



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**[Zn(BDC)(H₂O)₂]_n: ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE
FOTOLUMINESCÊNCIA E EXTRAÇÃO EM FASE
SÓLIDA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS**

Kaline Amaral Wanderley

Dissertação de Mestrado em Química

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**[Zn(BDC)(H₂O)₂]_n: ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE
FOTOLUMINESCÊNCIA E EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS**

Kaline Amaral Wanderley

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos
requisitos para a obtenção de título de Mestre em Química.

Orientador: Severino Alves Júnior

Agência Financiadora: CNPq

Recife
Janeiro, 2010

Wanderley, Kaline Amaral.

[Zn(BDC)(H₂O)₂I]_n; Estudo espectroscópico de fotoluminescência e extração em fase sólida de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos / Kaline Amaral Wanderley. - Recife: O Autor, 2010.

xiv, 62 p.: il. fig. tab.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, 2010.

Inclui bibliografia.

1.Compostos organometálicos. 2.Luminescência.
3.Extração (química) . Título.

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

Severino Alves Júnior

Prof. Severino Alves Júnior
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Célia Gomes Amorim

Profª. Célia Maria Pinto Gomes Amorim
Faculdade de Farmácia
Universidade do Porto - Portugal

Ricardo Longo

Prof. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

" $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$: Estudo Espectroscópico de Fotoluminescência e Extração em Fase Sólida de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos"

Por

KALINE AMARAL WANDERLEY

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife - PE - Brasil
22 de janeiro de 2010

"Põe quanto tu és no mínimo que fazes."

(Fernando Pessoa)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, inicialmente, ao meu pai, minha mãe, meus irmãos e cunhada pelo carinho, amor, atenção e, principalmente, por sempre apoiarem minhas decisões.

Ao meu querido marido por toda a relação de carinho e respeito, companheiro de trabalho e amigo que estará comigo nessa caminhada até o fim.

Aos meus familiares: avó, tios e primos.

Às minhas queridas madrinhas: amigas-irmãs que amo tanto.

À minha sogra, cunhada, cunhado, primos tortos e tias tortas pelo incentivo, apoio, carinho e amizade.

Ao meu querido orientador e amigo pelo crédito e responsabilidade dada.

Aos amigos que mesmo à distância não deixaram de acreditar e incentivar meus esforços.

À professora Daniela pela paciência e atenção.

Aos professores da Universidade de Aveiro e do Porto, Portugal: Luis Carlos, Rute Ferreira, Filipe Paz, Conceição Montenegro e Alberto Araújo pelos trabalhos e colaborações.

Às professoras do Instituto de Engenharia do Porto, Portugal: Cristina e Valentina por toda atenção e dedicação cedida.

Aos alunos da Universidade de Aveiro: Sónia, Patrícia e Sérgio pelas conversas, colaboração e amizade.

Às técnicas Sofia da difração de raios-x de pó da Universidade de Aveiro e Eliete da Central Analítica do DQF por todos os galhos quebrados.

Aos colegas de faculdade que sempre motivaram, sejam apoiando ou criticando.

Ao CNPq, Capes, Renami, Inami e FCT (Fundação de Ciência e Tecnologia – Portugal) pelo suporte e apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ foi obtido através de síntese hidrotermal por estufa e por microondas, caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, análise elementar, difração de raios-x de pó, espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica, foi estudado espectroscopicamente por luminescência em estado estacionário e resolvido no tempo, além de testado como fase estacionária na extração em fase sólida de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Todos os dados obtidos a partir do estudo espectroscópico de luminescência realizado puderam propor um mecanismo de aniquilação tripleto-triplet com intensas emissões de fluorescência atrasada e fosforescência, com diferentes tempos de vida. A presença do átomo pesado na estrutura do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ torna a estrutura mais rígida, mais estável e com propriedades ópticas mais eficientes que o ligante livre. Os resultados obtidos foram espetaculares e inéditos, uma vez que as propriedades ópticas do material não haviam sido detalhadas e estudadas assim como foi realizado neste trabalho. Por outro lado, quando comparado a duas outras fases estacionárias (octadecilsilano C18 e strata-X) na extração em fase sólida a uma vazão constante, o composto sintetizado obteve ótimos resultados com 99% de adsorção de HPAs, devido às fortes interações $\pi-\pi$ da estrutura, podendo ser eficientemente utilizado em extrações de compostos lipofílicos e hidrofóbicos. Os padrões de raios-x de pó do polímero de coordenação antes e após o experimento de SPE mostraram que a estrutura em uma dimensão e em zig-zag, é bastante rígida, estável e robusta. Provando que o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ pode facilmente substituir um polímero orgânico já conhecido comercialmente e muitas vezes de alto custo, minimizando gastos e aumentando a seletividade e a confiabilidade nos resultados desejados.

Palavras-Chave: Polímeros de coordenação, espectroscopia de fotoluminescência, extração em fase sólida.

ABSTRACT

In this work, the coordination polymer $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ was synthesized by hydrothermal method and assisted by microwave and was characterized by scanning electron microscopy, elemental analysis, X-ray powder, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The compound was studied by luminescence spectroscopy at steady state and time resolved emission, and tested as a stationary phase in solid phase extraction of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The data obtained from the spectroscopic study of luminescence allowed a proposal of a triplet-triplet annihilation mechanism with intense delayed fluorescence and phosphorescence emission, with different life-times. The heavy atom in the structure of coordination polymer $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ became the structure more rigid, stable and optical properties more efficient than the free ligand. The results were spectacular and unprecedented, since the optical properties of the material had not been before detailed and studied as was done in this work. Moreover, when compared to two other stationary phases (octadecylsilane C18 and strata-X) in solid phase extraction at a constant rate, the compound synthesized obtained excellent results with 99% adsorption of PAHs due to strong π - π interactions of the structure and can be efficiently used in extractions of lipophilic and hydrophobic compounds. The patterns of X-ray powder of coordination polymer before and after the SPE experiment showed that the structure in one dimension and *zig-zag* is very rigid, stable and robust. Proving that the coordination polymer $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ can easily replace an organic polymer known, minimizing costs and increasing the selectivity and reliability on the desired results.

Key-words: Coordination polymer, Luminescence spectroscopy, solid phase extraction.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. (a) Material metalorgânico, (b) subunidades inorgânicas, (c) subunidades orgânicas. As imagens foram retiradas da referência 4.	1
FIGURA 1.2. Representação esquemática para as conformações (a) 1D, (b) 2D e (c) 3D dos polímeros de coordenação.	2
FIGURA 1.3. Exemplos de SBUs a partir de MOFs carboxílicas. As imagens foram de retiradas da referência 4.	3
FIGURA 1.4. (a) Coordenação de um ligante bidentado pelo modo monodentado, (b) por ponte e (c) quelato.	4
FIGURA 1.5. Atividade catalítica de uma estrutura metalorgânica com largos canais e sítios de coordenação.	6
FIGURA 3.1. (a) Autoclave de aço inoxidável e revestimento de teflon; (b) estufa <i>Venticell</i> .	9
FIGURA 3.2. (a) Reator de microondas; (b) Microondas <i>Discover</i> .	10
FIGURA 3.3. Imagens de MEV de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$.	11
FIGURA 3.4. Estrutura cristalográfica do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$. Distâncias de ligação selecionadas em Angstrom (\AA): Zn(1)–O(1) 2,0049(15); Zn(1)–O(2) 2,5500(16); Zn(1)–O(3) 1,9855(18).	14
FIGURA 3.5. Empacotamento π - π da estrutura em zig-zag do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$.	15
FIGURA 3.6. Interação entre as cadeias poliméricas 1D através das ligações de hidrogênio, graficamente representada por $R_2^2(8)$.	16
FIGURA 3.7. Espectros de infravermelho do ácido tereftálico (em preto) e do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ (em vermelho).	17
FIGURA 3.8. Curva TG de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$.	19
FIGURA 4.1. Diagrama de orbital molecular de um complexo octaédrico de um metal de transição.	20
FIGURA 4.2. (A) Espectros de diferentes nanoestruturas de ZnO, em que as morfologias de (a) a (f) são equivalentes às legendas de (1) a (6) do gráfico A.	21

(B) Espectros de absorção (tracejado claro) e emissões do PDHF em solução (tracejado escuro) e como filme fino (pontilhado). As imagens foram retiradas das referências 58 e 63.

