

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

MARCOS DE OLIVEIRA JUNIOR

**Estudo de Complexos Fotocrômicos de Xerogéis de Ormosil
através de Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido**

São Carlos
2009

MARCOS DE OLIVEIRA JUNIOR

**Estudo de Complexos Fotocrômicos de Xerogéis de Ormosil
através de Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. José Fabian Schneider

São Carlos

2009

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação – SBI/IFSC / USP

Oliveira Jr., Marcos de.

Estudo de Complexos Fotocrômicos de Xerogéis de Ormosil através de Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido / Marcos de Oliveira Junior; orientador José Fabian Schneider. – São Carlos, 2009.

116 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de concentração: Física Básica)
– Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Fotocromismo. 2. Sol-Gel. 3. Xerogel. 4. HPW. 5. Ressonância Magnética Nuclear. 6. SEDOR.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Marcos de Oliveira Junior

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de Concentração: Física Aplicada.

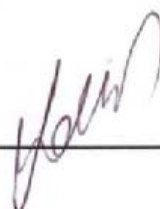
Aprovado em: 04/12/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Instituição: UNESP

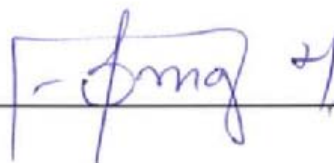
Assinatura



Prof. Dr. Alvicler Magalhães

Instituição: UNICAMP

Assinatura



Prof. Dr. Jose Fabian Schneider

Instituição: IFSC/USP

Assinatura



*Dedico este trabalho à meus pais,
meu irmão e minha futura esposa.*

Agradecimentos

Ao meu orientador, José Fabian Schneider, por estar sempre preocupado com a formação de seus alunos não só no ambiente de pesquisa, mas de modo geral. E também por ser sempre paciente e compreensivo comigo.

Ao professor Ubirajara e seus alunos do grupo de química inorgânica da USP de São Carlos pela preparação das amostras e pelo auxílio na discussão dos resultados.

Ao técnico de laboratório Edson Vidoto, tanto pelo auxílio técnico prestado no conserto de sondas e componentes do espectrômetro de RMN quanto pelas explicações.

Aos amigos de laboratório Jefferson e Renata por toda a cooperação em laboratório.

Aos meus pais por sempre acreditarem em mim e nunca me deixarem desistir de minhas metas. Sem o apoio deles com certeza eu não estaria aqui hoje apresentando este trabalho.

Ao amor da minha vida, Syrilla, por ter me dado forças e por ser a minha principal razão para seguir em frente.

Aos meus amigos: Matheus, pelo companheirismo desde meus três anos de idade; Carlos (Sardinha) por quase sempre ter idéias opostas às minhas e, com isso, me fazer crescer; Leonardo, por me ajudar a abrir minha mente nas horas de necessidade; Ricci, pelas dicas de química e churrascos animados; Buiú, pela companhia nas festas; Edileuza, pela enorme amizade e companheirismo; Xapisco, pelas orientações sempre ajuizadas e por ter me proporcionado meu maior presente; Wesley, pelos anos de companheirismo e amizade.

A todos aqueles que diretamente ou indiretamente me ajudaram nesta trajetória, e que não foram citadas neste agradecimento.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Oliveira Jr., M. **Estudo de Complexos Fotocrômicos de Xerogéis de Ormosil através de Ressonância Magnética Nuclear em Estado Sólido**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.

Fotocromismo refere-se ao fenômeno reversível no qual um material altera sua coloração quando irradiado com luz. Neste trabalho, é analisada a estrutura de materiais híbridos formada por poliânions de ácido 12-tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$, HPW) inseridos em uma matriz de silicatos orgânico-inorgânica (ormosil). Estes materiais apresentam atividade fotocromica na faixa do UV (~200nm). Os complexos analisados correspondem a formulações contendo 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS), butironitrilatriétoxissilano (BUT), feniltriétoxissilano (FTS), tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-glicidoxipropiltrimetóxisilano (GLYMO), com concentrações variadas dos precursores, objetivando o controle da resposta fotocromica, visando a aplicação destes materiais em dosímetros de UV de baixo custo. Os complexos são constituídos de três componentes principais: a matriz inorgânica de silicatos, responsável pelas propriedades mecânicas dos complexos; os grupos orgânicos, que fornecem elétrons para a redução do HPW; e o poliânion de HPW, que é responsável pelo efeito fotocromico. O objetivo deste trabalho é obter uma descrição da estrutura das três partes do híbrido e a da interação entre elas, que permita avançar na compreensão do fenômeno fotocromico e orientar no processo de preparação destes complexos. Foi utilizada a técnica da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alta resolução em estado sólido de ^{31}P , ^{29}Si e ^{13}C para analisar, respectivamente, os ambientes de coordenação do poliânion, a distribuição de espécies de silicatos na rede inorgânica e o estado dos grupos orgânicos vinculando a rede com os poliânions. Através de técnicas como a ressonância dupla de eco de spin (SEDOR) entre 1H e ^{31}P , e a correlação heteronuclear (HETCOR) 1H - ^{29}Si , foi obtida informação de mais longo alcance sobre o ambiente de coordenação do HPW e da distribuição relativa de espécies da rede inorgânica. Os resultados de ^{31}P -RMN mostram que em todos os complexos analisados os poliânions de HPW se mantêm íntegros e estão diluídos na matriz ormosil, sem existir segregação em ambientes hidratados. Mediante a RMN de ^{31}P , não foram constatadas diferenças estruturais significativas com relação à interação dos grupos amina e nitrila com o poliânion. Os resultados de RMN de ^{29}Si revelam uma matriz amorfa do ormosil, contendo

espécies tetraédricas SiO_4 e grupos de organosilicatos com uma e duas ligações Si-C. A conectividade média da matriz de ormosil é invariante entre os diferentes complexos. Os experimentos de ^{13}C -RMN mostram que o GLYMO é o único precursor cujo grupo funcional sofre algum tipo de reação, resultando em grupos diol que restringem a mobilidade do poliânion. Foi demonstrada pela primeira vez a possibilidade de analisar o processo fotocromico através de RMN de ^{31}P em amostras irradiadas, verificando a reversibilidade do processo a nível atômico.

Palavras-chave: Fotocromismo. Xerogel. HPW. Ressonância Magnética Nuclear, SEDOR.

Abstract

Oliveira Jr., M. **Photochromic Complexes of Ormosil Xerogels Studied by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance**. Master Degree Thesis – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.

The photochromic effect is the reversible change in the color of a material upon irradiation in the range UV-VIS-IR. In this work, the structure of photochromic ormosils complexes based on 12-phosphotungstic acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPW) was analyzed. These hybrid materials exhibit photochromic response in the UV range (~200nm). The analyzed compositions contain 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS), butyronitriletriethoxysilane (BUT) and phenyltriethoxysilane (PhTS), tetraethylortosilicate (TEOS) and 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GLYMO), which were developed aiming to control the photochromic response for application of these materials in low-cost UV dosimeters. The structure of these complexes has three main building blocks: the inorganic silica matrix, responsible for mechanical properties; the HPW polyanion, responsible for the photochromic response; and the organic functionalities, providing electrons to the HPW during the reduction process induced by irradiation. The aim of this work is to obtain a structural description of these parts of the hybrid complexes, and their mutual interaction. This picture is relevant to the comprehension of the photochromic effect and to improve the preparation routes for these materials. High-resolution solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) techniques of ^{31}P , ^{29}Si and ^{13}C NMR were applied to analyze, respectively, the polyanion coordination environment, the distribution of silicate species in the inorganic network, and the state of the organic functionalities linking the network with the polyanions. Using techniques based on the heteronuclear dipolar coupling, such as $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P Spin-Echo Double Resonance (SEDOR), and $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si heteronuclear correlation (HETCOR), structural information on the ^1H environment around ^{31}P and the relative distribution of silicon species was obtained. The ^{31}P -NMR results show the chemical integrity of HPW polyanions in all complexes and the absence of segregation of these species in hydrated compounds. No significant differences were detected in the interaction of the polyanion with amine or nitrile groups. The ^{29}Si -NMR results reveal an amorphous ormosil matrix containing tetrahedral SiO_4 species and organosilicates with one and two Si-C bonds. The average connectivity of the ormosil matrix

is the same in all complexes. The ^{13}C -NMR experiments show that GLYMO is the only reactive organic component, generating diol groups restricting the mobility of the HPW polyanion. Also, the possibility to analyze the photochromic process by ^{31}P -NMR was demonstrated, verifying the reversibility of the process at atomic level.

Key words: Photochromic effect. Xerogel. HPW. Nuclear Magnetic Resonance. SEDOR.

Lista de Figuras

Figura 2.1 -	Estrutura do heteropoliânion HPW.	28
Figura 2.2 -	Processo de formação do complexo de transferência de carga entre um POM e um grupo amina.	32
Figura 3.1 -	Figura 3.1 - Níveis de energia para o núcleo de spin $\frac{1}{2}$ (γ positivo) em um campo magnético externo H_0 .	34
Figura 3.2 -	Movimento de precessão do vetor magnetização sob a influência de um campo estático.	36
Figura 3.3 -	Decomposição de um campo oscilante linear em duas componentes rotantes. Adaptado da referência (31).	38
Figura 3.4 -	Movimento de precessão do vetor magnetização em torno de um campo oscilante H_1 em ressonância, visto no sistema rotante.	39
Figura 3.5 -	Ilustração representativa do tensor de blindagem, e definição dos ângulos que indicam a orientação do campo magnético no SEP.	43
Figura 3.6 -	Efeito das interações Zeeman e Zeeman mais dipolar nos níveis de energia de um sistema de dois spins $\frac{1}{2}$. Os números entre parênteses são respectivamente os números quânticos I e m de cada nível resultante da soma de dois spins $\frac{1}{2}$.	46
Figura 3.7 -	Padrão de pó para um sistema policristalino com vários pares de spin interagindo via interação dipolar heteronuclear (a) e homonuclear (b), e para um sistema de spins não cristalino, com múltiplos spins acoplados (c).	47
Figura 3.8 -	Esquema da condição de rotação do porta amostras em um experimento de MAS. O tensor de desvio químico é representado por um elipsóide, cujos eixos principais coincidem com os eixos do SEP.	50
Figura 3.9 -	Seqüência de pulsos do experimento de RMN utilizando a técnica de polarização cruzada. Eixos horizontais representando tempo e verticais representando intensidade de potência aplicada.	53
Figura 3.10 -	Representação das ocupações dos níveis de energia logo após o pulso de $\pi/2$ sobre os spins I em um experimento de CP, com as espécies em contato, no SR (a). Transições entre os níveis de energia da espécie I provocando transições entre os níveis da espécie S durante o contato (b). As setas pretas representam a ocupação dos spins no estado atual.	54

Figura 3.11 -	Seqüência de pulsos do experimento de RMN utilizando a técnica de polarização cruzada. Eixos horizontais representando tempo e verticais representando intensidade de potência aplicada.	56
Figura 3.12 -	Conjunto de FID em uma medida de HETCOR. Para cada valor de t_1 um FID é obtido na frequência da espécie S . Da transformada de Fourier desta função resulta o espectro 2D de HETCOR.	56
Figura 3.13 -	Processo de evolução da magnetização em um experimento de RMN utilizando técnica de eco de spin. (a) Magnetização após aplicação de pulso de $\pi/2$.(b) Evolução do elemento de magnetização δM num intervalo de tempo τ . (c) Estado da magnetização imediatamente após aplicação de um pulso de π no instante τ . (d) Refocalização no instante 2τ .	59
Figura 3.14 -	Seqüência de pulsos do experimento de SEDOR convencional. Eixos horizontais representando tempo e verticais representando intensidade de potência aplicada.	60
Figura 3.15 -	Seqüência de pulsos do experimento de SEDOR modificado. Eixos horizontais representando tempo e verticais representando intensidade de potência aplicada.	61
Figura 3.16 -	Intervalo de desvios químicos das unidades de silicatos Q_n (45).	63
Figura 4.1 -	Diagrama de blocos que ilustra o funcionamento do espectrômetro de RMN de dupla ressonância Varian UNITY Inova.	66
Figura 4.2 -	Circuito LC básico para ilustrar o funcionamento de uma sonda de RMN com um canal	67
Figura 4.3 -	Circuito LC com sistema de desacoplamento de canais de alta (HF) e baixa frequência (LF).	68
Figura 5.1 -	Representações estruturais dos precursores orgânicos.	72
Figura 6.1 -	Espectros de ^{31}P MAS-RMN em polarização direta.	76
Figura 6.2 -	Espectros de polarização direta ^{31}P -RMN. Comparação entre as amostras A2 (preto) e A2' (vermelho).	78
Figura 6.3 -	Comparação entre os espectros de ^{31}P -RMN em PD (azul) e CP (preto).	80
Figura 6.4 -	Comparação entre as curvas de tempo de contato versus intensidade para os espectros de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P RMN. As linhas contínuas representam ajustes de MMQ utilizando a equação 3.28.	81

Figura 6.5 -	Sinal de $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P SEDOR $S(\tau)/S_0$ em função do tempo de defasagem τ , realizados a 21°C (■) e -80°C (○).	83
Figura 6.6 -	Espectros de PD ^{29}Si MAS-RMN obtidos para diferentes complexos.	86
Figura 6.7 -	Comparação entre o complexo A2' (preparado com quantidade relativa de solvente menor) e o complexo A2 (preparado com quantidade relativa de solvente maior).	89
Figura 6.8 -	Espectros de CP ^{29}Si RMN, obtidos para diferentes complexos. As linhas marcadas com "*" são bandas laterais.	90
Figura 6.9 -	Espectros de $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si RMN (HETCOR) para o complexo A0, com tempo de contato de 1 ms.	91
Figura 6.10 -	Espectros de $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si RMN (HETCOR) para o complexo A2, com tempo de contato de 1 ms.	92
Figura 6.11 -	Espectros de $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si RMN (HETCOR) para o complexo C1, com tempo de contato de 4 ms.	93
Figura 6.12 -	Fragmentos moleculares pertencentes aos precursores, e numeração de seus respectivos átomos de carbono.	95
Figura 6.13 -	Espectros de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C RMN.	97
Figura 6.14 -	Esquema dos possíveis processos de reação do grupo epóxi da molécula de GLYMO, durante o processo de gelatinização. Extraído da referência.	97
Figura 6.15 -	Espectros de polarização cruzada com tempo de desacoplamento demorado $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C RMN.	99
Figura 6.16 -	Espectros de ^{31}P -NMR para o complexo A0, antes de ser irradiado (a), logo após ser irradiado por 30 minutos (b) e 20 dias após a irradiação (c).	100
Figura 7.1 -	Representação de um fragmento da matriz ormosil. Linhas pontilhadas representam existência de acoplamento dipolar entre as espécies.	106

Lista de Tabelas

Tabela 5.1 -	Porcentagens molares dos precursores envolvidos na preparação dos diferentes complexos.	73
Tabela 6.1 -	Valores de desvio químico e largura da linha central dos espectros de ^{31}P MAS-RMN em polarização direta.	77
Tabela 6.2 -	Tempos característicos para evolução da magnetização de ^{31}P no experimento de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$, obtidos a partir do ajuste pelo MMQ da expressão 3.28 aos dados experimentais.	81
Tabela 6.3 -	Valores de $M_{2(\text{P-H})}$ obtidos a partir de ajustes gaussianos aos experimentos de $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ SEDOR em função do tempo de defasagem τ , e o N_{H} de hidrogênios externos, considerando-se 3 ligações $O_{\text{vértice}}$ ou 3 ligações O_{terminal} . Os valores de N_{H} foram medidos a baixas temperaturas, exceto no caso do complexo A2.	84
Tabela 6.4 -	Valores de desvio químico isotrópico δ e intensidade relativa I para os sítios de ^{29}Si RMN observados nos xerogéis.	87
Tabela 6.5 -	Porcentagem total de silicatos com ou sem ligações com grupos orgânicos, $\text{Si}(\text{R})$ e $\text{Si}(\text{Q}_n)$ respectivamente. E número médio de pontes Si-O-Si por átomo de silício considerando-se todos os grupos silicatos ($\overline{BO}^{\text{Tot}}$) e considerando apenas os grupos Q_n (\overline{BO}^{Q}).	88
Tabela 6.6 -	Valores de desvio químico isotrópico de ^1H correlacionados com os diferentes grupos de ^{29}Si que compõem a matriz ormosil.	91
Tabela 6.7 -	Valores de desvio químico isotrópico observados nos experimentos de ^{13}C -RMN. As numerações correspondem aos carbonos da figura 6.11.	95
Tabela 7.1 -	Valores experimentais obtidos em experimentos de ^{31}P -RMN para diferentes complexos. E dados de fotocromismo.	103

Sumário

1 Introdução	21
2 Complexos híbridos orgânico-inorgânicos	25
2.1 Organossilanos	25
2.2 O processo sol-gel	26
2.3 Heteropoliânions do tipo Keggin.....	27
2.4 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos	30
2.4 Fotocromismo.....	31
3 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	33
3.1 Introdução.....	33
3.2 Teoria de RMN.....	33
3.2.1 Teoria básica.....	33
3.2.2 Evolução do vetor magnetização.....	35
3.2.3 O efeito de campos oscilantes	37
3.2.4 Retorno ao equilíbrio	40
3.2.5 O sinal de RMN.....	41
3.3 Interações do Spin Nuclear.....	41
3.3.1 Desvio químico.....	42
3.3.2 Interação dipolar	45
3.4 Técnicas de RMN em estado sólido	48
3.4.1 RMN de alta resolução	48
3.4.2 Técnicas de RMN de baixa resolução	57
3.4.1 Spin-eco de Hahn	57
3.4.2 Ressonância dupla de eco de spin (Spin Echo Double Resonance – SEDOR)	59
3.5 Desvios químicos de ²⁹ Si em silicatos.....	62
4 Montagem Experimental	65
4.1 Espectrômetro de RMN	65
4.2 Sondas de RMN.....	67
4.3 Condições experimentais.....	69
5 Complexos fotocromicos	71
5.1 Materiais	71

5.2 Preparação dos complexos	73
5.3 Resposta fotocrômica	74
6 Resultados	75
6.1 Experimentos ^{31}P RMN	75
6.1.1 ^{31}P -RMN em polarização direta	75
6.1.2 ^{31}P -RMN em polarização cruzada	79
6.1.3 SEDOR $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P	82
6.2 Experimentos de ^{29}Si RMN	85
6.2.1 ^{29}Si -RMN em polarização direta	85
6.2.2 ^{29}Si -RMN em polarização cruzada	89
6.2.3 $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si RMN (HETCOR)	90
6.3 Experimentos de ^{13}C -RMN	94
6.3 Efeito da irradiação sobre o espectro de PD ^{31}P -RMN	100
7 Discussão	103
8 Conclusões	109
Referências	111

CAPÍTULO 1

1 Introdução

Fotocromismo refere-se ao fenômeno reversível no qual um material altera sua coloração quando irradiado com luz (UV, visível ou infravermelho). Os materiais fotocromicos apresentam uma grande variedade de propriedades óticas, que os fazem atrativos e promissores para uma variedade de aplicações, como máquinas fotográficas auto-ajustáveis, materiais de proteção, actinômetros, armazenamento de dados, processamento de sinal ótico, catalisadores controlados por irradiação e dosímetros, entre outras (1). O fotocromismo foi primeiramente observado em materiais tanto orgânicos quanto inorgânicos no século XIX (2). Trabalhos subseqüentes detectaram o fenômeno em um número considerável de materiais orgânicos. Embora a maioria dos materiais fotocromicos sejam orgânicos, materiais inorgânicos apresentam certas vantagens sobre os primeiros, como melhor estabilidade térmica e resistência química, com a capacidade de ser facilmente moldados (2). Depois do trabalho pioneiro de Deb (3), uma grande atenção voltou-se para o fotocromismo em óxidos de metais de transição (OMT's) e polioxometalatos (POM's). Como espécies inorgânicas unitárias estes materiais exibem certas desvantagens, tais como pouca reversibilidade do fotocromismo, pequenas alterações de densidade ótica após irradiação, resposta para um espectro estreito de radiação (majoritariamente azul e UV), baixa reprodutibilidade (perca das propriedades em função do número de ciclos de irradiação), coloração única, curto tempo de resposta e alto custo quando preparados na forma de filmes (2).

As condições proporcionadas pelo desenvolvimento do processo sol-gel permitiram a mistura de componentes orgânicos e inorgânicos em escala nanométrica, gerando os chamados materiais híbridos orgânicos inorgânicos (4). Estes materiais residem na fronteira entre as classes orgânica e inorgânica, e sua alta versatilidade oferece uma gama de possibilidades para preparação de materiais com diferentes características físicas e químicas. Estes materiais apresentam muitas vantagens para o desenvolvimento de aplicações em ótica, tais como versatilidade, fácil modelagem, integridade mecânica e excelente qualidade ótica (4). Por estas vantagens, inúmeros materiais híbridos orgânico-inorgânicos baseados em

siloxano ou silicato (ormosil) vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos (4). As propriedades destes materiais não dependem apenas da natureza química de cada componente, mas também do sinergismo entre elas. Desta forma, a princípio, o comportamento fotocromico pode ser “sintonizado”. Em particular, esta característica torna estes materiais propícios para o desenvolvimento de dosímetros de radiação UV.

A exposição à radiação UV solar ou artificial é origem de diversas patologias da pele, tais como eritemas, queimaduras, e em casos mais comprometedores, o desenvolvimento de câncer de pele (5). Existem diversos radiômetros eletrônicos disponíveis, entretanto estes dispositivos têm custo elevado e são relativamente volumosos para serem utilizados como dosímetros pessoais. A fim de remediar esta situação vários esforços têm sido feitos para desenvolver dosímetros de baixo custo usando fitas indicadoras de radiação UV (6-10). Dentre os possíveis materiais usados para dosimetria solar no UVA e UVB destaca-se o trabalho de Zayat, que realizou estudos de oclusão de compostos fotocromicos da classe das oxiranas (C_2H_4O) em ormosils e pôde ajustar a resposta fotocromica – sensibilidade, tempo de resposta – mudando a polaridade da superfície dos poros internos do ormosil (11).

Apesar de compostos orgânicos terem sido amplamente utilizados como pigmentos fotocromicos em dosimetria, uma classe de compostos inorgânicos promissores são os polioxometalatos (POMs). Nestes POMs o fotocromismo está intimamente ligado à presença de compostos orgânicos co-adjuvantes no processo, como por exemplo, compostos com grupos aminas. As aminas agem como contra-íons, atuando como agente direcionador da estrutura dos filmes através da formação de pares iônicos e ligações de hidrogênio, e exercem um papel fundamental no processo fotoquímico responsável pelo fotocromismo (12). Estudos recentes mostraram que filmes de ormosil contendo aminas têm sua eficiência fotocromica fortemente influenciada pelo número de grupos amina na cadeia dos organossilanos usados para formar o xerogel (13).

Uma classe de POM's que apresenta sensibilidade na faixa do UV são os heteropoliânions do tipo Keggin (12). O ácido 12-tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$ ou HPW) é um heteropoliânion do tipo Keggin, cujo estado reduzido é facilmente oxidado na presença de oxigênio (13). Complexos híbridos orgânico-inorgânicos contendo o HPW inserido em uma matriz ormosil com funcionais orgânicos amina, nitrila e fenila, apresentam efeitos fotocromico intensos no UV (13, 14, 15). Nestes complexos foram analisadas propriedades óticas como transparência no estado oxidado, tempo de persistência da coloração após irradiação e variação de absorbância após irradiação, em função da concentração dos três

tipos de funcionais orgânicos, com a finalidade de otimizar uma formulação apropriada para operar como dosímetro de radiação UV.

A estrutura amorfa destes materiais híbridos, resultante de reações de hidrólise e condensação simultâneas, é relativamente complexa. Existem três componentes principais na estrutura:

- a matriz inorgânica de silicatos, que é responsável pelas propriedades mecânicas dos complexos;
- os grupos orgânicos, que se conectam com a matriz de silicatos através de ligações covalentes, formando a matriz ormosil, e fornecem elétrons para a redução do HPW;
- e o poliânion de HPW, responsável pela atividade fotocromica, que interage com os grupos funcionais das cadeias orgânicas do ormosil.

O objetivo deste trabalho é caracterizar isoladamente cada um destes três constituintes que formam o híbrido, para então analisar a interação entre eles. A análise estrutural dos complexos híbridos a nível molecular é de importância tanto para o entendimento básico do processo fotocromico como para otimizar os métodos de preparação.

A natureza local do fenômeno da RMN, sensível às diferenças no ambiente eletrônico ao redor da espécie nuclear ressonante, é especialmente apropriada para estudar estes materiais, que apresentam desordem estrutural. A possibilidade de discriminar e quantificar espécies não equivalentes (química ou estruturalmente) permite à RMN fornecer informação potencialmente valiosa para determinar as propriedades estruturais dos complexos e sua possível influência no processo fotocromico.

Nos xerogéis, a RMN de ^{13}C e ^{29}Si permite avaliar a extensão das reações, determinando a presença de grupos moleculares orgânicos ligados a Si. A RMN de ^{29}Si é especialmente adequada para descrever o estado de condensação da rede de silicatos do xerogel, e obter uma representação da topologia dominante da rede de silicatos.

No estudo de compostos de POMs, a RMN de ^{31}P de alta resolução esta bem estabelecida como uma técnica de extrema sensibilidade frente a mudanças estruturais do poliânion ou do ambiente de coordenação (16, 17). É em princípio possível determinar se existem diferentes tipos de coordenação do POMs com as cadeias orgânicas, ou ainda se ocorre aglomeração dos poliânions, em função da concentração e do tipo de precursor utilizado. Por outro lado, uma possibilidade interessante é a aplicação da RMN no análise de amostras irradiadas, com o intuito de identificar mudanças eletrônicas ao redor dos núcleos de ^{31}P nos poliânions.

No capítulo 2 deste trabalho serão apresentados alguns conceitos gerais sobre a formação dos complexos híbridos orgânico-inorgânicos, detalhes estruturais a respeito dos componentes e sobre o processo de fotocromismo. No capítulo 3 são discutidos os princípios básicos de RMN e as técnicas experimentais de RMN utilizadas, como rotação em torno do ângulo mágico (MAS), polarização cruzada, ressonância dupla de eco de spin (SEDOR) e correlação heteronuclear (HETCOR). No capítulo 4 é apresentada a montagem experimental utilizada nas medidas de RMN. O capítulo 5 é descrito o processo de preparação do conjunto de amostras analisadas. A descrição dos resultados experimentais e sua análise são realizadas no capítulo 6. A descrição abrangente da estrutura e dinâmica dos complexos é apresentada no capítulo 7.

Capítulo 2

2 Complexos híbridos orgânico-inorgânicos

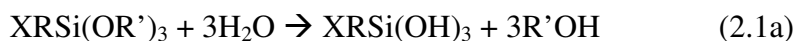
Os materiais fotocromicos alvo de estudo neste trabalho são complexos híbridos de heteropolioxometalatos e sílica modificada organicamente (ormosil) que apresentam propriedades fotocromicas na faixa do ultravioleta. O heteropolioxometalato utilizado é um heteropoliânion do tipo Keggin, que interage fracamente com a matriz ormosil de silicatos. O heteropoliânion é o responsável pelo fotocromismo, e os grupos funcionais das cadeias orgânicas atuam como coadjuvantes no processo.

Neste capítulo inicialmente serão apresentados os compostos que dão origem à matriz ormosil – os organossilanos. Serão apresentadas descrições do processo sol-gel, responsável pela formação da matriz ormosil, das propriedades fundamentais dos heteropoliânions do tipo Keggin, e dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Por último será discutido o efeito fotocromico em materiais contendo heteropoliânions do tipo Keggin, principalmente o ácido 12-tungstofosfórico (HPW).

2.1 Organossilanos

Organossilanos constituem uma classe de compostos que possuem estrutura do tipo $XRSiY_3$, onde X é um grupo organofuncional, R é uma cadeia alquílica e Y um grupo hidrolisável do tipo OR' . Neste trabalho os grupos organofuncionais dos precursores utilizado para preparação das amostras são do tipo amina, nitrila, fenila e epóxi. Os grupos Y destes precursores são grupos metóxi ou etóxi, realizando uma ligação do tipo Si-O-C.

A aplicabilidade destes organossilanos é determinada pela reatividade dos seus grupos Y , que levam à produção de grupos silanóis que, por sua vez, podem reagir com silanóis pré-formados no ambiente de reação (provenientes de outros organossilanos, ou de grupos silicato), via reação de condensação. Na equação 2.1 é exibida uma reação de condensação de silanóis gerados a partir da hidrólise de dois organossilanos (13).



Na equação 2.1b o destaque em negrito evidencia a presença de pontes do tipo Si-O-Si.

Em materiais híbridos orgânico-inorgânicos, obtidos da combinação dos organossilanos com um aditivo, via processo sol-gel, o grupo organofuncional X representa papel fundamental na conexão entre a parte orgânica e inorgânica do composto. Silanos com grupos do tipo haleto, ou mesmo amina, por exemplo, reagem facilmente com substratos hidroxilados, formando ligações do tipo ponte de hidrogênio, ou até ligações covalentes (18).

2.2 O processo sol-gel

O processo sol-gel é, hoje em dia, bem estabelecido, e utilizado extensamente para a obtenção de diversos materiais com diferentes aplicações químicas, físicas e mecânicas. Estes materiais incluem:

- derivados híbridos baseados em sílica e/ou siloxanos;
- materiais funcionais orgânico-inorgânicos;
- materiais porosos sintetizados na presença de surfactantes;
- sistemas do tipo parasito-hospedeiro envolvendo moléculas imobilizadas em estruturas porosas.

Todos estes sistemas podem ser considerados nanocompósitos, cujas propriedades físicas e químicas são relacionadas à homogeneidade da matriz de óxidos do complexo, e à natureza química das interfaces entre os nanocomponentes envolvidos (19).

Sols são dispersões de partículas coloidais (partículas com diâmetro entre 1nm e 100nm) em um líquido. Um gel é uma rede rígida interconectada, com poros de dimensões submicrométricas e cadeias poliméricas, as quais apresentam comprimento médio maior do que um micrômetro. A transição sol-gel, ou gelatinização, é quando um sol se transforma em gel pelo estabelecimento de ligações entre suas partículas, ou espécies moleculares, o que leva à formação de uma rede sólida tridimensional. A secagem do gel resulta em um complexo chamado xerogel (20).

Dependendo da natureza do precursor utilizado, o processo sol-gel se divide em duas classes, a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos) e a dos alcóxidos, principalmente alcóxidos de

silício, sendo a última classe utilizada para a obtenção dos complexos deste trabalho. Um precursor alcóxido líquido, como $\text{Si}(\text{OR})_4$ (sendo R um grupo metil, propil ou butil), é hidrolisado na presença de um solvente orgânico, levando à formação silanóis, que formam um gel através da polimerização via condensação (13).

2.3 Heteropoliânions do tipo Keggin

Alguns metais de transição (como V, Nb, Mo, W), em seus estados de mais alta oxidação, podem formar clusters de ânions do tipo metal-oxigênio, comumente chamados de polioxometalatos (POM's) (21). As aplicações dos POM's são ligadas principalmente à sua propriedade de redução multivalente reversível, resposta fotoquímica, condutividade, alta acidez, estabilidade com relação à umidade e à temperatura, dentre outras (21, 22). Uma classe de POM's vastamente explorada na literatura são os heteropoliácidos, ou heteropoliânions do tipo Keggin, cuja estrutura apresenta um tetraedro XO_4 central rodeado por 12 octaedros MO_6 , sendo M um metal de transição e X usualmente um elemento do grupo principal. O heteropoliânion utilizado neste trabalho é o ácido 12-tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, abreviado como HPW), cuja estrutura é exibida na figura 2.1. O HPW é o heteropoliânion de acidez mais forte dentre os poliânions de Keggin (23). Os POM's, particularmente o HPW, devido a suas propriedades, são amplamente utilizados como aditivos em matrizes orgânico-inorgânicas obtidas pelo processo sol-gel. Estes complexos híbridos apresentam diversas propriedades, como condutividade iônica, eletrocromismo e fotocromismo (22). Com essas propriedades estes complexos são utilizados em diversas aplicações, como participação em processos catalíticos e eletrocatalíticos, compostos fotocromáticos e eletrocromáticos, filmes resistentes à corrosão, modificação de superfícies de eletrodos, sensores, dentre outras (22).

Os heteropoliânions do tipo Keggin, na presença de moléculas de água, formam estruturas cristalinas. A estrutura mais estável em condições ambientes contém seis moléculas de água por unidades de HPW, sendo que os poliânions encontram-se nos pontos de rede de uma cela cúbica de corpo centrado (BCC), conectados por moléculas H_5O_2^+ ao longo das faces do cubo. Esta estrutura é estável até temperaturas da ordem de 573 K (23).

