactor, uma solução alcalina de modo a manter o pH num determinado valor constante que conduza à coprecipitação dos dois sais metálicos.

Consoante as condições de precipitação, assim se podem obter LDHs com alta cristalinidade ou "quase" amorfos. Os parâmetros experimentais que influenciam este factor são:

- concentração das soluções utilizadas;
- temperatura da reacção, normalmente utiliza-se a temperatura ambiente para prevenir a formação de outras fases, em que há a precipitação de hidróxidos simples;
- pH do meio reaccional;
- velocidade de adição dos reagentes;
- envelhecimento do precipitado;
- grau de agitação (normalmente vigorosa);

A coprecipitação a pH constante tem como vantagens, relativamente ao processo a pH variável, a obtenção de materiais com uma maior homogeneidade e um melhor controlo das condições experimentais. Em contrapartida, implica um aparato experimental mais dispendioso.

Os LDHs com os catiões de zinco e de alumínio nas lamelas (na proporção 2 Zn:1 Al) e os aniões:

- ferrocenocarboxilato: Zn_2Al-FcCOO (**1**)
- 1,1'-ferrocenodicarboxilato: Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**)
- tereftalato: Zn_2Al-TPH (**3**)
- bifenil-4,4'-dicarboxilato: Zn_2Al-BPH (**4**)
- nitrato: Zn_2Al-NO_3 (**5**)

foram sintetizados neste trabalho, utilizando o método de coprecipitação a pH variável e a montagem experimental apresentada na Figura 1.10.

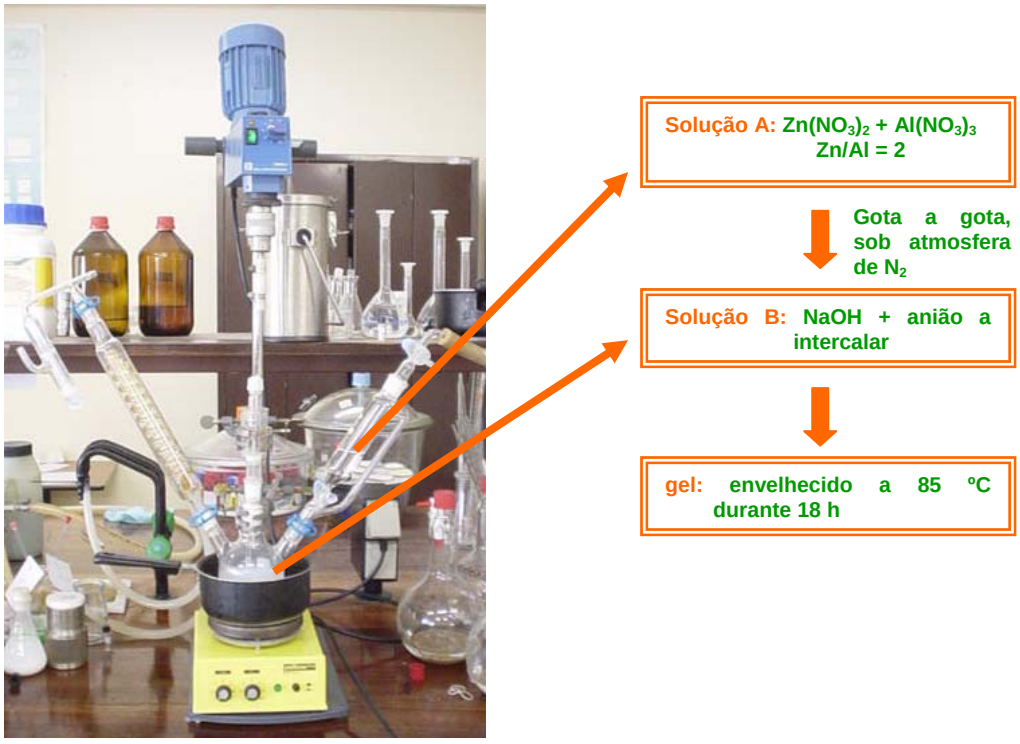


Figura 1.10: Montagem experimental utilizada para a síntese de LDHs por coprecipitação a pH variável.

As preparações foram desenvolvidas em atmosfera de azoto, com água desionizada e descarbonatada, de modo a evitar a contaminação dos materiais por CO_2, uma vez que o ião carbonato é facilmente incorporado na região interlamelar.

Como na maioria dos casos, a optimização do valor de pH de coprecipitação e o tempo de envelhecimento não leva à formação de LDHs com elevada cristalinidade, muitas vezes, recorre-se a um tratamento hidrotérmico. Este pode ser efectuado de duas formas: por aquecimento duma suspensão aquosa do LDH precursor num autoclave ou por aquecimento da amostra num tubo fechado de ouro ou prata sujeito a elevada pressão, na ordem dos 1500 bar. Este tratamento permite a obtenção de materiais com maior grau de cristalinidade.

I.4.3.2. Troca aniónica directa em solução [2,8,14,21]

Este é o método mais usual para a preparação de LDHs orgânicos.

A reacção de troca aniónica pode ser descrita pelo seguinte equilíbrio (1.1):

$$\left[M^{II} - M^{III} - X\right]_{(s)} + Y^{-}_{(aq)} \Leftrightarrow \left[M^{II} - M^{III} - Y\right]_{(s)} + X^{-}_{(aq)} \qquad \textbf{(1.1)}$$

Em termos termodinâmicos, a troca aniónica depende, principalmente, das interacções electrostáticas entre as lamelas carregadas positivamente e os aniões permutáveis, e, em menor extensão, da energia livre envolvida em alterações de hidratação. Um outro factor que deve ser considerado é o aumento da constante de equilíbrio da reacção com a diminuição do raio iónico do anião a ser intercalado. Daqui conclui-se que a troca aniónica é favorecida quando os aniões que pretendemos intercalar possuem raio iónico pequeno, com a consequente densidade de carga elevada.

A partir dos cálculos das constantes de equilíbrio de várias reacções de permuta iónica, Miyata[22] elaborou uma lista comparativa de selectividades iónicas, para iões monovalentes (i) e divalentes (ii):

(i) $OH^- > F^- > Cl^- > > Br^- > NO_3^- > I^-$

(ii) $CO_3^{2-} > C_{10}H_4N_2O_8S^{2-} > SO_4^{2-}$

De acordo com esta lista, conclui-se que os LDHs contendo iões nitrato e cloreto são precursores adequados para as sínteses de troca aniónica, uma vez que podem ser substituídos, com relativa facilidade, da região interlamelar.

Do ponto de vista cinético, o passo determinante da velocidade da reacção é a difusão dos aniões a serem intercalados na região interlamelar, logo a substituição depende do tamanho, da carga e da geometria dos aniões a serem substituídos e intercalados.

De um modo geral, a reacção de troca aniónica é efectuada por simples dispersão do LDH precursor numa solução aquosa contendo um excesso do anião a ser incorporado. Quer

o anião de interesse, quer as lamelas de hidróxidos metálicos mistos, devem ser estáveis no pH da reacção.

O LDH intercalado com o anião 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC), Zn_2Al-BDC (**6**), foi preparado por este método de troca aniónica, a partir do precursor Zn_2Al-NO_3 (**5**).

I.4.4. Aplicações

I.4.4.1. Farmacêuticas

Os LDHs podem ser aplicados na área da medicina como matrizes de aniões orgânicos de interesse farmacêutico, constituindo deste modo uma forma alternativa de administração de fármacos. Uma vez encapsulados, estes hóspedes podem ser libertados a uma determinada velocidade que depende do pH da solução.[23]

A hidrotalcite (Mg-Al-CO_3) tem sido utilizada em medicina e na indústria farmacêutica como agente anti-ácido e anti-pepsínico e como componente activo de vários produtos comerciais, tais como Almax®, Bemolan®, Talcid®, etc. É também frequentemente utilizada em dentífricos, desodorizantes e como adsorvente de fosfatos intestinais.[24]

Em 1999, Choy *et al*[25] prepararam vários LDHs bioinorgânicos contendo no espaço interlamelar as biomoléculas: adenosina-5'-monofosfato (AMP), guanosina-5'-monofosfato (GMP), citidina-5'-monofosfato (CMP) e ácido desoxirribonucleico (DNA), de modo a desenvolver novos sistemas inorgânicos de armazenamento e transporte de biomoléculas funcionais e fármacos. Os materiais foram obtidos por troca aniónica a partir do precursor Mg-Al-NO_3. O mesmo grupo desenvolveu nesta área outros estudos[26,27] que conduziram a conclusões importantes:

- as biomoléculas aniónicas são estabilizadas no espaço interlamelar devido às interacções electrostáticas com as lamelas catiónicas.

- a integridade química e biológica das biomoléculas é retida após a intercalação.

- as biomoléculas intercaladas podem ser facilmente recuperadas, uma vez que as lamelas de Mg e Al se dissolvem facilmente em meio ácido.

- a formação de híbridos aumenta significativamente a eficiência da transferência de biomoléculas para as células ou orgãos (dos mamíferos), uma vez que a neutralização da carga das biomoléculas facilita a penetração dos híbridos nas células, por endocitose (Figura 1.11), além de as proteger da degradação.

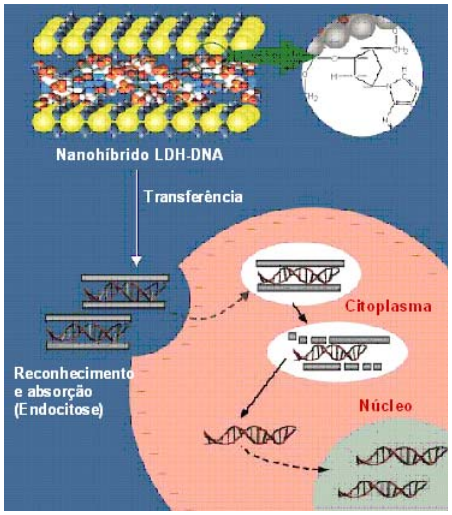


Figura 1.11: Mecanismo de transferência do híbrido LDH-DNA para o interior da célula.[26]

O ibuprofeno, um fármaco anti-inflamatório utilizado no alívio de sintomas da artrite reumatóide e osteoartrite, mas cujo uso é limitado devido aos frequentes efeitos secundários no tracto gastrointestinal e no sistema nervoso central, foi também intercalado num LDH de Mg e Al a partir do precursor Mg-Al-Cl.[28]

Neste campo, encontram-se descritos na literatura outros trabalhos de investigação que demonstram que a utilização destes novos híbridos é uma alternativa viável para o armazenamento e libertação controlada de agentes bioactivos.[23,29,30]

A maioria das biomoléculas ou de fármacos intercalados em LDHs são quirais e a sua actividade óptica é facilmente perdida por racemização quando sujeitas a condições relativamente moderadas. Importa salientar que a quiralidade influencia as propriedades e a eficácia dos fármacos. Normalmente, um enantiómero possui o desejado efeito terapêutico, enquanto o outro não o possui ou até pode ser pernicioso. Recentemente, Duan e colaboradores,[31] analisaram o efeito da intercalação em LDHs na taxa de racemização de espécies quirais, através da incorporação do aminoácido L-Tirosina em LDHs de Ni-Al, Mg-Al e Zn-Al. Este estudo revelou que a intercalação aumenta a estabilidade fotoquímica da L-Tirosina. As deficiências neste aminoácido têm sido associadas a depressões, enquanto uma dieta suplementar do mesmo possui efeitos benéficos. Além disso, a L-Tirosina tem sido utilizada no tratamento da demência e no alívio dos efeitos adversos do stress. A sua estrutura é muito semelhante à de alguns fármacos utilizados no tratamento da doença de Parkinson e pode servir como modelo para estudos de intercalação de fármacos mais caros.

I.4.4.2. Ambientais

Os LDHs, em virtude da sua estrutura lamelar e do grande espaço interlamelar acessível a espécies polares e aniónicas, da sua relativa elevada área superficial (120-200 m^2/g) e elevada capacidade de troca aniónica (200-500 cmol/kg), constituem sorventes atractivos para remoção de substâncias tóxicas das águas e dos solos.[8,32] Estes materiais possuem ainda a capacidade de recuperar a estrutura original ("*efeito memória*"), o que constitui uma vantagem adicional para a sua reutilização e reciclagem. Podem ser utilizados na adsorção de vários poluentes inorgânicos, tais como oxoaniões (NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, etc), halogenetos (F^-, Cl^-, Br^-, I^-), aniões radioactivos ($^{131}I^-$, ^{99}Mo), catiões de metais pesados (Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} e Hg^{2+}) e poluentes orgânicos, como os fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, pesticidas, corantes, surfactantes aniónicos e polímeros orgânicos naturais.[8]

Vance e colaboradores[32] sintetizaram vários LDHs de Mg-Al e Zn-Al, por coprecipitação, e avaliaram a sua capacidade de adsorção para os aniões selenato (SeO_4^{2-}) e selenito (SeO_3^{2-}). O selénio é essencial na nutrição humana e animal, mas há um intervalo muito estreito entre os seus níveis de toxicidade e de deficiência. As formas mais móveis deste elemento no solo, nas águas subterrâneas e no mar, são os referidos aniões. Este estudo revelou que os LDHs de Mg-Al possuíam uma adsorção maior para o ião SeO_3^{2-} do que os LDHs de Zn-Al, e que essa adsorção dependia do pH e dos outros iões competidores presentes na solução.

Recentemente, foi analisada a capacidade adsortiva do material Mg-Al-CO_3, calcinado e não calcinado, para concentrações mínimas (ao nível ppb) dos aniões selenato (SeO_4^{2-}), selenito (SeO_3^{2-}), arsenato (AsO_4^{3-}) e arsenito (AsO_3^{3-}) em soluções aquosas.[33] Estes aniões são frequentemente encontrados em efluentes de centrais eléctricas. Verificou-se que o material calcinado possuía maior capacidade adsortiva para os iões AsO_4^{3-} e SeO_3^{2-}, enquanto que no caso de ambas as formas do elemento selénio, a adsorção era semelhante nos dois materiais (calcinado e não calcinado).

A adsorção do ião IO_3^- em sistemas Mg-Al-CO_3 e Mg-Al-NO_3 foi também estudada.[34] Quando se utilizam o cimento e o betão como materiais estruturais no sistema de despejo de resíduos no subsolo, este ião é a forma mais estável do isótopo radioactivo ^{129}I. Os resultados sugeriram que o anião é adsorvido na superfície externa do material Mg-Al-CO_3 e intercalado por troca iónica no LDH Mg-Al-NO_3.

Outro trabalho interessante descreve a incorporação de dois surfactantes sulfonatados, dodecilsulfonato (DSO) e dodecilbenzenosulfonato (DBS) em LDHs de Mg-Al pelo método da coprecipitação.[35] Estes materiais foram testados na sorção de um pesticida orgânico hidrofóbico não iónico, O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridil-tiofosfato, utilizado para controlar as pragas de vários insectos na agricultura e silvicultura. Os resultados demonstraram que este era retido na região hidrofóbica de ambos os materiais, mas com duas conformações distintas (Figura 1.12).

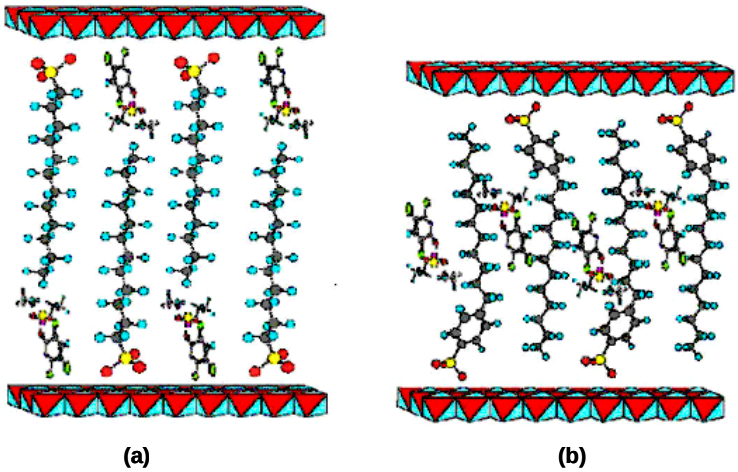


Figura 1.12: Representação esquemática da incorporação do pesticida O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridil-tiofosfato (a) no LDH intercalado com dodecilsulfonato (DSO) e (b) no LDH intercalado com dodecilbenzenosulfonato (DBS).[35]

I.4.4.3. Catalíticas

A investigação em materiais do tipo hidrotalcite e em catálise seguiu caminhos paralelos até ao ano de 1970, quando surgiu a primeira patente que refere esta estrutura como um óptimo precursor para a preparação de catalisadores de hidrogenação.[8] Desde então, estes materiais têm sido utilizados quer como catalisadores, devido à sua grande superfície básica, quer como suportes para catalisadores, ou ainda como precursores de catalisadores.[14] A imobilização do catalisador no LDH pode ser conseguida por troca aniónica ou por técnicas de impregnação clássica.[36] A sua utilização como precursores ou suportes de catalisadores constitui uma das aplicações mais promissoras dos LDHs, sobretudo devido às características específicas dos óxidos mistos obtidos por calcinação controlada: elevada área superficial (100-300 m^2/g), interdispersão homogénea e termicamente estável dos elementos, que por redução podem formar pequenos e estáveis cristalitos metálicos, efeitos sinergéticos entre os elementos

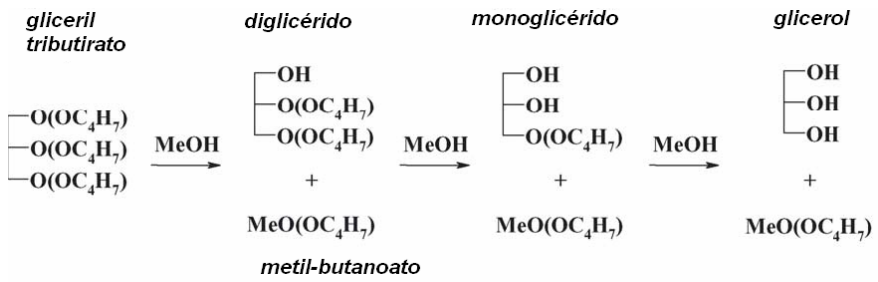
que favorecem invulgares propriedades básicas ou de hidrogenação, e por último, o chamado "*efeito memória*" que permite a recuperação da estrutura sob condições moderadas.[37]

As aplicações catalíticas dos óxidos mistos incluem a polimerização de óxidos de alcenos, a condensação aldólica de aldeídos e cetonas, a metanação, a síntese de metanol e alcóois ramificados ou hidrocarbonetos, etc.[36,37]

Os LDHs têm sido estudados, como matrizes hospedeiras de catalisadores, em diversas reacções, nomeadamente em substituição de halogenetos, oxidações, reduções e polimerizações, nomeadamente como suportes de catalisadores Ziegler-Natta.[36]

Por exemplo, Sels *et al*[38] estudaram a actividade catalítica de um LDH intercalado com tungstato na reacção de bromação oxidativa. Esta reacção é frequentemente utilizada na indústria na síntese de retardadores de chama, desinfectantes, fármacos antibactericidas e antivirais, mas envolve normalmente a utilização de bromo elementar (poluente e prejudicial para a segurança e saúde). Deste estudo, concluiu-se que o catalisador heterogéneo sintetizado é cem vezes mais activo do que o seu análogo homogéneo e, além do seu baixo custo e capacidade de reciclagem, consegue operar em condições moderadas, em vez das condições fortemente ácidas requeridas para este tipo de reacções com outros catalisadores, constituindo deste modo uma alternativa industrial mais limpa e eficiente. Neste âmbito, foi desenvolvido outro trabalho[39] que descreve a oxidação selectiva de fenóis substituídos utilizando como catalisadores LDHs com várias composições.

Numa outra investigação recente, foram preparados vários LDHs e testados como catalisadores na trans-esterificação do gliceril-tributirato com metanol (Esquema 1.1), para a produção de biodesel, um combustível renovável e biodegradável constituido por ésteres mono-alquilo de ácidos gordos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais e gorduras animais.[40] Os materiais estudados revelaram-se catalisadores eficientes na referida reacção.



Esquema 1.1: Reacção de trans-esterificação do gliceril-tributirato.[40]

I.4.4.4. Fotoquímicas

A região interlamelar dos LDHs é um ambiente propício para a ocorrência de reacções fotoquímicas de moléculas fotoactivas.[2]

Vários corantes aniónicos, nomeadamente, o alaranjado de metilo, a fluoresceína, a fenolftaleína, o amarelo de naftoilo S e o indigo carmim, têm sido intercalados em LDHs de Zn-Al e Mg-Al. Apesar da grande variedade de composição destes materiais, a escolha destes sistemas deve-se à facilidade da sua obtenção com elevado grau de cristalinidade, além de possuirem "*efeito memória*" e de serem brancos, não interferindo na cor dos corantes.[41] A incorporação deste tipo de hóspedes produz materiais com aplicação potencial como pigmentos.

Alguns complexos inorgânicos luminescentes, como o complexo aniónico de Ru(II) com fenantrolina funcionalizada com grupos sulfónicos, $[Ru(BPS)_3]^{4-}$ (BPS = (tris(4,7-bifenil-1,10-fenantrolinadissulfonato), e o *trans*-dioxorrénio(V) $[ReO_2(CN)_4]^{3-}$, foram de igual modo introduzidos em LDHs de Mg-Al, dando origem a novos materiais com propriedades luminescentes.[41,42]

A intercalação de complexos metálicos de porfirinas e de ftalocianinas foi também estudada. Estas moléculas são conhecidas pelas suas propriedades biológicas, catalíticas, condutoras e fotoactivas.[42]

Uma outra molécula, com propriedades interessantes, intercalada em LDHs de Mg-Al é o fulereno, C_{60}. A sua imobilização em diferentes matrizes tem sido investigada de modo a obter materiais com aplicações em aparelhos ópticos e electrónicos.[41]

A região interlamelar dos LDHs tem sido ainda utilizada como hospedeira de nanopartículas foto-condutoras de CdS e de misturas de partículas de ZnS e CdS.[41,42]

I.4.4.5. Outras

A aplicação de LDHs, em particular da hidrotalcite, como aditivos para polímeros tem sido largamente estudada. A adição destes materiais a polímeros, como o PVC (poli(cloreto de vinilo)), o polipropileno e o ABS (copolímero de acrilonitrilo, butadieno e estireno), confere-lhes uma maior estabilidade térmica, maior resistência à chama, e maior protecção da radiação ultravioleta. A maioria destes trabalhos estão patenteados.[14]

Outra área de aplicação destes materiais é na electroquímica, como novos eléctrodos modificados. Por exemplo, Darder *et al*[43] prepararam uma nova família de nanocompósitos funcionais baseados na intercalação de biopolímeros aniónicos em LDHs de Zn-Al. Os

materiais sintetizados foram incorporados numa pasta de carbono ou em matrizes de PVC para a obtenção de sensores potenciómetricos e testados na determinação de iões cálcio.

Num estudo desenvolvido recentemente é descrita a síntese de um nanocompósito de $MgO/MgFe_2O_4$ a partir de um LDH de Mg-Fe.[44] Além das propriedades magnéticas deste novo material, o estudo revelou que o material obtido continha propriedades bactericidas, uma vez que provocou um efeito esterilizante significativo em bactérias *Staphylococcus aureus*.

Outro trabalho interessante aborda a síntese de nanocompósitos utilizando entidades poliméricas e LDHs para aplicações futuras no cimento e no betão.[45]

PARTE II

II.1. MATERIAIS POROSOS

De acordo com a definição aceite pela IUPAC (***I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**pplied **C**hemistry*) os materiais porosos podem dividir-se em três classes, consoante o diâmetro (d) dos poros que os constituem: microporosos (d < 20 Å), mesoporosos (20 Å < d < 500 Å) e macroporosos (d > 500 Å).

II.2. ZEÓLITOS

Os zeólitos são os membros mais conhecidos da família dos materiais microporosos. O termo "zeólito" (do grego: *zeo*, que ferve; *lithos*, pedra) foi introduzido pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Crönsted, em 1756, para designar uma nova classe de minerais aluminossilicatos que, quando aquecidos, libertavam grandes quantidades de água. São materiais cristalinos, constituídos por uma rede tridimensonal de tetraedros $[AlO_4]^{5-}$ e $[SiO_4]^{4-}$ ligados entre si, com uma distribuição uniforme do tamanho de poros. A carga negativa da estrutura zeolítica é determinada pelo número de tetraedros $[AlO_4]^{5-}$ e equilibrada pela presença de catiões e de moléculas de água dentro das cavidades da sua estrutura porosa. Estes catiões, no caso dos zeólitos minerais, são geralmente de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos e, no caso dos zeólitos sintéticos, podem ser outros catiões inorgânicos (como por exemplo La^{3+} e Cu^{2+}) ou orgânicos (como o amónio quaternário, $NH_{4-x}R_x^+$).

Os zeólitos, também conhecidos como peneiros moleculares (termo utilizado por McBain, em 1932, para designar sólidos porosos capazes de separar moléculas de acordo com as suas dimensões), são caracterizados por estruturas abertas que permitem a troca de catiões e de moléculas de água com o ambiente exterior. Daqui resultam propriedades importantes, como a adsorção selectiva, a permuta iónica e a actividade catalítica, que permitem a sua vasta

utilização a nível comercial e industrial. São utilizados, por exemplo, na purificação de gases, no tratamento de efluentes industriais e no tratamento de águas residuais radioactivas, em detergentes e na indústria do petróleo.[46-48] Contudo, estes materiais apresentam várias limitações em reacções que envolvam moléculas grandes, uma vez que estas não conseguem aceder aos sítios catalíticos da sua estrutura microporosa. Têm sido, por isso, aplicadas várias estratégias para melhorar a difusão dos substratos nos zeólitos, como aumentar o tamanho do poro ou diminuir o tamanho do cristal.[49]

II.3. FAMÍLIA M41S

Em 1992, com a descoberta de uma nova família de peneiros moleculares mesoporosos, designada genericamente por M41S, por cientistas da *Mobil Oil Corporation*, iniciou-se uma nova era na química dos materiais. Desta família fazem parte três mesoestruturas ordenadas, com diferentes arranjos de poros: o MCM-41 (hexagonal), o MCM-48 (cúbico) e o MCM-50 (lamelar) (Figura 1.13). A sigla MCM advém da abreviatura de ***M**obil **C**rystalline **M**aterials*. Estes materiais contrastam com outros materiais mesoporosos conhecidos, como a sílica, a alumina, os silicatos e os materiais lamelares modificados, que possuem uma distribuição irregular de poros e uma grande distribuição no tamanho dos mesmos.[50,51]

Figura 1.13: Representação esquemática da família M41S. (refs: MCM-41 e MCM-48, http://www.zeolite.fs.utm.my/project4.html, MCM-50, http://www.chem.iitb.ac.in/~selvam/research1.html).

A síntese dos materiais M41S pressupõe a existência de quatro componentes: um agente estruturante, normalmente um surfactante, uma fonte de silício (por exemplo, o tetraetilortossilicato, a sílica ou uma solução de silicato de sódio), um solvente e um catalisador (ácido ou base). Foram propostos vários modelos para explicar o processo de formação destes materiais. O mecanismo originalmente estabelecido por Beck *et al*,[51] designado por "*Liquid Crystal Templating Mechanism*" (mecanismo do cristal líquido moldante), considera que as moléculas de surfactante, ao organizarem-se em cristais líquidos, formam tubos micelares, funcionando como moldes da estrutura hexagonal do MCM-41. Posteriormente, ocorre a

incorporação de uma camada inorgânica de sílica em redor dos referidos tubos e a sua condensação adicional que leva à formação da estrutura inorgânica do material. Contudo, este mecanismo tem gerado alguma controvérsia, uma vez que utiliza concentrações de surfactante abaixo da concentração micelar crítica necessária para que ocorra a formação dos referidos tubos micelares. Mais tarde, Beck *et al*[52] concluíram que os materiais M41S se formavam através de um mecanismo no qual agregados de moléculas de surfactante catiónico em combinação com espécies silicato aniónicas conduziam à formação de uma estrutura supramolecular. Outros modelos foram propostos tendo por base esta organização cooperativa. A Figura 1.14 esquematiza a síntese destes materiais.

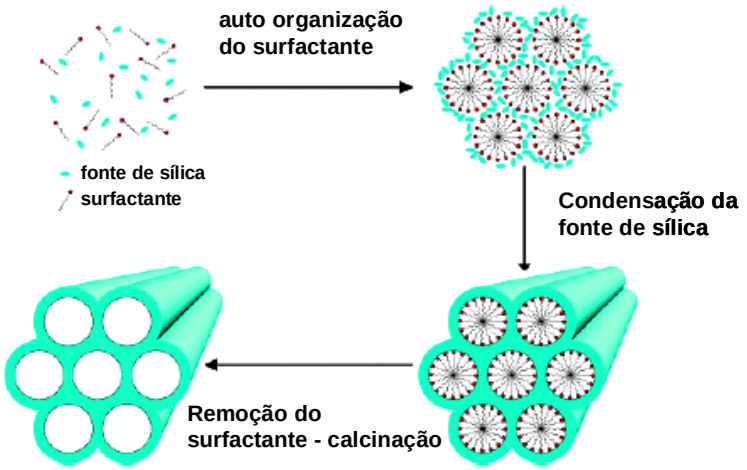


Figura 1.14: Representação esquemática da síntese de materiais mesoporosos periódicos.[53]

II.4. OUTROS MATERIAIS MESOPOROSOS

Na última década e em sequência da descoberta da família M41S, têm sido preparados outros materiais mesoporosos. Consoante as condições de síntese, a fonte de sílica e o tipo de surfactante utilizados, assim se obtêm diferentes materiais. A Tabela 1.1 classifica-os de acordo com o agente estruturante utilizado na síntese e o tipo de interacção entre as espécies inorgânicas e as espécies orgânicas deste mesmo agente estruturante.[49]

A primeira síntese descrita de um material mesoporoso ordenado é anterior à descoberta da família M41S e foi realizada por Kuroda e colaboradores[54] em 1990, que prepararam o material FSM-16 (***F****olded* ***S****heet* ***M****aterials*), onde 16 é o número de átomos de carbono da cadeia alifática do surfactante utilizado. Trata-se de uma sílica mesoporosa, com uma distribuição

regular do tamanho de poros, preparada através da intercalação de catiões cetiltrimetilamónio num polissilicato lamelar denominado "kanemite" (fórmula idealizada $NaHSi_2O_5.3H_2O$).

Tabela 1.1: Vias possíveis para a síntese de materiais mesoporosos.[49]

Agente estruturante	Interacção		Condições de Síntese	Exemplos
Surfactante iónico	directa (iónica)	I^-S^+	Meio básico	MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16
		I^+S^-	Meio neutro/básico	Óxidos de alumínio, ferro, chumbo, etc... AMS-*n*
	com intermediário(iónica)	$I^+X^-S^+$	Meio ácido	SBA-1, SBA-2, SBA-3, HMS
		$I^-X^+S^-$	Meio básico	Óxidos de alumínio e zinco, etc..
Surfactante não iónico	(não iónica)	I^0S^0		HMS
Copolímero		I^0N^0	Meio ácido	MSU, SBA-15
Ligando auxiliar	(Ligação covalente)	I-S		Nb-TMS, Ta-TMS
Nanomodelagem				CMK-*n*

I^- = espécies inorgânicas aniónicas; S^+ = moléculas de surfactante catiónico; I^+ = espécies inorgânicas catiónicas; S^- = moléculas de surfactante aniónico; X^- = Cl^-, Br^-; X^+ = Na^+, K^+.

Posteriormente, foram sintetizadas várias mesofases (óxidos de tungsténio(VI), antimónio(V) e chumbo) a partir de surfactantes catiónicos e aniónicos e espécies inorgânicas solúveis, em diferentes condições de pH.[55,56] Pouco tempo depois, é descrita a síntese de uma nova estrutura hexagonal - SBA-2 (***S**anta **BA**rbara nº**2***), mas com estrutura tridimensional.[57] Na mesma altura, são também preparados os HMS (***H**exagonal **M**esoporous **S**ilica*)[58,59] e os MSU (***M**ichigan **S**tate **U**niversity material*),[60 61] utilizando surfactantes neutros (como aminas primárias e óxidos de polietileno, respectivamente). Relativamente ao MCM-41, estes materiais possuem áreas superficiais e volume de poros semelhantes, mas estruturas hexagonais desordenadas e uma maior distribuição de tamanho de poros.[49]

Entretanto, surgem outros materiais mesoporosos de óxido de nióbio, Nb-TMS (***T**ransition- **M**etal (Nb) oxide mesoporous molecular **S**ieve*)[62,63] e óxido de tântalo, Ta-TMS[64], preparados por um novo método baseado no mecanismo do ligando auxiliar, no qual se formam ligações covalentes entre os precursores inorgânicos e as moléculas de surfactante.

Mais tarde, Stucky e colaboradores prepararam uma outra estrutura mesoporosa hexagonal, bidimensional, designada por SBA-15 (***S**anta **BA**rbara nº15*).[65,66] Este material, caracterizado por poros grandes, altamente ordenados, e paredes finas, foi obtido utilizando,

como surfactante, um copolímero em tribloco de óxido de polietileno e óxido de polipropileno, num meio fortemente ácido.

Seguidamente, Ryoo *et al*[67] tentaram a primeira síntese de estruturas mesoporosas ordenadas de carbono, os CMK-1, utilizando o MCM-48 como agente moldante e a sucrose como fonte de carbono. Contudo, a estrutura obtida não constituía uma réplica do MCM-48 e só algum tempo depois é que os mesmos autores conseguiram a primeira estrutura ordenada CMK-3,[68] que reflectia exactamente a estrutura do moldante utilizado (neste caso o SBA-15).

Recentemente, foi desenvolvida uma nova via sintética para a preparação de materiais mesoporosos, utilizando surfactantes aniónicos, precursores inorgânicos e grupos aminossilano como agentes co-estruturantes directos, da qual resultou uma nova família: os AMS-n (***A****nionic surfactant templated* ***M****esoporous* ***S****ilica*).[69,70]

II.5. MCM-41

Dos materiais da família M41S, o mais estudado tem sido o sistema poroso hexagonal MCM-41 (Figura 1.13), devido às suas propriedades texturais únicas, nomeadamente à grande área superficial (1000 m^2g^{-1}), ao elevado volume de poros (1 cm^3 g^{-1}) e à distribuição regular do tamanho dos poros. O diâmetro destes poros varia entre 15-100 Å e pode ser controlado por alteração do comprimento da cadeia carbonada do surfactante utilizado na síntese, ou através da adição de compostos orgânicos (aromáticos,[50,71] n-alcanos[72] ou ácidos gordos[73]). As suas paredes de sílica são estruturalmente semelhantes às da sílica amorfa e a sua espessura é de aproximadamente 1 nm. As superfícies interiores dos canais contêm grupos Si-OH nucleófilos, que permitem a imobilização de complexos inorgânicos e organometálicos.

II.5.1. Métodos de Funcionalização

Desde a descoberta das sílicas mesoporosas ordenadas que tem havido um enorme interesse em incorporar grupos orgânicos nestes materiais de forma a incutir-lhes propriedades específicas.[53]

A adição de elementos funcionais é possível em três fases: funcionalização da fonte de sílica, utilização de um agente estruturante funcional, e pós modificação da sílica mesoporosa (Figura 1.15).[74]

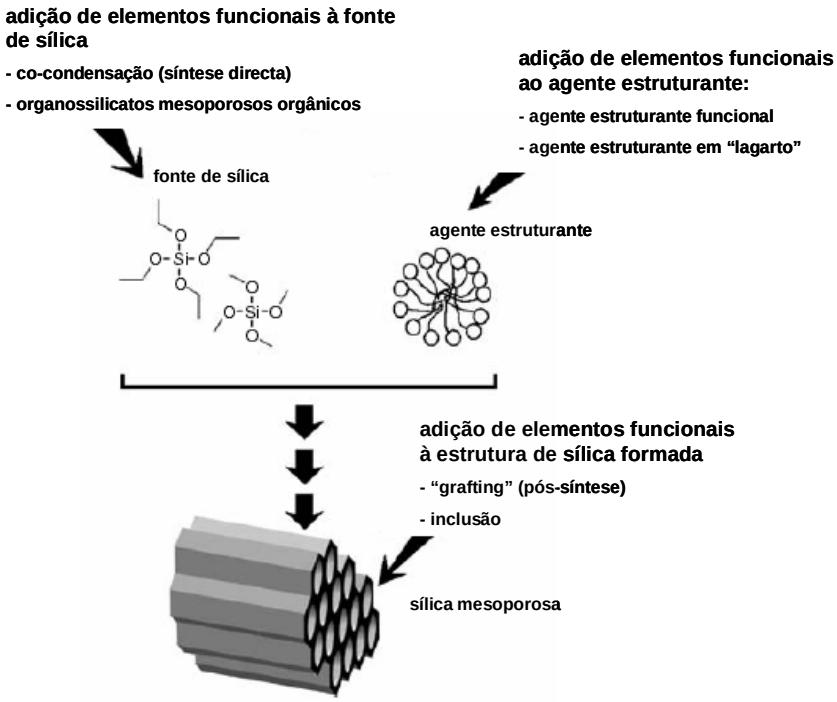


Figura 1.15: Representação esquemática da modificação da sílica mesoporosa. Os elementos funcionais podem ser inseridos em três fases.[74]

Existem vários métodos de introduzir grupos funcionais nos materiais mesoporosos. Tradicionalmente, os dois métodos principais são: o "grafting", em que os grupos funcionais são inseridos numa fase pós-síntese, e a co-condensação, na qual os grupos funcionais são inseridos juntamente com a fonte de sílica (síntese directa).[74] Ambos se baseiam na ligação covalente entre os grupos funcionais e a estrutura siliciosa.

O método de "grafting", também designado por pós-síntese, pode ser realizado através de um (ou mais) dos seguintes procedimentos:[74]

- introdução dos grupos orgânicos funcionais por reacção directa de organossilanos com os grupos silanol da superfície.

- ancoragem de grupos funcionais através de ligações covalentes e/ou reconhecimento molecular com os grupos previamente fixados.

- conversão, por reacção química, dos grupos funcionais introduzidos noutros.

Este método apresenta as seguintes vantagens:[75]

- a estrutura dos materiais resultantes é altamente ordenada, uma vez que a estrutura original é preservada após a reacção de funcionalização.

- os grupos funcionais podem ser escolhidos de acordo com os objectivos pré-determinados.

- os materiais finais apresentam estabilidade hidrotérmica relativamente elevada.

Contudo, a distribuição dos grupos funcionais, obtida com este método, não é uniforme e é difícil de controlar, o que constitui a sua principal desvantagem.

O outro método de funcionalização, a síntese directa, baseia-se na condensação de um organossilicato funcionalizado, que possuí um grupo orgânico e um grupo condensável, com a fonte de sílica convencional (tetrametilortossilicato ou tetraetilortossilicato),[74] o que justifica a designação de co-condensação. A sua maior vantagem é a produção de materiais com elevado número de grupos funcionais, distribuídos de modo relativamente uniforme na superfície. Em contrapartida, estes materiais possuem menor ordem estrutural do que os materiais de sílica puros, além de que os precursores organossilanos têm de ser cuidadosamente escolhidos de modo a evitar possíveis separações de fase e quebra de ligações Si-C durante a síntese e o processo de remoção do surfactante.[75]

Existem outros métodos para introduzir elementos funcionais, tais como, a inclusão, a utilização de agentes estruturantes funcionais e, mais recentemente, a utilização de agentes estruturantes "lagarto". A inclusão consiste na adsorção de moléculas hospedeiras pelo material mesoporoso previamente formado, normalmente por técnicas de impregnação de estado sólido. Contudo, este método nem sempre permite o "aprisionamento" das moléculas "hóspedes" no interior da estrutura porosa, dado que as espécies adsorvidas podem existir, parcialmente, fora dos poros. De modo a evitar esta situação, foi proposto um outro método, o do agente estruturante funcional, em que se adicionam as espécies funcionais aos agentes estruturantes, garantindo, assim, o seu aprisionamento no interior dos mesoporos. No entanto, os materiais resultantes possuem duas desvantagens. Uma tem a ver com a fixação instável dos componentes funcionais, dado que quando são expostos à fase líquida, a ausência de ligações covalentes entre o agente estruturante e a estutura de sílica poderá provocar a sua lixiviação. A outra desvantagem prende-se com as dificuldades de difusão das moléculas hóspedes dentro dos mesoporos, que estão preenchidos com moléculas do agente estruturante.

Recentemente, Ariga e colaboradores[76,77] descreveram um novo método, designado por agente estruturante "lagarto", o qual permite a funcionalização interior do poro e grande acessibilidade para os hóspedes externos. Este método utiliza um surfactante/agente estruturante com um grupo condensável (dialcoxissilano) ligado a uma "cabeça iónica" e a uma cauda alquilo que pode ser intencionalmente quebrada (Figura 1.16). Através de reacções de sol-gel, o tetraetilortossilicato e o grupo dialcoxissilano condensam e formam uma estrutura

mesoporosa de sílica, na qual os canais possuem os grupos orgânicos do agente estruturante. A remoção das caudas alquilo origina poros abertos com uma superfície funcionalizada covalentemente. Ou seja, o agente estruturante comporta-se como um "lagarto", cuja cabeça fica agarrada à parede de sílica e a cauda pode ser cortada.

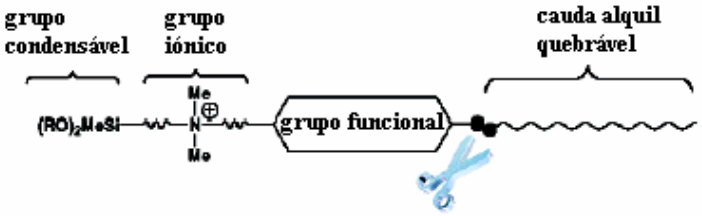


Figura 1.16: Representação esquemática do agente estruturante "lagarto".[77]

II.5.2. MCM-41 com poros quirais

A síntese de uma sílica mesoporosa, ordenada, com quiralidade inerente, foi descrita pela primeira vez por Che *et al*[78], em 2004. Este novo material possui uma morfologia em hastes, constituídas por espirais hexagonais, com diâmetros entre 130-180 nm e comprimento 1-6 μm. Os canais quirais hexagonais possuem 2.2 nm de diâmetro. O método de síntese baseou-se na auto-organização de um surfactante aniónico quiral (sal de sódio de N-miristoil-L-alanina) e de um precursor inorgânico (tetraetoxilssilano (TEOS)), utilizando como agente direccionador co-estruturante, um aminossilano ou aminossilano quaternário (cloreto de N-trimetoxissililpropil-trimetilamónio (TMAPS) ou 3-aminopropiltrimetoxissilano (APS)). Estes materiais combinam a selectividade baseada na forma e a selectividade enantiométrica o que permite a sua potencial aplicação na produção de enantiómetros puros e fármacos.

II.5.3. Materiais bifuncionalizados ordenados

Zhang *et al*[79] descreveram recentemente a síntese de materiais mesoporosos ordenados bifuncionalizados, combinando de forma eficiente a síntese directa e o tratamento pós-síntese. Desta forma sintetizaram o material MCM-41 contendo grupos etilenodiamina (por síntese directa) e, posteriormente, numa fase pós-síntese e utilizando um fluído supercrítico, ancoraram grupos fenilo (Figura 1.17). O material obtido contém os dois grupos funcionais distribuídos de forma uniforme pela superfície e maior estabilidade hidrotérmica relativamente a materiais unifuncionais. A flexibilidade deste tipo de material foi ainda demonstrada através da preparação de um material funcionalizado com grupos tiol e etilenodiamina.

Figura 1.17: Formação do material bifuncionalizado PH-ED-MCM-41 preparado a partir de ED-MCM-41 (20%), via pós-síntese, em meio supercrítico.[79]

II.5.4. Sílicas mesoporosas bimodais

Actualmente, existe uma intensa actividade relacionada com a síntese de materiais mesoporosos com sistemas de poros hierarquicamente estruturados a diferentes escalas.[80] Este tipo de materiais possui a vantagem de aumentar a acessibilidade através de poros grandes (mantendo a elevada área superficial e a estrutura porosa), o que permite novas aplicações. Vários grupos têm descrito a síntese de sílicas mesoporosas bimodais,[81-83] mas envolvem altos custos de produção e/ou longos tempos de reacção e de envelhecimento. Recentemente, Morales *et al*[80] prepararam um novo material mesoporoso bimodal (meso/macroporoso), designado por UVM-10 (***U****niversity of* ***V****alencia* ***M****aterials-n*), com um sistema de poros bem definido e elevados valores de área superficial e volume de poros, por um método simples, que envolve baixos custos. Tendo em conta a preparação fácil e rápida deste material, os autores optimizaram a síntese para uma escala maior, de modo a poderem adaptar esta técnica a uma escala pré industrial. Os resultados foram reprodutíveis e apresentaram bons rendimentos, o que torna este material adequado para a produção industrial. Além disso, o método pode ainda ser estendido à síntese de diferentes materiais, como materiais bimodais nano/mesoporosos ou MCM-41.

II.5.5. Aplicações

II.5.5.1. Catálise

As propriedades físicas únicas do MCM-41 têm tornado este material num dos mais utilizados em catálise heterogénea. O facto de possuir poros grandes, em relação aos zeólitos, permite a fixação de grandes complexos activos, reduz as limitações de difusão dos reagentes e possibilita a ocorrência de reacções que envolvam moléculas volumosas. Apesar dos seus canais serem unidimensionais, a sua fácil preparação tem contribuído para que seja o mais estudado em reacções de catálise.[84]

A heterogeneização das espécies activas aumenta a eficiência global de um determinado processo catalítico, uma vez que é mais fácil manter o catalisador no reactor ou separá-lo dos reagentes e dos produtos da reacção por filtração, é possível reciclá-lo, e o facto de estar confinado num sistema mesoporoso torna-o selectivo ao tamanho e/ou forma do substrato (o que aumenta a especificidade de uma determinada reacção).[85] Por outro lado, ao contrário do que se verifica com os polímeros orgânicos, estes materiais não se dissolvem nem aumentam de volume em solventes orgânicos. Além disso, se os grupos funcionais estiverem ligados covalentemente à superfície, a lixiviação é minimizada.[85]

De modo a aumentar o potencial catalítico deste tipo de materiais, têm sido desenvolvidos trabalhos na área da modificação das suas paredes inorgânicas, através da introdução de heteroátomos, como o boro, o ferro, o gálio, o titânio, o vanádio, o estanho, o crómio, o zircónio, a platina e, especialmente, o alumínio.[86,87] Esta alteração da estrutura siliciosa pode ser realizada quer por síntese directa, a partir de misturas que contenham a fonte de sílico e a fonte do elemento a ser incorporado, quer por pós-tratamento do material inicialmente preparado.[49] A incorporação de iões metálicos na estrutura leva à formação de catalisadores mesoporosos, com propriedades redox ou ácido-base em função da natureza do metal. A introdução de alumínio tem despertado especial interesse uma vez que permite a formação de sítios ácidos e de troca iónica. A partir destes materiais aluminossilicatos MCM-41 outros catiões como Na^+, K^+, Y^{3+}, Cu^{2+} e Ni^{2+}, têm sido também introduzidos, por troca iónica.[88]

Os sólidos mesoporosos funcionalizados têm sido utilizados nas mais variadas reacções catalíticas, nomeadamente em oxidações e reduções, em catálise ácida e básica, em polimerizações e noutras reacções utilizadas na química fina.[85]

II.5.5.2. Aplicações ambientais

Em termos ambientais, têm sido utilizados materiais mesoporosos na produção de determinados produtos sem a formação de resíduos tóxicos, e no tratamento/remoção de resíduos. Neste último aspecto, inclui-se a sorção de catiões de metais pesados tóxicos, de aniões, de núcleos radioactivos e de solventes orgânicos. A aplicação a nível ambiental deve-se, essencialmente, à grande capacidade de adsorção e especificidade destes materiais para certos contaminantes.[85]

Por exemplo, Feng *et al*[89] funcionalizaram sílica mesoporosa (MCM-41) com tris(metoxi)mercaptopropilssilano e verificaram que o material obtido (designado por FMMS -

"***F**unctionalized **M**onolayers on **M**esoporous **S**upports*") era eficiente na remoção de mercúrio e de outros metais pesados, como a prata e o chumbo, de soluções aquosas ou de soluções orgânicas contaminadas (Figura 1.18)

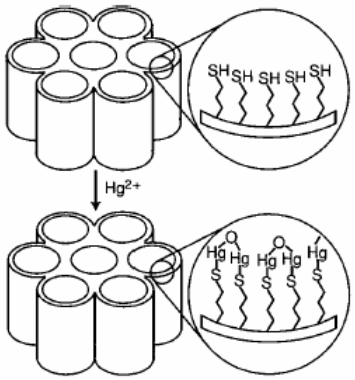


Figura 1.18: Adsorção de metais pesados por silicatos mesoporosos funcionalizados com grupos tiol.[85]

A contaminação da água potável com arsénio, em especial no Bangladesh e na Índia, é um problema que tem despertado a atenção pública. Na tentativa de resolver esta questão, Fryxell *et al*[90] imobilizaram ligandos etilenodiamina na sílica mesoporosa e incorporaram-lhe iões Cu^{2+}, o que levou à formação de complexos octaédricos na superfície do material, originando um "hospedeiro" carregado positivamente. Este material revelou-se eficiente na remoção de aniões arsenato e cromato ($HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}), na presença de aniões competidores, para soluções contendo mais do que 100 mg/L dos aniões metálicos tóxicos.

Num estudo recente, foi também analisada a potencialidade de vários materiais MCM-41, funcionalizados com diferentes proporções de grupos aminopropilo, na remoção de iões Cu^{2+} e Ni^{2+} de águas residuais.[91] O material que revelou melhor capacidade de absorção foi testado na área de uma indústria electroquímica em Córdoba (Espanha), e os resultados obtidos demonstraram que materiais deste tipo são bastante promissores para tecnologias ambientais futuras.

II.5.5.3. Sistema de transporte e disponibilização de fármacos

A capacidade dos materiais MCM-41 para "aceitarem" a ancoragem de fármacos e funcionarem como sistemas de transporte destas mesmas substâncias, em meios biológicos, foi explorada por Regi *et al*[92]. Deste modo, introduziram o ibuprofeno em dois materiais MCM-41 com diferentes tamanhos de poros, sem qualquer funcionalização do material, e verificaram que o fármaco se difundia para o meio exterior quando o material era exposto a

uma solução idêntica ao fluido fisiológico. De modo a controlar a velocidade de transporte o mesmo fármaco foi imobilizado em materiais MCM-41 modificados com grupos aminopropilo.[93] Num outro estudo, os materiais MCM-41 na forma pura e na forma modificada (também com grupos aminopropilo) foram testados como sistemas de transporte da aspirina, verificando-se que o processo era favorecido pela presença dos grupos orgânicos.[94]

Um outro trabalho recente descreve, pela primeira vez, o comportamento bioactivo de um material MCM-41 dopado com fósforo.[95] A combinação da bioactividade deste material com a sua capacidade de transporte de fármacos, poderá ser muito útil na preparação de implantes com fármacos anti-inflamatórios e/ou antibióticos, previamente adsorvidos, permitindo, deste modo, o tratamento local das infecções ou respostas inflamatórias do tecido vivo que circunda a área de implantação (Figura 1.19).

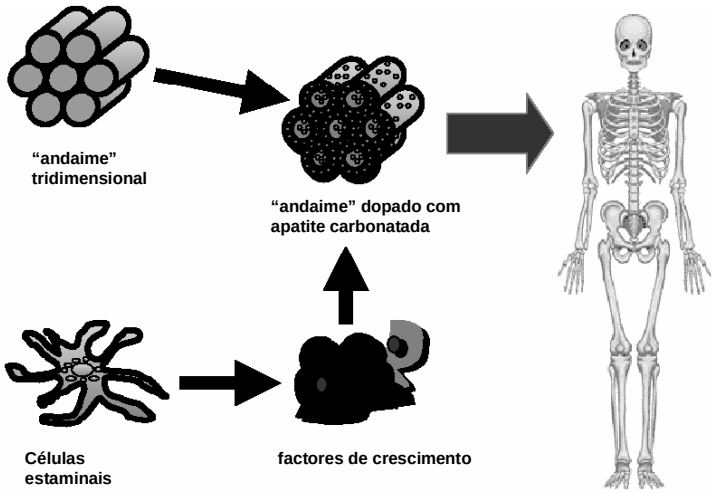


Figura 1.19: Esquema que mostra a combinação da bioactividade e sistema de transporte de fármacos, da matriz MCM-41, na reconstrução do tecido ósseo.[95]

II.5.5.4. Aplicações ópticas

Os materiais mesoporosos adequadamente funcionalizados são candidatos promissores para aplicações ópticas, onde se incluem lasers, sensores, filtros de luz, células solares, pigmentos, armazenamento de dados ópticos, fotocatálise e aparelhos amplificadores de frequência.[85] Um dos primeiros estudos de dopagem deste tipo de materiais com corantes, utilizou um surfactante com potencial para solubilizar moléculas orgânicas de modo a produzir um arranjo periódico de clorofila no MCM-41.[96] Outra forma de originar materiais ópticos é a utilização destes sistemas de poros organizados como hospedeiros para o crescimento de materiais inorgânicos. Srdanov *et al* e Agger *et al* fizeram crescer nanocristais de

GaAs e InP respectivamente em estruturas MCM-41.[96] Existe ainda a possibilidade de imobilizar complexos luminescentes nos materiais mesoporosos. Por exemplo, Ogwa *et al* imobilizaram o complexo de ruténio tris(2,2'-bipiridina) na sílica mesoporosa.[96]

Um estudo recente, de grande interesse, descreve um novo híbrido, baseado numa sílica mesoporosa funcionalizada com [2] pseudorotaxanos, que funciona como uma "máquina supramolecular" capaz de prender as moléculas luminescentes tris(2,2'-fenil-piridil)irídio(III) e libertá-las por acção de um agente redutor externo (Figura 1.20).[97] Uma máquina supramolecular é constituída por dois ou mais componentes moleculares, que executam movimentos mecânicos como resposta a um determinado estímulo.

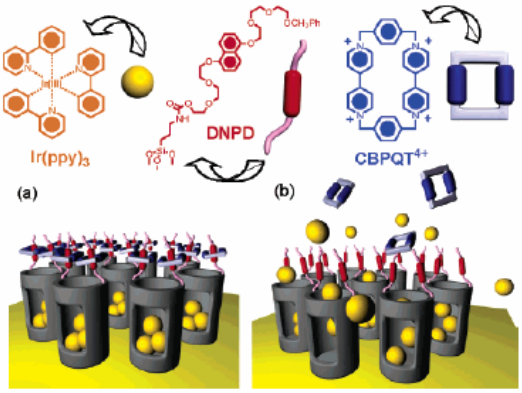


Figura 1.20: Representação do funcionamento das nanoválvulas. (a) Os orifícios dos nanoporos (diâmetro 2 nm) são tapados com pseudorotaxanos (formados entre um derivado contendo o 1,5-dioxonaftaleno (DNPD) e o ciclobis-(paraquat-*p*-fenileno) ($CBPQT^{4+}$)) que prendem as moléculas luminescentes tris(2,2'-fenil-piridil)irídio(III), $Ir(ppy)_3$, no interior dos nanoporos. (b) Por redução, os catiões bisradicalares $CBPQT^{2+}$ são libertados e permitem a fuga das moléculas de $Ir(ppy)_3$.[97]

II.6. Novos materiais híbridos – Organossílicas Mesoporosas Periódicas (PMOs)

Em 1999, pela primeira vez e de forma independente, os grupos de investigação de Stein[98], Inagaki[99] e Ozin[100], sintetizaram novos materiais híbridos designados por organossílicas mesoporosas periódicas (PMOs - "***P**eriodic **M**esoporous **O**rganosilicas*"). Estes materiais possuem grupos orgânicos no interior das paredes dos canais que fazem pontes entre os centros de silício da estrutura porosa.[53] A sua síntese consiste na hidrólise e condensação de precursores orgânicos bis(trialcoxissililo), na presença de água.[101] Os grupos orgânicos fazem parte da estrutura da parede, o que significa que a funcionalização ocorre em toda a parede do mesoporo e não apenas na sua superfície, e podem ligar-se a dois ou mais centros de silício.[102]

Desde a sua descoberta, vários grupos orgânicos têm sido incorporados nas suas paredes, desde cadeias simples de alcanos a grupos aromáticos ou insaturados, bem como complexos

organometálicos volumosos.[53] A Figura 1.21 sumariza os vários grupos orgânicos que podem ser incorporados nas paredes dos poros dos PMOs.

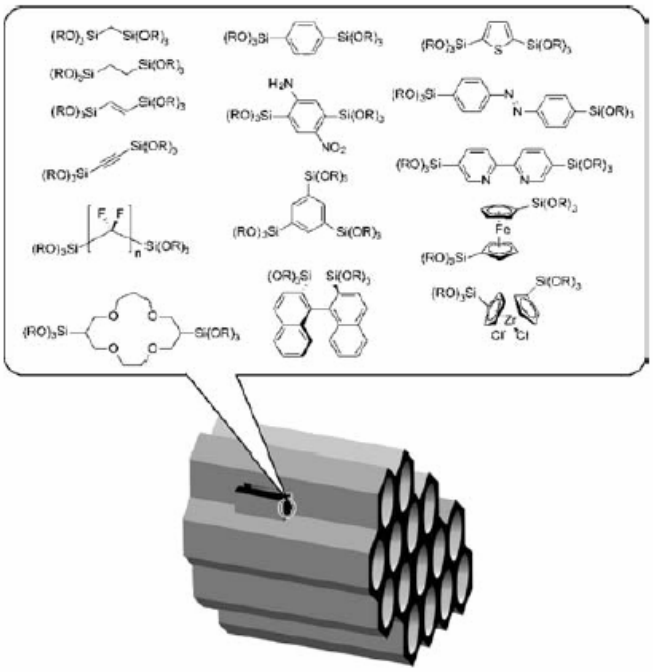


Figura 1.21: Organossílicas mesoporosas periódicas sintetizadas a partir de várias fontes de sílica multifuncionais.[74]

Contudo, as paredes dos poros destes materiais (tal como as paredes dos materiais mesoporosos referidos anteriormente) são amorfas, o que pode limitar a sua utilidade prática. Em 2002, Inagaki *et al*[103] prepararam um material híbrido de benzeno-sílica com uma estrutura hexagonal ordenada de mesoporos e paredes cristalinas. A estrutura periódica porosa é constituída por camadas hidrofílicas de sílica alternadas com camadas hidrofóbicas de benzeno (Figura 1.22).