FIGURA 4.3. Configuração sanduíche de geometria instável do antaceno dimerizado (II) gerada pela foto-dimerização de 1,3-bis(1-naftilpropano) (I) ($\lambda = 280$ nm). 22

FIGURA 4.4. Diagrama de níveis de energia mostrando cruzamento intersistema (ISC) entre estados singlet e triplete. E_a e E_e são as energias de absorção e emissão, respectivamente. 24

FIGURA 4.5. (a) Espectros de excitação e (b) emissão de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ em estado sólido, à temperatura ambiente (300 K). 26

FIGURA 4.6. (a) Espectros de excitação e (b) emissão do ácido tereftálico puro em estado sólido, à temperatura ambiente (300 K). 27

FIGURA 4.7. (a) Espectros de excitação e (b) emissão de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ em estado sólido, à baixa temperatura (14 K). 27

FIGURA 4.8. Espectros da emissão resolvida no tempo sob excitação em 350 nm do ácido tereftálico em estado sólido à temperatura ambiente (300 K). Os atrasos estão indicados na figura. 29

FIGURA 4.9. Espectros da emissão resolvida no tempo sob excitação em 290 nm de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ em estado sólido à temperatura ambiente (300 K). Os atrasos estão indicados na figura. 30

FIGURA 4.10. Quadrado dependência do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$. I_{FA} corresponde à intensidade da fluorescência atrasada em 388 nm e I_{FOS} corresponde à intensidade da fosforescência em 515 nm. 31

FIGURA 4.11. (a) Espectros da emissão resolvida no tempo sob excitação em 350 nm de do ácido tereftálico e (b) espectros da emissão resolvida no tempo sob excitação em 290 nm de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ ambos em estado sólido e à temperatura ambiente sob sucessivos atrasos de 0,05 ms, como indicado na imagem. 32

FIGURA 4.12. Espectro da emissão resolvida no tempo de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ em estado sólido à baixa temperatura (14 K). O atraso está indicado na figura. 34

FIGURA 4.13. Diagrama de nível de energia mostrando o provável mecanismo de aniquilação de tripletos.	36
FIGURA 4.14. (a) Variação da fluorescência atrasada de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ com a temperatura, a uma atraso constante de 0,05 ms. (b) Dependência linear do logaritmo neperiano da integral da intensidade de emissão resolvida no tempo com o inverso da temperatura.	37
FIGURA 5.1. Estruturas dos 16 HPAs listados pelo EPA.	40
FIGURA 5.2. Esquema de uma extração em fase sólida. A) ativação e condicionamento do cartucho; B) aplicação da amostra, com retenção do analito e dos interferentes; C) troca de solvente e eluição dos interferentes; D) troca de solvente e eluição do analito.	41
FIGURA 5.3. (a) Ponta da seringa fechada; (b) Ponta da seringa aberta, sorvente hidrofóbico do lado esquerdo e papel de filtro hidrofilico do lado direito do cartucho.	43
FIGURA 5.4. (a) Ponta metálica contendo sorvente acoplada à seringa; (b) Bureta automática adaptada para realizar a extração à velocidade constante de fluxo.	45
FIGURA 5.5. Padrão de raios-X de pó. Após experimento de SPE 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ da amostra de HPAs (verde), 1,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (vermelho), 0,1 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (azul) e $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ antes da realização do experimento (rosa).	51

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1. Análises elementares de Na ₂ BDC e [Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] _n .	12
TABELA 3.2. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para o Zn(BDC)(H ₂ O) ₂ , os dados foram obtidos a partir da referência 34.	13
TABELA 5.1. Quantidades de sorbente utilizadas para cada uma das diferentes concentrações de HPAs usadas na SPE.	44
TABELA 5.2. Tempos de retenção e monitoramento de íons no SIM por CG-EM.	46
TABELA 5.3. Resultados de CG/EM da quantidade recuperada de HPAs após SPE, em que N/D é não detectado e N/A não analisado.	49
TABELA 5.4. Quantidade adsorvida de HPAs em função da massa de sorvente.	50

LISTA DE SIGLA, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

1D	Uma dimensão
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões
A	$[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$
ATR-FT-IR	<i>Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared</i>
B	C18
BDC	1,4-benzenodicarboxilato ou tereftalato
C	Strata-X
C18	Octadecilsilano
CG	Cromatografia Gasosa
CG/EM	Cromatografia Gasosa/Espectrometria de massa
CNHS	Carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre
DMF	Dimetilformamida
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
eV	Eletro-volt
H ₂ O	Água
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HPLC	<i>High-performance Liquid Chromatography</i>
ISC	Cruzamento intersistema
IV	Infravermelho
K	Kelvin
KBr	Brometo de potássio
LMCT	Transferência de carga ligante-metal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MLCT	Transferência de carga metal-ligante
MOF	<i>Metal-organic Framework</i>
Na ₂ BDC	Sal dissódico do ácido tereftálico ou tereftalato dissódico
PDHF	poli(9,9'-di- <i>n</i> -hexilfluoreno)
SFE	<i>Supercritical Fluid Extraction</i>

SIM	Monitoramento seletivo de íons (<i>Selected Ion Monitoring</i>)
SPE	Extração em fase sólida (<i>Solid Phase Extraction</i>)
SPME	<i>Solid Phase Micro Extraction</i>
TG	Termogravimétrica
TGA	Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UV	Ultravioleta
Xe-Hg	Xenônio-mercúrio
Z	Número de moléculas por célula
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de zinco hexahidratado
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	<i>iv</i>
RESUMO	<i>v</i>
ABSTRACT	<i>vi</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>vii</i>
LISTA DE TABELAS	<i>x</i>
LISTA DE SIGLA, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	<i>xi</i>
1. APRESENTAÇÃO	1
2. OBJETIVOS	7
<i>Objetivo Geral</i>	7
<i>Objetivos Específicos</i>	7
3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO	8
<i>Materiais e Reagentes</i>	8
<i>Sínteses</i>	8
<i>Metodologia Sintética</i>	11
<i>Descrição da Estrutura Cristalina</i>	12
<i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	16
<i>Análise Termogravimétrica</i>	18
4. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE FOTOLUMINESCÊNCIA	20
<i>Introdução</i>	20
<i>Resultados e Discussão</i>	25
<i>Conclusão</i>	38
5. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	39
<i>Introdução</i>	39
<i>Procedimentos da Extração em Fase Sólida</i>	42
<i>Condições e Parâmetros de CG</i>	45
<i>Resultados e Discussão</i>	47

<i>Conclusão</i>	51
6. CONCLUSÕES GERAIS	53
7. PERSPECTIVAS	55
8. REFERÊNCIAS	56

1. APRESENTAÇÃO

Os polímeros de coordenação são uma extensa classe de materiais cristalinos que vêm se destacando a alguns anos devido à sua grande estabilidade, estruturas cristalinas bem definidas e ampla funcionalidade orgânica. Devido ao grande número de moléculas orgânicas existentes e suas diversas formas de coordenação, as possibilidades de desenvolvimento de novos compostos são infinitas.¹⁻⁴ Esses compostos apresentam geralmente um átomo central (íon metálico) coordenado a moléculas orgânicas (ligantes), em que essa unidade metal-ligante se repete formando uma rede polimérica de complexos metálicos, sendo muitas vezes conhecido por material metalorgânico pela presença de uma unidade inorgânica e outra orgânica (FIGURA 1.1).

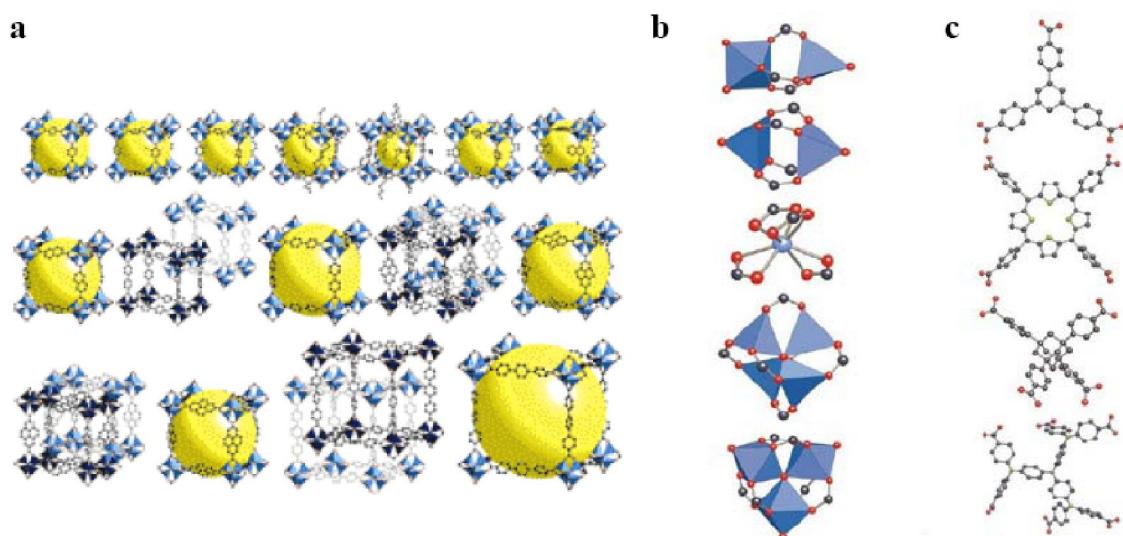


FIGURA 1.1. (a) Material metalorgânico, (b) subunidades inorgânicas, (c) subunidades orgânicas. As imagens foram retiradas da referência 4.

Quando os compostos se estendem em uma ou duas dimensões usa-se muitas vezes o termo polímero de coordenação, mas quando se tem uma rede se estendendo tridimensionalmente de forma infinita e ininterrupta geralmente usa-se o termo MOF (*metal-organic framework*), inicialmente sintetizada e estudada por Yaghi e

colaboradores.⁵⁻⁸ Apesar de muitos trabalhos designarem MOF para quaisquer materiais metalorgânicos em uma, duas ou três dimensões (1D, 2D ou 3D, FIGURA 1.2).⁹

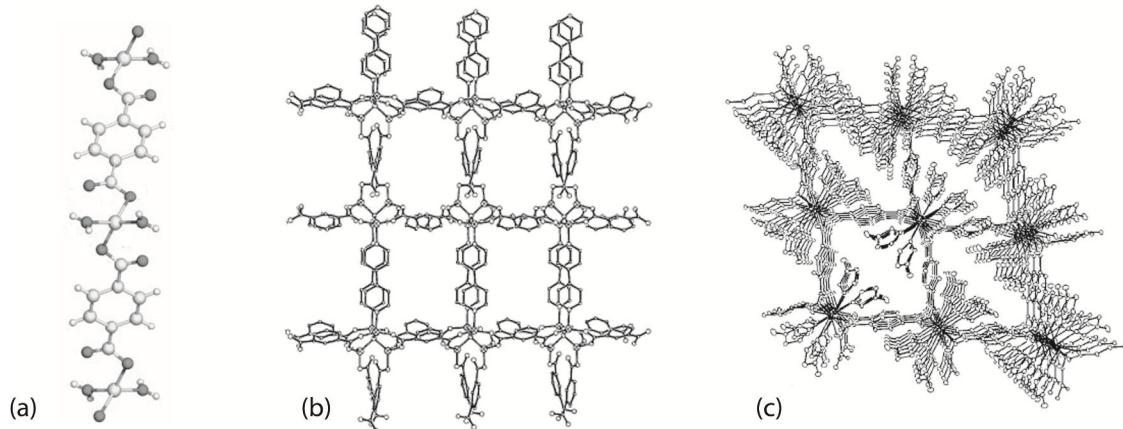


FIGURA 1.2. Representação esquemática para as conformações (a) 1D, (b) 2D e (c) 3D dos polímeros de coordenação.