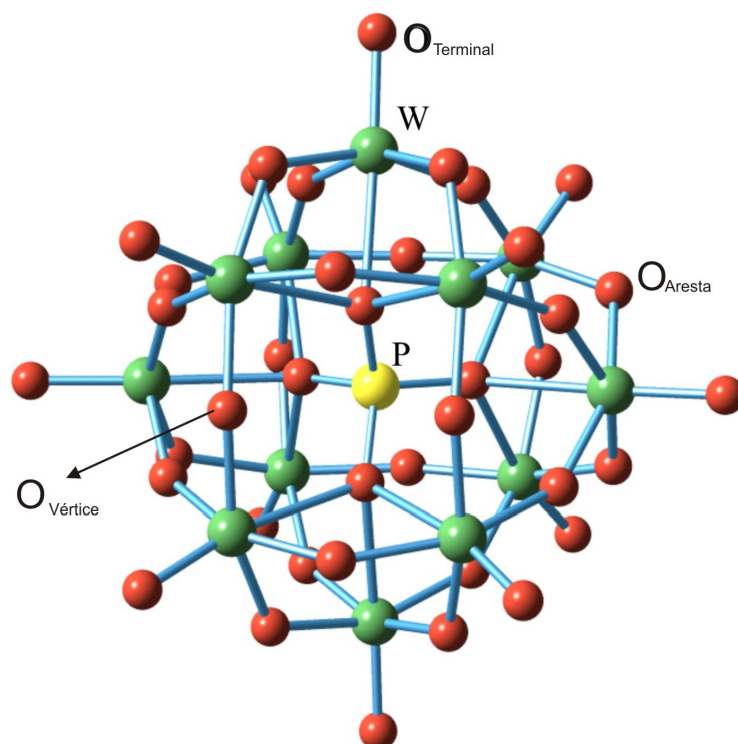


Figura 2.1 – Estrutura do heteropoliânion HPW.

De acordo com resultados de difração de raios-x e nêutrons em diferentes compostos cristalinos contendo o poliânion de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, há três tipos de oxigênio que podem formar ligações com H (ver figura 2.1) (24,25):

- $\text{O}_{\text{terminal}}$, são os átomos de oxigênio mais externos do poliânion, que estão ligados a um átomo de tungstênio.
- $\text{O}_{\text{vértice}}$, fazendo pontes do tipo W-O-W, sendo que os dois W fazem ligação com diferentes oxigênios do tetraedro central PO_4 .
- O_{aresta} , fazendo pontes do tipo W-O-W, sendo que os dois átomos W compartilham o mesmo oxigênio do tetraedro central PO_4 .

As distâncias P-O correspondentes a estes sítios, determinadas por difração de raios-x e nêutrons em cristais de $\text{HPW} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, são $\text{P-O}_{\text{aresta}}=3,97\text{\AA}$, $\text{P-O}_{\text{vértice}}=3,42\text{\AA}$ e $\text{P-O}_{\text{terminal}}=5,30\text{\AA}$ (24,25). No $\text{HPW} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as posições das espécies H_5O_2^+ formando o ambiente de coordenação do poliânion são identificadas por difração de nêutrons. Entretanto as posições dos três prótons em HPW não hidratado são difíceis de determinar por difração de nêutrons (23). A determinação dos O onde se estabelecem as ligações com H no HPW é um problema extensivamente discutido na literatura. Em experimentos de infravermelho (IR), Lee (26) estudou o efeito causado nas ligações $\text{W}=\text{O}_{\text{terminal}}$, $\text{W}-\text{O}_{\text{aresta}}-\text{W}$ e $\text{W}-\text{O}_{\text{vértice}}-\text{W}$, pela troca de

hidrogênio por deutério em cristais de HPW não hidratados. A banda da ligação $W=O_{\text{Terminal}}$ aparecia em 1007 cm^{-1} para compostos com ambos os isótopos e a banda da ligação $W-O_{\text{Vértice}}-W$ aparecia em 899 cm^{-1} para compostos hidrogenados e 903 cm^{-1} em compostos deuterados. Já a banda da ligação $W-O_{\text{Aresta}}-W$ aparecia em 798 e 768 cm^{-1} para compostos hidrogenados e 814 e 744 cm^{-1} para compostos deuterados. Como o maior desvio foi observado na ligação $W-O_{\text{Aresta}}-W$, concluiu-se que o sítio preferencial para protonação fosse o O_{Aresta} (26).

Experimentos de ^{17}O -RMN realizados por Kozhevnikov (27) comparavam os espectros de cristais não hidratados de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW) enriquecidos com ^{17}O , com espectros de PW em solução de água deuterada (D_2O). Foi observado que o pico correspondente aos oxigênios O_{Terminal} para a solução apresentava uma diferença de desvio de -60ppm com relação ao observado para o PW em estado sólido. Os outros dois oxigênios protonáveis, O_{Aresta} e $O_{\text{Vértice}}$ apresentavam praticamente o mesmo desvio, tanto na solução quanto no sólido. Concluiu-se então que o oxigênio O_{Terminal} seria o sítio mais provável para protonação (27).

Através de experimentos de ressonância dupla de spin-eco (SEDOR) $\{^1\text{H}\}-^{31}\text{P}$ (para detalhamento da técnica de SEDOR vide seção 3.4.2), Ueda e colaboradores (28) mediram indiretamente as distâncias interatômicas H-P, através do acoplamento dipolar heteronuclear entre as espécies. A distância H-P obtida experimentalmente foi de $0,5 \pm 0,02\text{ nm}$. Comparando com dados de difração de raios-X, e considerando que as ligações P-O-H formassem um ângulo de 180° , o oxigênio mais provável para a protonação seria o O_{Aresta} , cuja distância P-O-H resulta em $0,11\text{ nm}$ (28). Para confirmar este resultado foi medido um espectro de ^1H -RMN, cuja largura era $4,7\text{ KHz}$. Considerando a distância P-H de $0,11\text{ nm}$ eles calcularam o efeito dos acoplamentos dipolares homo e heteronucleares sobre o espectro de ^1H , obtendo larguras teóricas de $2,7\text{ KHz}$ para ligações H- $O_{\text{Vértice}}$ e $3,8\text{ KHz}$ para ligações H- O_{Aresta} . Como a última se aproximou mais do valor experimental, concluiu-se que o oxigênio mais provável de protonação seria o O_{Aresta} (28).

Através da combinação de resultados de ressonância dupla de ecos rotacionais (REDOR) e cálculos teóricos baseados na teoria do funcional densidade (DFT), Yang e colaboradores (23) determinaram que as diferenças de energia entre as ligações de hidrogênio com os diferentes oxigênios são pequenas, e os três tipos de oxigênio poderiam ser sítios de protonação igualmente prováveis.

2.4 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos

Existem três tipos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. No primeiro tipo os componentes orgânicos e inorgânicos interagem fracamente, através de interações de Van der Waals ou pontes de hidrogênio. O segundo tipo abrange materiais cujas partes orgânicas e inorgânicas interagem via ligações covalentes. Um terceiro tipo de materiais é uma mistura dos dois primeiros tipos, são materiais que apresentam interações covalentes entre um grupo orgânico e outro inorgânico, e ao mesmo tempo interações fracas entre o grupo orgânico e um segundo grupo inorgânico (14). Os materiais estudados neste trabalho pertencem à última classe, e o seu processo de formação será explicado nesta seção.

Uma das maneiras de se incorporar materiais orgânicos nos xerogéis, é através da utilização de organossilanos. Em solução, através de reações como a da equação 2.1, são formadas matrizes híbridas orgânico-inorgânicas, ou ormosil. Os ormosils são constituídos de uma rede de silicatos rígida, que interage através de ligações covalentes, com o componente orgânico (13). Estes materiais são extremamente estáveis cinética e termodinamicamente, mesmo em meios fortemente ácidos ou fortemente básicos. Além disso, o grupo organofuncional pode ser escolhido de acordo com a aplicação desejada. O grau de porosidade destes ormosils é tal que eles podem ocluir vários tipos de compostos, como enzimas, catalisadores, sondas fluorescentes, fármacos e compostos como os POM's (14), gerando assim materiais híbridos orgânico-inorgânico que conjugam as propriedades estruturais e funcionais dos ormosils com as propriedades específicas dos compostos incorporados. Além disso, a interação entre a parte orgânica e inorgânica pode gerar novas propriedades, resultando assim materiais com propriedades diferentes das encontradas em seus precursores ou em outros materiais puros (29). De particular interesse para este trabalho são os materiais híbridos contendo POM's, mais particularmente o HPW. A fim de se melhorar as propriedades desejadas nos materiais híbridos, a escolha dos organossilanos utilizados para a formação do xerogel é de fundamental importância.

Estudos revelam que um aumento no tamanho da cadeia alquílica dos organossilanos leva a um decréscimo no grau de condensação, ou seja, os átomos de silício realizam menos pontes do tipo Si-O-Si (30). A adição de tetraetóxissilano (TEOS) durante o processo de hidrólise aumenta o grau de condensação do ormosil, compensando a redução causada pelo aumento nas cadeias alquílicas e melhorando a conectividade da rede (30). Esta compensação

é observada em experimentos de ^{29}Si -RMN que serão relatados no capítulo 6. Vários tipos de trialcóxissilanos podem ser incorporados na matriz ormosil para que haja melhoras em propriedades específicas, como hidrofobicidade, reatividade e flexibilidade na rede inorgânica (13).

Nos complexos analisados neste estudo, incorpora-se o HPW em uma matriz ormosil, que contém grupos amina. Em xerogéis contendo HPW, constata-se que compostos com grupos aminas atuam como fornecedores de contra-íons para o processo de redução do HPW, e conseqüentemente, como será visto na próxima seção, são de fundamental importância para a geração de materiais fotocromômicos (12).

2.4 Fotocromismo

O termo fotocromismo refere-se ao fenômeno reversível através do qual um material pode mudar de cor, por meio da incidência de radiação eletromagnética (UV, visível ou IR). O processo reverso pode ocorrer através da exposição do material a luz em diferentes frequências, por aquecimento na ausência de luz, por polarização eletroquímica ou por oxidação química (2). Os materiais fotocromômicos preparados a partir da incorporação de POM's, particularmente o HPW, são de grande interesse tecnológico, pois as propriedades obtidas não dependem somente das propriedades dos compostos individuais, mas também da interface e do sinergismo entre eles. Esta última característica torna possível o "controle" do comportamento fotocromômico através de alterações na interface de interação entre os componentes orgânicos e inorgânicos do material.

POM's podem ser reduzidos fotoquimicamente, formando espécies coloridas de valência mista, sem perder sua estrutura e integridade, devido à sua geometria especial. POM's não reduzidos apresentam bandas de transferência de carga (TC) oxigênio-metal ($O \rightarrow M$) aparecendo na faixa do UV. Esta banda de transferência de carga é a única banda de absorção de POM's oxidados, visto que eles apresentam configuração eletrônica d^0 (12). Quando materiais híbridos contendo POM's são irradiados com luz na faixa do UV, os elétrons são excitados, passando de níveis de mais baixa energia, ou seja, do orbital $2p$ do oxigênio, para níveis de energia mais elevados, que são principalmente os orbitais d do metal. Conseqüentemente a configuração eletrônica do metal deixa de ser d^0 e passa a ser d^I . Esses

elétrons no nível d^1 facilitam a absorção na faixa do visível via transições $d-d$ entre os sítios metálicos vizinhos que apresentam diferentes estados de valência (2).

O efeito fotocromico pode apresentar características diferentes quando os POM's são combinados com diferentes tipos de compostos orgânicos, como por exemplo, compostos com grupos amina. O processo pelo qual o fotocromismo é alterado na presença de um grupo amina ocorre como segue. Um hidrogênio pertencente ao grupo amina realiza ponte de hidrogênio com um oxigênio do POM, sendo assim a foto-excitação das bandas TC $O \rightarrow M$ induz uma transferência do próton do grupo amina para o oxigênio do site foto-reduzido do octaedro MO_6 (figura 2.2). O próton transferido para o átomo de oxigênio interage com o elétron do nível d^1 do metal. Enquanto isso o buraco deixado em um átomo de oxigênio, como resultado da transição $O \rightarrow M$, interage com elétrons não-ligantes do átomo de nitrogênio, formando um complexo de transição de carga, resultando na separação de elétrons e buracos produzidos pelas transições TC $O \rightarrow M$ no POM, levando a uma estabilização do estado de coloração (12).



Figura 2.2 – Processo de formação do complexo de transferência de carga entre um POM e um grupo amina.

Este mecanismo é aceitável para explicar o processo de fotocromismo em complexos híbridos de HPW e grupos orgânicos contendo grupos amina. O processo de retorno à coloração original acontece na presença de oxigênio. O átomo metálico é oxidado pela transferência do elétron do nível d^1 para a molécula de oxigênio.

A obtenção de xerogéis com resposta fotocromica mais rápida e intensa está relacionada com a escolha do grupo funcional dos organossilanos. Segundo Carvalho (14), grupos nitrila também participam do processo de fotocromismo, gerando xerogéis com efeito fotocromico mais intenso (maior variação de absorbância na faixa do visível após irradiação) do que o observado em xerogéis contendo grupos amina.

CAPÍTULO 3

3 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

3.1 Introdução

A técnica de RMN é extensamente utilizada em Física de Materiais para caracterização de estruturas a nível molecular e atômico. A interação fundamental nesta técnica é o acoplamento entre o momento de dipolo magnético de um núcleo com um campo externo. Esta interação faz com que as possíveis energias do sistema sejam quantizadas em níveis discretos. A técnica de RMN consiste em perturbar este sistema com radiação eletromagnética cuja energia seja a igual à diferença de energia entre os níveis do sistema. Depois de desligada a perturbação o sistema tende a voltar ao equilíbrio. No retorno ao equilíbrio é possível obter informações a cerca do sistema em questão. Neste capítulo serão descritos os princípios básicos e as técnicas de RMN aplicadas neste trabalho.

3.2 Teoria de RMN

3.2.1 Teoria básica

O núcleo atômico possui um momento angular de spin J e um momento magnético μ que satisfazem a relação

$$\mu = \gamma J, \quad (3.1)$$

onde γ é um escalar chamado de constante giromagnética (31). Em mecânica quântica estes momentos são tratados como operadores que obedecem à álgebra de momento angular. Pode-se definir um operador momento angular obedecendo a relação

$$\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I} \quad (3.2)$$

sendo \mathbf{I} um operador adimensional, conhecido como momento de spin (31).

Considerando um núcleo com momento magnético $\boldsymbol{\mu}$, na presença de um campo magnético \mathbf{H} , a energia de interação do momento magnético com o campo é $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$, e a hamiltoniana do sistema é simplesmente:

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}. \quad (3.3)$$

Escolhendo um sistema de coordenadas tal que $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{k}^*$, temos

$$\hat{H} = -\gamma \hbar H_0 I_z. \quad (3.4)$$

A hamiltoniana da equação 3.4 é conhecida como “hamiltoniana de interação Zeeman”. Os autovalores desta hamiltoniana são simplesmente os autovalores do operador de spin I_z multiplicados por $\gamma \hbar H_0$. Então as energias possíveis do sistema são:

$$E = -\gamma \hbar H_0 m \quad m = I, I-1, \dots, -I, \quad (3.4)$$

onde $I(I+1)$ são os autovalores do operador \mathbf{I}^2 (31).

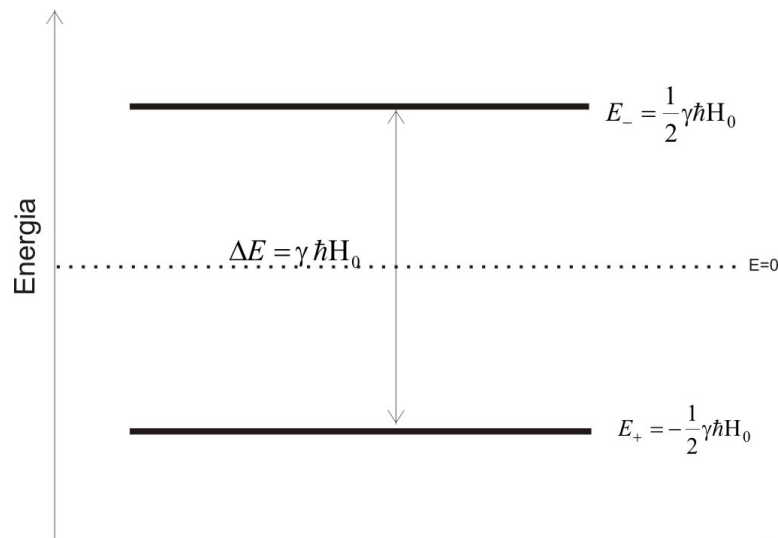


Figura 3.1 - Níveis de energia para o núcleo de spin $1/2$ (γ positivo) em um campo magnético externo H_0 .

Para o caso de um núcleo com spin $I=1/2$, que é o caso dos núcleos estudados neste trabalho (^{31}P , ^{29}Si e ^{13}C), resulta $m = \pm \frac{1}{2}$, e existem dois níveis de energia, um para $m = \frac{1}{2}$ e

* Neste trabalho, as letras em negrito \mathbf{i} , \mathbf{j} e \mathbf{k} representam versores nas direções x y e z (do eixo de coordenadas cartesiano) respectivamente.

outro para $m = -\frac{1}{2}$. Os níveis de energia estão representados na figura 3.1, e a diferença entre eles é:

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 \quad (3.5)$$

De acordo com a relação de Planck ($\Delta E = \hbar \omega$) é possível provocar transições entre os níveis de energia através da aplicação de ondas eletromagnéticas de frequência

$$\omega_0 = \gamma H_0. \quad (3.6)$$

Para campos típicos usados em laboratórios essa frequência se situa na faixa de rádio frequência (rf).

Em um sistema macroscópico, de muitos spins, a soma sobre todos os vetores momento magnético resulta no vetor \mathbf{M} , que é denominado magnetização total do sistema.

$$\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i. \quad (3.7)$$

Considerando que este sistema de muitos spins (todos com $I=1/2$) esteja em equilíbrio a uma temperatura T , e exista um campo magnético H_0 aplicado na direção z , os níveis de energia estarão ocupados da seguinte forma, N_+ spins com $m = 1/2$ (spins up) e energia E_+ , e N_- spins com $m = -1/2$ (spins down) e energia E_- . Desconsiderando que haja interação entre os spins, este sistema corresponde a um sistema de partículas não interagentes, e obedece à estatística de Boltzmann. Sendo assim a razão entre as populações é dada pela equação 3.8, onde k_B é a constante de Boltzmann (31).

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}. \quad (3.8)$$

Como a exponencial do lado direito da equação 3.8 é menor do que a unidade, então $N_+ > N_-$. Sendo assim, neste modelo, a magnetização resultante em estado de equilíbrio \mathbf{M}_0 será sempre um vetor na direção positiva do eixo z , ou seja, na direção do campo aplicado.

3.2.2 Evolução do vetor magnetização

Considere um sistema de muitos spins não interagentes, sob a ação de um campo \mathbf{H} , e que estes spins sejam da mesma espécie, ou seja, possuem valores idênticos de γ . O momento angular total do sistema \mathbf{J}_T satisfaz então a relação

$$\gamma \mathbf{J}_T = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i = \mathbf{M}. \quad (3.9)$$

O torque magnético é simplesmente a variação do momento angular \mathbf{J} , então, utilizando a equação 3.9, a equação para a evolução da magnetização \mathbf{M} com o tempo fica:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M} = \mathbf{M} \times (\gamma \mathbf{H}). \quad (3.10)$$

Pode-se escrever esta equação em um sistema de coordenadas rotante (SR), com vetor velocidade angular $\boldsymbol{\Omega}$, na mesma direção do campo magnético \mathbf{H} . No referido sistema, a equação 3.10 deverá sofrer a seguinte correção (31):

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M} = \mathbf{M} \times (\gamma \mathbf{H} + \boldsymbol{\Omega}). \quad (3.11)$$

Analisando a equação 3.11, vê-se que o movimento do vetor \mathbf{M} no SR obedece a mesma equação obtida para o sistema de coordenadas do laboratório, desde que se defina um campo efetivo \mathbf{H}_e dado por:

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma}. \quad (3.12)$$

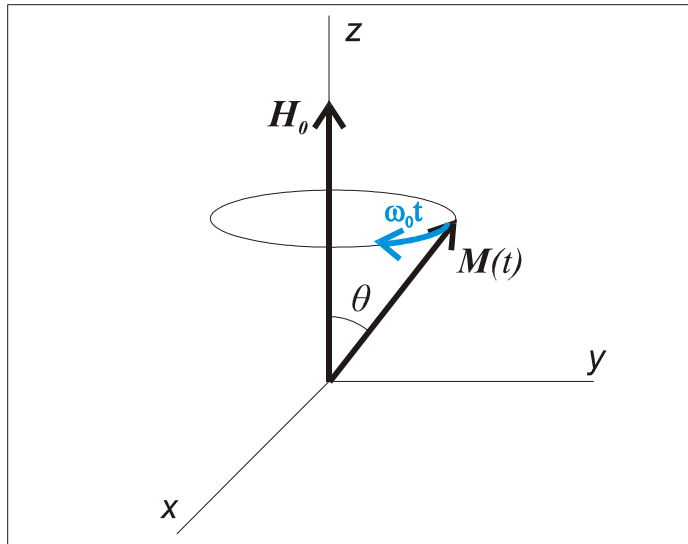


Figura 3.2 – Movimento de precessão do vetor magnetização sob a influência de um campo estático.

Como feito anteriormente, pode-se escolher um sistema de coordenadas laboratório, tal que o campo \mathbf{H}_0 esteja na direção z ($\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{k}$). Escolhendo convenientemente o vetor velocidade angular $\boldsymbol{\Omega}$ do SR como sendo $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma H_0 \mathbf{k}$. Para este particular SR o torque magnético é zero, e o vetor magnetização se mantém constante, ou seja, o SR acompanha o movimento da magnetização. Considerando o sistema laboratório, o vetor magnetização precessiona em

torno do campo \mathbf{H}_0 , formando um ângulo θ fixo com o mesmo, como ilustrado na figura 3.2, com uma frequência angular $\omega_0 = -\gamma H_0 k$, que é conhecida como frequência de Larmor.

3.2.3 O efeito de campos oscilantes

O princípio básico em experimentos de RMN é a perturbação da condição de equilíbrio do sistema, para posterior observação do retorno ao equilíbrio. Classicamente a condição de equilíbrio para um sistema de spins na presença de um campo magnético constante H_0 na direção z é dada pela orientação do vetor magnetização coincidente com a direção do campo \mathbf{H}_0 . Para retirar a magnetização de sua condição de equilíbrio é preciso gerar algum torque sobre esta, que a afaste de sua posição inicial. Para gerar este torque aplica-se um campo magnético na direção transversal à magnetização. Uma vez afastada de certo ângulo da direção z a magnetização passa a precessionar em torno de \mathbf{H}_0 . Sendo assim, a maneira mais efetiva de provocar deflexão na magnetização é através da aplicação de um campo transversal rotatório, que acompanhe o movimento de precessão da magnetização em torno de \mathbf{H}_0 . Nesta seção será discutida a geração deste campo rotatório e o seu efeito sobre o vetor magnetização.

Para perturbar o sistema de spins em RMN utilizam-se campos oscilantes cujas frequências estão em ressonância com o spin que se quer observar. A fim de eliminar na equação de movimento a dependência temporal do campo magnético aplicado, adota-se um SR onde o campo \mathbf{H}_1 seja estático. Experimentalmente, este campo é gerado utilizando-se uma bobina orientada perpendicularmente ao campo magnético aplicado (mais adiante será mostrado que, para certos experimentos, a orientação pode não ser perpendicular). Ao sistema de spins da seção anterior aplica-se um campo oscilante na direção da bobina, ou seja, direção x do sistema de coordenadas do laboratório, dado por:

$$\mathbf{H}_x(t) = H_{x0} \cos(\omega t) \mathbf{i}. \quad (3.13)$$

Este campo pode ser escrito como a soma de duas componentes de módulo H_1 que giram no plano xy , como ilustrado na figura 3.3, satisfazendo as equações:

$$\mathbf{H}_R = H_1 \{ \mathbf{i} \cos(\omega t) + \mathbf{j} \operatorname{sem}(\omega t) \} \quad (3.14)$$

$$\mathbf{H}_L = H_1 \{ \mathbf{i} \cos(-\omega t) + \mathbf{j} \operatorname{sem}(-\omega t) \}$$

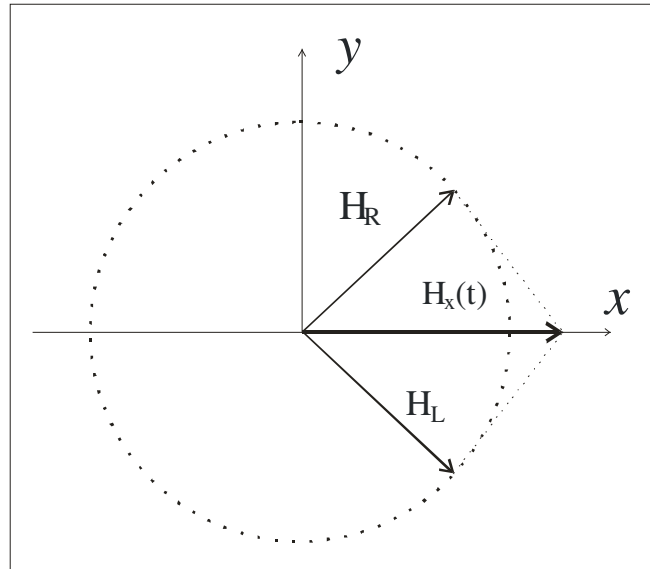


Figura 3.3 - Decomposição de um campo oscilante linear em duas componentes rotantes (31).

Podemos escrever as equações 3.14 como uma única expressão, substituindo a constante positiva ω por um valor ω_z que pode tomar valores tanto positivos quanto negativos. Sendo assim, o campo oscilante no plano xy pode ser escrito como

$$\mathbf{H}_I(t) = H_I \{ \mathbf{i} \cos(\omega_z t) + \mathbf{j} \sin(\omega_z t) \}, \quad (3.15)$$

Considerando que o módulo de ω_z coincida com a frequência de Larmor do sistema de spins, uma das componentes de $\mathbf{H}_I(t)$ está em ressonância com o sistema, enquanto a outra está com frequência relativa duas vezes maior. Podem-se definir dois tipos de SR, um que esteja em fase com H_R e outro que esteja em fase com H_L , os SR terão frequência $\Omega = \omega_z = \pm \omega$, onde o valor positivo corresponde a H_R e negativo a H_L . Neste sistema a equação da evolução da magnetização fica:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M} = \mathbf{M} \times \mathbf{H}_e, \quad (3.11)$$

onde \mathbf{H}_e é dado por: $H_e = k \left(H_0 \pm \frac{\omega}{\gamma} \right) + H_1 \mathbf{i}$. Neste SR o vetor magnetização vai precessionar em torno do campo efetivo \mathbf{H}_e (31).

Agora será analisado o efeito do campo oscilante sobre a magnetização quando $\omega = \gamma H_0$. Considerando $\omega_z = \omega$, e ressaltando que para os campos típicos utilizados em laboratório $H_0 \gg H_1$, neste caso o campo efetivo no SR terá uma forte componente na direção z e uma pequena contribuição na direção x , formando um pequeno ângulo com o campo H_0 . Assim, ao executar o movimento de precessão a magnetização não se afastará

significativamente de sua posição de equilíbrio, e por isso a contribuição H_R do campo oscilante não tem efeito significativo sobre a evolução da magnetização e será desconsiderada nesta descrição. Agora, considerando $\omega_z = -\omega$, neste caso o campo efetivo para um SR de frequência $\Omega = -\omega$, em fase com o campo H_1 é simplesmente $H_e = H_1 i'$ (onde i' é o versor na direção x do SR) e a equação da evolução temporal da magnetização fica:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M} = (\mathbf{M} \times \mathbf{i}') H_1, \quad (3.12)$$

cuja condição inicial é dada pela magnetização de equilíbrio do sistema de spins, $\mathbf{M}(t=0) = M_0 \mathbf{k}$. De acordo com a equação 3.12, a magnetização precessiona em torno do eixo x do SR, permanecendo no plano zy , e formando instantaneamente um ângulo $\theta(t)$ com o eixo z dado por

$$\theta(t) = \gamma H_1 t = \omega_1 H_1, \quad (3.13)$$

conforme ilustra a figura 3.4. Quando este campo oscilante $H_1(t)$ tem um tempo de duração finito, em RMN ele é chamado de pulso de rf. O tempo de duração do pulso de rf (τ_{rf}) pode ser controlado para girar a magnetização em certo ângulo desejado (θ_{rf}), e este ângulo é denominado ângulo de “flip”.

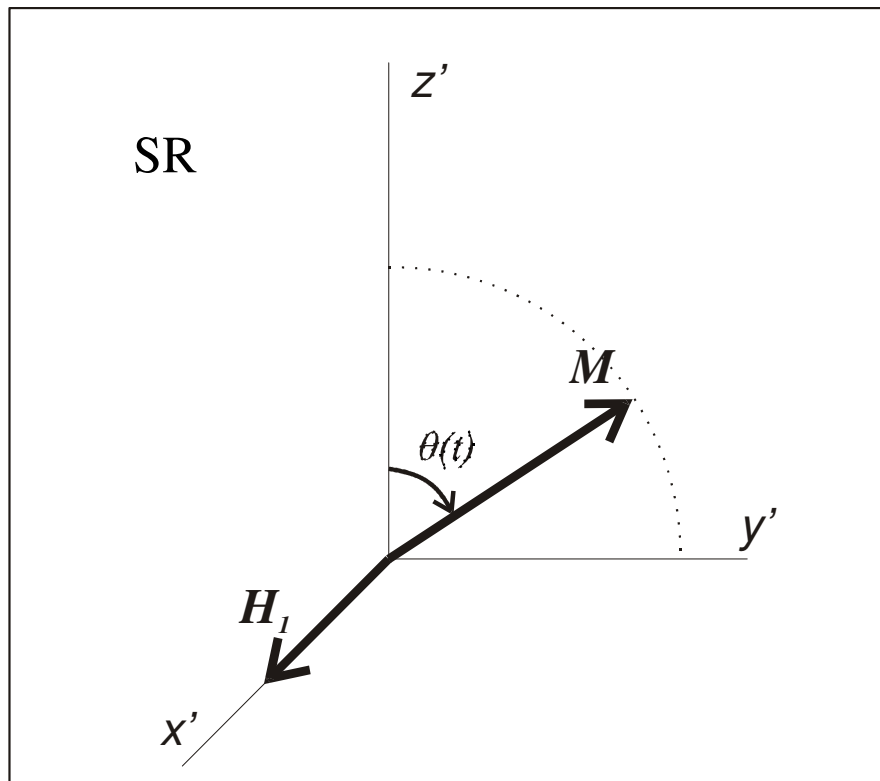


Figura 3.4 – Movimento de precessão do vetor magnetização em torno de um campo oscilante H_1 em ressonância, visto no sistema rotante.

Dois pulsos de rf muito usados em RMN são os pulsos que correspondem a ângulos de flip de π e de $\pi/2$.

3.2.4 Retorno ao equilíbrio

Após a aplicação de um pulso de rf, o sistema tende a retomar para o estado de equilíbrio. Os tempos que governam a evolução da magnetização no retorno ao equilíbrio são chamados tempos de relaxação, e se dividem em dois:

- *Relaxação transversal (T_2)*: conhecida como relaxação spin-spin, é o tempo que a componente de magnetização no plano xy demora a se anular. Ocorre devido às defasagens irreversíveis entre as frequências de precessão individuais de cada spin, originadas na presença de campos magnéticos locais flutuantes que se somam ao campo externo B_0 .
- *Relaxação longitudinal (T_1)*: conhecida como relaxação spin-rede, é o tempo que a magnetização demora a se recuperar, até atingir o valor de equilíbrio M_0 na direção z . Ocorre devido a trocas de energia dos spins com a rede, fazendo com que as populações de spin up e down voltem a satisfazer a equação 3.8.

As equações fenomenológicas que regem a evolução temporal da magnetização são chamadas de equações de Bloch. As equações de Bloch constituem um sistema simples de equações diferenciais de primeira ordem, que levam em conta a equação do torque (equação 3.10), corrigida por parcelas negativas que decrescem linearmente com o inverso dos tempos de relaxação T_1 e T_2 . Considerando $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{k}$, as equações de Bloch são (31)

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (3.14a)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x - \frac{M_x}{T_2} = \gamma M_y H_0 - \frac{M_x}{T_2}, \quad (3.14b)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{T_2} = -\gamma M_x H_0 - \frac{M_y}{T_2}. \quad (3.14c)$$

As equações de Bloch constituem um modelo fenomenológico para explicar a evolução do vetor magnetização sob a influência de um campo aplicado, e não são validas

para todo sistema de spins. Mesmo sendo limitadas, as equações de Bloch permitem obter uma visão qualitativa de um experimento de RMN pulsada.

3.2.5 O sinal de RMN

Nesta seção se descreve a origem do sinal de RMN medido experimentalmente, deixando os detalhes instrumentais mais específicos para o capítulo 4.

Um magneto de campo uniforme e constante na região da amostra gera o campo $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{k}$. A bobina utilizada para gerar o pulso de rf, orientada na direção x , é utilizada também como antena para a obtenção do sinal de resposta do sistema de spins. Após o pulso, a magnetização tende a evoluir, conforme as equações 3.14. Ao executar o movimento de precessão, a componente M_x da magnetização, que oscila na direção da bobina, induz, de acordo com a lei de Faraday, uma tensão na bobina que oscila com a frequência de precessão do vetor magnetização, e decai com o tempo de relaxação T_2 . Esta tensão induzida na bobina é chamada de “free induction decay” (FID). Para um sistema de spins que está sujeito apenas à interação Zeeman, onde a magnetização precessiona com frequência ω_0 , o FID terá um decaimento exponencial do tipo:

$$V(t) = V_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \cos(\omega_0 t + \phi). \quad (3.15)$$

Em sólidos, cada núcleo está sob campos locais diferentes, e o FID é uma superposição de várias ondas amortecidas como a da equação 3.15. Para identificar as frequências presentes no FID, é realizada uma transformada de Fourier, obtendo-se assim o espectro de RMN, de onde podem ser obtidas informações a respeito da distribuição de frequências de ressonância presentes na amostra.