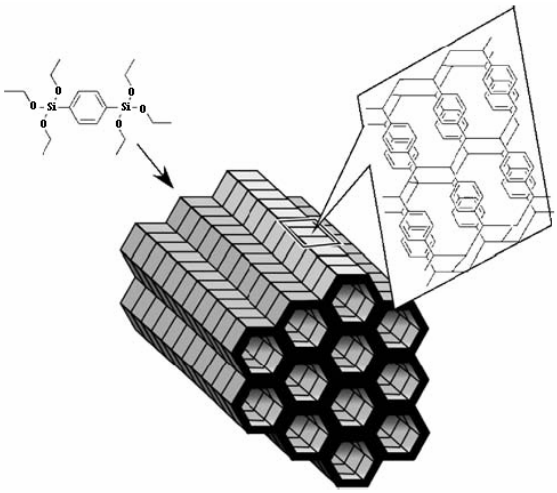


Figura 1.22: Organossílicas mesoporosas periódicas com paredes cristalinas.[74]

Recentemente, foi preparado um novo copolímero PMO multifuncional, com precursores fenileno e etileno (Figura 1.23), que possui maior capacidade adsortiva para o 4-clorofenol do que os PMO individuais.[104] A combinação de precursores de metileno, fenileno, etileno e etenileno permite a síntese de outros materiais deste tipo. Estes PMOs copolímeros representam uma nova e excitante forma de introduzir multifuncionalidade nas paredes porosas e podem conduzir à obtenção de sensores, de sorventes e de catalisadores de "performance" superior.

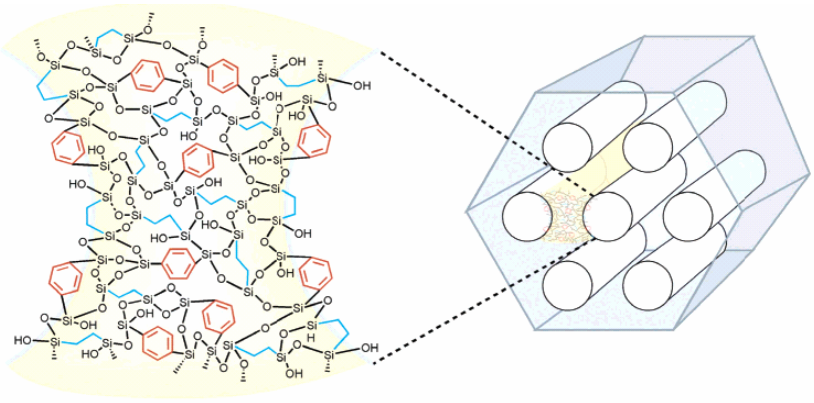


Figura 1.23: Representação esquemática de um PMO copolímero.[104]

II.6.1. PMOs bifuncionalizados

A bifuncionalização dos PMOs, com grupos orgânicos nas paredes e nos poros, foi descrita pela primeira vez por Ozin e colaboradores.[105] Desde então, têm surgido vários materiais deste tipo.

Um estudo recente aborda a preparação de sílicas mesoporosas de etano, com poros largos, funcionalizadas com diferentes densidades de grupos tiol.[106] Estes materiais revelam-se eficientes na adsorção de iões de metais pesados, como o Hg^{2+}, o Cd^{2+}, o Zn^{2+}, o Cu^{2+} e o Cr^{3+}, de águas residuais. As fracções de etano na estrutura mesoporosa permitem aumentar a estabilidade do material, tornando-o bastante promissor para a remoção de metais pesados de água poluída.

Foram também sintetizados novos materiais mesoporosos híbridos aluminossilicatos, contendo grupos etileno nas paredes, com elevadas áreas superficiais (>1300 $m^2\ g^{-1}$) e elevados volumes de poro (>1.10 $cm^3\ g^{-1}$).[107] Estes materiais bifuncionais possuem periodicidade molecular nas paredes (devido aos grupos etileno) e maior estabilidade hidrotérmica (os grupos etileno são estavéis até 300 ºC). A bifuncionalidade surge dos centros de Al,

coordenados tetraedricamente, que funcionam como potenciais grupos funcionais ácidos, e dos grupos etileno hidrofóbicos que conferem a segunda funcionalidade. A flexibilidade destes materiais abre caminho para a sua utilização como catalisadores e sorventes multifuncionais.

Num outro trabalho de investigação introduziram-se cinco grupos funcionais diferentes (vinilo (CH_2=CH), amino (NH), etilo (CH_3CH_2), cianopropilo ($CN(CH_2)_3$) e glicidoxipropilo) em PMOs, utilizando misturas binárias de surfactante em condições básicas.[108] Os materiais obtidos possuíam simetrias hexagonais bem ordenadas e morfologias em haste.

Yang e colaboradores[109] desenvolveram um novo material PMO de etano funcionalizado com grupos ácido fosfónico e estrutura porosa bimodal (MES-PA). Esta nova estrutura foi obtida através do tratamento com HCl do PMO de etano funcionalizado com grupos éster fosfonato (MES-P) (Figura 1.24). Este tratamento levou à formação de uma adicional estrutura mesoporosa sem afectar a estrutura primária nanoporosa, à formação de grupos de ácido fosfónico e à remoção do surfactante, num único passo. A existência desta estrutura bimodal pode aumentar a capacidade de transporte de moléculas no material para a sua aplicação como catalisadores e adsorventes.

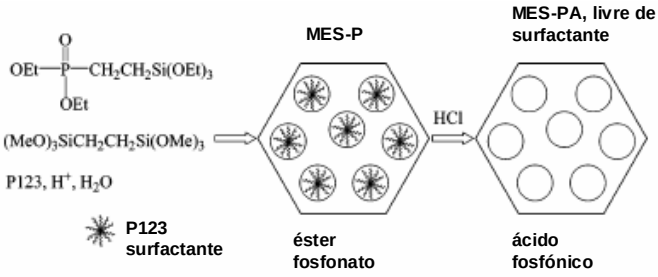


Figura 1.24: Descrição esquemática da síntese de um material PMO de etano funcionalizado com grupos ácido fosfónico e estrutura porosa bimodal (MES-PA).[109]

Destaca-se ainda a preparação de um material PMO do tipo da sílica SBA-3 com um complexo organometálico (organofosfina de ródio) incorporado nas suas paredes.[110] O material foi testado na hidrogenação de vários alcenos com óptimos resultados a nível de catálise e reciclagem. A integração do complexo no sólido permite superar alguns problemas que surgem na heterogeneização de sistemas catalíticos, como a lixiviação do catalisador, a sua distribuição não homogénea na superfície e o bloqueio do poro.

PERSPECTIVA GERAL

Pelo que foi descrito anteriormente, podemos verificar que têm ocorrido nos últimos tempos importantes avanços quer nas reacções de intercalação dos hidróxidos duplos lamelares, quer na imobilização dos mais variados tipos de grupos funcionais nos materiais mesoporosos, originando-se, deste modo, materiais híbridos de grande interesse em diversas áreas. Uma das áreas mais promissoras, em que ainda há um largo caminho por explorar, é a da combinação destes materiais com a bioquímica. Os LDHs, de baixo custo, e os materiais de sílica mesoporosos ordenados, devido à sua estrutura estável, elevada área superficial e biocompatibilidade, são, portanto, sistemas ideais para a construção de novos transportadores de fármacos.

Muito recentemente foi descrita a síntese de duas novas estruturas porosas, cristalinas, formadas por ligações covalentes fortes entre átomos "leves" de C, B e O, COF-1 e COF-5 (COF é a abreviatura de ***C****ovalent* ***O****rganic* ***F****rameworks*).[111] Estes materiais possuem elevada estabilidade térmica (até 500-600ºC), elevadas áreas superficiais (no caso de COF-5, superior ao valor correspondente para o MCM-41), e tamanho de poros entre 7 e 27 Å. A sua funcionalização poderá ser, também, uma área de grande interesse no futuro próximo.

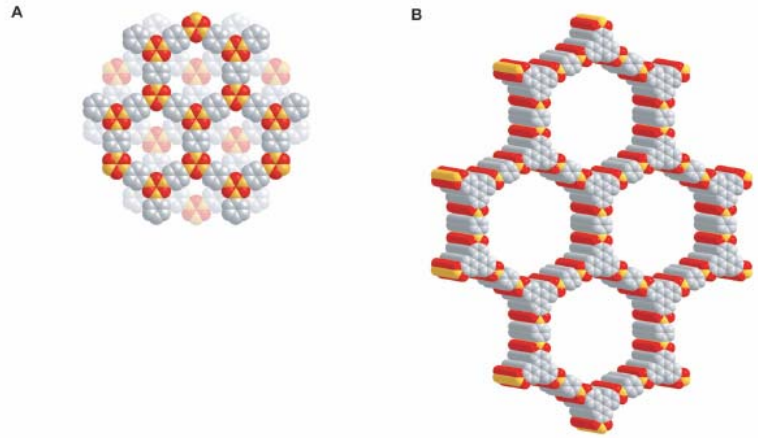


Figura 1.25: Representações estruturais de (A) COF-1 e (B) COF-5, baseadas nos difractogramas de pós e nas modelações projectadas ao longo do eixo c. Os átomos de carbono estão representados por esferas cinzentas, os átomos de boro por esferas laranja e os átomos de oxigénio por esferas vermelhas. Os átomos de hidrogénio são omitidos.[111]

LINHAS ORIENTADORAS DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação compreende três capítulos dedicados à intercalação de vários "hóspedes" em hidróxidos duplos lamelares e outros três que descrevem a funcionalização do material MCM-41, com o ligando pirazolilpiridina, e posterior ancoragem de vários complexos

metálicos. Todo o trabalho descrito teve como objectivo a obtenção de novos materiais com aplicações catalíticas e luminescentes.

No Capítulo 2 é descrita a intercalação dos aniões organometálicos ferrocenocarboxilato e 1,1'-ferrocenodicarboxilato, por coprecipitação. O Capítulo 3 reporta-se à intercalação dos aniões orgânicos tereftalato, bifenil-4,4'-dicarboxilato, por síntese directa, e dos aniões 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato, por troca iónica, a partir de um LDH precursor ($Zn_2Al\text{-}NO_3$). O material contendo os aniões 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato foi estudado como ligando sólido para a imobilização de complexos de oxomolibdénio(VI). No Capítulo 4, o mesmo "ligando sólido" foi utilizado ainda como agente quelante para os iões Eu^{3+} e Gd^{3+} em solução.

O Capítulo 5 descreve a funcionalização da superfície interior dos canais do MCM-41 com o ligando pirazolilpiridina e a imobilização dos complexos $Eu(NTA)_3$ e $Gd(NTA)_3$ (NTA= tris[1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetonato]). Os Capítulos 6 e 7 utilizam este mesmo material como suporte para os complexos $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ e metiltrioxorrénio, respectivamente.

REFERÊNCIAS

[1] M. Pillinger, *EXAFS Studies of Polyoxometalates and Polyoxometalate-Pillared Layered Double Hydroxides*, Tese de Doutoramento, Universidade de Southampton, **1994**.

[2] S. Newman, W. Jones, *New. J. Chem.* **1998**, 105.

[3] A. Vaccari, *Catal. Today*, **1998**, *41*, 53.

[4] F. J. Luna, U. Schuchardt, *Quim. Nova*, **1999**, *22*, 104.

[5] S. B. C. Pergher, A. Corma, Vicente Fornes, *Quím. Nova*, **1999**, *22*, 693.

[6] J. Zhang, *The Synthesis And Characterization of POM-Pillared Layered Double Hydroxides*, Tese de Doutoramento, Universidade de Southampton, **1995**.

[7] E. Manasse, *Atti Soc. Toscana Sc. Nat. Proc. Verb.* **1915**, *24*, 92.

[8] F. Vacani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, **1991**, *11*, 173.

[9] A. De Roy, C. Forano, J. P. Besse, In *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives), Nova Science Publishers, Inc., New York, **2001**, pp. 1-37.

[10] A. I. Khan, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191.

[11] J. J. B. Suárez, E. A. P. Mozo, S. T. Oyama, *Quim.Nova*, **2004,** *27*, 601.

[12] R. Allmann, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1968**, *24*, 972.

[13] H. F. W. Taylor, *Miner. Mag.* **1969**, *37*, 338.

[14] E. L. Crepaldi, J. B. Valim, *Quim. Nova*, **1998**, *21*, 300.

[15] S. Bonnet, C. Forano, A. de Roy, J. P. Besse, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1962.

[16] V. Rives, *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *75*, 19.

[17] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.* **1989**, *37*, 396.

[18] V. Rives, M. A.Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 61.

[19] O. P. Ferreira, *Desenvolvimento de Materiais Bidimensionais à Base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para Uso na Remediação de Efluentes de Indústrias Têxteis*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, **2001**.

[20] F. Millange, R. I. Walton, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1713.

[21] L. P. Cardoso, *Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO_3*, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, **2002**.

[22] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305.

[23] J. Tronto, M. J. dos Reis, F. Silvério, V. R. Balbo, J. M. Marchetti, J. B. Valim, *J. Phys. Chem. Solids,* **2004**, *65*, 475.

[24] M. Del Arco, E. Cebadera, S. Gutiérrez, C. Martín, M. J. Montero, V. Rives, J. Rocha, M. A. Sevilla, *J. Pharm. Sci.* **2004**, *93*, 1649.

[25] J-H. Choy, S. Y. Kwak, J. S. Park, Y. J. Jeong, J. Portier, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1399.

[26] J-H. Choy, S. Y. Kwak, Y. J. Jeong, J. S. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4042.

[27] J-H. Choy, S. Y. Kwak, J. S. Park, Y. J. Jeong, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1671.

[28] V. Ambrogi, G. Fardella, G. Grandolini, L. Perioli, *Int. J. Pharm.* **2001**, *220*, 23.

[29] A. I. Khan, L. Lei, A. J. Norquist, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2001**, 2342.

[30] M. Del Arco, E. Cebadera, S. Gutiérrez, C. Martín, M. J. Montero, V. Rives, J. Rocha, M. A. Sevilla, *J. Pharm. Sci.* **2004**, *93*, 1649.

[31] M. Wei, Q. Yuan, D. G. Evans, Z. Wang, X. Duan, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1197.

[32] Y. You, G. F. Vance, H. Zhao, *Appl. Clay Sci.* **2001**, *20*, 13.

[33] L. Yang, Z. Shahrivari, P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 6804.

[34] T. Toraishi, S.Nagasaki, S. Tanaka, *Appl. Clay Sci.* **2002**, *22*, 17.

[35] B. Wang, H. Zhang, D. G. Evans, X. Duan, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *92*, 190.

[36] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Catal. Rev.* **2001**, *43*, 443.

[37] F. Basile, A. Vaccari, In *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives), Nova Science Publishers, Inc., New York, **2001**, pp. 285-321.

[38] B. F. Sels, D. De Vos, M. Buntinx, F. Pierard, A. K. De Mesmaeker, P. Jacobs, *Nature*, **1999**, *400*, 855.

[39] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 310.

[40] D. G. Cantrell, L. J. Gillie, A. F. Lee, K. Wilson, *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *287*, 183.

[41] U. Costantino, M. Nocchetti, In *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives), Nova Science Publishers, Inc., New York, **2001**, pp. 383-411.

[42] M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 399.

[43] M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, F. Leroux, E. Ruiz- Hitzky, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1969.

[44] F. Li, Q. Yang, D. G. Evans, X. Duan, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 1917.

[45] L. Raki, J. J. Beaudoin, L. Mitchell, *Cement Concrete Res.* **2004**, *34*, 1717.

[46] M. Alves, *Síntese e Caracterização de Ferrissilactos Mesoporosos*, Tese de Doutoramento, Universidade Estadual de Campinas, **2002**.

[47] D. A. Marques, *Sólidos Microporosos Zeolíticos Como Precursores de Novos Materiais Luminescentes*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, **2004**.

[48] H. O. Pastore, *A Estrutura Dos Silicatos*, in www.chemkeys.com

[49] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1.

[50] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710.

[51] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.

[52] J. S. Beck, J. C. Vartulli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1816.

[53] B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 305.

[54] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988.

[55] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **1994**, *368*, 317.

[56] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.

[57] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, **1995**, *268*, 1324.

[58] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, *267*, 865.

[59] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature*, **1994**, *368*, 321.

[60] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, *269*, 1242.

[61] E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 516.

[62] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996,** *35*, 426.

[63] D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3126.

[64] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 874.

[65] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.

[66] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, *279*, 548.

[67] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7743.

[68] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712.

[69] S. Che, A. E. Garcia-Bennet, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature Mater.* **2003**, *2*, 801.

[70] A. E. Garcia-Bennet, O. Terasaki, S. Che, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 813.

[71] M. Lindén, P. Ågren, S. Karlsson, P. Bussian, H. Amenitsch, *Langmuir*, **2000,** *16*, 5831.

[72] N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1996**, 2759.

[73] A. Lind, J. Andersson, S. Karlsson, P. Agren, P. Bussian, H. Amenitsch, M. Lindén, *Langmuir*, **2002**, *18*, 1380.

[74] A. Vinu, K. Z. Hossain, K. Ariga, *J. Nanosci. Nanotech.* **2005**, *5*, 347.

[75] W. H. Zhang, X. B. Lu, J. H Xiu, Z. L. Hua, L. X. Zhang, M. Robertson, J. L. Shi, D. S. Yan, J. D. Holmes, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 544.

[76] Q. Zhang, K. Ariga, A. Okabe, T. Aida, *Stud. Surf. Sci. Cat.* **2003**, *146*, 465.

[77] Q. Zhang, K. Ariga, A. Okabe, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 988.

[78] S. Che, Z. Liu, T. Ohsuma, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature*, **2004**, *429*, 281.

[79] W. H. Zhang, X. B. Liu, J. H. Xiu, Z. L. Hua, L. X. Zhang, M. Robertson, J. L. Shi, D. S. Yan, J. D. Holmes, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 544.

[80] J. M. Morales, J. Latorre, C. Guillem, A. B. Porter, D. B. Porter, P. Amorós, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 415.

[81] S. A. Bagshaw, *Chem. Comm.* **1999**, 767.

[82] J.-H. Sun, Z. Shan, , T. Maschmeyer, M. O. Coppens, *Langmuir*, **2003**, 8395.

[83] K. Suzuki, K. Ikari, H. Imai, *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 462.

[84] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56.

[85] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403.

[86] U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 131.

[87] A. C. Oliveira, M. C. Rangel, J. L. G. Fierro, P. Reyes, M. Oportus, *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 37.

[88] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2950.

[89] X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science*, **1997**, *276*, 923.

[90] G. E. Fryxell, J. Liu, T. A. Hauser, Z. Nie, K. F. Ferris, S. Mattigod, M. Gong, R. T. Hallen, *Chem. Mater.* **1999,** *11*, 2148.

[91] M. Algarra, M. V. Jiménez, E. R. Castellón, A. J.-López, J. J-Jiménez, *Chemosphere*, **2005**, *59*, 779.

[92] M. V. Regi, A. Rámila, R. P. del Real, J. P. Pariente, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 308.

[93] B. Munöz, A. Rámila, J. P. Pariente, I. Diaz, M. V. Regi, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 500.

[94] W. Zeng, X. F. Qian, Y. B. Zhang, J. Yin, Z. K. Zhu, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 766.

[95] M. V.-Regí, I. I.-Barba, A. Rámila, J. P. Pariente, F. Babonneau, J. M. G.-Calbet, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 233.

[96] B. J. Scott, G. Wirnsberger, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3140.

[97] R. Hernandez, H-R. Tseng, J.W. Wong, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3370.

[98] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302.

[99] S. Inagaki, S. Guan, Yoshiaki Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.

[100] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999**, *402*, 867.

[101] N. Bion, P. Ferreira, A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1910.

[102] A. Stein, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 763.

[103] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **2002**, *416*, 304.

[104] M. C. Burleigh, S. Jayasundera, M. S. Spector, C. W. Thomas, M. A. Morkowitz, B. P. Gaber, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3.

[105] T. Asefa, M. Kruk, M. J. MacLachlan, N. Coombs, H. Grondey, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8520.

[106] Q. Yang, J. Liu, J. Yang, L. Zhang, Z. Feng, J. Zhang, C. Li, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 257.

[107] Y. Xia, W. Wang, R. Mokaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 790.

[108] M. A.Wahab, I. Imae, Y. Kawakami, C. S. Ha, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2165.

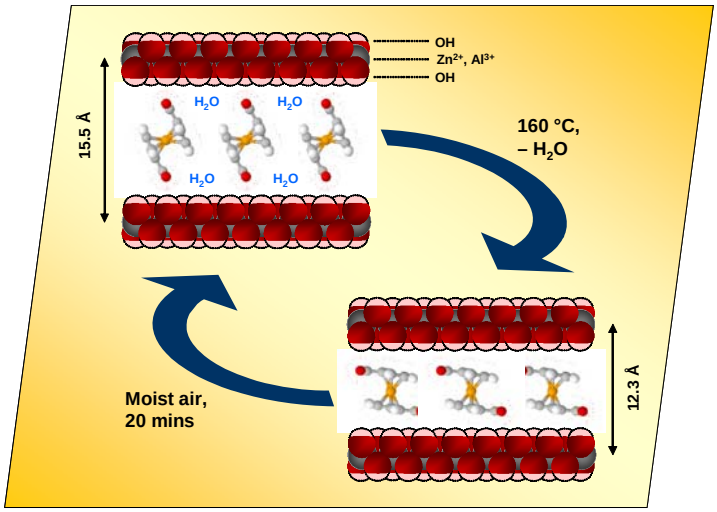
[109] Q. Yang, J. Yang, J. Liu, Y. Li, C. Li*, Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3019.

[110] V. Dufaud, F. Beauchesne, L. Bonneviot, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3475.

[111] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, **2005**, *310*, 1166.

CAPÍTULO 2

SÍNTESE E PROPRIEDADES DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE ZINCO E ALUMÍNIO CONTENDO ANIÕES FERROCENOCARBOXILATO



ÍNDICE

2.1. INTRODUÇÃO 44
2.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS 45
2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 46
2.3.1. Análise elementar 46
2.3.2. Difracção de raios-X de pós 46
2.3.3. Espectroscopia vibracional 51
2.3.4. RMN de sólidos de ^{13}C e ^{27}Al 52
2.3.5. Análise termogravimétrica 54
2.3.6. Difracção de raios-X de pós a diferentes temperaturas 55
2.4. CONCLUSÕES 58
2.5. REFERÊNCIAS 59

2.1. INTRODUÇÃO

Vários hidróxidos duplos lamelares (LDHs) intercalados com ciano-complexos de ferro, cobalto, molibdénio e outros metais, têm vindo a ser estudados.[1] Por exemplo, Miyata e Hirose[2] sintetizaram o material Mg,Al-$[Fe(CN)_6]^{4-}$ por coprecipitação. Compostos semelhantes a este foram preparados por Kikkawa e Koizumi,[3] variando as proporções dos metais Mg/Al (entre 2:1 e 5:1). Idemura *et al*[4] prepararam diferentes materiais intercalados com $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ e $[Fe(CN)_5(CO)]^{2-}$, por troca aniónica, a partir de um LDH Mg,Al-NO_3 precursor (Mg e Al na proporção 3:1).

Para além dos ciano-complexos, existem poucos exemplos de intercalação de aniões organometálicos e, em especial, de aniões contendo os grupos ciclopentadienilo (Cp = η^5-C_5H_5) e η^6-areno. Dois estudos recentes relatam a síntese de LDHs contendo aniões ferrocenossulfonato[5,6] e ferrocenobutirato[7]. Os iões ferrocenossulfonato e ferrocenodissulfonato foram intercalados num LDH de Zn e Cr, numa proporção de 2:1, quer pelo método de coprecipitação directa[5], quer por troca aniónica a partir de um precursor Zn,Cr-Cl[6]. As propriedades electroquímicas dos materiais foram seguidas por voltametria cíclica. Numa segunda fase, os LDHs sintetizados foram sujeitos a troca aniónica com o ião CO_3^{2-}. Esta troca provocou a remoção da parte orgânica dos complexos e a incorporação de iões Fe^{3+} nas lamelas de hidróxidos, modificando, deste modo, as propriedades magnéticas do material inicial. No caso dos iões ferrocenobutirato, estes foram intercalados num LDH de Mg-Al por coprecipitação, originando um novo nanohíbrido.[7] As nanopartículas foram depositadas sobre uma superfície de pó de grafite que, posteriormente, foi utilizada para construir um compósito condutor. Este compósito foi usado como material de eléctrodo no fabrico de eléctrodos cerâmicos de carbono, renováveis, estáveis e reversíveis

electroquimicamente. Estes materiais híbridos podem ainda apresentar propriedades fotoquímicas ou fotofísicas interessantes.[8]

Recentemente, Mohanambe e Vasudevan[9] prepararam um novo híbrido orgânico-organometálico por inclusão de moléculas neutras de ferroceno nas cavidades de carboximetil-β-ciclodextrina, contidas no domínio interlamelar de um LDH. O material intercalado com carboximetil-β-ciclodextrina foi obtido por troca aniónica a partir do precursor Mg-Al-NO_3. A inclusão do ferroceno ocorreu por partição, processo em que espécies hidrofóbicas, neste caso as moléculas de ferroceno, são deslocadas de um solvente polar (mistura de metanol/água) para um meio de menor polaridade (as cavidades da ciclodextrina). O novo híbrido possui, assim, a capacidade para separar os derivados hidrofóbicos dos hidrofílicos por partição.

Neste Capítulo, apresenta-se a síntese e a caracterização de dois novos LDHs, contendo nas suas lamelas catiões Zn e Al na proporção 2:1, um deles intercalado com aniões ferrocenocarboxilato (Zn_2Al-FcCOO (**1**)), e o outro intercalado com aniões 1,1'-ferrocenodicarboxilato (Zn_2Al-Fc$(COO)_2$ (**2**)).[10] Estes materiais foram preparados pelo método de coprecipitação directa, tendo sido, posteriormente, caracterizados por análise elementar, difracção de raios-X de pós (XRDP), espectroscopia vibracional de Raman e de Infravermelho com transformadas de Fourier, ressonância magnética nuclear de sólidos de ^{13}C e ^{27}Al, com rotação segundo o ângulo mágico (MAS), e por análise termogravimétrica (TGA). Como será descrito em seguida, o rearranjo dos aniões organometálicos no domínio interlamelar depende de vários factores, incluindo a presença de um ou de dois substituintes carboxilato nas moléculas do hóspede e o grau de hidratação do material. Vários estudos demonstraram que factores desta natureza são importantes na intercalação de ácidos carboxílicos orgânicos.[11- 14] Serão também feitas comparações entre os resultados obtidos no presente trabalho e os LDHs contendo hóspedes aromáticos como o tereftalato e o benzoato.

2.2. Síntese dos materiais

Os LDHs em estudo foram preparados utilizando um método de coprecipitação, semelhante ao descrito por Drezdon,[15] que consiste na adição de uma solução aquosa constituída por nitrato de zinco e nitrato de alumínio a uma solução aquosa do ácido carboxílico e hidróxido de sódio (em quantidade suficiente para garantir a desprotonação do ácido). A proporção utilizada dos metais Zn e Al foi de 2:1. As reacções foram efectuadas sob atmosfera de azoto, utilizando água destilada desionizada. Em ambos os casos, o pH no final da reacção situava-se no intervalo 7-8. Sintetizaram-se, assim, dois novos LDHs, um contendo

o anião ferrocenocarboxilato (Figura 2.1 (a)), designado abreviadamente por Zn_2Al-FcCOO (**1**), e outro contendo o anião 1,1'-ferrocenodicarboxilato (Figura 2.1 (b)), representado por Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**).

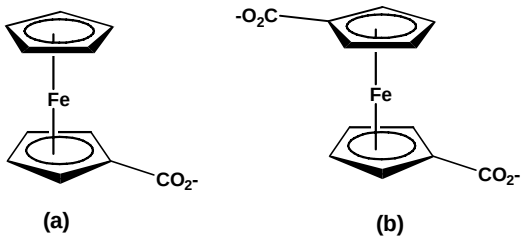


Figura 2.1: Aniões intercalados nos LDHs de Zn e Al; (a) ferrocenocarboxilato ($FcCOO^-$) (b) ferrocenodicarboxilato ($Fc(COO^-)_2$).

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

2.3.1. Análise elementar

As fórmulas moleculares dos materiais sintetizados, Zn_2Al-FcCOO (**1**) e Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**), estão conforme as composições estequiométricas desejadas, com excepção da proporção dos metais Zn/Al que é ligeiramente inferior à utilizada na solução de partida (Tabela 2.1). Este facto indica que houve uma precipitação incompleta do metal divalente, possivelmente devido ao valor do pH final (7-8) se situar no limite inferior do intervalo dito apropriado para a síntese de LDHs de Zn-Al (7-9).[16]

Tabela 2.1: Composições químicas dos LDHs sintetizados.

Composição	x[a]
$Zn_{3.5}Al_2(OH)_{11}[FcCOO]_2 \cdot 8H_2O$ (**1**)	0.364
$Zn_{3.8}Al_2(OH)_{11.6}[Fc(COO)_2] \cdot 7H_2O$ (**2**)	0.345

[a] fracção molar do metal trivalente: $x = Al^{3+}/(Zn^{2+} + Al^{3+})$.

2.3.2. Difracção de raios-X de pós

A Figura 2.2 exibe os difractogramas de raios-X de pós obtidos para os materiais sintetizados, típicos de compostos do tipo hidrotalcite, considerados razoavelmente bem cristalizados.[17]

A indexação dos picos é baseada numa simetria romboédrica (politipo $3R_1$). As reflexões basais (00l) são facilmente identificadas como séries de picos simétricos, equi-espaçados, com valores de 2θ inferiores a 30º. A combinação de picos intensos e largos indica que os materiais são de cristalinidade relativamente elevada, mas formam pequenos cristalitos. Além disso, a

variação na intensidade das sucessivas reflexões (00l) é característica de uma grande concentração de densidade electrónica no plano médio do domínio interlamelar.[11]

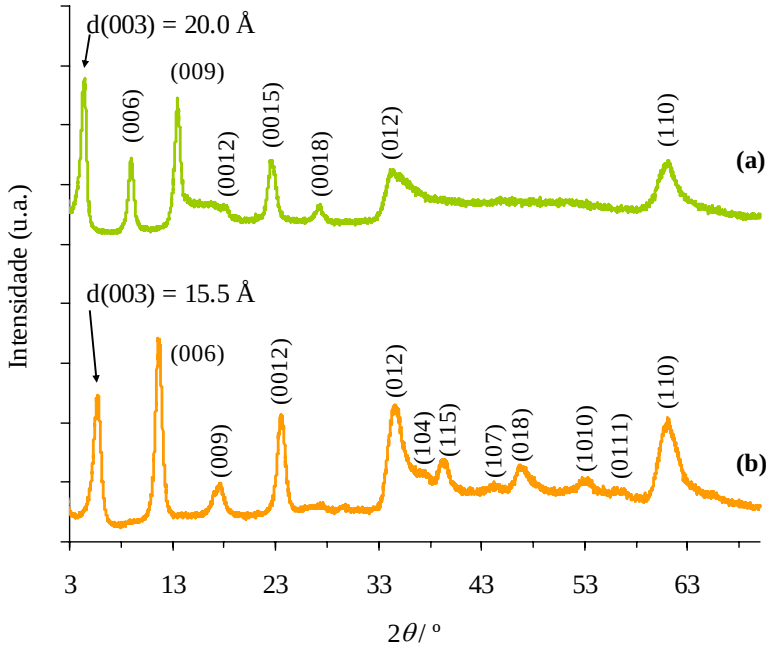


Figura 2.2: Difractogramas de raios-X de pós, à temperatura ambiente, de: (a) Zn_2Al- FcCOO (**1**) e (b) Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**).

O tamanho médio dos cristalitos na direcção z é estimado a partir dos planos (003), (006), (009), (0012) e (0015), utilizando a ***equação de Scherrer*** (2.1):

$$L = 0.9\lambda/\beta_c \cos\theta \qquad \textbf{(2.1)}$$

L = tamanho do cristalito na direcção perpendicular ao plano de reflexão (Å)
λ = comprimento de onda da radiação utilizada (Å)
β_c = largura a meia altura da reflexão corrigida para o instrumento (radianos de 2θ)
θ = ângulo de difracção de Bragg

Para o material Zn_2Al-FcCOO (**1**), o tamanho médio dos cristalitos obtido foi de 233 Å, enquanto que para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**) foi de 115 Å (Tabela 2.2).

Tabela 2.2: Dados obtidos por difracção de raios-X de pós.

LDH sintetizado	d(003) [Å]	c[a] [Å]	a[a] [Å]	A_c[b] [Å²/e]	t[c] [Å]
$Zn_{3.5}Al_2(OH)_{11}[FcCOO]_2\ 8H_2O$ **(1)**	20.0	60.05	3.04	22.0	233
$Zn_{3.8}Al_2(OH)_{11.6}[Fc(COO)_2]\ 7H_2O$ **(2)**	15.5	46.35	3.04	23.2	115

[a] Os parâmetros de rede a e c foram calculados a partir dos planos de reflexão d(110) e d(003), respectivamente. [b] Área por unidade de carga nas lamelas do tipo brucite, $A_c = (a^2\sin 60)/x$. [c] Tamanho médio dos cristalitos calculado a partir dos planos (003), (006), (009), (0012) e (0015), utilizando a equação (2.1).

Os difractogramas obtidos para os dois LDHs também possuem reflexões largas e assimétricas (*hkl*) para valores de 2θ superiores a 30º, o que é característico de estruturas lamelares turbostáticas. Muitos LDHs intercalados com aniões orgânicos exibem características estruturais semelhantes a estes.[18] O efeito turbostático é provocado por uma diminuição da ordem ao longo do eixo de empilhamento das lamelas, devido à diminuição das interacções de van der Waals entre as lamelas adjacentes e, também, à ausência de um domínio interlamelar fortemente comprimido, constituído por uma grande densidade electrónica de aniões como o carbonato. Comparando os difractogramas dos dois materiais, é evidente que o Zn_2Al-FcCOO (**1**) exibe uma maior desordem turbostática, uma vez que as reflexões *hkl* para este material são mais largas e menos intensas, e algumas não são observadas. Estas diferenças são facilmente justificadas se considerarmos as duas espécies hóspedes em causa e os seus respectivos rearranjos na região interlamelar (como será discutido em seguida).

Para ambas as amostras foi calculado o parâmetro de rede a, que corresponde à distância média entre dois catiões metálicos nas lamelas, a partir da reflexão do plano d_{110} ($a = 2d_{110}$), e obteve-se o valor de 3.04 Å. Em seguida, calculou-se o parâmetro c, a partir do máximo de difracção, que corresponde à reflexão do plano (003) e é igual a três vezes o espaçamento basal (c=3d_{003}), no caso de sistemas romboédricos. Para Zn_2Al-FcCOO (**1**), como o espaçamento basal (d_{003}) é de 20.0 Å, c tem o valor de 60.05 Å, e para Zn_2Al-Fc(COO)$_2$ (**2**), como o espaçamento basal é de 15.5 Å, c é igual a 46.35 Å. Considerando que 4.77 Å é a espessura de uma lamela do tipo brucite, o espaçamento interlamelar para **1** será de 15.2 Å e para **2** de 10.7 Å.

As dimensões das moléculas hóspedes foram estimadas utilizando como termos de comparação as estruturas dos compostos heterobimetálicos $[La_2L^1_3(CH_3OH)_4]_\infty$ (L^1 = 1,1'-ferrocenodicarboxilato) e $La_2L^2_6(CH_3OH)_2(H_2O)_5$ (L^2 = ferrocenocarboxilato), descritos por Qing-jin e colaboradores.[19] No composto $[LaL^1_3(CH_3OH)_4]_\infty$ os ligandos

ferrocenodicarboxilato(2-) apresentam-se em dois tipos de conformação, sinperiplanar (com um ângulo de torsão de 7.4º) e antiperiplanar (com um ângulo de torsão de 180º) (Figura 2.3). Nesta última conformação, o lado maior da molécula corresponde a uma distância O···O igual a 7.48 Å. Tendo em conta o raio de van der Waals do oxigénio, esta distância torna-se 10.52 Å, valor semelhante ao observado para o espaçamento interlamelar.

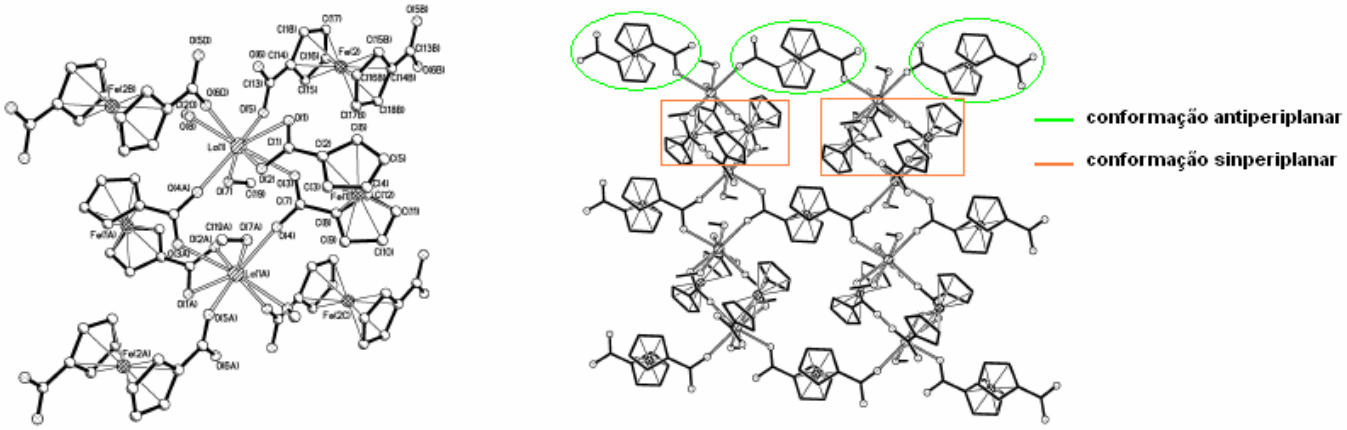


Figura 2.3: (a) Representação do ambiente de coordenação local do ião La(III) no complexo $[La_2L^1{}_3(CH_3OH)_4]_\infty$ (L^1 = 1,1'-ferrocenodicarboxilato). Os átomos de H são omitidos. (b) Bicamada do mesmo complexo mostrando as diferentes conformações e modos de coordenação dos ligandos.[19]

Portanto, parece razoável assumir que o domínio interlamelar de Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**) consista numa monocamada de aniões dispostos com o seu maior lado perpendicular às lamelas dos hidróxidos metálicos, como se mostra na Figura 2.4 (b). Nesta orientação, a área ocupada por cada molécula no plano xy será de cerca de 40 Å^2. A área por unidade de carga da matriz hospedeira (A_c) pode ser calculada usando a seguinte expressão (2.2):

$$A_c = (a^2 \sin 60)/x \qquad \begin{cases} a = \text{parâmetro de rede} \\ x = \text{fracção molar dos catiões trivalentes} \\ (x = Al^{3+} / (Zn^{2+} + Al^{3+})) \end{cases} \qquad \textbf{(2.2)}$$

Como para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (2), a = 3.04 Å e x = 0.345, então A_c será de 23.2 Å^2. (Tabela 2.1 e Tabela 2.2), resultando que a área disponível por anião divalente é de aproximadamente 46.4 Å^2, o que significa que uma monocamada de aniões ferrocenodicarboxilato consegue estabilizar a carga das lamelas hospedeiras, desde que o empacotamento destes aniões seja denso.

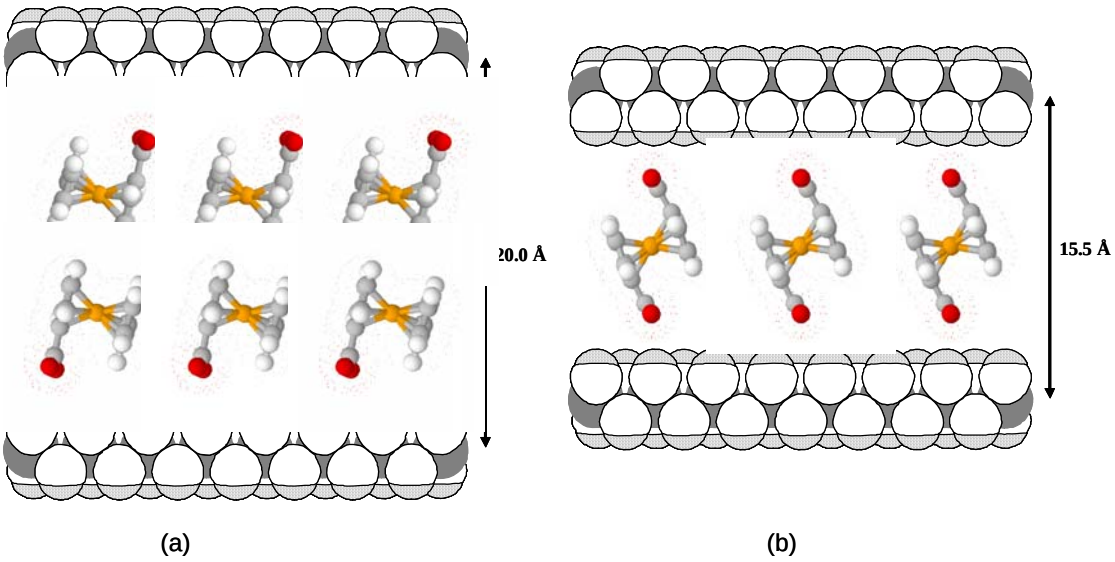


Figura 2.4: Modelos para o rearranjo das espécies hospedeiras no domínio interlamelar nas amostras hidratadas (a) Zn_2Al-FcCOO (**1**) e (b) Zn_2Al-Fc$(COO)_2$ (**2**).

A partir dos cálculos das áreas efectuados anteriormente, é possível verificar que os aniões ferrocenocarboxilato quando organizados numa única monocamada não têm a capacidade de, espacialmente, contrabalançar a carga das lamelas hospedeiras. O espaçamento interlamelar no material Zn_2Al-FcCOO (**1**) (15.2 Å) sugere que este possui uma estrutura em dupla camada dentro do domínio interlamelar. A Figura 2.4 (a) mostra a organização dos aniões hóspedes para a qual o espaçamento interlamelar calculado corresponde exactamente ao valor observado. Estruturas hóspede-hospedeiro comparáveis foram descritas por Morlat-Thérias *et al*[5,6] para LDHs de Zn e Cr intercalados com aniões ferroceno mono- e dissulfonato, em que o espaçamento basal obtido para estes materiais foi de 20.0 e 15.0 Å, respectivamente. Estes valores são semelhantes aos obtidos no presente trabalho para os carboxilatos correspondentes. Os mesmos autores propuseram rearranjos análogos para a região interlamelar dos LDHs intercalados.

Importa ainda referir que a organização interlamelar para os LDHs intercalados com ferrocenos mono e dissubstituídos é idêntica à dos que contêm os aniões benzoato e tereftalato, respectivamente, (com M^{2+}/M^{3+} ~ 2). Tal como para o anião 1,1'-ferrocenodicarboxilato, os aniões tereftalato tendem a adoptar no espaço interlamelar uma orientação vertical, pelo menos em condições de hidratação completa.[11-13,15,20] Por sua vez, os aniões benzoato formam estruturas em bicamada,[12] ou monofilmes de espécies enfaixadas, como é o caso dos obtidos para o alaranjado de metilo.[21] Em todos estes LDHs intercalados, as espécies hóspedes preferem uma orientação que permita um máximo de interacção com as

lamelas, por pontes de hidrogénio com os grupos hidroxilo, ao mesmo tempo que os grupos aromáticos hidrofóbicos se localizam no plano médio da região interlamelar, com o máximo de afastamento possível das lamelas hidrofílicas.

2.3.3. Espectroscopia vibracional

Os espectros de infravermelho dos materiais são dominados, na região de frequências mais elevadas (4000–2000 cm^{-1}), por bandas largas a cerca de 3410 cm^{-1}, atribuídas às vibrações de elongação linear O–H das moléculas de água (interlamelares e adsorvidas) e dos grupos hidroxilo das lamelas (Tabela 2.3). Em Zn_2Al-FcCOO (**1**) é visível um "ombro", de fraca intensidade, a cerca de 3090 cm^{-1}, correspondente às elongações C–H dos anéis ciclopentadienilo (Cp) do hóspede. Esta banda apresenta-se mais intensa nos espectros de Raman, situando-se a cerca de 3108 cm^{-1} para Zn_2Al-FcCOO (**1**) e a 3117 cm^{-1} para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**). Nos espectros de infravermelho, a vibração de elongação linear C–C dos anéis Cp surge a 1472 cm^{-1} para Zn_2Al-FcCOO e a 1487 cm^{-1} para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$, aparecendo ligeiramente deslocada quando comparada com as bandas correspondentes dos ácidos ferrocenocarboxílico (1475 cm^{-1}) e 1,1'-ferrocenodicarboxílico (1492 cm^{-1}). Estes dois ácidos exibem, no estado sólido, bandas intensas a cerca de 1665 e 1300 cm^{-1}, devidas às elongações C=O e C–O. Como seria de esperar, estas bandas não são observadas nos espectros dos LDHs intercalados, o que revela que as espécies hóspedes estão desprotonadas. Tal facto é confirmado pela presença de picos intensos a 1525 e 1391 cm^{-1} para Zn_2Al-FcCOO (**1**), e a 1554 e 1401 cm^{-1} para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**), correspondentes a ν_{as}(OCO) (elongação assimétrica) e ν_s(OCO) (elongação simétrica), respectivamente. Para valores de frequências inferiores a 750 cm^{-1}, os espectros de infravermelho dos dois materiais contêm algumas bandas devidas às espécies hóspedes (515 e 485 cm^{-1}) para além das que surgem referentes à matriz hospedeira. Por exemplo, a banda larga que surge a cerca de 630 cm^{-1} pode dever-se quer ao modo vibracional dos grupos hidroxilo e da água, quer à vibração metal-oxigénio ν(M–O).[22,23] As duas bandas "aguçadas" a cerca de 560 e 427 cm^{-1} correspondem à elongação (M–O) e à deformação angular (M–O–M), respectivamente. Nos espectros de Raman, a região de baixa frequência é dominada por uma banda intensa, correspondente à vibração do esqueleto da molécula de ferroceno ν_1 a 324 cm^{-1} para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**) e a 314 cm^{-1} para Zn_2Al-FcCOO (**1**), ambas ligeiramente deslocadas quando comparadas com as bandas correspondentes para $Fc(COOH)_2$ e FcCOOH.

Tabela 2.3: Principais modos vibracionais observados nos ácidos e respectivos LDHs intercalados.

	bandas de IR / (cm^{-1})	bandas de Raman/ (cm^{-1})	Vibrações
Ácido ferrocenocarboxílico	1654 (vs)		υ (C=O)
	1475 (s)		υ (C-C) dos anéis Cp
	1284 (s)		υ (C-O)
		319	υ_l
Ácido 1,1'-ferrocenodicarboxílico	1687 (vs)		υ (C=O)
	1492 (s)		υ (C-C) dos anéis Cp
	1301 (s)		υ (C-O)
		322	υ_l
Zn_2Al-FcCOO (1)	3407 (br)	3390	υ (OH)
	3086 (sh)	3108	υ (CH) dos anéis Cp
	1525 (s)		υ_{as}(OCO)
	1472 (m)	1473	υ (C-C) dos anéis Cp
	1391 (m)	1392	υ_s(OCO)
	637 (m)		υ (OH) , υ (M-O)
	554 (m)		υ (M-O)
	429 (s)		δ (M-O-M)
		314	υ_l
Zn_2Al-$(FcCOO)_2$ (2)	3420 (br)	3362	υ (OH)
		3117	υ (CH) dos anéis Cp
	1554 (s)		υ_{as}(OCO)
	1487 (m)	1480	υ (C-C) dos anéis Cp
	1401 (m)	1392	υ_s(OCO)
	625 (m)		υ (OH) , υ (M-O)
	564 (m)		υ (M-O)
	427 (s)		δ (M-O-M)
		324	υ_l

2.3.4. RMN de sólidos de ^{13}C e ^{27}Al

A Figura 2.5 mostra os espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS para os ácidos $Fc(COOH)_2$ e FcCOOH, e para os correspondentes LDHs intercalados.

O espectro do ácido ferrocenocarboxílico (FcCOOH) contém dois picos, um a δ = 180.7 ppm correspondente ao carbono do grupo carboxilo, e outro, com ombros, a δ = 70.8 ppm devido aos carbonos do grupo ciclopentadienilo. O ombro a δ = 72.7 ppm é atribuído ao carbono do grupo Cp que está ligado ao grupo carboxílico (carbono *ipso*). Analogamente, no espectro do ácido 1,1'-ferrocenodicarboxílico ($Fc(COOH)_2$) são exibidos o mesmo tipo de picos referidos para o FcCOOH a δ = 175.1 e a 73.2 ppm, respectivamente, embora neste último caso não se observe o ombro para o carbono *ipso*. A principal diferença entre os espectros dos ácidos e dos LDHs intercalados consiste no desvio considerável dos picos

relativos ao carbono *ipso* para campos baixos, provavelmente devido à desprotonação dos grupos carboxílicos.

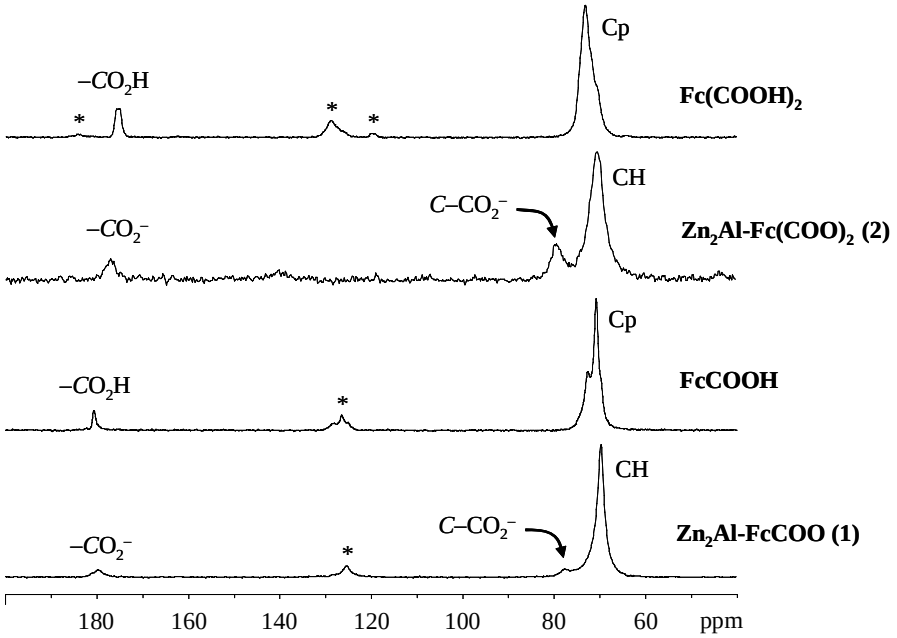


Figura 2.5: Espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS de: $Fc(COOH)_2$, Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**), FcCOOH e Zn_2Al-FcCOO (**1**).

A Figura 2.6 apresenta os espectros de RMN de ^{27}Al MAS (a) e de triplo quantum (3Q) ^{27}Al MAS (b) para o material Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**). O espectro (a) contém um pico intenso a δ = 14 ppm, com um ombro largo a baixa frequência, correspondente à presença de alumínio octaédrico. Na literatura encontram-se espectros semelhantes obtidos para os LDHs Zn-Al-CO_3 e Mg-Al-CO_3.[24,25] O espectro de RMN 3Q ^{27}Al MAS para o material Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ mostra, claramente, a existência de dois tipos diferentes de alumínio com as ressonâncias S1 e S2 sobrepostas (Figura 2.6). O pico S1, a δ ca. 16 ppm (F1) [δ ca. 14 ppm (F2)], exibe uma distribuição isotrópica dos desvios químicos. É provável que este facto se deva à presença de um vasto número de ambientes locais de alumínio ligeiramente diferentes, gerados por uma inserção aleatória dos catiões de alumínio nas lamelas.[25] O ombro (S2), a baixa frequência F2, é essencialmente não distribuído, mas possui uma constante média de acoplamento quadrupolar superior a S1. Foram obtidos resultados semelhantes através de espectros 1-D e 2-D para o material Zn_2Al-FcCOO (**1**) (não exibidos).

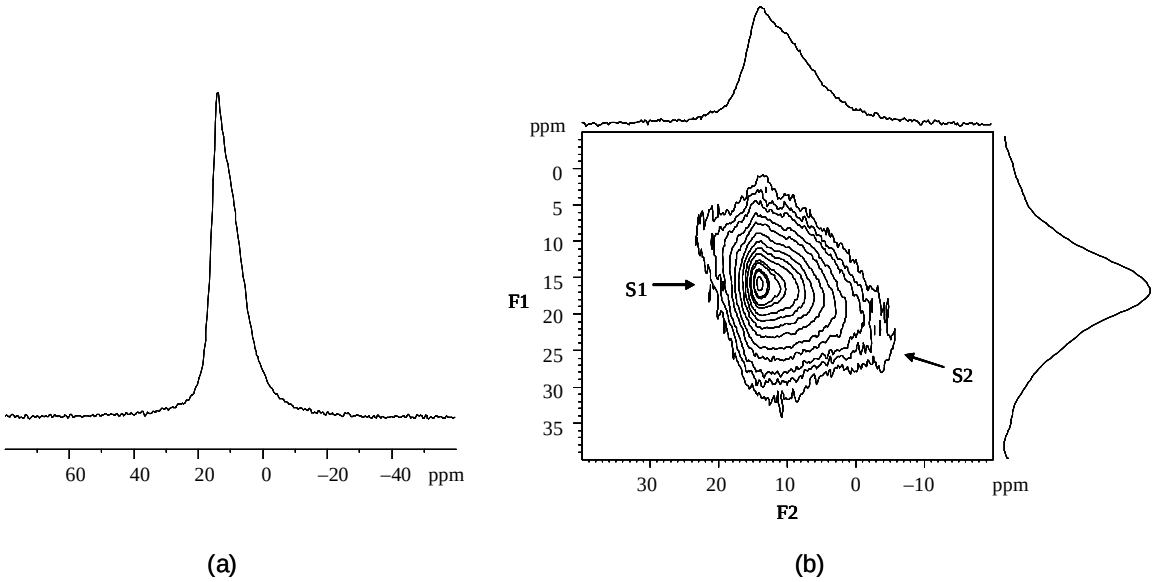


Figura 2.6: Espectros de RMN de ^{27}Al para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**) (a) ^{27}Al MAS e (b) 3Q ^{27}Al MAS.

2.3.5. Análise termogravimétrica

A Figura 2.7 exibe as curvas termogravimétricas obtidas para os materiais Zn_2Al-FcCOO (**1**) e Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**).

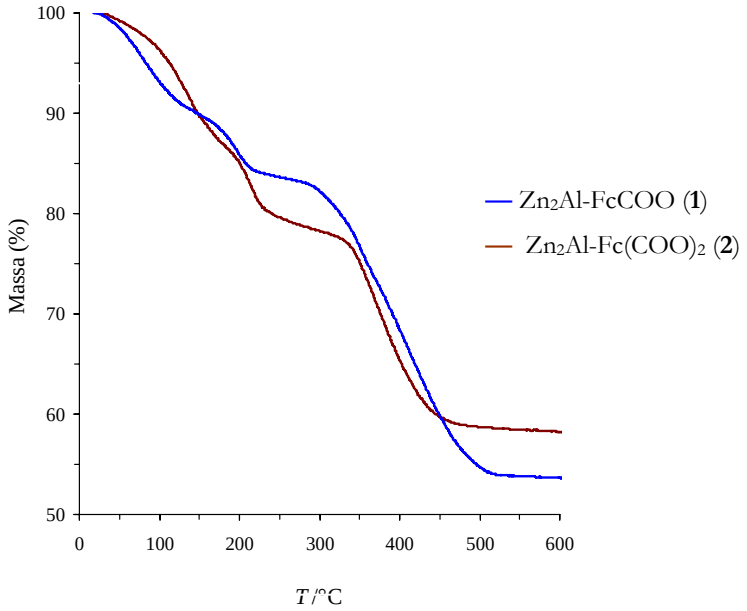


Figura 2.7: Curvas termogravimétricas para os materiais Zn_2Al-FcCOO (**1**) e Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**).

Ambas as curvas contêm três regiões principais de perda de massa. A primeira região corresponde à remoção da água presente no domínio interlamelar e ocorre da temperatura ambiente até cerca de 160 °C para Zn_2Al-FcCOO (**1**) (com uma perda de 10.6% de massa,

DTG_{max} = 80 °C) e até 180 °C para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**) (com uma perda de massa de 13.1%, DTG_{max} = 140 °C). A segunda região, no intervalo 160–230 °C para Zn_2Al-FcCOO (**1**) (DTG_{max} = 196 °C) e 180–240 °C para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**) (DTG_{max} = 214 °C), deve-se à eliminação parcial dos grupos hidroxilo das lamelas de hidróxidos.[26-28] A terceira região, de aproximadamente 280 °C até 520 °C, corresponde à desidroxilação completa e à eliminação/decomposição parcial dos iões organometálicos intercalados. Neste intervalo a perda de massa é maior para o material **1** (28.1%) do que para o material **2** (20.2%), o que é consistente com o facto do primeiro material possuir, aproximadamente, o dobro de unidades ferrocenilo intercaladas, dado que a carga deste anião é inferior.

2.3.6. Difracção de raios-X de pós a diferentes temperaturas

A Figura 2.8 mostra os difractogramas para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**) registados com o aumento da temperatura no intervalo 25–450 °C.

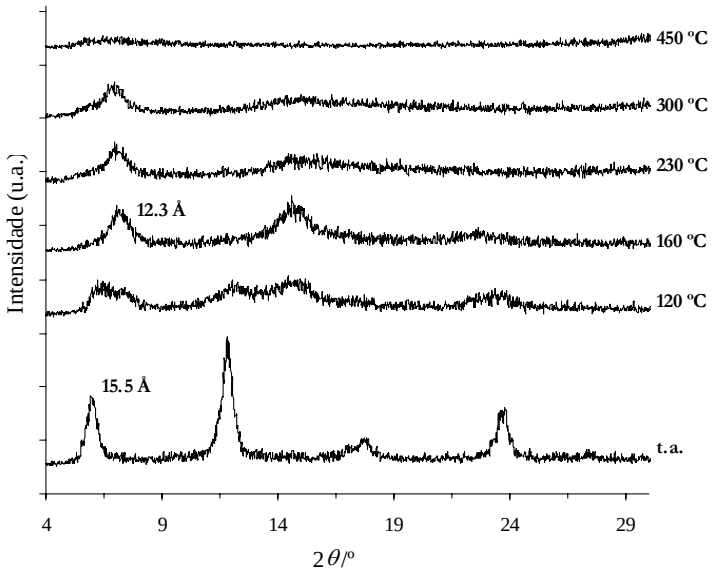


Figura 2.8: Padrões de raios-X de pós, registados a diferentes temperaturas, para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**); os espaçamentos d(003) para a fase expandida (15.5 Å) e para a fase colapsada (12.3 Å) estão assinalados.