A elevada especificidade na obtenção de diferentes compostos e funcionalidade devido à escolha do ligante orgânico e íon metálico adequado, constitui uma importante interface entre a ciência de materiais e química sintética. Assim, muitos grupos de pesquisa têm se esforçado no desenvolvimento de métodos sintéticos, visando, principalmente, controlar e entender as propriedades físicas e químicas dos sólidos produzidos, através da correlação entre as estruturas das espécies iniciais e o produto final da síntese.

As metodologias sintéticas são consideradas criteriosas, já que dependem da concentração dos reagentes, relação estequiométrica metal-ligante, temperatura e tempo de reação, sendo fundamentadas na auto-organização molecular.¹⁰⁻¹² Assim, o sucesso na obtenção desses compostos é determinado por um complexo algoritmo em que as informações químicas e estruturais inerentes aos ligantes são reconhecidas pelo íon metálico através da sua geometria de coordenação.¹³ Logo, a diversidade na formação de estruturas com 1D, 2D ou 3D, as topologias cristalinas, bem como as propriedades físicas e químicas dos compostos dependem diretamente da escolha do metal e dos ligantes.¹⁴

No contexto das MOFs, o termo SBU (*secondary building unit*) se refere à geometria de uma unidade definida pelo ponto de extensão da cadeia polimérica, como ilustrado na FIGURA 1.3. As recentes estratégias de obtenção de MOF baseadas em SBUs consistem em identificar o modo de coordenação metal-ligante em uma condição específica de síntese. Isto implica que naquele determinado protocolo o arranjo estrutural está preso às ligações coordenadas. Ou seja, o sistema se auto-organiza em função de uma pré-estrutura, definida pelo modo de coordenação metal-ligante.

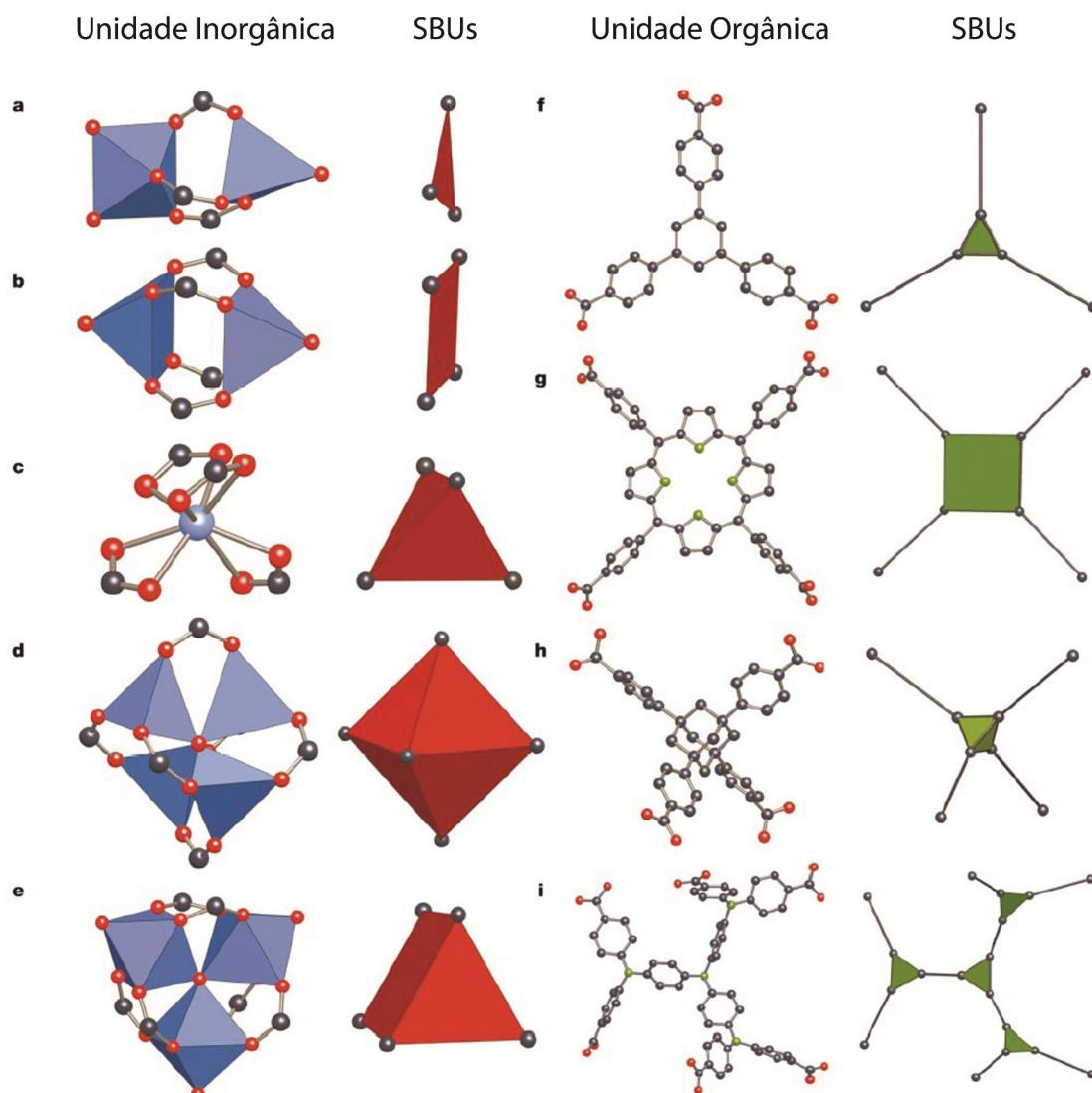


FIGURA 1.3. Exemplos de SBUs a partir de MOFs carboxílicas. As imagens foram de retiradas da referência 4.

O número de coordenação de um íon metálico em um complexo pode ser definido como sendo o número de ligantes ou de átomos doadores aos quais o metal se encontra diretamente ligado. Quando um ligante se coordena a um íon metálico através de um único átomo doador diz-se que o ligante é monodentado. Quando dois átomos doadores podem ser usados para se ligar ao íon metálico diz-se que o ligante é bidentado, e quando vários átomos doadores se encontram presentes em um mesmo ligante, tem-se um ligante polidentado. Quando um ligante bi ou polidentado utiliza dois ou mais átomos doadores para se ligar a um único íon metálico, diz-se que ele forma um complexo quelato. Em geral, estes complexos são mais estáveis que os compostos semelhantes contendo ligantes monodentados. A FIGURA 1.4 ilustra os diferentes modos de coordenação do ácido tereftálico com o átomo de zinco.

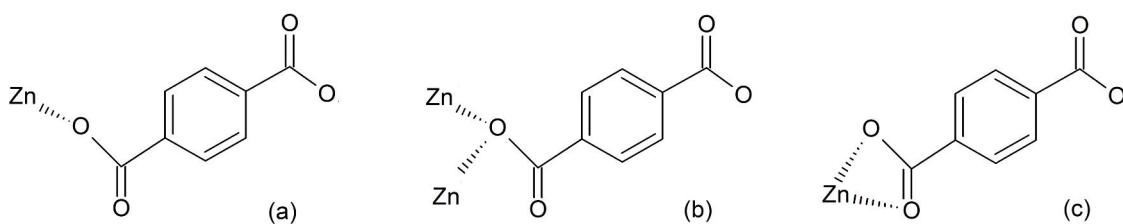


FIGURA 1.4. (a) Coordenação de um ligante bidentado pelo modo monodentado, (b) por ponte e (c) quelato.

As propriedades dos polímeros de coordenação dependem parcialmente das propriedades dos ligantes orgânicos e da forma com que ele está coordenado ao metal. Assim, novas propriedades podem ser dadas a estes materiais através de alterações prévias do ligante orgânico obtido por diferentes rotas sintéticas. E, dessa forma, o planejamento de polímeros de coordenação com topologias bem definidas possibilitaria o desenvolvimento de materiais capazes de realizarem reconhecimento molecular.¹⁵ Para diversos ligantes orgânicos que poderiam ser usados ter-se-iam unidades inorgânicas específicas, resultando em inúmeras combinações possíveis, cada uma com propriedades únicas.