A técnica de RMN pulsada de polarização direta consiste em aplicar um pulso de rf que provoca uma rotação de $\pi/2$ no vetor magnetização (pulso de $\pi/2$), depois que o pulso é desligado o FID é detectado.

3.3 Interações do Spin Nuclear

A interação mais fundamental em RMN é a interação do spin nuclear com um campo H_0 aplicado, que recebe o nome de interação Zeeman, e cuja hamiltoniana é dada pela equação 3.4. Mas existem outros tipos de interações de spin que não foram tratadas até este ponto. Usualmente a hamiltoniana Zeeman (\hat{H}_z) é a interação dominante no sistema, e as outras interações de spin podem ser tratadas como perturbações de H_z . Nesta seção estudar-se-ão dois tipos de interações de spin pertinentes para as espécies nucleares analisadas neste trabalho, a interação de blindagem causada pela nuvem eletrônica e a interação dipolar magnética entre espécies vizinhas. Através das técnicas de RMN que serão descritas na seção 3.4 é possível utilizar estas interações para obter informações a respeito da vizinhança química do núcleo analisado. Pode-se também utilizar técnicas que eliminem o efeito de certas interações indesejadas sobre o espectro de RMN, como as técnicas de rotação em torno do ângulo mágico e desacoplamento de alta potência.

3.3.1 Desvio químico

A nuvem eletrônica ao redor do núcleo é influenciada pelo campo H_0 aplicado em laboratório, respondendo com uma contribuição de campo magnético local (H_L), que interage com o spin nuclear, provocando uma alteração na frequência de ressonância do mesmo. A esta interação dá-se o nome de interação de blindagem, e a alteração provocada na frequência de ressonância é conhecida como desvio químico (32).

Considerando as interações Zeeman e de blindagem, a hamiltoniana total do sistema será dada por:

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_{DQ} = -\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_0 - \gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\mathbf{H}_L \quad (3.16)$$

Em geral, a distribuição eletrônica não apresenta simetria esférica. Sendo assim, a resposta da nuvem eletrônica ao campo externo aplicado dependerá da orientação da molécula com relação ao campo. O campo local gerado pela nuvem eletrônica na região do núcleo será dado por:

$$\mathbf{H}_L = \boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{H}_0, \quad (3.17)$$

onde $\boldsymbol{\sigma}$ é um tensor que expressa a forma como a nuvem eletrônica responde a um campo externo aplicado. Este tensor é chamado de tensor de blindagem, e sua representação matricial é dada por:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

Este tensor apresenta duas contribuições:

- Contribuição diamagnética, gerada pelo movimento circular dos elétrons em torno do campo magnético aplicado. Este movimento produz um campo secundário que se opõe ao campo aplicado. Esta contribuição varia com o inverso do cubo da distância do elétron até o núcleo (32,33), e tem o efeito de aumentar a blindagem do núcleo.
- Contribuição paramagnética, resultante da mistura causada pelo campo magnético aplicado sobre os estados excitados que possuem propriedades paramagnéticas com o estado fundamental, criando uma pequena porção de paramagnetismo no estado fundamental da molécula. Esta contribuição varia consideravelmente, dependendo do ambiente nuclear, e tem o efeito de diminuir a blindagem do núcleo (32,33).

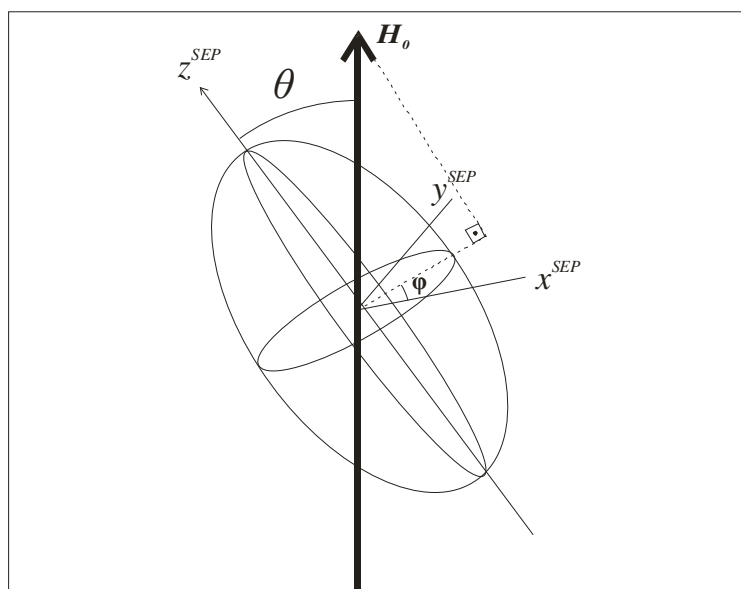


Figura 3.5 – Ilustração representativa do tensor de blindagem, e definição dos ângulos que indicam a orientação do campo magnético no SEP.

Por conveniência, pode-se definir um sistema de coordenadas cuja base seja composta pelos auto-vetores da matriz 3.18. Este sistema de coordenadas especial é chamado de sistema de eixos principais (SEP), e neste sistema a representação do tensor de blindagem é uma matriz diagonal, cujos termos σ_{ii}^{SEP} ($i = x, y, z$) são os auto-valores da matriz 3.18, e são chamados de valores principais do tensor. O tensor de blindagem no SEP pode ser ilustrado como um elipsóide cujos eixos de simetria coincidem com os eixos principais da interação, e

têm comprimento proporcional aos valores principais do tensor de blindagem (figura 3.5) (33,34).

Escrevendo o tensor de blindagem no referencial do laboratório, em termos de seus valores principais, a hamiltoniana de desvio químico fica

$$\hat{H}_{DQ} = \hbar I_z \omega_{DQ}, \quad (3.19a)$$

$$\text{onde} \quad \omega_{DQ} = -\omega_0 \sigma_{iso} - \frac{\omega_0 \Delta}{2} \{3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi\}. \quad (3.19b)$$

Nas equação 3.19b, os ângulos θ e ϕ são os ângulos que relacionam o SEP com o referencial do laboratório (vide figura 3.4). Os termos σ_{iso} , Δ e η são os parâmetros que caracterizam os valores principais, e são chamados respectivamente de desvio isotrópico, parâmetro de anisotropia e parâmetro de assimetria, e seus valores são (33)

$$\sigma_{iso} = \frac{\sigma_{xx}^{SEP} + \sigma_{yy}^{SEP} + \sigma_{zz}^{SEP}}{3}$$

$$\Delta = \sigma_{zz}^{SEP} - \sigma_{iso} \quad . \quad (3.20)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{xx}^{SEP} - \sigma_{yy}^{SEP}}{\sigma_{zz}^{SEP}}$$

Considerando as equações 3.19 e 3.16, a hamiltoniana total do sistema será semelhante à da hamiltoniana Zeeman, mas com uma frequência efetiva

$$\omega_e = \omega_0 + \omega_{DQ}. \quad (3.21)$$

Sendo assim, o efeito causado pela interação de blindagem, como dito anteriormente, é a de alterar a frequência da linha espectral. O desvio provocado no espectro de RMN pela interação de desvio químico é da ordem de KHz. Através dos deslocamentos observados pode-se retirar informações a respeito da vizinhança química dos átomos observados, como por exemplo as ligações químicas que realizam, ou até interações fracas com outros átomos.

Em uma amostra em pó, o SEP assume todas as orientações possíveis com relação ao campo externo, e isto gera um alargamento da linha espectral chamado de padrão de pó, que é a superposição das linhas de ressonância individuais de todos os cristalitos inseridos no pó.

Em laboratório, frequências absolutas como ω_e não são medidas diretamente. O que se faz é tomar valores de desvio isotrópico relativos aos valores experimentais de substâncias de referência. O desvio de frequência δ é definido como

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}, \quad (3.21)$$

onde ν é a frequência espectral absoluta da substância em estudo, e ν_{ref} é a frequência absoluta da substância de referência. Os valores típicos de δ produzidos pela interação de desvio químico são pequenos, da ordem de partes por milhão. A grande vantagem de se usar o valor relativo δ reside no fato dos valores não dependerem do campo magnético utilizado, facilitando assim a comparação entre resultados obtidos em diferentes condições.

3.3.2 Interação dipolar

Além de interagir com os elétrons ao redor do núcleo, o spin nuclear também pode interagir com outros spins nucleares através de interações de dipolo magnético. A energia de interação clássica entre dois dipolos magnéticos separados por uma distância r é dada por

$$E = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}, \quad (3.22)$$

e a hamiltoniana da interação dipolar para o caso de dois spins, I_1 e I_2 , com posição relativa $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ será então dada por (31):

$$\hat{H}_{dd} = -\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \left(\frac{I_1 \cdot I_2}{r^3} - 3 \frac{(I_1 \cdot \mathbf{r})(I_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right), \quad (3.23)$$

onde γ_1 e γ_2 são as constantes giromagnéticas dos spins I_1 e I_2 respectivamente. Como a interação Zeeman é predominante no sistema, a interação dipolar pode ser tratada através da teoria de perturbações de primeira ordem. Assim será conveniente separar a hamiltoniana da equação 3.23 em componentes seculares e não-seculares, ou seja, componentes que comutam ou não com a hamiltoniana Zeeman, pois apenas os termos seculares terão contribuição para a teoria de perturbações em primeira ordem. Por facilidade do cálculo dos elementos de matrizes, os vetores internucleares são escritos em coordenadas esféricas.

Existem dois tipos de interação de dipolo magnético. Quando os spins I_1 e I_2 pertencem à mesma espécie, a interação é dita dipolar homo nuclear. E quando os spins I_1 e I_2 são de espécies diferentes I e S , a interação é dita dipolar heteronuclear. As hamiltonianas correspondentes aos dois tipos de interação são expressas nas expressões (31)

$$\hat{H}_{dd}^{\text{hom}} = -\frac{1}{2} \frac{\gamma_I^2 \hbar^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) [3I_{1z} I_{2z} - I_1 \cdot I_2] \quad (3.24a)$$

$$\hat{H}_{dd}^{\text{het}} = -\frac{1}{2} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) I_z S_z. \quad (3.24b)$$

O termo $\frac{1}{2} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$ é chamado de constante de acoplamento dipolar, e é simbolizado por Ω_{IS} .

Aplicando a teoria de perturbações, o efeito da hamiltoniana de interação dipolar, sobre um sistema de dois spins, é o de alterar os níveis de energia, conforme mostrado no diagrama da figura 3.6 (33). O valor de Δ na figura 3.6 é $3\Omega_{II}$ para a interação homonuclear, e $2\Omega_{IS}$ para a interação heteronuclear. O novo espectro de frequências terá duas linhas nas posições $\omega_0 + \Delta$ e $\omega_0 - \Delta$ correspondentes às novas diferenças entre os níveis de energia. Por depender da constante de acoplamento dipolar (equação 3.24), o parâmetro Δ depende do ângulo θ da posição relativa entre os spins. Sendo assim, para um par de spins pertencente a um sistema policristalino, ou seja, que apresenta cristaltos com múltiplas orientações, todos os valores de θ são possíveis, e o espectro torna-se um padrão de pó como o ilustrado na figura 3.7a, para o caso de interação dipolar homonuclear entre pares de spins I , e na figura 3.7b, para o caso de interação dipolar heteronuclear entre pares de spins I e S .

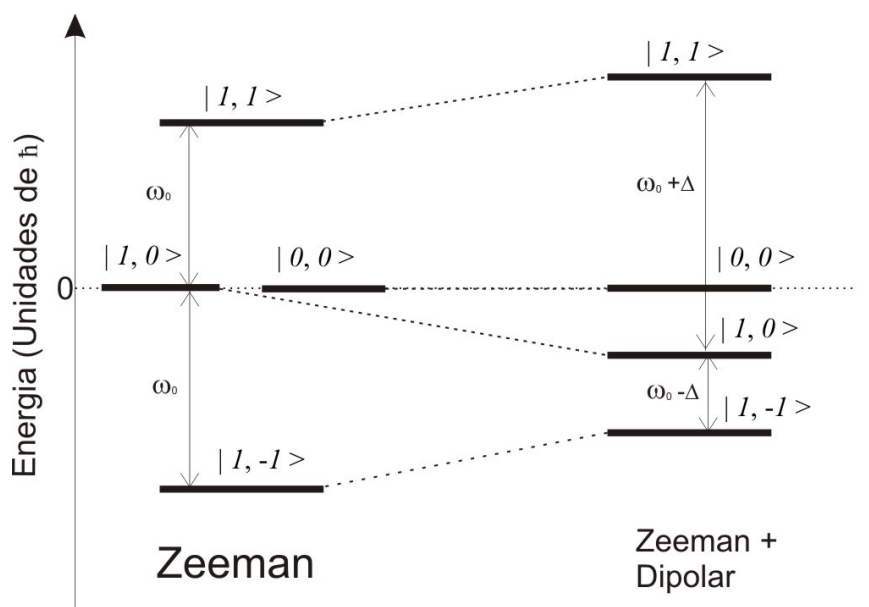


Figura 3.6 – Efeito das interações Zeeman e Zeeman mais dipolar nos níveis de energia de um sistema de dois spins $\frac{1}{2}$. Os estados correspondentes aos níveis de energia estão representados pelos kets $|I, m\rangle$.

Para o caso de uma amostra não cristalina, onde existe a interação entre múltiplos spins, tem-se uma distribuição estatística de posições relativas entre cada spin e seus vizinhos. Esta distribuição resulta de diferentes valores de r , e conseqüentemente diferentes valores para a constante de interação dipolar. Neste caso o espectro de RMN será a superposição de vários

padrões de pó como os das figuras 3.7a e 3.7b, resultando em um espectro alargado como o ilustrado na figura 3.7c (33).

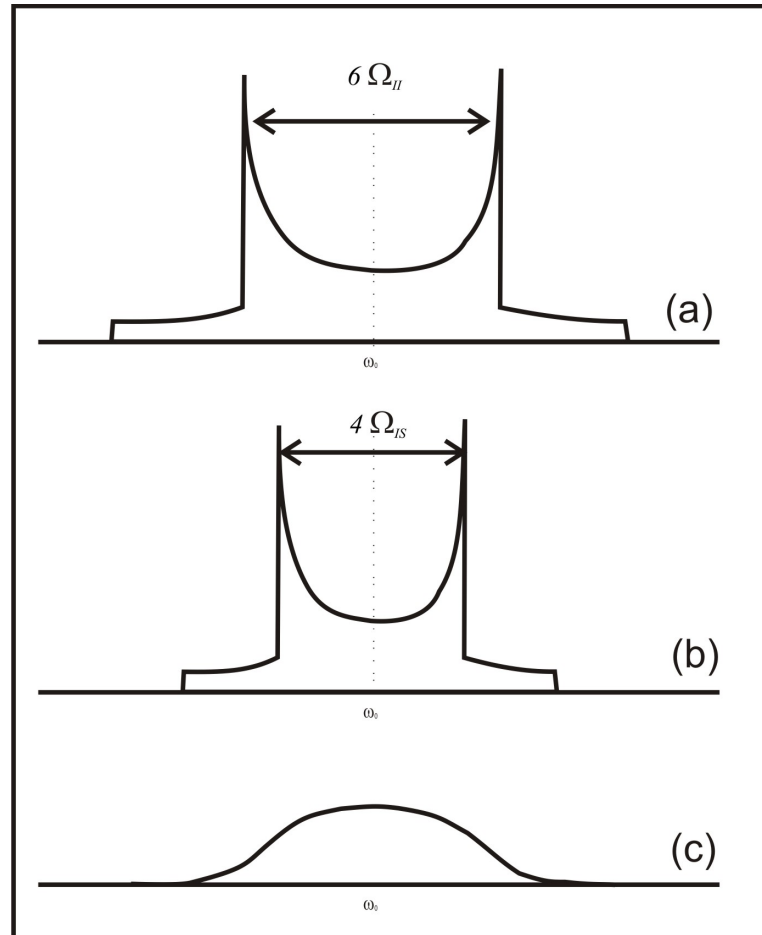


Figura 3.7 – Padrão de pó para um sistema policristalino com vários pares de spin interagindo via interação dipolar heteronuclear (a) e homonuclear (b), e para um sistema de spins não cristalino, com múltiplos spins acoplados (c).

Em casos de sistemas não cristalinos como o da figura 3.7c, onde existem múltiplos spins acoplados, não é possível extrair do espectro os valores para as constantes de acoplamento dipolar envolvidas no problema, como acontece com o caso de sistemas monocristalinos. Para quantificar a interação dipolar nestes sistemas não cristalinos, Van Vleck (35) desenvolveu uma técnica que analisa a distribuição de frequências, levando em conta a forma da linha espectral $f(\omega)$. Esta técnica é chamada de método dos momentos. O n -ésimo momento da função $f(\omega)$ é definido por (31,32)

$$M_n = \langle \Delta\omega^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \langle \omega \rangle)^n f(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega} \quad (3.25)$$

Para $n=1$ na equação 3.25, M_1 é simplesmente a frequência central ω_0 , e não contém nenhuma informação acerca da interação dipolar. Para $n=2$ a equação 3.25 resulta no segundo momento da interação dipolar, e seu valor é da ordem do quadrado da largura espectral. Experimentalmente é verificado que para o acoplamento dipolar a contribuição dos momentos de ordens maiores é muito pequena comparada à contribuição do segundo momento, e podem ser ignorados nesta discussão (32). Considerando o espectro de certa espécie S , o segundo momento da interação dipolar em um sistema não cristalino com vários spins I acoplados dipolarmente com spins da espécie S resulta na seguinte expressão (31,32)

$$M_{2(IS)} = \frac{4}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 I(I+1) \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 N^{-1} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}^6}, \quad (3.26)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, γ_I e γ_S são as constantes giromagnéticas dos núcleos, I o número quântico de spin, e N o número de núcleos interagentes. As distâncias r_{ij} correspondem a pares de spins I e S (31,32). O segundo momento da equação 3.26 pode ser determinado experimentalmente através de técnicas que serão descritas nas próximas seções. O conhecimento deste parâmetro é importante, pois o segundo momento carrega informações a respeito das distâncias médias internucleares, e do número de núcleos interagentes.

3.4 Técnicas de RMN em estado sólido

Nesta seção serão discutidas as técnicas de RMN utilizadas em laboratório. Toda a discussão baseia-se em sistemas de spins $1/2$ sob a ação de um campo magnético externo H_0 na direção z do sistema laboratório.

3.4.1 RMN de alta resolução

Devido às interações de spin, a técnica de polarização direta (PD), definida na seção 3.2.5, no caso de sólidos, usualmente é realizada em conjunto com as técnicas de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (“Magic Angle Spinning”, MAS) e, no caso da RMN de núcleos de uma espécie S próximos a hidrogênio, o desacoplamento dipolar heteronuclear de

alta potência. Estas técnicas, que serão apresentadas nas próximas seções, são utilizadas com a finalidade de estreitar as linhas espectrais, e resolver os desvios químicos característicos das diferentes espécies que compõem o espectro. Por este motivo as técnicas que utilizam MAS e desacoplamento são chamadas de técnicas de alta resolução.

3.4.1.2 Rotação em torno do ângulo mágico (MAS)

As interações de spin nuclear descritas nas seções anteriores apresentam uma dependência com a orientação espacial da molécula com relação ao campo local \mathbf{H}_0 , ou seja, são anisotrópicas. Como consequência disso o espectro de RMN de amostras em pó é alargado. O objetivo principal da técnica de MAS é remover os efeitos da anisotropia de desvio químico, e reduzir os efeitos da interação dipolar, obtendo linhas espectrais mais estreitas. A técnica de MAS consiste em rodar a amostra em torno de um eixo orientado a um ângulo θ_R com relação ao campo aplicado \mathbf{H}_0 , conforme ilustra a figura 3.8. Nesta situação, o ângulo θ que define o SEP do tensor de blindagem varia com o tempo. De acordo com a equação 3.19, a anisotropia de interação de desvio químico tem uma dependência angular dada por $(3\cos^2\theta - 1 + \eta \cos 2\phi \sin^2\theta)$. Calculando a média temporal de $(3\cos^2\theta - 1)$ sobre um período de rotação tem-se (36, 34):

$$\langle 1 - 3\cos^2\theta(t) \rangle = \frac{1}{2}(1 - 3\cos^2\theta_R)(3\cos^2\gamma - 1), \quad (3.27)$$

onde θ_R é o ângulo que o eixo de rotação faz com o campo \mathbf{H}_0 , e γ é o ângulo entre o eixo z do SEP do tensor de blindagem e o eixo de rotação. O ângulo θ_R pode ser escolhido de forma a minimizar o desvio anisotrópico da equação 3.19b, resultando em um estreitamento do espectro de RMN. Este ângulo é o ângulo que faz com que o termo $(1 - \cos^2\theta_R)$ seja nulo, e vale $54,74^\circ$. Desta forma o desvio provocado pela interação de blindagem passa a ser o termo constante no tempo, ou seja, o desvio isotrópico δ_{iso} .

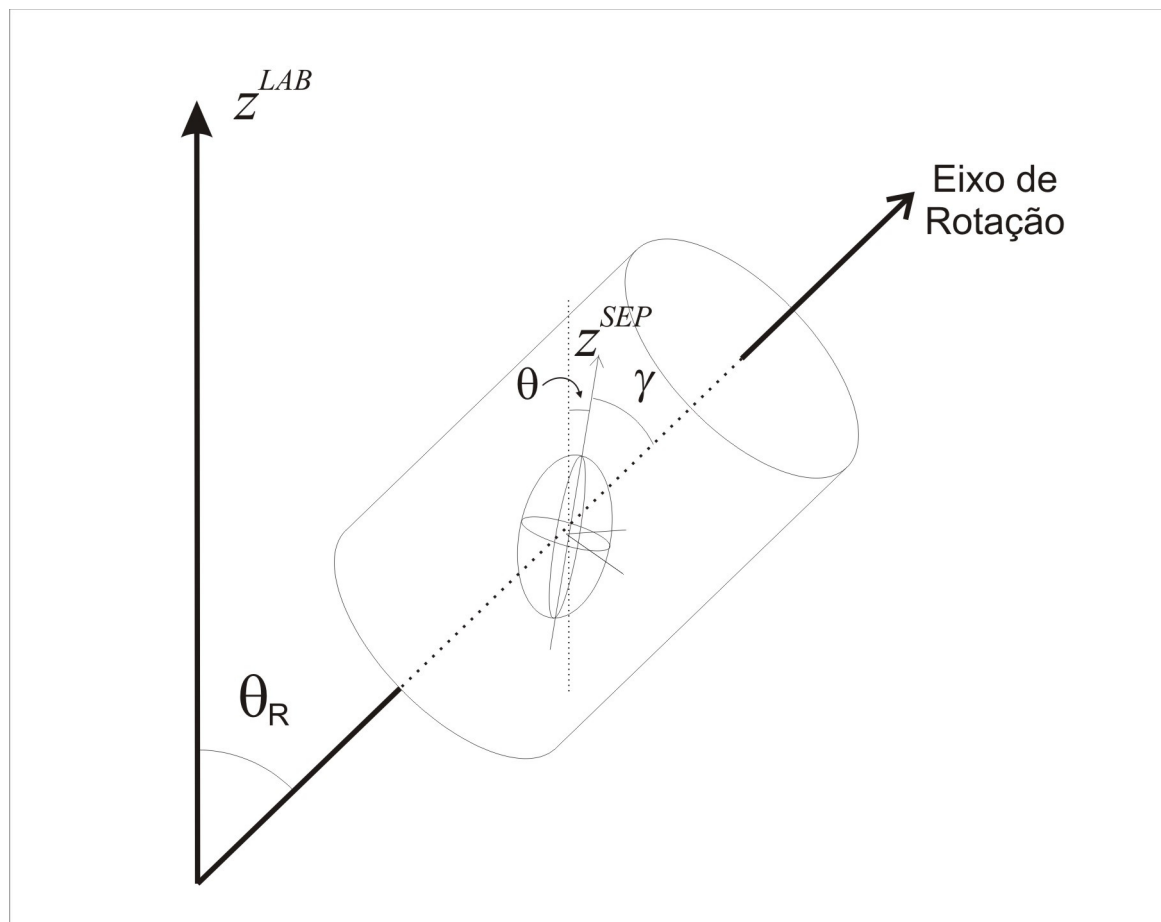


Figura 3.8 – Esquema da condição de rotação do porta amostras em um experimento de MAS. O tensor de desvio químico é representado por um elipsóide, cujos eixos principais coincidem com os eixos do SEP.

A média da equação 3.27 só é válida em regime de rotações rápidas, onde a frequência de rotação é maior do que a largura do espectro estático. Em casos onde isso não ocorre, há o surgimento de bandas laterais, separadas da linha central por frequências múltiplas da frequência de rotação (37). A intensidade das bandas laterais é modulada pela forma do espectro estático.

No caso de espectros de ^1H -RMN, em sistemas onde existe o acoplamento dipolar homonuclear entre os prótons, o splitting gerado pelo acoplamento é grande (da ordem de KHz) devido ao alto valor da constante giromagnética do ^1H ($42.576 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$). Quando muitos prótons estão acoplados entre si, a técnica de MAS, com rotações da ordem de KHz, não é suficiente para reduzir apreciavelmente o alargamento causado pelo acoplamento dipolar heteronuclear sobre o espectro de ^1H -RMN.

3.4.1.3 Desacoplamento por irradiação contínua de alta potência (CW)

Esta técnica é utilizada em conjunto com a técnica de MAS, e elimina os efeitos da interação dipolar heteronuclear entre a espécie de observação e uma segunda espécie acoplada, obtendo-se assim espectros de alta resolução.

Spins nucleares vizinhos podem se acoplar magneticamente com o núcleo observado por RMN, produzindo desdobramentos e alargamentos da linha de ressonância. O efeito é especialmente forte para o caso de núcleos de ^1H atuando como primeiros vizinhos (por exemplo em ligações C-H), pois estes núcleos possuem o maior momento de dipolo magnético de toda a tabela periódica. Nesses casos é preciso utilizar alguma técnica que atenuar os efeitos da interação dipolar heteronuclear. Nos experimentos realizados neste trabalho, a técnica de desacoplamento utilizada foi a de irradiação contínua de alta potência (CW). Nesta técnica, irradia-se continuamente a amostra com um campo de rf oscilante, cuja frequência está próxima à frequência de ressonância dos núcleos ^1H , enquanto o FID é adquirido na frequência da espécie de interesse S. De acordo com Waugh (38), através desta

técnica, a interação dipolar heteronuclear é reduzida por um fator $n = \frac{\left(H_0 - \frac{\omega_H}{\gamma_H} \right)}{\sqrt{\omega_H^2 + \mathcal{H}_1^2}}$, onde ω_H^2

é a frequência de oscilação do campo de desacoplamento, e H_1 é a sua intensidade.

3.4.14 Polarização cruzada (CP)

A técnica de polarização cruzada (CP) foi originalmente proposta para resolver a dificuldade de medida de espécies pouco abundantes, como ^{13}C , através da excitação de uma espécie abundante e com constante giromagnética maior, como o caso dos núcleos ^1H . Além do mais, a técnica permite analisar qualitativamente o acoplamento dipolar entre as espécies e auxiliar na identificação das ressonâncias observadas.

Nesta técnica de ressonância dupla irradia-se com o campo oscilante núcleos de uma espécie I, por exemplo ^1H , que potencialmente estão interagindo dipolarmente com vizinhos de outra espécie S, na tentativa de se induzir polarização da espécie S, e a conseqüente

geração de um FID. O problema é que para haver transições acopladas entre os spins I e S , estes deveriam ter a mesma diferença de energia magnética, o que não ocorre para spins com fatores γ diferentes.

A solução para este problema começa pela observação de Hahn (31,38), de que campos magnéticos externos oscilantes não têm efeito apreciável sobre um núcleo, a não ser que a frequência de oscilação esteja próxima da frequência de ressonância. Então, se forem aplicados simultaneamente dois campos oscilantes H_I^I e H_I^S , em frequências ω_I e ω_S respectivamente, e se as frequências forem as frequências de ressonância das espécies I e S

$$\omega_I = \gamma_I H_0, \quad \omega_S = \gamma_S H_0, \quad (3.28)$$

então o campo H_I^I terá efeito desprezível sobre a espécie S , e da mesma forma o campo H_I^S terá efeito desprezível sobre a espécie I . Cada espécie pode então ser analisada em seu próprio SR. As magnetizações M_I e M_S , em uma situação geral, precessionam em torno do respectivo campo de rf H_I , com frequências dadas por

$$\Omega_I = \gamma_I H_I^I, \quad \Omega_S = \gamma_S H_I^S. \quad (3.29)$$

Como os campos H_I podem ser controlados livremente, eles podem ser escolhidos de forma a igualar a diferença entre os níveis de energia efetivos no SR de ambas as espécies. Nesta condição a separação entre os níveis de energia de ambas as espécies no SR fica

$$\Delta E = \gamma_I H_I^I = \gamma_S H_I^S, \quad (3.30)$$

e diz-se que as espécies estão em contato. Esta condição é chamada “condição de Hartmann-Hahn” para os campos de rf.

Antes de discutir o experimento de polarização cruzada, é preciso que seja definido o conceito de temperatura de spin. Como visto anteriormente, um sistema de spins $S = 1/2$ na presença de um campo estático H_0 é quantizado na direção do campo, e apresenta dois níveis de energia. Em uma situação geral, ou seja, fora do equilíbrio, os níveis de energia não necessariamente correspondem à condição dada na equação 3.8. Nesta situação os níveis de energia estão preenchidos aleatoriamente, com N'_+ spins com componente z na direção do campo e N'_- spins com componente z na direção oposta ao campo. Não importando a diferença entre os níveis é sempre possível definir uma temperatura a este sistema através da equação

$$\frac{N'_+}{N'_-} = e^{-\frac{\Delta E}{k\theta_s}}, \quad (3.31)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os níveis, e θ_S é a temperatura associada ao sistema nesta configuração, conhecida como temperatura de spin. Conforme foi definida, a temperatura de spin não é necessariamente igual à temperatura real da rede, esta temperatura só depende da separação entre os níveis de energia e da diferença nas populações de spin. (31, 38, 39).

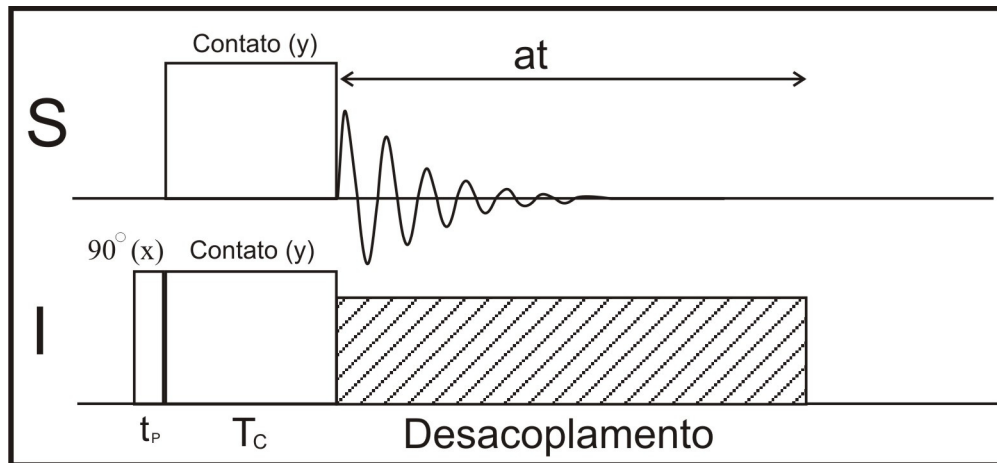


Figura 3.9 - Seqüência de pulsos do experimento de RMN utilizando a técnica de polarização cruzada. Eixos horizontais representando tempo e verticais representando intensidade de potência aplicada.