Os difractogramas contêm apenas as reflexões basais, a partir das quais pode ser deduzido o espaçamento interlamelar do LDH. Como foi descrito anteriormente, o material **2** consiste numa fase expandida, à temperatura ambiente, caracterizado por um espaçamento basal de 15.5 Å. À temperatura de 120 ºC, a fase expandida continua a ser observada, embora com as reflexões basais reduzidas em intensidade e desviadas ligeiramente para ângulos superiores. Além desta fase, é possível identificar uma nova fase colapsada, caracterizada por

um espaçamento basal de 12.3 Å. A esta temperatura, a quantidade de água estimada foi de 59% da quantidade total inicial. Aquecendo a amostra até 160 ºC, existe uma conversão completa da fase expandida na fase colapsada (quantidade de água = 19% da quantidade total inicial). O espaçamento basal de 12.3 Å sugere um espaçamento interlamelar de 7.5 Å, o qual coincide com um modelo em que as moléculas hóspedes adoptam uma posição em que a sua "menor dimensão" é aproximadamente perpendicular às lamelas hospedeiras (Figura 2.9), o que significa que a remoção da água da região interlamelar é acompanhada por uma reorientação dos aniões organometálicos intercalados. Pode assumir-se, então, que as unidades ferrocenilo não se dispõem horizontalmente, mas sim ligeiramente inclinadas em relação às lamelas, de modo a poderem estabelecer pontes de hidrogénio entre os grupos carboxilatos e os grupos hidroxilo das lamelas.

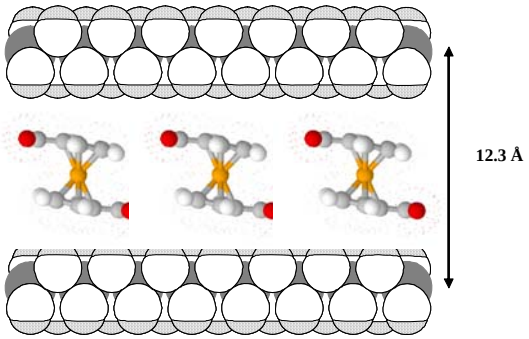


Figura 2.9: Modelo para o rearranjo dos aniões no material Zn_2Al-$FC(COO)_2$ (**2**) desidratado (fase colapsada).

A reflexão basal (003) da fase colapsada não se altera muito até 300 °C, apesar da desidroxilação parcial das lamelas. Acima desta temperatura ocorre a transformação para uma fase amorfa (durante a terceira região de perda de massa observada na curva termogravimétrica). Num outro ensaio, uma amostra de Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**) foi aquecida até 160 °C e, após a medição do padrão de raios-X de pós, foi arrefecida até à temperatura ambiente, sob ar húmido, sendo o seu padrão de raios-X de pós medido novamente (Figura 2.10).

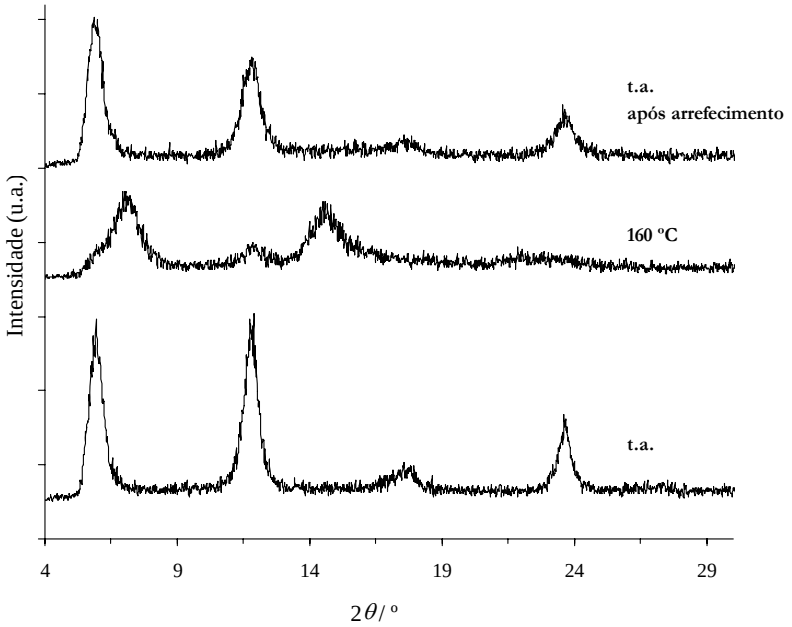


Figura 2.10: Padrões de difracção de raios-X de pós para Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**), registados à temperatura ambiente, a 160 ºC, e novamente à temperatura ambiente, após arrefecimento da amostra a partir de 160 ºC, sob ar húmido.

Os resultados mostram uma recuperação total da fase expandida, indicando que a transformação estrutural descrita anteriormente é completamente reversível por hidratação. A análise termogravimétrica desta amostra, registada após a medição do seu raios-X de pós, indica que, dentro do erro experimental, a quantidade total de água agora presente é igual ao valor inicial. A recuperação da fase expandida demonstra que o aquecimento até 160 °C não provoca a ligação covalente dos aniões aos grupos hidroxilo das lamelas. Estes resultados são semelhantes aos descritos por Kooli *et al*[12] para o LDH Mg_2Al-TA (TA = tereftalato) preparado por coprecipitação a pH constante. Neste caso, o anião tereftalato adoptava, inicialmente, uma orientação vertical entre as lamelas mas, acima de 150 °C, a estrutura expandida colapsava e a posição da reflexão (003) era desviada de 14.6 para 8.9 Å, o que sugeria uma reorientação horizontal dos aniões. O arrefecimento da amostra até à temperatura ambiente, sob ar húmido, levava à completa recuperação da orientação vertical dos aniões, tal como no presente trabalho.

A Figura 2.11 mostra os difractogramas obtidos para o material Zn_2Al-FcCOO (**1**), registados durante o aquecimento da amostra no intervalo 25–450 °C.

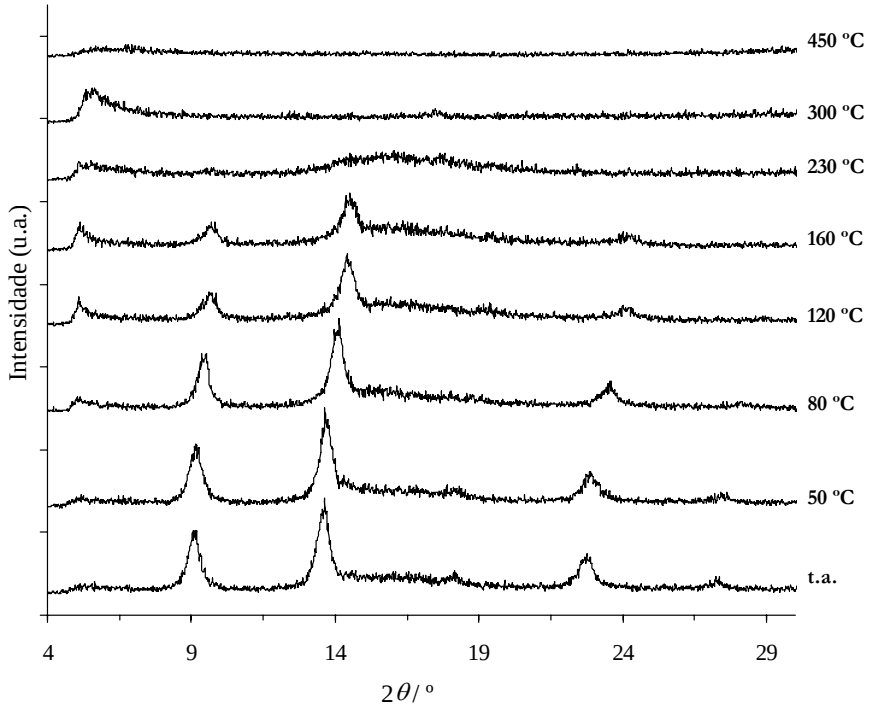


Figura 2.11: Padrões de difracção de raios-X de pós, registados a diferentes temperaturas durante o aquecimento da amostra, para Zn_2Al-FcCOO (**1**).

Neste caso, os resultados não revelaram a formação de uma nova fase colapsada. Verificou-se apenas uma contracção gradual da separação interlamelar até 160 ºC, como é evidente a partir do ligeiro desvio das reflexões basais para valores de 2θ mais elevados. O pico (003) não é observado claramente nestes padrões de difracção, provavelmente devido à natureza do porta amostras. A 230 ºC, as reflexões (00l) desaparecem, sendo apenas visível uma reflexão fraca e muito larga para valores de 2θ entre 13 e 20 °. Como consequência, a estrutura lamelar é quebrada por desidroxilação parcial que, como revelado pelos resultados da termogravimetria, ocorre no intervalo 160–230 °C. A 300 ºC, a transformação do material para uma fase amorfa completa-se e não ocorrem alterações adicionais até 450 ºC.

2.4. Conclusões

Sintetizaram-se hidróxidos duplos lamelares de Zn e Al, intercalados com aniões organometálicos hóspedes do tipo ferrocenocarboxilato, por coprecipitação em solução aquosa. Após caracterização dos materiais, verificou-se que no caso de 1,1'-ferrocenodicarboxilato, o espaçamento interlamelar, no material hidratado, indicava que as espécies hóspedes adoptavam uma conformação antiperiplanar, organizando-se numa

monocamada com a "maior dimensão" perpendicular às lamelas hospedeiras. A fase colapsada resultante após tratamento térmico a 300 ºC é estável, já que a estrutura lamelar se mantém e continua a ser identificada por difracção de raios-X de pós. No caso dos aniões hóspedes ferrocenocarboxilato, pôde concluir-se que estes formam estruturas em bicamada na região interlamelar dos LDHs. Os grupos carboxilato provavelmente estabelecem ligações por ponte de hidrogénio com as lamelas dos hidróxidos metálicos, localizando-se os grupos aromáticos no centro do domínio interlamelar. Esta orientação origina, deste modo, uma região hidrofóbica do tipo "membrana". Destas características estruturais resulta um material que possui propriedades interessantes a nível de adsorção, como por exemplo, a capacidade de captar moléculas orgânicas e de as armazenar numa direcção perpendicular às lamelas. A capacidade "ligante" da região interlamelar pode também proporcionar um ambiente adequado para a ocorrência de reacções fotoquímicas se contiver moléculas fotoactivas.[8]

2.5. Referências

[1] V. Rives, M. A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 61.

[2] S. Miyata, T. Hirose, *Clays Clay Min.* **1978**, *26*, 441.

[3] S. Kikkawa, M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 191.

[4] S. Idemura, E. Suzuki, Y. Ono, *Clays Clay Min.* **1989**, *37*, 553.

[5] S. Therias, B. Lacroix, B. Schöllhorn, C. Mousty, P. Palvadeau, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *454*, 91.

[6] S. Morlat-Thérias, C. Mousty, P. Palvadeau, P. Molinié, P. Léone, J. Rouxel, C. Taviot-Guého, A. Ennaqui, A. de Roy, J. P. Besse, *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 143.

[7] P. Wang, G. Zhu, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 36.

[8] M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 399.

[9] L. Mohanambe, S. Vasudevan, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2128.

[10] S. Gago, M. Pillinger, T. M. Santos, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1389.

[11] M. Vucelic, G. D. Moggridge, W. Jones, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8328.

[12] F. Kooli, I. C. Chisem, M. Vucelic, W. Jones, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1969.

[13] S. P. Newman, S. J. Williams, P. V. Coveney, W. Jones, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 6710.

[14] N. Iyi, K. Kurashima, T. Fujita, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 583.

[15] M. A. Drezdon, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4628.

[16] A. De Roy, C. Forano, J. P. Besse, In *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives), Nova Science Publishers, Inc., New York, **2001**, pp. 1-37.

[17] V. A. Drits, A. S. Bookin, In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; V. Rives, Ed., Nova Science Publishers, Inc., New York, **2001**, pp. 39-92.

[18] V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse, F. Abraham, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4293.

[19] G. Dong, L. Yu-ting, D. Chun-ying, M. Hong, M. Qing-jin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2519.

[20] S. P. Newman, W. Jones, *New J. Chem.* **1998**, 105.

[21] U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti, G. G. Aloisi, F. Elisei, *Langmuir* **1999**, *15*, 4454.

[22] W. Kagunya, R. Baddour-Hadjean, F. Kooli, W. Jones, *Chem. Phys.* **1998**, *236*, 225.

[23] J. T. Kloprogge, R. L. Frost in *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives), Nova Science Publishers, Inc., New York, **2001**, pp. 139-192.

[24] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.* **1989**, *37*, 396.

[25] J. Rocha, M. del Arco, V. Rives, M. A. Ulibarri, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2499.

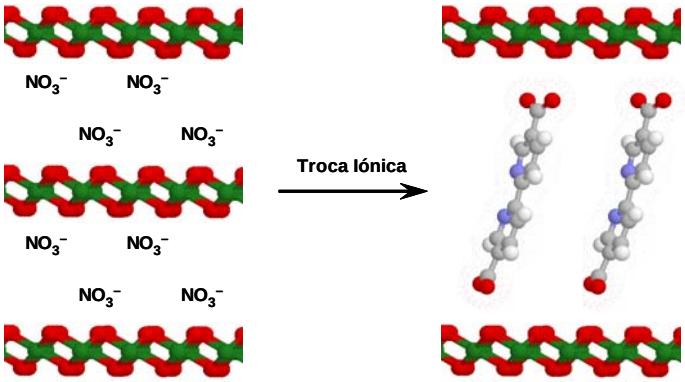
[26] F. Kooli, C. Depège, A. Ennaqadi, A. De Roy, J. P. Besse, *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 92.

[27] I. Crespo, C. Barriga, M. A. Ulibarri, G. González-Bandera, P. Malet, V. Rives, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1518.

[28] F. Rey, V. Fornés, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2233.

CAPÍTULO 3

HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE ZINCO E ALUMÍNIO INTERCALADOS COM DIFERENTES ANIÕES DICARBOXILATO E IMOBILIZAÇÃO DE ESPÉCIES DE OXOMOLIBDÉNIO



ÍNDICE

3.1. INTRODUÇÃO 62
3.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS 64
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 65
3.3.1. Análise elementar 65
3.3.2. Difracção de raios-X de pós 66
3.3.3. Espectroscopia vibracional 70
3.3.4. RMN de sólidos de ^{13}C e ^{27}Al 71
3.3.5. Análise termogravimétrica 72
3.3.6. Estudos de adsorção de azoto 73
3.3.7. Estudos de EXAFS 73
3.3.8. Estudos catalíticos 81
3.4. CONCLUSÕES 84
3.5. REFERÊNCIAS 85

3.1. INTRODUÇÃO

Estudos recentes abordam a intercalação de aniões carboxilato em hidróxidos duplos lamelares (LDHs), devido às suas propriedades e potenciais aplicações.[1] A intercalação de tereftalato e benzoato tem atraído particular atenção, uma vez que estes aniões podem-se orientar de diferentes modos no domínio interlamelar, consoante as condições.[2] Jones e colaboradores[3] demonstraram, através de métodos experimentais e de simulações computacionais, que a orientação do anião tereftalato depende fortemente da densidade de carga nas lamelas e da quantidade de água presente na região interlamelar. Foram estudados LDHs de zinco e alumínio contendo uma mistura de aniões: tereftalato, 1,2-benzenodicarboxilato, 1,3-benzenodicarboxilato e benzoato[4], e os resultados mostraram que os aniões tereftalato são preferencialmente intercalados. Daqui resulta a possibilidade de utilizar estes materiais na separação química dos referidos aniões em solução.

Vários LDHs contendo diferentes tipos de compostos de coordenação e óxidos metálicos, por exemplo ftalocianinas, ciano e oxalato-complexos, e polioxometalatos, têm sido preparados por troca iónica.[5-7] A intercalação em LDHs de complexos metálicos, em especial com ligandos quelantes, nomeadamente nitrilotriacetato e etilenodiaminotetracetato, tem sido conseguida quer directamente, por intercalação do complexo, quer indirectamente, através da formação *in situ* do complexo por reacção com o ligando intercalado no LDH.[8-13] Assim, os LDHs contendo ligandos quelantes podem ser vistos como materiais de complexação no estado sólido, para iões metálicos. Por conseguinte, podem ser aplicados na recuperação de metais de transição e/ou de metais radioactivos, em solução aquosa, bem como na heterogeneização de catalisadores homogéneos.

Os complexos de molibdénio(VI) são, de um modo geral, catalisadores versáteis na oxidação de compostos orgânicos.[14,15] Uma das mais importantes reacções, a nível industrial, que é catalisada, com grande actividade e selectividade, por compostos solúveis de Mo(VI), é a epoxidação do propileno a óxido de propileno na presença de hidroperóxidos de alquilo.[16,17] Recentemente, os complexos do tipo $MoO(O_2)_2(L_1)(L_2)$ e $MoO_2X_2(L_1)(L_2)$ (X = Cl, Br, CH_3), com diferentes combinações de ligandos L_1 e L_2, têm sido estudados extensivamente como catalisadores de reacções de epoxidação, utilizando o *t*-butil-hidroperóxido (TBHP) como fonte de oxigénio.[18-24] A solubilidade do complexo e a acidez de Lewis do centro metálico são propriedades importantes que podem ser ajustadas por variação de X e/ou de L, o que permite preparar catalisadores com elevada actividade e selectividade.

Todavia, apesar dos resultados promissores obtidos em catálise homogénea com oxocomplexos de molibdénio(VI), tem vindo a aumentar o interesse em estudar e preparar catalisadores heterogéneos, uma vez que estes podem ser facilmente separados do meio reaccional e reciclados, o que é de particular interesse para a indústria.[25-27] Para a preparação destes catalisadores, uma estratégia possível é coordenar os complexos metálicos a óxidos inorgânicos, através de ligandos azotados. Por exemplo, complexos de molibdénio(VI) foram suportados em polímeros contendo imidazol e revelaram-se catalisadores recicláveis na epoxidação de olefinas com TBHP.[28-30] Em materiais inorgânicos, normalmente utilizam-se alcoxissilanos.[31,32] Thiel e colaboradores[33,34] ancoraram covalentemente complexos do tipo $MoO(O_2)_2$(L-L), em silica mesoporosa, MCM-41, derivatizada com o ligando bidentado pirazolilpiridina. Complexos de molibdénio(VI) do tipo $MoO_2Cl_2(L_1)(L_2)$ foram também imobilizados em MCM-41, derivatizado com ligandos monodentados de nitrilo e ligandos bidentados.[35-37]

Corma e colaboradores[38-40] descreveram outro método para a imobilização de oxocomplexos de molibdénio, intercalando deste modo o anião $[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)_2]^{2-}$ em LDHs de zinco e alumínio. O material funcionou como catalisador heterogéneo na oxidação de tióis, utilizando o oxigénio como oxidante ou o ar.

No presente Capítulo, sintetizaram-se vários LDHs de zinco e alumínio, contendo aniões tereftalato (TPH), bifenil-4,4'-dicarboxilato (BPH) e 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC).[41]

Os aniões TPH e BPH foram intercalados directamente nos LDHs, por coprecipitação, a partir de uma solução aquosa. Os aniões BDC foram, por sua vez, incorporados por troca aniónica a partir de um LDH precursor de zinco e alumínio, que continha aniões nitrato no domínio interlamelar (Zn_2Al-NO_3). Deste modo, preparou-se um material com grande

potencialidade para ser utilizado como "ligando sólido", o qual foi testado como suporte de oxocomplexos de molibdénio(VI). Para este efeito, adicionou-se o aducto $MoO_2Cl_2(THF)_2$ ao material sintetizado e obteve-se um novo LDH.[42]

Os materiais preparados foram caracterizados por diversas técnicas: análise elementar, difracção de raios-X de pós (XRDP), espectroscopias vibracionais de Raman e de Infravermelho com transformadas de Fourier, ressonância magnética nuclear de sólidos de ^{13}C e ^{27}Al, com rotação segundo o ângulo mágico (MAS), e análise termogravimétrica (TGA). O ambiente local médio dos catiões Zn^{2+} nas lamelas dos LDHs e a estrutura local dos centros de molibdénio suportados foram estudados por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), na região EXAFS, na fronteira-K de zinco e na fronteira-K de molibdénio, respectivamente.

Para o LDH contendo as espécies de oxomolibdénio, foram também efectuados os testes catalíticos para a epoxidação de olefinas, utilizando o TBHP como oxidante.

3.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS

Os LDHs contendo os aniões tereftalato (TPH) e bifenil-4,4'-dicarboxilato (BPH) foram preparados utilizando um método de coprecipitação, semelhante ao descrito por Drezdon.[43] A síntese consistiu na adição de uma solução aquosa de nitrato de zinco e nitrato de alumínio (Zn/Al = 2) a uma solução aquosa de ácido tereftálico, ou ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico (consoante o caso), e de hidróxido de sódio. Deste modo, obtiveram-se dois LDHs, um contendo o anião TPH (Figura 3.1 (a)), designado abreviadamente por Zn_2Al-TPH (**3**), e outro contendo o anião BPH (Figura 3.1 (b)), representado por Zn_2Al-BPH (**4**).

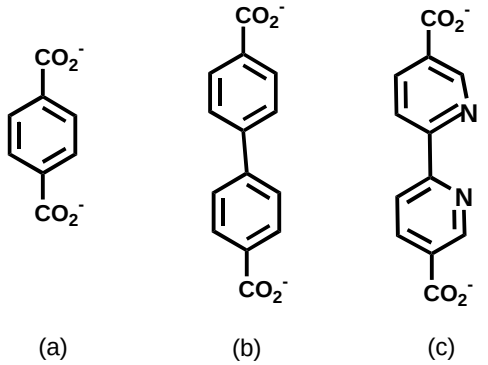


Figura 3.1: Aniões intercalados nos LDHs de Zn e Al; (a) tereftalato (TPH), (b) bifenil-4,4'-dicarboxilato (BPH) e (c) 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC).

O LDH contendo iões nitrato, Zn_2Al-NO_3 (**5**), foi também sintetizado segundo um método de coprecipitação.[44] A uma solução aquosa de nitrato de sódio e hidróxido de sódio, foi adicionada uma solução aquosa de nitrato de zinco e nitrato de alumínio (Zn/Al = 2).

Posteriormente, procedeu-se à troca dos aniões NO_3^- pelos iões BDC (Figura 3.1 (c)). Para este efeito, adicionou-se 1.0 g do material $Zn_2Al\text{-}NO_3$ (**5**), em suspensão aquosa, a uma solução/suspensão de ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico, em DMF, contendo dois equivalentes de KOH. O material resultante designou-se abreviadamente por Zn_2Al-BDC (**6**).

Por último, adicionou-se um ligeiro excesso do aducto $MoO_2Cl_2(THF)_2$, em CH_2Cl_2, a uma suspensão do material Zn_2Al-BDC (**6**), também em CH_2Cl_2. Ao novo LDH deu-se o nome de Zn_2Al-BDC/Mo (**7**), prevendo-se, à partida, a formação de um complexo suportado do tipo MoO_2Cl_2(N-N). O material apresentava uma tonalidade azul pálido, possivelmente devida à presença de alguns centros de Mo(V).

Preparou-se ainda o composto MoO_2Cl_2(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**8**) para ser usado como modelo em estudos de EXAFS (na fronteira-K de molibdénio) e em estudos catalíticos. A síntese foi efectuada seguindo o método referido para Zn_2Al-BDC/Mo (**7**). Aliás, este é o método geral utilizado na síntese de complexos octaédricos *cis*-MoO_2.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1. Análise elementar

Pelos resultados obtidos da análise elementar dos materiais sintetizados, foi possível chegar às respectivas fórmulas moleculares que constam na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composições químicas para os LDHs sintetizados.

Composição	x [a]
$Zn_{3.6}Al_2(OH)_{11.2}$[TPH] $\cdot 5.5H_2O$ (**3**)	0.36
$Zn_{3.6}Al_2(OH)_{11.2}$[BPH] $\cdot 5H_2O$ (**4**)	0.36
$Zn_{2.9}Al_2(OH)_{9.8}[NO_3]_2 \cdot 3.5H_2O$ (**5**)	0.41
$Zn_{2.9}Al_2(OH)_{9.8}$[BDC] $\cdot 7H_2O$ (**6**)	0.41

[a] Fracção molar do metal trivalente: $x = Al^{3+}/(Zn^{2+} + Al^{3+})$.

Em todos os casos, observa-se uma razão Zn/Al inferior à utilizada nas soluções de partida. Nos materiais Zn_2Al-TPH (**3**) e Zn_2Al-BPH (**4**) esta razão é de 1.8 e em $Zn_2Al\text{-}NO_3$ (**5**) e Zn_2Al-BDC (**6**) é de 1.45. Este facto sugere que a precipitação do catião divalente foi incompleta, o que se deve, provavelmente, ao pH da reacção (7–8), após o tratamento hidrotérmico, se situar na zona mínima do intervalo adequado para a síntese de LDHs de Zn e Al, como já foi referido no Capítulo anterior.[45] Os minerais do tipo hidrotalcite ocorrem na

natureza com valores de x no intervalo 0.22–0.33. Com base em considerações cristalográficas, o valor 0.33 tem sido assumido como o limite superior de x, mesmo para os LDHs sintetizados.[46] Contudo, foram preparados e caracterizados sistemas de Zn-Al contendo iões carbonato com valores de x no intervalo 0.3–0.4.[47]

A análise de Mo para Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) revelou uma percentagem em massa de 11.2 % (1.17 mmol g^{-1}), o que indica que praticamente todo o complexo adicionado em solução foi suportado no material.

3.3.2. Difracção de raios-X de pós

Os difractogramas obtidos para Zn_2Al-TPH (**3**) e Zn_2Al-BPH (**4**) (Figura 3.2), bem como para Zn_2Al-NO_3 (**5**), Zn_2Al-BDC (**6**) e Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) (Figura 3.3), são típicos de materiais do tipo hidrotalcite, com reflexões (00l) intensas e simétricas, cuja indexação é baseada numa simetria romboédrica (politipo $3R_1$). Nos casos de Zn_2Al-NO_3 (**5**), Zn_2Al-BDC (**6**) e Zn_2Al-BDC/Mo (**7**), a presença de reflexões largas e assimétricas (01l) indicam alguma desordem no empilhamento das lamelas, do tipo das estruturas turbostáticas ou de mistura de politipos romboédricos e hexagonais.[48] Em ambos os padrões de XRDP, não é evidente a presença de $Al(OH)_3$ (gibsite a 18.4º ou "bayerite" a 18.8º).

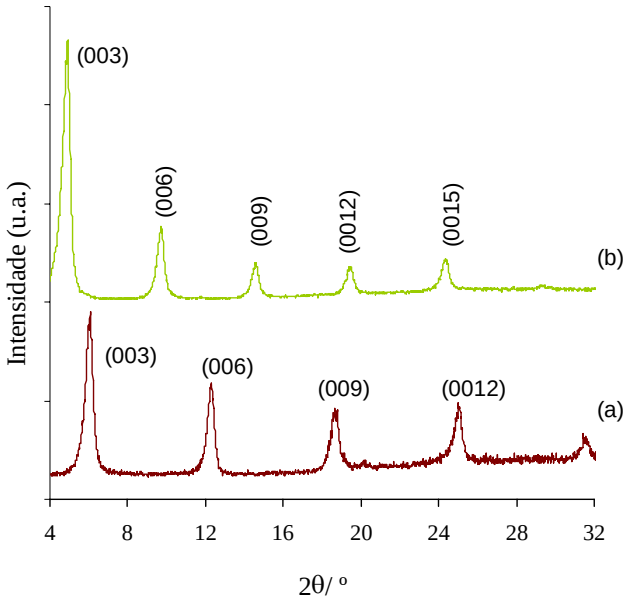


Figura 3.2: Difractogramas de raios-X de pós, à temperatura ambiente, de: (a) Zn_2Al-TPH (**3**) e (b) Zn_2Al-BPH (**4**).

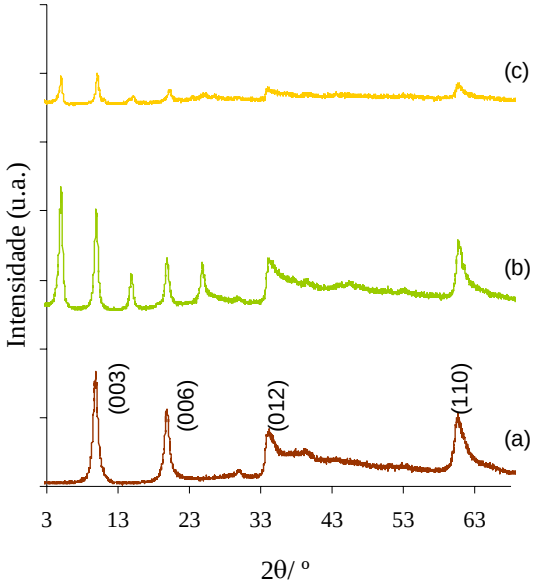


Figura 3.3: Difractogramas de raios-X de pós, à temperatura ambiente, de: (a) Zn_2Al-NO_3 (**5**), (b) Zn_2Al-BDC (**6**) e (c) Zn_2Al-BDC/Mo (**7**).

No difractograma de Zn_2Al-TPH (**3**) são observadas cinco reflexões, para valores de 2θ inferiores a 32º, e a distância correspondente à reflexão (003) é 14.62 Å. Assumindo que a espessura da lamela do tipo brucite é 4.8 Å, temos um espaçamento interlamelar de 9.85 Å (Figura 3.4). Este valor é concordante com o estimado para o espaço ocupado pelo anião TPH, cerca de 9.8-10.1 Å quando intercalado de forma perpendicular às lamelas hospedeiras.[49]

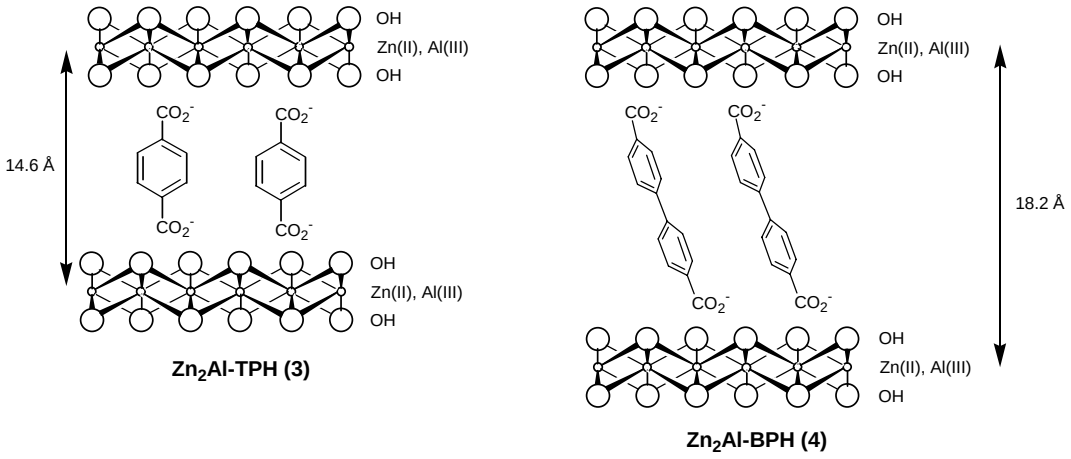


Figura 3.4: Modelos para a orientação dos aniões tereftalato (TPH) e bifenil-4,4'-dicarboxilato (BPH) nos LDHs preparados.

O difractograma de Zn_2Al-BPH (**4**) contém seis picos (00l), e o valor de d_{003} é de 18.24 Å. Considerando os dados da estrutura cristalina descritos para um material de cádmio contendo

este anião,[50] o tamanho do anião BPH é, aproximadamente, 14.4 Å (incluindo o raio de van der Waals dos átomos de oxigénio). Tendo em conta a espessura da lamela, seria de esperar um espaçamento basal de 19.2 Å (se os aniões se dispusessem de forma perpendicular às lamelas hospedeiras). No entanto, observa-se um espaçamento cerca de 1 Å menor, o que sugere que os aniões estão ligeiramente inclinados (como é ilustrado na Figura 3.4).

Para Zn_2Al-NO_3 (**5**) foi calculado o parâmetro de rede *a* ($a = 2d_{110}$) e obteve-se o valor de 3.06 Å. Thenevot *et al*[47] referem, no estudo de LDHs de Zn e Al, que este parâmetro diminui, de forma contínua, em função do valor de x. Utilizando estes dados, para um LDH com x = 0.41 é esperado um valor de *a* de 3.056 Å, o que está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

Xu e Zeng[51] prepararam vários LDHs de Mg-Al-NO_3, com diferentes proporções Mg/Al, e descreveram três modelos possíveis para a orientação dos aniões nitrato no espaço interlamelar: "flat lying", "tilt-lying" e "stick-lying" (Figura 3.5).

De acordo com o modelo "flat lying", os aniões NO_3^- distribuem-se, uniformemente, ao longo do plano médio do espaço interlamelar, numa monocamada, com os seus planos moleculares paralelos às lamelas do tipo brucite (Figura 3.5 (a)). No modelo "tilt-lying", os aniões dispõem-se de forma inclinada segundo um determinado ângulo, inferior a 90º, (Figura 3.5 (b)), enquanto que no modelo "stick-lying" distribuem-se, alternadamente, junto às lamelas superior e inferior da mesma galeria (Figura 3.5 (c)).

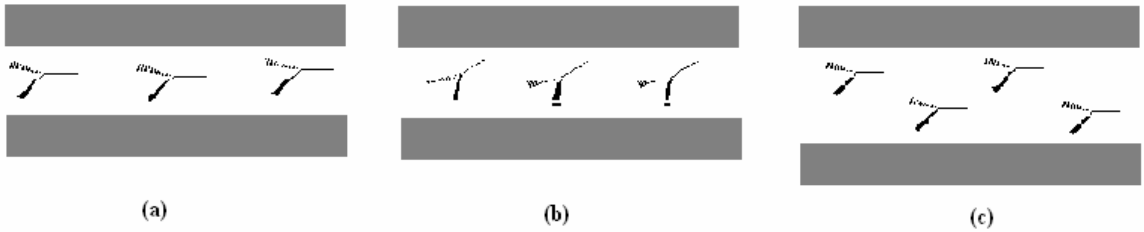


Figura 3.5: Modelos possíveis para a organização dos aniões nitrato nos LDHs: (a) "flat-lying" (b) "tilt-lying" (c) "stick-lying".

A área obtida por unidade de carga nas lamelas (cálculo efectuado segundo a expressão 2.2 do Capítulo anterior) para Zn_2Al-NO_3 (**5**) é 19.8 $Å^2$. A área ocupada pelo ião nitrato (Figura 3.6) calculada considerando o modelo "flat-lying" é de 23.1 $Å^2$, o que implica que os aniões NO_3^- não podem estar organizados segundo este modelo. Assim, uma hipótese mais plausível será a de que estes aniões se disponham de acordo com o modelo "tilt-lying". Dado que a espessura das lamelas do tipo brucite é 4.77 Å, o espaçamento basal para os aniões NO_3^-

, numa orientação vertical, seria de, pelo menos, 9.43 Å (=4.77 + 4.66). Como para o material sintetizado no presente trabalho, se obteve um espaçamento basal de 8.98 Å (=d_{003}), isto leva-nos a supor que os aniões estejam inclinados em relação às lamelas hospedeiras. Contudo, o modelo "stick-lying" também deve ser considerado como outra alternativa possível.

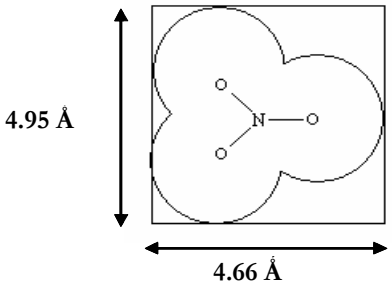
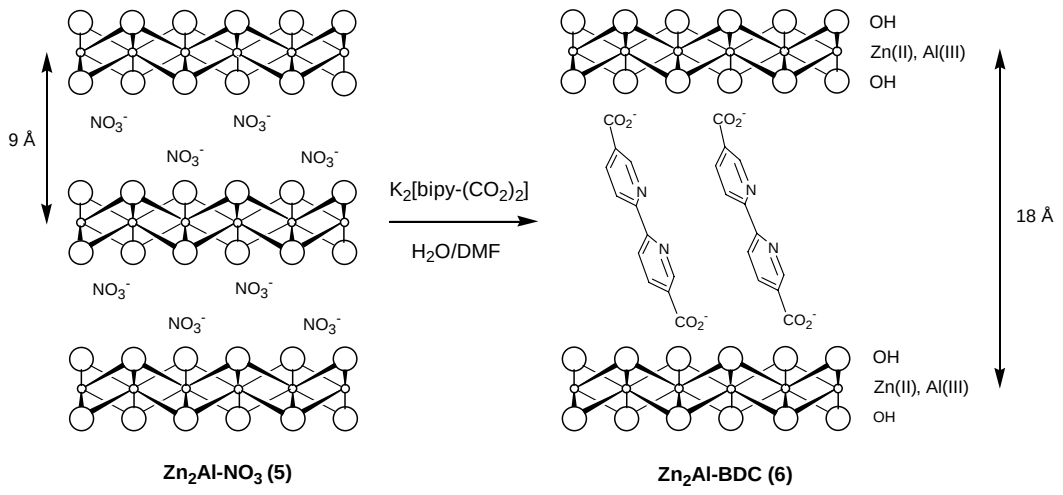


Figura 3.6: Geometria planar do anião NO_3^-

O difractograma do material Zn_2Al-BDC (**6**) (Figura 3.3 (b)) sugere que os aniões nitrato foram substituídos pelos aniões 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato, uma vez que o padrão é completamente diferente: a reflexão d_{003} surge a 18.0 Å e observam-se seis reflexões (00l), equidistantes, para valores de 2θ inferiores a 30º. Utilizando os dados de uma estrutura cristalina determinada para um polímero de cobalto contendo o anião BDC,[52] estimou-se em 14.2 Å o tamanho do anião BDC (incluindo o raio de van der Waals para os átomos de oxigénio). Por conseguinte, seria de esperar um espaçamento basal de pelo menos 19 Å, se os aniões BDC se orientassem perpendicularmente às lamelas hospedeiras. Contudo, o espaçamento obtido é cerca de 1 Å menor, o que sugere que os aniões possam estar ligeiramente inclinados (Esquema 3.1).



Esquema 3.1

3.3.3. Espectroscopia vibracional

O espectro de IV de Zn_2Al-TPH (**3**) apresenta duas bandas intensas a 1566 cm^{-1} e 1393 cm^{-1}, atribuídas às vibrações de elongação assimétrica (ν_{as}) e simétrica (ν_s) dos grupos carboxilato (COO^-), respectivamente. Estas mesmas bandas para o material Zn_2Al-BPH (**4**) observam-se a 1580 cm^{-1} e 1398 cm^{-1}. Abaixo de 750 cm^{-1}, estes espectros contêm algumas bandas das espécies "hóspedes", assim como da matriz hospedeira. Os espectros de IV e Raman destes dois materiais confirmam a ausência de quantidades mensuráveis de aniões nitrato ou carbonato.

O espectro vibracional de Zn_2Al-NO_3 (**5**) fornece algumas pistas acerca da configuração dos aniões no domínio interlamelar (Tabela 3.2). O ião NO_3^- livre exibe um grupo espacial D_{3h}, ao qual correspondem determinados modos vibracionais. Assim, no espectro de IV, surgem duas bandas a 826 cm^{-1} e 1383 cm^{-1} correspondentes aos modos de deformação simétrica, para fora do plano, ν_2, e de elongação assimétrica, ν_3, respectivamente. O modo de deformação assimétrica, ν_4, é também observado a 668 cm^{-1}, embora esteja oculto por bandas da matriz hospedeira. O espectro de Raman, por sua vez, contém uma banda muito intensa a 1055 cm^{-1}, que pode ser atribuída ao modo de elongação simétrica, ν_1, e, também, uma banda fraca a 717 cm^{-1} correspondente a ν_4. Se a simetria dos aniões nitrato no material fosse D_{3h}, o modo ν_1 não seria activo em IV. Contudo, é observada uma banda fraca a 1021 cm^{-1}, o que indica uma diminuição da simetria destes aniões, provavelmente para C_{2v}. Destas observações pode inferir-se que os aniões estão organizados segundo o modelo "tilt-lying", uma vez que este implica uma diminuição de simetria, enquanto que no modelo "stick-lying" a simetria D_{3h} é retida.[51] Todavia, no espectro de IV, é observado um desdobramento em duas componentes da banda referente ao modo de elongação dos grupos OH (ν_{OH}), a 3529 cm^{-1} e a 3433 cm^{-1}, de modo semelhante ao que foi constatado por Xu e Zeng para o LDH Mg,Al-NO_3 com x = 0.33.[51] Este facto sugere, por sua vez, o modelo "stick-lying" para os aniões NO_3^-, onde os grupos hidroxilo das lamelas se podem dividir em duas classes, uma que contacta directamente com os aniões, dando origem à componente com menor número de onda, e outra que não contacta, dando origem à componente de maior número de onda. Contudo, ambos os modelos devem ser considerados, já que no modelo "tilt-lying" também existe a possibilidade destes dois tipos de grupos hidroxilo.

Tabela 3.2: Modos vibracionais do ião nitrato nos espectros de IV e de Raman para $Zn_2Al\text{-}NO_3$ (**5**).

MODOS VIBRACIONAIS DO IÃO NO_3^-		IV / (cm^{-1})	Raman / (cm^{-1})
modo de elongação simétrica	ν_1	1021	1055
modo de deformação simétrica para fora do plano	ν_2	826	
modo de elongação assimétrica	ν_3	1383	1390
modo de deformação assimétrica	ν_4	668	717

Os dados de espectroscopia vibracional para o material Zn_2Al-BDC (**6**) confirmam que a troca aniónica foi atingida. No espectro de Raman não é visível a banda correspondente ao modo de elongação simétrica ν_1 dos aniões nitrato, a cerca de 1050 cm^{-1}. O espectro de IV contém duas bandas fortes a 1613 cm^{-1} e 1389 cm^{-1}, atribuídas às vibrações de elongação assimétrica (ν_{as}) e simétrica (ν_s) dos grupos carboxilato (COO^-), respectivamente. A banda associada à elongação ν_{OH} é mais larga que a observada para $Zn_2Al\text{-}NO_3$ (**5**) e não surge desdobrada, o que vem dar ênfase à hipótese dos aniões se organizarem de acordo com o modelo "stick-lying".

O espectro de IV do material Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) é muito semelhante ao do precursor Zn_2Al-BDC (**6**), com excepção de duas novas bandas a 892 e 869 cm^{-1} correspondentes às vibrações de elongação Mo-O (Mo=O e Mo-O-Mo). Esta semelhança mostra que não ocorreu uma interacção significativa entre os grupos carboxilato dos aniões BDC e as espécies de molibdénio suportadas.

3.3.4. RMN de sólidos de ^{13}C e ^{27}Al

O espectro de ^{13}C CP/MAS de Zn_2Al-BDC (**6**) apresenta vários picos no intervalo 120-150 ppm, correspondentes aos átomos de carbono dos grupos bipiridilo, e um pico a 169.3 ppm, referente aos carbonos do grupo carboxilato. O espectro de Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) é análogo ao do material precursor, exceptuando os picos a 24.7 e 67.1 ppm atribuídos às moléculas de THF.

As amostras $Zn_2Al\text{-}NO_3$ (**5**), Zn_2Al-BDC (**6**) e Zn_2Al-BDC/Mo (**7**), foram também analisadas por RMN de ^{27}Al MAS. Todos os espectros apresentam um pico intenso a cerca de 15.5 ppm, com um ombro largo a frequência mais baixa, correspondente ao alumínio octaédrico.

3.3.5. Análise termogravimétrica

A Figura 3.7 mostra os termogramas para os materiais Zn_2Al-TPH (**3**) e Zn_2Al-BPH (**4**). Ambos apresentam três regiões principais de perdas de massa, embora as duas primeiras se sobreponham em alguma extensão. A primeira, que ocorre desde a temperatura ambiente até cerca de 160 ºC, corresponde à remoção da água contida na região interlamelar (11-14%). A segunda, estende-se até aproximadamente 270 ºC e deve-se à desidroxilação parcial das lamelas de hidróxidos metálicos. Acima dos 400 ºC ocorrem a desidroxilação completa e a eliminação/decomposição parcial dos aniões orgânicos. Como seria de prever, a perda de massa nesta fase é superior para Zn_2Al-BPH (**4**) (32%) do que para Zn_2Al-TPH (**3**) (18%).

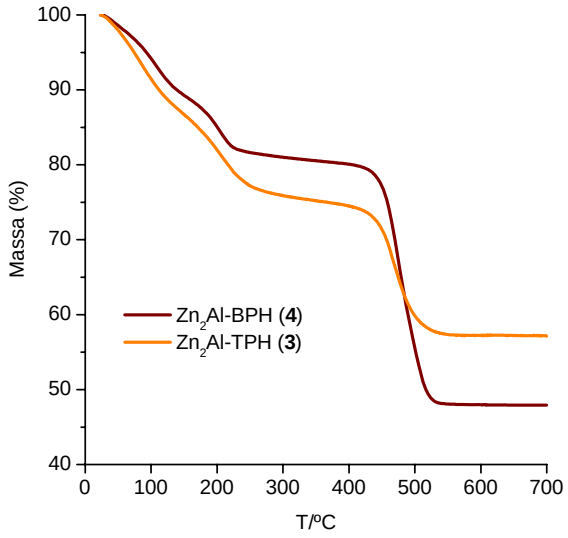


Figura 3.7: Curvas de TGA para Zn_2Al-TPH (**3**) e Zn_2Al-BPH (**4**).

Os termogramas de Zn_2Al-NO_3 (**5**), Zn_2Al-BDC (**6**) e Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) estão representados na Figura 3.8. Para Zn_2Al-NO_3 (**5**), a remoção da água de cristalização (7%) ocorre desde a temperatura ambiente até cerca de 125 ºC, seguindo-se uma perda de massa de 28.4% entre 200-500 ºC, devida à decomposição das lamelas do tipo brucite e à remoção dos aniões da região interlamelar. A quantidade de água presente em Zn_2Al-BDC (**6**) (14.5%) é superior à do material **5** e a sua eliminação estende-se até 160 ºC. A segunda região de perda de massa, para este material, situa-se entre 175-230 ºC e corresponde à desidroxilação parcial das lamelas. Por último, entre 390-590 ºC ocorre a desidroxilação completa das lamelas e a eliminação/decomposição dos aniões orgânicos. Comparando as curvas de Zn_2Al-BDC (**6**) e Zn_2Al-BDC/Mo (**7**), verificamos que elas são semelhantes, embora a perda de massa associada à parcial desidroxilação das lamelas para o material **7** seja consideravelmente menor,

o que indica que as lamelas foram afectadas pela reacção de inclusão, provavelmente devido à interacção com as espécies de molibdénio.

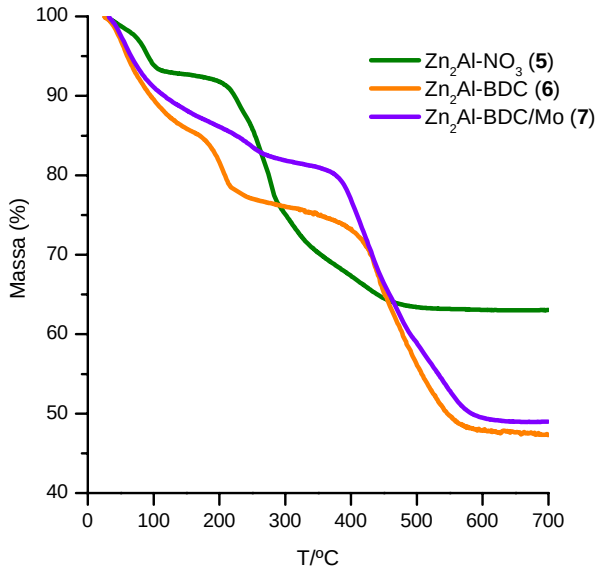


Figura 3.8: Curvas termogravimétricas para Zn_2Al-NO_3 (**5**), Zn_2Al-BDC (**6**) e Zn_2Al-BDC/Mo (**7**).

3.3.6. Estudos de adsorção de azoto

As propriedades de adsorção de azoto dos materiais Zn_2Al-NO_3 (**5**) e Zn_2Al-BDC (**6**) foram também analisadas. Para Zn_2Al-NO_3 (**5**) obteve-se uma área superficial de BET inferior a 5 $m^2\ g^{-1}$, o que significa que as moléculas de azoto (com diâmetro de cerca de 3.65 Å) não conseguem aceder à região interlamelar. Quando os aniões nitrato são substituídos por aniões BDC, observa-se um aumento da capacidade de adsorção de N_2, provavelmente devido ao aumento do volume de espaço vazio na região interlamelar. A isotérmica de Zn_2Al-BDC mostra alguma adsorção a pressões relativas (p/p_0) baixas e para $p/p_0 > 0.7$ a quantidade de azoto adsorvida aumenta significativamente. Este facto pode ser explicado pela condensação capilar que ocorre no interior dos poros largos (formados devido à intercalação dos aniões orgânicos). Estas alterações estruturais poderão justificar o aumento da área superficial de BET para 42 $m^2\ g^{-1}$. No material Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) há novamente um decréscimo da área superficial de BET para 8 $m^2\ g^{-1}$.

3.3.7. Estudos de EXAFS

Os estudos de EXAFS, na fronteira-K de zinco, foram realizados no estado sólido, a baixa temperatura (cerca de 40 K), de modo a caracterizar o ambiente local médio dos átomos

de zinco nos materiais Zn_2Al-NO_3 (**5**), Zn_2Al-BDC (**6**) e Zn_2Al-BDC/Mo (**7**). A Figura 3.9 mostra os espectros de EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier (FTs).

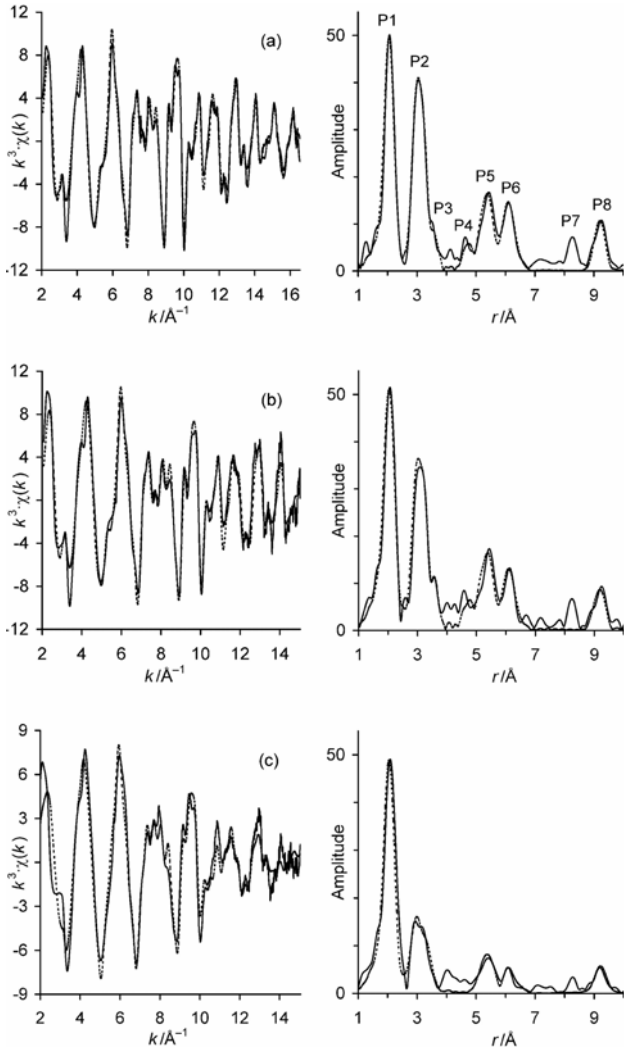


Figura 3.9: Espectros de EXAFS de fronteira-K de Zn, a baixa temperatura (40 K), e respectivas transformadas de Fourier (FTs) de (a) Zn_2Al-NO_3 (**5**), (b) Zn_2Al-BDC (**6**) e (c) Zn_2Al-BDC/Mo (**7**). As linhas sólidas representam os dados experimentais e as linhas a tracejado mostram os melhores ajustes, usando os parâmetros da Tabela 3.3.

No caso de Zn_2Al-NO_3 (**5**), foram obtidos bons resultados até 16.5 $Å^{-1}$ e observam-se vários picos na FT até 9 Å. O espectro foi ajustado para um modelo de sete esferas (Tabela 3.3). Como mostra o teste χ^2, cada esfera é estatisticamente significativa. A primeira esfera consiste em 5.5 átomos de oxigénio à distância de 2.08 Å, que é consistente com a coordenação octaédrica prevista para os átomos de Zn.

Tabela 3.3: Parâmetros estruturais obtidos por EXAFS de fronteira-K de Zn para Zn_2Al-NO_3 (**5**), Zn_2Al-BDC (**6**) e Zn_2Al-BDC/Mo (**7**).

Composto	Átomo	*NC* [a]	*r*/Å	$2\sigma^2$/Å^2 [b]	E_f/eV [c]	*R* (%) [d]
	O	5.5(2)	2.075(2)	0.0118(5)	-3.3(2)	21.7
	ZA1[f]	6.0(6)	3.059(2)	0.0072(3)		
	O	6.0(10)	3.543(10)	0.0172(27)		
Zn_2Al-NO_3 [e]	**O**	12.0(60)	4.776(19)	0.0270(57)		
	Zn	6.0(15)	5.299(5)	0.0121(9)		
	ZA2[f]	6.0	6.139(5)	0.0079(9)		
	Al	6.0	9.192(7)	0.0069(11)		
	O	6.0(3)	2.070(3)	0.0143(7)	-3.0(3)	25.2
	ZA1[g]	6.0(7)	3.058(2)	0.0080(4)		
	O	6.0(10)	3.551(11)	0.0153(29)		
Zn_2Al-BDC [e]	**O**	12.0(60)	4.773(25)	0.0295(79)		
	Zn	6.0(15)	5.291(6)	0.0117(10)		
	ZA2[g]	6.0	6.127(7)	0.0085(12)		
	Al	6.0	9.169(11)	0.0086(19)		
	O	5.0(2)	2.077(4)	0.0117(7)	-5.6(4)	34.0
	ZA1[h]	6.0	3.075(6)	0.0174(12)		
Zn_2Al-BDC/Mo [e]	**Zn**	6.0	5.304(12)	0.0197(25)		
	ZA2[h]	6.0	6.149(20)	0.0191(40)		
	Al	6.0	9.210(19)	0.0132(35)		

[a] *NC* = número de coordenação. Os valores entre parêntesis são erros estatísticos gerados pelo programa EXCURVE. Os erros dos números de coordenação são de cerca de 20%; os erros para as distâncias interatómicas são de, aproximadamente, 1.5%.[53] [b] Factor Debye-Waller; σ = raiz quadrada da média da separação internuclear. [c] E_f = posição de fronteira (energia de Fermi), relativa ao zero calculado no vácuo. [d] $R = (\int[\sum^{\text{teórico}} - \sum^{\text{experimental}}]k^3 dk / [\sum^{\text{experimental}}]k^3 dk) \times 100\%$. [e] Interferências multi-direccionais incluidas para a unidade linear Zn···ZA1···ZA2···Al com até dois átomos retrodispersantes diferentes em qualquer direcção da dispersão e uma distância total de 20 Å. [f] ZA1 = 0.47(2) Zn/0.53 Al; ZA2 = 0.50(13) Zn/0.50 Al. [g] ZA1 = 0.49(3) Zn/0.51 Al; ZA2 = 0.49(14) Zn/0.51 Al. [h] ZA1 = 0.50(4) Zn/0.50 Al; ZA2 = 0.50(23) Zn/0.50 Al.

Na Figura 3.10 apresentam-se esquematicamente os detalhes da distribuição dos átomos, considerando uma porção de uma lamela catiónica de um LDH hipotético com a razão M^{II}/M^{III} igual a 2. Os picos P1, P3 e P4 correspondem às primeiras três esferas de oxigénio, enquanto os picos P2 e P5 a P8 correspondem às esferas dos centros metálicos vizinhos às distâncias *a*, $\sqrt{3a}$, 2*a*, $\sqrt{7a}$ e 3*a*, respectivamente, do átomo absorvente, em que *a* é a distância entre dois catiões metálicos.[54]

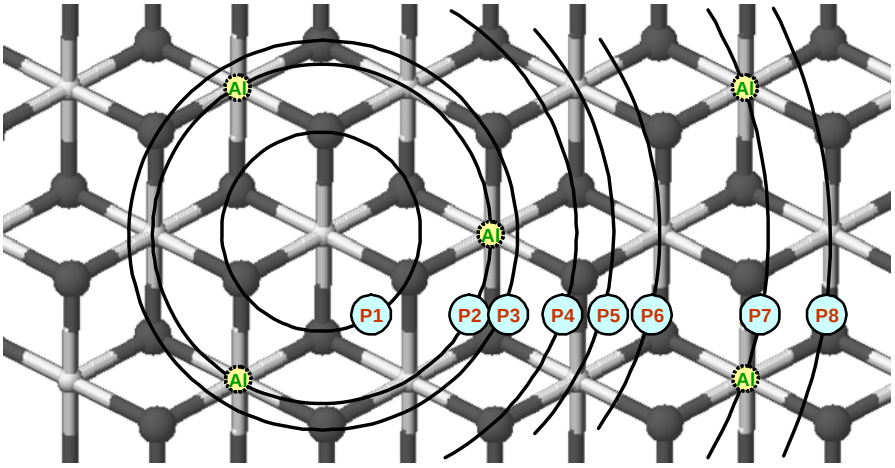


Figura 3.10: Modelo para uma lamela catiónica ordenada de um LDH de Zn,Al com Zn/Al igual a 2. Os círculos ou porções de círculo definem as esferas de coordenação para os centros de Zn.

De acordo com o modelo da Figura 3.10, cada catião Zn^{2+} está rodeado por 3 catiões Zn^{2+} e 3 catiões Al^{3+}, à distância *a*, e por 6 Zn^{2+} à distância $\sqrt{3}a$. Para obtermos uma razão M^{2+}/M^{3+} de 1.5 com este modelo, é necessário substituir 10% dos catiões Zn^{2+} por catiões Al^{3+}. Isto significa que, por muito pouco, a regra da repulsão catiónica não é retida, uma vez que existem catiões Al^{3+} adjacentes. Se assumirmos que as substituições ocorrem apenas enquanto a separação entre cada um dos catiões Al^{3+} for máxima, então os números de coordenação previstos para a esfera à distância *a* são 2.67 Zn e 3.33 Al. Foram feitas duas tentativas de ajuste dos dados de EXAFS, uma adicionando uma esfera para 2.1 Zn a 3.08 Å e outra adicionando uma esfera para 2.1 Al a 2.99 Å, considerando apenas as interferências unidireccionais entre os átomos de Zn e os átomos vizinhos. Contudo, nenhum destes ajustes foi completamente satisfatório e, devido à proximidade das duas esferas e ao facto dos parâmetros estruturais estarem demasiado correlacionados entre si, não foi possível incluir as duas esferas no mesmo modelo. Ambos os ajustes foram significativamente melhorados (teste χ^2), modelando a esfera como um local "misto", ou seja, considerando os interferentes Zn e Al à mesma distância (designada por ZAl). No processo de refinamento, a composição da esfera foi optimizada fixando o número ocupacional em 1 e incluindo uma quantidade fraccional de Zn (F_{Zn}). Utilizando o modelo das sete esferas, obteve-se uma razão de Zn/Al de 0.47:0.53 com o número de coordenação 6 à distância de 3.06 Å, isto é 2.8 Zn e 3.2 Al. O valor refinado de F_{Zn} é muito próximo do valor mínimo teórico de 0.44, calculado para um LDH com a razão M^{2+}/M^{3+} igual a 1.5. Todavia, é preciso prudência no ajuste de F_{Zn}, dado que este parâmetro está altamente correlacionado com a distância interatómica $r_{Zn\cdots ZA1}$ e com o factor de Debye-Waller $2\sigma^2_{Zn\cdots ZA1}$.