O desenvolvimento de rotas econômicas e seguras para sínteses de estruturas metalorgânicas tem sido uma tarefa desafiadora para aplicações práticas. Esses materiais

são predominantemente sintetizados sob condições solvotermais ou via cristalização à temperatura ambiente, levando dias ou até semanas para cristalizar. Geralmente, sínteses em fornos de microondas têm uma elevada redução no tempo reacional e sua simplicidade e eficiência energética no processo de aquecimento tem se tornado um fator preponderante na escolha do método sintético.¹⁶

O método de irradiação de microondas tem sido estudado em sínteses não apenas de moléculas orgânicas, mas também de materiais inorgânicos, incluindo várias zeólitas, peneiras moleculares e nanopartículas. Devido ao curto tempo gasto durante o processo de cristalização desses materiais, sínteses por microondas provê métodos sintéticos de materiais porosos com economia de tempo de reação dentro de alguns minutos, oferecendo seletividade de etapas e facilidade no controle da morfologia.¹⁷⁻¹⁸ Estudos nesta área promovem um amplo campo interdisciplinar que vem crescendo rápido e constantemente, uma vez que os polímeros de coordenação apresentam promissoras aplicações em armazenamento, separação e sorção de gases,¹⁹⁻²⁰ catálise,²¹⁻²² liberação de fármacos,²³⁻²⁴ fases estacionárias por cromatografia²⁵⁻²⁶, entre outras.

Alguns desses materiais metalorgânicos possuem, geralmente, estruturas com canais abertos em que moléculas hóspedes podem ser retiradas ou introduzidas sem que haja colapso estrutural,²⁷ como pode ser visto na atividade catalítica da FIGURA 1.5. Apresentam ainda, surpreendentes propriedades ópticas e magnéticas que possibilitam sua utilização em dispositivos ópticos não-lineares, catalisadores, peneiras moleculares e sensores.²⁸⁻²⁹ Proporcionando, assim, o controle de qualidade nos vários setores industriais, o monitoramento de poluentes do ambiente, (metais pesados, resíduos orgânicos, pesticidas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, entre outros), a detecção de gases ou vapores nocivos de forma rápida, prática e baixo custo. Além disso, os modos de ligação metal-ligante, ligações de hidrogênio, empilhamentos $\pi-\pi$, forma e tamanho das cavidades e propriedades associadas à hidrofobicidade e hidrofilicidade de polímeros de coordenação são características extremamente relevantes a serem consideradas quando há um forte interesse em aplicações relacionadas à sorção seletiva.

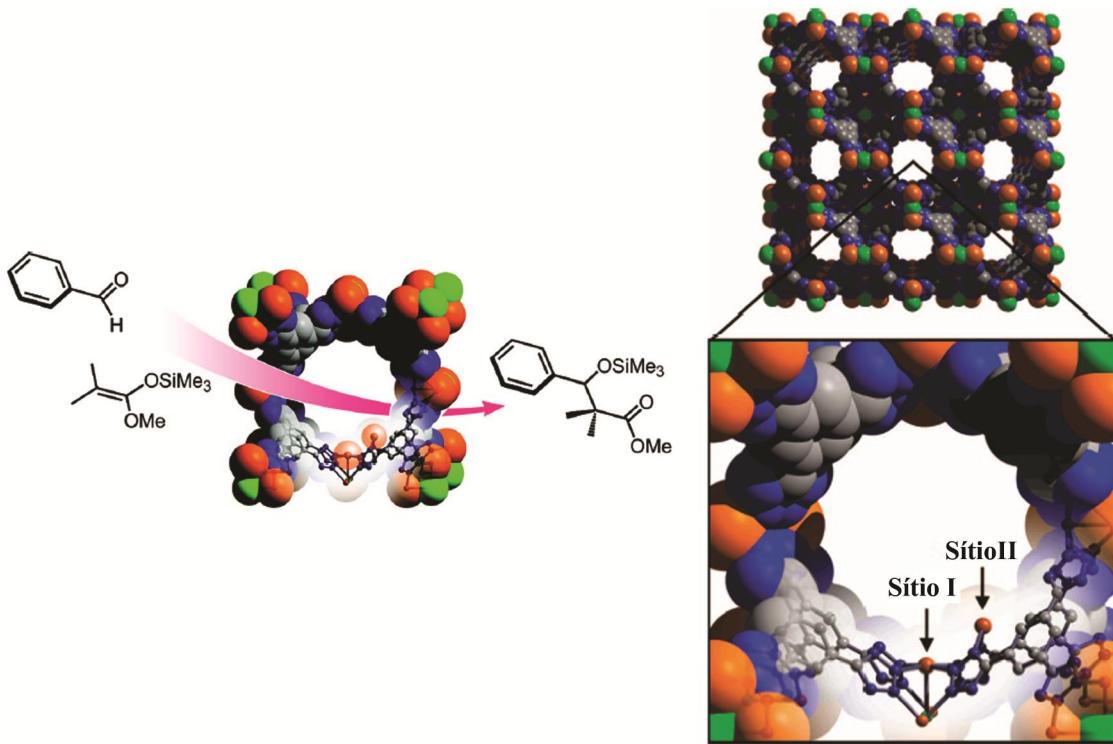


FIGURA 1.5. Atividade catalítica de uma estrutura metalorgânica com largos canais e sítios de coordenação. As imagens foram retiradas da referência 22.

Com isso, este trabalho tem como objetivo principal a síntese de um polímero de coordenação em 1D contendo fortes propriedades ópticas devido a interações π - π do arranjo estrutural lamelar. Visando além de entender as propriedades ópticas do composto, testar a capacidade de sorção na extração de substâncias hidrofóbicas como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em soluções aquosas, através de uma extração em fase sólida utilizando um fluxo de uma mistura contendo 16 HPAs a uma vazão constante.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo principal a síntese de um polímero de coordenação já conhecido na literatura, o $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$, visando analisar suas propriedades ópticas e averiguar sua aplicação em extração em fase sólida a fluxo constante de HPAs comparado com outras fases comerciais.

Objetivos Específicos

- Sintetizar o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ por métodos sintéticos ainda não utilizados através da síntese hidrotermal por estufa e microondas.
- Confirmar e avaliar a estrutura cristalográfica do polímero de coordenação por difração de raios-x de pós.
- Elucidar os modos vibracionais do composto e observar as condições morfológicas por infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente.
- Avaliar a influência das condições de síntese sobre o arranjo estrutural e os efeitos sobre a estabilidade dos compostos através da análise térmica.
- Estudar as propriedades fotoluminescentes do material sintetizado através da espectroscopia de luminescência e emissões resolvida no tempo à temperatura ambiente e baixa temperatura.
- Utilizar o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ sintetizado como fase estacionária na extração em fase sólida de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos a fluxo constante.
- Comparar o comportamento do material sintetizado com os sorventes comerciais C18 e Strata-X da *Phenomenex* na extração em fase sólida de HPAs.

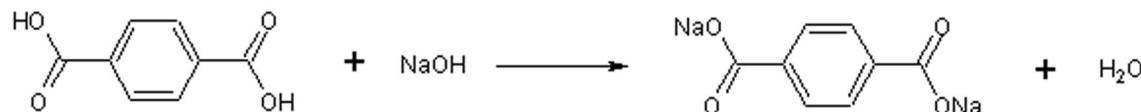
3. SÍNTSE E CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO

Materiais e Reagentes

Ácido tereftálico (H_2BDC) fornecido pela *Terphane Ltda.*, NaOH anidro (97%) adquirido da *Dinâmica Química Ltda.* e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98%) fornecido pela *Sigma-Aldrich* foram usados sem purificação prévia para a síntese do polímero de coordenação.

Sínteses

Na_2BDC . Uma quantidade conhecida de NaOH (20 mmol; 0,8 g) foi dissolvida em H_2O (10 mL) e adicionada lentamente ao H_2BDC (10 mmol: 1,66 g) em H_2O (aproximadamente 30 mL). Após a dissolução da mistura de NaOH e H_2BDC em H_2O sob agitação, evaporou-se cerca de metade do volume total de água (20 mL) e adicionou-se 10 mL de etanol até precipitação do Na_2BDC . O precipitado foi filtrado e secado à temperatura ambiente, obtendo-se um rendimento de aproximadamente 88% através de cálculo estequiométrico.



[Zn(BDC)(H₂O)₂]_n. Inicialmente o polímero de coordenação foi obtido a partir do ligante livre H_2BDC (1,0 mol), NaOH (1,0 mol) e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2,0 mol) em H_2O ,³⁰ entretanto, após análises de raios-x por pós constatou-se que o produto obtido era impuro, contendo diferentes fases, sendo necessário a otimização da síntese. Três proporções de metal-ligante foram testadas a partir do Na_2BDC sintetizado. (i) 1:1 (1 mol de Na_2BDC para 1 mol de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), (ii) 2:1 (2 mol de Na_2BDC para 1 mol de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e (iii) 1:2 (1 mol de Na_2BDC para 2 mol de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) em H_2O (12 mL). Apenas a última síntese, proporção 1:2 (ligante-metal) foi obtido um produto completamente puro com apenas a fase $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$. Assim, uma mistura de Na_2BDC (0,5 mmol; 0,105 g), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1,0 mmol; 0,297 g) e H_2O (12 mL) foi

colocada em uma autoclave de aço inoxidável *Parr Instruments* revestido de teflon (30 mL), hermeticamente fechada e aquecida por 72h a 120°C numa estufa *Venticell MMM Medcenter Einrichtungen GmbH* (FIGURA 3.1). O reator foi resfriado até atingir a temperatura ambiente. O produto final foi obtido com rendimento de aproximadamente 93%, em relação ao ligante através de cálculo estequiométrico, após ser filtrado em água, acetona e secado à temperatura ambiente.

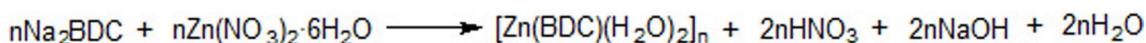


FIGURA 3.1. (a) Autoclave de aço inoxidável e revestimento de teflon; (b) estufa *Venticell*.