No experimento de polarização cruzada (figura 3.9), utiliza-se inicialmente um pulso de $\pi/2$ para colocar a magnetização da espécie *I* no eixo y' do SR. Depois de desligado o pulso de $\pi/2$, um campo oscilante H_I^I na frequência de ressonância é aplicado na direção y' do SR, ficando na mesma direção da magnetização, chamado de pulso de “spin-lock”. Como este pulso é orientado na mesma direção da magnetização, os torques sobre esta são nulos no SR e a magnetização permanece com direção e sentido inalterados no SR. Simultaneamente com o pulso de spin-lock na espécie *I*, um outro campo oscilante na condição de Hartmann-Hahn é aplicado em ressonância com a espécie *S*, colocando as duas espécies em contato, de acordo com a equação 3.30. Nesta configuração, podemos atribuir uma temperatura efetiva de spin para ambas as espécies no SR, considerando que a separação efetiva entre os níveis de energia neste sistema, quantizado na direção y' , é dada por $\Delta E = \hbar\gamma H_I$. Como a diferença entre os níveis de energia da espécie *S* no SR é nula, confere-se a este sistema uma temperatura de spin infinita $\theta_S = \infty$, enquanto a espécie *I* apresenta uma temperatura finita (figura 3.10a). Como as duas espécies estão em contato, elas tendem a trocar “calor” entre si, ou seja, os spins da espécie *I* vão começar a sofrer transições de spins up para spins down, e a energia perdida neste processo é cedida para provocar transições nos spins da espécie *S* (figura 3.10b), através da interação dipolar heteronuclear. Desta forma pode-se dizer a temperatura de spins

da espécie diminui, enquanto a temperatura da espécie I aumenta. O processo acima descrito é válido na escala de tempo em que a espécie I não troca energia com a rede. Para escalas de tempos maiores ocorrem processos de relaxação do tipo spin-rede no SR para I , com tempo característico $T_{1\rho}^{(I)}$ (31). A troca de energia entre as espécies faz com que o vetor magnetização M_S ao longo da direção y' cresça com um tempo característico T_{IS} . Este tempo é proporcional ao inverso da intensidade do acoplamento dipolar médio, ou seja, proporcional ao inverso da distância internuclear r_{CH}^{-3} , e ao número de núcleos I acoplados a S (31,34). Depois do contato, é feita a aquisição do FID da espécie S , usando técnicas de desacoplamento na espécie I durante o intervalo de aquisição do FID.

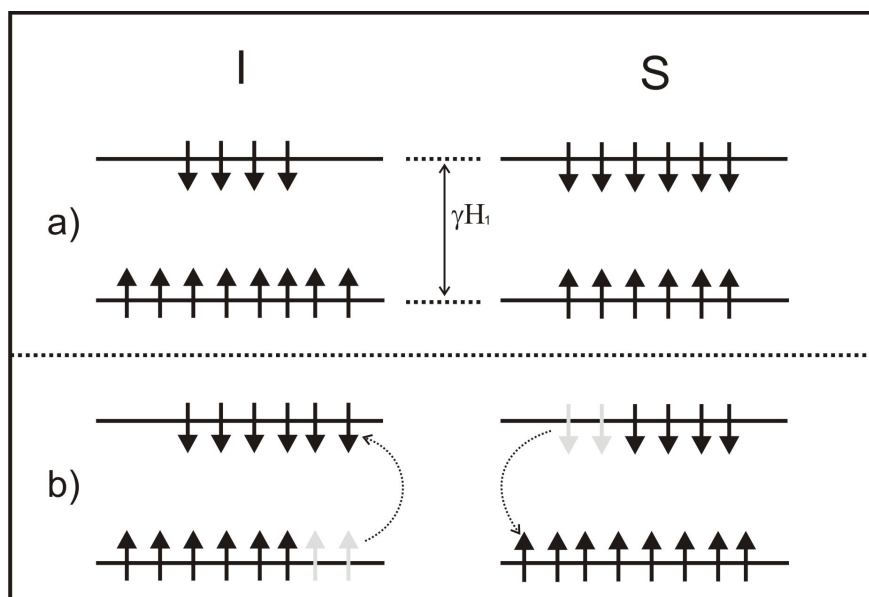


Figura 3.10 – Representação das ocupações dos níveis de energia no SR logo após o pulso de $\pi/2$ sobre os spins I em um experimento de CP, na condição de Hartmann-Hahn (a). Transições entre os níveis de energia da espécie I provocando transições entre os níveis da espécie S durante o contato (b). As setas pretas representam a ocupação dos spins no estado atual.

Uma das ferramentas utilizadas para se obter informações sobre o acoplamento dipolar heteronuclear e a relaxação da espécie I em sistemas rotantes é a de CP com tempo de contato variável. Como o próprio nome já diz, consiste em realizar uma série de experimentos de CP incrementando o tempo de contato. A partir da curva da intensidade da magnetização da espécie S em função da variação do tempo de contato é possível obter dois parâmetros: T_{IS} , vinculado ao crescimento da magnetização da espécie S , e T_I^{ρ} , vinculado à perda de energia do sistema da espécie I para a rede. Para um sistema com muitos spins da espécie I fortemente acoplados, comparado ao número de spins da espécie S , e considerando o tempo de relaxação

spin-rede da espécie S muito maior do que o tempo de relaxação da espécie I , a resposta da magnetização da espécie S em função do tempo de contato é dada pela equação 3.32 (39)

$$M(t) = \frac{M_0}{1 - \frac{T_{IS}}{T_{1\rho}^{(I)}}} \left(1 - e^{\left(-\frac{(1 - (T_{IS}/T_{1\rho}^{(I)}))t}{T_{IS}} \right)} \right) e^{\left(-\frac{t}{T_{1\rho}^{(I)}} \right)}. \quad (3.32)$$

Um tempo T_{IS} curto indica acoplamento dipolar intenso entre as espécies I e S e/ou vários vizinhos I próximos, e o inverso ocorre para tempos longos. O tempo de relaxação $T_{1\rho}$ está vinculado de maneira inversa à mobilidade do fragmento molecular que contém o átomo da espécie. Os tempos de contato T_{IS} e de relaxação spin-rede $T_{1\rho}^{(H)}$ são obtidos à partir do ajuste da equação 3.32 sobre a curva experimental.

3.4.1.5 Experimento de correlação heteronuclear (HETCOR)

Neste experimento de dupla ressonância é utilizado o acoplamento dipolar heteronuclear para estabelecer correlações entre as diferentes ressonâncias de ambas as espécies, que revelem a existência de ligação química mútua ou de proximidade espacial (40). Este experimento se assemelha ao experimento de polarização cruzada, considerando que a magnetização de uma espécie S é polarizada através da irradiação sobre outra espécie I acoplada dipolarmente com a primeira. A figura 3.11 mostra a seqüência de pulsos básica do experimento. Um pulso de $\pi/2$ é aplicado sobre os ^1H , gerando assim magnetização transversal. Durante o intervalo t_1 , o sistema de I evolui livremente, antes dos pulsos de contato, que duram um intervalo T_C fixo. Após o contato, a evolução da magnetização de S é registrada durante o intervalo t_2 , sob técnicas de MAS e desacoplamento heteronuclear.

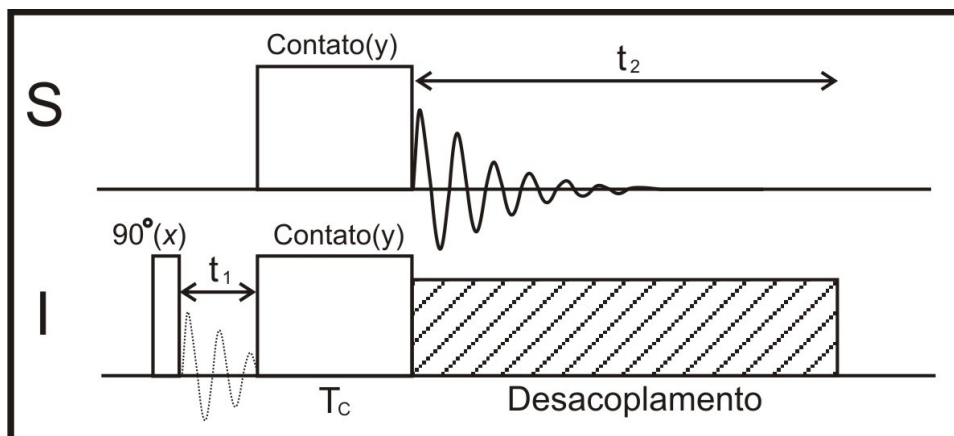


Figura 3.11 - Seqüência de pulsos do experimento de RMN utilizando a técnica de polarização cruzada. Eixos horizontais representando tempo e verticais representando intensidade de potência aplicada.

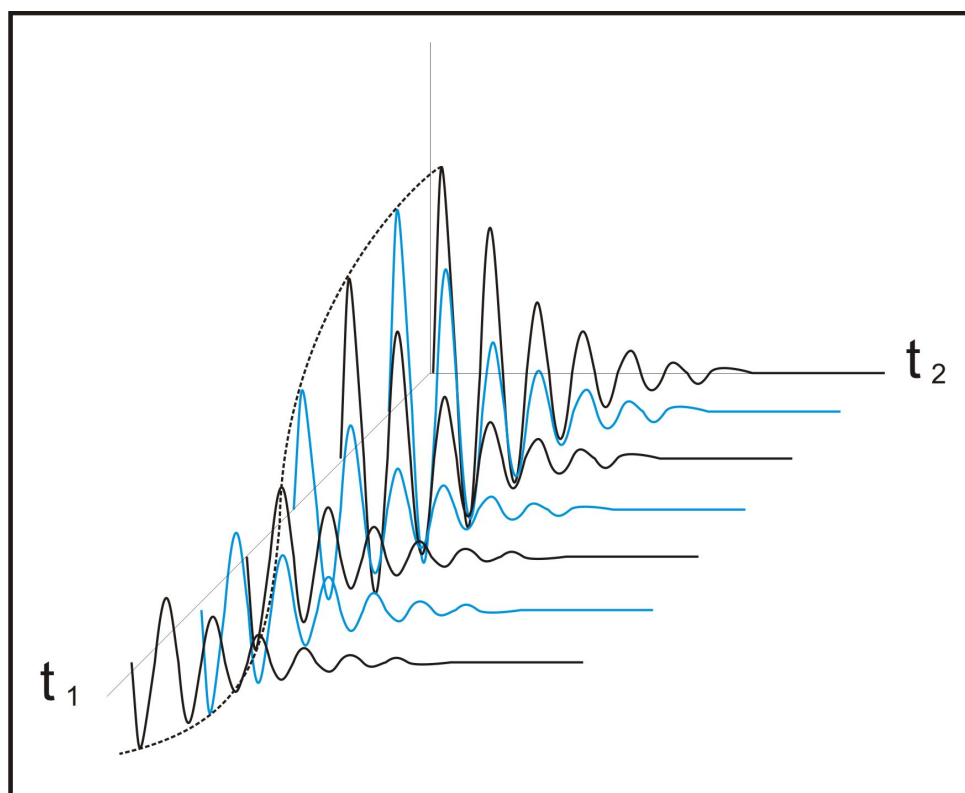


Figura 3.12 – Conjunto de FID em uma medida de HETCOR. Para cada valor de t_1 um FID é obtido na frequência da espécie S . Da transformada de Fourier desta função resulta o espectro 2D de HETCOR.

Neste experimento, a análise do sinal obtido é feita de forma bidimensional, conforme mostrado no gráfico ilustrativo da figura 3.12. O tempo t_1 é variado em intervalos equispaçados Δt_1 , e para cada valor de tempo t_1 é obtido o FID na espécie S durante um tempo t_2 . Obtêm-se assim um FID bidimensional. A transformada de Fourier desse FID bidimensional resulta em um espectro no espaço de frequências bidimensional, cuja intensidade é representada por curvas de nível.

As projeções do espectro bidimensional obtido deste experimento, ao longo de ω_I e ω_S fornecem os espectros das espécies *I* e *S* respectivamente. Os picos de correlação entre as ressonâncias indicam a existência de transferência de polarização desde cada ^1H . Este experimento é interessante para identificar a presença de ligações Si-OH, Si-CH₃ ou Si-H no xerogel em contraste com a presença de prótons mais remotos em moléculas de água ou nas cadeias dos ormosils.

3.4 Técnicas de RMN de baixa resolução

Neste trabalho será necessário analisar quantitativamente o acoplamento dipolar heteronuclear entre ^1H e ^{31}P . Para realizar este tipo de análise a RMN de baixa resolução é muito útil, pois não elimina os efeitos das interações que serão quantificadas, como aconteceria em experimentos de alta resolução.

3.4.1 Spin-eco de Hahn

A técnica de spin-eco de Hahn (41) foi desenvolvida de forma a compensar o efeito causado pela inhomogeneidade de certas interações nucleares, tais como a interação de desvio químico e não homogeneidade do campo magnético externo H_0 , sobre a evolução da magnetização transversal (31,41). Esta técnica é a base para a técnica de ressonância dupla de spin-eco (SEDOR), realizada em alguns experimentos neste trabalho, que será explicada na próxima seção.

A técnica de spin-eco consiste numa seqüência de dois pulsos, um pulso de $\pi/2$ e outro de π , separados por um tempo τ . Aplica-se o pulso de $\pi/2$ ao sistema inicialmente em equilíbrio com o campo magnético do laboratório H_0 , conforme descrito nas seções anteriores, colocando a magnetização na direção *y*, (figura 3.13a). Depois de aplicado o pulso permite-se ao sistema evoluir livremente por um tempo τ . Se não houvesse inhomogeneidade alguma no campo magnético sentido pelos spins, todos estes precessionariam com a mesma frequência ω e a magnetização continuaria na direção *y* por tempo indeterminado no SR. Mas,

como visto nas seções anteriores, cada núcleo sente um campo local diferente do outro, devido a inhomogeneidades do campo estático ou às interações de spin, resultando em diferentes frequências de precessão para os spins, e conseqüentemente, ocorre a defasagem dos spins. Seja $\delta\mathbf{M}$ a contribuição à magnetização total associada ao conjunto de spins experimentado o mesmo campo local \mathbf{H} . O vetor $\delta\mathbf{M}$ precessiona no plano $\{x, y\}$ com a frequência $\omega' = \omega_0 + \delta\omega$ comum a todos os spins deste conjunto (ver figura 3.13b) sendo ω_0 a frequência de irradiação. Depois de evoluir livremente por este tempo τ , o ângulo de fase θ de da componente $\delta\mathbf{M}$ com relação ao eixo x do SR será:

$$\theta = \tau \delta\omega = \tau \gamma \delta H , \quad (3.33)$$

onde $\delta\omega = \omega' - \omega_0$ e $\delta H = H - H_0$. Aplica-se nesse instante um pulso de π , produzindo uma rotação π sobre $\delta\mathbf{M}$, sendo a nova posição mostrada na figura 3.13c. Podemos ver, observando a nova orientação da componente de magnetização $\delta\mathbf{M}$ que passado um novo intervalo de tempo τ , a componente de magnetização $\delta\mathbf{M}$ se encontrará na direção $-y$ (figura 3.13d). Como o mesmo argumento pode ser aplicado a outros conjuntos de spins $\delta\mathbf{M}$, independentemente do valor particular de ω' , no instante $t=2\tau$ todos estes vetores magnetização estarão orientados ao longo da direção negativa do eixo y . Portanto, nesse instante a magnetização é completamente refocalizada, e tem o mesmo módulo inicial. Este é o sinal de eco de spin. A seqüência de spin-eco de Hahn compensa, no instante 2τ , o efeito de evolução dos spins associado a interações dependentes linearmente na componente I_z do spin: interação de desvio químico, interação dipolar heteronuclear e inhomogeneidade do campo magnético externo \mathbf{H}_0 (31,41).

No entanto, se houver uma flutuação no valor do campo local associado a uma destas interações de spin, de maneira que a frequência de precessão de $\delta\mathbf{M}$ seja diferente durante os períodos τ da seqüência, a refocalização no instante 2τ não será completa. O efeito dos diferentes campos locais originados em spins vizinhos da mesma espécie também não é compensado por esta seqüência. O motivo é que o pulso de π inverte todos os spins da mesma espécie, não havendo assim variação relativa entre a orientação do spin e o campo produzido pelo vizinho. Por estes motivos, o sinal de eco de spin apresenta uma diminuição irreversível de intensidade com relação ao sinal inicial. Quanto maior for o valor de τ , maior será o decaimento.

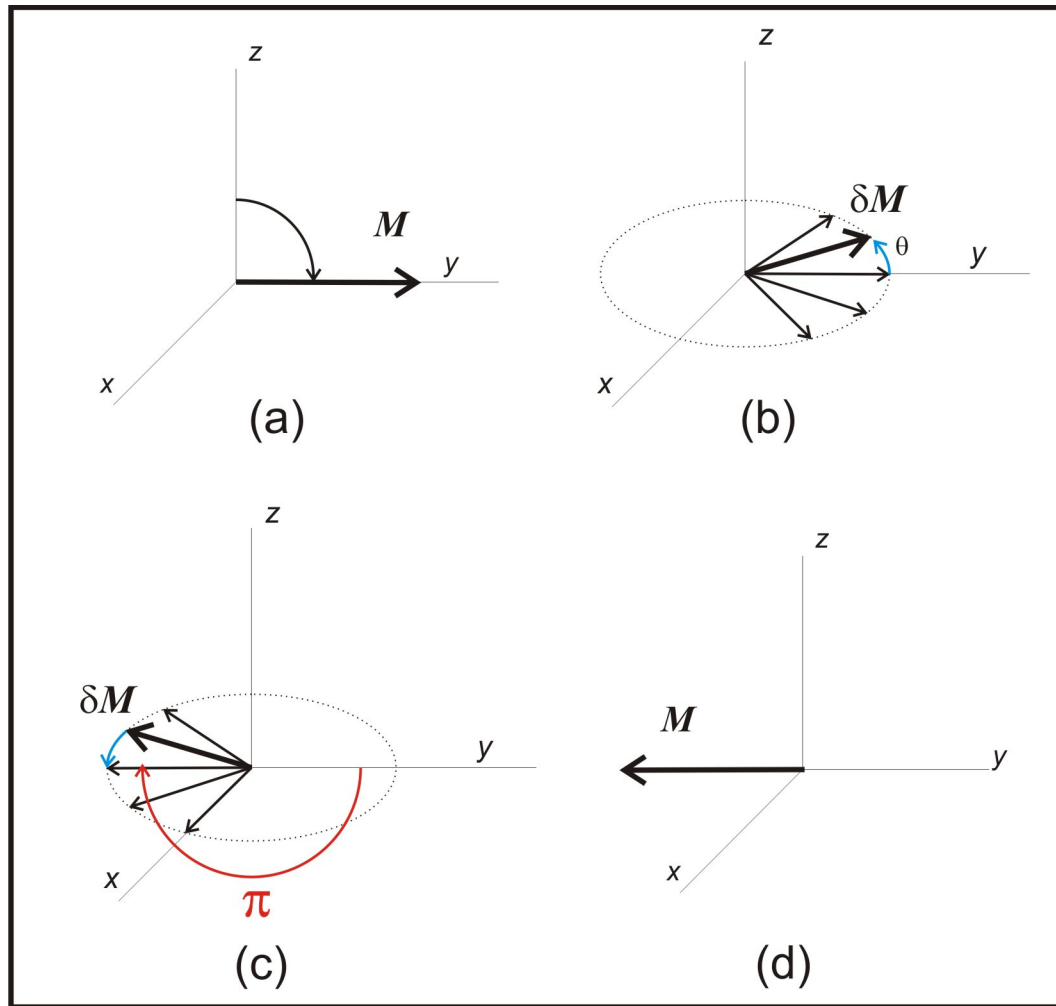


Figura 3.13 – Processo de evolução da magnetização em um experimento de RMN utilizando técnica de eco de spin. (a) Magnetização após aplicação de pulso de $\pi/2$. (b) Evolução do elemento de magnetização δM num intervalo de tempo τ . (c) Estado da magnetização imediatamente após aplicação de um pulso de π no instante τ . (d) Refocalização no instante 2τ .

Em líquidos a contribuição ao decaimento associada à dinâmica das flutuações das interações locais é frequentemente de tipo exponencial, e a constante de decaimento é o tempo de relaxação spin-spin T_2 (31). Em sólidos esse decaimento é governado pelo segundo momento homonuclear (31,32).

3.4.2 Ressonância dupla de eco de spin (Spin Echo Double Resonance – SEDOR)

Através da técnica de SEDOR é possível obter um valor para o segundo momento da interação heteronuclear entre duas espécies I e S , e, conseqüentemente, é possível realizar análises quantitativas do acoplamento heteronuclear entre as espécies (31).

Em um experimento spin-eco de Hahn com separação τ para spins da espécie S , possivelmente experimentando interação dipolar com spins da espécie I , como explicado anteriormente, no primeiro intervalo de tempo τ há uma defasagem dos spins I , os quais retornam à mesma fase depois de um intervalo τ após o segundo pulso. Se um núcleo de spin I tem um spin vizinho pertencente a uma outra espécie S , este vizinho produz um campo local transversal que pode estar a favor ou contra o campo externo H_0 . No experimento tradicional de spin-eco, o efeito deste spin vizinho não afeta a amplitude do eco, desde que a contribuição deste campo devido à espécie vizinha é sempre a mesma durante o intervalo completo 2τ . No entanto, se ao mesmo tempo em que é aplicado o pulso de π na espécie S for aplicado simultaneamente um pulso de π na espécie I , o campo magnético proveniente de I sobre a posição do spin S será invertido. Desta forma, a contribuição à frequência de precessão do spin I devida ao campo de S será invertida, impedindo a refocalização completa da magnetização de I em $t=2\tau$. Conseqüentemente a amplitude do eco $S(\tau)$ será atenuada, comparada com o valor obtido com a seqüência de eco convencional $S_0(\tau)$, sem aplicação do pulso de π na espécie S . Esta atenuação depende inversamente da intensidade do acoplamento dipolar entre as duas espécies e do tempo τ entre os pulsos de $\pi/2$ e π (31, 42, 43).

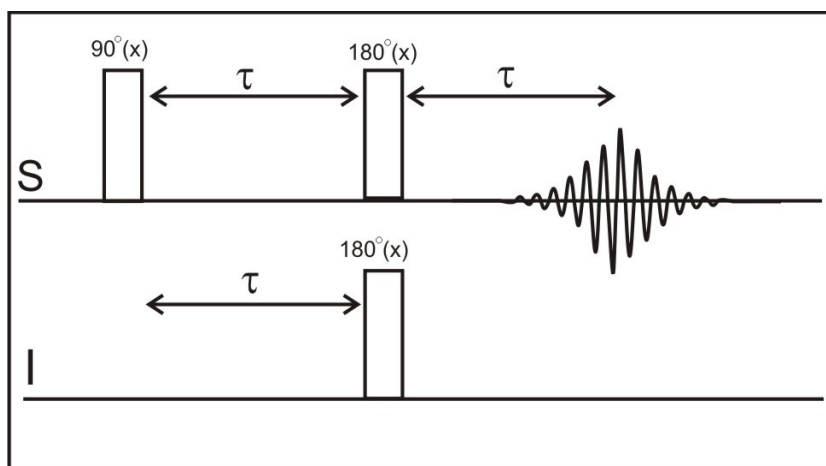


Figura 3.14 – Seqüência de pulsos do experimento de SEDOR convencional. Eixos horizontais representando tempo e verticais representando intensidade de potência aplicada.

O experimento descrito no parágrafo anterior é o experimento SEDOR convencional, onde os pulsos de π das duas espécies são aplicados simultaneamente. Sua seqüência de pulsos é mostrada na figura 3.14. Variando-se o tempo τ entre os pulsos o sinal apresenta um decaimento $S(\tau)$, devido às contribuições somadas das interações homonuclear e heteronuclear. Para cada ponto experimental $S(\tau)$, o sinal obtido através da seqüência de pulsos da figura 3.14 é comparado com o sinal obtido através da técnica de spin-eco de Hahn

$S_0(\tau)$, com o mesmo tempo de separação τ entre os pulsos. A razão $S(\tau)/S_0(\tau)$ é governada apenas pela interação dipolar heteronuclear, e é dada por (43)

$$\frac{S(\tau)}{S_0(\tau)} = \left(e^{-\frac{1}{2}(M_{2(SI)})(2\tau)^2} \right), \quad (3.34)$$

onde $M_{2(SI)}$ é o segundo momento da interação dipolar entre os spins I e S , e é dado pela equação de 3.26.

As amostras analisadas neste trabalho apresentam tempos de relaxação longitudinal (T_1) da ordem de centenas de segundos para o ^{31}P , por isso na seqüência de $\{^1\text{H}\}-^{31}\text{P}$ SEDOR utilizada neste trabalho, o pulso de $\pi/2$ de preparação foi substituído por um ciclo de CP (figura 3.15) desde ^1H , que tem T_1 da ordem de segundos, permitindo reduzir o tempo de espera nos experimentos. Outra variação da seqüência de SEDOR utilizada com relação à seqüência convencional é que o tempo τ_1 entre o ciclo de CP e o pulso de π em S é mantido fixo, e o tempo τ até o pulso de π na espécie I (τ) é variado no intervalo $(0, \tau_1)$ (28, 44). A vantagem de se utilizar esta seqüência é que enquanto na seqüência convencional seriam necessários dois experimentos para cada ponto experimental, nesta seqüência é realizado apenas um, reduzindo-se assim o tempo de medida. O resultado deste experimento é o mesmo que se obteria através do experimento SEDOR, o sinal obtido é comparado com o sinal de um experimento de spin-eco com tempo $\tau = \tau_1$ (S_0). A razão $S(\tau)/S_0$ apresenta o mesmo comportamento da equação 3.34 (28, 44). Através do ajuste da equação 3.34 aos dados experimentais, é possível obter valores para o segundo momento $M_{2(SI)}$, que neste trabalho foram utilizados para estimar o número de núcleos de ^1H interagindo com núcleos de ^{31}P .

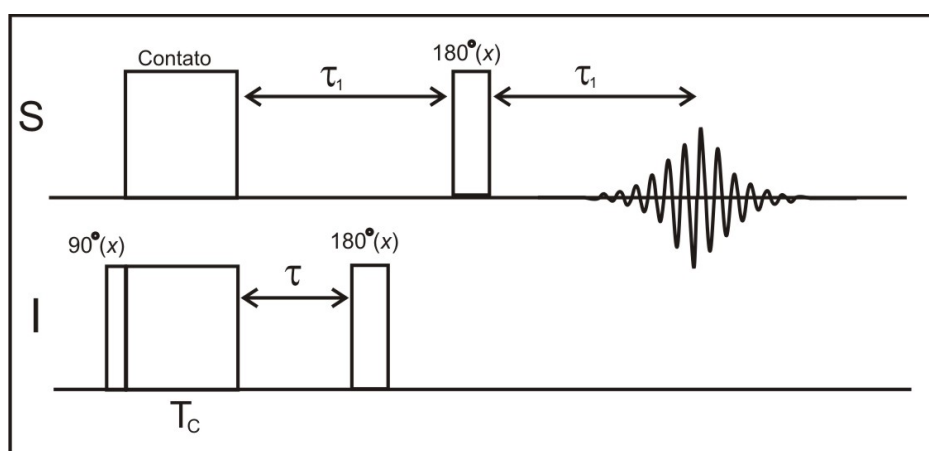


Figura 3.15 – Seqüência de pulsos do experimento de SEDOR modificado. Eixos horizontais representando tempo e verticais representando intensidade de potência aplicada.

3.5 Desvios químicos de ^{29}Si em silicatos

Nesta seção serão relacionados alguns valores de desvios químicos observados em experimentos de ^{29}Si -RMN com as estruturas correspondentes. Inicialmente será feita uma discussão a respeito de silicatos em geral, para em seguida discutir desvios químicos em ormosils.

O desvio químico isotrópico é o parâmetro mais importante na caracterização de silicatos por ^{29}Si -RMN, pois revela a estrutura imediata que está envolvendo o átomo de silício. A principal variação do desvio químico de ^{29}Si de um grupo silicato é determinada pelo número de ligações Si-O-Si com tetraedros vizinhos. Usa-se a nomenclatura Q_n ($n=0, 1, 2, 3, 4$) para se referir às espécies tetraédricas de acordo com o número n de pontes Si-O-Si. Cada ponte Si-O-Si produz um deslocamento do desvio isotrópico de ^{29}Si de aproximadamente -10ppm (45). Por exemplo, para silicatos Q_4 , que formam a estrutura da sílica, o desvio químico apresenta valores em torno de -110ppm (45). O desvio químico de ^{29}Si pode variar de acordo com fatores estruturais como, por exemplo, os ângulos e comprimentos das ligações Si-O-Si (45), por isso existe uma faixa de possíveis desvios químicos para as espécies ^{29}Si em silicatos. As faixas de desvios químicos típicas para sítios Q^n são mostrados na figura 3.16 (45). Espécies ligantes nos oxigênios não ponte pertencentes às unidades SiO_4 afetam a densidade eletrônica ao redor do ^{29}Si , provocando uma alteração no desvio químico isotrópico. Por isso os grupos Q_n com n menor apresentam faixas maiores de desvio químico.

Existem várias correlações empíricas elaboradas com o intuito de correlacionar da melhor forma os desvios químicos de ^{29}Si com parâmetros estruturais do tetraedro em materiais de estrutura conhecida. Para o caso de Q^4 , uma correlação baseada em dados de polimorfos de sílica e zeólitas é dada por(46)

$$\delta(\text{ppm}) = 0,5793\bar{\theta}(\text{graus}) - 25,44, \quad (3.35)$$

onde $\bar{\theta}$ é o ângulo médio das ligações Si-O-Si no tetraedro.

Este modelo é suficiente para as análises que serão realizadas neste trabalho, as quais não irão muito além de uma simples estimativa dos possíveis ângulos médios das ligações Si-O-Si. A correlação observada na equação 3.35 é a de que o desvio químico isotrópico fica mais negativo, quanto maior for o ângulo médio.

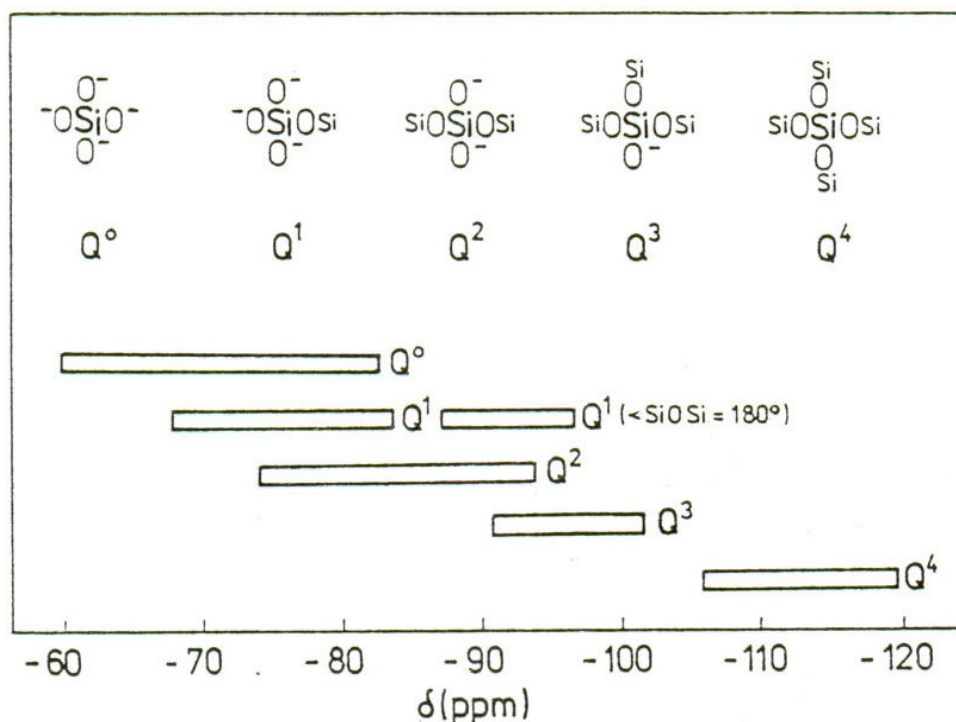


Figura 3.16- Intervalo de desvios químicos das unidades de silicatos Q_n (45).

No caso de silicatos com unidades que realizam uma ou mais ligações com carbono, ou seja, unidades do tipo $CSiO_nR'_{3-n}$, onde R' pode ser um grupo orgânico ou não, os desvios químicos de ^{29}Si tendem a ficar menos negativos que os desvios químicos dos grupos Q_n (47). O efeito de cada ligação Si-C sobre o desvio químico de ^{29}Si é de aumentá-lo em +20ppm (48). Os silicatos orgânicos podem ser classificados em três grandes categorias, de acordo com o número de pontes Si-O-Si que cada unidade realiza. Os grupos T correspondem a unidades $CSiO_3$ realizando três pontes Si-O-Si. Os grupos D correspondem a unidades $CSiO_2R'$ realizando duas pontes Si-O-Si. E finalmente, os grupos M correspondem a unidades $CSiO_1R'R''$ (R'' é um grupo que pode ou não ser da mesma natureza que R') realizando três pontes Si-O-Si. Dentro de cada uma destas categorias existem subcategorias, classificadas de acordo com a natureza do grupo R' e do tipo de ligação realizada pelo carbono.

De acordo com os precursores utilizados na preparação dos complexos analisados neste trabalho, e com as possíveis reações de hidrólise e condensação, as possibilidades para os grupos de silicatos orgânicos são restritas. Todos os organossilanos utilizados são do tipo trifuncional, ou seja, $CSiO_3$, então o grupo ligante não ponte em todos os casos será do tipo OR' , sendo R' um átomo de hidrogênio ou um grupo metil. O átomo de carbono pode estar ligado tanto a uma cadeia alquílica quanto estar incorporado em um anel aromático. No caso de unidades do tipo T, cujo carbono pertence a uma cadeia alquílica, estes grupos serão

denominados simplesmente de T, e apresentam desvio químico em aproximadamente -65 ppm (30). No caso também de unidades do tipo T, cujo carbono pertence a um anel aromático, estes grupos serão denominados T^{Ar} e o desvio químico de ²⁹Si resulta por volta de -78 ppm (30). No caso de unidades D, cujo carbono pertence a uma cadeia alquílica, estes grupos são chamados D^{OH} ou D^{OMe}, onde o sobre-índice corresponde ao grupo ligante OR', e o desvio de ²⁹Si em ambos os casos resulta aproximadamente -57 ppm (30). Além dos grupos citados, via ²⁹Si-RMN não foram observados desvios de silicatos pertencentes a outros grupos.