A distância obtida para a esfera "mista" (3.059 Å) concorda perfeitamente com o valor de *a* (distância entre dois catiões metálicos) obtido por difracção de raios-X de pós (3.06 Å). Utilizando as distâncias obtidas por EXAFS, são esperadas duas esferas de átomos de oxigénio, uma a 3.70 Å com 6 átomos (pico P3) e outra a 4.80 Å com 12 átomos (pico P4), além de uma outra esfera "mista" de Zn/Al a 5.30 Å com 6 átomos (pico P5). Se considerarmos um modelo de duas esferas (tendo em conta apenas interferências unidireccionais entre o átomo absorvente e os átomos vizinhos) e adicionarmos uma esfera de 6 oxigénios, à distância 3.55 Å, consegue-se um acentuado melhoramento no ajuste. Embora esta distância seja consideravelmente menor que a esperada, a esfera foi considerada estatisticamente significativa sendo, por isso, incluída no ajuste final. Obteve-se um melhoramento adicional na simulação adicionando uma esfera para 12 oxigénios a 4.77 Å. O número de coordenação foi fixado durante o processo de refinamento, uma vez que se verificou que a sua variação não provocava um aumento na qualidade do ajuste, como foi medido pelo teste χ^2. Embora os erros estatísticos sejam grandes para esta esfera, a distância é próxima da esperada, por isso esta foi também incluída no ajuste final. A adição de uma quinta esfera para 6 átomos de Zn a 5.30 Å provocou outro aumento significativo no melhoramento do ajuste. O número de coordenação refinado e a distância para esta esfera está em perfeito acordo com os valores esperados. Esta esfera não poderia ser simulada como Al em vez de Zn, e quando modelada como um local misto, a quantidade fraccional de Zn foi refinada até 0.9. Esta alteração produziu apenas um ligeiro melhoramento no ajuste, e também no teste χ^2, devido à adição de um outro parâmetro no refinamento (quantidade fraccional) de Zn. Como consequência, o ajuste final da esfera foi modelado como 6 átomos de Zn.

A sexta e a sétima esferas, assinaladas como P6 e P8 nas Figuras 3.9 e 3.10, possuem contribuições dos dispersantes Zn e Al, sendo possível várias soluções nos intervalos 5.95–6.25 Å e 9.05–9.3 Å. O melhor ajuste global foi obtido utilizando uma aproximação de local misto (Zn/Al, F_{Zn} = 0.5) para a esfera correspondente a P6 e 6 átomos de alumínio para a esfera P8. Foram tidas em conta as interferências multi-direccionais entre o átomo absorvente e os átomos vizinhos, para a unidade linear que abrange estas duas esferas e a esfera de 6 átomos a 3.06 Å. As distâncias refinadas metal-metal de 6.14 e 9.19 Å estão muito próximas dos valores esperados, de 2*a* e 3*a* respectivamente. No gráfico das transformadas de Fourier observa-se outro pico, referente a metais vizinhos a $\sqrt{7a}$ (P7). Poderia ainda ter sido ajustada

uma esfera de átomos de Zn a 8.09 Å, mas não se verificou um melhoramento significativo no ajuste (pelo teste χ^2), logo esta não foi incluída no modelo final.

Em conclusão, os resultados de EXAFS mostram que o ambiente local médio de coordenação dos átomos de Zn no material $Zn_2Al\text{-}NO_3$ adapta-se a um modelo de lamela catiónica ordenada, apesar dos dados de XRDP não suportarem a existência de uma ordem catiónica de longo alcance. Como referiram Bellotto *et al*,[48] a ordem de longo alcance é apenas observada habitualmente para os dados de XRDP de LDHs de Li-Al e Mg-Ga.

O espectro de EXAFS de fronteira-K de Zn para Zn_2Al-BDC (**6**) é muito semelhante ao do precursor $Zn_2Al\text{-}NO_3$ (**5**) (Figura 3.9), o que confirma que não houve destruição da estrutura lamelar durante a intercalação dos iões BDC por troca aniónica. Embora os dados úteis sejam limitados a 13 $Å^{-1}$ em vez de 14.5 $Å^{-1}$, o espectro foi também simulado pelo modelo das sete esferas (Tabela 3.3), tendo-se obtido parâmetros estruturais refinados muito semelhantes aos resultantes do ajuste do espectro de $Zn_2Al\text{-}NO_3$ (**5**).

Surpreendentemente, o espectro de EXAFS de fronteira-K de Zn para Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) é muito diferente do obtido para o seu precursor (Figura 3.9). Embora a frequência e a estrutura fina das oscilações sejam semelhantes, é evidente uma diminuição na amplitude, especialmente para valores de *k* mais altos. Comparando as FTs, a intensidade do pico P1 é aproximadamente a mesma, enquanto que a intensidade dos picos referentes às esferas metal-metal mais distantes é consideravelmente menor. Este facto sugere que as lamelas do tipo brucite foram destruídas, em alguma extensão, provocando um aumento da desordem estática do material. No ajuste do respectivo espectro de EXAFS, utilizou-se um modelo simplificado de 5 esferas (Tabela 3.3), uma vez que as esferas para os átomos de oxigénio, a cerca de 3.6 e de 4.8 Å, não foram significativas. O melhor número de coordenação obtido para a primeira esfera foi 5, enquanto que os outros números de coordenação foram fixados durante o refinamento, dado que a sua variação não produzia um aumento significativo no melhoramento do ajuste. Apesar do ajuste final não ter sido muito satisfatório, podem ser retiradas algumas conclusões. Assim, as distâncias interatómicas refinadas não são muito diferentes das determinadas para Zn_2Al-BDC (**6**), mas, por outro lado, os factores de Debye-Waller são altos, o que reflecte um aumento aparente na desordem estática. Este facto poderá ser explicado pela reacção do aducto $MoO_2Cl_2(THF)_2$ com os grupos hidroxilo das lamelas, o que originaria a formação de espécies de oxomolibdénio covalentemente ligadas às mesmas. Aliás, já se tinha verificado que este complexo reagia de forma semelhante com os grupos silanol da silica mesoporosa MCM-41.[36]

Os estudos de EXAFS na fronteira-K de molibdénio foram realizados no estado sólido, à temperatura ambiente, para o material Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) e para o composto modelo MoO_2Cl_2(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**8**), de modo a caracterizar o ambiente local médio dos átomos de molibdénio. Importa salientar que quando há uma diversidade de espécies metálicas, a aproximação tradicional de modelação dos espectros de EXAFS apenas nos fornece uma média do ambiente estrutural. A Figura 3.11 mostra os espectros de EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier (FTs).

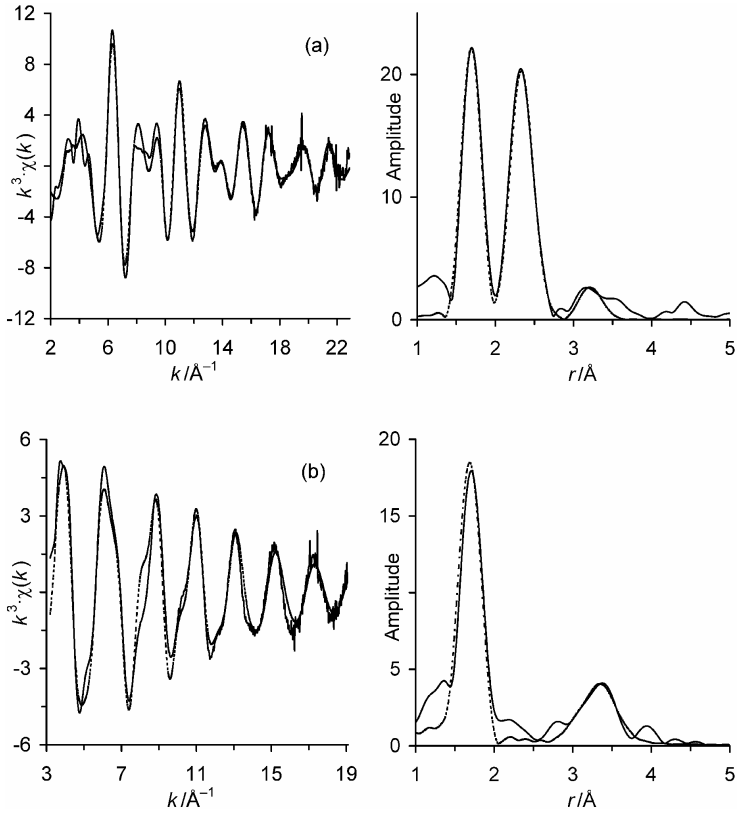


Figura 3.11: Espectros de EXAFS de fronteira-K de Mo, à temperatura ambiente, e respectivas transformadas de Fourier (FTs), de (a) MoO_2Cl_2(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**8**) e (b) Zn_2Al-BDC/Mo (**7**). As linhas sólidas representam os dados experimentais e as linhas a tracejado mostram os melhores ajustes, usando os parâmetros da Tabela 3.4.

O espectro de EXAFS do composto modelo foi ajustado para 4 esferas: Mo-O_t, Mo-N_{bipy}, Mo-Cl e Mo···C, na ordem crescente de distância relativa ao átomo absorvente (Figura 3.11, Tabela 3.4). As distâncias refinadas e os números de coordenação obtidos estão em concordância com os dados da estrutura cristalina já conhecida.[55]

Tabela 3.4: Parâmetros estruturais derivados de EXAFS de fronteira-K de Mo para MoO_2Cl_2(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**8**) e Zn_2Al-BDC/Mo (**7**).

Composto	Átomo	*NC* [a]	*r*/Å	$2\sigma^2$/Å^2 [b]	E_f/eV [c]	*R* (%)[d]
MoO_2Cl_2(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) [e]	**O**	2.0(1)	1.705(1)	0.0026(2)	-9.2(5)	25.2
	N	2.5(3)	2.307(5)	0.0036(6)		
	Cl	2.5(2)	2.376(4)	0.0100(9)		
	C	3.6(7)	3.231(11)	0.0087(20)		
Zn_2Al-BDC/Mo	**O**	2.1(1)	1.712(2)	0.0049(3)	-2.2(5)	24.5
	Mo	2.0(5)	3.287(6)	0.0189(12)		

[a],[b],[c],[d] Ver a Tabela 3.3 para a definição dos vários parâmetros. [e] Distâncias de ligação cristalográficas[56]: Mo–O = 1.696, 1.695 Å; Mo–N = 2.310, 2.304 Å; Mo–Cl = 2.375, 2.370 Å.

No caso do espectro de Zn_2Al-BDC/Mo (**7**), através do ajuste de 2.1 átomos de oxigénio a 1.71 Å, confirmou-se a presença de unidades *cis*-MoO_2. Contudo, esta análise não revelou a presença de esferas quer para átomos de Cl, quer para átomos de N, mas apenas a presença de uma esfera com 2 átomos de Mo a 3.29 Å. Diminuindo para 1 o número de coordenação desta esfera, o valor do teste χ^2 aumenta 4%. Isto significa que os átomos de Mo, no material e no composto modelo, possuem ambientes locais médios completamente distintos. Possivelmente, as ligações Mo-Cl, em $MoO_2Cl_2(THF)_2$, foram quebradas durante a encapsulação no LDH hospedeiro, o que levou à formação de espécies oligoméricas, tais como espécies ligantes unidentadas do tipo Mo-O-Mo (Figura 3.12). Esta hipótese é consistente com a análise efectuada, anteriormente, para o espectro de EXAFS de fronteira-K de Zn do material **7**. A prova da existência de tais espécies oligoméricas foi, ainda, reforçada por um ligeiro melhoramento no ajuste através da adição de uma nova esfera de átomos de oxigénio, a 1.95 Å, correspondente às ligações Mo-O. Esta terceira esfera de oxigénio apresenta os seguintes parâmetros: Mo–O = 1.953(14) Å, $2\sigma^2$ = 0.0323(58) Å^2, *NC* = 1.0(5), *R* = 21.6%, e os parâmetros estruturais para as outras duas esferas coincidem com os valores dados na Tabela 3.4. No entanto, o significado estatístico desta nova esfera é questionável, por isso a mesma não foi incluída no modelo final. Todavia, as espécies de molibdénio referidas são semelhantes às encontradas, anteriormente, para o mesmo aducto ($MoO_2Cl_2(THF)_2$) imobilizado em sílica mesoporosa MCM-41, derivatizada com grupos bipiridilo (Mo...Mo = 3.28 Å).[36] De modo análogo, foram detectadas espécies bimetálicas com pontes de oxigénio, após a imobilização de $MoO_2(acac)_2$ (acac = acetilacetonato) em suportes poliméricos contendo ligandos [(hidroxo-propilamino)metil]piridina.[29,30]

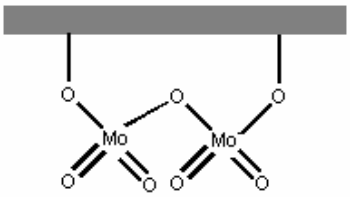


Figura 3.12: Representação esquemática das espécies oligoméricas que poderão estar covalentemente ligadas às lamelas do tipo brucite.

3.3.8. Estudos catalíticos

O material Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) foi testado, como catalisador de fase líquida, na epoxidação dos *cis*-ciclo-octeno, 1-octeno e *trans*-2-octeno, utilizando o TBHP como oxidante, à temperatura de 55 ºC (Figura 3.13). Obtiveram-se, como únicos produtos das reacções de catálise, os respectivos epóxidos. Efectou-se também a reacção de epoxidação do *cis*-ciclo-octeno na presença de Zn_2Al-BDC (**6**), mas a conversão, após 8 h, foi inferior a 2%, o que confirma que as espécies cataliticamente activas em Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) são, predominantemente, espécies do tipo oxomolibdénio.

O valor da actividade do catalisador (TOF-"turnover frequency", definido como o número de moles de produto por grama de catalisador e por unidade de tempo) para a epoxidação do *cis*-ciclo-octeno, utilizando o material Zn_2Al-BDC/Mo (**7**), foi de 6 mmol h^{-1} g^{-1} (calculado após 2h). Comparativamente, o TOF para a mesma reacção, utilizando como catalisador a silica mesoporosa derivatizada com complexos do tipo $MoO(O_2)_2$(L-L), à temperatura de 61 ºC, foi de 32 mmol h^{-1} g^{-1}. [33,34]

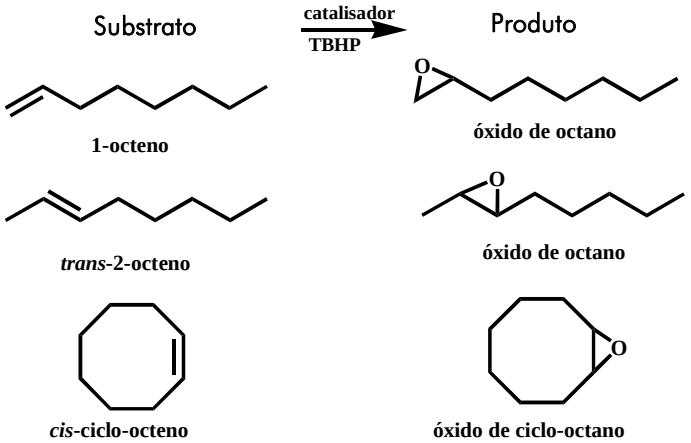


Figura 3.13: Olefinas testadas cataliticamente com Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) e respectivos epóxidos.

Os valores do número de ciclos do catalisador (TON-"turnover number", que traduz o número de ciclos catalíticos para um determinado processo) e TOF, calculados após 7h, para as reacções das diferentes olefinas na presença de Zn_2Al-BDC/Mo seguem a ordem seguinte:

1-octeno	<	*trans*-2-octeno	<	*cis*-ciclo-octeno
TON = 1.1 mmol g^{-1} TOF = 0.1 mmol h^{-1} g^{-1}		TON = 9.9 mmol g^{-1} TOF = 1.4 mmol h^{-1} g^{-1}		TON = 24.6 mmol g^{-1} TOF = 3.5 mmol h^{-1} g^{-1}

Esta ordem está de acordo com a crescente substituição das olefinas com grupos alquilo doadores de electrões, que provocam um aumento da densidade electrónica em torno da dupla ligação, aumentando deste modo a sua nucleofilicidade. Os resultados são consistentes com um mecanismo heterolítico, envolvendo um oxidante electrofílico. Para complexos do tipo $MoO_2Cl_2(L_1\text{-}L_2)$, utilizados na epoxidação de olefinas, em fase homogénea, o oxidante TBHP coordena-se ao centro metálico, o qual actua como ácido de Lewis, aumentando a electrofilicidade da unidade peroxo.[57]

A Figura 3.14 mostra os perfis de conversão do *cis*-ciclo-octeno na presença de Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) e do complexo modelo MoO_2Cl_2(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**8**), ao longo do tempo. No caso de Zn_2Al-BDC/Mo (**7**), foram realizados dois ciclos catalíticos para avaliar a perda de actividade durante a reciclagem do catalisador.

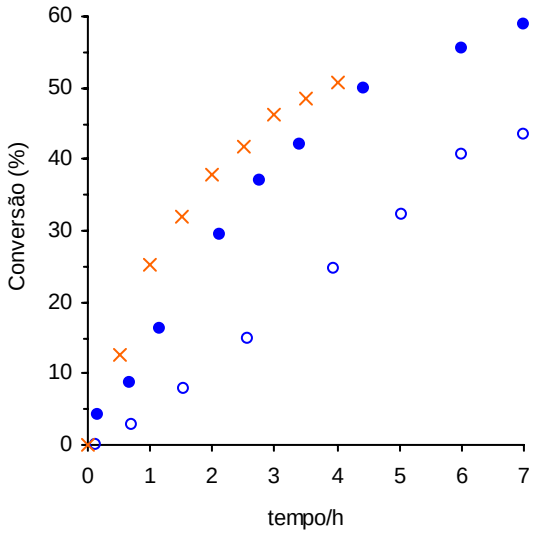


Figura 3.14: Epoxidação do ciclo-octeno na presença de Zn_2Al-BDC/Mo (1ºciclo (•), 2ºciclo (o)) e do catalisador homogéneo MoO_2Cl_2(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (×).

Como se pode verificar na Figura 3.14, a epoxidação do *cis*-ciclo-octeno, em fase homogénea, utilizando o complexo modelo MoO_2Cl_2(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**8**) foi mais

rápida nas primeiras 4h, do que na presença de Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) (actividades iniciais de 25 e de 5 mol mol_{Mo}^{-1} h^{-1}, respectivamente, nas mesmas condições reaccionais). De notar que foi utilizada uma velocidade de agitação de cerca de 700 rpm, na tentativa de evitar possíveis limitações referentes à transferência externa de massa. Contudo, no caso de Zn_2Al-BDC/Mo (**7**), a velocidade da reacção pode ser afectada por algumas limitações de difusão interna. Como os centros de molibdénio nos complexos livres e nos complexos suportados possuem esferas de coordenação diferentes, isto pode contribuir também para actividades catalíticas diferentes. No entanto, os perfis cinéticos da epoxidação do *cis*-ciclo-octeno, quer utilizando o material, quer o complexo modelo, são semelhantes, o que sugere que as reacções ocorrem segundo mecanismos análogos (Figura 3.14). A conversão do substrato aumenta uniformemente até cerca de 5 h, começando depois a diminuir até atingir um valor de 76% após 24 h. Este efeito de retardação tem sido atribuído à formação do *t*-butil-álcool, que vai competir com o TBHP na coordenação aos centros de molibdénio.

A epoxidação do *cis*-ciclo-octeno com TBHP aquoso, na presença de Zn_2Al-BDC/Mo (**7**), foi muito mais lenta, atingindo uma conversão de apenas 15% após 24 h, o que pode ser devido ao facto da água ser um solvente muito coordenante, levando à formação de aqua-complexos de molibdénio, menos estáveis. Por outro lado, a adsorção de moléculas de água polares pelo hospedeiro hidrofílico pode provocar efeitos adversos na velocidade da reacção, através da criação de limitações de difusão interna.

Foi também analisada a influência do solvente na actividade catalítica, utilizando o TBHP a 55 ºC e solventes diferentes (hexano, 1,2-dicloroetano, etanol e acetonitrilo) (Figura 3.15).

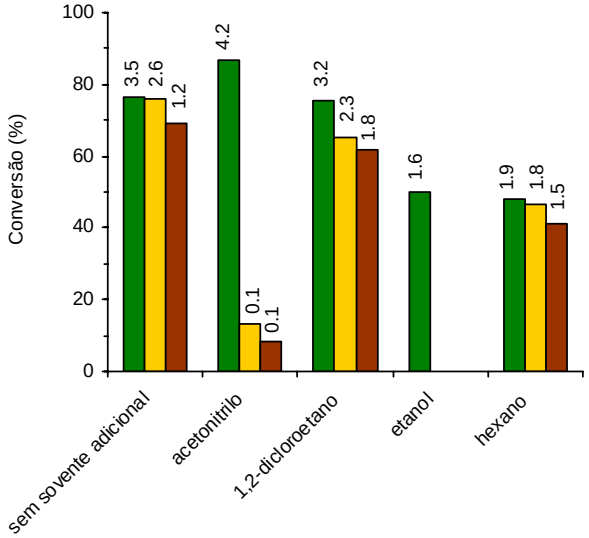


Figura 3.15: Conversão do *cis*-ciclo-octeno obtida após 24h na presença de Zn_2Al-BDC/Mo (1ºciclo (verde) 2ºciclo (a laranja), 3ºciclo (a castanho)). As frequências de "turnover" calculadas após 7h estão assinaladas no topo das barras.

A selectividade obtida para o óxido de ciclo-octeno foi sempre de 100%, tendo a velocidade da reacção aumentado na ordem seguinte:

etanol < hexano < 1,2-dicloroetano < sem solvente adicional < acetonitrilo (Figura 3.15).

Todavia, não foi possível estabelecer uma relação entre a polaridade do solvente e a actividade catalítica. Como foi referido anteriormente, os solventes coordenantes podem retardar a reacção, competindo na coordenação aos centros metálicos. Por exemplo, a reacção é mais lenta na presença de etanol do que de 1,2-dicloroetano. Contudo, com acetonitrilo obteve-se a actividade catalítica mais elevada, o que contraria a explicação anterior. Possivelmente haverá influência do solvente na estabilidade do catalisador, pois este pode lixiviar as espécies metálicas activas para a fase líquida. Por forma a clarificar esta hipótese, estudou-se a estabilidade do catalisador em cada solvente, reciclando-o duas vezes. Separou-se o sólido dos reagentes, por centrifugação, lavou-se com diclorometano e secou-se, à temperatura ambiente, antes de o reutilizar. Quando se utilizou 1,2-dicloroetano, ou hexano, ou nenhum solvente adicional, a conversão do *cis*-ciclo-octeno, após 24 h, diminuiu menos de 14% para os três ciclos (Figura 3.15). Mas no caso do acetonitrilo ou do etanol, observou-se uma elevada ou total perda da actividade catalítica após o primeiro ciclo, o que pode dever-se à adsorção favorável de solventes polares no suporte hidrofílico, levando, deste modo, à solvatação dos centros de oxomolibdénio e consequente perda da actividade catalítica nos ciclos seguintes. Por ICP-OES determinou-se a quantidade de molibdénio presente nos sólidos recuperados. Quando se utilizou acetonitrilo, cerca de 16% de Mo foi libertado do LDH, enquanto que com 1,2-dicloroetano, ou sem solvente adicional, não foi detectada qualquer lixiviação do metal.

Finalmente, para confirmar que o material Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) funciona como catalisador heterogéneo realizaram-se dois ensaios, usando solventes diferentes, um com 1,2-dicloroetano e outro sem solvente adicional. Após 2h do início da reacção, separou-se o sólido, à temperatura da mesma, e continuou-se a agitação durante 5 h. Observou-se que, para ambos os solventes, a conversão em solução do substrato aumentou menos de 5%, enquanto que na presença do catalisador aumentou cerca de 30%.

3.4. CONCLUSÕES

Os aniões orgânicos tereftalato (TPH) e bifenil-4,4'-dicarboxilato (BPH) foram intercalados com êxito em LDHs de zinco e alumínio, por síntese directa. A intercalação de

aniões 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC) foi também conseguida, por troca iónica a partir de um LDH precursor (Zn_2Al-NO_3).

Verificou-se que o modo de organização dos aniões bifenil-4,4'-dicarboxilato no domínio interlamelar era semelhante ao dos aniões 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato, apesar dos respectivos LDHs terem sido preparados por métodos distintos.

O material Zn_2Al-BDC (**6**) foi estudado como "ligando sólido" para a imobilização de complexos de oxomolibdénio(VI). Embora este LDH tenha revelado uma grande capacidade de encapsulação, não foi possível provar a presença de um complexo suportado do tipo MoO_2Cl_2(N,N'). Os resultados de EXAFS do mesmo material sugerem a existência de espécies oligoméricas, com ligações oxo em ponte, que poderão estar covalentemente ligadas às lamelas do LDH. Apesar disso, o material comportou-se como um catalisador activo, selectivo e reciclável na epoxidação de olefinas, tendo-se verificado que a sua estabilidade foi superior a um outro material preparado por imobilização do mesmo aducto $MoO_2Cl_2(THF)_2$ em sílica mesoporosa MCM-41, derivatizada com grupos bipiridilo.[36] Todavia, permanecem ainda algumas dúvidas acerca da natureza dos centros cataliticamente activos. Como foi proposto para o caso de complexos de oxomolibdénio(VI) suportados num polímero[29], as ligações Mo-O-Mo no material Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) podem ter sido destruídas por reacção com o oxidante TBHP, produzindo centros Mo(VI) mononucleares activos coordenados por grupos *t*-$BuOO^-$. Estudos de EXAFS de fronteira-K de Mo do catalisador recuperado seriam um óptimo recurso para esclarecer esta questão.

3.5. Referências

[1] J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D.G. Evans, X. Duan, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 207.

[2] A. I. Khan, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191.

[3] S. P. Newman, S. J. Williams, P. V. Coveney, W. Jones, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 6710.

[4] L. Li, D. Mo, Q. S. Luo, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2004**, *20*, 256.

[5] F. Basile, A. Vaccari, In *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives), Nova Science Publishers, Inc., New York, **2001**, pp. 285-321.

[6] A. I. Khan, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191.

[7] V. Rives, M. A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 61.

[8] K. A. Tarasov, D. O'Hare, V. P. Isupov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1919.

[9] A. I. Tsyganok, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Takehira, T. Hayakawa, *Chem. Lett.* **2001**, 24.

[10] K. A. Tarasov, V. P. Isupov, L. E. Chupakhina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2000**, *45*, 1659.

[11] N. H. Gutmann, L. Spiccia, T. W. Turney, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1219.

[12] M. Kaneyoshi, W. Jones, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *356*, 459.

[13] M. Kaneyoshi, W. Jones, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 805.

[14] K. A. Jörgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431.

[15] M. H. Dickman, M. T. Pope, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 569.

[16] J.-M. Brégeault, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3289.

[17] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley: New York, **1992**.

[18] W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373.

[19] W. R. Thiel, M. Angstl, N. Hansen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *103*, 5.

[20] W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1737.

[21] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696.

[22] F. E. Kühn,; E. Herdtweck, J. J. Haider, W. A. Herrmann, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 3.

[23] F. E. Kühn, A. D. Lopes, A. M. Santos, E. Herdtweck, J. J. Haider, C. C. Romão, A. G. Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *151*, 147.

[24] F. E. Kühn, A. M. Santos, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *164*, 25.

[25] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, H. E. B. Lempers, *Catal. Today* **1998**, *41*, 387.

[26] R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 485.

[27] D. C. Sherrington, *Catal. Today*, **2000**, *57*, 87.

[28] S. Leinonen, D. C. Sherrington, A. Sneddon, D. McLoughlin, J. Corker, C. Canevali, F. Morazzoni, J. Reedijk, S. B. D. Spratt, *J. Catal.* **1999**, *183*, 251.

[29] M. M. Miller, D. C. Sherrington, *J. Catal.* **1995**, *152*, 368.

[30] M. M. Miller, D. C. Sherrington, *J. Catal.* **1995**, *152*, 377.

[31] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2950.

[32] D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615.

[33] M. Jia, W. R. Thiel, *Chem. Commun.* **2002**, 2392.

[34] M. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2174.

[35] P. Ferreira, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, A. D. Lopes, M. A. Martins, M. Pillinger, A. Pina, J. Rocha, C. C. Romão, A. M. Santos, T. M. Santos, A. A. Valente, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2263.

[36] C. D. Nunes, A. A. Valente, M. Pillinger, A. C. Fernandes, C. C. Romão, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1735.

[37] C. D. Nunes, M. Pillinger, A. A. Valente, J. Rocha, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3870.

[38] A. Cervilla, A. Corma, V. Fornés, E. Llopis, P. Palanca, F. Rey, A. Ribera, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1595.

[39] A. Cervilla, E. Llopis, A. Ribera, A. Corma, V. Fornés, F. Rey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2953.

[40] A. Corma, F. Rey, J. M. Thomas, G. Sankar, G. N. Greaves, A. Cervilla, E. Llopis, A. Ribera, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1613.

[41] S. Gago, M. Pillinger, T. M. Santos, I. S. Gonçalves, *Ceramics-Silikaty,* **2004**, *48*, 155.

[42] S. Gago, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, J. Rocha, I. S. Gonçalves. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5422.

[43] M. A. Drezdon, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4628.

[44] J. Evans, M. Pillinger, J. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2963.

[45] A. De Roy, C. Forano, J. P. Besse, In *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives), Nova Science Publishers, Inc., New York, **2001**, pp. 1-37.

[46] G. W. Brindley, S. Kikkawa, *Amer. Mineral.* **1979**, *64*, 836.

[47] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.* **1989**, *37*, 396.

[48] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8527.

[49] Z. P. Xu, H. C. Zeng, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 10206.

[50] F. A. A. Paz, Y. Z. Khimyak, A. D. Bond, J. Rocha, J. Klinowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2823.

[51] Z. P. Xu, H. C. Zeng, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 1743.

[52] D. Min, S. S. Yoon, S. W. Lee, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 143.

[53] J. Evans, J. T. Gauntlett, J. F. W. Mosselmans, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1990**, 107.

[54] H. Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. de Roy, J. P. Besse, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 5915.

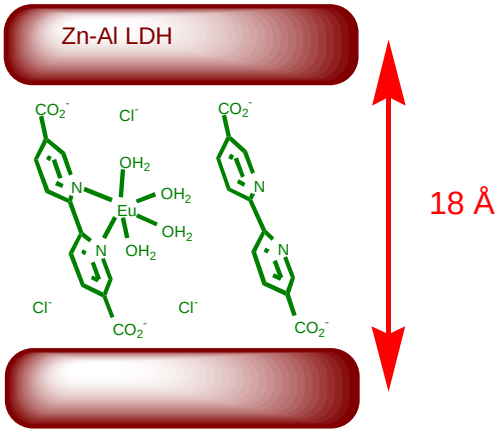
[55] D. M. Baird, F. L. Yang, D. J. Kavanaugh, G. Finness, K. R. Dunbar, *Polyhedron,* **1996**, *15*, 2597.

[56] C. D. Nunes,; A. A. Valente, M. Pillinger, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4380.

[57] F. E. Kühn, M. Groarke, E. Beneze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 2370.

CAPÍTULO 4

IMOBILIZAÇÃO DE IÕES DE EURÓPIO E DE GADOLÍNIO EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO ANIÕES BIPIRIDINADICARBOXILATO



ÍNDICE

4.1. INTRODUÇÃO 90
4.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS 90
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 91
4.3.1. Análise elementar 91
4.3.2. Difracção de raios-X de pós 91
4.3.3. Espectroscopia vibracional 92
4.3.4. Estudos de EXAFS 94
4.3.5. Estudos de fotoluminescência 97
4.4. CONCLUSÕES 104
4.5. REFERÊNCIAS 104

4.1. INTRODUÇÃO

No Capítulo anterior, descreveu-se a síntese e a caracterização de vários hidróxidos duplos lamelares de zinco e alumínio intercalados com diferentes aniões orgânicos, entre eles o anião 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC). Este último material foi testado como "ligando sólido" na imobilização do aducto de molibdénio $MoO_2Cl_2(THF)_2$, originando um catalisador heterogéneo estável para a epoxidação de olefinas na fase líquida.

LDHs contendo complexos metálicos com ligandos quelantes, nomeadamente nitrilotriacetato e etilenodiaminatetracetato, têm vindo a ser preparados quer por intercalação directa do complexo metálico, quer indirectamente, por intercalação do ligando na região interlamelar e subsequente formação do complexo metálico.[1-6] Num destes trabalhos descreve-se a absorção de iões La^{3+} e NO_3^- no LDH previamente intercalado com nitrilotriacetato, com a consequente formação do quelato no interior da lamela.[6] Em geral, os materiais que contêm complexos de lantanídeos do tipo quelato são de grande interesse, devido à sua potencial aplicação em dispositivos para optoelectrónica.[7-13] Em relação aos LDHs, até ao momento, apenas foram estudadas as intercalações dos complexos $[Eu(EDTA)]^-$ e $[Eu(pic)_4]^-$ (pic = picolinato) em sistemas de Mg-Al.[14,15]

No presente Capítulo, foi estudado um LDH de Zn-Al intercalado com aniões BDC como material para complexação, no estado sólido, de iões de európio e de gadolínio.[16] O material híbrido orgânico-inorgânico foi caracterizado por análise elementar, difracção de raios-X de pós (XRDP), espectroscopias vibracionais de Raman e de Infravermelho, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), na região EXAFS, e espectroscopia de fotoluminescência.

4.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS

O LDH utilizado para a imobilização dos iões de Eu e de Gd foi o Zn_2Al-BDC (**6**), com a composição $Zn_{2.9}Al_2(OH)_{9.8}(BDC)\cdot 7H_2O$, já descrito no Capítulo anterior. O complexo

modelo $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (**9**) (bipy = 2,2'-bipiridina) foi preparado de acordo com o método descrito na literatura.[17]

O LDH contendo iões Eu^{3+}, Zn_2Al-BDC/Eu (**10**), foi preparado por adição de uma solução de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ em água descarbonatada e desionizada (DD), a uma suspensão aquosa do material Zn_2Al-BDC (**6**). A mistura ficou em agitação, sob refluxo, durante 6 h.

Na preparação do LDH contendo iões Gd^{3+}, Zn_2Al-BDC/Gd (**11**), o método utilizado foi ligeiramente diferente. Adicionou-se uma solução de $GdCl_3 \cdot 6H_2O$, em etanol, a uma suspensão do material Zn_2Al-BDC (**6**), no mesmo solvente. A mistura ficou em agitação durante 18 h, à temperatura ambiente.

4.3. Caracterização dos materiais

4.3.1. Análise elementar

Através dos resultados obtidos por análise elementar dos materiais sintetizados, foi possível chegar às respectivas fórmulas moleculares que constam na Tabela 4.1.

Assim, as análises dos materiais Zn-Al-BDC/Ln (Ln = Eu (**10**), Gd (**11**)) mostram que a incorporação dos lantanídeos se deu numa proporção de dois catiões para cada três aniões BDC. A fracção molar Zn/Al do material Zn_2Al-BDC (**6**) praticamente não foi afectada, após a inclusão dos iões lantanídeos, e não existe qualquer indicação de que os iões BDC possam ter sido trocados por iões cloreto.

Tabela 4.1: Composições químicas para os LDHs sintetizados.

Composição	x[a]
$Zn_{2.9}Al_2(OH)_{9.8}(BDC) \cdot 7H_2O$ (**6**)	0.41
$Zn_3Al_2(OH)_{10}(BDC)(EuCl_3)_{0.63}.13H_2O$ (**10**)	0.40
$Zn_{2.8}Al_2(OH)_{9.6}(BDC)(GdCl_3)_{0.68}.9H_2O$ (**11**)	0.42

[a] Fracção molar: $x = Al^{3+}/(Zn^{2+} + Al^{3+})$.

4.3.2. Difracção de raios-X de pós

A Figura 4.1 mostra os difractogramas obtidos para Zn_2Al-BDC (**6**), Zn_2Al-BDC/Eu (**10**) e Zn_2Al-BDC/Gd (**11**) no intervalo 3-70º 2θ, à temperatura ambiente.

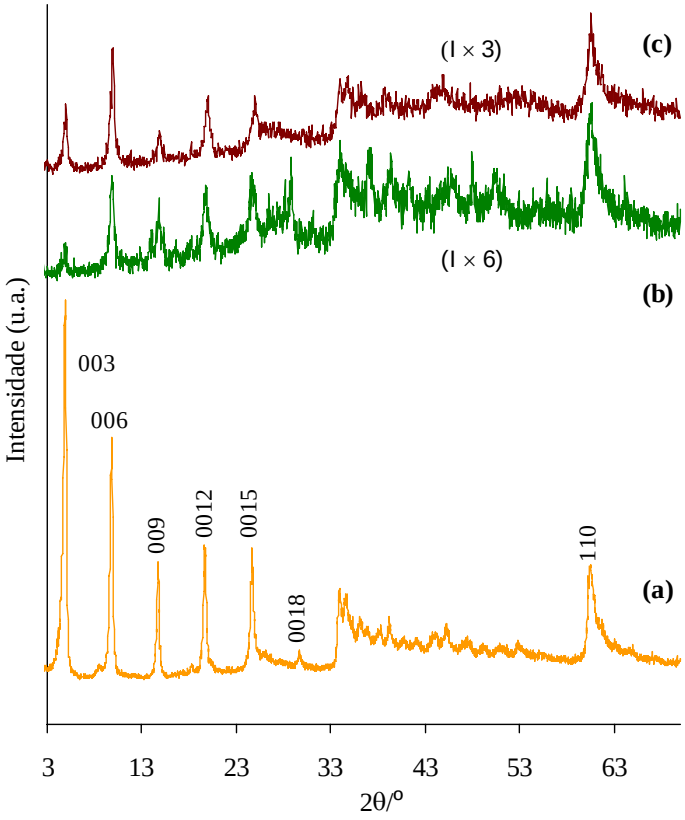


Figura 4.1: Difractogramas de raios-X de pós, à temperatura ambiente, de: (a) Zn_2Al-BDC (**6**), (b) Zn_2Al-BDC/Eu (**10**) e (c) Zn_2Al-BDC/Gd (**11**).

A reflexão basal (003) para Zn_2Al-BDC (**6**) surge a 18.0 Å e são observadas cinco reflexões equidistantes (00l) até 30º 2θ. Tal como foi descrito no Capítulo anterior, o valor do espaçamento basal sugere que os aniões BDC estejam orientados de modo a que a sua "maior dimensão" seja aproximadamente perpendicular às lamelas hospedeiras. Após o tratamento com $LnCl_3$, as reflexões (00l) permanecem praticamente nas mesmas posições, mas diminuem significativamente de intensidade. No caso dos materiais com lantanídeos, o primeiro pico é mais fraco do que o segundo, ao contrário do que é observado para o suporte Zn_2Al-BDC (**6**). Estas alterações podem ser explicadas por um aumento acentuado na densidade electrónica no espaço interlamelar, devido à presença da grande quantidade de iões lantanídeos (9-11%).[18]

4.3.3. Espectroscopia vibracional

O espectro de IV do material Zn_2Al-BDC (**6**), no intervalo de frequências 4000–2000 cm^{-1}, é dominado por uma banda larga a cerca de 3410 cm^{-1}, atribuída à elongação O-H proveniente das pontes de hidrogénio das moléculas de água e dos grupos hidroxilo das lamelas.

No espectro de Raman observa-se, por sua vez, a banda para a elongação C-H dos anéis bipiridina a cerca de 3080 cm^{-1}. Nesta zona de frequências, os espectros de Raman e IV para os materiais finais Zn_2Al-BDC/Ln (Ln = Eu (**10**), Gd (**11**)) não são muito diferentes dos respectivos espectros do LDH precursor. Contudo, observam-se algumas alterações na região 1800-1000 cm^{-1} que correspondem as vibrações esqueleto C-C da bipiridina e dos grupos carboxilato. A Figura 4.2 mostra os espectros de Infravermelho e Raman dos materiais preparados neste último intervalo de frequências.

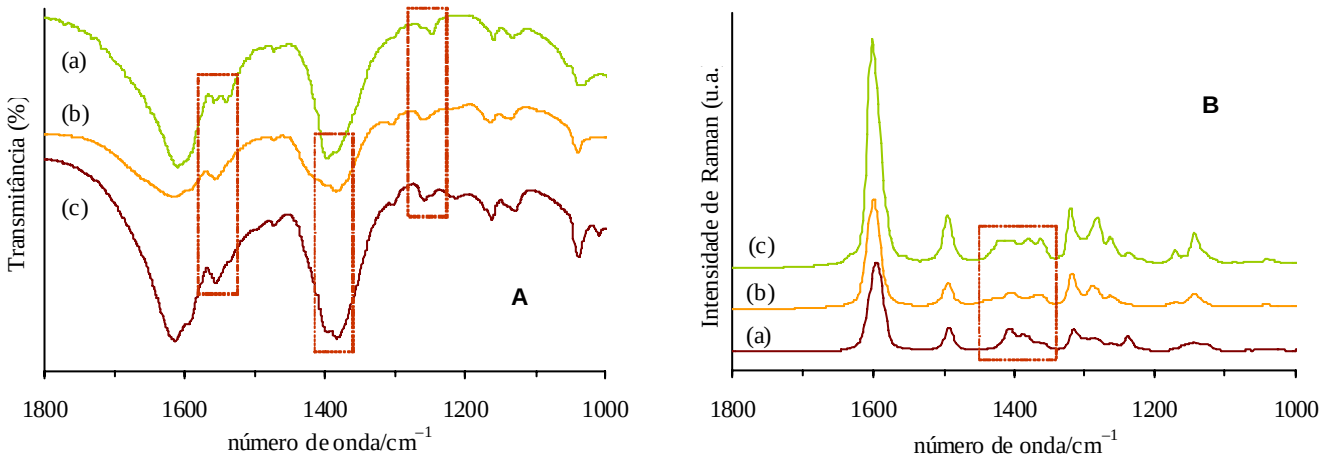


Figura 4.2: Espectros de (A) FTIR e (B) Raman FT, no intervalo 1000-1800 cm^{-1} para: (a) Zn_2Al-BDC (**6**), (b) Zn_2Al-BDC/Gd (**11**) e (c) Zn_2Al-BDC/Eu (**10**). As alterações após a intercalação dos iões lantanídeos estão assinaladas nas caixas a tracejado.

A ausência de bandas de IV acima de 1650 cm^{-1}, no espectro de Zn_2Al-BDC (**6**), indica que não existem ligações C=O referentes ao grupo ácido. Em vez disso, observa-se uma banda intensa e larga, a 1609 cm^{-1} sobreposta à banda mais intensa da bipiridina, que pode ser atribuída à elongação assimétrica do grupo CO_2^-. Observa-se, ainda, outra banda intensa a 1397 cm^{-1} e um ombro a 1383 cm^{-1}, que se devem à elongação simétrica deste mesmo grupo. As bandas referentes aos modos de elongação no plano dos anéis bipiridina, com contribuições da deformação C-H no plano e da elongação anel-anel, são observadas no espectro de IR a 1597, 1558, 1540, 1472, 1302 e 1247 cm^{-1}, além de um ombro a 1258 cm^{-1}, e no espectro de Raman a 1595, 1493, 1405, 1362, 1314, 1286 e 1262 cm^{-1}.

Após a incorporação dos iões lantanídeos observam-se algumas diferenças nos espectros de IV e Raman, em termos de número de bandas, no intervalo 1800-1000 cm^{-1}. Por exemplo, em vez de duas bandas de IV a 1558 e 1540 cm^{-1} apenas se observa uma banda a 1556 cm^{-1} para Zn_2Al-BDC/Eu (**10**) e Zn_2Al-BDC/Gd (**11**). Nos espectros de Raman de Zn_2Al-

BDC/Eu (**10**) e Zn_2Al-BDC/Gd (**11**) surge uma nova banda, na forma de ombro, a 1418 cm^{-1} e 1428 cm^{-1}, respectivamente. Também são evidentes algumas alterações significativas na intensidade relativa das bandas de IV a *ca.* 1400/1382 e 1258/1247 cm^{-1}. Estas alterações nos espectros vibracionais podem ser interpretadas como evidência da interacção Ln^{3+}–N(bipy), (Ln = Eu, Gd). Por outro lado, as vibrações de elongação dos grupos carboxilato permanecem inalteradas o que sugere que não existe interacção entre os grupos funcionais e os iões lantanídeos.

Abaixo de 1000 cm^{-1}, os espectros de IV dos materiais LDH contêm bandas devidas às espécies "hóspedes", para além das que surgem da matriz hospedeira. Após a incorporação dos iões lantanídeos não são observadas alterações significativas nesta região. A 776 cm^{-1} surge uma banda relativamente intensa, atribuída à deformação C-H para fora do plano, e outra a cerca de 620 cm^{-1}, que se pode dever quer ao modo libracional dos gupos hidroxilo e das moléculas de água, quer a vibrações metal-oxigénio ν(M–O) (M = Zn, Al).[19,20] Observam-se ainda duas bandas a cerca de 560 e 426 cm^{-1}, que correspondem a vibrações ν(M–O) e δ(M–O–M), respectivamente.

4.3.4. Estudos de EXAFS

Foram efectuados estudos de EXAFS na fronteira-L_3 de európio, no estado sólido, à temperatura ambiente, de modo a caracterizar o ambiente local médio dos centros de európio no material Zn_2Al-BDC/Eu (**10**). Como compostos modelo foram utilizados o cloreto de európio(III) hexa-hidratado $EuCl_3.6H_2O$ e o complexo $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl.H_2O$ (**9**). A Figura 4.3 mostra os espectros de EXAFS obtidos e as respectivas transformadas de Fourier (FTs).

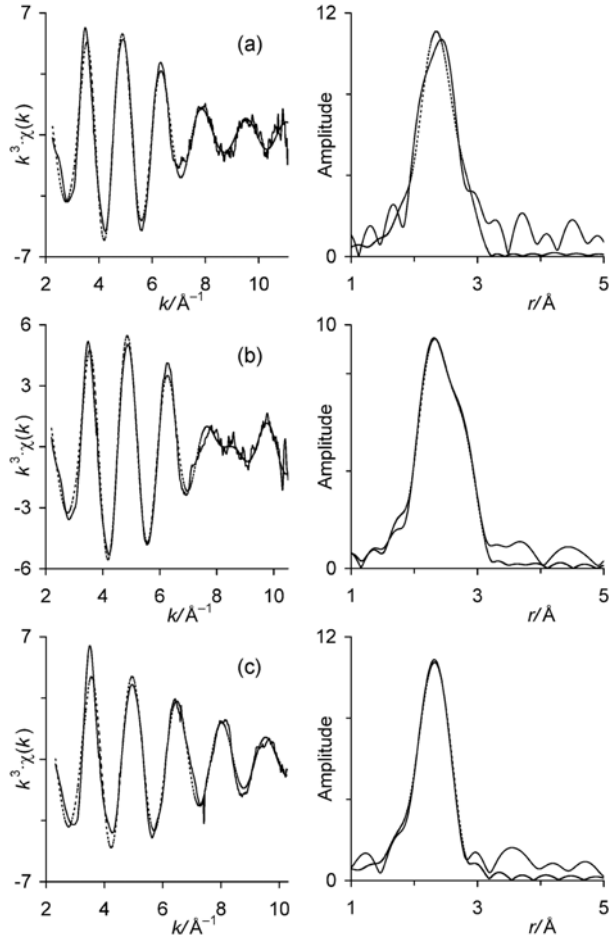


Figura 4.3: Espectros de EXAFS de fronteira-L_3 de Eu, à temperatura ambiente, e respectivas transformadas de Fourier (FTs) de (a) $EuCl_3.6H_2O$, (b) $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl.H_2O$ (**9**) e (c) Zn_2Al-BDC/Eu (**10**). As linhas a cheio representam os dados experimentais e as a tracejado mostram os melhores ajustes, usando os parâmetros da Tabela 4.2.

Os dados de raios-X de monocristal para $EuCl_3.6H_2O$ mostraram que a sua estrutura cristalina consiste em iões complexos $[Eu(H_2O)_6Cl_2]^+$ e em contra-iões Cl^-, em que a média dos comprimentos das ligações Eu–H_2O e Eu–Cl é 2.44 ± 0.6 Å e 2.76 Å, respectivamente.[21] Um ajuste de duas esferas para os EXAFS de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, à temperatura ambiente, originou 6.5 átomos de oxigénio a 2.43 Å e 2.1 átomos de cloro a 2.77 Å, o que está de acordo com os dados cristalográficos determinados para esta estrutura cristalina (Figura 4.3, Tabela 4.2). Os estudos cristalográficos mostraram que a primeira esfera de coordenação para o ião európio no complexo $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (**9**) não é muito diferente da obtida para o cloreto de európio(III) hexa-hidratado, com excepção da substituição de dois átomos de oxigénio das moléculas de água por dois átomos de azoto do ligando bipiridina ($r_{Eu–O}$ = 2.42 ± 0.3 Å, $r_{Eu–N}$ = 2.55 Å, $r_{Eu–Cl}$ = 2.723, 2.776 Å).[17]

Tabela 4.2: Parâmetros estruturais derivados de EXAFS de fronteira-L_3 de Eu, para os compostos modelo e para o híbrido Zn_2Al-BDC/Eu (**10**).

Composto	Átomo	*NC* [a]	*r*/Å	$2\sigma^2$/Å^2 [b]	E_f/eV [c]	*R* (%) [d]
$EuCl_3 \cdot 6H_2O$, 298 K	O	6.5(3)	2.427(4)	0.0187(9)	–8.6(3)	20.0
	Cl	2.1(5)	2.765(9)	0.0241(22)		
$EuCl_3 \cdot 6H_2O$, 20 K	O	6.6(4)	2.423(5)	0.0107(8)	–8.6(4)	24.2
	Cl	2.1(6)	2.771(10)	0.0167(22)		
$[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ 298 K	O	5.3(3)	2.425(4)	0.0160(8)	–9.6(3)	19.0
	Cl	2.1(3)	2.776(5)	0.0134(10)		
$[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ 20 K	O	6.1(3)	2.417(3)	0.0101(5)	–9.2(2)	18.6
	Cl	2.2(3)	2.770(4)	0.0103(8)		
	C	4.3(12)	3.567(20)	0.0240(64)		
Zn-Al-BDC/Eu, 298 K	O	6.9(4)	2.412(5)	0.0199(9)	–7.5(3)	21.2

[a] *NC* = número de coordenação. Os valores entre parêntesis são os erros estatísticos gerados pelo programa EXCURVE. Os erros dos números de coordenação são de cerca de 20%; os erros para as distâncias interatómicas são de aproximadamente 1.5%.[22] [b] Factor Debye-Waller; σ = raiz quadrada da média da distância internuclear. [c] E_f = posição de fronteira (energia de Fermi), relativa ao zero calculado no vácuo. [d] $R = (\int|\sum^{teórico} - \sum^{experimental}|k^3dk / [\sum^{experimental}|k^3dk) \times 100\%$.

Para os dados de EXAFS de $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (**9**), à temperatura ambiente, foi obtido um bom ajuste com 5.3 átomos de oxigénio a 2.43 Å e 2.1 átomos de cloro a 2.78 Å. Não foi possível distinguir os átomos de oxigénio dos de azoto como possíveis vizinhos mais próximos do centro metálico porque as suas amplitudes e fases de dispersão são muito semelhantes. Contudo, para os EXAFS registados a baixa temperatura (20 K), foi possível adicionar uma terceira esfera de coordenação de átomos de carbono, a 3.57 Å (Tabela 4.2). Esta esfera é estatisticamente significativa, como indica o teste χ^2. Todavia, a distância $r_{Eu\cdots C}$ é aproximadamente 0.1 Å maior do que a esperada. Foi obtido um melhor ajuste dos dados de EXAFS, à temperatura ambiente, de Zn_2Al-BDC/Eu (**10**) para uma esfera de coordenação com 6.9 átomos de oxigénio, a 2.41 Å. Todavia, não foi possível ajustar satisfatoriamente as correlações Eu–Cl utilizando uma segunda esfera. Pelas razões referidas também não foi possível inferir da presença de átomos de azoto dispersantes na primeira esfera de coordenação. Além disso, os estudos de EXAFS, a baixa temperatura, não revelaram a presença de correlações Eu···C ou Eu···Eu. Isto significa que, se tais correlações existirem, deverão ser muito desordenadas e a sua contribuição para os dados obtidos por EXAFS estará, portanto, abaixo do nível do ruído estatístico, não sendo portanto detectável.

4.3.5. Estudos de fotoluminescência

Como era esperado a partir dos resultados de EXAFS, os compostos $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (**9**) e Zn_2Al-BDC/Eu (**10**) possuem propriedades fotoluminescentes muito distintas.

A Figura 4.4 mostra o espectro de excitação registado a cerca de 612 nm, à temperatura ambiente, para o complexo modelo **9**.

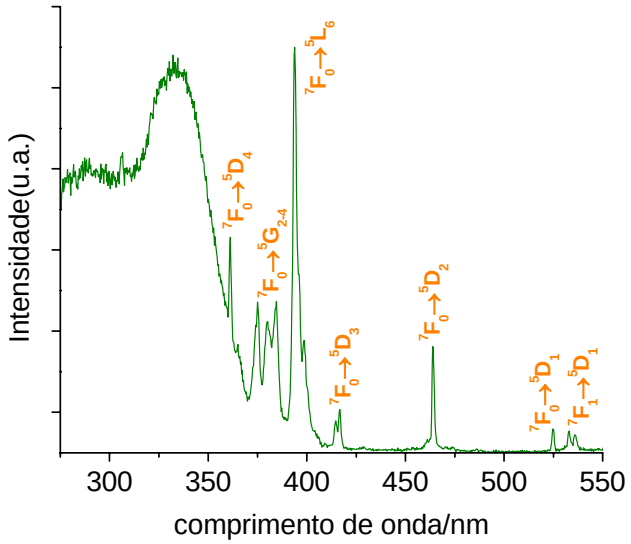


Figura 4.4: Espectro de excitação registado a cerca de 612 nm, à temperatura ambiente, para o complexo modelo $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (**9**).

Como se pode observar, este espectro é constituído, na região espectral do ultravioleta, por uma banda larga, com dois componentes principais a cerca de 300 e 335 nm, e por um conjunto de linhas intensas atribuídas às transições típicas intra-$4f^6$ do ião Eu^{3+}. A banda larga pode resultar de transições dos níveis de energia do(s) ligando(s) e/ou de transferências de carga. A intensidade das linhas de Eu^{3+} é próxima da intensidade da banda larga, o que indica que a excitação do ião metálico ocorre quer por excitação directa do lantanídeo, quer por um processo de sensibilização que envolve os ligandos do ião lantanídeo.

As características de emissão do complexo modelo $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (**9**) foram então estudadas em diferentes comprimentos de onda de excitação:

i) na banda larga

ii) directamente nos níveis de Eu^{3+} ($^5L_6$, 395 nm)

A Figura 4.5 apresenta os espectros de emissão obtidos nestas condições.

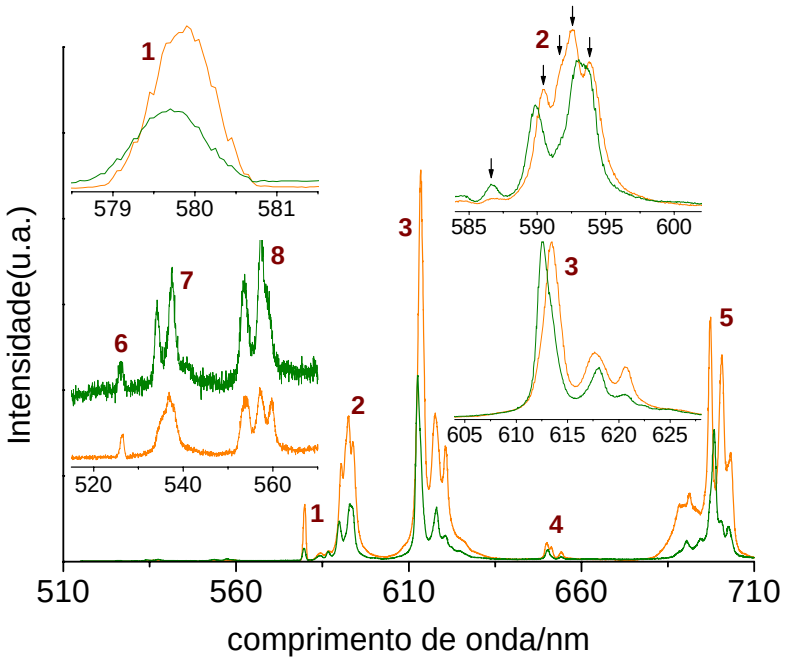


Figura 4.5: Espectro de emissão obtido para o complexo modelo $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (**9**) com excitação a cerca de 344 nm (—) e 395 nm (—). (1), (2), (3), (4) e (5) assinalam as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0\text{-}4}$, e (6), (7) e (8) assinalam as transições $^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0\text{-}2}$.

Estes espectros de emissão são constituídos por linhas correspondentes às transições do primeiro ($^5D_0$) e do segundo ($^5D_1$) estados excitados do ião metálico Eu^{3+}. Não foi possível detectar qualquer emissão dos níveis tripleto do ligando, o que sugere uma transferência eficiente de energia entre os ligandos e os iões Eu^{3+}. Por excitação directa no nível $^5L_6$, podem ser distinguidas pelo menos cinco componentes de Stark para a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (assinaladas com setas na Figura 4.5). O desdobramento máximo (2J+1) para esta transição é de três componentes de Stark, por isso existem pelo menos dois sítios de coordenação diferentes para o ião Eu^{3+}. Além disso, após a diminuição do comprimento de onda de excitação, são observadas algumas alterações na intensidade relativa e na energia das linhas de emissão. Em particular, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ sofre um desvio para o vermelho (6 cm^{-1}). Uma vez que esta transição ocorre entre estados não degenerados, quando se varia o comprimento de onda de excitação, a presença de mais do que uma linha, ou alterações na sua energia, sugere mais do que um tipo de esfera de coordenação para o ião metálico.

A Tabela 4.3 contém os tempos de vida do nível $^5D_0$ do complexo $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (**9**) e do material Zn_2Al-BDC/Eu (**10**) registados na região da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, para os comprimentos de onda de excitação utilizados na aquisição dos espectros de emissão. As curvas de decaimento do complexo **9** podem ser descritas por uma

função exponencial simples, revelando valores de tempos de vida que dependem do comprimento de onda de excitação seleccionado, o que é compatível com a presença de pelo menos dois sítios de coordenação diferentes para o ião Eu^{3+}. Todavia, estes resultados estão em contradição com os estudos de monocristal para o complexo **9**, que revelam apenas um tipo de coordenação para o átomo de európio.[17] Daqui resultam duas possibilidades distintas, ou o complexo **9** possui dois sítios de Eu^{3+}, com duas esferas de coordenação ligeiramente diferentes, ou o complexo preparado encontra-se impuro. A existência de dois sítios de Eu^{3+} semelhantes parece pouco provável, considerando as alterações observadas no desdobramento do campo local dos níveis $^7F_{1,2}$, quando se varia a energia de excitação (Figura 4.5). Portanto, a hipótese mais plausível é a de que o composto **9** contenha uma pequena quantidade de um subproduto de európio, apenas detectável pelos estudos de fotoluminescência. Esta quantidade diminuta é consistente com a variação do tempo de vida para diferentes comprimentos de onda de excitação (Tabela 4.3).