O mesmo material também foi obtido a partir de uma reação hidrotermal por microondas. Uma mistura de Na₂BDC (0,25 mmol; 0,056 g), Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,5 mmol; 0,148 g) e H₂O (6 mL) foi agitada de 10 a 15 minutos para garantir a homogeneização do sistema, transferida para um reator de 10 mL *IntelliVent* e colocada dentro de um microondas CEM *Focused Microwave™ Synthesis System Discover S-Class* (FIGURA

3.2) por 10, 20 e 30 minutos à mesma temperatura que havia sido utilizada na estufa de 120°C, potência máxima de 60 W para garantir que a temperatura de 120°C seria atingida no tempo desejado e a pressão variando em função da potência de acordo com o equipamento. A temperatura e a pressão foram controladas dentro do reator e o fluxo constante de ar (cerca de 10 bar de pressão) garantiu um controle rigoroso das condições de síntese. O material foi resfriado à temperatura ambiente, filtrado em água, acetona e secado a vácuo. O produto puro desejado foi obtido apenas para a síntese que ocorreu por 10 minutos e o rendimento foi de aproximadamente 90%, em relação ao ligante por cálculo estequiométrico.

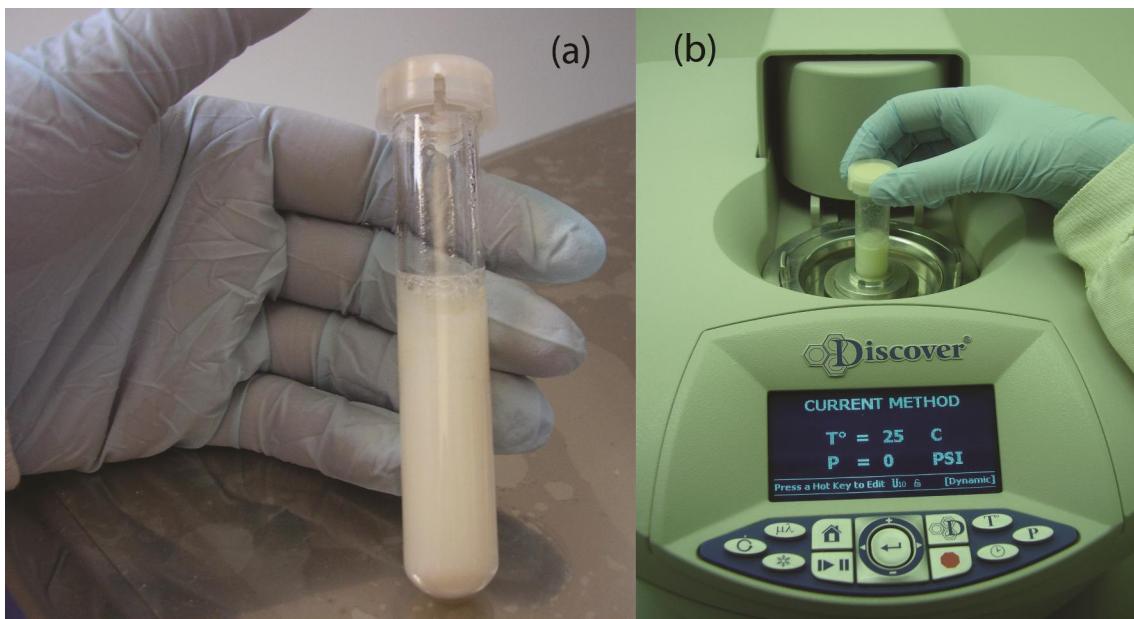
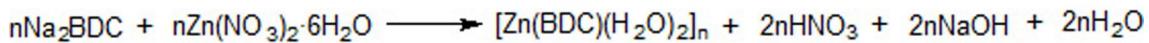


FIGURA 3.2. (a) Reator de microondas; (b) Microondas *Discover*.

Metodologia Sintética

O procedimento sintético do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ reportado na literatura³¹⁻³³ foi modificado com o propósito de aumentar a cristalinidade total, bem como o empacotamento em paralelo da estrutura para uma maior interação intramolecular e aplicações diretas devido às interações $\pi-\pi$ do arranjo estrutural. A reação hidrotermal na razão molar 1:2 ligante-metal forneceu excelentes materiais pelos dois métodos sintéticos, ambos com elevados rendimentos, aproximadamente 93% pela estufa e 90% por microondas. Monocristais com largas e bem definidas formas (tamanho do cristal na faixa de 50 a 100 μm) puderam ser isolados e revelados através de imagens de MEV (FIGURA 3.3), coletadas por deposição em alumínio revestido com carbono, usando um microscópio eletrônico de varredura SU-70 trabalhando a 15 kV.

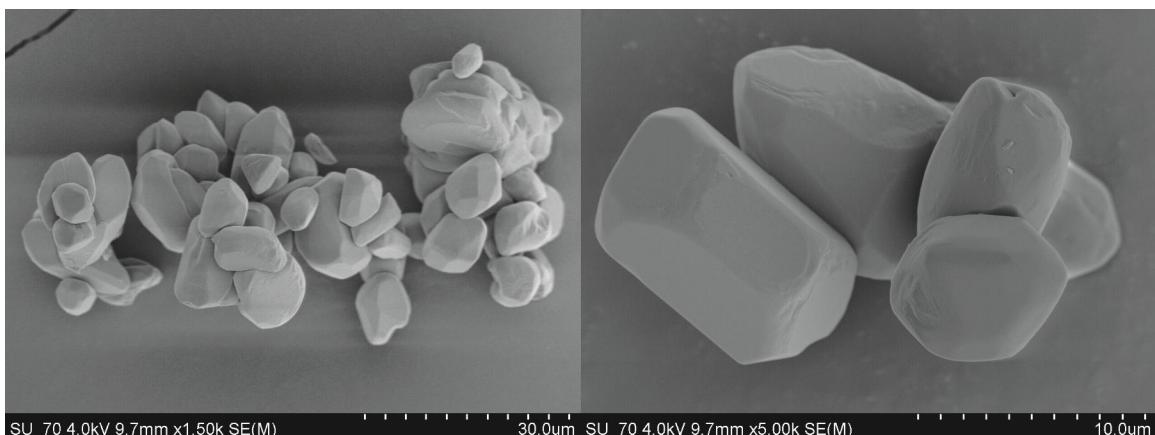


FIGURA 3.3. Imagens de MEV de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$.

As análises elementares de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre (CNHS), realizadas em um analisador elementar CE Instruments, modelo EA1110, para o Na_2BDC e o polímero de coordenação sintetizados pela estufa e por microondas estão dispostos na TABELA 3.1 abaixo. Os dados de análise elementar para o $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ obtido pelos diferentes métodos sintéticos foram praticamente os mesmos, com 1,6% e 0,99% de erro em relação ao carbono para o material obtido pela estufa e por microondas, respectivamente. As diferenças observadas nos percentuais de hidrogênio são devido a variações no equipamento pelo excesso de umidade.

TABELA 3.1. Análises elementares de Na₂BDC e [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n.

Fórmula Mínima	Calculado		Encontrado	
	C	H	C	H
C ₈ H ₄ O ₄ Na ₂	45,69	1,92	45,32	1,80
C ₈ H ₈ O ₆ Zn (estufa)	36,17	3,04	36,75	3,26
C ₈ H ₈ O ₆ Zn (microondas)	36,17	3,04	35,81	3,07

Descrição da Estrutura Cristalográfica

O [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n, sintetizado, tanto por síntese hidrotermal através da estufa como assistida por microondas, foi caracterizado por difração de raios-X de pó, as medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um difratômetro *Philips X’Pert MPD* (Cu K_{α1,2} de radiação X, $\lambda_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,544426 \text{ \AA}$), equipado com um detector *X’Celerator* e configuração óptica *Bragg-Bretano Para-focus* (40 kV, 50 mA). A intensidade foi coletada em modo contínuo ($5 \leq 2\theta \leq 50^\circ$), através do método de passo-contínuo (passo = 0,04°). Todos os padrões de pó foram indexados com DICVOL-04³⁴ contido no programa *FullProf*.³⁵⁻³⁶ Os resultados obtidos confirmaram a obtenção do polímero de coordenação desejado. A TABELA 3.2 mostra os dados cristalográficos e o refinamento da estrutura do [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n comparado aos parâmetros de rede encontrados com o DICVOL-04.

TABELA 3.2. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para o $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$, os dados foram obtidos a partir da referência 32.