CAPÍTULO 4

4 Montagem Experimental

4.1 Espectrômetro de RMN

Para os experimentos de RMN realizados neste trabalho utilizou-se um espectrômetro Varian Unity Inova 400 MHz com campo magnético estático de 9,4 T. Esse espectrômetro encontra-se no Grupo de Ressonância Magnética do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), e seu funcionamento será brevemente explicado nesta seção.

O campo magnético externo é produzido por um magneto supercondutor de 89mm de diâmetro Oxford de intensidade 9,4 T. A geração dos campos de rádio frequência (rf) utilizados nos experimentos é feita por um sintetizador de onda contínua PTS modelo D500 que opera em duas bandas de frequência: uma de alta frequência, entre 370 MHz e 500MHz, e outra banda de baixa frequência, entre 1MHz e 220MHz. A potência das ondas de rf geradas é da ordem de mW. Os amplificadores são da marca AMT. Os amplificadores para o canal de observação com potência máxima de pico em 300 W no modo de baixa potência (BP) e 1KW no modo de alta potência (AP). Já o amplificador para o canal de desacoplamento apresenta potência máxima de pico em 100W.

O diagrama de blocos que ilustra o funcionamento do espectrômetro é mostrado na figura 4.1. O sinal de rf gerado pelo sintetizador segue para um divisor de potência que divide o sinal em dois sem ganho de potência. No transmissor 1 (desacoplamento) o sinal de alta frequência é modulado na forma de pulsos, de acordo com a sequência utilizada, e amplificado por um amplificador (potência máxima de 100W). O sinal de baixa frequência é dividido em dois. Parte do sinal de baixa frequência é recebida no transmissor 2 (observação) que modula o sinal em forma de pulsos, de acordo com a sequência utilizada. O sinal é então enviado a um amplificador (potência máxima de 300W para BP ou 1KW para AP). Depois de serem amplificados os sinais passam por um filtro de diodos cruzados que elimina ruídos de baixa tensão, seguindo para a sonda.

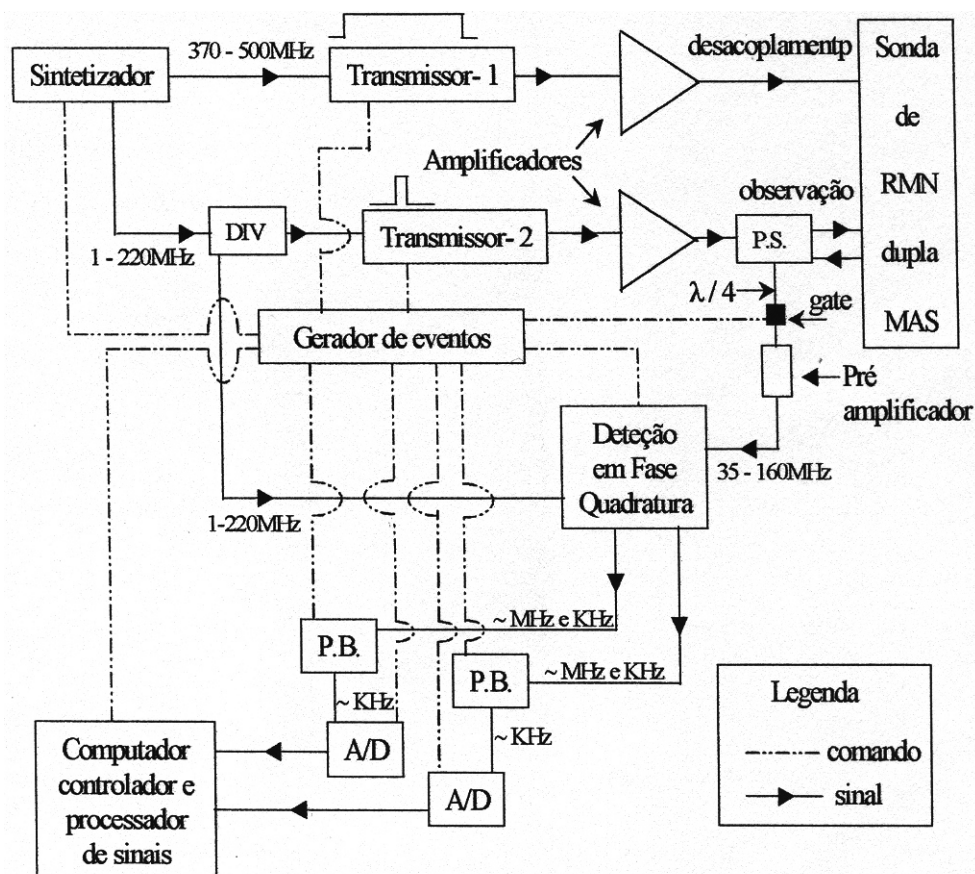


Figura 4.1 – Diagrama de blocos que ilustra o funcionamento do espectrômetro de RMN de dupla ressonância Varian UNITY Inova.

O FID gerado pela evolução da magnetização na amostra, da ordem de μV , é detectado pela sonda e encaminhado para o pré-amplificador (passando a ter intensidade da ordem de V), passando por uma chave eletrônica controlada pelo gerador de eventos, que é aberta apenas durante a aquisição de sinal e fechada durante a irradiação e alguns microsegundos após a irradiação, controlando a passagem de sinais para o pré-amplificador, através de um cabo de comprimento equivalente a $\frac{1}{4}$ do comprimento de onda do sinal observado (cabo de $\lambda/4$). A finalidade deste cabo é a proteção do pré-amplificador contra possíveis ruídos residuais provenientes da seqüência de pulsos e do ringing do circuito RLC. Este sinal é então encaminhado ao sistema de detecção em fase de quadratura, que compara o sinal com um sinal de referência, separando-o em partes real e imaginária. Posteriormente os sinais são conduzidos até filtros passa baixa (P.B.), que permitirão somente a passagem de sinais da ordem de KHz. Estes sinais são conduzidos para conversores analógicos digitais (A/D) com máxima frequência de digitalização de 1 MHz e finalmente para um computador onde são processados.

4.2 Sondas de RMN

Duas sondas foram utilizadas para os experimentos de RMN. Para os experimentos de alta resolução utilizou-se uma sonda de 7mm CP/MAS da Varian, que possibilita irradiações em frequências entre 35MHz e 160MHz, com pulsos de $\pi/2$ em até mínimos de 3 μ s para ^{13}C com no máximo de 300W em 100,5 MHz, e frequências de rotação de até 7 KHz com porta amostras de nitreto, e 5 KHz com porta amostras de zircônia. Para os experimentos de baixa resolução utilizou-se uma sonda Doty Scientific com bobina de 7mm que possibilita irradiação em frequências entre 35MHz e 160MHz, e pulsos de $\pi/2$ em até mínimos de 3,4 μ s para ^{13}C com no máximo de 545 W em 100,5 MHz.

A excitação das amostras é feita por uma corrente alternada aplicada a uma bobina senoidal que envolve o porta amostras. Esta bobina está disposta formando um ângulo de 54,74° com o campo magnético externo no caso de experimentos de alta resolução, e 90° no caso de experimentos de baixa resolução.

As sondas de RMN possuem um circuito ressonante LC (onde a indutância L depende da bobina utilizada e da suscetibilidade da amostra). Como a impedância típica do amplificador de rf é de 50 Ω , é necessário ajustar o circuito da sonda para a mesma impedância, evitando assim a reflexão do sinal de rf sobre o amplificador. Para simplificar o entendimento da sonda de dupla ressonância, explicar-se-á primeiramente o funcionamento de uma sonda com apenas um canal.

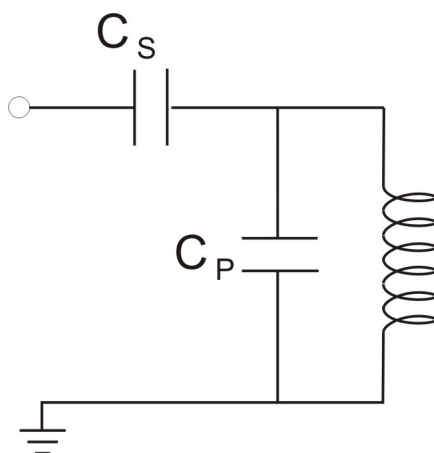


Figura 4.2 – Circuito LC básico para ilustrar o funcionamento de uma sonda de RMN com um canal.

O circuito para este caso simples é ilustrado na figura 4.2. O circuito é constituído de um indutor L em paralelo com um capacitor C_P , e ambos estão em série com um capacitor C_S . Ambos os capacitores são variáveis, assim pode-se ajustar C_P de forma a obter impedância nula para a associação LC_P , correspondendo à condição de ressonância. Nesta condição, a capacitância C_S é variada de forma a se obter impedância equivalente à do amplificador de rf. Nessa condição não existe ondas refletidas, e a potência aplicada à bobina é maximizada.

A realização de um experimento de dupla ressonância exige um circuito que possa excitar em ambas as frequências simultaneamente, sem que os sinais de rf passem de um circuito para o outro. Dessa forma o sinal no canal de baixa frequência pode ser observado enquanto se aplica um pulso de alta frequência (desacoplamento) no outro canal. Como o indutor L deve ser o mesmo para ambos os circuitos, o desacoplamento dos circuitos é feito utilizando-se cabos coaxiais $\lambda/4$, com $1/4$ da frequência do canal de alta frequência (HF), como ilustrado na figura 4.3. No canal HF o cabo 1 é curto circuitado ao terra e se comporta como uma linha de alta impedância para altas frequências, e o cabo 2, que está aberto, se comporta como uma linha aterrada nesta faixa de frequência. Assim a alta frequência não passa para o canal de baixa frequência (LF). No canal LF por sua vez, o cabo 2 se comporta como uma linha de alta impedância para baixas frequências e o cabo 1 como uma linha de baixa impedância nesta faixa de frequência. Desta forma os circuitos são desacoplados, não permitindo a passagem de correntes de um para o outro, e as duas frequências são sintonizadas independentemente.

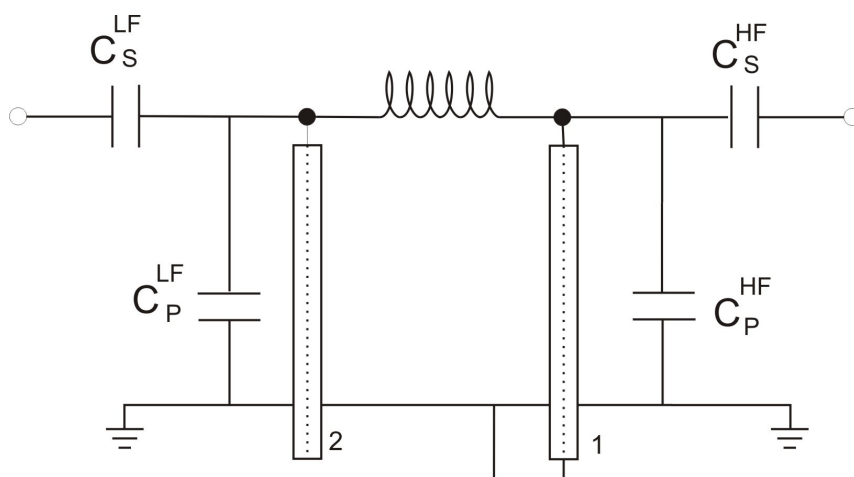


Figura 4.3 – Circuito LC com sistema de desacoplamento de canais de alta (HF) e baixa frequência (LF).

4.3 Condições experimentais

Nesta seção se descrevem as condições e parâmetros utilizados nos experimentos de RMN pulsada descritos no capítulo 3. Com o objetivo de obter níveis de relação sinal/ruído adequados, cada experimento é repetido e o espectro resultante é a média dos espectros individuais. Foram realizadas de 300 a 2000 aquisições para os experimentos de ^{29}Si , entre 100 e 400 aquisições para os experimentos de ^{31}P e entre 2000 e 4000 aquisições para os experimentos de ^{13}C . Entre uma aquisição e outra se espera tempo suficiente para que a magnetização da espécie em observação retorne ao equilíbrio, este tempo é chamado de d_1 . Os valores de d_1 foram estimados através da análise da evolução da intensidade dos sinais em função de d_1 . A largura dos pulsos de rf (pw) para a condição de π ou $\pi/2$ foi ajustada experimentalmente, através da análise da evolução da intensidade da magnetização transversal em função da largura do pulso.

Os experimentos de polarização direta de ^{31}P foram realizados utilizando-se pulsos de $\pi/2$ com $4\mu\text{s}$ de duração, valores de d_1 entre 200s e 500s e filtro exponencial de 10 Hz. Para os experimentos de PD de ^{29}Si utilizaram-se valores de pw entre 3,5 e $4\mu\text{s}$ para o pulso de $\pi/2$, d_1 entre 300 e 700s e filtro exponencial de 80 Hz.

Nos experimentos de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ foram utilizados valores de pw entre 3,5 e $6,0\mu\text{s}$ para o pulso de $\pi/2$ em ^1H , tempo de contato entre $100\mu\text{s}$ e 30ms, tempos d_1 entre 1s e 5s e filtro exponencial de 10 Hz. Nos experimentos de CP $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$ foram utilizados valores de pw variam entre $3,0\mu\text{s}$ e $4,0\mu\text{s}$ para a condição de $\pi/2$ de ^1H , tempos de contato entre 2,5ms e 5ms, d_1 de 5s e filtro exponencial de 80 Hz. E nos experimentos de CP $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ foram utilizados tempos entre $3,4\mu\text{s}$ e $4,5\mu\text{s}$ para o pulso de $\pi/2$ em ^1H , tempos de contato de 1ms, d_1 de 5s e filtro exponencial de 100 Hz.

Para os experimentos de SEDOR $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ foram utilizados os tempos pw para o pulso de $\pi/2$ de ^1H e d_1 ajustados no experimento de CP, pulsos de π para o ^1H com o dobro da largura utilizada no pulso de π , pulsos de π para o ^{31}P entre 8 e $12\mu\text{s}$, intervalo entre os pulsos de π e $\pi/2$ variando entre 150 e $300\mu\text{s}$ e filtro exponencial de 50 Hz.

Para os experimentos de HETCOR $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$ foram utilizados os mesmos valores de d_1 e pw utilizados no experimento de polarização cruzada, tempos de contato entre 1 e 4ms, intervalo entre os FID's na escala indireta em torno de $11\mu\text{s}$ e filtro gaussiano entre 0,8ms e

1ms de meia largura. Foram agregados entre 300 e 400 pontos ao final do FID, para aumento da resolução digital dos espectros.

Para os experimentos de PDP em ^{13}C os parâmetros de CP foram os mesmos, e o tempo de espera antes da aplicação do desacoplamento era de $120\mu\text{s}$.

Os desvios químicos apresentados neste trabalho são calculados com base nas seguintes referências:

- ^{31}P – para referenciar os espectros de fósforo foi utilizada uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4 85%), o desvio de fósforo para esta amostra corresponde ao desvio do ortofosfato, e foi referenciado como 0 ppm.
- ^{29}Si – para a referência dos espectros de silício foi utilizado o espectro de polarização direta de uma amostra sólida de caulinita, em $-91,5\text{ppm}$ com relação ao tetrametilsilano (TMS).
- ^{13}C – para a referência dos espectros de carbono foi utilizado o espectro de polarização direta de uma amostra de adamantano ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$). Este espectro apresenta duas linhas, e a linha considerada para referência é a de maior desvio (CH), em $38,6\text{ppm}$ com relação ao TMS.

CAPÍTULO 5

5 Complexos fotocromicos

Os xerogéis utilizados neste trabalho foram sintetizados no Grupo de Química Inorgânica do Instituto de Física de São Carlos (IQSC), pertencente à Universidade de São Paulo. Os responsáveis pela preparação dos filmes foram os alunos Adriano Lopez de Souza (doutorado), Flávio Luiz Silva de Carvalho (mestrado) e Renata Brandão (iniciação científica), sob a supervisão do professor Ubirajara Pereira Rodrigues Filho.

5.1 Materiais

Os solventes e reagentes utilizados no preparo dos xerogéis e suas respectivas marcas seguem abaixo:

- 3-aminopropiltrietóxissilano (APTS) 99% - ALDRICH;
- Acetona 99,5% - QHEMIS;
- Ácido 12-tungstofosfórico P.A. (HPW) - FLUKA;
- Tetraetilortosilicato (TEOS) 98% - AVOCADO;
- Ácido clorídrico 37% - QHEMIS;
- 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GLYMO) - ALDRICH;
- Butironitratrietóxissilano (BUT) - ALDRICH;
- Feniltrietóxissilano (FTS) - ALDRICH.

Na figura 5.1 estão representadas as estruturas dos diferentes precursores orgânicos utilizados no processo de preparação dos complexos deste trabalho.

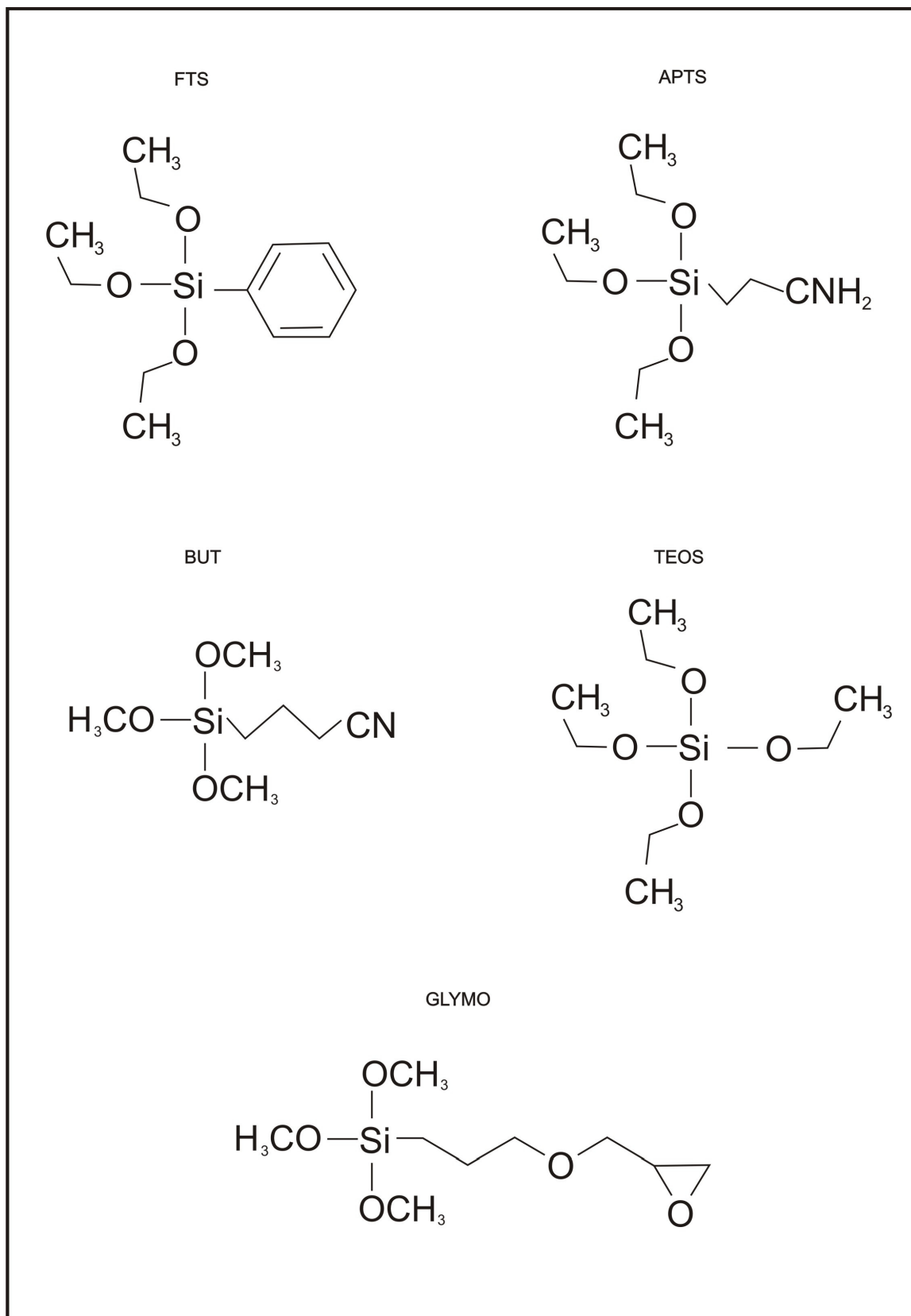


Figura 5.1 – Representações estruturais dos precursores orgânicos.

5.2 Preparação dos complexos

Os complexos foram preparados via processo sol-gel, utilizando-se como solvente 50,0 ml de acetona e 5,40 mmol de água. Exceto para o complexo A2', para o qual foram utilizados 0,75 mmol de HPW. Foi fixada uma quantidade padrão de 0,09 mmol de HPW para todos os complexos A essa quantidade HPW em solução, foram adicionados os outros reagentes, seguindo-se as porcentagens molares indicadas na tabela 5.1. Para garantir a acidez do meio foi adicionado 0,1M de ácido clorídrico à mistura (14).

Na tabela 5.1 constam informações qualitativas sobre a intensidade do fotocromismo nestes complexos, baseando-se em espectros de absorção, na faixa do visível, para complexos irradiados (13, 14, 15).

Tabela 5.1 - Porcentagens molares dos precursores envolvidos na preparação dos diferentes complexos, e informação qualitativa a respeito da resposta fotocromica.

Complexo	HPW (%)	TEOS (%)	BUT (%)	APTS (%)	GLYMO (%)	FTS (%)	Resposta fotocromica
A0	66,7	35,3	-	33,3	-	-	Média
A1	3,0	36,4	-	9,1	54,5	-	Baixa
A2 e A2'	3,1	37,5	6,3	-	56,3	-	Média
A3	1,2	14,8	1,2	61,7	22,2	-	Baixa
A4	4,6	54,5	-	-	40,9	-	-
B1	1,8	21,6	48,0	12,0	16,2	0,3	Alta
B2	1,8	21,3	47,4	11,9	16,0	1,6	Alta
B3	3,2	38,8	4,3	21,6	29,1	2,9	Média
B4	1,2	14,5	64,3	8,0	10,9	1,1	Alta
B5	3,2	38,3	-	21,3	28,7	8,5	Baixa
C1	4,1	48,6	-	-	36,5	10,8	Nula
C2	6,4	76,6	-	-	-	17,0	-

5.3 Resposta fotocromica

A atividade fotocromica dos complexos foi analisada por Brandão (15) mediante experimentos de absorção no UV-visível. Os xerogéis foram irradiados utilizando-se um sistema simulador da luz solar baseado em uma lâmpada de arco de Xe com potência máxima de 150W, diâmetro de feixe de 50mm, faixa de comprimento de onda de emissão entre 290-400nm, irradiância máxima de 750 W.m⁻² (modelo 16S-150W, fabricado pela SolarLight Company, Inc., Filadélfia, EUA), equipado com sistema automático de controle de dose UVA (15). Os experimentos revelaram que os xerogéis contendo BUT apresentam maior variação de absorbância na faixa do visível (632 nm) após irradiação do que xerogéis contendo APTS, e que o fotocromismo é mais intenso conforme a concentração de BUT ou APTS é aumentada. Esta absorção na região do vermelho é responsável pela cor azul característica a estes materiais no estado fotocromico. Por outro lado, a intensidade da resposta fotocromica diminui conforme é aumentada a porcentagem molar de FTS com relação à porcentagem dos grupos nitrogenados. O complexo B5, que não contém BUT na composição, apresenta atividade fotocromica muito fraca quando comparada aos outros complexos (15).

Nos complexos contendo FTS, BUT, APTS e GLYMO, complexos B_n (n=1,2,3,4) o tempo de retorno à cor original após a irradiação no UV é da ordem de 40 min, enquanto que em complexos contendo apenas GLYMO e FTS (C1) ou GLYMO, FTS e APTS (B5), o tempo de retorno à coloração original é da ordem de 5 min (15). Já em complexos que não contém FTS, como os do grupo A_n (n=0,1,2,3), o tempo de retorno à coloração original é da ordem de 2h a 15h (14).

Para os complexos A4 e C2 não foram realizados experimentos de fotocromismo. Estes dois complexos foram sintetizados com o objetivo de verificar o impacto estrutural do GLYMO e do FTS.

Como indicado na seção 2.4, estas amostras retornam à coloração original quando em contato com o oxigênio do ar. Na escassez de oxigênio a coloração persiste por dias.

CAPÍTULO 6

6 Resultados

6.1 Experimentos ^{31}P RMN

6.1.1 ^{31}P -RMN em polarização direta

Os espectros de ^{31}P -RMN obtidos por técnica de polarização direta estão representados na figura 6.1. Como referência para a análise dos xerogéis, foi medido o espectro de ^{31}P para uma amostra de HPW hidratado ($\text{HPW}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) policristalina, cujo desvio químico da linha central é -14,90 ppm. Para todos os complexos estudados o espectro de ^{31}P RMN apresenta uma única linha, com desvio químico próximo ao observado para o $\text{HPW}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, indicando que as moléculas de HPW se mantiveram íntegras após a síntese dos complexos. A pequena diferença de desvio químico observada indica diferenças nos ambientes de coordenação do poliânion dentro do complexo. Sendo assim, os poliânions de HPW estão “diluídos” no complexo, não sendo observados aglomerados de HPW formando estruturas cristalinas semelhantes a do $\text{HPW}\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Na tabela 6.1 estão os valores de desvio químico medidos nos espectros da figura 6.1, assim como as larguras de linha. De acordo com o desvio químico do espectro de ^{31}P , os complexos podem ser divididos em três grupos. No primeiro grupo, com desvio químico em -15,36 ppm, estão os complexos A_n ($n = 0, 1, 2, 3, 4$), para os quais o FTS está ausente. No segundo grupo, com desvio químico em -15,33 ppm estão os complexos B_n ($n = 1, 2, 3, 4, 5$), que apresentam FTS na sua composição. O terceiro grupo, com desvio químico em -15,22 ppm, enquadra os complexos C_n ($n = 1, 2$), que não apresentam nenhum grupo nitrogenado (APTS ou BUT) em sua composição.

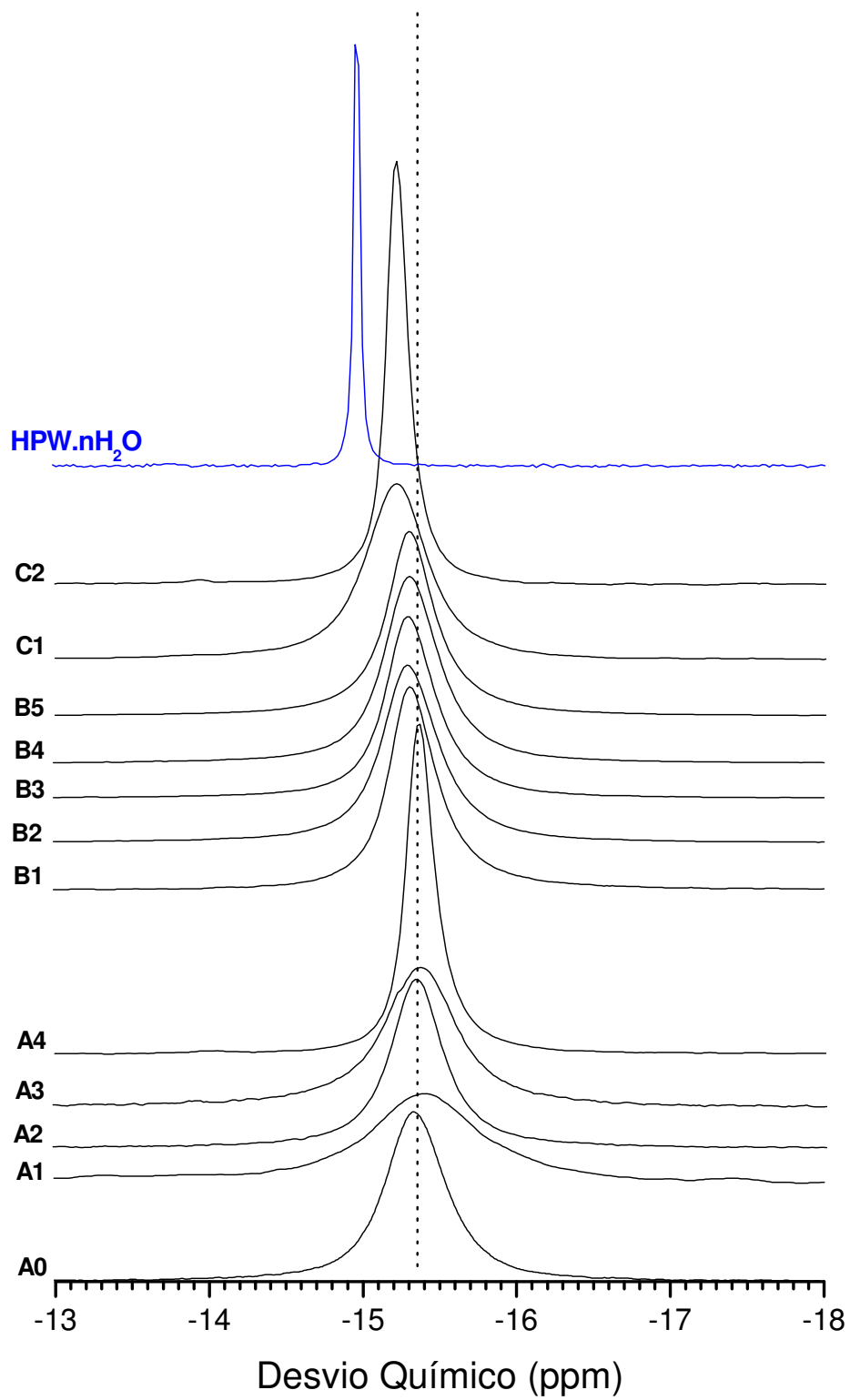


Figura 6.1 – Espectros de ^{31}P MAS-RMN em polarização direta.

Tabela 6.1 – Valores de desvio químico e largura da linha central dos espectros de ^{31}P MAS-RMN em polarização direta.

Complexo	Desvio químico (ppm)	Largura (Hz)
HPW·H ₂ O	-14,9	5
A0	-15,36	80
A1	-15,36	115
A2	-15,36	70
A3	-15,36	90
A4	-15,36	35
B1	-15,33	58
B2	-15,33	67
B3	-15,33	61
B4	-15,33	66
B5	-15,33	47
C1	-15,22	66
C2	-15,22	27

Comparando os espectros de ^{31}P , vemos que a alteração das concentrações de BUT, APTS e GLYMO em complexos do mesmo grupo, não altera o desvio químico, isto é, não altera significativamente o ambiente de coordenação do HPW. Nos complexos sem FTS (A0, A1, A2, A3 e A4) a ausência de grupos nitrogenados (complexo A4) também não altera o desvio químico com relação aos outros complexos desta série. Já nos complexos com FTS (Bn e Cn), a remoção completa dos grupos nitrogenados tem efeito significativo no desvio químico. Com essas observações pode-se inferir que o GLYMO não afeta o ambiente de coordenação do HPW, enquanto que o FTS tem o efeito de deslocar o espectro de ^{31}P para desvios maiores.

Pode-se observar pela tabela 6.1 que os espectros de ^{31}P são significativamente mais estreitos para os complexos C2 e A4, cujas composições são as mais simples dentre os complexos que não apresentam grupos nitrogenados. Supondo que a largura espectral esteja associada com a distribuição de desvio isotrópico originada da desordem estrutural, a diminuição da largura significa que o HPW encontra um ambiente de coordenação mais bem definido nestes complexos. Outro fator que poderia influenciar na largura espectral seria a interação dipolar heteronuclear ^1H - ^{31}P , ou fatores dinâmicos do HPW. Estas duas últimas possibilidades serão exploradas nas próximas seções. Excluindo o caso do complexo A4, os complexos contendo FTS tendem a apresentar linhas de ^{31}P RMN mais estreitas (47-67Hz) do que no caso das amostras que não contêm FTS (70-115 Hz). Dentre os espectros que contêm FTS, o que apresenta espectro de ^{31}P RMN mais estreito é o complexo B5, que é o único deste

grupo com apenas um grupo nitrogenado. Algo semelhante pode ser observado dentre os complexos sem FTS, o complexo com espectro de ^{31}P mais estreito é o complexo A2, cuja composição só apresenta o APTS como grupo nitrogenado.

Para verificar o efeito do tempo de gelatinização na formação dos complexos, foi preparado o complexo A2', com uma quantidade relativa de solvente menor do que nos outros complexos. Nos espectros da figura 6.2 pode-se observar um leve alargamento do espectro da amostra A2', indicando um grau de desordem maior para este complexo.