Tabela 4.3: Valores de tempos de vida do primeiro estado excitado dos iões Eu^{3+}, $^5D_0$ (ms), no complexo $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (**9**) e no material Zn_2Al-BDC/Eu (**10**), obtidos à temperatura ambiente e monitorados em torno de 612 nm, para diferentes comprimentos de onda de excitação.

Composto	**Comprimento de onda de excitação (nm)**	
	344-354	**395**
9	0.155 ±0.001	0.129 ±0.001
Zn_2Al-BDC/Eu (**10**)	0.195 ±0.002	0.199 ±0.004

A Figura 4.6 apresenta o espectro de excitação para o material Zn_2Al-BDC/Eu (**10**) adquirido na região das linhas de Eu^{3+}. O espectro consiste numa banda larga, que contém três componentes situadas a cerca de 320, 340 e 375 nm, e numa série de linhas intra-$4f^6$. A baixa intensidade relativa das linhas de Eu^{3+} em comparação com a banda principal indica que os iões metálicos são excitados, essencialmente, por um processo de sensibilização, e não por excitação directa nos níveis de Eu^{3+}.

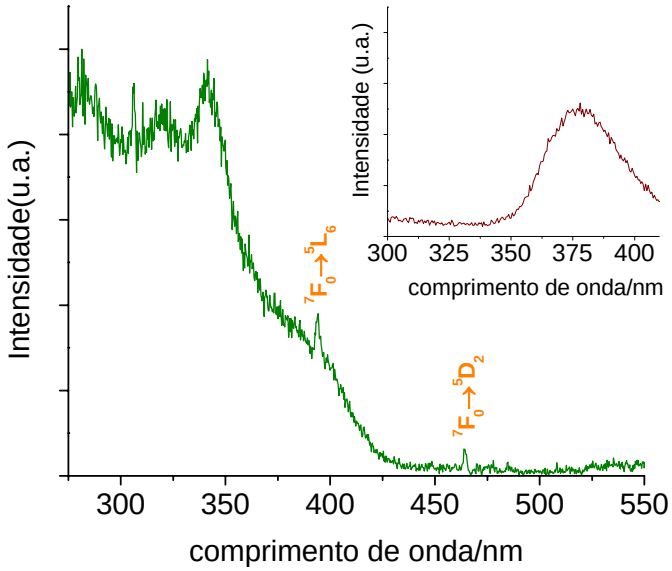


Figura 4.6: Espectro de excitação de Zn_2Al-BDC/Eu (**10**) adquirido a cerca de 612 nm. A figura inserida no canto superior direito mostra o espectro de excitação de Zn_2Al-BDC/Gd (**11**), adquirido a cerca de 438 nm.

A análise das características fotoluminescentes do composto equivalente contendo os iões Gd^{3+} é uma ferramenta útil para distinguir a natureza da banda larga no espectro de excitação, uma vez que os níveis excitados de Gd^{3+} possuem energias muito maiores do que as que são típicas dos estados singuleto e tripleto dos ligandos, impedindo qualquer processo de transferência de energia entre os ligandos e o metal, o que permite distinguir entre as transferências de carga e os níveis de energia dos ligandos.

O espectro de Zn_2Al-BDC/Gd (**11**) contém uma banda larga, centrada a 365 nm, não sendo detectados quaisquer outros componentes no ultravioleta. É possível, então, atribuir as componentes UV, no espectro de emissão fotoluminescente de Zn_2Al-BDC/Eu (**10**), a bandas de transferência de carga, e as componentes a maiores comprimentos de onda podem ser atribuídas às transições entre níveis dos ligandos, em particular, ao estado singuleto.

Na Figura 4.7 apresentam-se os espectros de emissão do material Zn_2Al-BDC/Eu (**10**), a diferentes comprimentos de onda de excitação.

Os espectros mostram a emissão típica do ião Eu^{3+} na região do vermelho e uma banda larga a cerca de 460 nm. Esta última banda é semelhante à obtida para o composto correspondente de Gd (Figura 4.7 (A)), podendo assim ser atribuída à emissão dos níveis tripleto dos ligandos livres. A transferência de energia entre estes ligandos e os iões metálicos é, provavelmente ineficiente, o que permite a observação da respectiva banda no espectro de emissão.

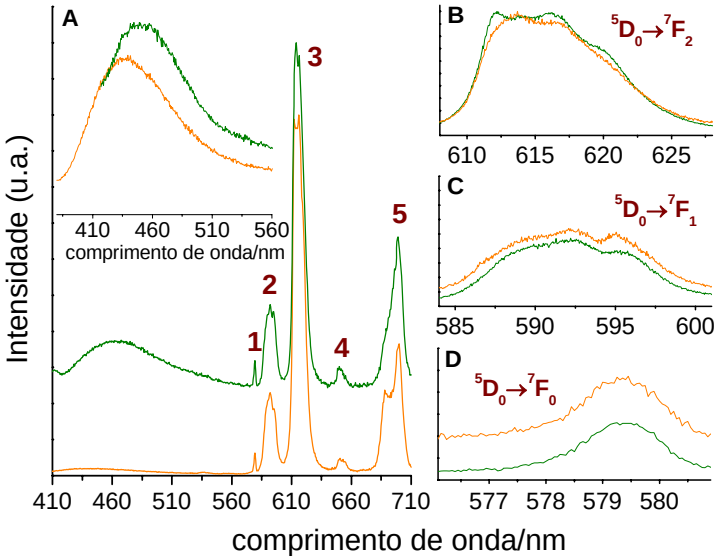


Figura 4.7: Espectros de emissão de Zn_2Al-BDC/Eu (**10**), com excitação a 354 nm (—) e a 395 nm (—). (1), (2), (3), (4) e (5) assinalam as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0\text{-}4}$. A Figura (A) mostra os espectros de emissão de Zn_2Al-BDC/Gd (**11**), para os mesmos comprimentos de onda de excitação. As Figuras (B), (C) e (D) mostram, em detalhe, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0\text{-}2}$ de Zn_2Al-BDC/Eu (**10**).

Analisando com detalhe as linhas de emissão representadas na Figura 4.7, torna-se evidente que a variação do comprimento de onda de excitação não provoca grandes alterações nas linhas, o que sugere que todos os iões lantanídeos têm o mesmo tipo de coordenação. Além disso, mesmo com diminuição de temperatura, os espectros assemelham-se aos medidos à temperatura ambiente, com excepção de um aumento na intensidade relativa da banda de emissão dos ligandos em relação às linhas de Eu^{3+} (não representado). O maior número de componentes de Stark (3 e 4 para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1\text{-}2}$) e a maior intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação ao dipólo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ indica que os iões metálicos estão num local de baixa simetria sem centro de inversão.

A presença de um único ambiente local de Eu^{3+} é adicionalmente confirmada pela medida da curva de decaimento de emissão registada na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, para os comprimentos de onda de excitação utilizados na aquisição dos espectros de emissão. As curvas de decaimento obtidas são bem ajustadas por uma função exponencial simples, revelando aproximadamente os mesmos tempos de vida para o nível $^5D_0$, independentemente do comprimento de onda de excitação (Tabela 4.3).

Com base nos resultados anteriores, nomeadamente nos valores de emissão e tempo de vida do nível $^5D_0$, é possível estimar a eficiência, *q*, do primeiro estado excitado de Eu^{3+}.

Assumindo que na diminuição de população do estado $^5D_0$ estão apenas envolvidos os processos radiativo e não radiativo, *q* pode ser definido como (4.1):

$$q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad \begin{cases} k_r = \text{probabilidade de transição radiativa} \\ k_{nr} = \text{probabilidade de transição não radiativa} \\ k_{\exp} = 1/\tau_{\exp} = k_r + k_{nr} = \text{probabilidade de transição experimental} \end{cases} \quad \textbf{(4.1)}$$

A intensidade de emissão, *I*, dada pela área, S, sob as curvas de emissão para as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0\text{-}6}$, é expressa por (4.2):[23,24]

$$I_{i\to j} = \hbar w_{i\to j}\, A_{i\to j}\, N_i \equiv S_{i\to j} \quad \begin{cases} i = \text{nível inicial } {}^5D_0 \\ j = \text{níveis finais } {}^7F_{0\text{-}6} \\ \hbar w_{i\to j} = \text{energia de transição} \\ A_{i\to j} = \text{coeficiente de Einstein de emissão espontânea} \\ N_i = \text{população do nível emissor } {}^5D_0 \end{cases} \quad \textbf{(4.2)}$$

Como as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$ não são observadas experimentalmente, pode-se desprezar a sua influência na diminuição de população do estado excitado $^5D_0$, sendo a contribuição radiativa estimada com base apenas nas intensidades relativas das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0\text{-}4}$. Dado que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pode ser considerada como referência, devido à sua natureza dipolar magnética, k_r pode ser calculado do seguinte modo (4.3):

$$k_r = A_{0\to 1} \frac{\hbar\omega_{0\to 1}}{S_{0\to 1}} \sum_{J=0}^{4} \frac{S_{0-J}}{\hbar\omega_{0-J}} \quad \begin{cases} A_{0\to 1} = \text{coeficiente de Einstein de emissão espontânea entre os níveis de Stark } {}^5D_0 \text{ e } {}^7F_1 \end{cases} \quad \textbf{(4.3)}$$

A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ não depende do campo de ligandos sentido pelos iões Eu^{3+}, podendo, portanto, ser usada como referência para todo o espectro, $A_{0\text{-}1} \sim 50\ s^{-1}$.[24] Não foi possível avaliar os valores de *q*, k_r e k_{nr}, para cada ambiente local no complexo $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (**9**) devido à presença de mais do que um tipo de coordenação para os iões metálicos. O facto de não ter sido possível excitar selectivamente a emissão correspondente a cada ião Eu^{3+}, e da intensidade de emissão, *I*, não poder ser determinada independentemente, impediu os cálculos da eficiência quântica, *q*, de $^5D_0$.

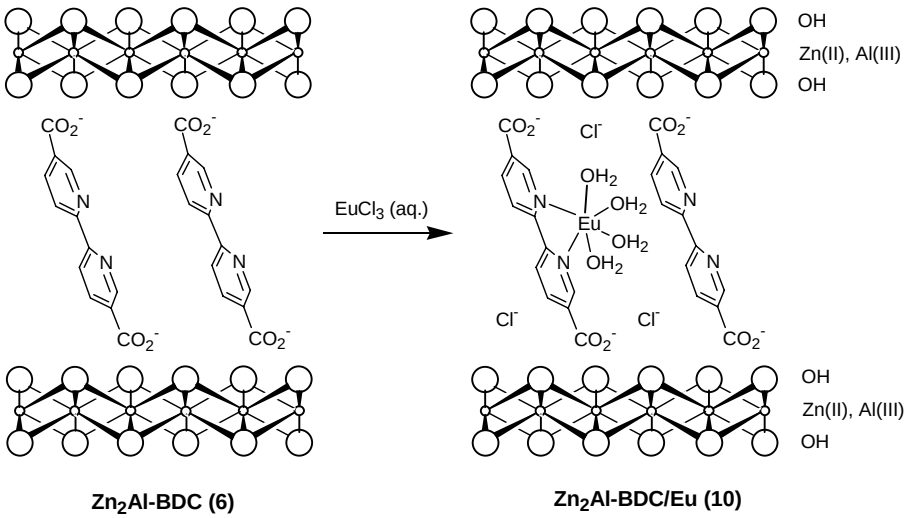
Para o material Zn_2Al-BDC/Eu (**10**), a eficiência quântica (*q*) de $^5D_0$, as probabilidades de

transição experimental (k_{exp}), radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}), foram estimadas em 7.7%, 5.025 ms^{-1}, 0.389 ms^{-1} e 4.636 ms^{-1}, respectivamente. A probabilidade de transição não radiativa é 12 vezes superior à radiativa, o que contribui para o baixo valor da eficiência quântica $^5D_0$. Esta maior probabilidade de transição não radiativa pode dever-se à presença de osciladores OH na forma de moléculas de água coordenadas, o que concorda com os resultados de EXAFS.

O número de moléculas de água (n_w) coordenadas ao ião metálico pode ser determinado através da fórmula empírica sugerida por Supkowski e Horrocks (4.4):[25]

$$n_w = 1.11 \times \lfloor k_{exp} - k_r - 0.31 \rfloor \quad \textbf{(4.4)}$$

Como foi originalmente proposto, é possível substituir k_r pelo valor obtido para D_2O.[25] Para o material **10**, o número de moléculas de água pertencentes à primeira esfera de coordenação do ião Eu^{3+} foi de 3.6 ± 0.1. Considerando que os resultados de análise elementar para este material revelaram a incorporação de, aproximadamente, dois átomos de európio por cada três grupos BDC e que os espectros de emissão mostram a presença de ligandos BDC livres, deduz-se que cada ião Eu^{3+} esteja coordenado por dois átomos de azoto do ligando BDC e por quatro átomos de oxigénio das moléculas de água (Esquema 1). Esta coordenação concorda com os resultados de EXAFS que indicavam um número de coordenação de 7 ± 1 para Eu^{3+}.



Esquema 1: Preparação de Zn_2Al-BDC/Eu (**10**), evidenciando o ambiente de coordenação proposto para os iões Eu^{3+} dentro da região interlamelar.

4.4. Conclusões

No trabalho apresentado neste Capítulo demonstrou-se que o hidróxido duplo lamelar intercalado com os aniões 2,2'-bipiridina-dicarboxilato pode funcionar como um agente quelante para iões lantanídeos em solução. Os resultados de fotoluminescência para o material Zn_2Al-BDC/Eu (**10**) apontam para a existência de apenas um tipo de ambiente dos iões Eu^{3+}, que envolve, provavelmente, quatro moléculas de água coordenadas. Os resultados de EXAFS para este mesmo material permitem concluir que os iões európio estão hexa-coordenados, com um ligando bidentado bipiridilo e quatro moléculas de água, o que não era esperado, uma vez que os complexos de Eu(III) são, normalmente, octa ou nona coordenados, embora sejam também conhecidos alguns complexos com menor número de coordenação. Este número de coordenação mais baixo pode dever-se ao facto dos iões európio estarem aprisionados num ambiente estereoquimicamente mais confinado.

4.5. Referências

[1] K. A.Tarasov, D. O'Hare, V. P. Isupov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1919.

[2] A. I. Tsyganok, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Takehira, T. Hayakawa, *Chem. Lett.* **2001**, 24.

[3] K. A. Tarasov, V. P. Isupov, L. E. Chupakhina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2000**, *45*, 1659.

[4] N. H. Gutmann, L. Spiccia, T. W. Turney, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1219.

[5] M. Kaneyoshi, W. Jones, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 805.

[6] M. Kaneyoshi, W. Jones, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *356*, 459.

[7] J. Rocha, L. D. Carlos, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *7*, 199.

[8] H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2495.

[9] D. Sendor, U. Kynast, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1570.

[10] H. R. Li, J. Lin, H. J. Zhang, L. S. Fu, Q. G. Meng, S. B. Wang, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3651.

[11] M. Alvaro, V. Fornés, S. García, H. Garcia, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 8744.

[12] E. Brunet, M. J. de la Mata, O. Juanes, J. C. Rodríguez-Ubis, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1517.

[13] R. Ferreira, P. Pires, B. de Castro, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, U. Pischel, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1506.

[14] C. Li, G. Wang, D. G. Evans, X. Duan, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4569.

[15] N. G. Zhuravleva, A. A. Eliseev, A. V. Lukashin, U. Kynast, Y. D. Tret'yakov, *Dokl. Chem.* **2004**, *396*, 87.

[16] S. Gago, M. Pillinger, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, T. M. Santos, I. S. Gonçalves, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5803.

[17] L. I. Semenova, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 551.

[18] P. Beaudot, M. E. de Roy, J. P. Besse, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 935.

[19] W. Kagunya, R. Baddour-Hadjean, F. Kooli, W. Jones, *Chem. Phys.* **1998**, *236*, 225.

[20] J. T. Kloprogge, R. L. Frost, In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; V. Rives, Ed., Nova Science Publishers, Inc., New York, **2001**, pp. 139-192.

[21] N. K. Bel'skii, Y. T. Struchkov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1965**, *10*, 15.

[22] J. Evans, J. T. Gauntlett, J. F. W. Mosselmans, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1990**, 107.

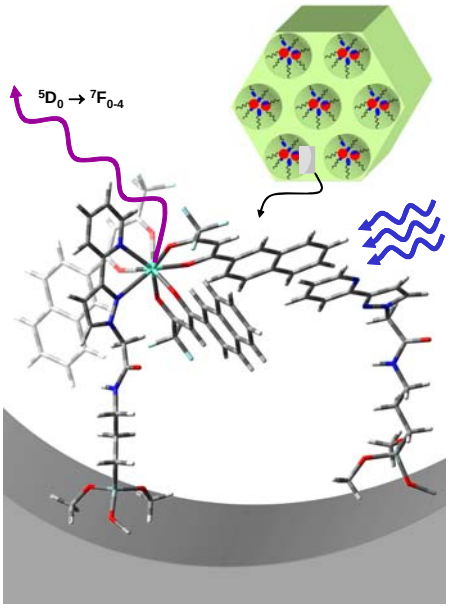
[23] L. D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 594.

[24] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1542.

[25] R. M. Supkowski, Jr., W. DeW. Horrocks, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 44.

CAPÍTULO 5

SÍNTESE E PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE MATERIAIS MESOPOROSOS HÍBRIDOS MODIFICADOS COM COMPLEXOS TRIS-β-DICETONATOS DE EURÓPIO E DE GADOLÍNIO



ÍNDICE

5.1. INTRODUÇÃO 108
5.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS 110
5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 112
5.3.1. Análise elementar e RMN de ^{1}H 112
5.3.2. Difracção de raios-X de pós 112
5.3.3. Estudos de adsorção de azoto 113
5.3.4. Análise termogravimétrica 114
5.3.5. Espectroscopia de RMN de ^{13}C CP/MAS, ^{29}Si MAS e CP/MAS 116
5.3.6. Espectroscopia vibracional e Cálculos *ab initio* 119
5.3.7. Espectroscopia XAS 121
5.3.8. Estudos de fotoluminescência 124
5.4. CONCLUSÕES 130
5.5. REFERÊNCIAS 130

5.1. INTRODUÇÃO

Os catiões trivalentes de lantanídeos possuem propriedades fotoluminescentes que são adequadas a inúmeras aplicações optoelectrónicas, nomeadamente em fibras amplificadoras e lasers de estado sólido.[1] Contudo, é difícil gerar luminescência por excitação directa destes iões, uma vez que as suas bandas de absorção são de fraca intensidade e estreitas. A formação de complexos do tipo quelato com ligandos orgânicos, que possuem bandas de absorção intensas e largas, permite aumentar a capacidade de absorção dos referidos iões.[2,3] Nestes complexos verifica-se uma forte absorção dos ligandos na região do ultravioleta com transferência eficiente de energia do ligando para o metal, pelo chamado "efeito de antena", e emissão intensa do centro metálico na zona do visível (vermelho para o Eu^{III} e verde para o Tb^{III}). Entre os ligandos mais adequados para estes requisitos estão os β-dicetonatos contendo substituintes aromáticos e fluoro.[2,3] Consoante a razão ião dicetonato/ião metálico no produto final, assim se podem ter duas classes distintas de complexos: 3:1 (triscomplexos) ou 4:1 (tetraquis-complexos).[4,5]

Recentemente, foram descritos os rendimentos quânticos absolutos e as propriedades fotoluminescentes do complexo tris[1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetonato] de európio(III), $Eu(NTA)_3.2L$ (L=H_2O ou DMSO).[6] No caso do complexo $Eu(NTA)_3.2DMSO$ obteve-se um rendimento quântico experimental de 0.75, um dos valores mais elevados conhecidos até agora para complexos de európio(III) no estado sólido.

Uma das formas de alterar as propriedades luminescentes dos complexos precursores é substituir as móleculas de solvente por ligandos orgânicos. Deste modo, é impedida a aproximação de moléculas de solvente contendo grupos O-H, os quais extinguem a luminescência por dissipação de energia não radiativa através das vibrações O-H altamente energéticas. São conhecidos complexos com a fórmula geral $Ln(NTA)_3.nL$ (Ln = Eu, Gd)

com L = H_2O, DMSO, 2,2'-bipiridina (bipy),[7] 1,10-fenantrolina (phen),[8,9] e 1,4-diaza-1,3-butadieno (DAB)[10]. Também têm sido referidos complexos binucleares do tipo $[Ln(NTA)_3]_2$.bpym (bpym = 2,2'-bipirimidina),[9] tendo-se verificado que, para estes complexos com Ln = Eu, as eficiências quânticas $^5D_0$ variam consideravelmente com a natureza de L, diminuindo na seguinte ordem L = DMSO (62%), phen (40%), bpym (39%), H_2O (29%) e DAB (2-3%).

Todavia, a aplicação prática de complexos quelato de lantanídeos em dispositivos ópticos é limitada, devido à baixa estabilidade térmica e resistência mecânica. Para superar estas limitações, uma das alternativas consiste em imobilizar os complexos numa matriz rígida estável, por exemplo num polímero ou num material de sílica.[11-16] Nos últimos anos, as sílicas mesoporosas ordenadas têm atraído particular atenção como hospedeiros para funcionalidades ópticas, principalmente para corantes orgânicos e polímeros,[17-21] pois os seus canais ordenados proporcionam um ambiente favorável à organização supramolecular de moléculas hóspedes volumosas[22,23]. Complexos tris e tetraquis-β-dicetonatos de lantanídeos têm sido imobilizados em sílicas mesoporosas ordenadas MCM-41 e MCM-48, por métodos simples de impregnação.[24-26] Nestes trabalhos, os suportes mesoporosos são usados quer na forma de sílica pura, quer modificados com propilamina, etilenodiamina ou grupos nitrilo. Foi demonstrado que as propriedades fotofísicas dos complexos de terras raras encapsulados dependem fortemente das interacções por pontes de hidrogénio entre o hospedeiro e o hóspede. Outra alternativa ainda pouco explorada diz respeito à complexação de lantanídeos por ligandos ancorados covalentemente nos materiais mesoporosos. Recentemente, foram demonstradas as potenciais vantagens desta alternativa por acoplamento de complexos β-dicetonatos de lantanídeos a vidros e a uma resina Merrifield através de 1,10-fenantrolina ancorada covalentemente.[27,28]

Thiel e colaboradores demonstraram que o MCM-41 funcionalizado com o alcoxissilano 3-trietoxissililpropil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida funciona como um ligando de sílica poroso, adequado para a imobilização de complexos oxobisperoxo de molibdénio(VI), originando a ancoragem de aductos do tipo $[(L\text{-}L)MoO(O_2)_2]$.[29]

No presente Capítulo descreve-se a incorporação de complexos de terras raras $Ln(NTA)_3$ (Ln = Eu, Gd) no MCM-41 derivatizado com o ligando pirazolilpiridina.[30] O sistema $Ln(NTA)_3$ foi escolhido em virtude das propriedades luminescentes promissoras dos complexos de európio $Eu(NTA)_3.L$.[10] Foram também preparados compostos modelo de európio e de gadolínio contendo o ligando etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato.

Os materiais híbridos foram caracterizados por difracção de raios-X de pós, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopias vibracionais de Raman e Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear em solução de ^{1}H e de sólidos de ^{13}C CP/MAS e ^{29}Si MAS e CP/MAS, absorção de raios-X, na região XANES e EXAFS, de fronteira- L_{III} de Eu e fotoluminescência.

5.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS

Os compostos $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**) e $Gd(NTA)_3.2H_2O$ (**13**)[31] e os ligandos L1, etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (**14**),[32] e L2, (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida (**15**),[29] foram sintetizados utilizando os métodos descritos na literatura (Figura 5.1).

O suporte de partida, MCM-41 (**16**), foi preparado em meio básico, utilizando como agente estruturante o $[(C_{14}H_{29})NMe_3]Br$ e como fonte de sílica uma solução de silicato de sódio. O material obtido foi calcinado a 540 ºC durante 6 horas. Antes da reacção de ancoragem do ligando, a água adsorvida no material foi removida por aquecimento da amostra a 180 ºC, em vácuo, durante 2 horas.

O material funcionalizado com L2, MCM-41-L2 (**17**) (Figura 5.1), também foi sintetizado utilizando o método descrito na literatura,[29] que consiste na adição de uma solução do ligando L2 (**15**), em clorofórmio, a uma suspensão do material MCM-41 (**16**) em tolueno. A mistura ficou em agitação, sob atmosfera de azoto, durante 9h, a 100 ºC.

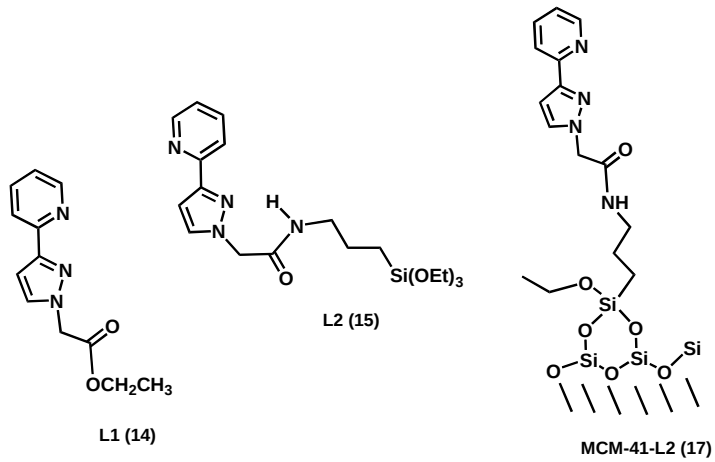
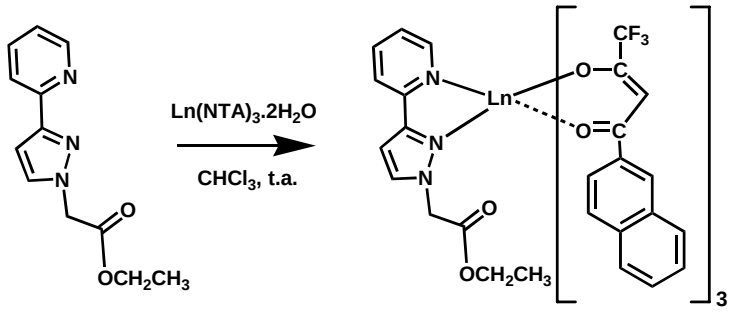


Figura 5.1: etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (L1 (**14**)), (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida (L2 (**15**)) e MCM-41 funcionalizado com L2 (MCM-41-L2 (**17**)).

Os complexos modelo $Eu(NTA)_3.L1$ (**18**) e $Gd(NTA)_3.L1$ (**19**) foram obtidos pela reacção de $Ln(NTA)_3.2H_2O$ (Ln = Eu, Gd) com um equivalente do ligando bidentado

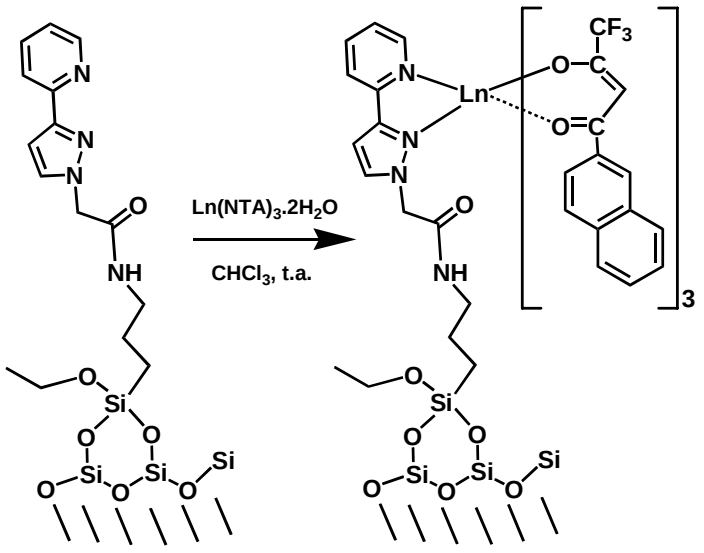
pirazolilpiridina L1 (Esquema 5.1). Obtiveram-se dois sólidos na forma de pós, de cor amarela no caso de $Eu(NTA)_3.L1$ (**18**) e branca no caso de $Gd(NTA)_3.L1$ (**19**).



L1 (14) — **Ln = Eu: Eu(NTA)$_3$.L1 (18)**; **Ln = Gd: Gd(NTA)$_3$.L1 (19)**

Esquema 5.1

Os materiais suportados MCM-41-L2/Eu (**20**) e MCM-41-L2/Gd (**21**) foram preparados de modo semelhante ao dos complexos **18** e **19**, por tratamento da sílica-ligando MCM-41-L2 (**17**) com um excesso de $Ln(NTA)_3.2H_2O$ (Ln = Eu, Gd) em $CHCl_3$ (Esquema 5.2).



MCM-41-L2 (17) — **MCM-41-L2/Ln = Eu (20), Gd (21)**

Esquema 5.2

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.3.1. Análise elementar e RMN de ^{1}H

Os resultados de análise elementar para os complexos $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e $Gd(NTA)_3$.L1 (**19**) e de espectroscopia de RMN de ^{1}H (no caso do complexo de Eu) confirmaram a identidade dos produtos. O espectro de RMN de ^{1}H de $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) evidencia a presença do ligando NTA, com desvios químicos próximos dos obtidos para compostos semelhantes.[9] As ressonâncias referentes à parte aromática de L1 (**14**) sofreram um desvio para campo baixo, como consequência da coordenação do ligando ao centro metálico. Não foi possível identificar os sinais referentes aos protões do grupo NCH_2, o que se pode dever à proximidade destes ao centro metálico, que provoca um alargamento e um deslocamento dos sinais para frequências fora do intervalo estudado.

Em relação ao material MCM-41-L2 (**17**), os resultados da análise elementar revelaram cerca de 2.75% de N, o que corresponde a uma concentração de 0.49 mmol de ligando L2 (**15**) por grama de material. A percentagem de C na amostra (10.66%) sugere que apenas um grupo etoxilo do ligando L2 foi substituído pela ligação Si-O-Si ao material. Considerando a presença de dois grupos etoxilo em **15** e a percentagem de C obtida, chega-se ao valor de 0.52 mmol de **15** por grama de material.

A análise elementar indica que a quantidade de európio presente no material MCM-41-L2/Eu (**20**) (2.0%) corresponde a 34% de ligando L2 (**15**) coordenado, enquanto que no material MCM-41-L2/Gd (**21**) a quantidade de Gd corresponde apenas a 21% do ligando. Estes valores estão em concordância com as quantidades recuperadas dos reagentes $Ln(NTA)_3.2H_2O$ (Ln = Eu, Gd) (0.30 mmol no caso do material **20** e 0.34 mmol para o material **21**).

.

5.3.2. Difracção de raios-X de pós

A Figura 5.2 mostra os difractogramas obtidos para os materiais MCM-41 (**16**) calcinado, MCM-41-L2 (**17**) e MCM-41-L2/Eu (**20**). O MCM-41 (**16**), utilizado como material de partida, apresenta quatro reflexões no intervalo 2-8º (2θ), indexadas para uma célula unitária hexagonal como (100), (110), (200) e (210). O valor de *d* para a reflexão (100) é de 35.4 Å e a constante de rede *a* é de 40.9 Å $\left(= 2d_{100} / \sqrt{3}\right)$. Após a funcionalização da superfície do MCM-41 e subsequente inclusão do complexo de európio, as reflexões características continuam a ser observadas em posições semelhantes, o que demonstra a preservação da simetria

hexagonal de longo alcance do material mesoporoso. É notória, no entanto, uma ligeira atenuação da intensidade das reflexões, especialmente após a inclusão do "volumoso" complexo de európio, que não deve ser interpretada como resultado da perda de cristalinidade, mas sim como resultado da redução do contraste de dispersão dos raios-X entre as paredes de sílica e os poros preenchidos do material.[33,34]

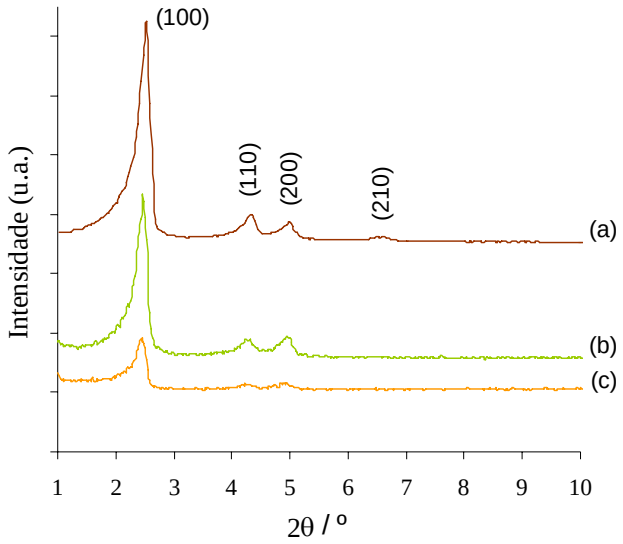


Figura 5.2: Difractogramas de raios-X de pós, à temperatura ambiente, de: (a) MCM-41 (**16**), (b) MCM-41-L2 (**17**) e (c) MCM-41-L2/Eu (**20**).

5.3.3. Estudos de adsorção de azoto

As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77 K para os materiais MCM-41 (**16**), MCM-41-L2 (**17**), MCM-41-L2/Eu (**20**) e MCM-41-L2/Gd (**21**) são apresentadas na Figura 5.3.

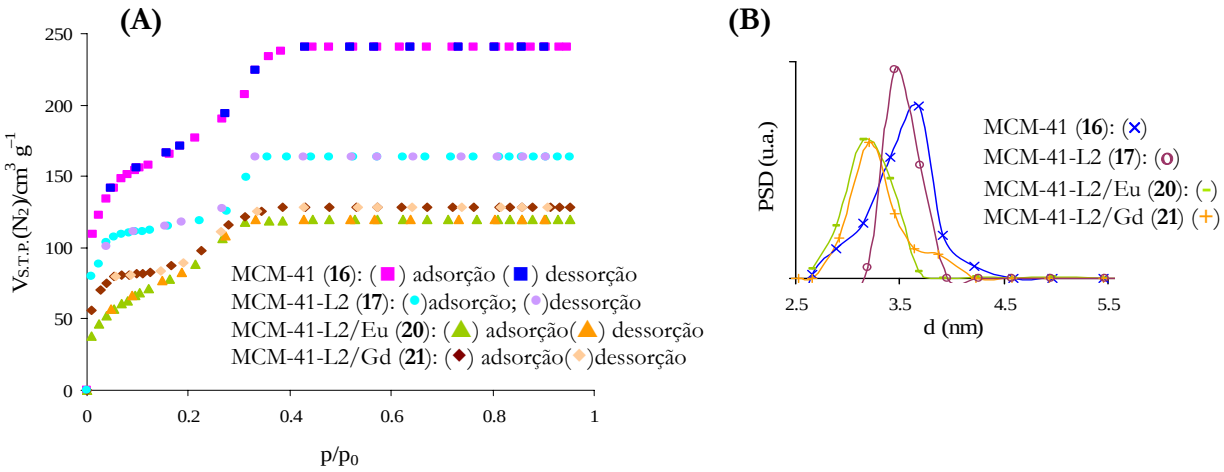


Figura 5.3: (A) Isotérmicas de azoto a 77 K dos materiais: MCM-41 (**16**), MCM-41-L2 (**17**), MCM-41-L2/Eu (**20**) e MCM-41-L2/Gd (**21**). (B) Curvas de distribuição do tamanho de poros (PSDs) para os mesmos materiais.

As isotérmicas obtidas são todas características de sólidos mesoporosos (poros com largura entre 2 e 50 nm), de acordo com a classificação da IUPAC. Para o material MCM-41 (**16**) obteve-se uma área superficial específica (S_{BET}) de 625 $m^2\ g^{-1}$ e um volume total de poros (V_t) de 0.37 $cm^3\ g^{-1}$ (Tabela 5.1). Após a ancoragem dos ligandos pirazolilpiridina, verifica-se uma diminuição da quantidade de azoto adsorvida e os valores de S_{BET} e V_t são reduzidos cerca de 30% em relação ao material MCM-41 original. Por sua vez, os materiais MCM-41-L2/Eu (**20**) e MCM-41-L2/Gd (**21**) apresentam uma redução até 50% dos valores de S_{BET} e V_t em relação a MCM-41 (**16**), o que sugere a imobilização dos complexos de lantanídeos. O diâmetro médio dos poros também diminui com a ancoragem dos ligandos, de 3.7 nm para 3.4 nm, e com a inclusão dos complexos de lantanídeos, de 3.4 nm para 3.2 nm.

Tabela 5.1: Parâmetros texturais dos vários materiais MCM-41 determinados a partir das isotérmicas de azoto a 77 K.

Amostra	S_{BET} [$m^2\ g^{-1}$]	ΔS_{BET}[a] (%)	V_t [$cm^3\ g^{-1}$]	ΔV_t[b] (%)	d_{BJH} [nm]
MCM-41 (**16**)	625	—	0.37	—	3.7
MCM-41-L2 (**17**)	450	–28	0.25	–32	3.4
MCM-41-L2/Eu (**20**)	309	–51	0.18	–51	3.2
MCM-41-L2/Gd (**21**)	326	–48	0.20	–46	3.2

[a] Variação da área superficial em relação ao MCM-41 de partida. [b] Variação do volume total de poros em relação ao MCM-41 de partida.

5.3.4. Análise termogravimétrica

A Figura 5.4 mostra os resultados obtidos por análise termogravimétrica para o ligando L1 (**14**), para o complexo $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e para o complexo precursor $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**).

O ligando orgânico L1 (**14**) decompõe-se em apenas um passo, entre 170 e 270 ºC, com 100% de perda de massa.

Os precursores $Ln(NTA)_3.2H_2O$ sofrem decomposição em três passos. O primeiro ocorre até 100 ºC e corresponde à remoção da água coordenada. Seguidamente, entre 150 e 350 ºC há uma perda de massa de cerca de 54% para o $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**) e de 63% para o $Gd(NTA)_3.2H_2O$ (**13**). Por último, entre 450 e 570 ºC, ocorre uma perda de massa de 21% para o $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**) e uma perda de 19% para $Gd(NTA)_3.2H_2O$ (**13**). A 700 ºC, as massas residuais para os complexos são de 17.7%, no caso do complexo de Eu, e de 13.8% no

caso do complexo de Gd. Dada a semelhança entre o comportamento térmico das amostras de Eu e Gd, a Figura 5.4 mostra apenas os resultados de Eu.

As curvas termogravimétricas para os complexos $Eu(NTA)_3.L1$ (**18**) e $Gd(NTA)_3.L1$ (**19**) são muito semelhantes entre si e não mostram qualquer perda de massa até cerca de 200 ºC. Após esta temperatura, ocorre uma decomposição em dois passos, análoga à observada para os complexos $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**) e $Gd(NTA)_3.2H_2O$ (**13**). No caso de $Eu(NTA)_3.L1$ (**14**), e comparando a curva de decomposição com a obtida para o precursor, o primeiro passo ocorre a temperaturas ligeiramente superiores, enquanto que o segundo ocorre à mesma temperatura, com uma perda de massa de 27%.

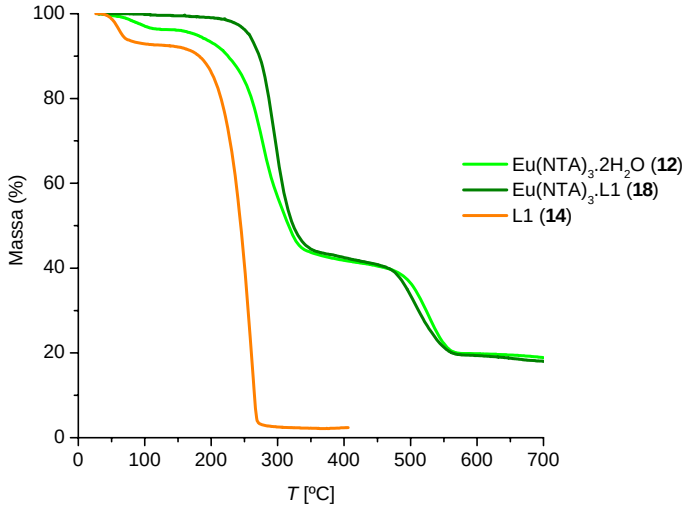


Figura 5.4: Curvas termogravimétricas para o ligando L1 (**14**), para o complexo $Eu(NTA)_3.L1$ (**18**) e para o complexo precursor $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**).

A Figura 5.5 apresenta os resultados obtidos para MCM-41-L2 (**17**), MCM-41-L2/Eu (**20**) e MCM-41-L2/Gd (**21**). Estes materiais mostram uma pequena perda de massa a baixa temperatura, cerca de 3.5% para MCM-41-L2 (**17**) e MCM-41-L2/Eu (**20**) e de 7.5% para MCM-41-L2/Gd (**21**), devida à presença de um excesso de solvente orgânico e/ou de água adsorvida nos canais. O MCM-41-L2 (**17**) é praticamente estável no intervalo 130-300 ºC, com uma perda gradual de massa de apenas 1.5%. Posteriormente, ocorre um degrau de decomposição até 450 ºC, com uma perda de massa de 9%, caracterizado por um pico na derivada termogravimétrica (DTG) a 393 ºC. As curvas termogravimétricas para os materiais dopados com os lantanídeos não são muito diferentes da curva para MCM-41-L2 (**17**), exceptuando o facto do primeiro e mais acentuado passo de decomposição ocorrer a uma temperatura inferior e de existir um segundo passo pronunciado, no intervalo 410-560 ºC, com perda de massa de 5.9 %. Este segundo degrau envolve, provavelmente, a contribuição

da decomposição do fragmento $Ln(NTA)_3$. A 700 ºC, as massas residuais são de 77.4% para o MCM-41-L2/Eu (**20**) e de 76.3% para o MCM-41-L2/Gd (**21**).

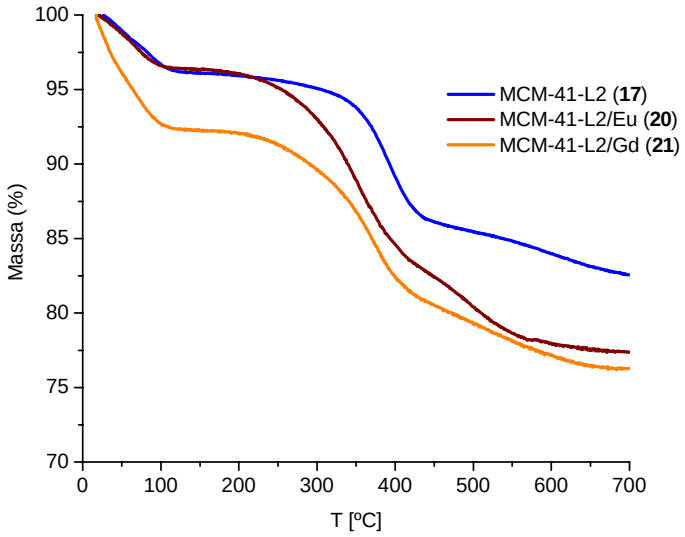


Figura 5.5: Curvas termogravimétricas para os materiais MCM-41-L2 (**17**), MCM-41-L2/Eu (**20**) e MCM-41-L2/Gd (**21**).

5.3.5. Espectroscopia de RMN de ^{13}C CP/MAS, ^{29}Si MAS e de CP/MAS

O material MCM-41-L2 (**17**) foi caracterizado por RMN de estado sólido de ^{13}C CP/MAS. O espectro é apresentado na Figura 5.6, com a atribuição de picos devidamente assinalada. Os desvios químicos obtidos são concordantes com os referidos na literatura[29] para o ligando L2 (**15**) livre.

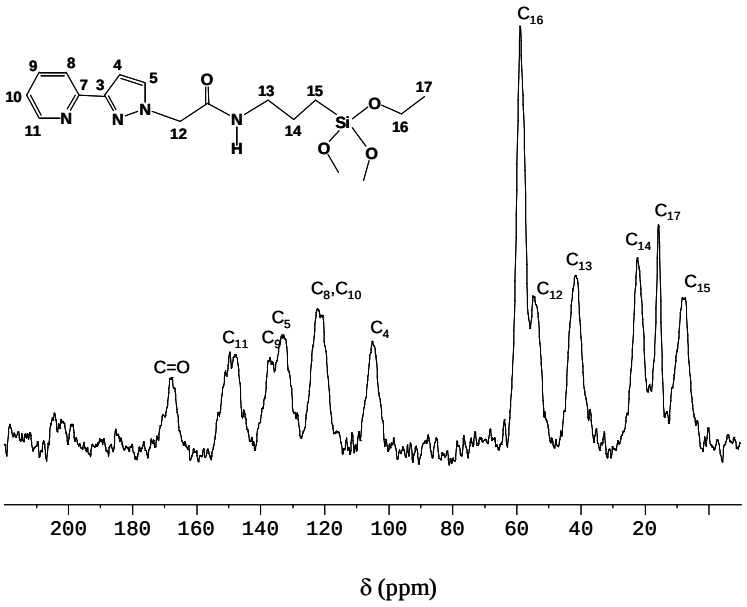


Figura 5.6: Espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS de MCM-41-L2 (**17**). O esquema contém a numeração utilizada na atribuição dos vários picos.

O RMN de ^{29}Si MAS permite identificar as espécies Si-O presentes na superfície dos materiais. A polarização cruzada ^{1}H-^{29}Si (CP/MAS) restringe a detecção dos sinais de RMN a núcleos de silício que tenham na sua proximidade átomos de hidrogénio, ou seja, são detectados os átomos de silício que se encontram na superfície do material ou próximos desta.[35] Na superfície do MCM-41 podem existir três tipos de silanóis:[35] simples [$(SiO)_3$Si-OH], com ligações por pontes de hidrogénio [$(SiO)_3$Si-OH$\cdots$OH-Si$(SiO)_3$] e geminais [$(SiO)_2$Si-$(OH)_2$] (Figura 5.7), embora apenas os simples e os geminais sejam reactivos.

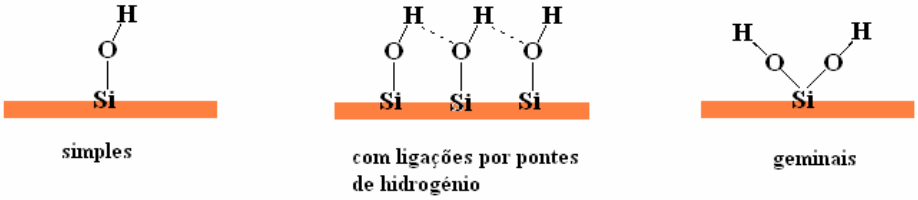


Figura 5.7: Representação esquemática dos três tipos de grupos SiOH na superfície do MCM-41.[35]

Normalmente, nos espectros de RMN de ^{29}Si MAS/CP MAS, as espécies siliciosas são representadas por $Q^n = Si(OSi)_n(OH)_{(4-n)}$, onde Q representa o átomo de silício coordenado tetraedricamente a quatro átomos de oxigénio e n indica o número de ligações que o átomo de silício estabelece com outros átomos de silício, por pontes de oxigénio. Desta forma, as espécies Q^2 dizem respeito aos silanóis geminais, as Q^3 incluem os silanóis simples e os que estabelecem pontes de hidrogénio entre si, e as Q^4 representam todos os átomos de silício que se ligam a quatro átomos de silício por pontes de oxigénio, isto é, os que constituem as paredes dos canais do material e os superficiais que, por reacção com o ligando, ficam também rodeados por 4 átomos de Si (Figura 5.8).

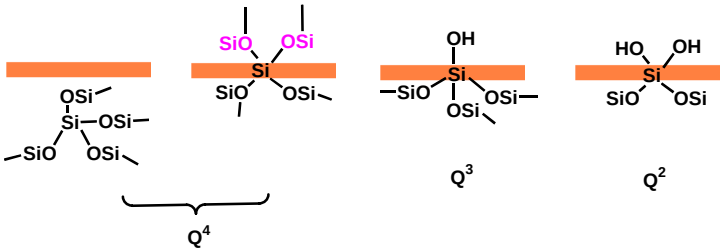


Figura 5.8: Representação das espécies siliciosas Q^4, Q^3, Q^2.

Após o tratamento da superfície, no caso do presente trabalho com L2, (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida (**15**), os grupos funcionais alcoxissililo do

ligando reagem com os grupos silanol da superfície e podem originar três tipos de espécies organossiliciosas[36],T^1, T^2 e T^3, consoante o número de grupos alcoxissililo da mesma molécula envolvidos na reacção (Figura 5.9). Estas espécies são representadas por $T^m = R'Si(OSi)_m(OR)_{(3-m)}$, onde T representa o silício ligado tetraedricamente aos átomos de oxigénio e m indica o número dessas ligações.

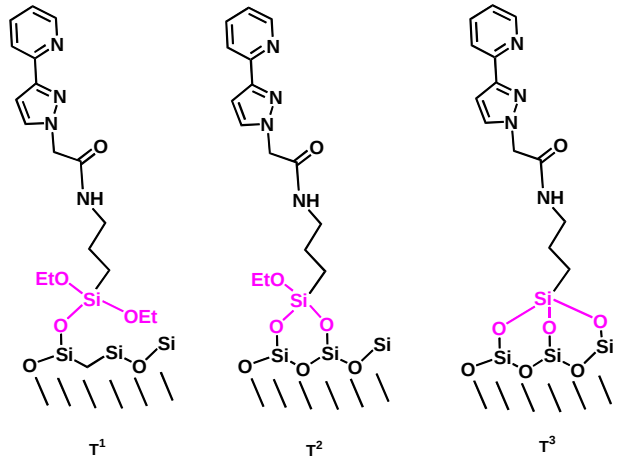


Figura 5.9: Representação dos três tipos de espécies organossiliciosas, T^1, T^2 e T^3, que se podem formar após a reacção do ligando com a superfície do MCM-41.

Na Figura 5.10 são apresentados os espectros de RMN de ^{29}Si MAS e ^{29}Si CP/MAS dos materiais MCM-41 (**16**), MCM-41-L2 (**17**) e MCM-41-L2/Eu (**20**).

O espectro do material de partida contém dois picos largos, sobrepostos, com δ -109.8 e -100.5 ppm atribuídos às espécies Q^4 e Q^3, respectivamente, da estrutura siliciosa, e um pico de fraca intensidade, a δ - 90.9 ppm, devido às espécies Q^2. A intensidade de Q^3 reflecte o número de grupos hidroxilo disponíveis para a reacção com o ligando. No espectro resultante da polarização cruzada ^{1}H-^{29}Si (CP/MAS) observa-se o aumento das intensidades de Q^2 e Q^3 relativamente a Q^4, o que confirma que estes silícios estão ligados a grupos OH.

Os espectros de MCM-41-L2 (**17**) e de MCM-41-L2/Eu (**20**) mostram uma redução nas intensidades relativas dos sinais referentes às espécies Q^3 e Q^2 e, simultaneamente, um aumento na intensidade de Q^4. Esta alteração é consistente com a esterificação dos grupos hidroxilo livres pela substituição dos átomos de silício do ligando orgânico. Nestes mesmos espectros, observam-se ainda dois picos adicionais a δ = -53.3 e -59.4 ppm referentes às espécies T^1 e T^2, respectivamente. A intensidade relativa de T^1 é superior à de T^2 o que sugere que a reacção do ligando com a superfície ocorre, predominantemente, através de um grupo alcoxissililo.

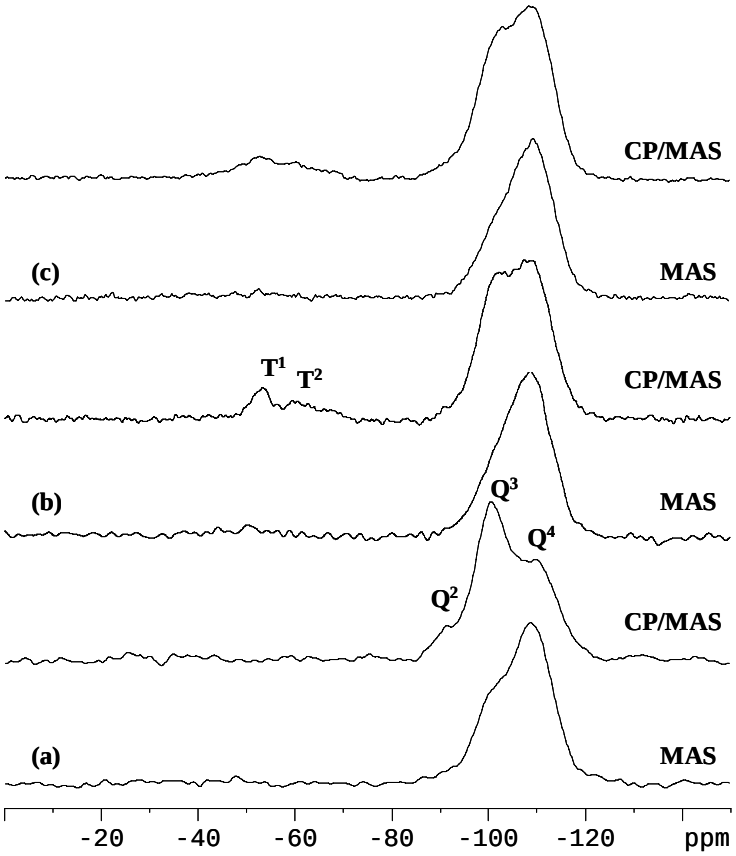


Figura 5.10: Espectros de RMN ^{29}Si MAS e CP/MAS de (a) MCM-41 (**16**), (b) MCM-41-L2 (**17**) e (c) MCM-41-L2/Eu (**20**).

5.3.6. Espectroscopia vibracional e Cálculos *ab initio*

Os espectros de IV dos complexos Eu(NTA)$_3$.L1 (**18**) e Gd(NTA)$_3$.L1 (**19**) são muito semelhantes aos dos precursores Ln(NTA)$_3$.2H$_2$O [Ln = Eu (**12**), Gd (**13**)]. No caso do complexo Eu(NTA)$_3$.L1 (**18**) apenas 4 bandas a 1756, 1475, 1369 e 767 cm^{-1} podem ser atribuídas, indubitavelmente, ao ligando L1 pirazolilpiridina (**14**), correspondendo a primeira ao modo vibracional ν(C=O). Analogamente, para o espectro de Raman do mesmo complexo, apenas se podem associar ao ligando L1 (**14**) as bandas 2943, 1532, 1170, 1075, 1057 e 139 cm^{-1}. A identificação de algumas das bandas do ligando L1 é complexa, uma vez que os espectros são dominados pelas bandas do NTA.

O espectro de IV do material de partida MCM-41 (**16**) apresenta uma banda larga e intensa a 3457 cm^{-1}, que corresponde ao modo de vibração ν(O-H) dos grupos silanol da superfície siliciosa. A 1632 cm^{-1} surge uma outra banda intensa atribuída à deformação angular δ(H-O-H) da água adsorvida à superfíe do material. Observam-se ainda duas bandas de intensidade fraca a 1235 cm^{-1} e 1084 cm^{-1}, referentes à elongação assimétrica ν_{as} (Si-O-Si), e

uma banda a 798 cm^{-1} de intensidade média, relativa à vibração simétrica da mesma ligação. A banda a 966 cm^{-1} é atribuída a $Si\text{-}O^{\delta-}$ da elongação da ligação Si-OH. Por último, a banda pouco intensa a 558 cm^{-1} indica o grau de cristalinidade do zeólito, reflectindo a formação de um sólido de rede ordenada.[37]

Para os materiais mesoporosos modificados MCM-41-L2/Ln [Ln = Eu (**20**), Gd (**21**)], as bandas de IV do suporte de sílica são muito intensas e largas e, consequentemente, a maioria das referentes às espécies ancoradas não são evidentes, com excepção das que se situam no intervalo 1300-1620 cm^{-1} e de uma banda fraca a 685 cm^{-1}. Contrariamente, os espectros de Raman evidenciam a maioria das bandas de intensidade forte e média, relativas às espécies suportadas. Estas bandas encontram-se praticamente inalteradas quando comparadas com as do ligando L2 (**15**) e as dos complexos $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e $Gd(NTA)_3$.L1 (**19**). Contudo, existem algumas alterações que se podem dever à formação das espécies suportadas.

A Figura 5.11 compara o espectro de Raman de MCM-41-L2/Eu (**20**), na região 1420-1550 cm^{-1}, com a soma dos espectros de Raman dos materiais de partida MCM-41-L2 (**17**) e $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**).

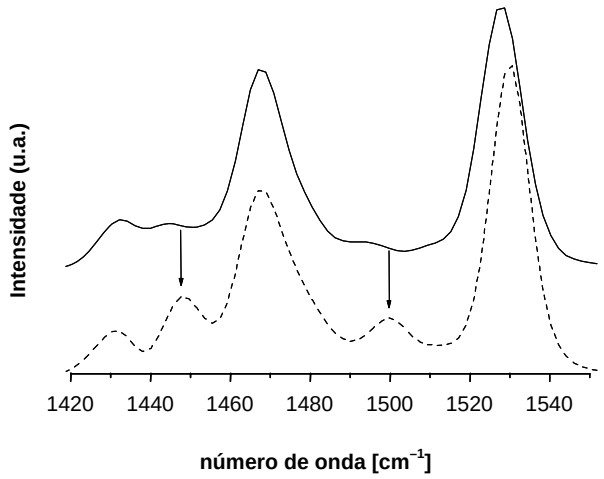


Figura 5.11: Comparação do espectro de Raman de MCM-41-L2/Eu (**20**) (linha sólida) com a soma dos espectros dos reagentes MCM-41-L2 (**17**) e $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**) (linha a tracejado). As alterações mais significativas estão assinaladas com uma seta.

Como é possível verificar, as bandas dos reagentes a 1448 cm^{-1} e 1505 cm^{-1} são claramente afectadas pelo processo de inclusão. Como se discutirá no Capítulo 6, e com base em cálculos *ab initio*,[38] estas bandas são provenientes do fragmento L2 (**15**) e podem ser atribuídas aos modos vibracionais de elongação linear C-N do anel piridina e à elongação linear inter-anel C-C, respectivamente. Prevê-se que estes modos sejam fortemente afectados

pela coordenação do ligando aos iões lantanídeos, devido à requerida reorganização estrutural do ligando livre para que haja complexação (Figura 5.12).