Fórmula Empírica	C ₈ H ₈ O ₆ Zn
Peso molecular	265,51
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i>	14,9503(8) Å / 15,0018 Å*
<i>b</i>	5,0031(4) Å / 5,03467 Å*
<i>c</i>	12,1617(11) Å / 12,1051 Å*
B	103,647(6)° / 103,801°*
Volume	883,99(12) Å ³ / 887,12 Å ³ *
Z	4
Densidade calculada (ρ_{calc})	1,995 g/cm ³
Coeficiente de absorção (μ)	27,84 cm ⁻¹
Reflexões: medida/dado único	8316/1010 ($R_{int} = 0,069$)
Parâmetro	78
<i>R</i> 1 [$F_2 > 2s(F_2)$]	0,0310
<i>wR</i> 2 (para todos os dados)	0,0802

* Parâmetros de rede encontrados pelo DICVOL-04

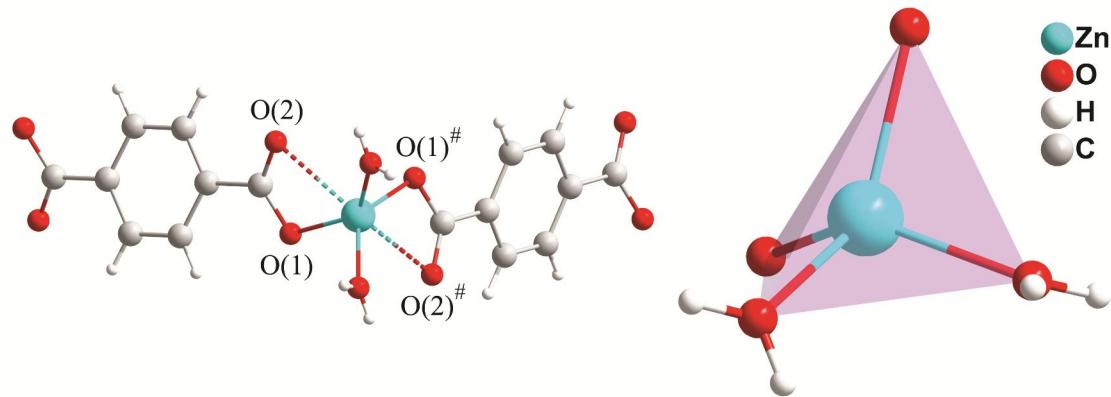


FIGURA 3.4. Estrutura do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ e respectivo poliedro de coordenação do cátion Zn^{2+} . A operação de simetria usada para gerar os átomos equivalentes: $^{\#}0,5 + x, 1,5 - y, 0,5 + z$.

O polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ constituído por centros Zn^{2+} ligados a dois resíduos de BDC pelos átomos de oxigênios O(1) e O(1) $^{\#}$ forma uma estrutura linear em 1D. A esfera de coordenação do cátion metálico é completada por duas moléculas de água, formando um poliedro descrito por um tetraedro distorcido. A FIGURA 3.4 mostra uma projeção do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ e o poliedro de coordenação do metal. As distâncias de ligação são $Zn-O(1)$ 2,005(15) Å e $Zn-O(2)$ 2,550(16) Å. Este fato sugere uma interação significativa entre o Zn^{2+} e o átomo de oxigênio O(2), porém não caracteriza a formação de uma ligação coordenada, uma vez que as distâncias de ligação M–O em ligantes carboxilatos atuando como quelatos são aproximadamente as mesmas.³⁷⁻³⁸ Desta forma, cada ligante BDC adota o modo de coordenação bis-monodentado (*syn-anti*) conectando dois Zn^{2+} adjacentes, formando uma cadeia 1D em zig-zag ao logo do plano cristalográfico *ac*.³²

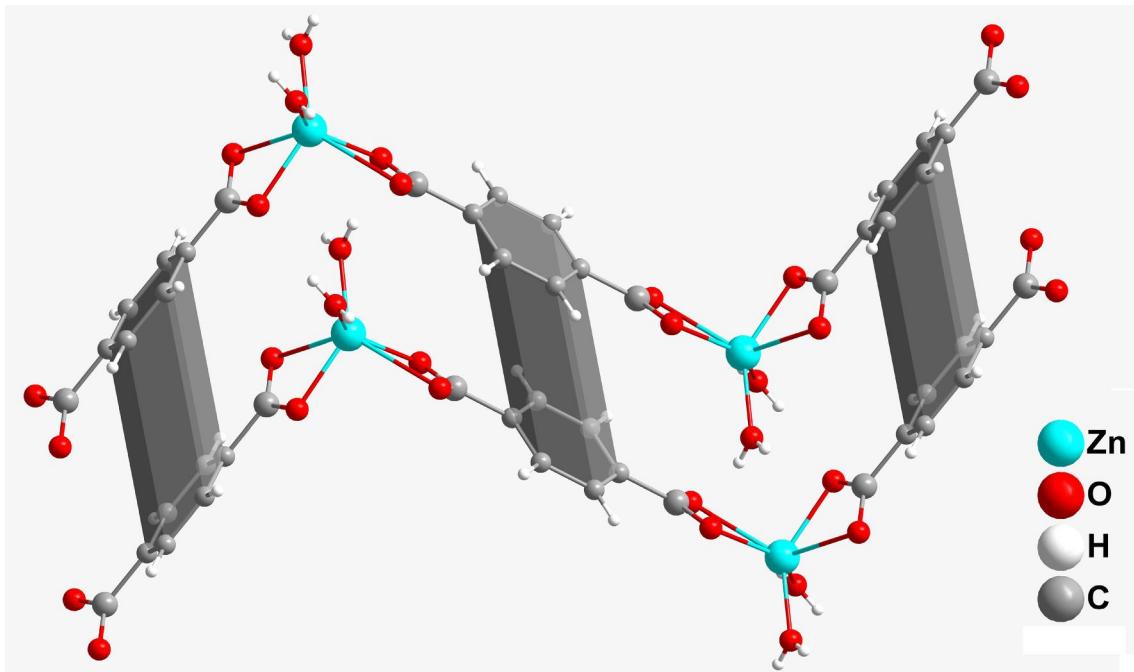


FIGURA 3.5. Empacotamento π - π da estrutura em *zig-zag* do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$.

A estrutura supramolecular do cristal (3D) é formada pela conexão das cadeias poliméricas 1D por empacotamentos π - π (FIGURA 3.5) e por uma série de ligações de hidrogênio presente na estrutura. Os anéis aromáticos do ligante BDC das cadeias 1D se emparelham perpendicularmente ao longo do plano cristalográfico *b* com distância de centróide de 3,7 Å. As séries de ligações de hidrogênio envolvem os átomos de oxigênio das moléculas de água coordenada ao metal e os átomos de oxigênio O(2) simetricamente relacionados oriundos dos resíduos de BDC (FIGURA 3.6). Este arranjo pode ser descrito como $R^2_2(8)$ de acordo com nomenclatura *graph set*.³²

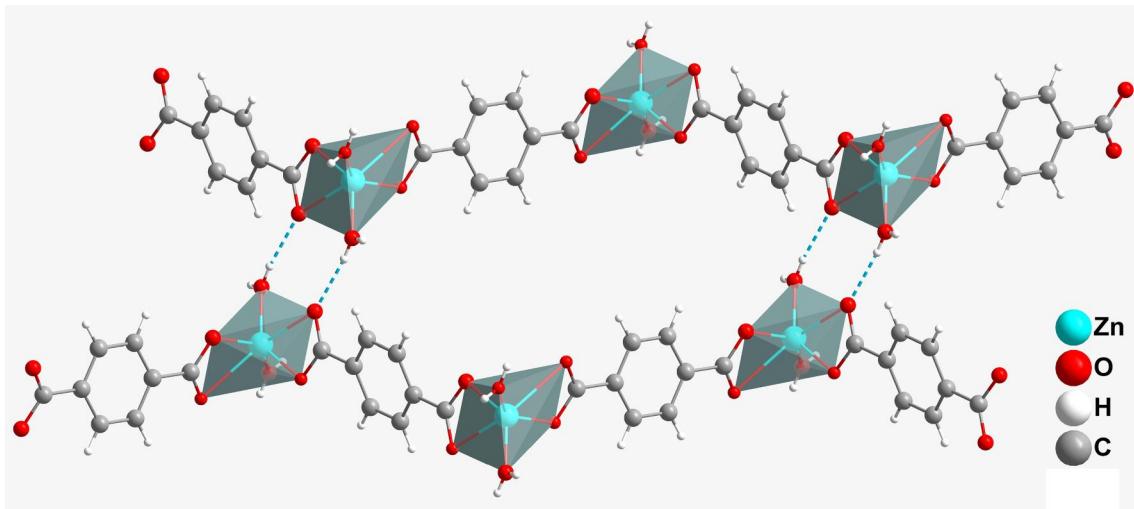


FIGURA 3.6. Interação entre as cadeias poliméricas 1D através das ligações de hidrogênio, graficamente representada por $R_2^2(8)$.

Espectroscopia de Infravermelho

As análises qualitativa e quantitativa dos modos vibracionais na região do infravermelho de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do $[\text{Zn(BDC)(H}_2\text{O)}_2]_n$ foram realizadas por infravermelho com transformada de Fourier usando um espectrômetro BRUKER, modelo I'FS66. Os espectros de IV do ácido tereftálico (ligante livre), assim como de $\text{Zn(BDC)(H}_2\text{O)}_2$ são mostrados na FIGURA 3.7. Os materiais obtidos pelos diferentes métodos sintéticos possuem o mesmo espectro de IV, por isso apenas um deles é utilizado para ilustrar as atribuições das bandas do polímero de coordenação $\text{Zn(BDC)(H}_2\text{O)}_2$ sintetizado.

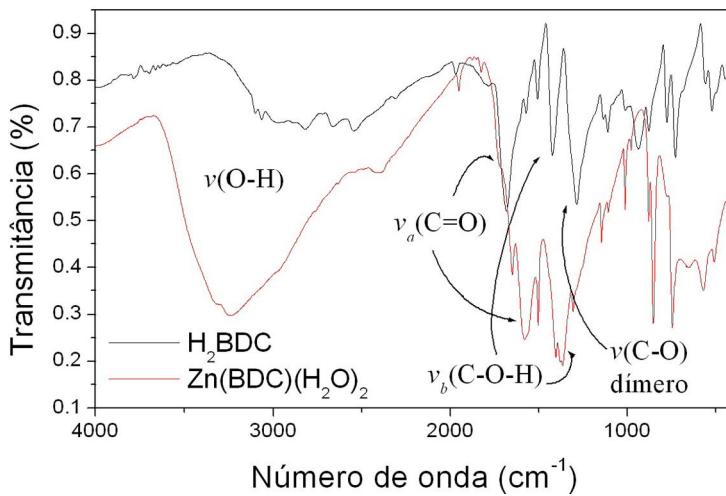


FIGURA 3.7. Espectros de infravermelho do ácido tereftálico (em preto) e do polímero de coordenação $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (em vermelho).