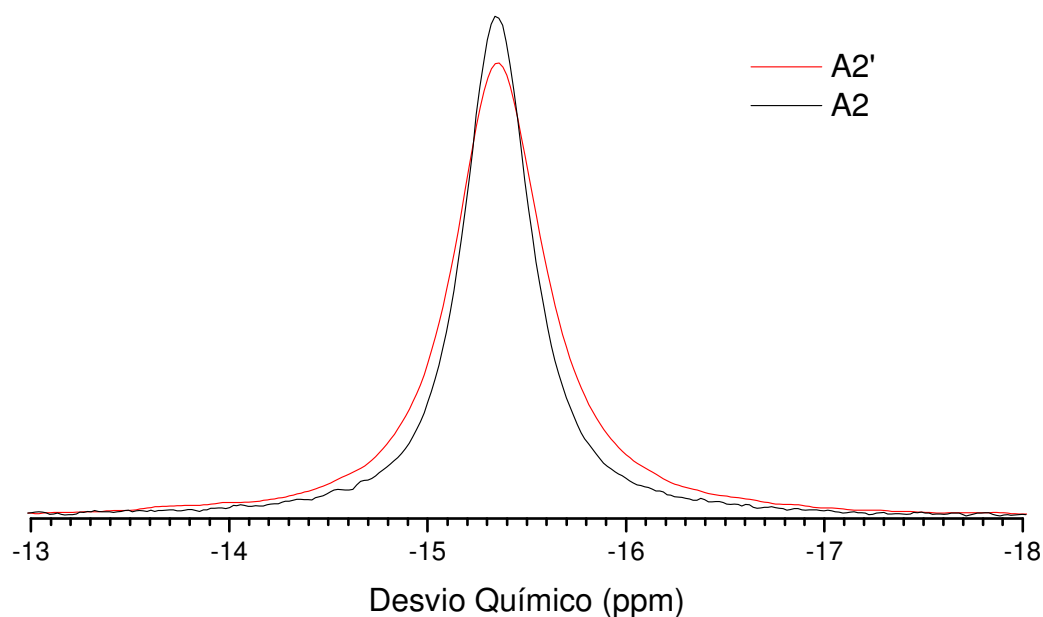


Figura 6.2 – Espectros de polarização direta ^{31}P -RMN. Comparação entre as amostras A2 (preto) e A2' (vermelho).

Nos espectros de ^{31}P -RMN, além das linhas mostradas na figura 6.1, foram observadas linhas em 0 ppm para os complexos A2, A4, B2, B3, B4 e C1, cujas áreas variam de 0,8% a 2,5% da área total dos espectros. Estas linhas representam sítios de ortofosfatos provenientes da degradação completa do HPW durante o processo de preparo dos complexos. O aparecimento e as intensidades destes sítios de ortofosfatos não são reprodutíveis. Devido à baixa concentração destas espécies, não serão consideradas na análise dos xerogéis deste trabalho.

6.1.2 ^{31}P -RMN em polarização cruzada

Os espectros de ^{31}P -RMN obtidos por técnicas de CP e PD estão comparados na figura 6.3. Os complexos analisados apresentam um forte sinal de RMN em polarização cruzada, indicando um alto grau de acoplamento dipolar H-P. Tal fato não é observado para o $\text{HPW}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, indicando que nos complexos o HPW estaria mais rígido, ou que o número de ^1H vizinhos ao ^{31}P é maior. Nos complexos A2 e A0, o espectro em CP coincide com o espectro observado em PD. Já no caso do complexo C1, o espectro de CP está centrado em -15,4 ppm e apresenta certa assimetria, enquanto o espectro de PD apresenta uma linha simétrica centrada em -15,22 ppm. Esta diferença indica que os sítios que contribuem ao espectro de PD apresentam acoplamento dipolar com ^1H diferente, sendo que os sítios com desvios mais negativos apresentam acoplamento dipolar mais intenso. Portanto, no complexo C1 existe uma distribuição de ambientes de coordenação para o HPW com diferente intensidade de acoplamento com ^1H .

A fim de se estudar a dinâmica do poliânion HPW nos complexos, foram realizados experimentos de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P RMN com tempo de contato variável. Esses experimentos foram realizados com três complexos cujas composições diferem significativamente, A0, A2 e C1 (vide tabela 1). A figura 6.4 mostra as curvas da intensidade de magnetização em função do tempo de contato T_C . Os tempos característicos destas curvas, obtidos a partir de ajustes de mínimos quadrados utilizando-se a equação 3.28, estão representados na tabela 6.2.

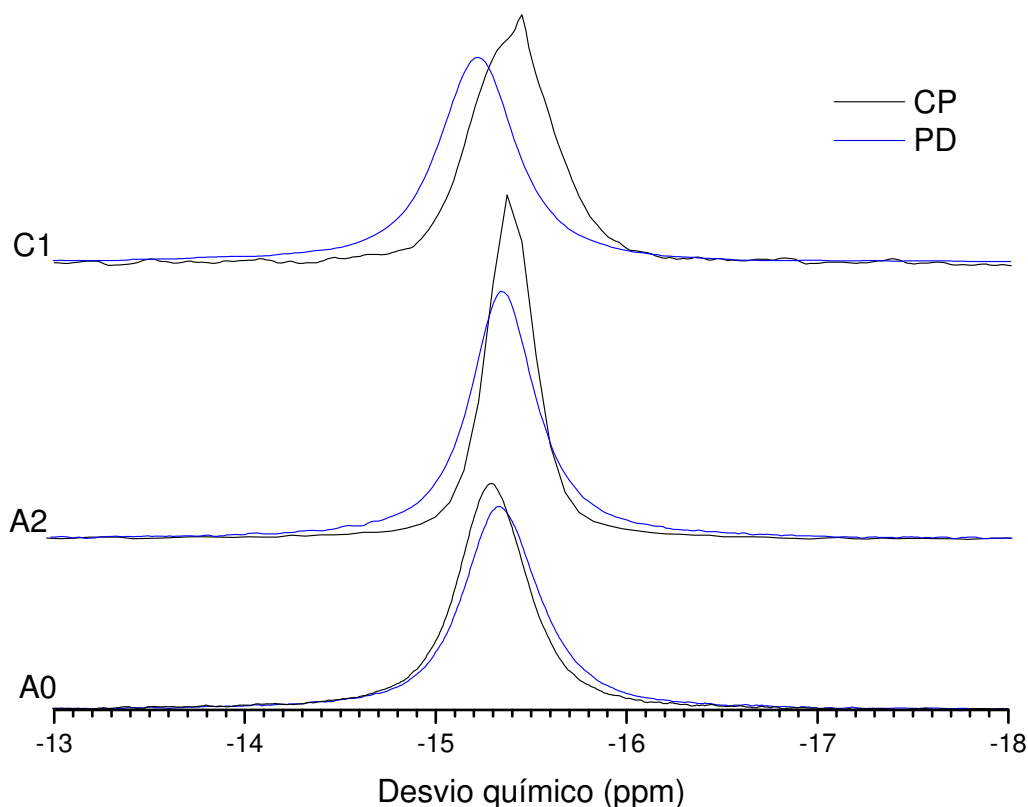


Figura 6.3 – Comparação entre os espectros de ^{31}P -RMN em PD (azul) e CP (preto).

A diferença observada nos tempos de contato T_{HP} pode estar associada a diferenças nas distâncias ^1H - ^{31}P , no número de prótons interagentes e na dinâmica relativa do HPW em seu ambiente de coordenação. O complexo C1 apresenta o tempo de contato T_{HP} mais curto da tabela 6.2 e portanto apresenta o acoplamento dipolar ^1H - ^{31}P mais forte dentre os complexos analisados, enquanto o complexo A0 apresenta o tempo mais longo e conseqüentemente o menor acoplamento ^1H - ^{31}P . A diferença entre os tempos de relaxação spin rede no SR $T_{1\rho}^{(\text{H})}$ indica diferenças dinâmicas entre os prótons acoplados a ^{31}P nos diferentes complexos. Dentre os complexos analisados o complexo A2 é o que apresenta maior acoplamento entre os prótons acoplados a ^{31}P e a rede, enquanto para o complexo A0 este acoplamento é da ordem da metade, e os complexo C1 e B4 apresentam as menores intensidades para o acoplamento entre os prótons e a rede.

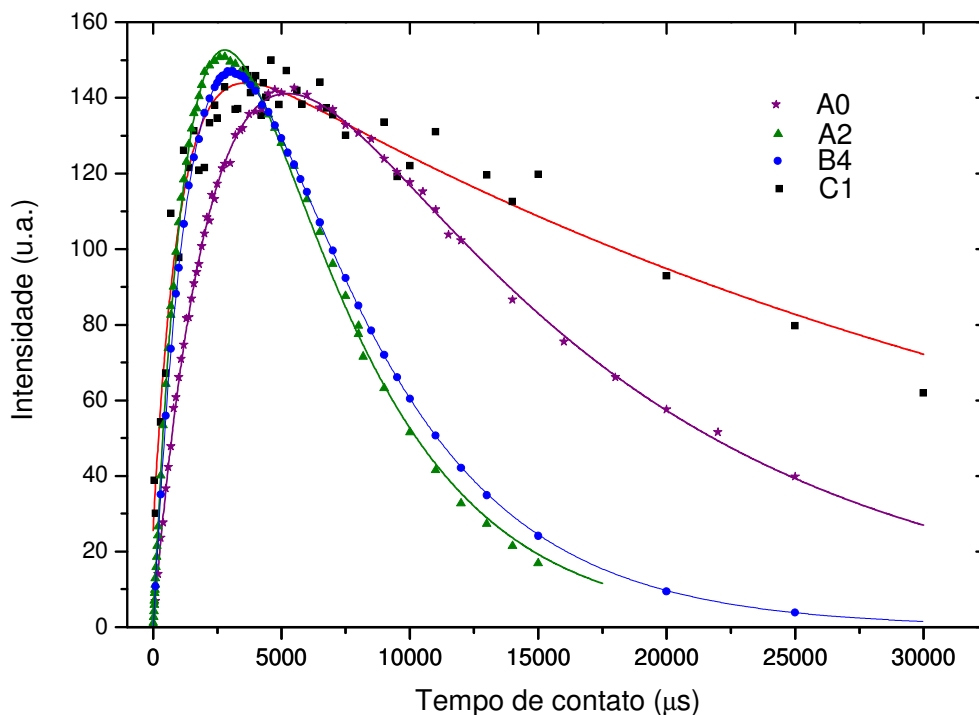


Figura 6.4 - Comparação entre as curvas de tempo de contato versus intensidade para os espectros de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ RMN. As linhas contínuas representam ajustes de MMQ utilizando a equação 3.28.

Tabela 6.2 - Tempos característicos para evolução da magnetização de ^{31}P no experimento de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$, obtidos a partir do ajuste pelo MMQ da expressão 3.28 aos dados experimentais.

Complexo	T_{HP} (ms)	$T_{1\rho}^{(\text{H})}$ (ms)
A0	$3,5 \pm 0,1$	16 ± 3
A2	$1,74 \pm 0,04$	$4,9 \pm 0,1$
B4	$1,91 \pm 0,01$	$5,35 \pm 0,03$
C1	$1,04 \pm 0,01$	$36,68 \pm 0,01$

6.1.3 SEDOR $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$

Na figura 6.5 são mostrados os decaimentos dos sinais SEDOR $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$, construído do cociente $S(\tau)/S_0$, em função do tempo de defasagem τ medidos em temperatura ambiente e a baixas temperaturas. Os experimentos a baixa temperatura foram realizados a fim de se garantir que o sistema esteja no regime de “rede rígida”, não havendo mudança de orientação do vetor internuclear com relação ao campo externo. Nesse caso o comportamento tipicamente esperado para o decaimento do sinal SEDOR é gaussiano, de acordo com a equação 3.26, cuja largura está associada ao segundo momento da interação dipolar $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ ($M_{2(\text{P-H})}$) (32).

Os complexos A0 e C2 apresentam um decaimento SEDOR do tipo exponencial à temperatura ambiente, o que corresponde ao regime de flutuações rápidas da interação dipolar (32), demonstrando que existe mobilidade atômica relativa entre os núcleos ^{31}P e ^1H vizinhos. Embora o decaimento SEDOR dos complexos B3, C1 e A2 seja do tipo gaussiano a temperatura ambiente, estes apresentam um alargamento com relação aos experimentos a baixa temperatura, o que indica certo grau de mobilidade entre os núcleos ^1H e ^{31}P , maior no complexo A2.

Os valores de $M_{2(\text{P-H})}$ foram obtidos a partir de ajustes gaussianos da equação 3.33 e encontram-se na tabela 6.3, onde também é informado o valor de $M_{2(\text{P-H})}$ para um cristal de HPW não hidratado (28). Os valores de $M_{2(\text{P-H})}$ obtidos para os complexos A0, A2, B3 e C1 são da ordem do dobro do valor observado para o HPW cristalino. Sendo assim, o acoplamento dipolar $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ é substancialmente maior nestas amostras, indicando que além dos três hidrogênios pertencentes ao poliânion de HPW, existem outros prótons próximos interagindo dipolarmente com o ^{31}P . Por outro lado, o valor de $M_{2(\text{P-H})}$ para o complexo C2 é comparável ao obtido para o HPW não hidratado. Isto pode ser indício de uma semelhança entre as duas amostras, ou seja, o HPW inserido no complexo C2 apresenta muito poucos prótons próximos além daqueles que estão ligados ao HPW.

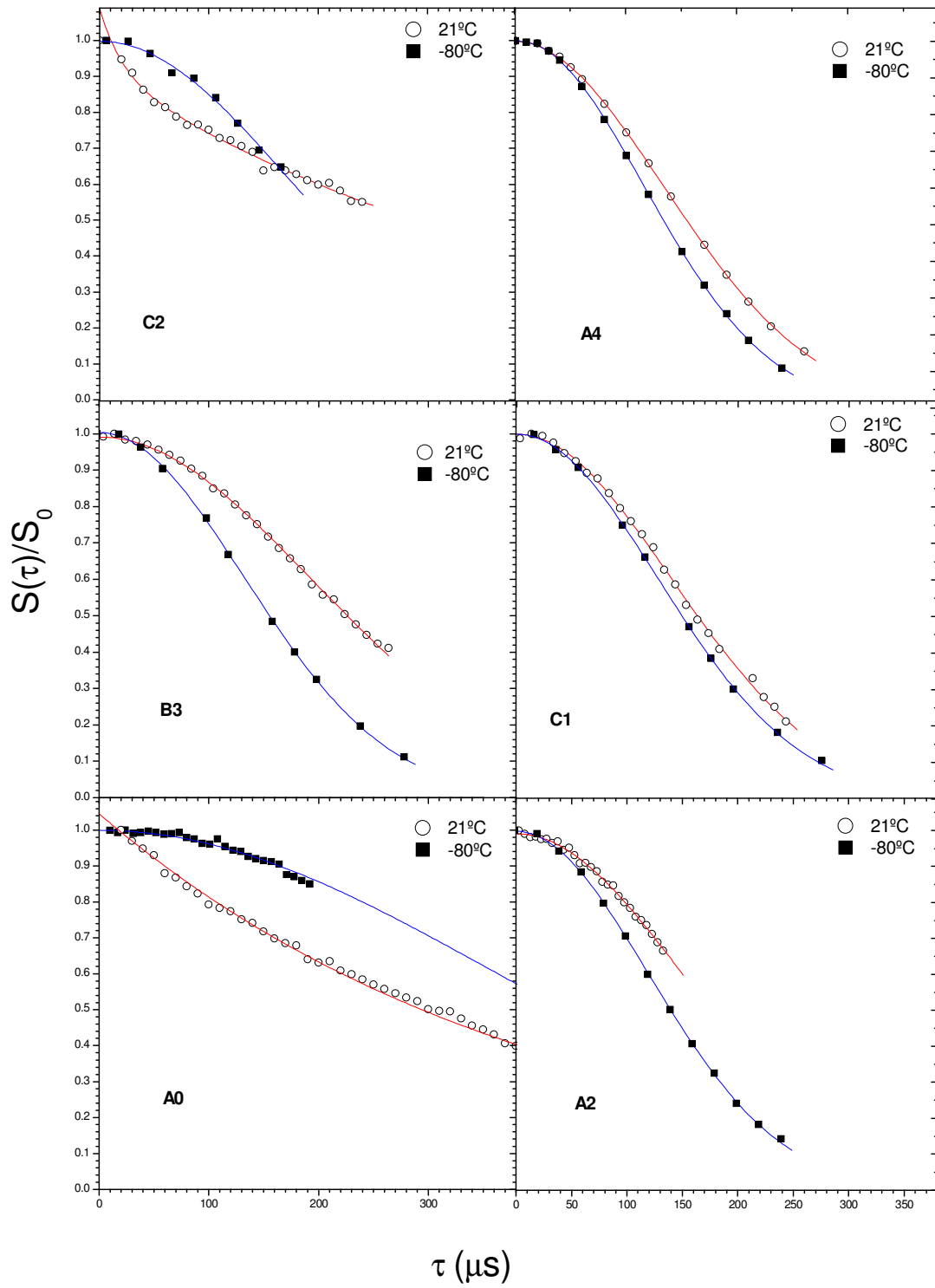


Figura 6.5 - Sinal de $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ SEDOR $S(\tau)/S_0$ em função do tempo de defasagem τ , realizados a 21°C (○) e -80°C (■).

Tabela 6.3 - Valores de $M_{2(P-H)}$ obtidos a partir de ajustes gaussianos aos experimentos de $\{^1H\}$ - ^{31}P SEDOR em função do tempo de defasagem τ , e o N_H de hidrogênios externos, considerando-se 3 ligações $O_{vértice}$ ou 3 ligações $O_{terminal}$. Os valores de N_H foram medidos a baixas temperaturas, exceto no caso do complexo A2.

Complexo	$M_{2(P-H)} \times 10^6 \text{ (rad/s)}^2$	$M_{2(P-H)} \times 10^6 \text{ (rad/s)}^2$	N_H	N_H
	(21°C)	(-80°C)	(3H- $O_{vértice}$)	(3H- $O_{terminal}$)
A0	-	17,2 ± 0,4	22	41
A2	11,1 ± 0,4	17,7 ± 0,2	23	42
A4	13,9 ± 0,1	19,6 ± 0,1		
B3	10,6 ± 0,4	14,4 ± 0,2	25	36
C1	12,9 ± 0,2	15,5 ± 0,2	17	38
C2	-	8,1 ± 0,4	-	17
$H_3PW_{12}O_{40}$ (-113 °C)(25)	-	7,2	-	-

Considerando a expressão de Van Vleck (35) para o segundo momento heteronuclear $M_{2(P-H)}$ é possível realizar algumas estimativas sobre o ambiente de coordenação do poliânion. Duas classes de prótons podem interagir dipolarmente com o ^{31}P do poliânion de HPW:

- *H intramolecular*: três H ligados a oxigênios do poliânion. Conforme a seção 2.2, as distâncias r_{P-H} são estimadas considerando-se as distâncias P-O entre os diferentes oxigênios de HPW, a distância típica da ligação O-H como 0,9 Å e ligações P-O-H com ângulos de 180°. Assim as distâncias r_{P-H} são 4,32 Å para os H ligados a $O_{vértice}$, 4,87 Å para H ligados a O_{aresta} e 6,20 Å para os H ligados a $O_{terminal}$.
- *H intermolecular*: N_H átomos de H no ambiente de coordenação do poliânion, ligados às cadeias orgânicas ou em moléculas de água. As distâncias mínimas P-H em um cristal de $HPW \cdot 6H_2O$, obtida através de dados cristalográficos para este cristal, são $r_{P-H} = 6.0 \text{ Å}$ (25). Por simplicidade, e falta de argumentos que permitam estabelecer um modelo mais detalhado, será suposto os N_H átomos de H todos à mesma distância do P, e consideraremos esta distância como a distância mínima H-P do cristal $HPW \cdot 6H_2O$.

Assim, podemos descrever de maneira simplificada o conjunto de prótons dipolarmente acoplados com os núcleos de ^{31}P , sendo N_H vizinhos a uma distância da ordem de 6 Å, e três prótons ligados mais intensamente em alguma das posições correspondentes aos $O_{vértice}$, O_{aresta} e $O_{terminal}$. Com este modelo, e conhecendo o valor de $M_{2(P-H)}$, obtido experimentalmente, é

possível estimar o número N_H através da equação 3.33 para diferentes configurações particulares para os três H ligados. Na tabela 6.2 são mostrados resultados obtidos para o valor de N_H através deste procedimento, supondo os três H ligados em duas configurações, máxima ou mínima distância r_{P-H} , ou seja, todos os H ligados em sítios de tipo O_{terminal} ou $O_{\text{vértice}}$.

Considerando os três átomos H do HPW ligados a O_{Terminal} , para o complexo C2 o número N_H de prótons vizinhos ao HPW é substancialmente menor do que nas outras amostras, sendo da ordem da metade. Considerando o caso de três H ligados a $O_{\text{Vértice}}$ no HPW e nenhum outro H na vizinhança, o valor de $M_{2(P-H)}$ calculado pela expressão 3.33 é, dentro do erro experimental, muito próximo ao valor obtido experimentalmente ($M_{2(P-H)}^{\text{Calc}} = 8,6 \times 10^6 \text{ (rad/s)}^2$). Se o HPW neste complexo C2 estivesse nesta configuração, essa semelhança de resultados significaria que não existem outros prótons fortemente acoplados com ^{31}P , ou seja, não existiriam átomos H externos ao HPW realizando pontes de hidrogênio com o mesmo, semelhante ao que ocorre para o HPW não hidratado. Para os outros complexos os resultados mostram valores altos para N_H , indicando a presença de vários agrupamentos hidrogenados no ambiente de coordenação do poliânion. O complexo A4 por sua vez apresenta o maior valor de segundo momento dentre os complexos analisados por SEDOR, indicando forte interação entre o poliânion e os H do ormosil.

6.2 Experimentos de ^{29}Si RMN

6.2.1 ^{29}Si -RMN em polarização direta

Os espectros obtidos nos experimentos de polarização direta encontram-se na figura 6.6. Na tabela 6.4 são mostradas as intensidades relativas das linhas observadas nos experimentos de polarização direta de ^{29}Si RMN (figura 6.5). Os sítios Q_n ($n=1, 2, 3, 4$), T e T^{Ar} foram identificados com base nos valores de desvio químico observado, conforme dados da seção 3.5, por não haver ambigüidade nessas atribuições. Já o sítio por volta de -57 ppm, de acordo com o desvio químico, pode corresponder a um grupo D^{OH} ou um grupo D^{OMe} , sendo ambas as possibilidades aceitáveis para os xerogéis. Com base em dados experimentais

de ^{13}C -RMN, que serão discutidos na seção 6.3, este sítio corresponde a um grupo D^{OH} e não a um D^{OMe} . As intensidades relativas da tabela 6.4 foram obtidas através de ajustes de mínimos quadrados, utilizando funções gaussianas, aos espectros da figura 6.6. O sítio T^{Ar} , correspondente a ligações de Si com um carbono de um grupo fenil, e é observado apenas no complexo C1, que de acordo com a tabela 5.1 é o que apresenta maior porcentagem polar de FTS entre seus precursores (10,8%), considerando os complexos analisados por ^{29}Si -RMN.

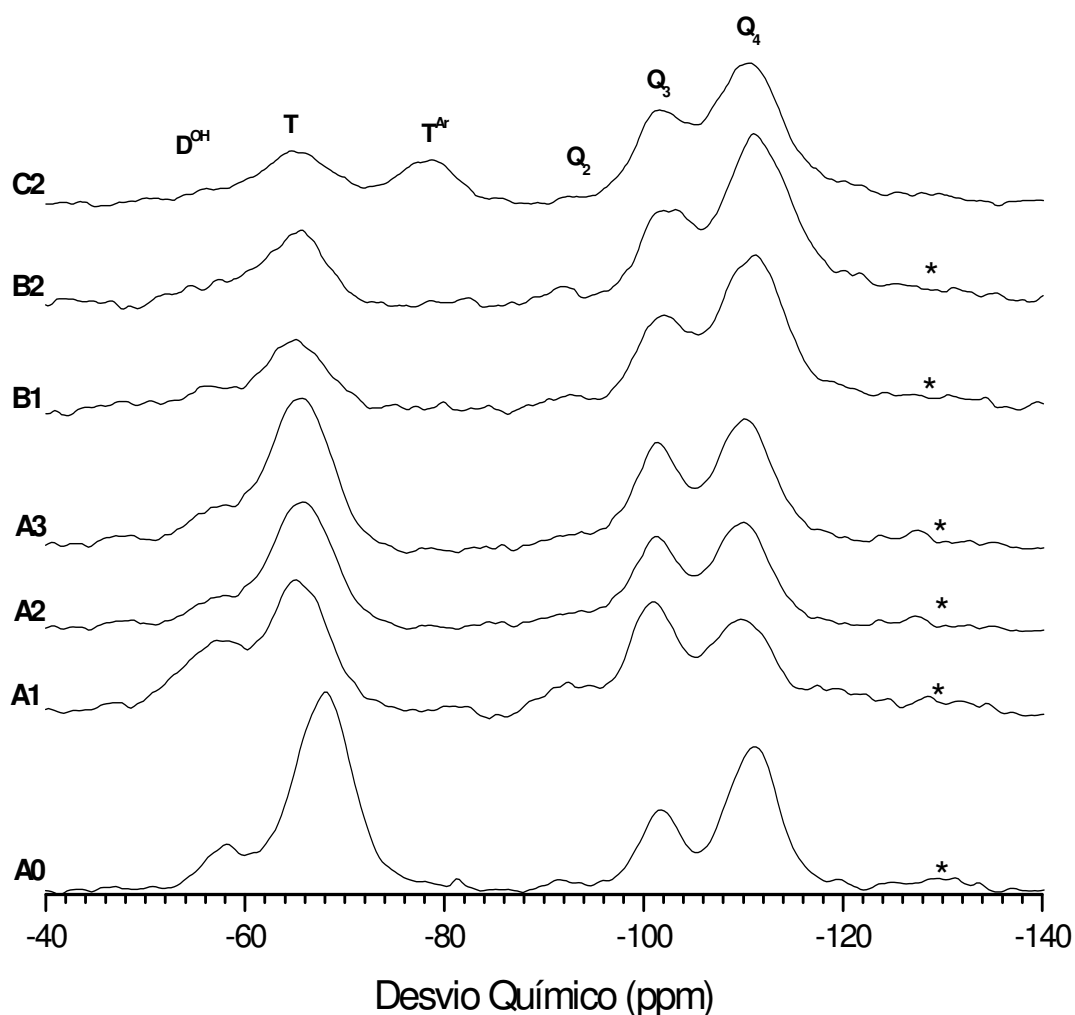


Figura 6.6 - Espectros de PD ^{29}Si MAS-RMN obtidos para diferentes complexos. As linhas marcadas com “*” são bandas laterais.

Em todos os complexos da tabela 6.4 é observado desvio de Q_4 em aproximadamente 110 ppm, este desvio corresponde, de acordo com as equações 3.34 e 3.35, a um ângulo médio da ligação Si-O-Si de aproximadamente 146° , ângulo similar ao encontrado em cristais

de cristobalita (45). Para os complexos da tabela 6.4 contendo FTS, é observado um sítio Q_4 adicional centrado em aproximadamente -119 ppm. Este desvio corresponde a ângulos médios de aproximadamente 162° . Este resultado indica que a presença de FTS no complexo distorce os ângulos das ligações Si-O-Si de alguns grupos Q_4 . Provavelmente os sítios Q_4 que apresentam esta distorção estão fazendo pontes com um ou mais grupos T^{Ar} .

Tabela 6.4 - Valores de desvio químico isotrópico δ e intensidade relativa I para os sítios de ^{29}Si RMN observados nos xerogéis.

COMPLEXO	D^{OH}		T		T^{Ar}		Q_1		Q_2		Q_3		Q_4	
	$-\delta$ (ppm)	I (%)	$-\delta$ (ppm)	I (%)	$-\delta$ (ppm)	I (%)	$-\delta$ (ppm)	I (%)	$-\delta$ (ppm)	I (%)	$-\delta$ (ppm)	I (%)	$-\delta$ (ppm)	I (%)
C1	55,9	2,5	65,2	20	78,2	1	-	-	94,2	3	101,6	18	110,4	39
													119,6	4
B3	57,7	7	65,4	26	-	-	-	-	91,9	3	102,2	20	111,1	37
													117,4	7
B1	57,1	6	65,7	40	-	-	-	-	92,8	3	101,5	22	110,3	29
													119,4	1
A3	57,0	13	65,6	32	-	-	-	-	92,7	1	101,3	20	110,2	34
A2	57,2	8	65,6	39	-	-	-	-	93,2	4	101,2	19	110,0	31
A1	56,9	16	65,6	29	-	-	-	-	92,1	2	100,6	21	110,0	31
A0	57,4	14	67,4	40	-	-	-	-	91,7	1	101,1	14	110,4	32
A2'	57,0	2,4	65,8	29,2	-	-	84,4	7,3	93,1	6,4	101,0	11,2	110,1	43,5

Na tabela 6.5 estão mostrados as porcentagens de total dos grupos de silício do tipo Q_n – $\text{Si}(Q_n)$ – e dos grupos de silício que apresentam ligação com um grupo orgânico – $\text{Si}(R)$. Nesta tabela encontra-se também o número médio total de pontes Si-O-Si ($\overline{BO}^{\text{Tot}}$) e o número médio total de pontes apenas considerando grupos Q_n (\overline{BO}^Q), calculados a partir da equação 3.36. Para os complexos A0, A1, A2, A3 e B1, a matriz de silicatos apresenta aproximadamente 50% de átomos de silício ligados aos grupos orgânicos. Para os complexos C1 e B3 a porcentagem de Si da matriz de silicatos ligados a grupos orgânicos é um pouco menor, sendo aproximadamente 30%. Com base no número médio de pontes Si-O-Si, pode-se avaliar a conectividade dos géis. Todos os complexos apresentam o mesmo grau de conectividade, resultando uma média de 3 oxigênios pontes por tetraedro. Portanto, a variação do tipo de Organossilanos ou sua combinação, não tem influência sobre a conectividade

média do gel resultante. Considerando o número \overline{BO}^Q vê-se que os grupos de silicatos puros realizam em média aproximadamente 3,5 pontes do tipo Si-O-Si, revelando que a matriz de silicato apresenta alto grau de condensação tanto nos sítios orgânicos quanto nos sítios inorgânicos. Esta constatação confirma a eficiência da utilização de TEOS no preparo dos xerogéis para compensar a baixa conectividade resultante de cadeias orgânicas longas (30).

Tabela 6.5 – Porcentagem total de silicatos com ou sem ligações com grupos orgânicos, Si(R) e Si(Q_n) respectivamente. E número médio de pontes Si-O-Si por átomo de silício considerando-se todos os grupos silicatos (\overline{BO}^{Tot}) e considerando apenas os grupos Q_n (\overline{BO}^Q).

Complexo	Si(R) (%)	Si(Q _n) (%)	\overline{BO}^{Tot}	\overline{BO}^Q
C1	36	65	3,2	3,5
B3	33	67	3,2	3,6
B1	46	54	3,0	3,5
A3	45	55	3,0	3,6
A2	46	54	3,0	3,5
A1	45	55	2,9	3,5
A0	54	47	3,0	3,6
A2'	32	68	3,2	3,4

A comparação entre os espectros de ²⁹Si RMN para os complexos A2 e A2' é mostrada na figura 6.7, e os desvios químicos e intensidades relativas aparecem na tabela 6.4. O complexo A2' apresenta grupos Q₁, que não são observados no complexo A2. O surgimento deste sítio é indicação de que alguns silanóis do sol inicial não tiveram tempo suficiente para sofrer reações de condensação. As linhas do espectro de ²⁹Si-RMN para o complexo A2' em geral são mais largas do que as linhas do espectro do complexo A2, indicando que os ambientes ao redor dos ²⁹Si neste complexo são mais desorganizados, o que também pode ser explicado com base no tempo menor de gelatinização, ou seja, os sítios do complexo A2' tem menos tempo de encontrar a condição estabelecida no complexo A2, gerando uma distribuição de configurações maior, o que alarga o espectro de RMN. Os números \overline{BO}^{Tot} e \overline{BO}^Q para o complexo A2', que são mostrados na tabela 6.5, são equivalentes ao encontrado para os outros complexos, indicando que não houve interferência na conectividade do gel. Embora a conectividade seja praticamente a mesma em ambos os complexos A2 e A2', a porcentagem dos grupos Si(R) e Si(Q_n) é diferente para o complexo

A2', este complexo apresenta menor quantidade relativa de grupos conectados a cadeias orgânicas.