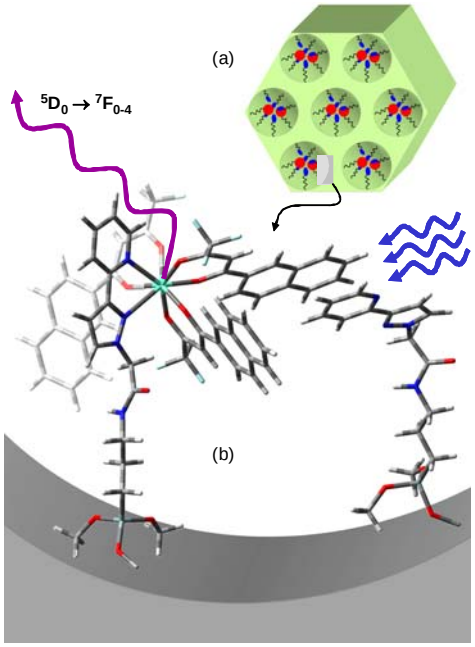


Figura 5.12: (a) Representação esquemática do material MCM-41-L2/Eu (**20**) evidenciando os ligandos pirazolilpiridina livres L2 (elipsóides azuis) e os complexos tris-β-dicetonatos de európio (círculos vermelhos) ancorados nas paredes dos canais. (b) Modelo para a organização intracavidade dos complexos de európio e dos ligandos pirazolilpiridina livres L2. De acordo com os cálculos *ab initio* ao nível B3LYP/LanL2DZ(N*), o ligando L2 sofre uma rotação de 180 º na ligação inter anel C-C (com a quebra das pontes de hidrogénio intramoleculares N-H···N) para complexar na forma bidentada com os fragmentos $Eu(NTA)_3$. Os complexos e os ligandos livres podem interactuar por empilhamento e/ou por uma rede de interacções π-π, pontes de hidrogénio N-H ···N e N-H ···O, e contactos C-H ···O e N-H ···F mais fracos.

5.3.7. Espectroscopia XAS

Os espectros de raios-X de absorção de fronteira-L_3 de Eu foram obtidos à temperatura ambiente, no estado sólido, para os compostos $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**), $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e MCM-41-L2/Eu (**20**). Os dados normalizados de XANES para os compostos revelam uma ressonância simples e intensa a 6.981 keV, muito semelhante à do composto de referência de Eu^{3+} ($EuCl_3.6H_2O$) (Figura 5.13). A ausência de picos deslocados de, aproximadamente, 8 eV da ressonância de Eu^{3+} para energias menores, confirma que as amostras não contêm espécies de Eu divalentes ou de valência intermédia.[39] Para os compostos $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e MCM-41-L2/Eu (**20**), a amplitude e a frequência das oscilações situadas a valores de energia superiores à ressonância de Eu^{3+} são idênticas, o que sugere ambientes locais de coordenação de Eu semelhantes. Os espectros de $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**) e de $EuCl_3.6H_2O$ são ligeiramente diferentes dos anteriores, uma vez que apresentam um ombro a cerca de 6.996 KeV.

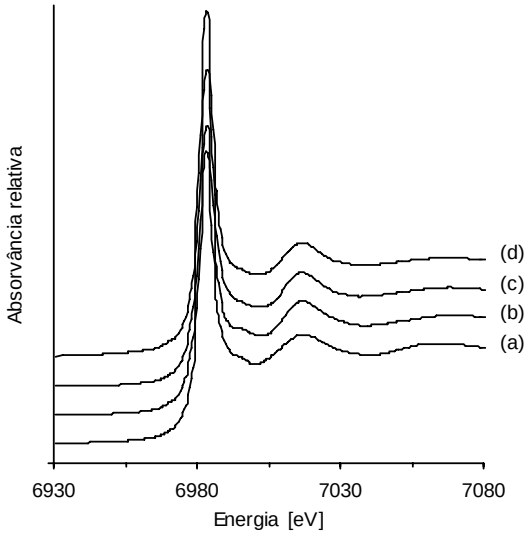


Figura 5.13: Espectros de XANES de fronteira-L_3 de Eu para: (a) $EuCl_3.6H_2O$, (b) $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**), (c) $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e (d) MCM-41-L2/Eu (**20**).

A Figura 5.14 mostra os espectros de EXAFS de fronteira-L_3 de Eu e as respectivas transformadas de Fourier para $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**), $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e MCM-41-L2/Eu (**20**).

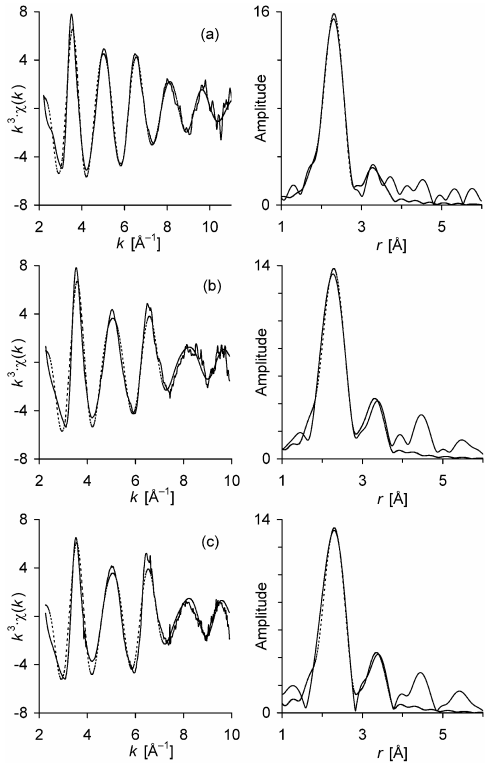


Figura 5.14: Espectros de EXAFS de fronteira-L_3 de Eu e respectivas transformadas de Fourier de: (a) $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**9**), (b) $Eu(NTA)_3$.L1 (**15**) e (c) MCM-41-L2/Eu (**17**). As linhas a cheio representam os dados experimentais e as a tracejado mostram os melhores ajustes usando os parâmetros da Tabela 5.2.

Para cada caso, foi utilizado um modelo de duas esferas para o ajuste dos dados que inclui 7-8 átomos de oxigénio a 2.38-2.39 Å e cerca de 8 átomos de carbono a 3.42-3.45 Å (Tabela 5.2). A distância Eu-O é consistente com os dados de raios-X de monocristal para o aducto $Eu(NTA)_3$ phen.[9] Neste composto, o átomo de Eu está coordenado aos átomos de azoto do grupo fenantrolina, com comprimentos de ligação Eu–N = 2.584 e 2.586 Å, e aos átomos de oxigénio dos três grupos NTA com Eu–O = 2.348 a 2.395 Å. Pode assumir-se que os comprimentos das ligações Eu–O para a H_2O, em $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**), e Eu–N para os ligandos pirazolilpiridina, em $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**), são cerca de 0.2 Å maiores do que as distâncias Eu–O nos ligandos β-dicetonato. Esta diferença não é suficiente para permitir uma esfera de coordenação separada para o ajuste dos dados de EXAFS e, de facto, os números de coordenação refinados para a primeira esfera indicam uma contribuição dos ligandos neutros para além dos 6 átomos de oxigénio dos grupos NTA. A substituição dos ligandos H_2O pelos ligandos bidentados pirazolilpiridina em $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**) não pôde ser confirmada pelas análises de EXAFS, devido à semelhança das amplitudes e das fases dispersas pelos átomos de oxigénio e de azoto. Todavia, os espectros de $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e MCM-41-L2/Eu (**20**) são muito parecidos.

Tabela 5.2: Parâmetros estruturais determinados por EXAFS de fronteira-L_3 de Eu para $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**), $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e para o material suportado MCM-41-L2/Eu (**20**).

Composto	Átomo	*NC* [a]	*r*/Å	$2\sigma^2$/Å^2 [b]	E_f/eV [c]	*R* (%) [d]
$Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**)	**O**	7.5(4)	2.388(4)	0.0189(8)	–7.9(3)	21.8
	C	8.0(20)	3.439(19)	0.0370(63)		
$Eu(NTA)_3$.L1 (18)	**O**	7.8(5)	2.379(6)	0.0251(24)	–6.9(4)	28.5
	C	8.5(17)	3.421(16)	0.0263(47)		
MCM-41-L2/Eu (20)	**O**	7.0(5)	2.389(6)	0.0221(13)	–7.1(4)	29.1
	C	7.5(16)	3.452(16)	0.0212(44)		

[a] *NC* = número de coordenação. Os valores entre parêntesis são erros estatísticos gerados pelo programa EXCURVE. Os erros dos números de coordenação são de cerca de 20%; os erros para as distâncias interatómicas são de aproximadamente 1.5%.[40] [b] Factor Debye-Waller; σ = raiz quadrada da média da separação internuclear. [c] E_f = posição de fronteira (energia de Fermi), relativa ao zero calculado no vácuo. [d] $R = (\int[\sum^{\text{teórico}} - \sum^{\text{experimental}}]k^3 dk / [\sum^{\text{experimental}}]k^3 dk) \times 100\%$.

A segunda esfera ajustada pelos dados de EXAFS de fronteira-L_3 de Eu dos três compostos corresponde aos átomos de carbono dos grupos CO do NTA [3.35 a 3.42 Å para $Eu(NTA)_3$ phen].

5.3.8. Estudos de fotoluminescência

A Figura 5.15 mostra os espectros de excitação de $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e do material suportado MCM-41-L2/Eu (**20**) obtidos na zona da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do ião Eu^{3+}.

O espectro de $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) apresenta uma banda muito larga entre 225 e 500 nm, onde é possível distinguir 4 componentes principais a cerca de 290, 325, 370 e 395 nm. Esta banda sobrepõe-se a uma série de linhas estreitas e intensas, características do Eu^{3+}, correspondentes às transições $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{2,1}$ e $^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$. O espectro do material MCM-41-L2/Eu (**20**) é dominado por uma banda larga e só é possível distinguir uma transição de baixa intensidade entre os niveis $^7F_0$ e $^5D_2$. A diminuição da intensidade das linhas de Eu^{3+} mostra que a incorporação do ião metálico no MCM "hospedeiro" provoca um aumento do processo sensibilizador de Eu^{3+}, quando comparado com a excitação directa do metal.

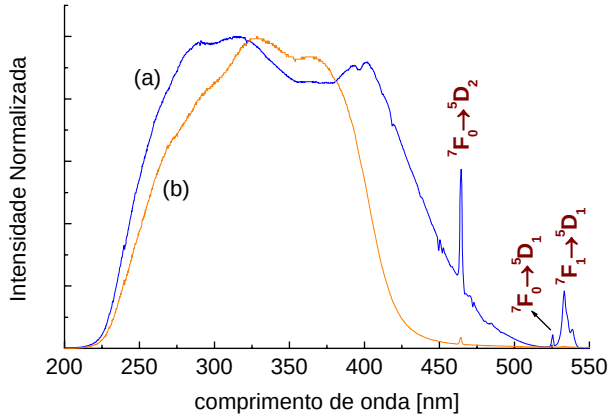


Figura 5.15: Espectros de excitação, obtidos a 611 nm, à temperatura ambiente, de (a) $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e (b) MCM-41-L2/Eu (**20**).

A origem das componentes de excitação está relacionada com os estados excitados dos ligandos ou com as transições de transferência de carga do ligando para o metal (LMCT), resultantes da interacção entre o ião e os ligandos na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+}. Para esclarecer a natureza destas bandas, obtiveram-se os espectros de reflectância difusa de $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**), de $Gd(NTA)_3$.L1 (**19**) e dos materiais funcionalizados MCM-41-L2/Eu (**20**) e MCM-41-L2/Gd (**21**) (Figura 5.16). O complexo $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e o material MCM-41-L2/Eu (**20**) apresentam uma absorção semelhante aos compostos análogos de Gd, o que indica que esta se deve, essencialmente, a transições populacionais dos estados excitados localizados nos ligandos.

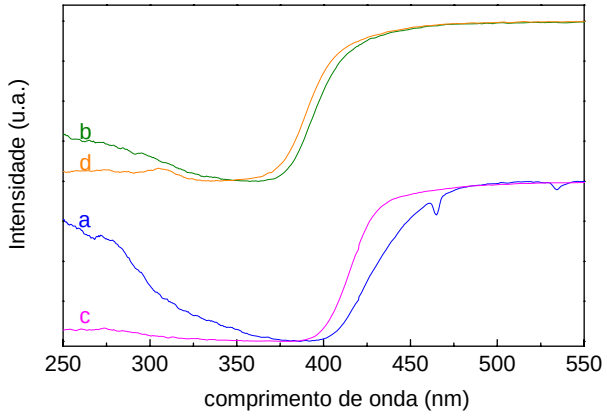


Figura 5.16: Espectros de reflectância difusa, à temperatura ambiente, de (a) $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**), (b) MCM-41-L2/Eu (**20**), (c) $Gd(NTA)_3$.L1 (**19**) e (d) MCM-41-L2/Gd (**21**).

A Figura 5.17 mostra o espectro de emissão, à temperatura ambiente, do material MCM-41-L2/Eu (**20**), no comprimento de onda de excitação que maximiza a intensidade de emissão do ião Eu^{3+} (325 nm). Este espectro é constituído pelas linhas intensas $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0\text{-}4}$ típicas de Eu^{3+}. É evidente um desdobramento, devido ao campo de ligandos, para as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1\text{-}2}$, apresentando 3 e (pelo menos) 4 componentes de Stark, respectivamente (assinaladas com setas), sugerindo que os iões Eu^{3+} ocupam uma posição de baixa simetria de grupo, sem centro de inversão, de acordo com a grande intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

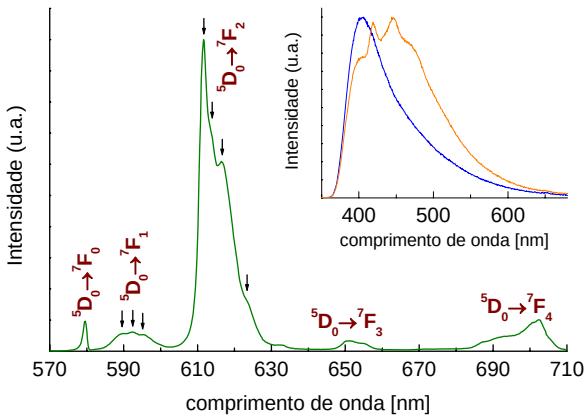


Figura 5.17: Espectros de emissão, à temperatura ambiente de MCM-41-L2/Eu (**20**) com excitação a 325 nm. A figura inserida no canto superior direito mostra os espectros para MCM-41-L2 (**17**) com excitação a 325 nm à temperatura ambiente (—) e a 12 K (—).

A presença de apenas uma linha para a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é um forte indicador da existência de apenas um local de coordenação para os catiões Eu^{3+}, dado que esta transição ocorre entre estados não degenerados. Estas características de emissão são idênticas às

encontradas para o composto modelo $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**), o que sugere que a primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} é idêntica em ambos os compostos. Não foi possível detectar qualquer emissão proveniente dos ligandos de Eu^{3+}, o que pode estar associado a uma transferência de energia eficiente dos ligandos para os iões Eu^{3+}, dado que os compostos análogos com Gd^{3+} emitem à temperatura ambiente (Figura 5.18).

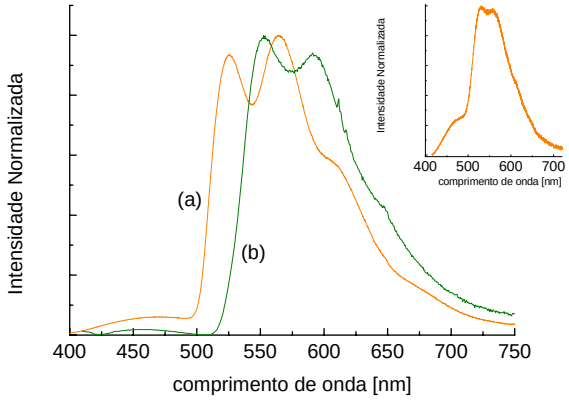


Figura 5.18: Espectros de emissão, à temperatura de 10 K, de (a) MCM-41-L2/Gd (**21**) e (b) $Gd(NTA)_3$.L1 (**19**), com excitação a 380 e 398 nm, respectivamente. A figura inserida no canto superior direito mostra o espectro de MCM-41-L2/Gd (**21**), à temperatura ambiente, com excitação a 390 nm.

O espectro de MCM-41-L2/Gd (**21**) contém três picos principais e um de menor intensidade a cerca de 455 nm (21978 cm^{-1}). Os três picos, que se situam a cerca de 525 nm (19048 cm^{-1}), 563 nm (17762 cm^{-1}) e 606 nm (16502 cm^{-1}), podem ser atribuídos a uma estrutura vibracional fina originária de um único estado tripleto (T_1). O espectro de $Gd(NTA)_3$.L1 (**19**) é semelhante ao obtido para MCM-41-L2/Gd (**21**), mas com um desvio de energia para o vermelho, sendo constituído por uma componente de alta energia análoga à encontrada para MCM-41-L2/Gd (**21**), e três picos situados à volta de 553 nm (18083 cm^{-1}), 594 nm (16835 cm^{-1}) e 640 nm (15625 cm^{-1}). Para ambos os compostos de Gd, o facto da separação dos três picos se situar no intervalo 1210-1286 cm^{-1}, que corresponde aproximadamente a uma progressão vibracional típica da emissão n,π^* de moléculas aromáticas,[41] suporta a atribuição efectuada anteriormente.

As curvas de decaimento obtidas para o complexo $Gd(NTA)_3$.L1 (**19**) e o material MCM-41-L2/Gd (**21**), no menor comprimento de onda de emissão do estado T_1 (*ca.* 18083 e 19048 cm^{-1}, respectivamente), podem ser ajustadas por uma função exponencial simples levando a valores de tempo de vida de 1.85 ± 0.03 ms e 5.29 ± 0.05 ms, respectivamente, que são

semelhantes aos descritos para outros ligandos β-dicetonatos.[6] Tal emissão de longa vida corrobora a atribuição do tripleto.

Embora exista um elevado número de ligandos pirazolilpiridina livres (66%) no material MCM-41-L2/Eu (**20**), não foi registada qualquer emissão associada a estes grupos, apesar da sua fotoluminescência eficiente (12-300 K) em MCM-41-L2 (**17**) (figura inserida no canto superior direito da Figura 5.17). Este facto pode ser explicado considerando um canal adicional de desactivação não radiativa para a emissão do ligando em **20** e/ou a ocorrência de uma invulgar transferência de energia intermolecular em duas fases, primeiro entre os ligandos livres e os ligandos complexados e depois entre os ligandos complexados e os iões Eu^{3+}.

O espectro de emissão do material **17**, a baixa temperatura, consiste em três picos principais situados a cerca de 420, 445, e 471 nm, e num ombro a cerca de 405 nm. À temperatura ambiente, apenas se observa o ombro (figura inserida no canto superior direito da Figura 5.17). Os três picos principais correspondem a uma estrutura vibracional fina (cuja energia, 1374 ± 30 cm^{-1}, é típica da emissão n,π^* das moléculas aromáticas[41]) originada a partir de um único estado tripleto (T_1).

A curva de decaimento associada ao estado T_1 do material MCM-41-L2 (**17**), obtida a baixa temperatura e monitorada em torno de 23838 cm^{-1} (pico de emissão de menor comprimento de onda), apresenta um comportamento diferente de uma exponencial simples, com um tempo de crescimento abaixo de 15 ms (Figura 5.19), o que constitui uma adicional evidência para a existência de uma primeira fase no processo de transferência de energia entre os ligandos livres e os complexados.

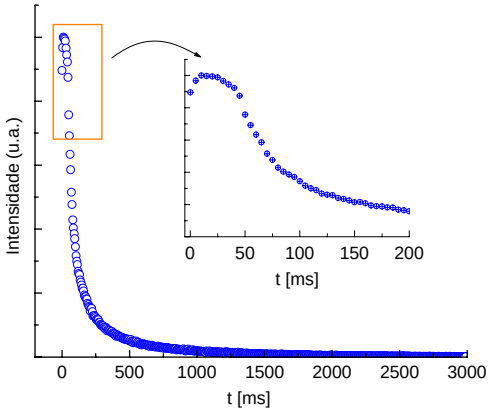


Figura 5.19: Curva de decaimento experimental (12 K) para MCM-41-L2 (**17**), com excitação a 325 nm e detecção a 420 nm.

O tempo de vida do nível excitado $^5D_0$ de Eu^{3+} (τ_{exp}), para o $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e o MCM-41-L2/Eu (**20**), foi medido à temperatura ambiente, com o comprimento de onda de

excitação de 325 nm, em volta do comprimento de onda da linha de emissão mais intensa, 612 nm. Todos os dados foram adequadamente ajustados por uma função exponencial simples (Tabela 5.3), confirmando que todos os iões lantanídeos ocupam o mesmo ambiente local médio em cada uma das amostra. Para o material MCM-41-L2/Eu (**20**) foi obtido o menor tempo de vida $^5D_0$, o que indica que a probabilidade de transição não radiativa (k_{nr}) é maior, apesar da primeira esfera de coordenação do ião metálico ser semelhante nos dois compostos. Para esclarecer este ponto, foram estimados os valores da probabilidade de transição radiativa (k_r), de k_{nr}, e da eficiência quântica (q) do estado excitado $^5D_0$ de Eu^{3+}(Tabela 5.3), utilizando o procedimento descrito na literatura.[3,6,9,10,42] Para ambos os compostos foi considerado um índice de refracção médio igual a 1.5, levando a $A(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) \sim 50\ s^{-1}$ e em vácuo $A(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) \sim 14.65\ s^{-1}$.[43] Obtiveram-se os valores de q de 53% para $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e 40% para MCM-41-L2/Eu (**20**). O menor valor de q obtido para o complexo imobilizado deve-se, principalmente, ao maior parâmetro k_{nr}. Isto pode estar relacionado com a posição energética dos níveis intra-$4f^6$ dos iões Eu^{3+} em relação aos níveis tripleto do ligando. O estado T_1 dos ligandos é próximo do nível $^5D_1$ na amostra com MCM-41.

Tabela 5.3: Tempo de vida experimental (τ) de $^5D_0$, taxas de decaimento radiativo (k_r) e não radiativo (k_{nr}) calculadas para $^5D_0$, eficiência quântica (q) e radiância para $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e MCM-41-L2/Eu (**20**).

Amostra	τ (ms)	k_r (ms^{-1})	k_{nr} (ms^{-1})	q (%)	radiância ($\mu W/cm^2$)
$Eu(NTA)_3$.L1 (18)	0.637	0.831	0.739	52.9	0.73
MCM-41-L2/Eu (20)	0.473	0.844	1.270	39.9	0.33

Outra diferença entre os compostos $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**) e MCM-41-L2/Eu (**20**) é o valor da radiância obtido sob excitação do comprimento de onda 325 nm (Tabela 5.3). As medidas de radiância para **18** e **20** foram efectuadas em condições experimentais idênticas. Embora o valor da radiância obtido para o material **20** seja metade do valor obtido para o complexo, a menor concentração de centros emissores no material MCM (cerca de 24 vezes menor que em **18**) permite uma radiância efectiva de magnitude superior de pelo menos uma ordem. Tendo em conta que a radiância depende da fonte de excitação (neste caso, uma lampâda de arco de Xe de 150 W), este parâmetro foi medido, nas mesmas condições experimentais, para um luminóforo comercial padrão de Eu^{3+} (Y_2O_3:Eu) com um rendimento quântico de 95%. Obteve-se o valor de 0.76 $\mu W/cm^2$, o qual é idêntico, dentro do erro experimental (5%), ao

obtido para o complexo **18**. Este resultado coloca o nosso material, inequivocamente, ao nível exigido para potenciais aplicações na área dos emissores de luz. Dado que a eficiência quântica (*q*) de $^5D_0$ para o material é inferior à obtida para **18**, o elevado valor de radiância registado para MCM-41-L2/Eu (**20**) (comparativamente a **18**) só pode ser explicado por um aumento de população no nível $^5D_0$ (em relação ao complexo) devido a um mecanismo de transferência de energia, constituindo mais uma evidência para a invulgar transferência de energia intermolecular em duas fases, isto é, dos ligandos livres para os ligandos complexados e destes para os iões Eu^{3+}. Outro facto que confirma este processo de transferência de energia é a energia do estado T1 para os ligandos coordenados. Através das análises das amostras isoestruturais de MCM-41-L2/Gd (**21**) (Figura 5.18), a energia foi estimada em cerca de 19048 cm^{-1}, aproximadamente 4800 cm^{-1} inferior à energia dos ligandos livres em MCM-41-L2 (**17**) (Figura 5.17).

Para interpretar o excepcional comportamento fotofísico do híbrido **20**, é necessário considerar, em maior detalhe, a organização dos ligandos/complexos ancorados a nível intraporoso. Por análise elementar, obteve-se a quantidade de 0.49 mmol g^{-1} de ligando para o material **17**. Considerando a área superficial específica de BET do material original MCM-41 (**16**), o revestimento superficial de ligando em MCM-41-L2 (**17**) é cerca de 0.57 moléculas por nm^2, ou seja, a área superficial média ocupada por um grupo orgânico ancorado é cerca de 1.7 nm^2. Consequentemente, a separação média destes grupos é da ordem de 1.3 nm. No entanto, devido à natureza curva das paredes dos canais do MCM-41, torna-se óbvio que os ligandos pirazolilpiridina estão mais próximos do que esta distância. De facto, os estudos de modulação molecular mostram que os ligandos ancorados e os complexos $Ln(NTA)_3$.L2 podem estender-se até 1.8 nm em direcção ao centro dos canais hospedeiros, o que é, aproximadamente, metade da média do diâmetro de poro obtido para o material original **16** por estudos de adsorção-dessorção de azoto (Figura 5.12). Os cálculos também indicam que a área ocupada por um complexo $Eu(NTA)_3$ ancorado é cerca de 3 nm^2. Uma vez que a quantidade de európio no híbrido **20** é 0.13 mmol g^{-1}, é possível estimar que a área total ocupada pelos complexos imobilizados é de, aproximadamente, 2.4×10^{20} nm^2 g^{-1}, ou seja, 240 m^2 g^{-1}. Este valor é apenas ligeiramente inferior ao obtido para a área superficial (309 m^2 g^{-1}), o que sugere que os complexos tris-β-dicetonatos estão muito próximos uns dos outros.

5.4. Conclusões

No presente Capítulo foram imobilizados complexos do tipo $Ln(NTA)_3.L$, no material mesoporoso ordenado MCM-41, por complexação deste fragmento com o ligando pirazolilpiridina, previamente ancorado ao suporte por covalência. A combinação da espectroscopia vibracional com cálculos *ab initio*, XAFS de fronteira-L_3 de Eu, e espectroscopia de fotoluminescência, confirmou que o ambiente de coordenação local dos iões Eu^{3+} no material funcionalizado é muito semelhante ao que existe no complexo modelo $Eu(NTA)_3.L1$ (**18**). Embora os complexos $Eu(NTA)_3$ não tenham capacidade para coordenar todos os ligandos pirazolilpiridina ancorados no hospedeiro, a ancoragem, num ambiente limitado, favorece as interacções intermoleculares entre os ligandos livres e os complexos suportados, facilitando desta forma um processo de transferência de energia não radiativo entre os ligandos. Este tipo de organização intracavidade promove o "efeito de antena", quando os ligandos estão parcialmente coordenados com os iões Eu^{3+} e, consequentemente, há um aumento de emissão por parte dos lantanídeos.

O método de ancoragem utilizado permite, ainda, que os complexos de európio(III) permaneçam afastados do suporte silicioso, minimizando assim quaisquer interacções possíveis com os silanóis residuais da superfície, o que poderia levar à extinção da luminescência. Além disso, os materiais MCM-41 possuem vantagens adicionais, tais como poderem ser processados como uma sílica ordenada para a obtenção de centros ópticos, compatíveis com a tecnologia de dispositivos de silício, abrindo caminho para a construção de novos sensores luminescentes com filmes de MCM-41, orientados, impregnados com centros emissores dotados de "efeitos de antena" eficientes.

5.5. Referências

[1] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084.

[2] S. Lis, M. Elbanowski, B. Mąkowska, Z. Hnatejko, *J. Photochem. Photobiol.* **2002**, *150*, 233.

[3] G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.

[4] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, J. C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5117.

[5] H. Bauer, J. Blanc, D. L. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5125.

[6] L. D. Carlos, C. de Mello Donegá, R. Q. Albuquerque, S. Alves Jr., J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1037.

[7] L. C. Thompson, F. W. Atchison, V. G. Young, *J. Alloys Compd.* **1998**, *275-277*, 765.

[8] M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kaifu, T. Nakaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2253.

[9] J. A. Fernandes, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *J. Lumin.* **2005**, *113*, 50.

[10] J. A. Fernandes, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, I. S. Gonçalves, P. J. A. Ribeiro-Claro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3913.

[11] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.-P. Boilot, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1969.

[12] K. Kuriki, Y. Koike, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2347.

[13] H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2495.

[14] D. Sendor, U. Kynast, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1570.

[15] R. Hernandez, A.-C. Franville, P. Minoofar, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1248.

[16] P. Minoofar, R. Hernandez, S. Chia, B. Dunn, J. I. Zink, A.-C. Franville, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14388.

[17] G. Wirnsberger,; G. D. Stucky, *ChemPhysChem*, **2000**, *1*, 89.

[18] B. J. Scott, G. Wirnsberger, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3140.

[19] W. C. Molenkamp, M. Watanabe, H. Miyata, S. H. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4476.

[20] T.-Q. Nguyen, J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz, S. H. Tolbert, *Science*, **2000**, *288*, 652.

[21] A. Fukuoka, H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Commun.* **2003**, 284.

[22] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56.

[23] W. Zhou, J. M. Thomas, D. S. Shephard, B. F. G. Johnson, D. Ozkaya, T. Maschmeyer, R. G. Bell, Q. Ge, *Science*, **1998**, *280*, 705.

[24] Q. G. Meng, P. Boutinaud, A.-C. Franville, H. J. Zhang, R. Mahiou, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *65*, 127.

[25] L. Fu, H. Zhang, P. Boutinaud, *J. Mater. Sci. Technol.* **2001**, *17*, 293.

[26] Q. Xu, L. Li, X. Liu, R. Xu, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 549.

[27] K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen, C. Görller-Walrand, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 191.

[28] P. Lenaerts, K. Driesen, R. Van Deun, K. Binnemans, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2148.

[29] M. J. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2174.

[30] S. Gago, J. A. Fernandes, J. P. Rainho, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, L. D. Carlos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5077.

[31] R. G. Charles, A. Perrotto, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 373.

[32] W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373.

[33] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Voltmann, H. Gies, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 375.

[34] W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 19.

[35] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 6525.

[36] D. Derouet, S. Forgeard, J-C. Brosse, J. Emery, J-Y. Buzare, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 437.

[37] M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stuck, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 898.

[38] S. Gago, Y. Zhang, A. M. Santos, K. Köhler, F. E. Kühn, J. A. Fernandes, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *76*, 131.

[39] M. R. Antonio, L. Soderholm, G. Jennings, L. C. Francesconi, M. Dankova, J. Bartis, *J. Alloys Compd.* **1998**, *275-277*, 827.

[40] J. Evans, J. T. Gauntlett, J. F. W. Mosselmans, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1990**, 107.

[41] K. Ray, A. Shanzer, D. H. Waldeck, R. Naaman, *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*, 13347.

[42] O. L. Malta, M. A. Couto dos Santos, L. C. Thompson, N. K. Ito, *J. Lumin.* **1996**, *69*, 77.

[43] M. F. Hazenkamp, G. Blasse, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 105.

CAPÍTULO 6

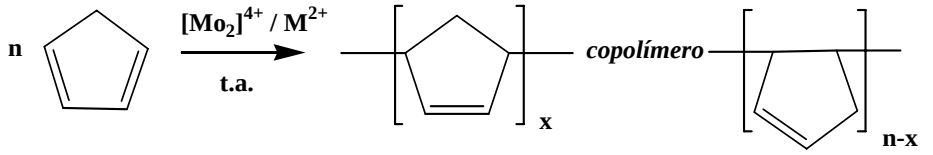
IMOBILIZAÇÃO DE UM COMPLEXO DE NITRILO-MANGANÊS(II) NO MATERIAL MCM-41 FUNCIONALIZADO COM O LIGANDO PIRAZOLILPIRIDINA

ÍNDICE

6.1. INTRODUÇÃO 134
6.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS 136
6.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 136
6.3.1. Análise elementar 136
6.3.2. Difracção de raios-X de pós 137
6.3.3. Estudos de adsorção de azoto 138
6.3.4. Análise termogravimétrica 139
6.3.5. Espectroscopia vibracional e Cálculos *ab initio* 140
6.4. CONCLUSÕES 142
6.5. REFERÊNCIAS 143

6.1. INTRODUÇÃO

Estudos recentes revelaram que complexos de acetonitrilo do tipo $[M(NCCH_3)_n](BF_4)_2$ (M = Pd^{II} ou um ião metálico da primeira série de transição; n = 4,6)[1-3] e $[Mo_2(NCCH_3)_{10}](BF_4)_4$[4,5] exibem excelente actividade catalítica como iniciadores da polimerização catiónica do metilciclopentadieno em fase líquida (Equação 6.1).



(6.1)

A presença de ligandos nitrilo, fracamente coordenados ao metal, é crucial para a actividade catalítica destes complexos, uma vez que estes podem facilmente ser substituídos por moléculas de substrato.[2] Kühn *et al*[1] utilizaram um grande número de complexos de molibdénio com ligações metal-metal e demonstraram que a iniciação da reacção de polimerização não depende da ligação quádrupla molibdénio-molidbénio. Estes resultados foram também comprovados por um outro estudo em que se testou a actividade de vários catiões mononucleares de metais de transição na polimerização do ciclopentadieno.[2] Neste último trabalho, verificou-se ainda que os contra-iões também exercem influência na actividade catalítica, sendo esta superior para contra-iões fracamente associados. Outro factor importante é a temperatura da reacção: a 0 ºC, a actividade do iniciador é baixa e acima dos 50 ºC a actividade começa a diminuir, provavelmente devido ao início da decomposição do iniciador, situando-se a temperatura óptima a cerca de 40 ºC.[1,2]

A utilização de materiais mesoporosos como suportes de catalisadores é uma área de grande interesse actual. A heterogeneização destes catalisadores homogéneos, sem perda significativa da sua actividade catalítica, permite a separação fácil entre os produtos da reacção

e o catalisador heterogéneo, bem como a reciclagem deste. Além disso, a actividade catalítica é mais selectiva devido à estrutura do material mesoporoso que impõe restrições ao crescimento do polímero.

Com o objectivo de preparar catalisadores heterogéneos para a reacção representada na equação 6.1, os complexos referidos anteriormente foram suportados no material mesoporoso de sílica MCM-41, por reacção com os grupos silanol da superfície.[6-8] Para os complexos de dimolibdénio suportados,[6,7] a actividade catalítica é comparável à observada para os complexos livres em fase homogénea. Em contrapartida, os complexos monoméricos heterogeneizados também catalisam a polimerização do ciclopentadieno, mas a sua actividade é inferior à obtida para os mesmos complexos na fase homogénea.[8] Este facto pode dever-se a um efeito de difusão limitada, pois o acesso das moléculas de substrato aos centros metálicos activos, no interior dos canais do MCM-41, pode ser restringido pelo crescimento das cadeias do polímero na entrada dos canais.[8]

Todavia, do ponto de vista industrial, é também muito importante a polimerização de outros monómeros, tais como o isobuteno. Há um particular interesse nos denominados poli-isobutenos altamente reactivos (HRPI, "***H**ighly **R**eactive **P**oly-**I**sobutenes*") que contêm mais do que 60% de ligações duplas terminais e, como regra, têm um massa molecular média de 500-5000 Da. Estes polímeros são matérias primas importantes na indústria dos combustíveis e dos lubrificantes[9] e estão, cada vez mais, a ser utilizados na produção de selantes e de adesivos. Existem vários métodos para preparar os HRPI, quer descritos, quer patenteados, mas todos envolvem temperaturas de reacção inferiores a 0 ºC, o que implica custos consideráveis.[10-14] Recentemente, a síntese de um HRPI com uma grande percentagem de ligações duplas terminais (>95%), a temperaturas no intervalo 20-60 ºC, foi conseguida utilizando complexos do tipo $[M(NCCH_3)_6](A)_2$ como catalisadores, em fase homogénea (A é um contra-ião).[15,16] Deste modo, torna-se importante optimizar o processo para a heterogeneização destes complexos catiónicos.

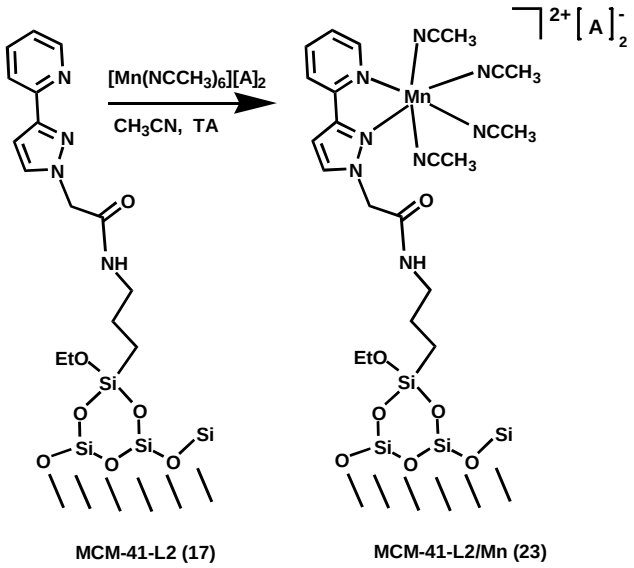
No trabalho descrito neste Capítulo, imobilizou-se o complexo de manganês $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ no MCM-41 derivatizado com o ligando pirazolilpiridina.[17] O novo material foi caracterizado por análise elementar, difracção de raios-X de pós (XRD), análise termogravimétrica (TGA), estudos de adsorção de azoto e espectroscopias de IV e Raman. Foram também efectuados cálculos *ab initio* para corroborar a interpretação dos espectros vibracionais.

6.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS

Utilizaram-se os ligandos L1, etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (**14**), e L2, (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida (**15**), e o material MCM-41 (**16)** funcionalizado com L2, MCM-41-L2 (**17**), sintetizados no Capítulo anterior.

O complexo $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ (**22**) foi preparado por reacção de $MnCl_2$ com Ag $(B(C_6F_5)_4)$ em acetonitrilo, seguindo o método descrito na literatura.[15,16]

Para a imobilização do complexo no material MCM-41-L2 (**17**) adicionou-se uma solução de **22**, em acetonitrilo, a uma suspensão de **17**, no mesmo solvente. A mistura ficou em agitação, à temperatura ambiente, durante 24 h (Esquema 6.1). O produto foi isolado por filtração, lavado com acetonitrilo e diclorometano, e seco sob vácuo. Obteve-se um novo material que será referido de seguida como MCM-41-L2/Mn (**23**).



Esquema 6.1: Síntese de MCM-41-L2/Mn (**23**) [A = $B(C_6F_5)_4^-$].

6.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

6.3.1. Análise elementar

Os resultados da análise elementar do material MCM-41-L2/Mn (**23**) revelaram a presença de 0.72% de Mn e 6.0 % de F. A estas percentagens correspondem as concentrações de 0.13 mmol g^{-1} de Mn e 3.2 mmol g^{-1} de F. Considerando a quantidade de Mn, se todos os centros metálicos contidos no material estivessem na forma de complexos imobilizados do tipo $[Mn(L\text{-}L)(NCCH_3)_4][B(C_6F_5)_4]_2$ (Esquema 6.1), deveríamos ter cerca de 5.1 mmol g^{-1} (9.6%) de F, o que não se verifica. A análise de F foi dificultada pela grande concentração de

sílica no material. Uma vez que os erros experimentais na determinação dos teores em Mn e F são cerca de $\pm$ 0.2% e $\pm$ 0.5%, respectivamente, é razoável admitir que a maioria dos centros de Mn estão presentes no material na forma de complexos de Mn^{2+}, contrabalançados por aniões $[B(C_6F_5)_4]^-$. Assim, assumindo que se forma o complexo referido anteriormente, a quantidade de Mn determinada indica que os centros metálicos estão coordenados a cerca de um terço dos grupos pirazolilpiridina contidos em MCM-41-L2 (**17**). Como foi referido no Capítulo anterior, o material **17** contém cerca de 0.49 mmol g^{-1} de L2 (**15**). Importa ainda referir que, por tratamento da superfície do material MCM-41 puro com um excesso do complexo **22,** em CH_3CN, obteve-se uma quantidade de metal muito inferior (cerca de 0.2%). Isto significa que a grande capacidade de encapsulação do MCM-41-L2 (**17**) se deve, provavelmente, ao poder quelante dos ligandos bidentados ancorados à superfície do material.

6.3.2. Difracção de raios-X de pós

A Figura 6.1 mostra os difractogramas obtidos para os materiais: MCM-41 calcinado (**16**), MCM-41-L2 (**17**) e MCM-41-L2/Mn (**23**).

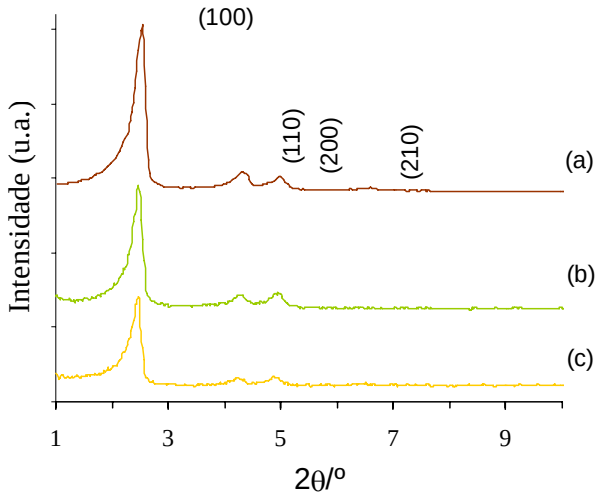


Figura 6.1: Difractogramas de raios-X de pós, à temperatura ambiente, de: (a) MCM-41 (**16**), (b) MCM-41-L2 (**17**) e (c) MCM-41-L2/Mn (**23**).

O material de partida, MCM-41 calcinado, apresenta quatro reflexões no intervalo 2–8º (2θ), indexadas para uma célula hexagonal como (100), (110), (200) e (210). O valor de d para a reflexão (100) é 35.4 Å, o que conduz a um valor de constante de rede de a = 40.9 Å $\left(= 2d_{100} / \sqrt{3}\right)$. Após a funcionalização do MCM-41 e subsequente imobilização do complexo

de manganês, as quatro reflexões características continuam a ser observadas, sensivelmente nas mesmas posições, o que demonstra a preservação da simetria hexagonal de longo alcance do material mesoporoso hospedeiro. Observa-se apenas uma ligeira atenuação na intensidade dos picos que não deve ser interpretada como uma perda de cristalinidade, mas sim como uma redução no contraste de dispersão dos raios-X entre as paredes de sílica e os poros preenchidos do material. [18,19]

6.3.3. Estudos de adsorção de azoto

As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 ºC para os materiais MCM-41 (**16**) e MCM-41-L2/Mn (**23**) são apresentadas na Figura 6.2.

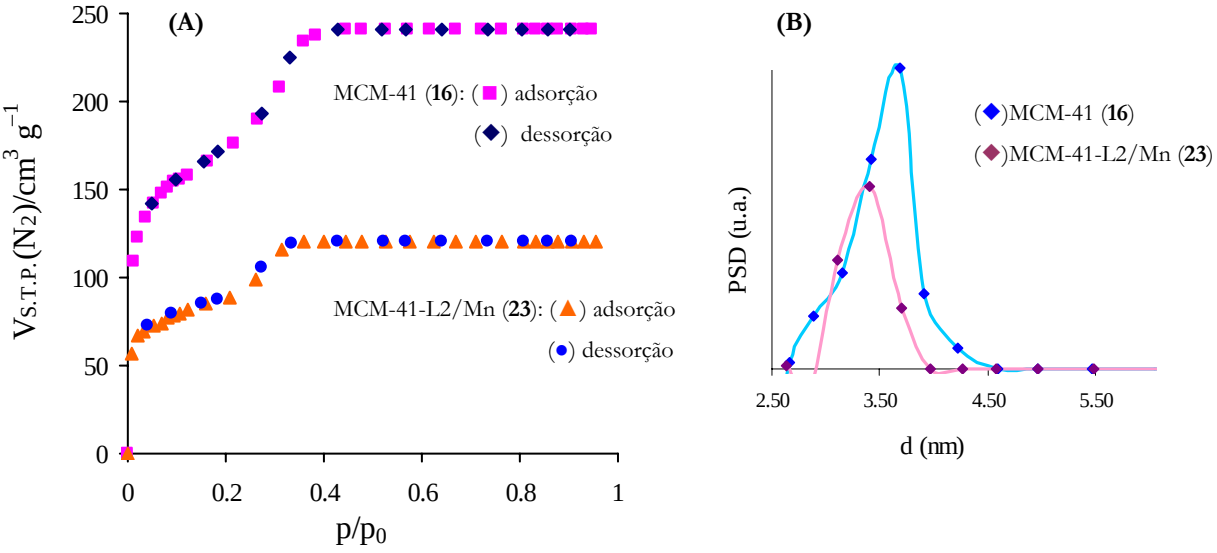


Figura 6.2: (A) Isotérmicas de azoto a -196 ºC de MCM-41 (**16**) e de MCM-41-L2/Mn (**23**).(B) Curvas de distribuição do tamanho de poros (PSDs) para MCM-41 (**16**) e MCM-41-L2/Mn (**23**).

Os materiais exibem isotérmicas reversíveis do tipo IV, características de sólidos mesoporosos (poros com largura entre 2 e 50 nm) de acordo com a classificação IUPAC. Para o material calcinado, os valores de área superficial específica (S_{BET}) e volume total de poros (V_t) obtidos foram 625 $m^2\ g^{-1}$ e 0.37 $cm^3\ g^{-1}$, respectivamente. A isotérmica de MCM-41-L2/Mn (**23**) revela uma diminuição na quantidade de N_2 adsorvida e, como consequência, um decréscimo nos valores de S_{BET} e de V_t para 319 $m^2\ g^{-1}$ e 0.19 $cm^3\ g^{-1}$, respectivamente, o que é consistente com a presença do complexo distribuído uniformemente pelo interior dos canais. Esta conclusão é suportada pelo desvio para valores inferiores de coordenadas dos pontos de inflexão das isotérmicas, após o tratamento pós-síntese.[20] Além disso, o máximo da

curva de PSD determinado pelo método BJH diminuí de 3.7 nm, no MCM-41 calcinado, para 3.4 nm, após o procedimento de imobilização (Figura 6.2).

6.3.4. Análise termogravimétrica

Na Figura 6.3 apresentam-se as curvas termogravimétricas obtidas para o complexo $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ (**22**) e para os materiais MCM-41-L2 (**17**) e MCM-41-L2/Mn (**23**).

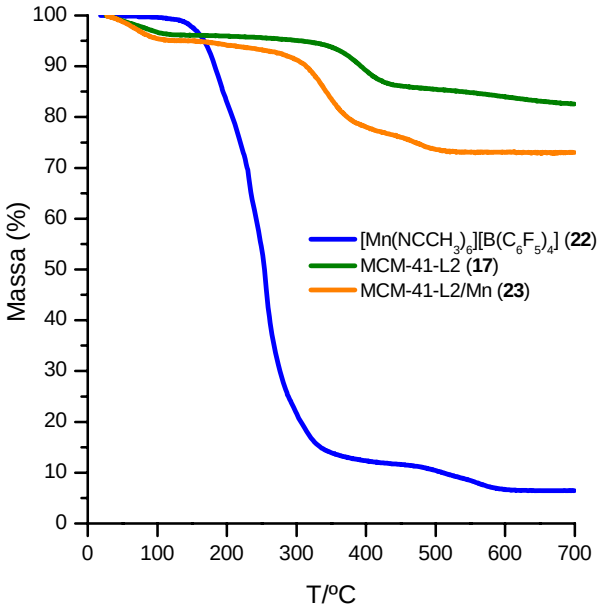


Figura 6.3: Curvas termogravimétricas para o complexo $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ (**22**) e para os materiais MCM-41-L2 (**17**) e MCM-41-L2/Mn (**23**).

O complexo **22** perde cerca de 87.0% da sua massa no intervalo de temperatura 140–375 ºC. Entre 475 e 600 ºC ocorre uma segunda fase de decomposição, com uma perda de massa de 4.5%, restando uma massa residual de 6.7%.

Os materiais MCM-41 exibem uma pequena perda de massa, a baixa temperatura, devido à presença de um excesso de solvente nos canais (etanol ou CH_3CN) e/ou à adsorção de uma pequena quantidade de água, quando as amostras são transferidas para a termobalança.

Como já foi referido no Capítulo anterior, o material MCM-41-L2 (**17**) é praticamente estável no intervalo 130–300 ºC, com uma perda gradual de massa de apenas 1%. Até 450 ºC ocorre um passo de decomposição, com uma perda de 9%, caracterizado por um pico na derivada termogravimétrica (DTG) a 393 ºC.

A curva para o material MCM-41-L2/Mn (**23**) é semelhante à do precursor **17** com excepção de uma perda de massa mais pronunciada no intervalo 170–520 ºC (21.7%),

possivelmente devido à decomposição do contra ião $[B(C_6F_5)_4]^-$ associado aos catiões divalentes imobilizados, para além da decomposição do ligando orgânico (Figura 6.3), o que é corroborado pelo desvio do máximo da curva de DTG de 393 ºC para 340 ºC (não exibida).

6.3.5. Espectroscopia vibracional e Cálculos *ab initio*

Dado que os espectros vibracionais obtidos para os materiais em estudo apresentavam alguma complexidade, foi efectuada a simulação por cálculos *ab initio* dos espectros do complexo $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ (**22**) e dos compostos modelo $[Mn(PyPzCH_2CONH_2)(CH_3CN)_4]^{2+}$ (Py = piridina, Pz = pirazolilo) e $PyPzCH_2CONH(CH_2)_3Si(OMe)_3$ (Figura 6.4), de modo a complementar a análise dos resultados experimentais.

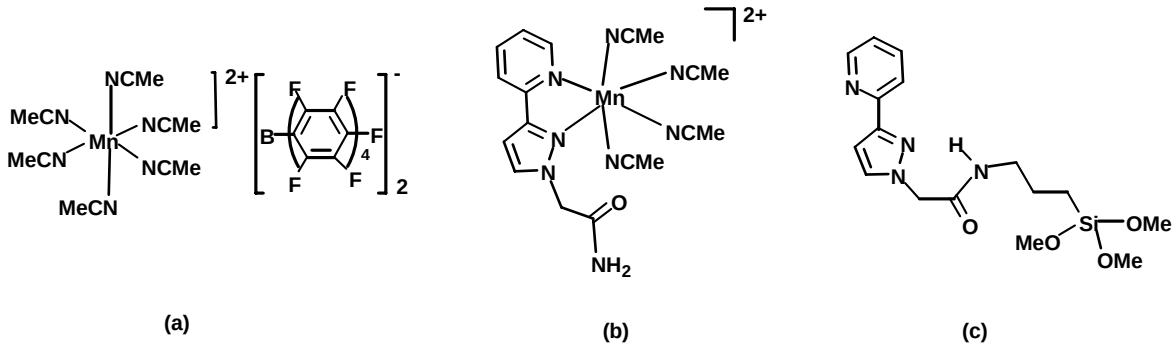


Figura 6.4: (a) $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ (**22**), (b) $[Mn(PyPzCH_2CONH_2)(CH_3CN)_4]^{2+}$ e (c) $PyPzCH_2CONH(CH_2)_3Si(OMe)_3$.

Os cáculos *ab initio* podem ser muito úteis na identificação de bandas de IV e de Raman e na previsão das alterações de energia e de intensidade das mesmas, devido à complexação metal-ligando. Além disso, fornecem informação adicional no que concerne à estrutura dos sistemas. Por exemplo, as geometrias calculadas revelam a possível formação de um anel de seis membros no ligando pirazolilpiridina livre devido a uma ligação por ponte de hidrogénio N–H(cadeia) ···N(pirazolilo), tal como foi referido no Capítulo anterior.

A Tabela 6.1 mostra as principais atribuições feitas para os espectros de IV e de Raman do material MCM-41-L2/Mn (**23**).

Tabela 6.1: Dados de Raman e de IV para MCM-41-L2/Mn (**23**)

MCM-41-L2/Mn (23)			
Atribuição	Raman (cm^{-1})	Atribuição	IR (cm^{-1})
pz-CH st	3147 (w)	Si-OH (MCM-41)	3742 (w)
py-CH st	3069 (w)	N-H st	3662 (w)
CH_3CN, CH as st	2935 (m)	CH_3CN, CH sy st	2982
pz-CH_2 st		Mn-N-C st	2348 (w), 2298 (w)
CH_3CN, CH sy st	2898 (m)	$B(C_6F_5)_4$, C-C ip	1643 (s)
$B(C_6F_5)_4$, C-C ip	1641 (w)	Py-C-C e C=O st	1610 (m)
Py-C-C e C=O st	1609 (m)	Py-C-C	1571 (w)
Py-C-C	1573 (m)	PyPz-C-C	1550 (m)
PyPz-C-C	1529 (s)	$(CH_2)_3$ C-C st PyPz-C-C st CH_3CN, C-C	1513 (vs), 1463 (vs), 1440 (m),1412 (w), 1383 (w), 1373 (w)
$(CH_2)_3$ C-C st PyPz-C-C CH_3CN, C-C	1492(w), 1461 (w), 1446 (w), 1417 (m), 1364 (m), 1287 (w), 1243 (w), 1157 (w), 1071 (w), 1054 (w)	Si-O-Si (MCM-41)	1238 (w), 1075 (s), 979 (w), 798 (m), 572 (w), 445 (s)
PyPz-C-C	1014 (m), 964 (m)	$B(C_6F_5)_4$, C-C oop	775 (w), 756 (w), 728 (w), 684 (m), 661 (m), 610 (w), 602 (w)
$B(C_6F_5)_4$, C-C oop e B-C	820 (w), 776 (w), 449 (m), 422 (m), 392 (m), 359 (w), 241 (w), 157 (w)	$B(C_6F_5)_4$, C-F	584 (m), 492 (m), 476 (m)
$B(C_6F_5)_4$, C-F	584 (m), 492 (m), 476 (m)		

Abreviaturas: st = vibração de elongação linear; as = assimétrica; sy = simétrica; ip = deformação no plano; oop = deformação para fora do plano

As bandas relacionadas directamente com as novas ligações Mn-L formadas não são evidentes no espectro vibracional de MCM-41-L2/Mn (**23**). Em particular, os modos de elongação ν(Mn–N) que são previstos, pelos cálculos *ab initio*, ocorrer a 236 e 217 cm^{-1}, situam-se numa região fortemente dominada pelas bandas do contra-ião $[B(C_6F_5)_4]^-$. Contudo, existem várias alterações nos modos do complexo livre **22** e do material MCM-41-L2 (**17**), que podem ser atribuídas à ligação com o metal. A Figura 6.5 ilustra algumas destas alterações nas regiões 1550–1400 cm^{-1} e 1050–800 cm^{-1}, por comparação do espectro de Raman de MCM-41-L2/Mn (**23**) com a soma dos espectros dos reagentes $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ (**22**) e MCM-41-L2 (**17**). O efeito da coordenação, no espectro vibracional de **23**, é particularmente óbvio pelo desaparecimento da vibração intensa de elongação simétrica ν(Mn–N(≡CCH_3)) dos seis ligandos acetonitrilo, observada a 943 cm^{-1}. A partir dos cálculos *ab initio* prevê-se que a banda referente aos quatro ligandos acetonitrilo restantes, no complexo pirazolilpiridina/Mn, deverá aparecer a número de onda semelhante, mas com intensidade muito inferior. Por outro lado, vários modos do ligando pirazolilpiridina são sensíveis à coordenação. O modo de deformação angular assimétrica C–H para fora do plano do anel pirazolilo, que no espectro de

Raman do ligando livre é observado a cerca de 871 cm^{-1}, não é visível no espectro de MCM-41-L2/Mn (**23**), embora os cálculos prevessem que esta banda deveria deslocar-se para cerca de 935 cm^{-1}, com grande perda de intensidade. Estas alterações podem estar relacionadas com as restrições geométricas induzidas por complexação, uma vez que no ligando livre, os dois anéis são não planares, o que minimiza a repulsão entre as ligações C-H próximas, enquanto que no complexo estes são forçados à planaridade. Outras alterações significativas podem ser observadas na região entre 1500 e 1400 cm^{-1}, nas bandas atribuídas aos modos de deformação axial do anel (bandas de esqueleto) do fragmento do ligando N-C-C-N, directamente envolvido na coordenação ao centro metálico. As alterações no número de onda e na intensidade previstas para esta região são todas observadas.

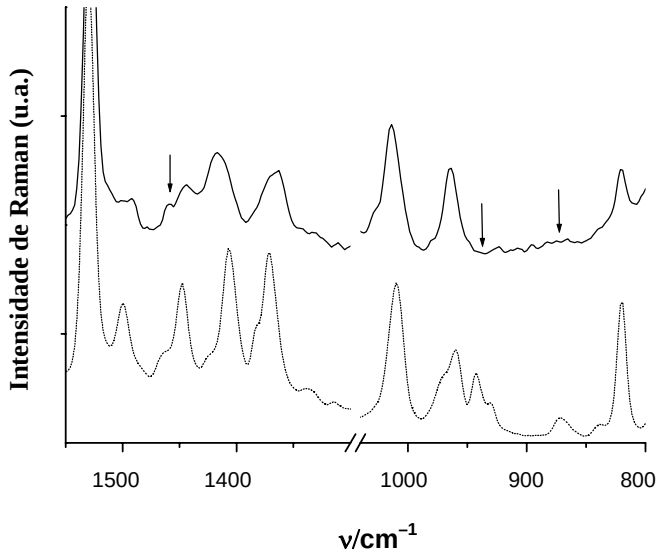


Figura 6.5: Comparação do espectro de Raman de MCM-41-L2/Mn (**23**) (a cheio) com a soma dos espectros dos reagentes $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ (**22**) e MCM-41-L2 (**17**) (a tracejado), na região 1550-800 cm^{-1}.

6.4. Conclusões

Este trabalho demonstrou que o material MCM-41 funcionalizado com o ligando pirazolilpiridina é um suporte adequado para a imobilização do complexo $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ (**22**). O facto da carga global do complexo não se alterar, após a heterogeneização, deveria assegurar que este catalisador heterogéneo exibisse uma maior actividade que a obtida para complexos de acetonitrilo com o contra-ião BF_4^-, imobilizados por impregnação directa na sílica pura MCM-41. No último caso, a carga do complexo é reduzida de +2 (na fase homogénea) para +1 após a heterogeneização, devido à reacção com os grupos silanol.[8] Os autores deste estudo apontam como causa provável da baixa actividade

dos complexos $[M(MeCN)_4][BF_4]_2$ (M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{2+}, Zn^{2+}), na polimerização do ciclopentadieno, um limite de difusão provocado pelo facto dos centros metálicos activos da entrada do poro impedirem a aproximação do substrato aos centros metálicos situados no interior do poro. Numa situação extrema, o crescimento das cadeias de polímero junto à entrada dos canais monodimensionais pode levar a um bloqueio parcial dos mesmos, diminuindo deste modo a acessibilidade das moléculas de substrato aos centros activos localizados dentro dos poros. Consequentemente, uma estratégia possível para aumentar a actividade catalítica destes materiais seria aumentar o diâmetro do poro do suporte utilizado.