O espectro de infravermelho do ácido tereftálico apresenta uma deformação axial de $\nu(\text{O}-\text{H})$ larga de 3100 cm^{-1} a 2550 cm^{-1} , aproximadamente. Apresenta também o sinal característico da carbonila, deformação axial de $\nu(\text{C}=\text{O})$ carboxílica do dímero, próximo a 1685 cm^{-1} . A deformação angular no plano de $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ em 1428 cm^{-1} e a deformação axial de $\nu(\text{C}-\text{O})$, dímero, em 1283 cm^{-1} . Essas informações obtidas do espectro de IV do ligante livre são muito importantes para as conclusões e observações descritas para o mecanismo fotoluminescente discutido no próximo capítulo.

O modo vibracional do estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$ claramente se desloca quando o polímero de coordenação é formado. O ácido tereftálico tem absorções $\nu(\text{O}-\text{H})$ bem definida centradas em 3103 , 3066 , 2978 , 2816 , 2661 e 2546 cm^{-1} , devido às interações intermoleculares das ligações de hidrogênio.³⁹ Sob coordenação o estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$ é deslocado para altos números de onda com máximo centrado em 3240 cm^{-1} . O ácido tereftálico tem uma forte banda de absorção em 1685 cm^{-1} decorrente de $\nu(\text{C}=\text{O})$ no qual, sob coordenação, desloca para 1580 cm^{-1} para o $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ³³. Um comportamento esperado, visto que a ligação entre o ligante orgânico e o metal faz com que haja uma diminuição na força da ligação da carbonila, deslocando o estiramento para uma menor energia. Resultados similares são reportados para outros complexos de ácido tereftálico com zinco.⁴⁰

Os espectros de IV do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ têm marcadamente distintas regiões espectrais para os modos vibracionais simétrico de $\nu_a(CO_2^-)$ e assimétrico de $\nu_b(CO_2^-)$.³³ A diferença entre as freqüências dos estiramentos $\nu_a(CO_2^-)$ e $\nu_b(CO_2^-)$, correspondendo ao valor Δ , como proposto por Deacon and Phillips⁴¹, pode indicar o modo como o grupo carboxílico dos compostos podem estar coordenados. Para o ligante livre o valor é $\Delta = 257$, já para o polímero de coordenação o valor é $\Delta = 176$. Como o valor de Δ do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ é menor que do ligante livre, o polímero de coordenação pode estar coordenado pelo tipo quelato.⁴² Essas relações devem ser dadas pelo íon do ligante e o composto de coordenação, mas como o ligante estava protonado (banda de absorção $\nu(O-H)$ bem definida) e o composto de coordenação se trata de um polímero e não de um complexo, o modo como o grupo carboxílico está coordenado não pode ser designado indubitavelmente como quelato a partir das análises dos modos vibracionais na região de IV. Como foi visto anteriormente na descrição da estrutura cristalina o $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ está coordenado pelo modo monodentado, podendo descrever um modo de coordenação semi-quelato, devido à presença da ligação Zn–O(2) (FIGURA 3.4) livre para fortes interações de hidrogênio.

Análise Termogravimétrica

Os dados termogravimétricos foram obtidos a partir de 3 mg de cada amostra utilizando uma termobalança Shimadzu, modelo TGA 50, em uma faixa de temperatura de 25 a 800°C, usando cadiño de platina sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min. A FIGURA 3.8 ilustra a curva de TG de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$. Há marcadamente três perdas de massa distintas. As perdas de massa podem ser interpretadas como:

- (i) liberação de moléculas de água coordenadas em dois estágios consecutivos, no qual a primeira etapa liberando, em média, uma molécula de água (perda de 6,8%) entre 140 e 178°C e a segunda etapa liberando a outra molécula de água remanescente ligada ao metal zinco (perda também de 6,8%) entre 179 e 206°C.

- (ii) liberação do ligante orgânico em um único estágio, correspondendo à quebra, descoordenação do ácido tereftálico e desintegração da estrutura entre 207 e 600°C (perda de 55,8%), levando somente ao óxido metálico. Em alguns casos esta liberação pode ocorrer em duas etapas consecutivas, sendo a primeira correspondente a quebra e descoordenação do ligante orgânico e a segunda a desintegração da estrutura.⁴³

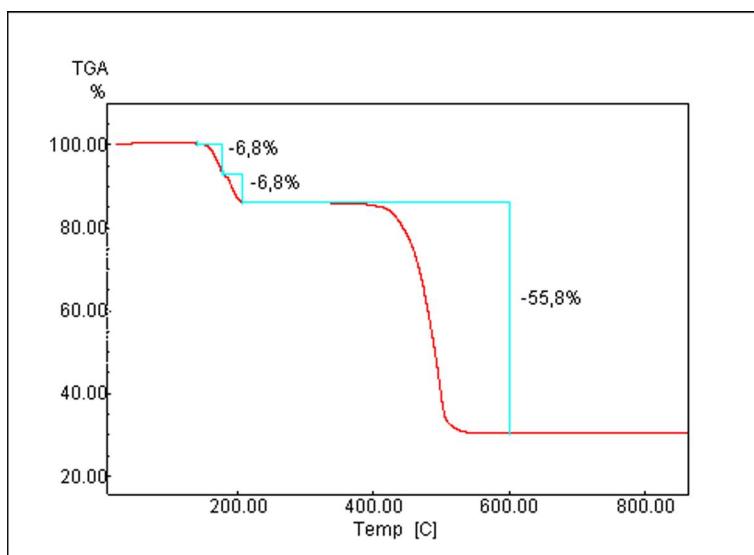
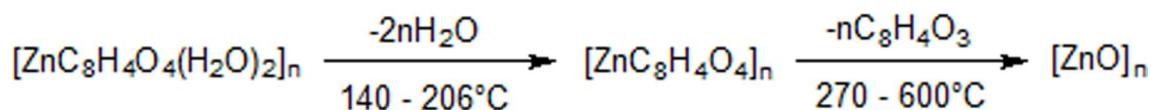


FIGURA 3.8. Curva TG de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$.

Moléculas de água coordenada normalmente são liberadas entre 100 e 200°C, assim como a desintegração do ligante é vista entre 400 e 600°C. Dessa forma, os dados termogravimétricos estão de acordo com o que seria esperado para o $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$, podendo-se propor o mecanismo abaixo para as perdas de massa da molécula.



4. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Introdução

Polímeros de coordenação contendo zinco e ácido tereftálico como ligante têm sido extensivamente estudados, sendo os trabalhos de Yaghi e colaboradores os mais relevantes.⁴⁴⁻⁴⁷ Os trabalhos mais recentes contendo estes materiais mostram a importância de se entender as propriedades fotoquímicas e fotofísicas através da excitação de luz ultravioleta, devido às transferências de carga existentes no sistema.⁴⁸⁻⁵⁰ Estados excitados de complexos metálicos dependem diretamente da natureza do metal e do ligante envolvidos. Numa transição de baixa energia em que o ligante facilmente oxida e o metal reduz pode ocorrer um processo de transferência de carga do tipo ligante-metal (LMCT), já quando o metal facilmente oxida e o ligante reduz a transferência é dita metal-ligante (MLCT). A FIGURA 4.1 abaixo ilustra as transições descritas através do diagrama de orbital molecular

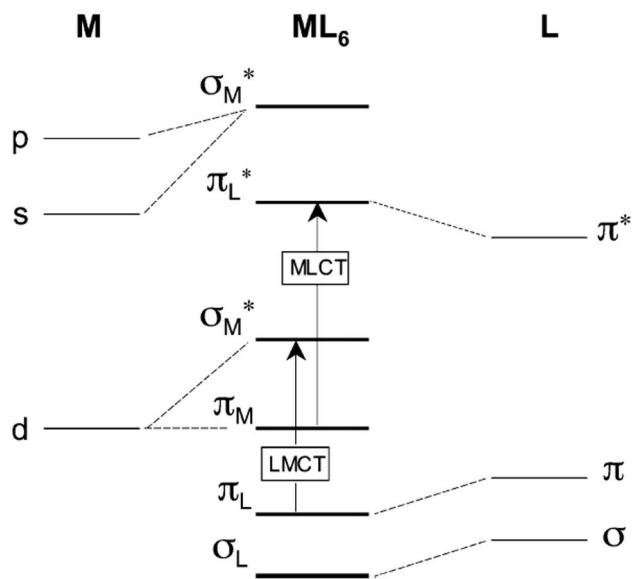


FIGURA 4.1. Diagrama de orbital molecular de um complexo octaédrico de um metal de transição.