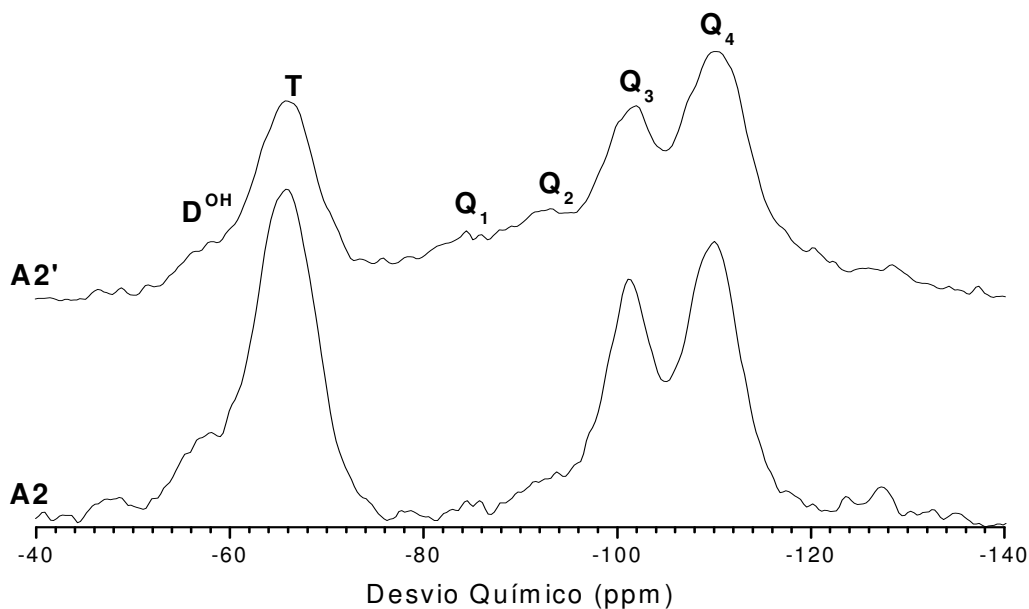


Figura 6.7 - Comparação entre o complexo A2' (preparado com quantidade relativa de solvente menor) e o complexo A2 (preparado com quantidade relativa de solvente maior).

6.2.2 ^{29}Si -RMN em polarização cruzada

Para todos os complexos foi possível obter sinal CP de $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si RMN, e os resultados são mostrados na figura 6.8. Todos os sítios observados em PD apresentam boa intensidade nos espectros de CP, indicando que todos os sítios de ^{29}Si estão acoplados com ^1H . Como átomos de silício de grupos Q_3 fazem ligação com uma hidroxila, o que não ocorre em grupos Q_4 , esperava-se que os primeiros apresentassem maior eficiência de polarização ^1H - ^{29}Si do que os últimos, resultando em linhas de CP relativamente mais intensas, comparadas ao espectro de PD. Mas em todos os complexos, a relação de intensidades nos espectros de CP entre os grupos Q_3 e Q_4 é praticamente mantida, indicando que os grupos Q_4 fazem pontes com grupos de menor condensação, interagindo dipolarmente com os átomos de H destes grupos. Experimentos de $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P HETCOR, que serão mostrados na próxima seção, darão mais informações da distribuição dos silicatos.

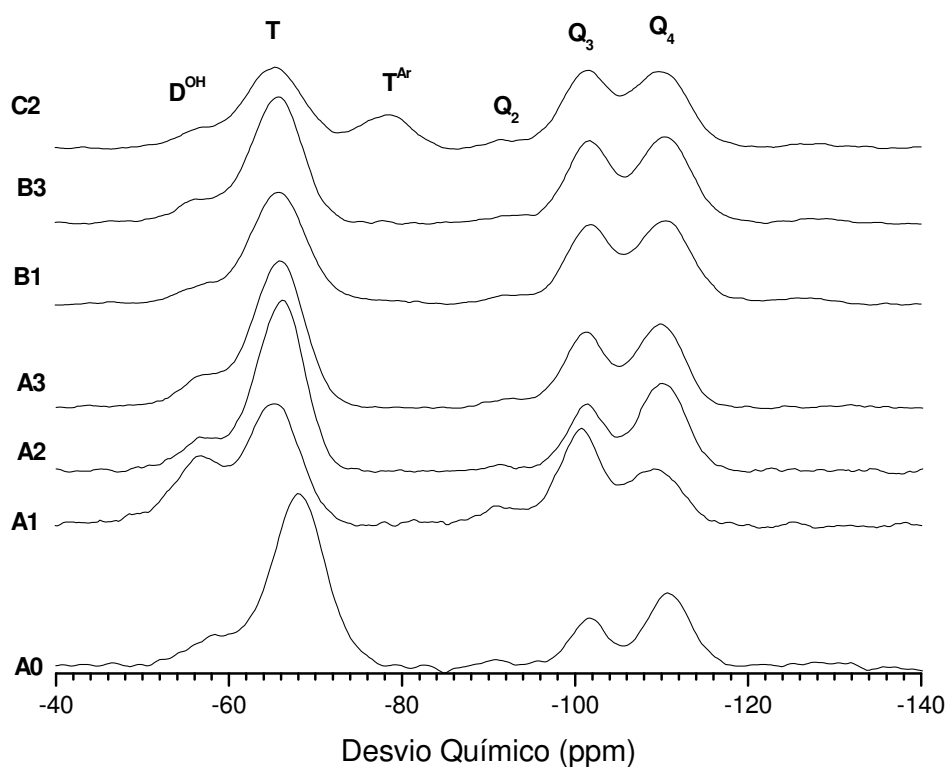


Figura 6.8 - Espectros de CP ^{29}Si RMN, obtidos para diferentes complexos. As linhas marcadas com “*” são bandas laterais.

6.2.3 $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si RMN (HETCOR)

Foram feitos experimentos de correlação heteronuclear $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si (HETCOR) com o objetivo de medir separadamente os espectros dos ^1H próximos às diferentes espécies de ^{29}Si observadas em experimentos de PD e CP ^{29}Si RMN. Os espectros encontram-se nas figuras 6.8 a 6.10. Nos eixos verticais estão representadas as projeções sobre a frequência de ^{29}Si , correspondentes ao espectro MAS de CP, enquanto nos eixos horizontais estão representadas as projeções sobre correspondentes aos espectros de ^1H acoplados com ^{29}Si . À direita dos espectros 2D estão representadas as seções horizontais correspondentes aos prótons próximos a cada sítio de ^{29}Si observado. Por ser um experimento muito demorado, para a realização do experimento de HETCOR utiliza-se um número baixo de médias para cada FID (~600 médias), resultando em um espectro ruidoso. Sendo assim, as linhas menos intensas, como no

caso do sítio Q₂, não apresentam intensidade significativa para sustentar uma discussão. Por isso serão analisados nesta discussão apenas os grupos Q₃, Q₄, T, T^{Ar} e D^{OH}.

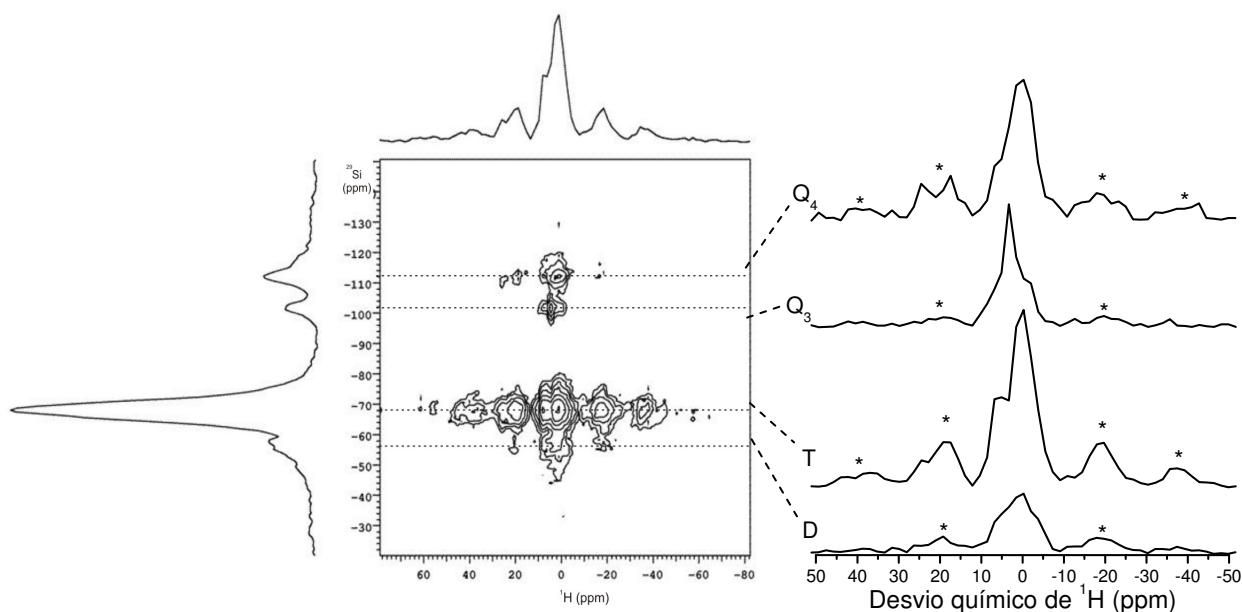


Figura 6.9 - Espectros de $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$ RMN (HETCOR) para o complexo A0, com tempo de contato de 1 ms.

Tabela 6.6 – Valores de desvio químico isotrópico de ^1H correlacionados com os diferentes grupos de ^{29}Si que compõem a matriz ormosil.

Complexo	Grupo silicato	$\delta(\text{CH}_3^*)$ (ppm)	$\delta(\text{OH}^*)$ (ppm)	$\delta(\text{H}^*\text{-Fenila})$ (ppm)	$\delta(\text{H}_3^*\text{O}^+)$ (ppm)
A0	Q ₄	0	5	-	-
	Q ₃	0	5	-	-
	T	0	5	-	-
	D ^{OH}	0	5	-	-
A2	Q ₄	0	5	-	-
	Q ₃	-	5	-	-
	T	0	-	-	-
	D ^{OH}	0	5	-	-
C1	Q ₄	0	5	-	-
	Q ₃	0	5	-	-
	T ^{Ar}	-	-	7	-
	T	-	-	-	10
	D ^{OH}	0	5	-	-

Na tabela 6.6 é apresentada uma visão geral do acoplamento entre espécies de ^1H e ^{29}Si , e o desvio químico correspondente às espécies ^1H .

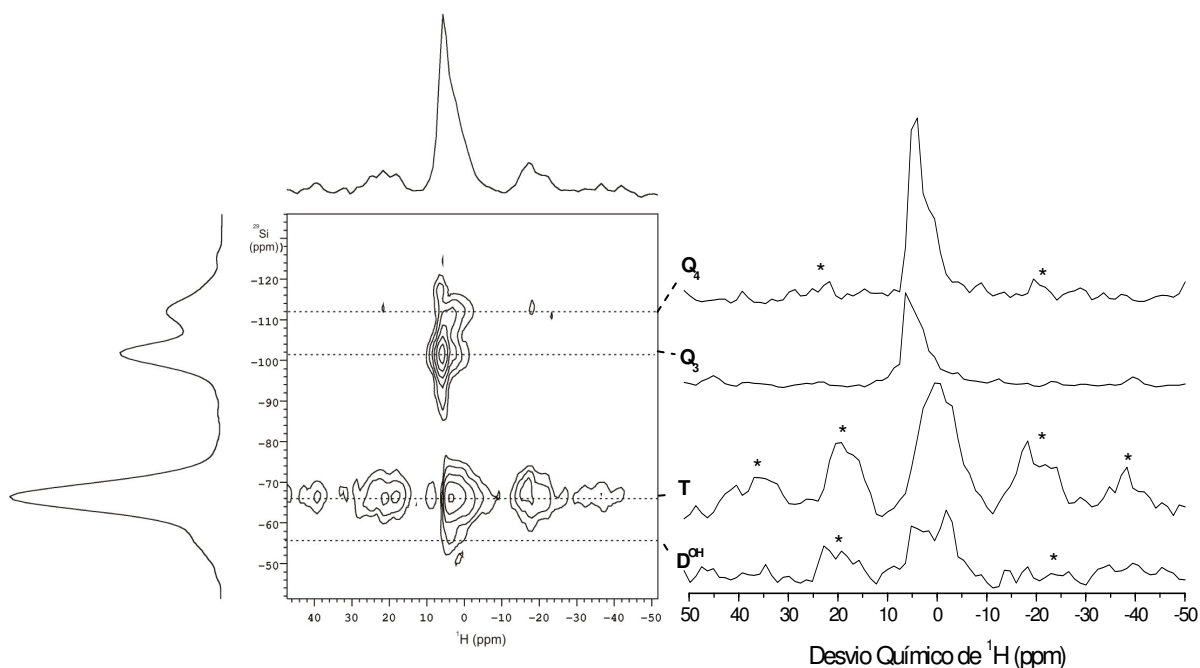
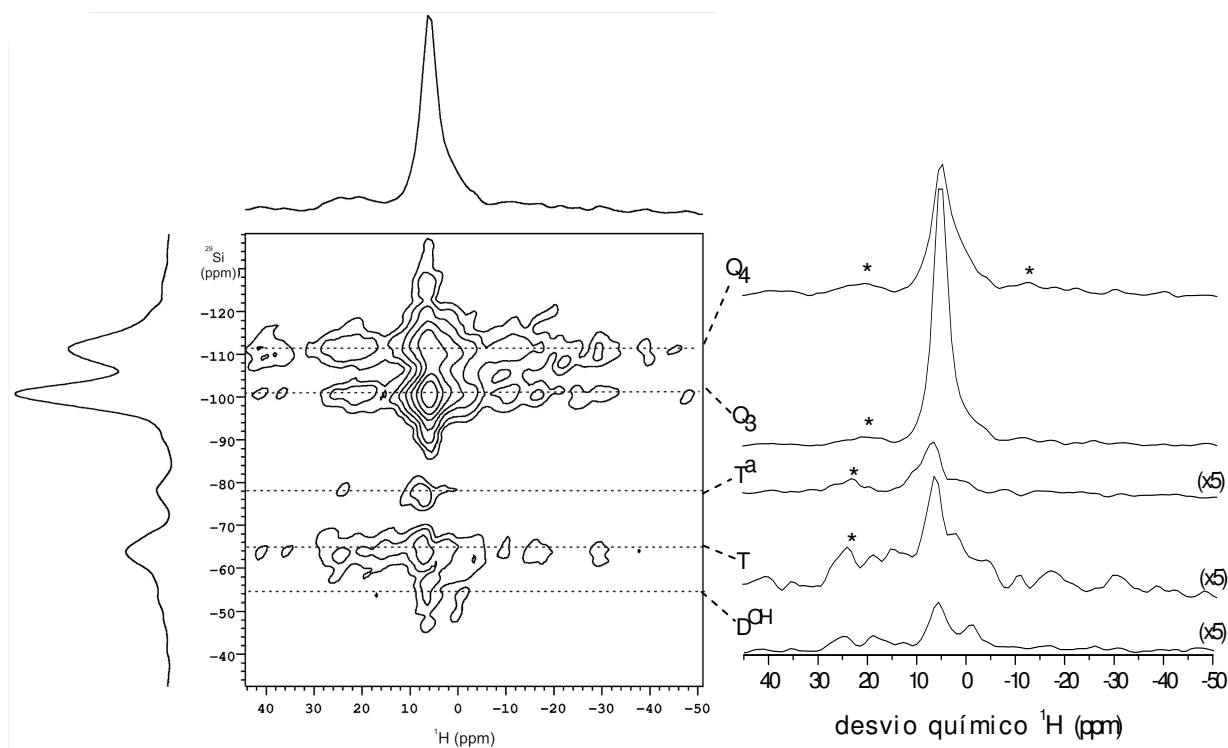


Figura 6.10 - Espectros de $\{^1\text{H}\} - ^{29}\text{Si}$ RMN (HETCOR) para o complexo A2, com tempo de contato de 1 ms.

Para o complexo A0, em todas as seções ao longo da frequência de ^1H do espectro HETCOR é possível observar duas espécies de ^1H acoplados com ^{29}Si , com linhas centradas em (0 ± 1) e (5 ± 1) ppm (os erros nos desvios químicos de ^1H são atribuídos de acordo com a resolução espectral). Comparando as intensidades relativas das duas espécies de ^1H em cada projeção horizontal, observa-se que para os grupos T e Q_4 a espécie de ^1H com linha em 0 ppm apresenta maior acoplamento dipolar com ^{29}Si . Já para o grupo Q_3 , o acoplamento $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ é mais eficiente com os hidrogênios com linha em 5 ppm. Para o grupo D^{OH} os resultados não são conclusivos, por haver solapamento de linhas com o grupo T na escala vertical. As bandas laterais observadas nas projeções horizontais correspondentes aos grupos Q_4 e T são evidências de acoplamento dipolar homonuclear $^1\text{H} - ^1\text{H}$ forte, fato que não é observado para os H acoplados ao grupo Q_3 . Provavelmente as bandas laterais observadas correspondem aos ^1H com desvio em 0 ppm, explicando a sua ausência na projeção Q_3 , onde a linha central em 0 ppm é menos intenso.

Com base nestas observações, conclui-se então que os prótons com desvio em 5 ppm pertencem a hidroxilas ligadas a átomos de Si do tipo Q_3 . Como o acoplamento homonuclear

para esses ^1H é fraco, trata-se de hidroxilas isoladas de outros prótons. Por outro lado, os átomos de hidrogênio com desvio em 0 ppm pertencem á fragmentos CH_2 de grupos T e D^{OH} , explicando assim o acoplamento homonuclear observado. Como ambas as espécies de ^1H interagem dipolarmente com todos os sítios de ^{29}Si , conclui-se que os grupos estão próximos, não havendo segregação de espécies de ^{29}Si .



.Figura 6.11 - Espectros de $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si RMN (HETCOR) para o complexo C1, com tempo de contato de 4 ms.

Para o complexo A2, as seções? do espectro HETCOR (figura 6.9) revelam duas espécies de ^1H , cujos desvios químicos coincidem com os desvios observados para o complexo A0 (0 e 5 ppm). Para os grupos T e D^{OH} as projeções de ^1H apresentam linhas largas, e os ^{29}Si destes grupos são polarizados pelos prótons pertencentes tanto aos fragmentos CH_2 quanto a hidroxilas, e a presença de bandas laterais revela acoplamento dipolar homonuclear ^1H - ^1H entre os prótons próximos a estes grupos. Os grupos Q_3 são polarizados majoritariamente por prótons pertencentes a hidroxilas isoladas, revelando uma projeção de ^1H estreita, sem bandas laterais e centrada em 5 ppm, diferente dos grupos Q_3 do complexo A0, que também apresentavam interações tanto com prótons de CH_2 quanto com prótons em hidroxilas. Coincidentemente, a linha dos prótons em hidroxilas (5 ppm) não é observada para os grupos T. Com esta evidência dupla pode-se afirmar os grupos T e Q_3 estão relativamente distantes. Os grupos Q_4 , assim como no caso do complexo A0, apresentam interações

dipolares ^1H - ^{29}Si com ambas as espécies de ^1H . Então os átomos de Si em grupos Q_4 estão fazendo pontes Si-O-Si tanto com Si em grupos Q_3 quanto com Si em grupos T e D^{OH} . A ausência de bandas laterais na projeção de ^1H correspondente ao sítio Q_4 indica que o acoplamento com os prótons pertencentes a fragmentos CH_2 é mais fraco. Em uma visão geral, a distribuição da matriz ormosil deste complexo não é tão homogênea quanto no complexo A0, sendo que os grupos Q_3 não estão próximos de T ou D. Por outro lado, os grupos Q_4 apresentam proximidade com todos os grupos de silicatos em ambos os complexos.

Para o complexo C2, seções do espectro 2D ao longo da frequência de ^1H (figura 6.10) revelam espécies de ^1H centradas aproximadamente em 0, 5 e 7 ppm, e uma linha larga em torno de 10 ppm aparece na projeção horizontal correspondente ao sítio T. Esta última espécie pode se identificada com prótons de H_3O^+ (49). A espécie de ^1H com desvio em 7 ppm corresponde ao conjunto de prótons do anel aromático proveniente do FTS (50). A espécie ^1H com desvio em 0 ppm pertencente a fragmentos CH_2 e interage dipolarmente com grupos Q_3 e Q_4 . Conhecendo-se as estruturas dos grupos T e D^{OH} , estes poderiam estar sendo polarizados pelos prótons pertencentes a CH_2 , mas a intensidade dos espectros é muito baixa e existe sobreposição de linhas, não sendo possível a resolução desta espécie. Com base no desvio da linha estreita observada na seção de ^1H (7 ppm) para os grupos T, existiria a possibilidade de que parte destes grupos não fossem T, e sim grupos D ligados a anéis aromáticos, os quais apresentam o mesmo desvio isotrópico dos grupos T, dificultando a atribuição(30). Como no caso do complexo A0, pode se concluir que existe proximidade mútua entre os grupos Q_n , e entre estes e os grupos T e D^{OH} , provavelmente estabelecendo pontes Si-O-Si. A espécie ^1H com desvio em 5 ppm corresponde a prótons pertencentes a hidroxilas, e interagem dipolarmente com todos os grupos de ^{29}Si , evidenciando a existência de pontes Si-O-Si entre ambos os grupos Q e os Organossilanos.

Os resultados de $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si HETCOR mostram que a formação da matriz ormosil dos xerogéis, salvas as diferenças, é homogênea em todos os complexos, ou seja, podemos ver correlações entre os vários grupos de silicatos, evidenciando a proximidade entre os grupos.

6.3 Experimentos de ^{13}C -RMN

Como a sensibilidade da RMN de ^{13}C em PD é baixa, a identificação das espécies orgânicas presentes nos xerogéis será baseada em experimentos de CP $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C RMN. Na

figura 6.13 estão mostrados os espectros obtidos nos experimentos de CP. Através de ^{31}C -RMN foi possível identificar todos os carbonos das cadeias orgânicas, que não participam do processo de hidrólise, presentes nas moléculas de APTS, FTS e BUT. No caso do GLYMO a cadeia orgânica sofreu reações, e os produtos destas reações foram observados em ^{13}C -RMN.

Para discutir as atribuições dos sítios de carbono observados nos espectros da figura 6.13 é necessário considerar as estruturas das moléculas dos precursores orgânicos, APTS, BUT, GLYMO e FTS. Para facilitar a identificação das linhas observadas em complexos contendo vários silanos, os carbonos foram numerados sequencialmente de acordo com os esquemas da figura 6.12. Para orientar a discussão, na tabela 6.7 são mostrados os valores de desvio químico isotrópico observado nos espectros da figura 6.13 para os diferentes grupos de ^{13}C .

Tabela 6.7 – Valores de desvio químico isotrópico observado nos experimentos de ^{13}C -RMN. As numerações correspondem aos carbonos da figura 6.11.

Complexo	$\delta(\text{C}_{1,4,8})$ (ppm)	$\delta(\text{C}_{2,5,9})$ (ppm)	$\delta(\text{C}_3)$ (ppm)	$\delta(\text{CNH}_3^+)$ (ppm)	$\delta(\text{C}_7)$ (ppm)	$\delta(\text{C}_{10,11})$ (ppm)	$\delta(\text{C}_{\text{II}})$ (ppm)	$\delta(\text{C}_{\text{III}})$ (ppm)	$\delta(\text{C}_{\text{Arom}})$ (ppm)
C1	10	22	-	-	-	~72	65	80	~130
A3	10	22	-	-	-	~72	65	80	-
A2	10	22	-	-	121	~72	65	80	-
A1	10	22	44	-	-	~72	65	80	-
A0	10	22	44	36	-	-	-	-	-

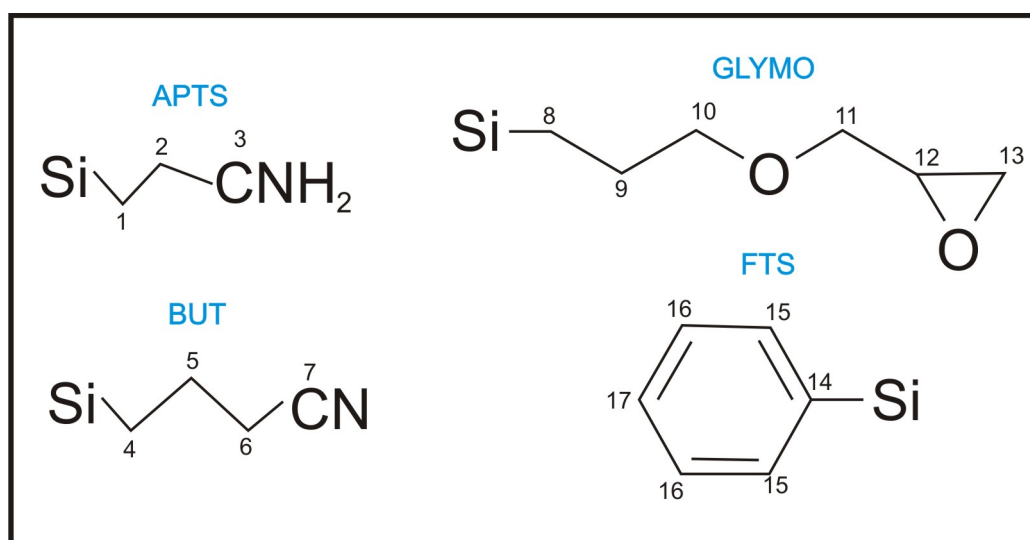


Figura 6.12 – Fragmentos moleculares pertencentes aos precursores, e numeração de seus respectivos átomos de carbono.

Como primeira análise os resultados da literatura sobre os desvios químicos de GLYMO em solução (51) serão úteis para orientar as atribuições dos grupos orgânicos. O espectro do GLYMO é mostrado na figura 6.13 com as respectivas atribuições.

Comparando o espectro do GLYMO com os outros espectros da figura 6.13, não se observa em nenhum dos complexos as linhas referentes aos carbonos 12 e 13, correspondentes ao grupo funcional epóxi do GLYMO, mostrando que uma das ligações com oxigênio é desfeita do processo de gelatinização. De acordo com Templin e colaboradores (51), o grupo epóxi pode sofrer três tipos de reações, conforme esquematizado na figura 6.14:

- I. O anel epóxi pode sofrer uma reação com metanol, produzido pela hidrólise dos silanos, resultando em um grupo metil-éter. Quando ocorre este tipo de reação o carbono marcado com um quadro na figura 6.14 gera uma linha no espectro de ^{13}C centrada em aproximadamente 60 ppm (51).
- II. Ao invés de reagir com metanol o anel pode reagir com água, resultando em um grupo diol. Quando ocorre este tipo de reação o carbono marcado com um quadro na figura 6.14 gera uma linha no espectro de ^{13}C centrada em aproximadamente 65 ppm (51).
- III. A terceira possibilidade é a reação entre o anel epóxi de uma molécula com o anel de outra molécula idêntica, resultando em poli(óxido de etileno). Quando ocorre este tipo de reação os carbonos marcados com um quadro na figura 6.14 gera uma linha no espectro de ^{13}C centrada em aproximadamente 80 ppm (51).

Nos espectros dos complexos analisados, não é observado sinal em 60ppm, indicando que o primeiro processo de reação não ocorre. Já os sinais correspondentes aos processos II e III de reação do anel epóxi aparecem, e estão indicados com o respectivo número da reação nos espectros da figura 6.13 (51).

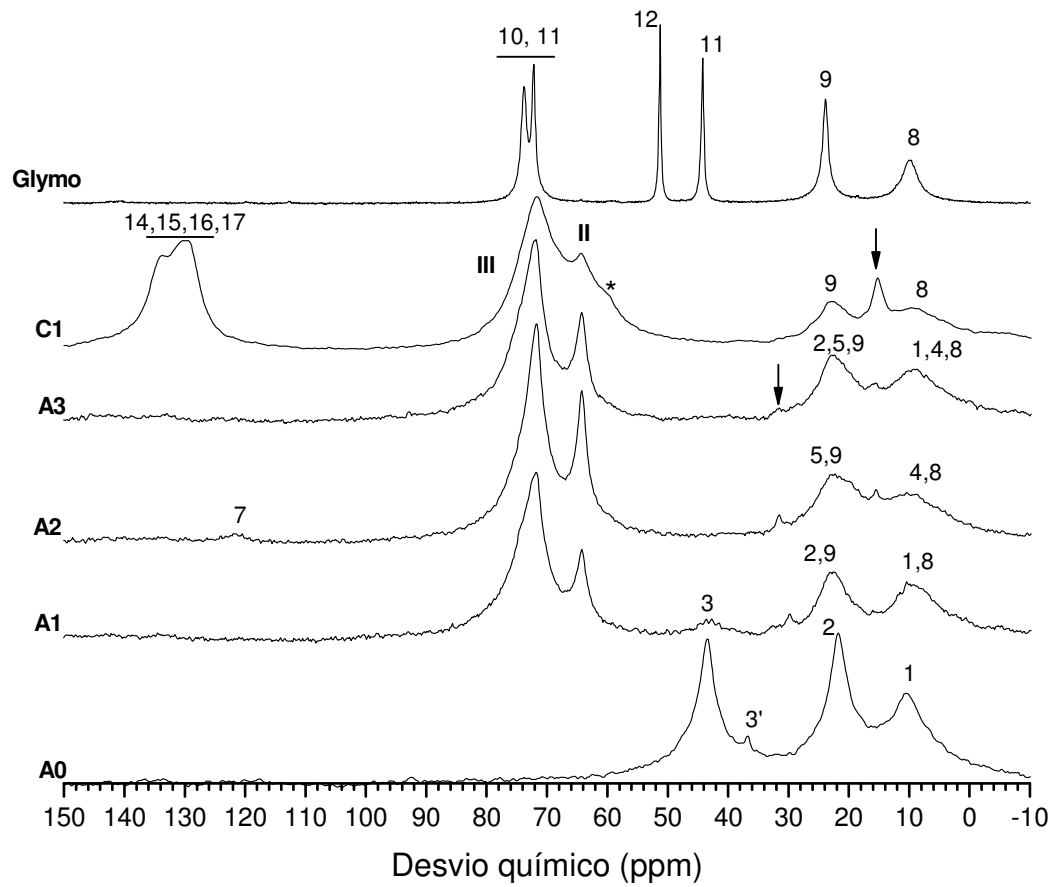


Figura 6.13 - Espectros de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}-^{13}\text{C}$ RMN.

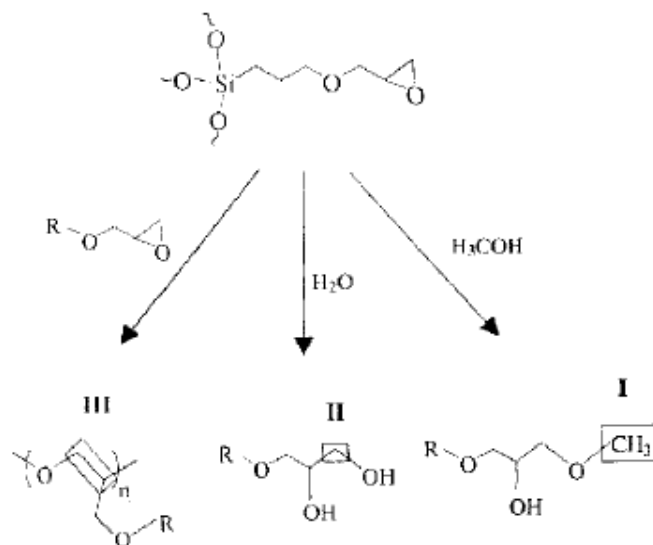


Figura 6.14 – Esquema dos possíveis processos de reação do grupo epóxi da molécula de GLYMO, durante o processo de gelatinização. Extraído da referência (51).

Na figura 6.11, pode-se notar que os carbonos 1 do fragmento de APTS e 4 do fragmento de BUT realizam as mesmas ligações químicas que o carbono 8 ($R-C^*H_2-Si$), e da mesma forma, os carbonos 2 do fragmento de APTS e 5 do fragmento de BUT são equivalentes ao carbono 9 ($Si-CH_2-C^*H_2-R$) do GLYMO. Sendo assim, estas linhas apresentam o mesmo desvio químico observado para as linhas do GLYMO, conforme atribuído nos espectros da figura 6.13.

Os espectros correspondentes aos complexos A0 e A1 apresentam um sítio comum, centrado em 43 ppm que, com base na referência (52), correspondem a ligações de carbono com um grupo terminal NH_2 . Portanto este desvio corresponde ao carbono 3 da molécula de APTS. O outro sinal no espectro do complexo A0, em 37 ppm, corresponde a uma ligação de carbono com um grupo terminal NH_3^+ , e foi marcado como 3' no espectro do complexo A0 na figura 6.12 (52).

O conjunto de linhas entre 120 e 140 ppm, observado no espectro de ^{13}C -RMN do complexo C1, corresponde aos carbonos do anel aromático do FTS (52).

O carbono 7 da molécula de BUT em ligação $C\equiv N$, tem desvio em aproximadamente 121 ppm, segundo dados de ^{13}C -RMN de 3-(trimetilsilil)propionitrila em solução (53). Este desvio é observado com muito pouca intensidade para o complexo A2. A pouca intensidade é devido a pouca quantidade de BUT nesta amostra, conforme mostra a tabela 5.1. O desvio que é observado em 15 ppm apresenta atribuição ambígua, podendo ser o carbono 6 do BUT (figura 6.11), que apresentaria desvio em 15 ppm (53), ou ^{13}C pertencentes a álcoois, produto da reação de hidrólise. A linha estreita em aproximadamente 32 ppm também corresponderia a álcoois formados no processo de hidrólise. Para identificar estes desvios foram realizados experimentos de PDP $\{^1H\}$ - ^{13}C RMN (figura 6.15). Como relatado na seção 3.4.1.5, a intensidade dos espectros de PDP é inversamente proporcional ao acoplamento dipolar. Apesar dos grupos CH_2 apresentarem menos H do que os CH_3 , eles apresentam maior acoplamento dipolar 1H - ^{13}C , pois são mais rígidos. A reorientação rápida dos grupos CH_3 faz com que, na média temporal, o acoplamento dipolar seja atenuado, como ocorre em um líquido.