6.5. Referências

[1] F. E. Kühn, J. R. Ismeier, D. Schön, W. M. Xue, G. Zhang, O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 555.

[2] F. E. Kühn, D. Schön, G. Zhang, O. Nuyken, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2000**, *37*, 971.

[3] R. T. Henriques, E. Herdtweck, F. E. Kühn, A. D. Lopes, J. Mink, C. C. Romão, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1293.

[4] M. McCann, P. Guinan, *Polyhedron,* **1991**, *10*, 2283.

[5] M. McCann, E. M. G. Coda, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *109*, 99.

[6] M. Pillinger, I. S. Gonçalves, P. Ferreira, J. Rocha, M. Schäfer, D. Schön, O. Nuyken, F. E. Kühn, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1302.

[7] M. Pillinger, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, P. Ferreira, J. Rocha, G. Zhang, M. Schäfer, O. Nuyken, F. E. Kühn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 696.

[8] M. Pillinger, I. S. Gonçalves, A. A. Valente, P. Ferreira, D. Schön, O. Nuyken, F. E. Kühn, *Des. Monomers Polym.* **2001**, *4*, 269.

[9] P. Börzel, K. Bronstert, F. Hovermann (BASF AG), DE 2,702,604 (1978) [*Chem. Abstr.*, **1978**, *89*, 130182].

[10] H. -P. Rath (BASF AG), WO 99/64482 (1999) [*Chem. Abstr.* **1999**, *113*, 23299].

[11] J. T. Nolan, Jr., H. Chafetz (Texaco Inc.), US 3166546 (1965) [*Chem. Abstr.* **1965**, *62*, 44376].

[12] J. T. Nolan, Jr., H. Chafetz (Texaco Inc.), US 3024226 (1962) [*Chem. Abstr.* **1962**, *56*, 74115].

[13] R. E. Booth, F. E. Evans, R. E. Eibeck, M. A. Robinson (Allied Chem. Corp.), US

4227027 (1980) [*Chem. Abstr.* **1981**, *94*, 30326].

[14] J. P. Kennedy, B. L. Goodall, A. V. Lubnin (Univ. of Akron), US 5340881 (1994) [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 32399].

[15] M. Vierle, Y. Zhang, E. Herdtweck, M. Bohnenpoll, O. Nuyken, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1307.

[16] M. Bohnenpoll, J. Ismeier, O. Nuyken, M. Vierle, D.K. Schön, F. E. Kühn, (Bayer AG) EP 1344785, **2003**.

[17] S. Gago, Y. Zhang, A. M. Santos, K. Köhler, F. E. Kühn, J. A. Fernandes, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *76*, 131.

[18] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Voltmann, H. Gies, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 375.

[19] W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 19.

[20] D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, F. DiRenzo, in *Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, L. Bonneviot et al. (Eds.), Elsevier Science B.V., **1995**, p. 173.

CAPÍTULO 7

IMOBILIZAÇÃO DE METILTRIOXORRÉNIO(VII) NO MATERIAL MCM-41 FUNCIONALIZADO COM O LIGANDO PIRAZOLILPIRIDINA

ÍNDICE

7.1. INTRODUÇÃO 146
7.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS 147
7.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 148
7.3.1. Análise elementar 148
7.3.2. Difracção de raios-X de pós 148
7.3.3. Espectroscopias de RMN de ^{13}C CP/MAS e de ^{29}Si MAS e CP/MAS 149
7.3.4. Espectroscopia de RMN de ^{17}O 151
7.3.5. Espectroscopia vibracional e Cálculos *ab initio* 153
7.4. CONCLUSÕES 156
7.5. REFERÊNCIAS 157

7.1. INTRODUÇÃO

O complexo organometálico metiltrioxorrénio(VII) (CH_3ReO_3, designado abreviadamente por MTO) foi sintetizado pela primeira vez por Beattie e Jones em 1979 e, desde então, tem tido inúmeras aplicações no campo da catálise, nomeadamente em oxofuncionalizações, na olefinação de aldeídos e em metátese de olefinas.[1- 5] As reacções de oxidação mais pertinentes incluem a epoxidação de olefinas e a oxidação de dienos conjugados, alcinos, álcoois, éteres, álcoois alílicos e compostos aromáticos.

As epoxidações catalíticas aplicadas nas transformações industriais utilizam, normalmente, como agentes oxidantes os hidroperóxidos de alquilo (ROOH). A descoberta da capacidade do MTO para catalisar a epoxidação de olefinas, utilizando como oxidante o peróxido de hidrogénio, por Herrmann *et al*, em 1991, foi uma contribuição importante nesta área.[6] No entanto, este sistema apresenta uma limitação: a abertura do anel epóxido e consequente formação de dióis na presença de água, devido à acidez de Lewis do centro metálico de rénio.[7,8] Todavia, a adição de uma base de Lewis doadora de azoto, como a piridina, permite a epoxidação em sistemas bifásicos água-solvente orgânico, com a formação selectiva de epóxidos com bons rendimentos, utilizando como oxidante o peróxido de hidrogénio.[9,10]

Demonstrou-se, posteriormente, que as bases de Lewis, como a 3-cianopiridina e, em especial, o pirazol são mais efectivas e menos problemáticas do que a piridina, uma vez que promovem um aumento da velocidade de reacção por participarem na transferência de espécies activas peroxo do MTO para o solvente orgânico.[11- 14] Além disso, a coordenação de ligandos deste tipo ao centro metálico reduz a acidez de Lewis do catalisador.[15] O MTO forma aductos bipiramidais-trigonais com as piridinas e outras bases semelhantes,[16] e aductos octaédricos distorcidos com bases de Lewis bidentadas como, por exemplo, com a 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, a 1,10-fenantrolina e a 2,2'-bipirimidina.[17]

A química hospedeiro-hóspede tem sido utilizada como alternativa para aperfeiçoar as reacções catalisadas pelo MTO. Um exemplo é o aducto ureia/peróxido de hidrógenio que é um oxidante muito efectivo na epoxidação heterogénea, não aquosa, de olefinas e nas oxidações de silanos.[18,19] A utilização do zeólito NaY como hospedeiro nestas reacções origina bons rendimentos e excelentes selectividades.[20] O MTO tem sido também suportado em polivinilpiridinas,[21-23] óxidos inorgânicos[24] e sílica ancorada com poliéteres ou grupos 2,2'-dipiridilamino. [25,26] Num outro exemplo, este catalisador foi heterogeneizado no interior de um sistema de poros de uma matriz de sílica híbrida, pelo método de sol-gel, utilizando como ligando hidrolisável o hidrocloreto de 4-[(3-trietoxissilil)propilamino]piridina.[27,28] Um catalisador heterogéneo desta natureza reúne as vantagens de um aducto de MTO com uma base de Lewis, com os conhecidos benefícios de um sistema heterogéneo, isto é, fácil separação do catalisador e reciclagem. Há outros estudos que descrevem a imobilização de aductos de MTO com bases de Lewis, previamente preparados em poliestireno, pela técnica de microencapsulação,[29] e a imobilização deste catalisador em sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizada com grupos bipiridilo[30].

No presente Capítulo, é descrita a encapsulação do MTO em MCM-41 funcionalizado com o ligando pirazolilpiridina.[31] Esta mesoestrutura ligando-sílica foi descrita anteriormente como um material de complexação eficiente, no estado sólido, para complexos tris-β-dicetonato de európio(III) e gadolínio(III) (Capítulo 5) e para nitrilo-complexos de manganês (Capítulo 6).

7.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS

No presente trabalho, utilizou-se o ligando L1, etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (**14**), preparado para os estudos descritos nos Capítulos 5 e 6, e procedeu-se à síntese do ligando L2, (3-trietoxisililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida (**15***), e dos materiais MCM-41 (**16***) e MCM-41-L2 (**17***), também já referidos anteriormente. Como o método de síntese utilizado foi o mesmo, mas os materiais possuem ligeiras diferenças a nível dos resultados de caracterização, o código atribuído é assinalado com (*).

A imobilização do MTO no material MCM-41-L2 (**17***) foi feita por adição de uma solução do catalisador em excesso (20% relativamente à quantidade de ligando), em CH_2Cl_2, a uma suspensão do material no mesmo solvente. A mistura ficou em agitação, à temperatura

ambiente, durante 24 h. O sólido isolado, de cor amarela pouco intensa, designou-se por MCM-41-L2/MTO (**24**).

Preparou-se, como composto modelo, o complexo metil(etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato)trioxorrénio(VII) (L1-MTO) (**25**) (Figura 7.1), adicionando um equivalente de etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (**14**) a uma solução de MTO em CH_2Cl_2. A mistura ficou em agitação durante 1 h, à temperatura ambiente.

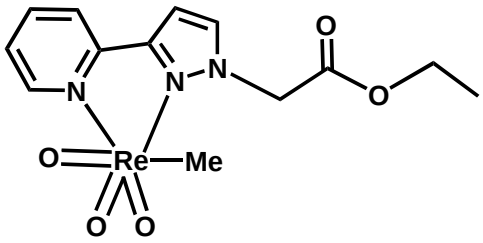


Figura 7.1: Composto modelo metil(etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato)trioxorrénio (L1-MTO) (**25**).

7.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

7.3.1. Análise elementar

Os resultados de análise elementar revelaram, para o material MCM-41-L2 (**17***), uma quantidade de N de 3.14%, ao que corresponde uma concentração do ligando L2 (**15***) de 0.56 mmol g^{-1}. Os dados da análise de C (11.67%) sugerem que foi substituído apenas um grupo etoxilo do ligando L2 pela ligação Si-O-Si ao material.

Relativamente a MCM-41-L2/MTO (**24**), os resultados indicam uma quantidade de 3.6 % de rénio, ou seja, uma concentração de 0.19 mmol g^{-1}, o que sugere que o MTO se coordenou a cerca de 35% do ligando presente no material. Os dados da análise de C (11.98%) são concordantes com o que foi dito anteriormente para o material **17***.

7.3.2. Difracção de raios-X de pós

A Figura 7.2 mostra os difractogramas para os materiais MCM-41 (**16***) calcinado, MCM-41-L2 (**17***) e MCM-41-L2/MTO (**24**). No caso de MCM-41 (**16***), observam-se quatro reflexões no intervalo 2–8º (2θ), indexadas para uma célula unitária hexagonal como (100), (110), (200) e (210). O valor de *d* para a reflexão (100) é 35.9 Å e o da constante de rede, *a*, é de 41.5 Å $\left(= 2d_{100} / \sqrt{3}\right)$. Após a funcionalização do MCM-41 e a subsequente inclusão do MTO, as quatro reflexões continuam a ser observadas, aproximadamente nas mesmas

posições e com as mesmas intensidades, o que indica a retenção da simetria hexagonal de longo alcance do material inicial.

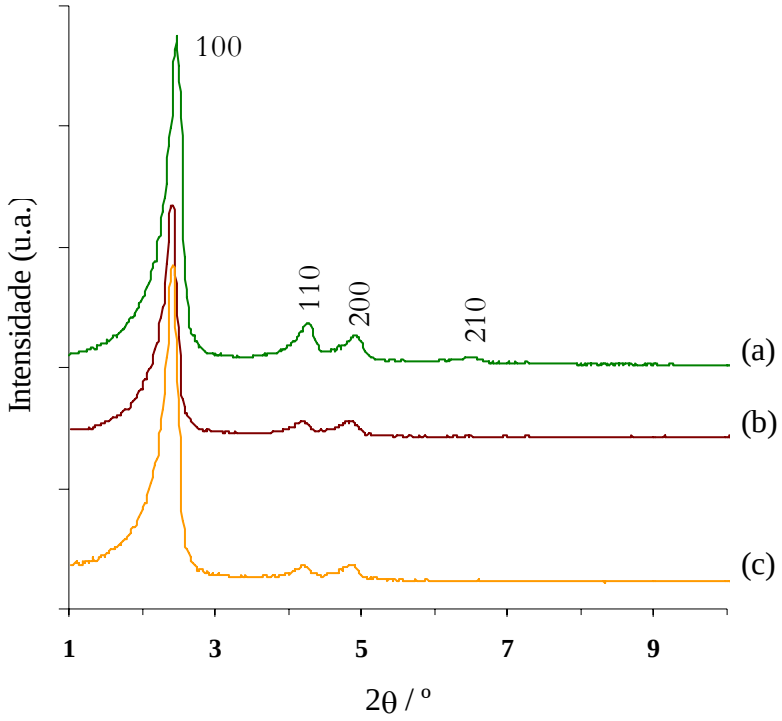


Figura 7.2: Difractogramas de raios-X de pós, à temperatura ambiente, de: (a) MCM-41 (**16***), (b) MCM-41-L2 (**17***) e (c) MCM-41-L2/MTO (**24**).

7.3.3. Espectroscopias de RMN de ^{13}C CP/MAS e de ^{29}Si MAS e CP/MAS

A Figura 7.3 apresenta os espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS para os materiais e para o composto modelo.

O espectro do material MCM-41-L2 (**17***) é idêntico ao obtido para o material análogo descrito no Capítulo 5, com excepção do sinal referente ao solvente utilizado na reacção. A atribuição dos vários picos foi feita utilizando a mesma numeração para os átomos de carbono do ligando L2 (Figura 7.3).

Comparando o espectro de MCM-41-L2 (**17***) com o espectro de MCM-41-L2/MTO (**24**), verifica-se que a imobilização do MTO não provoca qualquer alteração significativa nos sinais detectados.

O espectro do composto modelo **25** apresenta um pico a 29.2 ppm, que se deve ao grupo metilo do MTO. Desta forma, seria de esperar, no material **24**, um sinal a cerca de 25-30 ppm referente ao mesmo grupo. Contudo, não é possível detectar este pico devido à sobreposição com o sinal a 22 ppm devido aos carbonos do metileno (C_{17}) e, provavelmente, à baixa concentração de MTO.

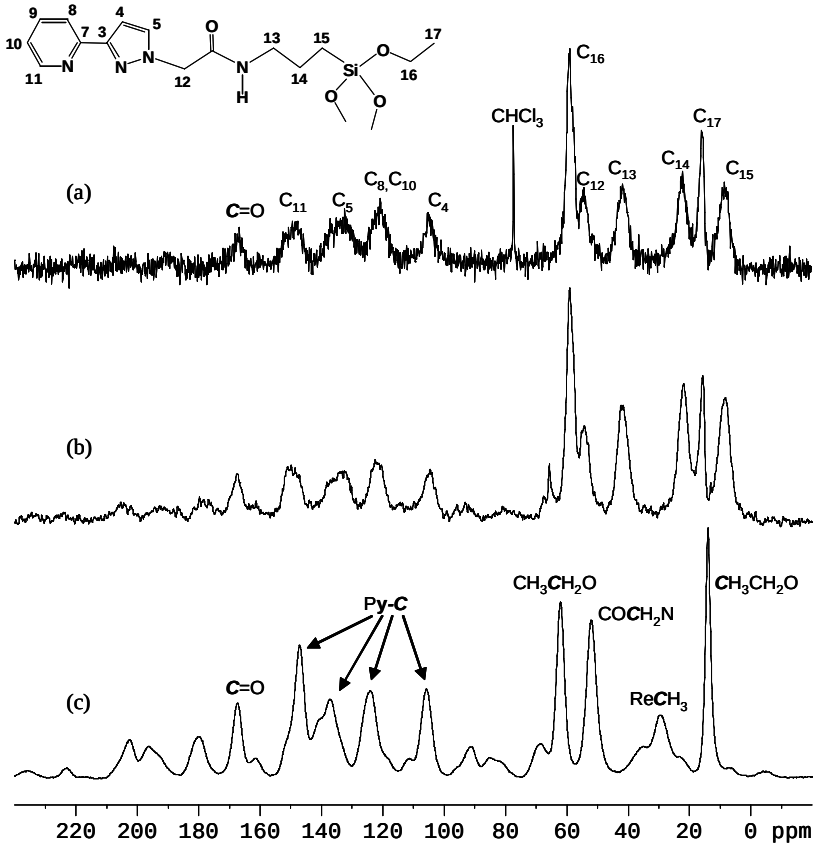


Figura 7.3: Espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS de: (a) MCM-41-L2 (**17***), (b) MCM-41-L2/MTO (**24**) e (c) L1-MTO (**25**).

Na Figura 7.4 são apresentados os espectros de RMN de ^{29}Si MAS e de ^{29}Si CP/MAS dos materiais MCM-41-L2 (**17***) e MCM-41-L2/MTO(**24**). O espectro de MCM-41-L2 (**17***) contém dois picos largos sobrepostos a -108.9 e a -102.5 ppm, atribuídos às espécies Q^4 e Q^3, respectivamente, da estrutura siliciosa $\left[Q^n = Si(OSi)_n(OH)_{(4-n)}\right]$. Observam-se ainda três picos adicionais a -53.9, -59.3 e -67.0 ppm atribuídos às espécies organossiliciosas T^1, T^2 e T^3, respectivamente $\left[T^m = R'Si(OSi)_m(OR)_{(3-m)}\right]$. A intensidade relativa de T^2 é superior às de T^1 e T^3, o que sugere que a reacção do ligando com a superfície ocorre, predominantemente, através de dois grupos alcoxissililo.

A adição de MTO ao material **17*** não provocou alterações significativas nos espectros de ^{29}Si (Figura 7.4).

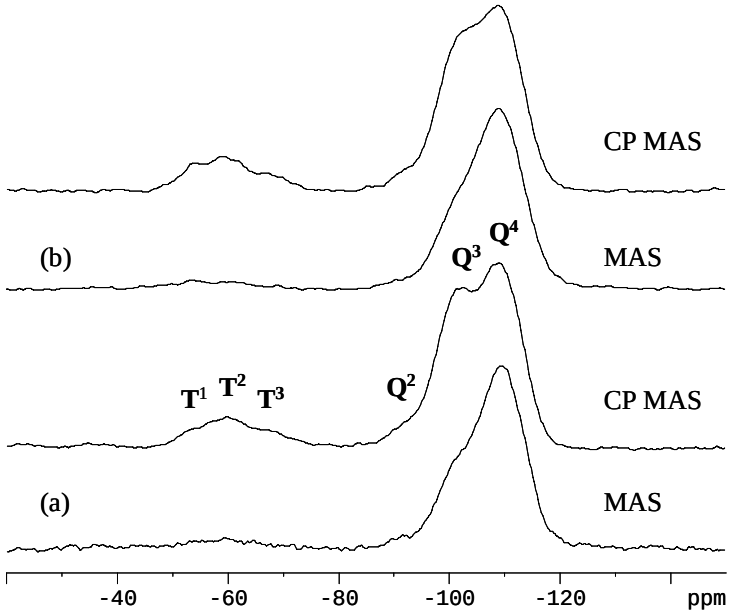


Figura 7.4: Espectros de RMN ^{29}Si MAS e CP/MAS de (a) MCM-41-L2 (**17***) e (b) MCM-41-L2/MTO (**24**).

7.3.4. Espectroscopia de RMN de ^{17}O

De modo a analisar o comportamento de coordenação do ligando etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (**14**) ao MTO, o complexo modelo L1-MTO (**25**) foi caracterizado por espectroscopia de RMN de ^{17}O em solução, a várias temperaturas. Os desvios químicos obtidos encontram-se na Tabela 7.1.

Tabela 7.1: RMN de ^{17}O a temperatura variável.

T/°C	Complexo L1-MTO (**25**)				Perrenato	
	$\delta(^{17}O)$ ($CDCl_3$)	$\Delta\nu_{1/2}$/Hz	$\delta(^{17}O)$ ($C_6D_5CD_3$)	$\Delta\nu_{1/2}$/Hz	$\delta(^{17}O)$ ($CDCl_3$)	$\Delta\nu_{1/2}$/Hz
20	826	58	823	21	567	20
0	815	139	820	76	567	21
–10	807	187			567	22
–20	791	507	819	92	567	22
–30	775	1362			567	26
–40	sem sinal		818	110	567	26
–45	sem sinal		816	198	567	31
–65	—[a]		sem sinal		—[a]	
–85	—[a]		sem sinal		—[a]	

[a] Abaixo do ponto de congelação de $CDCl_3$ (-64 °C).

A coordenação de uma base de Lewis bidentada ao MTO origina dois sinais referentes aos ligandos oxo terminais. O pico mais intenso, normalmente observado a cerca de 730 ppm,

é atribuído aos ligandos oxo que estão em posição *trans* em relação à base de Lewis, enquanto o pico de menor intensidade, que ocorre a cerca de 650 ppm, corresponde ao ligando oxo *trans* em relação ao grupo metilo do MTO.[17,32] Quando uma base de Lewis se coordena fracamente ao MTO observa-se a presença de um único pico que, por arrefecimento, sofre alargamento e pode dividir-se, originando os dois tipos de picos referidos anteriormente. O próprio MTO exibe apenas um pico cujo desvio químico depende fortemente do solvente, variando entre 870 ppm, em THF, e 823 ppm em tolueno ou benzeno, à temperatura ambiente.[33] Em metanol, onde se observa a formação do aducto monodentado com o MTO, o sinal referente aos oxigénios terminais ligados ao rénio é detectado a 861 ppm.[33]

Para o complexo **25**, em clorofórmio, entre 20 ºC e -30 ºC, e em tolueno, entre 20 ºC e -45 ºC, observa-se apenas um pico (Tabela 7.1). Em ambos os casos ocorre um significativo alargamento do pico, com a diminuição da temperatura, e a temperaturas muito baixas não é possível observar qualquer sinal (Tabela 7.1). O alargamento do pico não é provocado pelas baixas temperaturas de medição. Este facto é confirmado pela utilização de perrenato, que apresenta um desvio químico constante de 567 ppm.[32,33] Neste caso, o alargamento do pico é menor comparado com o aducto de MTO.

Anteriormente, já tinha sido notado um comportamento semelhante para o aducto de MTO com 2,2'-bipirimidina, atribuído à fraca capacidade doadora da base, o que conduzia a uma geometria fluxional. Este comportamento também é provável no complexo em estudo, com a presença de ambos os modos de coordenação, mono e bidentado, e com a conversão rápida de uma forma na outra que ocorre na escala de tempo das medições de RMN de ^{17}O. Contudo, os aductos de MTO/bases de Lewis monodentadas originam um único sinal no espectro de ^{17}O, desviado para campo baixo em relação ao MTO.[16] Este desvio para campo baixo é maior quando a base de Lewis envolvida possui forte capacidade doadora. Os desvios observados situam-se a 832 ppm para o pirazol e a 887 ppm para a 4,4'-bis(metil(bipiridina)).[16] O comportamento observado no caso examinado neste trabalho indica, claramente, um comportamento dinâmico do ligando sem exclusividade para o modo de coordenação bidentada, mesmo a baixa temperatura. Contudo, a coordenação parece ser relativamente fraca, mesmo para o aducto monodentado, embora não possa ser excluído que, mesmo a baixas temperaturas, e num solvente não coordenante, o aducto bidentado possa ser a única espécie presente. O comportamento observado em solução é concordante com os resultados dos cálculos teóricos que serão descritos a seguir, uma vez que se prevêm energias

semelhantes para os modos de coordenação mono e bidentados, permitindo, assim, uma inter-conversão rápida entre as duas formas em solução.

7.3.5. Espectroscopia vibracional e Cálculos *ab initio*

Como já foi referido na introdução deste Capítulo, o MTO forma complexos bipiramidais-trigonais com piridinas monodentadas e outras bases similares, e complexos octaédricos distorcidos com diaminas bidentadas.[16,17] Contudo, não são conhecidos complexos de MTO com o ligando pirazolilpiridina. Investigações cristalográficas de complexos oxobisperoxo de molibdénio(VI) com este ligando revelaram uma coordenação bidentada.[34] Para o ligando funcionalizado 2-(3-pirazolil)piridina estudado neste trabalho, ambos os modos de coordenação, mono e bidentado, devem ser considerados, especialmente para (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida (**15***), que permite em particular a estabilização da configuração NN-*trans* dos anéis aromáticos via pontes de hidrogénio intramoleculares (Figura 7.5), como já foi referido no Capítulo 5.

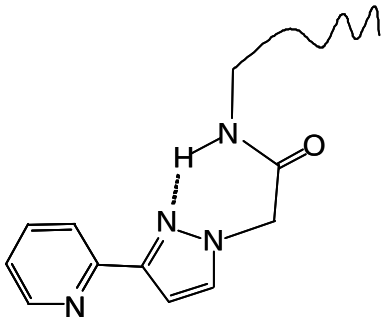


Figura 7.5: Representação esquemática da configuração de menor energia para o ligando (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida (**15***), de acordo com os cálculos *ab initio* ao nível B3LYP/LanL2DZ(N*). A coordenação bidentada do ligando pirazolilpiridina ao centro metálico requer uma rotação de 180º em torno da ligação inter anel C-C e a quebra da ponte de hidrogénio intramolecular N–H···N.

De modo a avaliar a importância relativa dos aductos de MTO mono e bidentados, realizaram-se cálculos *ab initio* utilizando o ligando L1, etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (**14**), como modelo. Os resultados mostraram que a forma monodentada é mais estável do que a forma bidentada em cerca de 15 kJ mol^{-1}. As energias de complexação calculadas são de -25 kJ mol^{-1} e de -10 kJ mol^{-1} para as formas mono e bidentada, respectivamente. A energia de complexação da forma monodentada (-25 kJ mol^{-1}) é comparável à energia referida para a formação do aducto MTO:metanol (-29 kJ mol^{-1}).[35]

Os espectros vibracionais de estado sólido, nomeadamente os espectros de Raman, foram particularmente úteis na identificação dos modos de coordenação no composto modelo

L1-MTO (**25**) e no material MCM-41-L2/MTO (**24**). De facto, embora existam poucas diferenças entre os espectros simulados do MTO livre e do MTO monodentado, o espectro simulado da forma MTO bidentada apresenta algumas características distintas que permitem a identificação deste tipo de coordenação no espectro experimental.

A comparação entre o espectro experimental de Raman do complexo L1-MTO (**25**) e o simulado para ambas as formas mono e bidentadas (Figura 7.6) mostra que o espectro experimental é essencialmente composto pelas vibrações da forma bidentada, embora existam algumas bandas que podem ser atribuídas à forma monodentada.

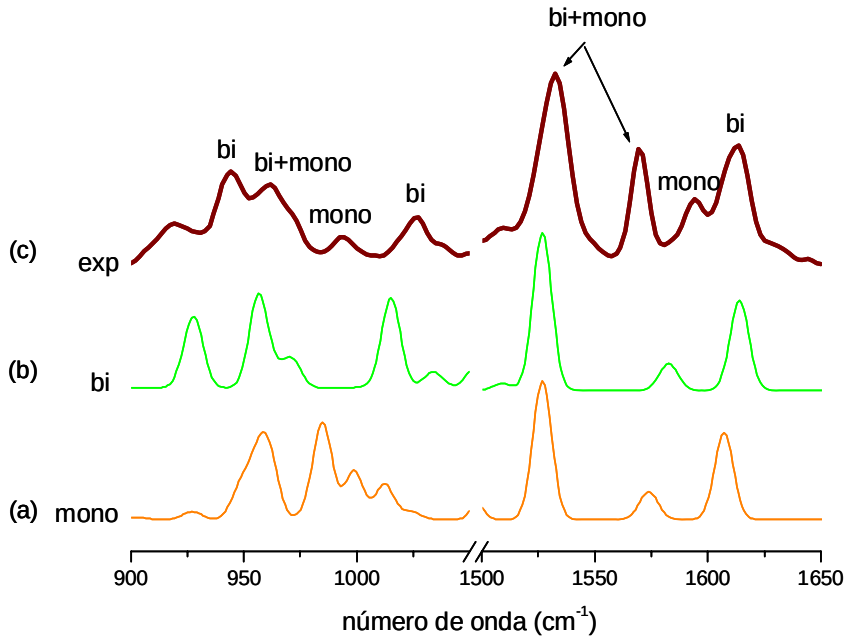


Figura 7.6: Comparação entre os espectros de Raman simulados para ambas as formas mono (a) e bidentadas (b) do aducto de MTO com o ligando L1 (**14**) e o espectro experimental do complexo L1-MTO (**25**) (c).

Na região 900–1100 cm^{-1}, o espectro é dominado por três bandas intensas características dos modos de elongação ν(Re=O) da forma bidentada, mas a forma monodentada é também identificada pela banda a 991 cm^{-1}. A região 1500–1650 cm^{-1} contém um conjunto de bandas intensas atribuídas às vibrações da piridina e do pirazol, pouco sensíveis ao modo de coordenação. As bandas a 1611 e a 1594 cm^{-1} estão relacionadas com as formas bidentada e monodentada, respectivamente. Dado que as intensidades calculadas para estas bandas têm magnitude comparável com as experimentais, foi possível estimar a proporção relativa das formas bidentada:monodentada no espectro experimental do complexo **25** (4:1). Estes resultados são suportados pela análise do espectro de IV, apesar da grande sobreposição entre as bandas das formas bidentada e monodentada. A coexistência dos dois modos de

coordenação no estado sólido é consistente com os estudos teóricos, tendo em conta que os cálculos para as espécies isoladas e as interacções entre elas podem ultrapassar a diferença de energia de 15 kJ mol^{-1} observada entre as formas mono e bidentadas.

A Figura 7.7 compara os espectros de Raman dos materiais MCM-41-L2 (**17***) e MCM-41-L2/MTO (**24**) na região dos modos de elongação ν(Re=O). Acima e abaixo desta região, os dois espectros são praticamente idênticos, com excepção da presença de uma nova banda a 330 cm^{-1} e do desaparecimento da banda a 867 cm^{-1}, após a complexação. Os espectros de infravermelho (não apresentados) são dominados pelas bandas de absorção do MCM-41 e, por isso, não é possível identificar as bandas referentes aos grupos ancorados. A Figura 7.7 mostra que o padrão de bandas na região 900–1100 cm^{-1} não corrobora a presença da forma bidentada do ligando. De facto, as três bandas ν(Re=O), previstas para o complexo bidentado, não são observadas (Figura 7.6). Além disso, ambas as formas, livre e monodentada, do ligando são esperadas com forte sobreposição de bandas a 963 e 1007 cm^{-1}. Observa-se ainda um aumento da intensidade da banda a cerca de 963 cm^{-1} de MCM-41-L2 (**17***) para MCM-41-L2/MTO (**24**), que pode ser atribuído à presença da forma monodentada.

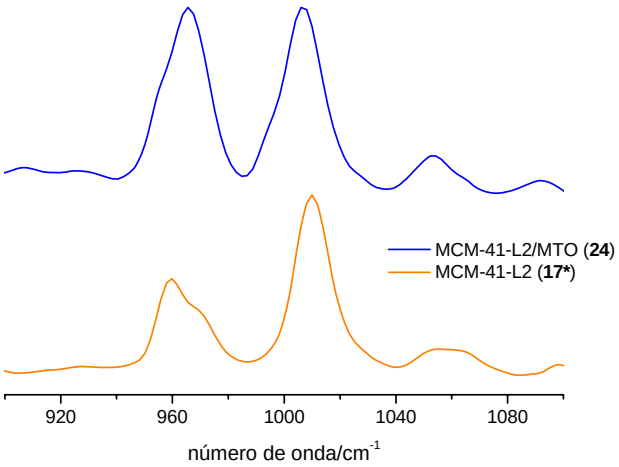


Figura 7.7: Comparação entre os espectros de Raman do ligando-sílica MCM-41-L2 (**17***) e do material MCM-41-L2/MTO (**24**).

A ausência da forma bidentada no material MCM-41-L2/MTO (**24**), em contraste com a sua predominância no complexo L1-MTO (**25**), pode ser explicada considerando as diferenças estruturais entre os ligandos etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (**14**) e (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida (**15***). De facto, foi demonstrado que a configuração de menor energia do ligando **15*** na forma livre é estabilizada por uma ponte de hidrogénio intramolecular (cadeia)N-H···N(pirazolilo), como foi referido acima (Figura 7.5).[36]

Comparando com o ligando **14,** a formação da forma bidentada com o ligando **15*** requer uma quebra deste contacto, com um custo de energia adicional de 48 kJ mol^{-1} (Figura 7.8). Como resultado, o processo de formação do modo bidentado do aducto entre MTO e **15*** é endotérmico (38 kJ mol^{-1}). O bloqueio de um átomo de azoto por uma ligação por ponte de hidrogénio pode também ter uma origem intermolecular, dado que os grupos silanol presentes em MCM-41-L2 (**17***) podem competir com o grupo N-H pelos aceitadores N.

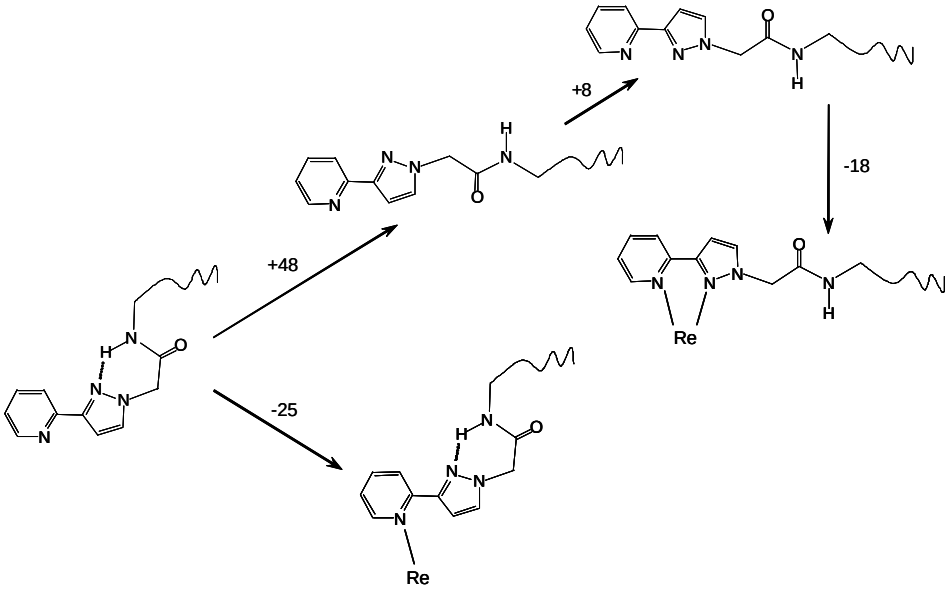


Figura 7.8: Diagrama de energia (kJ mol^{-1}) para a formação dos dois modos de coordenação no aducto de MTO com o ligando 15^*, partindo da conformação do ligando de menor energia.

7.4. Conclusões

No presente Capítulo foi explorada a química de inclusão do material MCM-41 funcionalizado com o ligando pirazolilpiridina, utilizando como hóspede o metiltrioxorrénio. Os resultados indicam que a interacção hóspede/hospedeiro é muito fraca e involve preferencialmente a coordenação monodentada dos átomos de azoto do grupo piridilo, dos ligandos ancorados, aos centros metálicos de Re^{VII}. Este facto pode explicar a razão pela qual a percentagem de rénio presente no material final é de apenas 35% em relação à quantidade de ligando.

Num outro estudo, em que se suportou a molécula de MTO na superfície do MCM-41 funcionalizada com grupos bipiridina,[30] obteve-se uma maior percentagem de rénio (10.24%). Contudo, a espectroscopia de XAS revelou a presença de átomos de Re nos canais do material na forma de moléculas de MTO, para além de coordenados aos ligandos na forma bidentada,

provavelmente formando agregados através de interacções Re=O···Re. No caso do presente trabalho, não há indicação da presença de átomos de Re não coordenados, no entanto os estudos de XAS seriam uma ferramenta útil para clarificar esta situação.

7.5. Referências

[1] F. E. Kühn, A. Scherbaum, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4149.

[2] F. E. Kuhn, A. M. Santos, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, A. D. Lopes, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 43.

[3] G. S. Owens, J. Arias and M. M. Abu-Omar, *Catal. Today*, **2000**, *55*, 317.

[4] J. H. Espenson, *Chem. Commun.* **1999**, 479.

[5] C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3197.

[6] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638.

[7] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157.

[8] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 243.

[9] J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6189.

[10] W.-D. Wang, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11335.

[11] C. Copéret, H. Adolfsson, K. B. Sharpless, *Chem. Commun.* **1997**, 1565.

[12] H. Adolfsson, A. Converso, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3991.

[13] H. Adolfsson, C. Copéret, J. P. Chiang, A. K. Yudin, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8651.

[14] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, H. Ding, W. R. Thiel, H. Glas, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 293.

[15] S. M. Nabavizadeh, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4204.

[16] F. E. Kühn, A. M. Santos, P. W. Roesky, E. Herdtweck, W. Scherer, P. Gisdakis, I. V. Yudanov, C. D. Valentin, N. Rösch, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3603.

[17] P. Ferreira, W.-M. Xue, É. Bencze, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5834.

[18] W. Adam, C. M. Mitchell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 533.

[19] W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, O. Weichold, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2097.

[20] W. Adam, C. R. Saha-Möller, O. Weichold, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2897.

[21] W. A. Herrmann, D. M. Fritz-Meyer-Weg, W. Wagner, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, R. W. Fischer, US Pat. 5,155,247, **1992**.

[22] R. Saladino, V. Neri, A. R. Pelliccia, R. Caminiti, C. Sadun, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1323.

[23] R. Saladino, V. Neri, A. R. Pelliccia, E. Mincione, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 7403.

[24] Z. Zhu, J. H. Espenson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *121*, 139.

[25] R. Neumann, T.-J. Wang, *Chem. Commun*. **1997**, 1915.

[26] T.-J. Wang, D.-C. Li, J.-H. Bai, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *J. M. S. - Pure Appl. Chem. A*, **1998**, *35*, 531.

[27] R. Buffon, U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 347.

[28] K. Dallmann, R. Buffon, *Catal. Commun*. **2000**, *1*, 9.

[29] R. Saladino, A. Andreoni, V. Neri, C. Crestini, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 1069.

[30] C. D. Nunes, M. Pillinger, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, P. Ferreira, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2002**, 1100.

[31] S. Gago, J. A. Fernandes, M. Abrantes, F. E. Kühn, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, T. M. Santos, I. S. Gonçalves, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *89*, 284.

[32] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, M. U. Rauch, J. D. G. Correia, G. Artus, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2914.

[33] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem*. **1995**, *485*, 243.

[34] M. J. Hinner, M. Grosche, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2251.

[35] P. D. Vaz, P. Ribeiro-Claro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1836.

[36] S. Gago, Y. Zhang, A. M. Santos, K. Köhler, F. E. Kühn, J. A. Fernandes, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *76*, 131.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente dissertação teve como objectivo a preparação e caracterização de novos materiais com propriedades catalíticas e luminescentes.

A primeira fase do trabalho consistiu na preparação de vários hidróxidos duplos lamelares (LDHs) de zinco e alumínio e na intercalação de diferentes aniões nos seus domínios interlamelares.

Procedeu-se primeiro à intercalação dos aniões organometálicos ferrocenocarboxilato e 1,1'-ferrocenodicarboxilato, por coprecipitação. Foi possível concluir que os aniões 1,1'-ferrocenodicarboxilato adoptavam uma conformação antiperiplanar, organizando-se numa monocamada com a "maior dimensão" perpendicular às lamelas hospedeiras, enquanto que os aniões ferrocenocarboxilato se orientavam de modo a formar estruturas em bicamada na região interlamelar. Este último tipo de orientação origina, deste modo, uma região hidrofóbica do tipo "membrana", resultando assim um material que possui propriedades interessantes a nível de adsorção, tais como, a capacidade de captar moléculas orgânicas e de as armazenar numa direcção perpendicular às lamelas.

Posteriormente, foram intercalados os aniões orgânicos tereftalato, bifenil-4,4'-dicarboxilato, por síntese directa, e os aniões 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato, por troca iónica a partir de um LDH precursor (Zn_2Al-NO_3). Verificou-se que o modo de organização, no domínio interlamelar, dos aniões bifenil-4,4'-dicarboxilato era semelhante ao dos aniões 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato, apesar dos respectivos LDHs terem sido preparados por métodos distintos. O material contendo os aniões 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato foi, então, estudado como "ligando sólido" na imobilização de complexos de oxomolibdénio(VI) e como agente quelante para iões lantanídeos em solução. No primeiro caso, o material obtido comportou-se como um catalisador activo, selectivo e reciclável na epoxidação de olefinas, tendo-se verificado que a sua estabilidade era superior à de um outro material preparado por imobilização do aducto $MoO_2Cl_2(THF)_2$ em sílica mesoporosa MCM-41, derivatizada com grupos bipiridilo. No caso do LDH contendo os iões de európio(III), os estudos de fotoluminescência efectuados apontaram para a existência de apenas um tipo de ambiente de iões Eu^{3+}, envolvendo, provavelmente, quatro moléculas de água coordenadas, e os resultados de EXAFS aplicados ao mesmo material permitiram concluir que os iões európio estavam hexa-coordenados, com um ligando bipiridilo bidentado e quatro moléculas de água.

Na segunda fase do trabalho, preparou-se o material MCM-41, contendo o ligando pirazolilpiridina ancorado covalentemente à sua superfície e imobilizaram-se os seguintes complexos: $Eu(NTA)_3$ e $Gd(NTA)_3$ (NTA= tris[1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetonato]),

$[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ e metiltrioxorrénio. Para o material contendo iões Eu^{3+}, os resultados de caracterização mostraram que embora os complexos $Eu(NTA)_3$ não tivessem capacidade para coordenar todos os ligandos pirazolilpiridina ancorados no hospedeiro, a ancoragem, num ambiente limitado, favorecia as interacções intermoleculares entre os ligandos livres e os complexos suportados, facilitando desta forma um processo não radiativo de transferência de energia entre os ligandos. Este tipo de organização "intracavidade" promove o "efeito de antena" quando os ligandos estão parcialmente coordenados com os iões Eu^{3+} e, consequentemente, há um aumento de emissão por parte dos lantanídeos. Desta forma, a síntese de materiais deste tipo abre caminho para a construção de novos sensores luminescentes com filmes de MCM-41, orientados, impregnados com centros emissores dotados de "efeitos de antena" muito eficientes.

O material MCM-41 funcionalizado com os ligandos pirazolilpiridina revelou-se também um suporte adequado para a imobilização do complexo $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$. O facto da carga global não se alterar após a heterogeneização do complexo deveria assegurar que este catalisador heterogéneo exibisse uma maior actividade como iniciador da polimerização catiónica do metilciclopentadieno, em fase líquida, que a obtida para complexos de acetonitrilo com o contra-ião BF_4^-, imobilizados por impregnação directa na sílica pura MCM-41.

Por último, e em relação à imobilização do metiltrioxorrénio(VII), os resultados indicaram que a interacção hóspede/hospedeiro é muito fraca, envolvendo, preferencialmente, a coordenação monodentada dos átomos de azoto do grupo piridilo, dos ligandos ancorados, aos centros metálicos de Re^{VII}, o que explica o facto da percentagem de rénio presente no material final ser de apenas 35% em relação à quantidade de ligando.

Nesta dissertação, as estratégias utilizadas para a imobilização dos vários complexos metálicos em suportes sólidos revelaram-se, em alguns casos, muito eficazes, nomeadamente na imobilização do aducto $MoO_2Cl_2(THF)_2$ no LDH Zn_2Al-BDC e do complexo $Eu(NTA)_3$ no MCM-41. No primeiro caso, obteve-se um catalisador heterogéneo com actividade análoga ao mesmo catalisador em fase homogénea, mas com a vantagem adicional de poder ser facilmente separado do meio reacional e reciclado, enquanto que no segundo caso preparou-se um novo material com propriedades luminescentes muito promissoras.

CAPÍTULO 8

PARTE EXPERIMENTAL

ÍNDICE

8.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 164
8.1.1. Análise Química Elementar 164
8.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA) 165
8.1.3. Difracção de Raios-X de Pós (XRDP) 165
8.1.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 165
8.1.5. Espectroscopia de Raman 166
8.1.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 166
8.1.6.1. Espectroscopia de RMN de Líquidos 166
8.1.6.2. Espectroscopia de RMN de Estado Sólido 166
8.1.7. Espectroscopia de Absorção de Raios-X: XAS ("X-Ray Absorption Spectroscopy") 168
8.1.8. Estudos de Fotoluminescência 172
8.1.9. Estudos de Adsorção de Azoto 175
8.1.10. Estudos catalíticos 177
8.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 178
8.2.1. Zn_2Al-FcCOO (1) e Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (2) 178
8.2.2. Zn_2Al-TPH (3) e Zn_2Al-BPH (4) 179
8.2.3. Zn_2Al-NO_3 (5) 180
8.2.4. Zn_2Al-BDC (6) 180
8.2.5. Zn_2Al-BDC/Mo (7) 181
8.2.6. $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl{\cdot}H_2O$ (9) 181
8.2.7. Zn_2Al-BDC/Eu (10) 182
8.2.8. Zn_2Al-BDC/Gd (11) 182
8.2.9. (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida, L2 (15) 183
8.2.10. MCM-41-L2 (17) 183
8.2.11. $Eu(NTA)_3$.L1 (18) e $Gd(NTA)_3$.L1 (19) 183
8.2.12. MCM-41-L2/Ln (Ln=Eu, (20); Ln=Gd, (21) 184
8.2.13. $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ (22) 185
8.2.14. MCM-41-L2/Mn (23) 185
8.2.15. MCM-41-L2/MTO (24) 186
8.2.16. Metil(etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato)trioxorrénio, L1-MTO (25) 186
8.3. REFERÊNCIAS 187

8.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

8.1.1. Análise Química Elementar

As análises elementares de C, H e N foram efectuadas no Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Oeiras, pela Engª Conceição Almeida.

As análises de metais foram determinadas por ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*), no Laboratório Central de Análises, na Universidade de Aveiro, pelo Dr. Eugénio Soares.

No caso dos materiais MCM-41-L2/Mn (**23**), MCM-41-L2/MTO (**24**) e L1-MTO (**25**) as análises de C, H, N e de metais foram realizadas no Laboratório de Microanalítica da Universidade Técnica de Munique por M. Barth e colaboradores.

8.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os estudos de termogravimetria foram realizados numa termobalança Shimadzu TGA-50, no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, pela Drª Celeste Azevedo. Todas as amostras foram aquecidas ao ar, com uma velocidade de aquecimento de 5 ºC min^{-1}.

8.1.3. Difracção de Raios-X de Pós (XRDP)

Os difractogramas de raios-X de pós foram efectuados num difractómetro Philips X'pert, utilizando radiação Cu K_α (λ = 1.54180 Å), no Laboratório Central de Análises, na Universidade de Aveiro, pela Doutora Rosário Soares.

Os difractogramas, à temperatura ambiente, das amostras de Zn_2Al-FcCOO (**1**), Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**), Zn_2Al-TPH (**3**), Zn_2Al-BPH (**4**), Zn_2Al-NO_3 (**5**), Zn_2Al-BDC (**6**) e Zn_2Al-BDC/Mo (**7**), foram registados com um passo de 0.02º e uma velocidade de varrimento de 0.02º/s. Para os materiais Zn_2Al-BDC/Eu (**10**) e Zn_2Al-BDC/Gd (**11**) as condições de aquisição foram idênticas, com excepção da velocidade de varrimento (0.01º/s).

Os estudos de difracção em função da temperatura, para os materiais Zn_2Al-FcCOO (**1**) e Zn_2Al-$Fc(COO)_2$ (**2**), foram realizados no mesmo difractómetro, equipado com uma câmara de alta temperatura (Anton-Parr GmbH HTK16), contendo um filamento de aquecimento de platina e um termopar de Pt-Pt/Rh (10%). A amostra, em pó, foi colocada no filamento, que serviu também como porta-amostras. Utilizou-se uma velocidade de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. A aquisição dos dados foi efectuada no intervalo de temperaturas 25–450 °C, com um passo de 0.02º e uma velocidade de varrimento de 0.03º/s.

No caso dos materiais baseados em MCM-41, os difractogramas foram obtidos no mesmo equipamento, à temperatura ambiente, com um passo de 0.02º e uma velocidade de varrimento de 0.01º/s

8.1.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos no modo de transmissão, num espectrómetro Unican Mattson Mod 7000, à temperatura ambiente, no intervalo de frequências da região do infravermelho médio (4000-200 cm^{-1}), com uma resolução de 2 cm^{-1} e uma média de 128 varrimentos. As amostras foram dispersas em KBr e compactadas sob pressão na forma de pastilhas.

8.1.5. Espectroscopia de Raman

Os espectros de Raman, com transformada de Fourier, foram obtidos num espectrómetro Bruker RFS 100/S, utilizando como fonte de excitação um laser de Nd/YAG (λ = 1064 nm), à temperatura ambiente, no intervalo de frequências de 3600-50 cm^{-1}, com uma resolução de 4 cm^{-1}. A potência de excitação e o número de varrimentos foram seleccionados conforme a amostra em causa.

8.1.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

8.1.6.1. Espectroscopia de RMN de Líquidos

O espectro de RMN de ^{1}H de $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**), em solução, foi registado num espectrómetro Bruker CXP-300, à temperatura ambiente. Os desvios químicos são expressos em partes por milhão (ppm), utilizando como referência o sinal do tetrametilsilano (TMS).

Os espectros de ^{17}O para o complexo modelo L1-MTO (**25**) foram obtidos num espectrómetro Bruker GX-400 a 54.41 MHz. A marcação do grupo oxo com H_2O^{17} foi efectuada por tratamento de uma solução do complexo em CH_2Cl_2, de modo análogo ao referido na literatura.[1]

8.1.6.2. Espectroscopia de RMN de Estado Sólido

A aplicação de RMN ao estado sólido veio resolver alguns problemas colocados em RMN de líquidos, tais como, o caso de amostras insolúveis, ou que podem reagir com o solvente, e da perda da integridade estrutural do sólido quando em solução. Fornece-nos também informações acerca da estrutura das amostras, sobretudo quando se tratam de estruturas microcristalinas ou amorfas, para as quais as técnicas de difracção de raios-X dão pouca informação. Todavia, surgem dois problemas: menor resolução e sensibilidade que no estado líquido.

Assim, para melhorar a resolução, utiliza-se uma técnica denominada por rotação segundo o ângulo mágico (MAS-***M****agic* ***A****ngle* ***S****pinning*). Em 1959, Raymond Andrew *et al* e Irving Lowe desenvolveram este método que anula a dependência da interacção dipolar, isto é, a interacção que ocorre directamente através do espaço entre dois núcleos, com a orientação dos átomos.[2] A interacção dipolar depende de um factor geométrico ($3\cos^2\theta - 1$) que se anula para θ =54.74º, sendo este o ângulo mágico.

Para resolver o problema da sensibilidade, que está relacionado com a diluição natural de certos núcleos, como o ^{13}C e o ^{29}Si, Pines, Gibby e Waugh, em 1972, introduziram uma técnica de ressonância dupla conhecida como Polarização Cruzada (CP), descrita como uma forma de "remover" a magnetização de um núcleo abundante (como o ^{1}H) e transferi-la para um núcleo raro.[2]

Condições Experimentais

Os espectros de estado sólido de ^{27}Al e ^{29}Si foram obtidos a 104.26 MHz e 79.49 MHz, respectivamente, num espectrómetro Bruker Avance 400 a 9.4 T. Os espectros de ^{13}C foram registados a 100.62 MHz, num espectrómetro Bruker Avance 400, e a 125.76 MHz, num espectrómetro Bruker Avance 500.

Os espectros de ^{27}Al MAS foram adquiridos utilizando pulsos, pequenos e potentes, de $\pi/12$ de 0.6 μs, frequência de rotação de 14 kHz, e intervalos de tempo de 1 s entre cada ciclo. Os desvios químicos são referidos em ppm em relação ao sinal de $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Os espectros bidimensionais de triplo quantum (3Q) de ^{27}Al MAS foram registados utilizando um sequência de três pulsos. O comprimento dos dois primeiros pulsos ("hard") foi de 2.4 μs e 0.7 μs, respectivamente (amplitude da radiofrequência υ_1 = 150 kHz) e o comprimento do último pulso ("soft") foi de 11 μs (υ_1 = 7.5 kHz). A frequência de rotação MAS foi de 14 kHz. No domínio t_1 foram adquiridos 114 pontos, em incrementos de $(1/2\upsilon_r)$ = 35.71 μs. A escala ppm dos espectros foi referenciada no domínio υ_2 em relação a υ_0, e no domínio υ_1 em relação a $1.42\upsilon_0$ (dimensão de alta resolução após "shearing").

Os espectros de ^{29}Si MAS foram obtidos com um pulso de 40º, frequência de rotação de 5.0-5.5 kHz e intervalos de tempo de 60 s entre cada ciclo. Os espectros de ^{29}Si CP MAS foram registados com um pulso de 90º, 8 ms de tempo de contacto, frequência de rotação de 5 kHz e intervalos de tempo de 4s entre cada ciclo.

Os espectros de ^{13}C CP MAS foram registados com um pulso de 90º de 3.5 μs/4 μs, 2 ms de tempo de contacto, frequência de rotação de 7-9 kHz e intervalos de tempo de 4 s entre cada ciclo.

Os desvios químicos dos espectros de ^{29}Si e ^{13}C são referidos em partes por milhão (ppm) em relação ao sinal do tetrametilsilano (TMS).

Todos os espectros referidos anteriormente foram obtidos à temperatura ambiente.

8.1.7. Espectroscopia de Absorção de Raios-X: XAS ("*X-Ray Absorption Spectroscopy*")

Em 1920, H. Fricke e G. Hertz realizaram, de forma independente, as primeiras experiências de espectroscopia de absorção de raios-X. Contudo, o fenómeno não foi explicado satisfatoriamente pela teoria da altura. Em 1930, R. de L. Kronig apresentou correctamente as ideias fundamentais, mas a interpretação permaneceu confusa até à década de 70 quando D. E. Sayers, E. A. Stern e F. W. Lytle formularam a teoria que permanece aceite até hoje.[3]

Na espectroscopia de absorção de raios-X regista-se o coeficiente de absorção de raios-X para um determinado átomo em função da energia do feixe incidente. Quando a energia dos fotões incidentes é suficiente para excitar um electrão das camadas mais internas do átomo, normalmente da camada K (1s) ou L_{III} (2p), observa-se um aumento abrupto do coeficiente de absorção que é designado por fronteira de absorção (Figura 8.1). A energia à qual ocorre este "salto" depende da energia de ligação dos electrões ao átomo, sendo por isso característica de cada elemento químico.[4,5,6] A técnica de XANES (***X****-Ray* ***A****bsorption* ***N****ear* ***E****dge* ***S****tructure*) incide na zona próxima da fronteira (Figura 8.1) e é considerada uma impressão digital da estrutura tridimensional local.[7] A região de EXAFS (***X****-Ray* ***A****bsorption* ***F****ine* ***S****tructure*) situa-se no intervalo de valores de energia 30-1000 eV superiores à energia da fronteira de absorção (Figura 8.1).

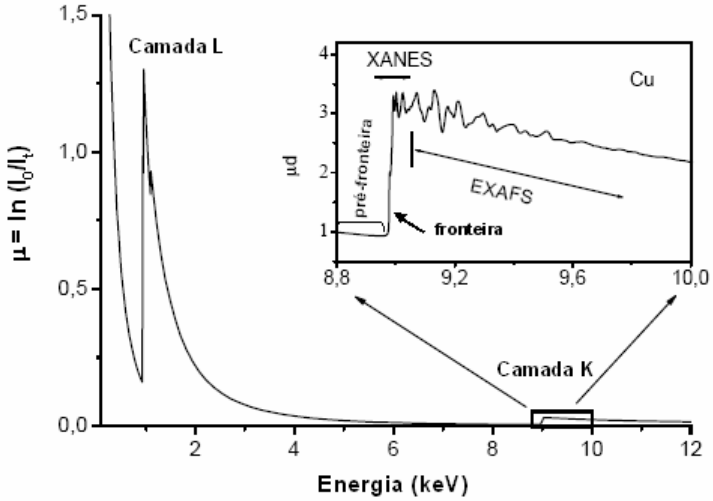


Figura 8.1: Representação do coeficente de absorção (μ), nas camadas L e K, em função da energia da radiação incidente, para os átomos de cobre. I_0 corresponde à intensidade da radiação incidente e I_t à intensidade do feixe transmitido pela amostra. A área expandida mostra o sinal de XANES e EXAFS para a camada K.[8]

As energias das camadas K e L dependem do elemento em questão, logo a escolha adequada do intervalo de energias da radiação incidente torna possível a excitação de um dado elemento. Deste modo, as técnicas de EXAFS e XANES são específicas para cada elemento e independentes do estado físico da matéria. Além disso podem ser aplicadas quer a sistemas ordenados, quer a sistemas desordenados, mesmo para baixas concentrações do átomo absorvente.

Quando a radiação incidente excita um electrão das orbitais mais internas do átomo produz-se um fotoelectrão, que pode ser considerado como uma onda esférica fotoelectrónica, com origem no átomo absorvente, que interfere com os átomos vizinhos. Estes, por seu turno, dispersam a onda fotoelectrónica inicial e emitem novas ondas fotoelectrónicas (Figura 8.2 (B)). Daqui resultam interferências construtivas e destrutivas entre a onda inicialmente emitida e as emitidas pelos átomos vizinhos que originam as oscilações observadas no espectro de absorção (Figura 8.2 (C)). A interferência construtiva entre duas ondas fotoelectrónicas produz um máximo nas oscilações e a interferência destrutiva origina um mínimo. Estas oscilações dependem do número e do tipo de átomos vizinhos, da distância a que estes se encontram do átomo absorvente e do comprimento de onda do fotoelectrão.