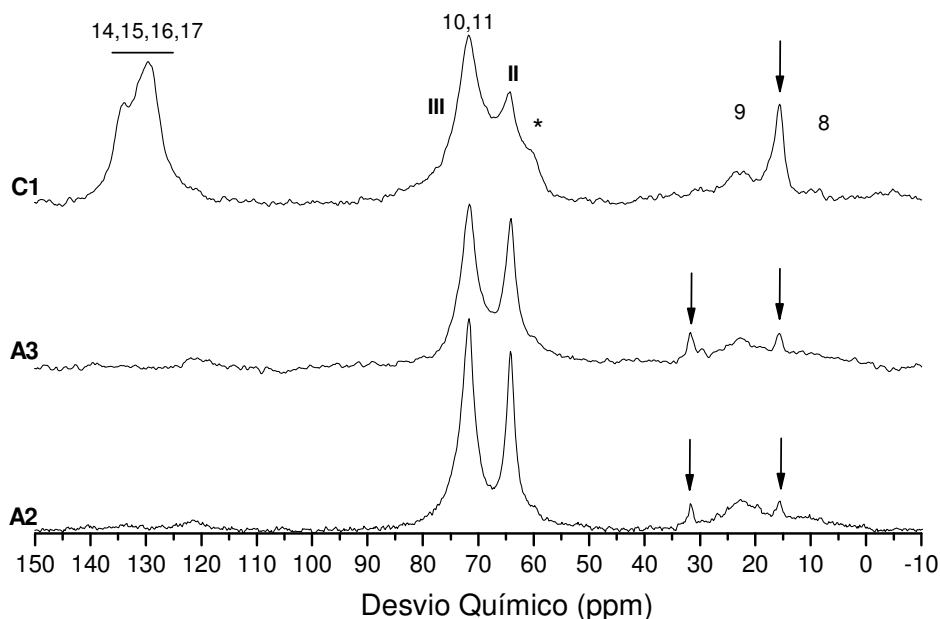


Figura 6.15 - Espectros de polarização cruzada com tempo de desacoplamento demorado $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C RMN.

Para todo complexos a intensidade relativa do sinal de PDP em 15 ppm é relativamente maior, comparando com os espectros de CP, isto indica que este sítio apresenta acoplamento dipolar fraco. O acoplamento dipolar ^1H - ^{13}C de grupos CH_2 em cadeias orgânicas é intenso, portanto conclui-se que grupos este desvio corresponde a ^{13}C em álcoois. O mesmo comportamento é observado para a linha em 33 ppm, que também corresponderia à presença de álcoois nos xerogéis.

Como comentado na seção 6.2.1, a linha de ^{29}Si -RMN da espécie D (-57 ppm) poderia ser atribuída a D^{OH} ou D^{OMe} . Se o segundo sítio estivesse presente, o sinal referente ao carbono do grupo SiOC^*H_3 apareceria no mesmo desvio do carbono do TMS, ou seja, em 0 ppm. Como nenhum sinal é observado neste desvio nos espectros de ^{13}C -RMN, evidencia-se que esta linha do espectro de ^{29}Si -RMN corresponde a um grupo D^{OH} .

O único silano que tem seu grupo funcional afetado pela reação de formação do gel é o GLYMO, cujo anel pentóxi reage com moléculas de água, ou outros anéis pentóxi, resultando nos produtos II e III da figura 6.13. Em todos os outros silanos as cadeias alquílicas e grupos funcionais são mantidos após a formação do gel.

6.3 Efeito da irradiação sobre o espectro de PD ^{31}P -RMN

Para o complexo A0, o primeiro complexo a ser estudado neste projeto, foram realizados experimentos de PD ^{31}P -RMN como teste preliminar para verificar qual o efeito da irradiação sobre o poliânion de HPW, e observar estruturalmente a reversibilidade do processo. O intuito deste trabalho, no entanto, não é caracterizar o processo de fotocromismo em escala atômica, para tal seria necessária a utilização de outras técnicas, não só a técnica de RMN.

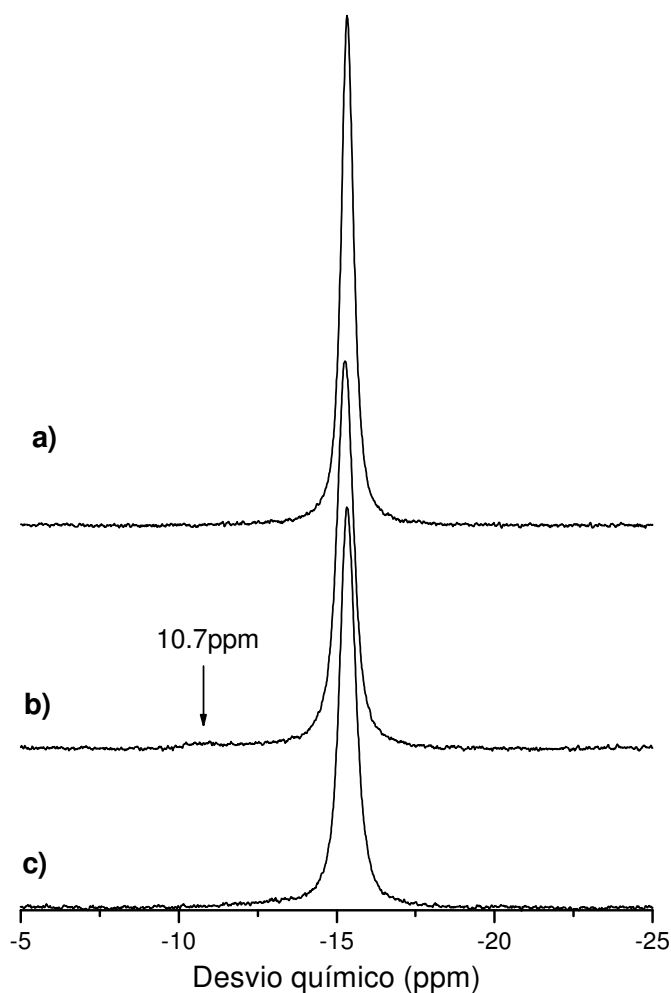


Figura 6.14 – Espectros de ^{31}P -NMR para o complexo A0, antes de ser irradiado (a), logo após ser irradiado por 30 minutos (b) e 20 dias após a irradiação (c).

A irradiação foi realizada com uma lâmpada de mercúrio de 80W sobre a amostra na forma de pó. O sistema lâmpada amostra foi colocado dentro de uma câmara com paredes refletoras de modo a maximizar a intensidade da radiação sobre a amostra.

O complexo A0 foi irradiado durante 30 minutos com uma lâmpada de mercúrio. Seu espectro de ^{31}P -RMN foi obtido em instantes logo após a irradiação, e muito tempo após a irradiação, e estes resultados encontram-se na figura 6.14.

Logo após a irradiação o espectro de ^{31}P -RMN apresenta um novo sítio em 10,6 ppm (figura 6.14b), e a linha central apresenta a mesma largura anterior. O surgimento deste novo ambiente de coordenação para o ^{31}P pode ser atribuído tentativamente à mudança na valência do tungstênio ($\text{W}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+}$), que perturba a nuvem eletrônica ao redor do ^{31}P . De acordo com os espectros medidos para tempos mais longos após a irradiação, figura 6.14c, o processo é reversível. O aparecimento de uma componente larga e pouco intensa no espectro da figura 6.14c é resultado de uma possível degradação do HPW devido ao aquecimento gerado durante o processo de irradiação com a lâmpada de mercúrio.

CAPÍTULO 7

7 Discussão

Neste capítulo serão discutidas as informações obtidas, através dos vários experimentos de RMN realizados neste trabalho, sobre a estrutura e dinâmica dos complexos híbridos orgânico-inorgânicos estudados. Inicialmente serão relatadas características gerais do ambiente de coordenação do HPW nos diferentes complexos. Depois será discutida a formação da matriz ormosil e como o HPW interage com a parte orgânica desta matriz.

Na tabela 7.1 encontram-se coletados todos os dados experimentais obtidos através das diferentes técnicas de RMN de ^{31}P , com a finalidade de facilitar a discussão sobre as propriedades dos ambientes de coordenação do HPW nos complexos.

Tabela 7.1 – Valores experimentais obtidos em experimentos de ^{31}P -RMN para diferentes complexos.

Complexo	$\delta_{\text{iso}}\text{-}^{31}\text{P}$ (ppm)	Largura ^{31}P -PD (Hz)	T_{HP} (ms)	$T_{1\rho}^{(\text{H})}$ (ms)	$M_{2(\text{P-H})}$ ($10^6 \text{ rad}^2/\text{s}^2$)
HPW·H ₂ O	-14,9	5	-	-	7,2
A0	-15,36	80	$3,5 \pm 0,1$	16 ± 3	$17,2 \pm 0,4$
A1	-15,36	115	-	-	-
A2	-15,36	70	$1,74 \pm 0,04$	$4,9 \pm 0,1$	$17,7 \pm 0,2$
A2'	-15,36	80	-	-	-
A3	-15,36	90	-	-	-
A4	-15,36	35	-	-	$19,6 \pm 0,1$
B1	-15,33	58	-	-	-
B2	-15,33	67	-	-	-
B3	-15,33	61	-	-	$14,4 \pm 0,2$
B4	-15,33	66	-	-	-
B5	-15,33	47	-	-	-
C1	-15,22	66	$1,04 \pm 0,01$	$36,68 \pm 0,01$	$15,5 \pm 0,2$
C2	-15,22	27	-	-	$8,1 \pm 0,4$

Com base nos valores de desvio químico observados em PD ^{31}P -RMN para o grupo de complexos B, pode se concluir que a permutação entre os organossilanos APTS, BUT e GLYMO não altera significativamente o ambiente de coordenação do HPW. Entretanto a

presença e a concentração de FTS altera apreciavelmente o ambiente de coordenação do poliânion, conforme verificado pela variação do desvio químico entre os complexos da série A, sem FTS, a série B, com baixa concentração de FTS e as amostras da série C, com maior concentração.

Considerando que foi observada uma única linha de ^{31}P simétrica em todos os complexos analisados neste estudo, pode-se concluir que os heteropoliânions de HPW se mantêm íntegros e estão diluídos na matriz ormosil. Em particular, não se observa de segregação apreciável de HPW em ambientes hidratados que originaria sinais em $-14,9\text{ppm}$. Entretanto, diferenças quanto à homogeneidade da diluição ou ao tipo de ambientes químicos foram constatadas em algumas amostras. Para os complexos A0 e A2 a inserção do HPW é homogênea na matriz ormosil, enquanto que para o complexo C1, existe uma distribuição de configurações não homogênea, que pode ser constatada através da assimetria observada no espectro de CP $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ RMN, e pela diferença de desvio com relação ao espectro de PD (figura 6.3). Esta inhomogeneidade pode ser atribuída à presença dos anéis aromáticos, que determinam uma maior variedade de configurações locais ao redor do poliânion.

Nos complexos A0 e C2, que não contém GLYMO, o heteropoliânion de HPW apresenta alto grau de liberdade de reorientação, conforme mostram resultados de $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ SEDOR em temperatura ambiente. Já nos complexos A2, B3 e C1 a mobilidade do heteropoliânion à temperatura ambiente está relativamente restrita. Este resultado mostra que o GLYMO é um precursor que influencia na mobilidade do poliânion. Uma possível interpretação deste efeito é a interação direta do poliânion com hidrogênios do GLYMO. De acordo com os experimentos de ^{13}C -RMN, o principal resultado do processo de reação do GLYMO durante a hidrólise, é a geração de grupos C-OH. Em princípio estes grupos OH poderiam estabelecer pontes com os oxigênios do poliânion, restringindo assim sua liberdade de reorientação de maneira direta.

O segundo momento $M_{2(\text{P-H})}$ para o complexo C2, contendo somente FTS, é comparável ao valor obtido para o cristal de HPW não hidratado, indicando um menor número de ^1H interagentes ou maiores distâncias $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$. Esta condição pode ser interpretada qualitativamente considerando que os anéis aromáticos são grupos massivos e com menor capacidade de distorção do que cadeias alquílicas, o que dificulta a definição de ambientes de coordenação do HPW com múltiplos prótons aromáticos próximos.

Com base nas observações acima, pode-se dizer que o poliânion de HPW interage com a matriz ormosil através de interações do tipo pontes de hidrogênio com os grupos funcionais das cadeias orgânicas ligadas ao ormosil. Pela redução de mobilidade observada, a interação

do poliânion é mais forte com o grupo funcional diol que resulta da abertura da oxirana do GLYMO. Em contraste, o grupo funcional fenil é o que interage mais fracamente com o poliânion de HPW.

As características das interações entre o poliânion de HPW e a matriz ormosil estão de acordo com as observações da atividade fotocromica relatadas no capítulo 5. As características das interações entre o poliânion de HPW e a matriz ormosil estão de acordo com as observações da atividade fotocromica relatadas no capítulo 5. As pontes de hidrogênio com grupos nitrila ou amina são essenciais para a atividade fotocromica. Experimentos com xerogéis irradiados mostram que a persistência da coloração após irradiação é menor em complexos contendo FTS. Combinando estes resultados com a constatação de alterações na dinâmica do poliânion pelo FTS, vê-se uma correlação entre a dinâmica do HPW e a persistência da resposta fotocromica. Foi observado que grupos nitrila geram filmes com atividade fotocromica mais intensa do que em filmes com grupos amina, mostrando a influência do tipo de grupo nitrogenado interagindo com o HPW na intensidade da resposta fotocromica. Entretanto diferenças estruturais entre a interação dos grupos amina e nitrila com o poliânion de HPW não foram constatadas via ^{31}P -RMN.

Os espectros de ^{29}Si -RMN mostraram que a matriz ormosil dos diferentes complexos apresenta estrutura amorfa, com diferentes grupos de silicatos puros SiO_4 , com conectividade média de 3,5 pontes Si-O-Si por unidade SiO_4 , e grupos de organosilicatos C-SiO₃, cujas unidades C-SiO₃ realizam duas ou três pontes Si-O-Si. A conectividade total da matriz ormosil é invariante entre os diferentes complexos, dentro da incerteza experimental, sendo da ordem de 3 pontes Si-O-Si por átomo de Si. A porcentagem de organosilicatos com relação a silicatos puros varia entre os complexos. Alguns complexos apresentam uma matriz ormosil majoritariamente composta por grupos SiO_4 , como os complexos A2', B3 e C1 (~67%), enquanto que em outros complexos a matriz ormosil é composta de frações praticamente iguais entre organosilicatos e silicatos puros (~50%), como os complexos A0, A1, A2, A3 e B1 (tabela 6.5).

Para os complexos contendo FTS, é constatada a presença de sítios Q₄ com desvio isotrópico de ^{29}Si em -119 ppm, que foram atribuídos a grupos Q₄ distorcidos, com ângulos médios da ligação Si-O-Si de aproximadamente 160°. Provavelmente esta distorção nos ângulos é causada pela proximidade entre estes grupos Q₄ e o anel aromático.

Através dos experimentos de HETCOR é possível elaborar uma descrição tentativa da organização da matriz ormosil em escala mesoscópica (~10Å). Para os complexos A0 e C1 foi observado que existe proximidade entre grupos de silicatos (Q₄, Q₃, T e D^{OH}) Pode-se dizer,

então, que a rede de silicatos consiste de uma mistura homogênea destas espécies na escala de distâncias considerada. Por outro lado, no complexo A2 os grupos Q_3 não apresentam prótons próximos pertencentes a CH_2 , o que evidencia arranjos estruturais determinando o afastamento entre os grupos Q_3 e os organosilicatos. Os grupos Q_4 , por sua vez, apresentam proximidade tanto com grupos Q_3 , quanto com organosilicatos. Na figura 7.1 é mostrada uma das possíveis configurações das pontes realizadas por uma determinada unidade Q_4 na matriz do complexo A2. Vale ressaltar que existem outras possibilidades para as possíveis pontes Si-O-Si realizadas pelas unidades Q_4 , o esquema da figura 7.1 representa uma “média” destas possíveis interações.

De forma geral a matriz ormosil é constituída de frações aproximadamente iguais de silicatos orgânicos e inorgânicos, e estes grupos apresentam proximidade uns com os outros, não havendo então aglomerações de silicatos puros ou organosilicatos.

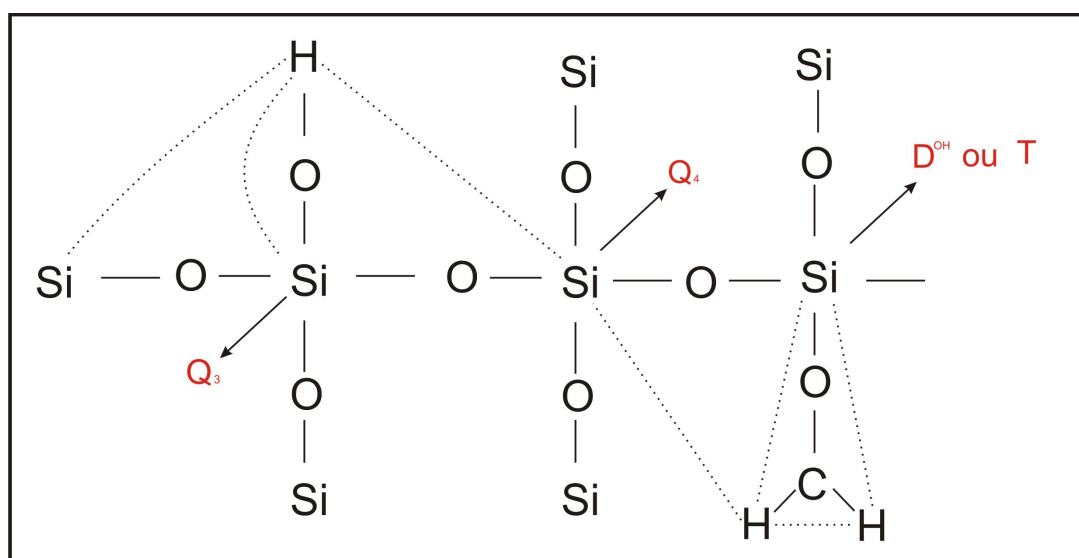


Figura 7.1 – Representação de um fragmento da matriz ormosil. Linhas pontilhadas representam existência de acoplamento dipolar entre as espécies.

Os experimentos de ^{13}C -RMN mostram que com exceção do GLYMO, os grupos funcionais dos organossilanos se mantêm íntegros. No caso do GLYMO o grupo funcional epóxi se quebra dando origem a um grupo funcional diol.

Experimentos de RMN de ^{31}P em xerogéis fotocrômicos irradiados não foram encontrados na literatura. O experimento preliminar realizado com o complexo A0 fornece algumas informações qualitativas sobre o processo de fotocromismo. O surgimento de uma nova linha de RMN de ^{31}P mostra a sensibilidade do desvio químico de ^{31}P à mudança na valência dos W próximos. O desaparecimento desta linha, após alguns dias da irradiação,

demonstra a reversibilidade do efeito em escala molecular e demonstra que o efeito observado não corresponde a decomposição do poliânion. Embora macroscopicamente a amostra tenha mudado de cor, a área da linha correspondente ao HPW irradiado é muito pouco intensa quando comparada à linha central (0,7%). Isto indica baixa eficiência em escala molecular do processo de irradiação realizado neste experimento, atingindo uma fração pequena de todos os poliânions disponíveis na amostra, que estava na forma de pó.

CAPÍTULO 8

8 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem uma visão das características estruturais e dinâmicas, em escala atômica, de xerogéis híbridos orgânico-inorgânicos baseados em HPW. Os heteropoliânions de HPW se mantêm íntegros e estão diluídos na matriz ormosil. Em particular, não se observa segregação apreciável de HPW em ambientes hidratados. Entretanto, existem diferenças quanto à homogeneidade da diluição ou ao tipo de ambientes químicos. Para os complexos A0 e A2 a inserção do HPW é homogênea na matriz ormosil, enquanto que para o complexo C1, existe uma distribuição de configurações não homogênea. Esta inhomogeneidade pode ser atribuída à presença dos anéis aromáticos, que determinam uma maior variedade de configurações locais ao redor do poliânion. O GLYMO é o único precursor cujo grupo funcional sofre algum tipo de reação. Os produtos desta reação são grupos diol, e influenciam na mobilidade do poliânion, provavelmente pela interação direta do poliânion com os átomos de hidrogênio destes grupos.

No xerogel preparado apenas com TEOS, HPW e FTS, o HPW apresenta menor número efetivo de ligações do tipo ponte de hidrogênio. Como os anéis aromáticos são moléculas massivas e com menor capacidade de distorção do que cadeias alquílicas, é mais difícil que o HPW interaja com um número grande de H destes anéis.

As pontes de hidrogênio com grupos nitrila ou amina são essenciais para a atividade fotocromática. Diferenças estruturais entre a interação dos grupos amina e nitrila com o poliânion de HPW não foram constatadas via ^{31}P -RMN.

A matriz ormosil dos diferentes complexos apresenta estrutura amorfa, com diferentes grupos de silicatos puros SiO_4 e grupos de organosilicatos C-SiO_3 . A conectividade total da matriz ormosil é invariante entre os diferentes complexos. Para os complexos contendo FTS, é constatada a presença de grupos Q_4 distorcidos, com ângulos médios da ligação Si-O-Si da ordem de 20° maiores do que os ângulos observados nos grupos Q_4 dos complexos em geral. Provavelmente esta distorção dos tetraedros está associada a agrupamentos destes Q_4 com grupos T^{Ar} , associados a anéis aromáticos.

A matriz ormosil em geral é constituída de frações aproximadamente iguais de silicatos puros e silicatos ligados a grupos orgânicos, e estes grupos apresentam proximidade uns com os outros, não havendo então aglomerações de silicatos puros ou organosilicatos. Para um maior detalhamento da matriz ormosil, e talvez predição de sua formação baseando-se nos procedimentos de preparo, seriam necessários experimentos de HETCOR $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si em mais complexos.

Foi demonstrada pela primeira vez a possibilidade de analisar o processo fotocromico através de experimentos de RMN de ^{31}P em amostras irradiadas. Os experimentos realizados revelam a reversibilidade do processo a nível molecular. Esta metodologia de análise do efeito fotocromico abre a perspectiva de novos estudos detalhados em complexos de diferente composição, controlando a dose de irradiação e analisando a resposta do material frente a ciclos de irradiação/retorno, que é uma propriedade fundamental para aplicação do material em dosímetros.

Referências

- 1 BROWN G. H. **Techniques of Chemistry**, v. 3. New York: Wiley-Interscience, 1971.
- 2 TAO, H.; YAO, J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metaloxides and polyoxometalates. **Progress in Material Science**, v. 51, n. 6, p. 810-879, 2006.
- 3 DEB S. K.; CHOPOORIAN J. A. Optical Properties and Color-Center Formation in Thin Films of Molybdenum Trioxide. **Journal of Applied Physics**, v. 37, n. 13, p. 4818-4826, 1966.
- 4 SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; CHAPUT, F.; BOILOT, J. P. Optical Properties of Functional Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 15, n. 23, p. 1969-1994, 2003.
- 5 FERREIRA, J. L. L. **Proteção ocular da radiação solar**. Disponível em: <<http://www.portaldaretina.com.br/home/artigos.asp?cod=49>>. Acesso em 20 de setembro de 2007.
- 6 PARISI, A.V.; GREEN, A.; KIMLIN, M.G. Diffuse solar UV radiation and implications for preventing human eye damage. **Photochemical and Photobiology A**, v. 73, n. 2, p. 135-139, 2001.
- 7 DAVIS, A.; DEANE, G. H. W.; DIFFEY, B. L. Possible dosimeter for ultraviolet radiation. **Nature**, v. 261, n. 5556, p. 169-170, 1976.
- 8 TRUMBLE, T.M. **Ultraviolet Radiation Dosimeter**. US Patent n. 3787687, 26 fev. 1972, 22 jan. 1974.
- 9 MILLS, A.; MCFARLANE, M.; SCHNEIDER, S. A viologen-based UV indicator and dosimeter. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n. 2, p. 299-305, 2006.
- 10 PARISI, A.V.; KIMLIN, M. G.; TURNBULL, D. J.; MACARANAS, J. Potential of Phenothiazine as a Thin Film Dosimeter for UVA Exposures. **Photochemical and Photobiological Science**, v. 4, n. 11, p. 907-910, 2005.

11 ZAYAT, M.; PARDO, R.; LEVY, D. The Role of Organic Groups in Ormosil Matrices in the Photochromism of Naphthopyrans in Sol-Gel Thin Films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 12, p. 2899-2903, 2003.

12 YAMASE, T. Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 307-326, 1998.

13 SOUZA, A. L. **Aminoalcóxissilanos e ácido 12-tungstofosfórico: estudo de filmes híbridos orgânicos-inorgânicos automontados e avaliação do comportamento fotocromico dos seus xerogéis.** 2005. 102 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos 2005.

14 CARVALHO, F. L. S. **Efeito da Matriz no Comportamento Fotocromico de Fosfotungstato.** 2008. 85 f. Dissertação (Mestrado – Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

15 Brandão, R. **Atividade Fotocromica de Filmes Híbridos Ososil-Fosfotungstato.** Local: São Carlos – SP. FAPESP, 2008. p. 26. Relatório de Iniciação Científica.

16 JORRIS, T.; KOZIK, M.; CASÁN-PASTOR, N.; DOMAILLE, P.; FINKE, R.; MILLER, W.; BAKER, L. Effects of paramagnetic and diamagnetic transition-metal monosubstitutions on ^{183}W and ^{31}P nmr spectra for keggins and wells-dawson heteropolytungstate derivatives. correlations and corrections. ^{183}W nmr two-dimensional inadequate studies of $\alpha\text{-}[(\text{d}_2\text{O})\text{ZnO}_5\text{X}^{\text{n}+}\text{W}_{11}\text{O}_{34}]^{(10-\text{n})-}$ wherein $\text{X}^{\text{n}+} = \text{Si}^{4+}$ and P^{5+} . **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 24, p. 7402-7408, 1987.

17 PETERSON, L.; ADERSSON, I.; SELLING, A.; GRATE, J. Multicomponent polyanions. 46. characterization of the isomeric keggins decamolybdodivanadophosphate ions in aqueous solution by ^{31}P and ^{51}V NMR. **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 982-993, 1994.

18 ARAKAKI, Luiza N. H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 246-253, 1999

19 BONHOMME, C.; COELHO, C.; BACILLE, N.; GERVAIS, C.; AZAIS, T.; BABONEAU, F. Advanced solid state NMR techniques for the characterization of sol-gel-derived materials. **Accounts of Chemical Resources**, v. 40, n. 9, p. 738-746, 2007.

20 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

21 LIN, S.; ZHANG, X.; LUO, M. A novel inorganic–organic hybrid compound constructed from copper(II)–monosubstituted polyoxometalates and poly(amidoamine). **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, n. 10, p. 1585-1589, 2009.

22 KATSOULIS, D. E. A survey of applications of polyoxometalates. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 359-388, 1998.

23 YANG, J.; JANIK, M. J.; MA, D.; ZHENG, A.; ZHANG, M. Location, acid strength, and mobility of the acidic protons in Keggin 12-H3PW12O40: a combined solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculation study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 51, p. 18274-18280, 2005.

24 KREMENOVIC, A.; SPASOJEVIC-DE BIRÉ, A.; DIMITRIJEVIC, R.; SCIAU, P.; MIOÉ, U.B.; Colomban, Ph. Keggin's ion structural modification and expansion of dodecatungstophosphoric acid hexahydrate induced by temperature treatment: In situ X-ray powder diffraction and raman investigations. **Solid State Ionics**, v. 132, n. 1-2, p. 39-53, 2000.

25 KREMENOVIC, A.; SPASOJEVIC-DE BIRÉ, A.; F BOURÉE; COLOMBAN, Ph.; DIMITRIJEVIC, D. M.; MIOC, U.B. Structural modifications of dodecatungstophosphoric acid hexahydrate induced by temperature in the 10–358 K range. In situ high-resolution neutron powder diffraction investigation. **Solid State Ionics**, v. 150, n. 3-4, p. 431-442, 2002.

26 LEE, K. Y.; MIZUNO, N.; OKUHANA, T.; MISONO, M. Catalysis by heteropoly compounds. an infrared study of ethanol and diethyl ether in the pseudoliquid phase of 12-tungstophosphoric acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 62, n. 6, p.1731-1739, 1989.

27 KOZHEVNIKOV, I.V.; SINNEMA, A.; JANSEN, R. J. J.; VAN BEKKUM, H. 170 NMR determination of proton sites in solid heteropoly acid H3PW12O40.31P, 29Si and 170 NMR, FT-IR and XRD study of H₃PW12O40 and H₄SiW12O40 supported on carbon. **Catalysis Letters**, v. 27, n. 1-2, p. 187-197, 1994.

28 UEDA, T.; TATSUMI, T.; EGUCHI, T.; NAKAMURA, N. Structure and properties of acidic protons in anhydrous dodecatungstophosphoric acid, H3PW12O40, as studied by solid-state 1H, 2H NMR, and 1H-31P sedor NMR. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 23, p. 5391-5396, 2001.

29 SCHUBERT, U.; HUSING, N.; LORENZ, A. Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofuncional metal alkoxydes. **Chemistry of Materials**, v. 7, n.11, p. 2010-2027, 1995.

30 PEETERS, M. P. J.; WAKELKAMP, W. J. J.; KENTGENS, A. P. M. A 295i solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of TEOS-based hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 189, n. 1-2, p. 77-89, 1995.

31 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance**. Berlin: Springer-Verlag, 1990.

32 ABRAGAM, A. **The principles of nuclear magnetism**. Oxford: University Press, 1961.

33 GERSTEIN, B. C.; DYBOWSKI, C. R. **Transient techniques in NMR of solids**, New York: Academic Press, 1985.

34 DUER, M. J. **Solid-state NMR spectroscopy**. Oxford: Blackwell Science, 2002.

35 VAN VLECK, J. H. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. **Physical Review**, v. 74, n. 2, 1168-1183, 1948.

36 MARICQ, M. M.; WAUGH, J. S. NMR in rotating solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 70, n. 7, p. 3300-3316, 1979.

37 WAUGH, J.S. Theory of broadband spin decoupling. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 50, n. 1, p. 30-49, 1982.

38 HARTMANN, S. R. Nuclear double resonance in the rotating frame. **Physical Review**, v. 128, n. 5, p. 2042-2053, 1962.

39 MEHRING, M. **Principles of high resolution NMR in solids**, Berlin: Springer-Verlag, c1983.

40 VEGA, A. J. Heteronuclear chemical-shift correlations of silanol groups studied by two-dimensional cross-polarization magic angle spinning NMR. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 4, p. 1049-1054, 1983.

41 HAHN, E. L. Spin Echoes. **Physical Review**, v. 80, n.4, p. 580-594, 1950.

42 EMSHWILLER, M.; HAHN, E. L.; KAPLAN, D. Pulsed nuclear resonance spectroscopy. **Physical Review**, v. 118, n.2 p. 414-424, 1960.

43 BOYCE, J. B.; READY, S. E. Nuclear-magnetic-double-resonance investigation of the dopant microstructure in hydrogenated amorphous silicon. **Physical Review B.**, v. 38, n. 1, p. 31-38, 1988.

44 BRUNNER, E.; STERNBERG, U. Solid state NMR investigation on the nature of hydrogen bonds. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 32, n. 1, p. 21-57, 1998.

45 ENGELHARDT, G.; MICHEL, D. **High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites**. Chichester: John Wiley, c1987.

46 Engelhardt, G.; Radeglia, R. A semi-empirical quantum-chemical rationalization of the correlation between SiOSi angles and ^{29}Si NMR chemical shifts of silica polymorphs and framework aluminosilicates (zeolites). **Chemical Physics Letters**, v.108, n. 3, p. 271, 274, 1984.

47 HARRIS, R. K.; KENNEDY, J. D.; MCFARLANE, W. **NMR and the Periodic Table**. Londres: R. K. Harris & B. E. Mann, 1978. p. 39.

48 ALAM, T. M.; HENRY, M. Empirical calculations of ^{29}Si NMR chemical shielding tensors: a partial charge model investigation of hydrolysis in organically modified alkoxy silanes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 1, p. 23-28, 2000.

49 DELEPLANQUE, J.; HUBAUT, R.; FOURNIER, M.; RIVES, A. ^1H and ^{31}P solid-state NMR of trimethylphosphine adsorbed on heteropolytungstate supported on silica. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 9, p. 4897-4901, 2009.

50 CAMUS, L.; GOLETTA, V.; MAQUET, J.; GERVAIS, C.; BONHOMME, C.; BABONNEAU, F. ^1H MAS-NMR at high spinning rate: an interesting characterization tool for hybrid materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 2-3, p. 311-314, 2003.

51 TEMPLIN, M.; WIESNER, U.; SPIESS, H. W. Multinuclear solid-state-NMR studies of hybrid organic-inorganic materials. **Advanced Materials**, v. 9, n. 10, p. 814-817, 1997.

52 MACOMBER, R. S. **A complete introduction to modern NMR spectroscopy**. New York: John Wiley, 1988. ISBN: 978-0-471-15736-6

53 KOPPING, B.; CHATGILIALOGLU, C.; ZEHNDER, J. M.; GIESE, B. Generation and interception of isodicyclopentadiene tautomers by diene transmissive Diels-Alder reaction of a 1,5-dihydropentalene with a variety of dienophiles. **Journal of Organic Chemistry**, v. 57, n. 14, p. 3994-4000, 1992.