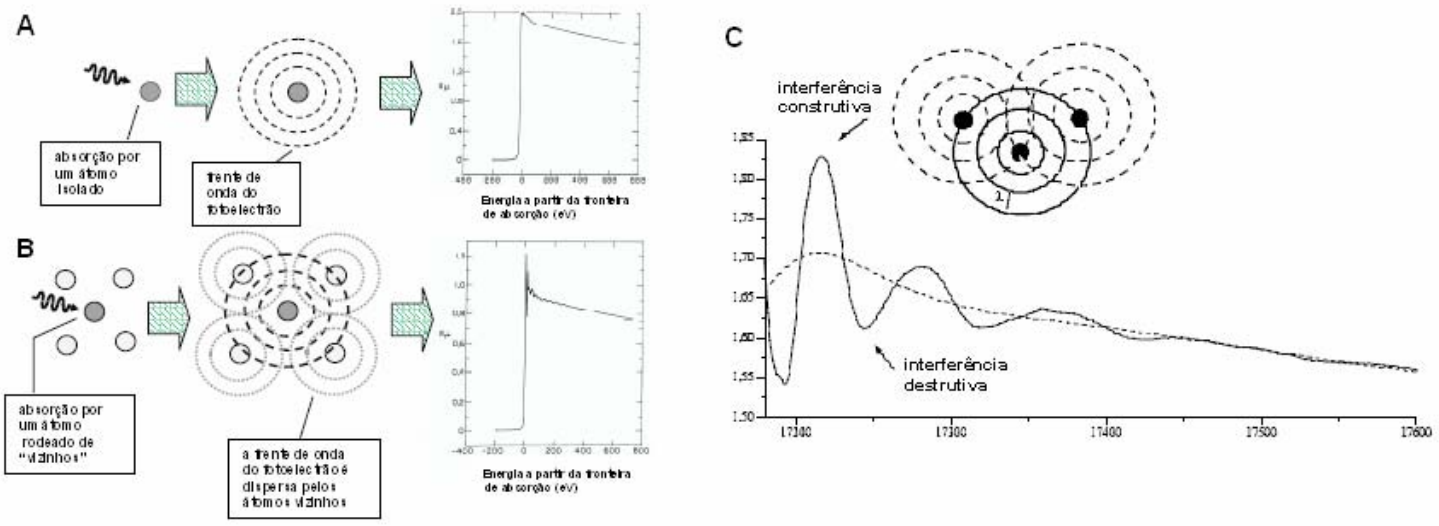


Figura 8.2: Espectros de absorção para o Krípton no estado gasoso (A) e para o Krípton absorvido em grafite (B). Em A, o coeficiente de absorção decresce uniformemente após a fronteira de absorção, enquanto em B, devido aos efeitos de interferência entre a onda inicialmente emitida e as ondas emitidas pelos átomos vizinhos, o coeficiente de absorção apresenta pequenas oscilações (após a fronteira de absorção).[4] Em C mostram-se, em detalhe, as oscilações provocadas por esta interferência.[8]

A identificação dos átomos vizinhos de um dado elemento é possível, uma vez que a fase e a amplitude de retrodispersão são quantidades específicas de cada elemento. Os elementos mais leves possuem menor poder dispersante que os mais pesados sendo, por isso, mais difíceis de detectar. Importa ainda salientar que os elementos vizinhos na Tabela Periódica apresentam amplitudes e fases de retrodispersão semelhantes, o que torna a sua diferenciação quase impossível.[3]

A forma mais adequada de analisar os dados de EXAFS é através da análise das transformadas de Fourier do sinal, que nos fornece uma distribuição radial à qual estão associados os vários picos correspondentes às várias esferas que circundam o átomo em estudo. Cada esfera pode ser definida por um átomo ou um conjunto de átomos do mesmo elemento que se situam à mesma distância do átomo absorvente. Normalmente não se obtêm resultados que ultrapassem o raio de 5 Å do átomo em análise.

Após a identificação dos átomos vizinhos do elemento em estudo, importa determinar vários parâmetros: número de coordenação, distância dos átomos vizinhos ao átomo em análise, e o factor de Debye-Waller (σ^2) que traduz a desordem estrutural e térmica, através da simulação do espectro experimental. O espectro de EXAFS teórico pode ser obtido a partir de um composto modelo de estrutura conhecida ou pode ser simulado manualmente pelo investigador. Para tal existem vários programas computacionais. O valor do factor *R* traduz a qualidade da simulação, isto é, a aproximação entre os resultados simulados e os experimentais. Uma simulação é considerada bastante aceitável quando apresenta valores de *R* próximos de 20%.

Até à década de 80, a utilização da espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) era limitada devido às fontes de radiação contínua disponíveis na altura. Com o desenvolvimento e a implantação de vários sincrotrões, esta espectroscopia passou a ser largamente utilizada, uma vez que estas fontes de radiação permitem a obtenção de espectros com uma boa relação sinal/ruído.[7]

O sincrotrão é um equipamento que produz uma radiação de intensidade elevada, na região dos raios-X. Esta radiação é produzida quando cargas eléctricas, normalmente electrões, são aceleradas a grandes velocidades e deflectidas por campos magnéticos. Estas cargas percorrem uma trajectória curva, fechada, dentro de um sistema em ultra-vácuo, designada por anel de armazenamento (Figura 8.3).

O número de laboratórios que possuem um acelerador de partículas adequado para a produção de radiação sincrotrão é ainda limitado, mas existem alguns na Europa (França,

Inglaterra, Suécia, Alemanha, Itália), na Rússia, no Brasil, no Japão e nos Estados Unidos da América.

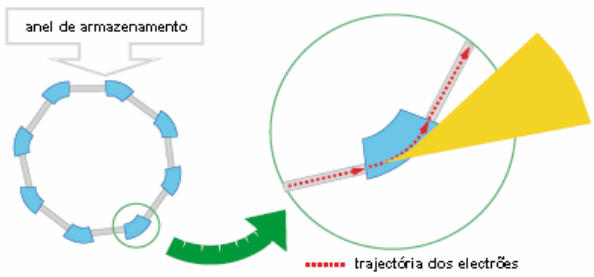


Figura 8.3: Esquema de funcionamento de um sincrotrão. A radiação emitida pela deflexão do feixe de electrões nos dipólos é desviada para a direcção tangencial à trajectória descrita pelas partículas, formando um leque. Dessa radiação emitida, uma parte é retirada para ser "aproveitada" como instrumento de prova numa série de ensaios realizados dentro do laboratório de luz do sincrotrão.[4]

A Figura 8.4 representa esquematicamente uma linha de XAS. A aquisição de dados pode ser realizada de dois modos diferentes: transmissão, utilizado para amostras concentradas, e fluorescência, para amostras diluídas ou extremamente finas. No modo de transmissão, as câmaras de ionização para as medidas de intensidade são colocadas em linha recta. No modo de fluorescência o detector não se situa a seguir à amostra, mas sim a 90º do feixe incidente. O monocromador selecciona a região de energia de raios-X pretendida.

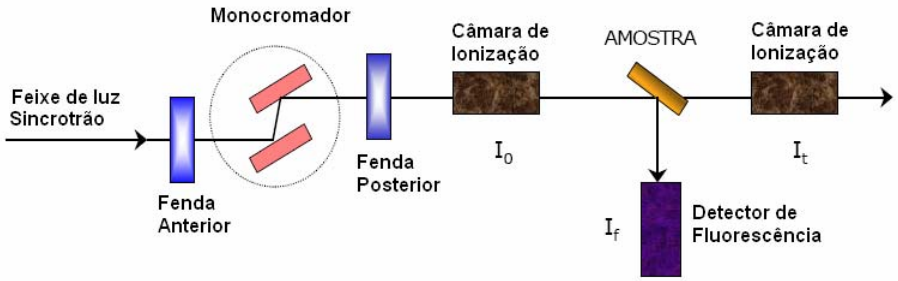


Figura 8.4: Esquema de montagem de uma linha de XAS. Para medidas de transmissão o sinal detectado corresponde a $\ln(I_0/I_t)$ e para o modo de fluorescência a $\ln(I_f/I_0)$.[7]

Condições Experimentais

As experiências que permitiram determinar a estrutura fina para além da fronteira de absorção de raios-X (EXAFS e XANES), foram realizadas pelo Doutor Martyn Pillinger (CICECO), na estação BM29 do ***E**uropean **S**ynchroton **R**adiation **F**acility* (ESRF) em Grenoble, França.

Os espectros de EXAFS da fronteira-K de zinco para os materiais Zn_2Al-NO_3 (**5**), Zn_2Al-BDC (**6**) e Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) foram obtidos a baixa temperatura, a cerca de 40 K,

utilizando um criostato Oxford cheio com gás He, e os espectros da fronteira K de molibdénio, para o material Zn_2Al-BDC/Mo (**7**) e o complexo modelo MoO_2Cl_2(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**8**), foram adquiridos à temperatura ambiente. Os espectros da fronteira-L_3 dos centros de európio, para os materiais Zn_2Al-BDC/Eu (**10**) e MCM-41-L2/Eu (**20**), e para os compostos $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**) e $Eu(NTA)_3$.L1 (**18**), foram obtidos à temperatura ambiente. No caso dos compostos modelo, $EuCl_3.6H_2O$ e $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl.H_2O$ (**9**), os espectros foram adquiridos quer à temperatura ambiente, quer a baixa temperatura (20 K).

Todos os dados foram recolhidos em modo de transmissão, utilizando amostras sólidas, diluídas com nitreto de boro (BN) e compactadas em pastilhas de 13 mm. As medidas foram efectuadas com um feixe de radiação a operar a 6 GeV, com correntes típicas de 170-190 mA. Os varrimentos foram estabelecidos para registar a região de pré-fronteira em intervalos de 5 eV e a região de pós-fronteira em intervalos de 0.025-0.05 $Å^{-1}$, originando um tempo total de aquisição de cerca de 45 minutos por varrimento. O monocromador utilizado é constituído por dois cristais de Si (311), que se encontram desfasados para garantir uma rejeição harmónica. Os detectores de câmara de ionização foram cheios com árgon (Ar) de modo a originar 30% de absorção I_0 (incidente) e 70% de absorção I_t (transmitida). Os programas EXCALIB e EXBACK (SRS Daresbury Laboratory, U.K.) foram utilizados na forma usual para calibração e subtracção da linha de fundo. Os espectros foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados aplicado aos dados de EXAFS k^3 ponderados, não filtrados por Transformada de Fourier, através do programa EXCURVE (versão EXCURVE 98[9]), utilizando a teoria da onda curva. Os desvios de fase foram obtidos com este programa, usando os cálculos *ab initio* baseados no esquema de Hedin Lundqvist/von Barth. Salvo indicação em contrário, os cálculos foram efectuados considerando apenas as contribuições do efeito de interferência unidireccional ("*single scattering*"). A validade dos parâmetros extra para cada simulação de EXAFS foi verificada pelo método comparativo reduzido χ^2.[10]

8.1.8. Estudos de Fotoluminescência

O termo "luminescência" foi introduzido em 1888 pelo físico alemão E. Wiedemann para designar todos os fenómenos em que ocorre emissão de luz por uma substância que não sejam devidos a um aumento de temperatura. Para que um material luminescente possa emitir radiação é necessário que este absorva energia a partir de uma fonte adequada. Consoante o tipo de energia de excitação utilizado, assim temos diferentes designações: *fotoluminescência* (excitação provocada por radiação electromagnética), *catodoluminescência* (excitação por feixes de

electrões), *triboluminescência* (excitação por energia mecânica), *quimioluminescência* (excitação provocada pela energia libertada de uma reacção química), etc.[11]

Qualquer elemento quando excitado tende a regressar ao seu estado fundamental, isto é, a "relaxar", por *processos radiativos*, através da emissão de fotões, e/ou por *processos não radiativos*, através de transições vibracionais ou transferência de energia para a solução ou matriz hospedeira onde se encontra. Daqui resulta que para aumentar a eficiência de um material luminescente é necessário suprimir estes últimos processos. No entanto, num material a radiação de excitação não é apenas absorvida por um centro luminescente (activador), mas também por qualquer outro ião presente na matriz. Este ião pode posteriormente transferir a energia que absorveu para o activador. Neste caso, o ião absorvente é chamado de agente sensibilizador.[12]

Na presente dissertação são analisados dois tipos de espectros de luminescência: excitação e emissão. Um *espectro de excitação* representa a intensidade de radiação emitida em função do comprimento de onda de excitação, mantendo fixo o comprimento de onda de emissão, enquanto que um *espectro de emissão* consiste no registo da variação da intensidade de radiação emitida em função do comprimento de onda para uma determinada energia de excitação fixa.[11,13,14] É conveniente definir ainda duas grandezas referidas na discussão dos estudos de fotoluminescência:

- *tempo de vida* (τ): tempo necessário para que a população do estado excitado decaia $1/e$ da população inicial. De uma forma mais geral pode-se definir esta grandeza como o tempo médio que um elemento persiste num estado excitado.

- *rendimento quântico* (Φ): razão entre o número de fotões luminescentes emitidos e o número de fotões absorvidos.[11]

Os lantanídeos são elementos que se destacam pelas suas propriedades fotoluminescentes e magnéticas. De acordo com a classificação da IUPAC, o termo lantanídeo é utilizado para designar os elementos posicionados na Tabela Periódica entre o lantânio (La, número atómico 57) e o lutécio (Lu, número atómico 71). Muitas vezes é, também, utilizado o termo "*terras raras*" quando aos lantanídeos se juntam os elementos escândio (Sc, número atómico 21) e ítrio (Y, número atómico 39).[15]

As aplicações industriais das terras raras iniciaram-se por volta de 1900 com C. A. Welbach, que construíu na altura um dispositivo que teve bastante sucesso: as camisas de lampiões a gás, contribuindo, deste modo, para o desenvolvimento da iluminação artificial.

Desde então, têm sido utilizados compostos de terras raras no fabrico de pedras de isqueiro e nos isqueiros a gás mais modernos, na indústria metalúrgica, em catálise, como ímans permanentes utilizados em relógios, motores, tubos de microondas, memória de computadores, microfones, como materiais luminescentes em televisões, lâmpadas fluorescentes, tintas, fibras ópticas, no fabrico de lasers e como agentes de contraste em diagnóstico por imagem de ressonância magnética nuclear.[15]

O estado de oxidação mais comum, e também termodinamicamente mais estável, dos lantanídeos (Ln) é Ln^{3+}. No caso particular do Eu^{3+}, a configuração electrónica do seu estado fundamental é [Xe] $4f^6$. A partir desta configuração podem ocorrer transições de transferência de carga ($4f^n \rightarrow 4f^{n+1}L^{-1}$, onde L = ligando), quando o ião se encontra coordenado, e transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$. Todas estas transições ocorrem, normalmente, abaixo dos 250 nm e podem ser desprezadas, numa primeira aproximação, quando se descrevem as propriedades espectroscópicas deste ião na zona do UV-Visível. De um modo geral, os espectros de emissão dos iões lantanídeos são caracterizados por um conjunto de bandas muito estreitas, que se devem às transições f-f.

Considerando o ião Ln^{3+} livre de qualquer interacção, a degenerescência das orbitais f é perturbada pelas interacções repulsivas entre os seus electrões e pelas interacções spin-órbita originando níveis espectroscópicos representados pelos termos $^{(2S+1)}\Gamma_J$, onde Γ = S, P, D, F, G, H.... está relacionado com o número quântico orbital, S é o número quântico total de spin e J é o número quântico de momento angular total. Para o ião Eu^{3+} o estado fundamental é representado pelo termo $^7F_0$ e o primeiro estado excitado por $^5D_0$.

Quando um ião Ln^{3+} é colocado num determinado ambiente químico, a simetria esférica do ião livre é destruída e cada nível espectroscópico é desdobrado em subníveis sob influência do campo eléctrico assimétrico gerado por este ambiente, designado por campo de ligandos. Estes subníveis, são denominados por *níveis de Stark*, cujo número aumenta com a diminuição do grau de simetria do ião, atingindo o número máximo de 2J+1 para o ambiente de menor simetria.

A luminescência por excitação directa do ião lantanídeo é pouco eficiente devido à sua baixa absortividade molar. Desta forma, coordenam-se ligandos que absorvam energia e a transfiram para o ião metálico. Esta transferência de energia intramolecular é conhecida por *efeito de antena* e a eficiência deste processo depende da natureza do ligando.[15]

O facto do ião Ln^{3+} estar "rodeado" por ligandos influencia também o valor da energia das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ através do chamado *efeito nefelauxético*, que significa expansão da nuvem electrónica.[12]

Condições Experimentais

Os espectros de fotoluminescência de emissão e de excitação, à temperatura ambiente, e as medições dos tempos de vida foram registados num espectrómetro com um monocromador de emissão TRIAX 320 (Fluorolog-3, Jobin Yvon-Spex), acoplado a um fotomultiplicador R928 Hamamatsu, utilizando um modo de aquisição frontal. Todos os espectros foram corrigidos em função da resposta do detector.

As medidas de luminância foram obtidas numa sonda telescópica (TOP 100 DTS140-111, Instrument Systems). Como fonte de excitação utilizou-se uma lâmpada de arco de Xe de 150 W, acoplada a um monocromador Jobin Yvon-Spex (TRIAX 180). A largura do rectângulo de excitação foi fixada em 2 mm e utilizou-se um diâmetro de aquisição da intensidade de emissão menor (0.5 mm) para garantir que a amostra fosse completamente iluminada. Como referência, determinou-se a radiância do óxido de ítrio dopado com európio Y_2O_3:Eu (Phosphor Technology), para um comprimento de onda de excitação de 260 nm. Em todas as medições, as condições experimentais foram mantidas constantes de modo a permitir a comparação quantitativa entre as mesmas.

8.1.9. Estudos de Adsorção de Azoto[16,17]

De acordo com a classificação da IUPAC, existem seis tipos de isotérmicas de adsorção que reflectem os diferentes mecanismos de adsorção de gases em sólidos e dão informação sobre a sua porosidade (Figura 8.5).

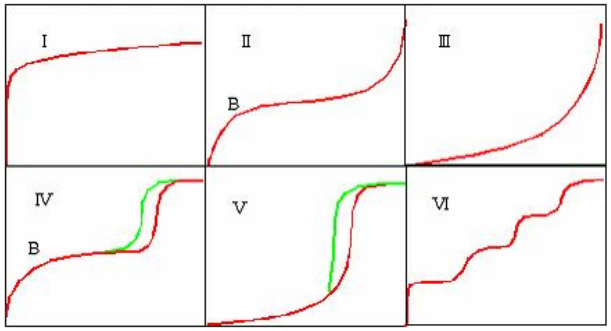


Figura 8.5: Classificação das isotérmicas de adsorção de acordo com a IUPAC. (http://saf.chem.ox.ac.uk) O "ponto B" é utilizado para calcular a capacidade da monocamada directamente por análise da isotérmica.

As isotérmicas do tipo I a V foram originalmente propostas por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), por vezes referidas como a classificação de Brunauer, Emmett e Teller (BET). A isotérmica do tipo VI, embora pouco frequente, apresenta interesse teórico e por isso foi incluída na classificação actualmente aceite pela IUPAC.

Determinadas gamas de tamanho de poros correspondem a efeitos de adsorção característicos que se manifestam na forma da isotérmica. Nesta sequência, temos:

- Isotérmica do tipo I: característica da adsorção em sólidos microporosos (com poros de largura inferior a 20 Á).
- Isotérmicas do tipo II e III: característica de sólidos macroporosos (com poros de largura superior a 500 Á) ou não porosos.
- Isotérmicas dos tipos IV e V: característica de sólidos mesoporosos (com poros de largura entre 20 e 500 Á)
- Isotémica do tipo VI: característica de superfícies uniformes não porosas.

Os estudos de adsorção e de dessorção de azoto dos materiais sintetizados foram efectuados a 77 K, usando um aparelho de adsorção gravimétrico, equipado com uma microbalança electrónica CI MK2-M5 e com um sensor de pressão Edwards Barocel, pela Doutora Anabela Valente (CICECO), na Universidade de Aveiro.

Os materiais Zn_2Al-NO_3 (**5**) e Zn_2Al-BDC (**6**) foram desgaseificados a 298 K durante uma noite, antes de serem analisados, atingindo uma pressão residual de aproximadamente 10^{-4} mbar. O material precursor MCM-41 (**16**) foi desgaseificado a 723 K, durante uma noite, até à mesma pressão residual. No caso dos materiais modificados MCM-41-L2/Eu (**20**), MCM-41-L2/Gd (**21**) e MCM-41-L2/Mn (**23**), foi utilizada uma temperatura de desgaseificação menor (413 K), de modo a minimizar a decomposição dos complexos suportados.

As áreas superficiais específicas (S_{BET}) foram determinadas pelo método de BET para pressões relativas no intervalo 0.03-0.13, no caso dos materiais MCM-41, e no intervalo 0.05-0.25, no caso dos hidróxidos duplos lamelares, utilizando a equação 8.1.

$$\frac{P}{n\times(P_0-P)}=\frac{1}{n_m\times c}+\frac{c-1}{n_m\times c}\times\frac{P}{P_0} \qquad (\mathbf{8.1})$$

Onde:

P_0 = pressão de saturação do adsortivo, à temperatura do ensaio;

n = número de moles de gás adsorvido por grama de sólido desgaseificado ($mol.g^{-1}$);

$\frac{P}{P_0}$ = pressão relativa;

n_m = capacidade da monocamada por grama de sólido (mol.g^{-1});

c = constante experimental relacionada com a forma da isotérmica na região de validade;

Conhecendo o valor de n_m, torna-se possível determinar a área específica através da equação 8.2

$$S_{BET}\,(m^2.g^{-1}) = n_m \times N_0 \times a_m \qquad (\mathbf{8.2})$$

Em que:

N_0 = número de Avogadro

a_m = área ocupada por uma molécula de gás adsorvido (m^2). No caso do azoto este valor é de 16.2 Å^2.

O volume total de poros (V_p) é calculado através da equação de Gurvitsch (8.3), assumindo que todos os poros estão cheios de gás condensado a pressões relativas elevadas.

$$V_p = n_{sat} \times V_M \qquad (\mathbf{8.3})$$

n_{sat} = número de moles de gás adsorvido por grama de sólido quando $p \approx p_0$

V_m = volume molar de gás adsorvido em fase líquida (no caso de N_2, V_m = 34.6 cm^3 mol^{-1})

No presente trabalho, V_p foi estimado a partir da quantidade de azoto adsorvida a $p/p_0 \approx$ 0.95, utilizando a densidade do azoto líquido (0.8081 g cm^{-3}).[18]

As curvas de distribuição do tamanho dos poros (PSD) foram calculadas pelo método BJH.[19,20]

8.1.10. Estudos catalíticos

As reacções de epoxidação das diferentes olefinas foram realizadas a 55 ºC, em atmosfera de ar, num reactor equipado com agitação magnética. No reactor colocaram-se 175 mg do catalisador suportado (Zn_2Al-BDC/Mo (**7**)) ou 73 μmol do catalisador homogéneo (MoO_2Cl_2(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**8**)), 7.3 mmol da olefina a testar (1% da fracção molar catalisador/substracto) e 11 mmol de *t*-butil-hidroperóxido (TBHP) (5.5 M em decano). As amostras foram retiradas periodicamente e analisadas usando um cromatógrafo de gás (Varian

3800), equipado com uma coluna capilar (SPB-5, 20 m × 0.25 mm × 0.25 μm,) e um detector de ionização de chama.

Estes estudos foram efectuados pela Doutora Anabela Valente (CICECO).

8.2. Síntese e Caracterização dos Materiais

A seguir apresentam-se as preparações dos materiais estudados, bem como os dados relativos à sua caracterização.

Na síntese de Zn_2Al-BDC/Mo (**7**), (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida (L2 (**15**)), MCM-41-L2 (**17**), MCM-41-L2/Mn (**23**), MCM-41-L2/MTO (**24**) e de metil(etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato)trioxorrénio (L1-MTO (**25**)), foram utilizados solventes secos sob azoto de acordo com os procedimentos normalizados (THF e hexano com Na/benzofenona, CH_3CN e CH_2Cl_2 com hidreto de cálcio, tolueno com pentóxido de fósforo), e guardados em atmosfera de azoto sobre peneiros moleculares 4 Å (3Å no caso de CH_3CN).

Os compostos MoO_2Cl_2(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**8**)[21], $Eu(NTA)_3.2H_2O$ (**12**)[22], $Gd(NTA)_3.2H_2O$ (**13**)[22], o ligando etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (**14**)[23] e o material MCM-41 (**16**)[24] foram preparados segundo os métodos descritos na literatura.

8.2.1. Zn_2Al-FcCOO (1) e Zn_2Al-Fc(COO)$_2$ (2)

Os materiais foram preparados utilizando um método de coprecipitação, semelhante ao descrito por Drezdon.[25] As reacções foram realizadas sob azoto, utilizando água destilada desionizada, previamente descarbonatada (DD) por ebulição vigorosa durante 15 minutos.

Adicionou-se, gota a gota e com forte agitação, 20 mL de uma solução aquosa de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2.97 g, 10 mmol) e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (1.88 g, 5 mmol), a 35 mL de uma solução aquosa do ácido a intercalar (no caso de 1,1'-ferrocenodicarboxílico: 1.37 g, 5 mmol e no caso de ácido ferrocenocarboxílico: 2.30 g, 10 mmol) e NaOH a 50% (3.25 g, 40 mmol). Obteve-se um gel viscoso, de cor acastanhada, que ficou em agitação durante 48 horas, à temperatura de 75 ºC. O sólido foi isolado por filtração, lavado várias vezes com água descarbonatada e seco, à temperatura ambiente, num exsicador sob vácuo. O pH no final da reacção de preparação de ambos os LDHs situava-se no intervalo 7-8.

Zn_2Al-FcCOO (1): *Análise elementar calculada para* $Zn_{3.5}Al_2(OH)_{11}[FcCOO]_2 \cdot 8H_2O$ (1072.1): Zn, 21.34; Al, 5.03; Fe, 10.42; C, 24.65. *Análise elementar experimental:* Zn, 21.40; Al, 4.97; Fe, 10.80; C, 25.79. *A TGA revela uma perda de massa de 10.6% até 150 °C* (cálculo para a perda de $8H_2O$, 13.4%; para a perda de $6H_2O$, 10.4%). *IR (KBr, cm^{-1}):* 3407 (br), 3086 (sh), 2924 (sh),

2861 (sh), 2367 (w), 2342 (w), 1525 (s), 1472 (m), 1391 (m), 1361 (m), 1347 (sh), 1266 (sh), 1211 (sh), 1187 (w), 1105 (w), 1024 (m), 1005 (w), 918 (w), 841 (sh), 819 (m), 793 (m), 637 (m), 554 (m), 510(m), 485 (m), 429 (s). *Raman (cm^{-1}):* 3390, 3108, 1473, 1411, 1392, 1361, 1188, 1107, 1060, 1032, 918, 560, 504, 382, 314. *^{13}C CP MAS RMN:* δ = 69.8 (*C*H), 77.8 (*C*–CO_2^-), 179.9 (C–*C*O_2^-). *^{27}Al MAS RMN:* δ = 14.6.

Zn_2Al-Fc(COO)$_2$ (2): *Análise elementar calculada para* $Zn_{3.8}Al_2(OH)_{11.6}[Fc(COO)_2]\cdot 7H_2O$ (897.87): Zn, 27.68; Al, 6.01; Fe, 6.22; C, 16.05. *Análise elementar experimental:* Zn, 27.60; Al, 6.04; Fe, 6.22; C, 15.29. *A TGA revela uma perda de massa de 13.1% até 180 °C* (cálculo para a perda de $7H_2O$, 14.0%; para a perda de $6H_2O$, 12.3%). *IR (KBr, cm^{-1}):* 3420 (br), 2370 (w), 1554 (s), 1487 (m), 1460 (m), 1401 (m), 1389 (m), 1364 (m), 1347 (sh), 1260 (sh), 1193 (w), 1053 (sh), 1026 (m), 821 (m), 798 (m), 625 (m), 564 (m), 518 (m), 485 (w), 427 (s). *Raman (cm^{-1}):* 3362, 3117, 1480, 1459, 1392, 1367, 1195, 1070, 1034, 922, 569, 504, 324. *^{13}C CP MAS RMN:* δ = 70.7 (*C*H), 79.5 (*C*–CO_2^-), 177.0 (C–*C*O_2^-). *^{27}Al MAS RMN:* δ = 14.1.

8.2.2. Zn_2Al-TPH (3) e Zn_2Al-BPH (4)

Os LDHs foram sintetizados de acordo com o método referido em 8.2.1. Como exemplo, no caso de Zn_2Al-TPH (**3**), a uma solução de $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ (5.95 g, 20 mmol) e $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ (3.75 g, 10 mmol) em 40 mL de água desionizada descarbonatada (DD), adicionou-se, gota a gota, uma solução de ácido tereftálico (1.66 g, 10 mmol) e NaOH a 50% (6.5 g, 81 mmol), em 70 mL de água DD, com agitação forte. Obteve-se um gel "pastoso", de cor branca, que ficou em agitação durante 48 h, à temperatura de 75 ºC. Posteriormente, arrefeceu-se até à temperatura ambiente, filtrou-se e lavou-se várias vezes com água DD, secou-se, à temperatura ambiente, num exsicador.

O material Zn_2Al-BPH (**4**) foi preparado de modo análogo.

Em ambos os casos o pH no final da reacção situava-se no intervalo 7-9.

Zn_2Al-TPH (3): *Análise elementar calculada para* $Zn_{3.6}Al_2(OH)_{11.2}[O_2CC_6H_4CO_2]\cdot 5.5H_2O$: Zn, 31.68; Al, 7.26. *Análise elementar experimental:* Zn, 31.6; Al, 7.23. *A TGA revela uma perda de massa de 13.3% até 150 °C* (cálculo para a perda de $5.5H_2O$, 13.3%). *IR (KBr, cm^{-1}):* 3360 (br), 2121 (w), 1954 (sh), 1566 (vs), 1504 (w), 1393 (vs), 1312 (w), 1151 (w), 1112 (sh), 1015 (w), 968 (sh), 878 (sh), 825 (w), 743 (w), 620 (w), 564 (w), 513 (w), 426 (m), 334 (w). *Raman (cm^{-1}):* 3081, 1596, 1494, 1406, 1386, 1316, 1288, 1263, 1239, 1145, 860, 809, 649, 553, 310, 107.

Zn_2Al-BPH (4): *Análise elementar calculada para* $Zn_{3.6}Al_2(OH)_{11.2}[O_2CC_6H_4C_6H_4CO_2]\cdot 5H_2O$: Zn, 29.06; Al, 6.66. *Análise elementar experimental:* Zn, 28.9; Al, 6.62. *A TGA revela uma perda de massa*

de 10.7% até 150 °C (cálculo para a perda de $5H_2O$, 11.1%). *IR (KBr, cm^{-1}):* 3380 (br), 2068 (w), 1922 (w), 1611 (w), 1580 (vs), 1528 (vs), 1398 (vs), 1311 (w), 1269 (w), 1182 (m), 1141 (w), 1105 (w), 1005 (m), 872 (w), 854 (w), 836 (w), 800 (w), 767 (m), 700 (w), 668 (w), 627 (w), 571 (w), 526 (sh), 426 (m). *Raman (cm^{-1}):* 3071, 1609, 1522, 1423, 1287, 1198, 1142, 1017, 850, 797, 757, 629, 408, 329, 101.

8.2.3. Zn_2Al-NO_3 (5)

O material foi preparado por coprecipitação, seguindo o procedimento descrito na literatura.[26]

A uma solução de NaOH (5.6 g, 70 mmol) e $NaNO_3$ (3.4 g, 40 mmol) em água DD (60 mL) adicionou-se, gota a gota e sob azoto, com agitação forte, uma solução de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (6.84 g, 23 mmol) e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (4.50 g, 12 mmol). Obteve-se um gel "pastoso" branco que ficou em agitação durante 18 h a 85 ºC. Posteriormente, arrefeceu-se até à temperatura ambiente, filtrou-se e lavou-se várias vezes com água DD e armazenou-se na forma de suspensão aquosa num frasco fechado (volume total *ca* 100 mL). Retirou-se uma porção de 20 mL desta "pasta", filtrou-se e secou-se à temperatura ambiente num exsicador.
Análise elementar calculada para $Zn_{2.9}Al_2(OH)_{9.8}(NO_3)_2 \cdot 3.5H_2O$: Zn, 31.75; Al, 9.03; N, 4.69; H, 2.83. *Análise elementar experimental:* Zn, 31.80; Al, 9.20; N, 4.56; H, 2.72. *A TGA revela uma perda de massa de 7.3% até 150 °C* (cálculo para a perda de $3.5H_2O$, 10.5%). *IR (KBr, cm^{-1}):* 3529 (sh), 3433 (vs), 2739 (sh), 2426 (w), 2395 (m), 1762 (s), 1622 (br), 1436 (sh), 1383 (vs), 1021 (w), 971 (sh), 891 (sh), 826 (m), 703 (br), 620 (m), 552 (w), 425 (vs), 314 (s). *Raman (cm^{-1}):* 3427, 1641, 1390, 1055, 717, 551, 488, 257, 196, 100, 85. *^{27}Al MAS RMN: $\delta = 15.7$.*

8.2.4. Zn_2Al-BDC (6)

A uma suspensão de ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (0.53 g, 2.16 mmol, isto é, cerca de 30% em excesso em relação à quantidade teórica requerida para a troca completa dos aniões nitrato), em DMF (25 mL), a 70 ºC, adicionou-se uma solução de KOH (0.25 g, 4.32 mmol) em 20 mL de água. Posteriormente, adicionou-se uma suspensão aquosa de Zn_2Al-NO_3 (33 mL, 1.0 g LDH) e a mistura ficou em agitação durante 48 h, a 50 ºC. O sólido obtido foi isolado por filtração, lavado várias vezes com água DD e seco à temperatura ambiente num exsicador.
Análise elementar calculada para $Zn_{2.9}Al_2(OH)_{9.8}[bipy(COO)_2] \cdot 7H_2O$: Zn, 24.36; Al, 6.93; C, 18.51; N, 3.60; H, 3.86. *Análise elementar experimental:* Zn, 23.90; Al, 6.88; C, 18.42; N, 3.66; H,

3.60. *A TGA revela uma perda de massa de 14.1% até 150 °C* (cálculo para a perda de $7H_2O$, 16.2%). *IR (KBr, cm^{-1}):* 3396 (br), 1613 (vs), 1594 (sh), 1559 (w), 1540 (sh), 1471 (w), 1390 (vs), 1305 (sh), 1259 (sh), 1247 (w), 1160 (w), 1136 (w), 1037 (m), 952 (sh), 840 (m), 775 (m), 726 (sh), 620 (m), 564 (w), 426 (vs), 399 (w), 326 (w). *Raman (cm^{-1}):* 3400, 3188, 3081, 1596, 1494, 1406, 1386, 1366, 1316, 1287, 1263, 1239, 1145, 1041, 860, 809, 671, 649, 553, 412, 310, 107, 85. *^{13}C CP MAS RMN:* δ = 120.7, 131.5, 134.5, 140.9, 149.1 (todos os C-bipy), 169.3 (C-CO_2^-). *^{27}Al MAS RMN:* δ = 15.1.

8.2.5. Zn_2Al-BDC/Mo (7)

O aducto $MoO_2Cl_2(THF)_2$ foi preparado por evaporação até à secura de uma solução de MoO_2Cl_2 (0.223 g, 1.12 mmol) em THF (10 mL). Em seguida, adicionou-se, gota a gota, o aducto dissolvido em CH_2Cl_2 (10 mL) (solução incolor) a uma suspensão de Zn_2Al-BDC (0.75 g, 0.96 mmol bipy) em CH_2Cl_2 (10 mL). A mistura reaccional ficou em agitação durante 1h à temperatura ambiente. O sólido azul claro obtido foi então filtrado, lavado várias vezes com CH_2Cl_2 e seco em vácuo.

Análise elementar experimental: Mo, 11.2%. *A TGA revela uma perda de 11.8%. até 150 °C. IR (KBr, cm^{-1}):* 3430 (br), 1617 (s), 1596 (sh), 1559 (m), 1472 (w), 1381 (s), 1303 (w), 1260 (m), 1223 (sh), 1163 (m), 1137 (m), 1038 (s), 949 (sh), 935 (sh), 898 (sh), 869 (sh), 842 (w), 806 (sh), 777 (m), 710 (w), 669 (sh), 621 (w), 562 (sh) 426 (s), 324 (w). *Raman (cm^{-1}):* 3387, 1596, 1493, 1313, 1285, 1256, 1145, 978. *^{13}C CP MAS RMN:* δ = 24.7 (THF), 67.1 (THF), 122.0, 134.5, 141.2, 148.6 (todos os C-bipy), 168.0 (C-CO_2^-). *^{27}Al MAS RMN:* δ = 15.1.

8.2.6. $[(bipy)Eu(OH_2)_4Cl_2]Cl{\cdot}H_2O$ (9)

O composto modelo foi sintetizado seguindo o procedimento descrito na literatura.[27] A uma solução de $EuCl_3.6H_2O$ (0.5 g, 1.4 mmol), em 10 mL de água, adicionou-se uma suspensão aquosa (20 mL) de 2,2'-bipiridina (0.22 g, 1.4 mmol). A mistura foi agitada durante 40 minutos à temperatura ambiente. Posteriormente, uma parte da água foi removida por aquecimento lento e a restante por evaporação lenta, à temperatura ambiente. Obteve-se um sólido rosa que foi secado em vácuo, lavado várias vezes com hexano, e seco novamente em vácuo.

Rendimento: 355 mg (50%). *IR (KBr, cm^{-1}):* 3283 (br), 2251 (br), 2046 (sh), 1627 (vs), 1496 (w), 1476 (m), 1439 (s), 1407 (w), 1319 (w), 1270 (w), 1241 (w), 1213 (w), 1179 (w), 1159 (m), 1083

(m), 1044 (s), 1015 (m), 878 (s), 768 (m), 737 (w), 627 (w), 588 (w), (w), 488 (w), 313 (w), 289 (w). *Raman (cm^{-1}):* 3080, 1599, 1493, 1403, 1361, 1318, 1288, 1262, 1170, 1146, 1041, 862, 808, 673, 649, 553, 417, 312, 108.

8.2.7. Zn_2Al-BDC/Eu (10)

Preparou-se uma solução de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.2 g, 0.55 mmol) em água DD (40 mL) que ficou em agitação durante 15 min, a 80 ºC. Em seguida, adicionou-se esta solução, gota a gota, a uma suspensão aquosa do material Zn_2Al-BDC (**6**) (0.35 g). A mistura ficou em refluxo, com agitação, durante 6 h. O sólido obtido foi separado por centrifugação, lavado várias vezes com água DD quente e seco em vácuo.

Análise elementar calculada para $Zn_{3.1}Al_2(OH)_{10.2}(BDC)(EuCl_3)_{0.65} \cdot 14H_2O$: Zn, 18.56; Al, 4.94; Eu, 9.04; C, 13.19; N, 2.56; H, 4.08. *Análise elementar experimental:* Zn, 18.60; Al, 4.98; Eu, 9.00; C, 14.01; N, 2.44; H, 3.14. *IR (KBr, cm^{-1}):* 3415 (br), 1614 (vs), 1595 (sh), 1556 (m), 1473 (w), 1397 (sh), 1381 (vs), 1303 (w), 1258 (w), 1213 (w), 1162 (w), 1129 (w), 1037 (m), 1008 (w), 951 (sh), 841 (m), 775 (m), 734 (w), 709 (w), 669 (w), 618 (m), 577 (m), 426 (vs), 400 (sh), 325 (w). *Raman (cm^{-1}):* 3088, 3065, 1602, 1495, 1418 (sh), 1406, 1379, 1362, 1320, 1282, 1263, 1237, 1172, 1145, 1040, 873, 808, 675, 650, 312, 145. *^{13}C CP MAS RMN:* δ = 120.2, 140.9, 148.6 (todos bipy-C), 168.0 (C-CO_2^-) ppm. *^{27}Al MAS RMN:* δ = 15.2 ppm.

8.2.8. Zn_2Al-BDC/Gd (11)

Preparou-se uma solução de $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.26 g, 0.7 mmol) em etanol (10 mL) e adicionou-se, gota a gota, a uma suspensão do material Zn_2Al-BDC (**6**) (0.5 g) em etanol. A mistura ficou em agitação durante 18 h à temperatura ambiente. O sólido obtido foi separado por filtração, lavado várias vezes com etanol e seco em vácuo.

Análise elementar calculada para $Zn_{2.8}Al_2(OH)_{9.6}(BDC)(GdCl_3)_{0.68} \cdot 9H_2O$: Zn, 18.61; Al, 5.48; Gd, 10.87; C, 14.65; N, 2.85; H, 3.44. *Análise elementar experimental:* Zn, 18.40; Al, 5.49; Gd, 11.00; C, 15.13; N, 2.70; H, 3.24. *IR (KBr, cm^{-1}):* 3400 (br), 1614 (vs), 1593 (sh), 1556 (m), 1473 (w), 1405 (sh), 1382 (vs), 1304 (w), 1259 (w), 1226 (sh), 1163 (w), 1136 (w), 1038 (m), 960 (sh), 871 (sh), 841 (w), 808 (sh), 777 (m), 710 (w), 666 (w), 620 (m), 561 (m), 425 (s), 325 (w). *Raman (cm^{-1}):* 3080, 1599, 1493, 1428 (sh), 1403, 1361, 1318, 1288, 1262, 1170, 1146, 1041, 862, 808, 673, 649, 553, 417, 312, 158, 108.

8.2.9. (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetamida, L2 (15)

O ligando foi preparado seguindo o procedimento descrito na literatura.[28] A reacção foi efectuada sob azoto. Num schlenk colocou-se L1 (0.4 g, 1.7 mmol) e trietoxissililpropilamina (0.4 mL, 1.7 mmol). Aqueceu-se a mistura até 150 ºC. Formou-se um óleo amarelo que ficou em agitação, durante 2 horas. Secou-se em vácuo durante 1 hora e obteve-se um óleo castanho.

8.2.10. MCM-41-L2 (17)

A funcionalização do material MCM-41 (**16**) com o ligando **L2** (**15**) foi efectuada de acordo com o método descrito na literatura.[28] Sob atmosfera inerte, dissolveu-se o ligando L2, preparado anteriormente, em 8 mL de clorofórmio e transferiu-se para um schlenk contendo 2 g de MCM-41 (**16**) em 40 mL de tolueno. A mistura ficou em refluxo, com agitação, durante 15 horas. O sólido obtido foi lavado com clorofórmio e seco em vácuo, a 140 ºC, durante 1 hora.

Análise elementar experimental: C, 10.66; H, 1.76; N, 2.75. *IR (KBr, cm^{-1}):* 2985 (w), 2938 (sh), 1663 (m), 1604 (w), 1560 (w), 1498 (w), 1465 (w), 1437 (w), 1395 (w), 1363 (w), 1227 (sh), 1077 (vs), 956 (m), 797 (s), 570 (m), 456 (vs). *Raman (cm^{-1}):* 3147 (w), 3130 (w), 3067 (w), 2980 (w), 2936 (m), 2897 (w), 1603 (s), 1573 (m), 1528 (vs), 1497 (w), 1446 (w), 1406 (m), 1364 (w), 1285 (w), 1240 (w), 1154 (w), 1095 (w), 1054 (w), 1008 (m), 964 (m), 796 (w), 709 (w), 630 (w). *^{13}CP MAS RMN:* δ = 167.7 (C=O), 149.6 (C_{11}), 137.0 (C_9), 132.9 (C_5), 122.2 (C_8, C_{10}), 105.1 (C_4), 58.9 (C_{16}), 54.9 (C_{12}), 41.7 (C_{13}), 22.4 (C_{14}), 15.8 (C_{17}), 7.5 (C_{15}) (Figura 8.6).

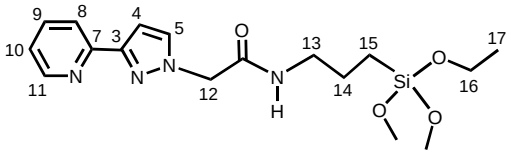


Figura 8.6: Esquema com a numeração utilizada na atribuição dos vários picos de carbono.

8.2.11. $Eu(NTA)_3$.L1 (18) e $Gd(NTA)_3$.L1 (19)

Adicionou-se uma solução de L1 (**14**) (0.10 g, 0.43 mmol) em $CHCl_3$ (10 mL) a uma solução de $Ln(NTA)_3 \cdot 2H_2O$ (Ln = Eu, Gd, 0.43 mmol) em $CHCl_3$ (20 mL). A mistura reaccional ficou em agitação, à temperatura ambiente, durante 4 horas. Posteriormente, a solução foi levada à secura e o sólido resultante foi lavado com éter dietílico e seco em vácuo.

$Eu(NTA)_3 \cdot L1 \cdot H_2O$ (18): *Rendimento:* 0.26 g (50%). *Análise elementar calculada para*

$C_{54}H_{37}F_9N_3O_8Eu \cdot H_2O$: C, 54.19; H, 3.28; N, 3.51%. *Análise elementar experimental:* C, 54.17; H, 3.00; N, 3.35. *IR (KBr, cm^{-1}):* 3061 (w), 2991 (w), 1757 (m), 1638 (s), 1610 (vs), 1594 (s), 1569 (s), 1531 (s), 1509 (s), 1475 (m), 1463 (m), 1437 (m), 1354 (m), 1299 (vs), 1251 (m), 1199 (s), 1188 (s), 1133 (s), 1073 (m), 958 (m), 866 (w), 792 (s), 767 (m), 748 (m), 683 (m), 568 (m), 471 (m). *Raman (cm^{-1}):* 3059 (m), 2942 (w), 1623 (s), 1607 (m), 1571 (w), 1595 (m), 1531 (m), 1511 (w), 1466 (s), 1434 (m), 1388 (vs), 1355 (m), 1306 (m), 1290 (m), 1219 (m), 1202 (m), 1147 (w), 1126 (w), 1074 (w), 1056 (w), 1015 (m), 961 (m), 937 (w), 870 (w), 772 (s), 720 (w), 685 (w), 519 (m), 229 (w), 195 (w). *^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$, $SiMe_4$):* δ = 12.41 (br, 1H, L1), 12.17 (br, 1H, L1), 10.08 (br, 1H, L1), 9.98 (br, 1H, L1), 9.21 (br, 2H, L1), 7.81 (d, J = 8 Hz, 3H, naftaleno), 7.64 (m, 6H, naftaleno), 7.46 (m, 9H, naftaleno), 7.34 (t, J = 8 Hz, 3H, naftaleno), 3.59 (q, J = 7 Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.12 (s, 3H, COCHCO), 0.75 (t, J = 7 Hz, 3H, CH_2CH_3).

$Gd(NTA)_3$.L1 (19): *Rendimento:* 0.33 g (57%). *Análise elementar calculada para* $C_{54}H_{37}F_9N_3O_8Gd \cdot H_2O$: C, 53.95; H, 3.27; N, 3.50%. *Análise elementar experimental:* C, 53.87; H, 3.19; N, 3.26. *IR (KBr, cm^{-1}):* 3060 (w), 2992 (w), 1756 (m), 1639 (s), 1611 (vs), 1593 (s), 1570 (s), 1532 (s), 1509 (s), 1477 (m), 1463 (m), 1437 (m), 1385 (w), 1369 (m), 1354 (m), 1301 (vs), 1251 (m), 1199 (s), 1188 (s), 1133 (s), 1073 (m), 958 (m), 866 (m), 793 (s), 767 (m), 748 (m), 684 (m), 569 (m), 519 (m), 471 (m). *Raman (cm^{-1}):* 3059 (m), 2942 (w), 2878 (w), 1623 (s), 1608 (m), 1571 (m), 1595 (m), 1532 (m), 1511 (w), 1466 (s), 1434 (m), 1388 (vs), 1355 (m), 1306 (m), 1290 (m), 1219 (m), 1201 (m), 1147 (w), 1127 (w), 1074 (w), 1056 (w), 1015 (m), 961 (m), 937 (w), 870 (w), 772 (s), 720 (w), 685 (w), 519 (m), 230 (w), 195 (w).

8.2.12. MCM-41-L2/Ln (Ln=Eu, (20); Ln=Gd, (21)

Preparou-se uma solução de $Ln(NTA)_3.2H_2O$ (0.43 mmol) (Ln = Eu, para o material MCM-41-L2/Eu (**20**) e Ln = Gd para o MCM-41-L2/Gd (**21**)), em 15 mL de clorofórmio, e adicionou-se a uma suspensão de MCM-41-L2 (**17**) (0.72 g) em $CHCl_3$ (15 mL). A mistura ficou em agitação durante 24 h, à temperatura ambiente. Obteve-se um sólido amarelo pálido, que foi filtrado, lavado várias vezes com $CHCl_3$ e seco em vácuo. A quantidade de $Ln(NTA)_3 \cdot 2H_2O$ recuperada das lavagens foi de 0.30 mmol para **20** e 0.34 mmol para **21**.

MCM-41-L2/Eu (20): *Análise elementar experimental:* C, 14.12; H, 2.10; N, 2.20; Eu, 2.0%. *IR (KBr, cm^{-1}):* 3431 (br), 2985 (w), 2942 (sh), 1617 (m), 1570 (w), 1534 (w), 1508 (w), 1464 (w), 1436 (w), 1384 (w), 1363 (w), 1299 (w), 1226 (sh), 1080 (vs), 959 (m), 794 (s), 684 (w), 569 (w), 458 (vs). *Raman (cm^{-1}):* 3148 (w), 3068 (m), 2978 (w), 2936 (m), 2898 (w), 1628 (s), 1599 (s), 1570 (w), 1528 (w), 1468 (s), 1431 (w), 1404 (w), 1385 (vs), 1355 (w), 1299 (s), 1229 (w), 1197

(w), 1150 (w), 1130 (w), 1094 (w), 1053 (w), 1008 (m), 962 (m), 937 (w), 869 (w), 796 (w), 770 (m), 684 (w), 517 (w), 390 (w), 305 (w), 228 (w), 189 (w).

MCM-41-L2/Gd (21): *Análise elementar experimental:* C, 13.28; H, 2.29; N, 2.07; Gd, 1.2%. IR (KBr, cm^{-1}): 3426 (br), 2986 (w), 2946 (sh), 1618 (w), 1570 (w), 1535 (w), 1509 (w), 1499 (w) 1463 (w), 1433 (w), 1405 (w), 1384 (w), 1363 (w), 1299 (w), 1202 (sh), 1078 (vs), 958 (m), 795 (s), 685 (w), 568 (w), 460 (vs). *Raman (cm^{-1})*: 3147 (w), 3065 (m), 2980 (w), 2936 (m), 2898 (w), 1630 (s), 1602 (s), 1573 (m), 1529 (vs), 1498 (w), 1469 (s), 1446 (w), 1432 (w), 1406 (w), 1386 (vs), 1366 (w), 1302 (m), 1230 (w), 1198 (w), 1151 (w), 1129 (w), 1096 (w), 1054 (w), 1010 (m), 963 (m), 936 (w), 870 (w), 795 (w), 770 (m), 686 (w), 631 (w), 517 (m), 393 (w), 308 (w), 228 (w), 185 (w), 118 (w).

8.2.13. $[Mn(NCCH_3)_6][B(C_6F_5)_4]_2$ (22)

O complexo foi preparado de acordo com o procedimento descrito na literatura[29,30] e gentilmente cedido pelo Doutor Fritz E. Kühn.

IR (KBr, cm^{-1}): 2949 (w), 2316 (m), 2290 (m), 2280 (w), 1644 (m), 1515 (vs), 1462 (vs), 1385 (m), 1373 (s), 1276 (s), 1089 (vs), 978 (vs), 775 (vs), 755 (vs), 727 (m), 684 (vs), 662 (vs), 610 (s), 573 (s), 396 (s), 350 (s), 319 (m). *Raman (cm^{-1}):* 2948 (vs), 2316 (m), 2291 (m), 1644 (s), 1372 (s), 943 (m), 820 (s), 774 (w), 584 (vs), 493 (vs), 477 (s), 449 (vs), 419 (s), 395 (vs), 358 (m), 349 (m), 242 (m), 160 (s).

8.2.14. MCM-41-L2/Mn (23)

Adicionou-se uma solução do complexo **22** (1.076 g, 0.65 mmol) em CH_3CN seco (5 mL) a uma suspensão do material MCM-41-L2 (1.11 g) em CH_3CN (15 mL) e a mistura ficou em agitação durante 24h, à temperatura ambiente. O produto foi isolado por filtração, lavado com CH_3CN e a seguir com CH_2Cl_2, e seco sob vácuo durante 1h.

IR (KBr, cm^{-1}): 2982 (w), 2298 (sh), 2264 (sh), 2004 (sh), 1876 (w), 1643 (s), 1610 (w), 1571 (w), 1550 (w), 1513 (s), 1463 (vs), 1440 (w), 1412 (w), 1383 (w), 1373 (m), 1234 (sh), 1081 (vs), 979 (m), 798 (m), 775 (sh), 756 (w), 728 (w), 684 (m), 661 (m), 610 (w), 602 (w), 572 (w), 445 (s). *Raman (cm^{-1}):* 3148 (w), 3069 (w), 2935 (m), 2898 (w), 1641 (w), 1609 (m), 1573 (m), 1529 (s), 1492 (w), 1461 (w), 1446 (w), 1417 (w), 1364 (w), 1287 (w), 1243 (w), 1157 (w), 1071 (w), 1054 (w), 1014 (m), 964 (m), 820 (w), 776 (w), 584 (m), 492 (m), 476 (m), 449 (m), 422 (m), 391 (m), 359 (w), 241 (w), 157 (w).

8.2.15. MCM-41-L2/MTO (24)

Adicionou-se uma solução de MTO (0.234 g, 0.94 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) a uma suspensão de MCM-41-L2 (**17***) (1.6 g) em CH_2Cl_2 (30 ml). A mistura ficou em agitação durante 24 horas, à temperatura ambiente. O produto foi filtrado e lavado várias vezes com CH_2Cl_2 e seco em vácuo à temperatura ambiente. Obteve-se um sólido amarelo pálido.

Análise elementar experimental: C, 11.98; H, 1.91; N, 3.01; Re, 3.6%. *IR (KBr, cm^{-1}):* 3448 (br), 2982 (w), 2951 (sh), 1993 (w), 1868 (w), 1603 (w), 1560 (w), 1498 (w), 1464 (w), 1437 (w), 1405 (w), 1364 (w), 1221 (sh), 1084 (br), 957 (w), 923 (sh), 796 (s), 693 (w), 572 (w), 458 (vs). *Raman (cm^{-1}):* 3145 (w), 3066 (m), 2979 (w), 2935 (s), 2897 (m), 1603 (s), 1572 (m), 1528 (vs), 1496 (w), 1444 (m), 1405 (m), 1363 (w), 1285 (w), 1240 (w), 1153 (w), 1092 (w), 1053 (w), 1007 (m), 966 (m), 795 (w), 709 (w), 620 (w). *^{13}C CP MAS RMN:* δ = 167.4 (C=O), 149.9 (C_{11}), 137.0 (C_9), 132.5 (C_5), 122.4 (C_8, C_{10}), 104.6 (C_4), 59.1 (C_{16}), 54.3 (C_{12}), 42.4 (C_{13}), 21.9 (C_{14}), 15.7 (C_{17}), 8.3 (C_{15}). *^{29}Si MAS RMN:* δ = –108.9 (Q^4) [Q^n = *Si*$(OSi)_n(OH)_{4-n}$]. *^{29}Si CP MAS RMN:* δ = –53.9 (T^1), –59.3 (T^2), –67.0 (T^3), –102.5 (Q^3), –108.9 (Q^4) [T^m = R*Si*$(OSi)_m(OEt)_{3-m}$].

8.2.16. Metil(etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato)trioxorrénio, L1-MTO (25)

Adicionou-se um equivalente de L1 a uma solução de MTO (0.323 g, 1.3 mmol), em CH_2Cl_2 (15 ml), e a solução resultante, de cor amarela, ficou em agitação durante 1 hora, à temperatura ambiente. Evaporou-se o solvente e o sólido obtido foi lavado com hexano e seco em vácuo.

Análise elementar calculada para $C_{13}H_{16}N_3O_5Re$ (480.5): C, 32.50; H, 3.36; N, 8.75. *Análise elementar experimental:* C, 32.66; H, 3.38; N, 8.51%. *IR (KBr, cm^{-1}):* 3446 (br), 3116 (m, C-H st py), 2982 (w), 2931 (w), 2905 (sh), 1748 (vs, C=O st), 1613 (m), 1593 (w), 1568 (w), 1533 (w), 1507 (w), 1491 (w), 1459 (m), 1438 (s), 1374 (s), 1343 (w), 1249 (m), 1213 (s), 1161 (sh), 1144 (sh), 1099 (m), 1081 (w), 1055 (w), 1024 (s), 942 (m, Re=O), 916 (m, Re=O), 852 (m), 766 (s), 713 (w), 693 (w), 643 (w), 619 (w), 576 (w), 507 (w), 479 (w), 445 (w), 419 (w), 393 (w). *Raman (cm^{-1}):* 3140 (w), 3087 (w), 3072 (w), 2984 (w), 2940 (w), 2905 (w), 1613 (s), 1595 (w), 1570 (s), 1533 (vs), 1510 (w), 1494 (w), 1424 (m), 1401 (w), 1378 (m), 1347 (w), 1293 (w), 1253 (w), 1187 (w), 1161 (w), 1081 (w), 1026 (s), 994 (w), 961 (w), 944 (m), 918 (w), 857 (w), 712 (w), 693 (w), 623 (w), 563 (w), 488 (s), 347 (w), 316 (w), 258 (w). *^{13}C CP MAS RMN:* δ = 167.3 (C=O), 147.1,

137.2, 124.1, 105.7 (py-C), 62.1 ($CH_3\mathit{C}H_2O$), 52.0 ($CO\mathit{C}H_2N$), 29.2 ($ReCH_3$), 14.0 ($\mathit{C}H_3CH_2O$).

8.3. Referências

[1] P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 291.

[2] A. J. F. Ferreira, *Síntese e Caracterização de Titanossilicatos Microporosos*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, **1997**.

[3] H. Bertagnolli, T. S. Ertel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 45.

[4] J. C. Cezar, F. C. Vicentin, H. C. N. Tolentino, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **2000**, *22*, 363.

[5] M. S. S. Balula, *Síntese e estudos de polioxotungstatos do tipo Keggin com interesse catalítico*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, **2003**.

[6] M. Pillinger, *EXAFS Studies of Polyoxometalates and Polyoxometalate-Pillared Layered Double Hydroxides*, Tese de Doutoramento, Universidade de Southampton, **1994**.

[7] I. O. Mazali, *EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações,* monografias LQES, Universidade Estadual de Campinas.

[8] A. Kodre, I. Arcon, J. P. Gomilsek, *Acta Chim. Slov.* **2004**, *51*, 1.

[9] N. Binsted, EXCURV98, CCLRC Daresbury Laboratory computer program, **1998**.

[10] K. P. O'Donnell, J. F. W. Mosselmans, R. W. Martin, S. Pereira, M. E. White, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2001**, *13*, 6977.

[11] J. -C. G. Bünzli, G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*, Elsevier, Amsterdão, **1989**.

[12] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, Alemanha, **1994**.

[13] D. A. Marques, *Sólidos microporosos zeolíticos como precursores de novos materiais luminescentes*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, **2004**.

[14] J. P. J. Rainho, *Titanossilicatos dopados com terras raras: síntese, caracterização estrutural e óptica*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, **2002**.

[15] T. S. Martins, P. C. Isolani, *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 111.

[16] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1988**.

[17] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nded., Academic Press, Nova Iorque, **1983**.

[18] C. D. Nunes, M. Pillinger, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, P. Ferreira, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1100.

[19] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir* **1997**, *13*, 6267.

[20] M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 10670.

[21] A. A. Valente, J. Moreira, A. D. Lopes, M. Pillinger, C. D. Nunes, C. C. Romão, F. E. Kühn, I. S. Gonçalves, *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 308.

[22] R. G. Charles, A. Perrotto, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 373.

[23] W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373.

[24] C. D. Nunes, A. A. Valente, M. Pillinger, A. C. Fernandes, C. C. Romão, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1735.

[25] M. A. Drezdon, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4628.

[26] J. Evans, M. Pillinger, J. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2963.

[27] L. I. Semenova, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 551.

[28] M. J. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2174.

[29] M. Vierle, Y. Zhang, E. Herdtweck, M. Bohnenpoll, O. Nuyken, F.E. Kühn, *Angew. Chem.* Int. *Ed.* **2003**, *42*, 1307.

[30] M. Bohnenpoll, J. Ismeier, O. Nuyken, M. Vierle, D.K. Schön, F.E. Kühn, (Bayer AG) EP 1344785, **2003**.