Esses tipos de transições de energia nem sempre são facilmente entendidas, uma vez que complexos metálicos tendem a ter diagramas de orbital molecular mais complexo e específico que moléculas orgânicas. Várias estruturas contendo zinco são bastante conhecidas por terem fortes emissões no azul ou verde,⁵¹⁻⁵⁴ sendo este comportamento muitas vezes associado à presença de ZnO ou aglomerados de zinco.⁵⁵⁻⁵⁷ A FIGURA 4.2 (A) mostra como a fluorescência de diferentes nanoestruturas de ZnO pode variar com a morfologia. Já outras estruturas são altamente luminescentes unicamente devido à presença de ligantes aromáticos, como o poli(9,9'-di-*n*-hexilfluoreno) (PDHF) que possui intensa emissão no azul em solução e verde como filme fino.⁵⁸⁻⁶⁰

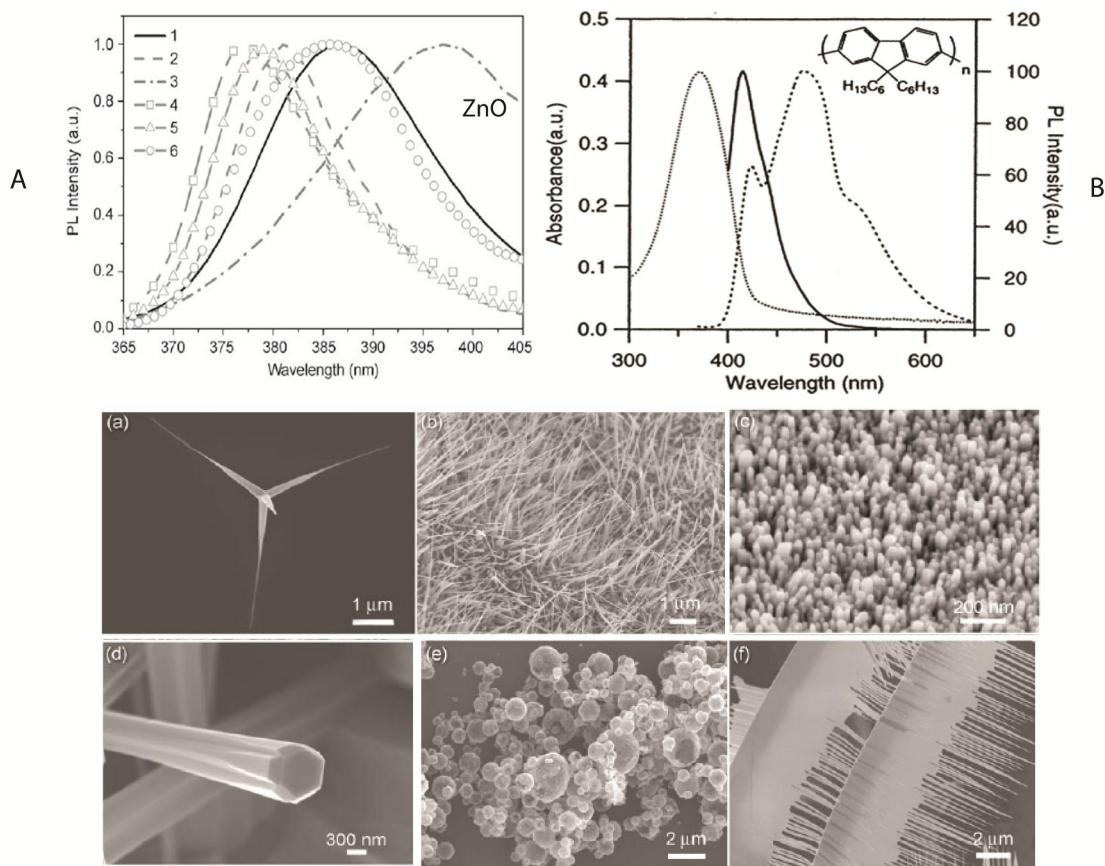


FIGURA 4.2. (A) Espectros de diferentes nanoestruturas de ZnO, em que as morfologias de (a) a (f) são equivalentes às legendas de (1) a (6) do gráfico A. (B) Espectros de absorção (tracejado claro) e emissões do PDHF em solução (tracejado escuro) e como filme fino (pontilhado). As imagens foram retiradas das referências 56 e 61.

Compostos orgânicos contendo unidades aromáticas ou heterocíclicas geralmente absorvem luz com comprimentos de onda na faixa de 300 a 500 nm, devido às interações π - π contidas na estrutura. Estes grupos orgânicos são denominados cromóforos, uma vez que mostram uma absorção característica na região do ultravioleta ou visível. Os estados excitados desses cromóforos liberam energia radiativamente, bem como, não-radiativamente ao retornar para o estado fundamental.⁶¹ A fosforescência de muitos compostos orgânicos é uma questão nem sempre facilmente resolvida, devido à complexa fosforescência dos π -conjugados. Muitas moléculas aromáticas são conhecidas por terem longos tempos de vida devido a decaimento de tripletos, normalmente pelas interações existentes entre os empilhamentos π - π , no qual afeta a excitação dos elétrons.⁶²⁻⁶⁵ Este processo é bastante favorecido quando os dois anéis aromáticos são separados, em média, por quatro ligações saturadas permitindo que a molécula adote uma configuração do tipo “sanduíche” (FIGURA 4.3).⁶⁶⁻⁶⁷

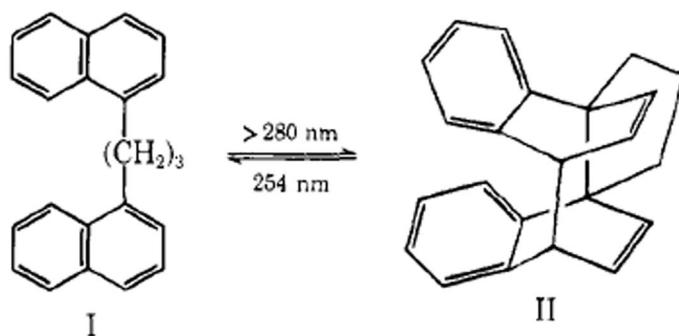


FIGURA 4.3. Configuração sanduíche de geometria instável do antaceno dimerizado (II) gerada pela foto-dimerização de 1,3-bis(1-naftilpropano) (I) ($\lambda = 280$ nm). A imagem foi retirada da referência 67.

A estabilidade do par de elétrons na geometria “sanduíche” pode ser atribuída à ressonância de excitação e ressonância de carga, na qual é muito abundante para o rearranjo “face a face” dos dois anéis aromáticos.⁶⁸ A formação de dímeros sob excitação de compostos orgânicos é conhecida como formação de excímeros, nos quais são

largamente vinculados às interações por ressonância de excitação entre os dois constituintes idênticos. O ácido tereftálico possui uma intensa banda de emissão no azul. A emissão de compostos contendo tereftalatos está diretamente associada a processos de foto-excitação do ligante orgânico.⁴⁹⁻⁵⁰ Entretanto, esses processos não são relacionados à fosforescência à temperatura ambiente de ftalatos ou seus excímeros.⁶⁹

Luminescência é a emissão de luz que ocorre a partir de um estado eletronicamente excitado de uma molécula, dependendo da natureza do estado excitado o decaimento pode ocorrer por fluorescência ou fosforescência. Na fluorescência, o elétron que está no estado singuleto excitado possui spin oposto ao do estado fundamental, consequentemente a transição é permitida e ocorre rapidamente por emissão de um fóton com tempo de vida na ordem de nanosegundos. Enquanto que na fosforescência, as transições para o estado fundamental é proibida e a taxa de emissão é lenta, por isso o tempo de vida é tipicamente na ordem de milissegundos a segundos. Isto se deve ao fato de que o elétron que está no estado excitado (triploto) tem a mesma orientação do elétron no estado fundamental, provocando, assim, tempos de decaimento mais longos quando comparado com as emissões a partir de estados singletos.⁷⁰⁻⁷¹ Na presença de metais pesados, moléculas orgânicas podem gerar estados tripletos, emitindo luz na ordem de milissegundos.⁷²

Ao contrário do estado singuleto, o magnetismo inerente da excitação do estado triploto pode ser bastante vulnerável a processos de perda de energia por interações com outras espécies, favorecendo processos de aniquilação por colisões devido aos longos tempos de vida da fosforescência.⁷³ Excitação do estado triploto pode ser identificada diretamente por fosforescência ou indiretamente por fluorescência atrasada na qual provém de aniquilação das espécies.

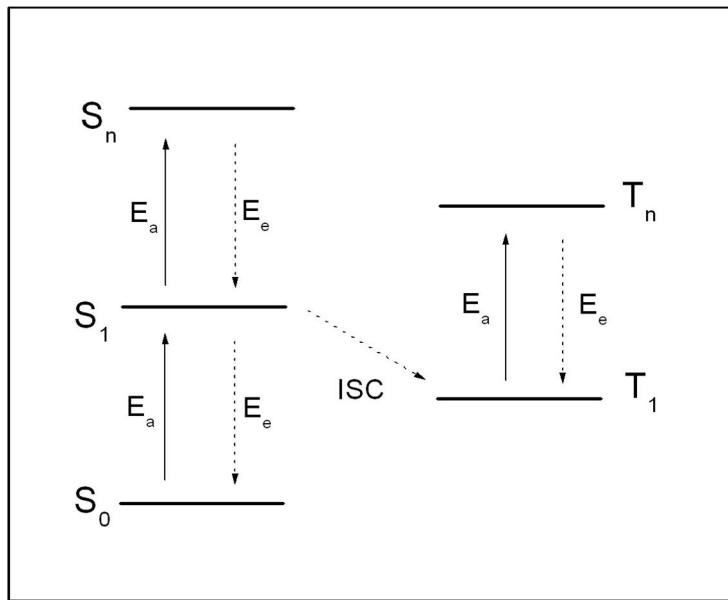
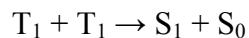


FIGURA 4.4. Diagrama de níveis de energia mostrando cruzamento intersistema (ISC) entre estados singleto e tripleno. E_a e E_e são as energias de absorção e emissão, respectivamente.

Uma molécula no estado S_0 pode absorver um primeiro fóton e atingir o estado S_1 excitado, em seguida, parte das moléculas do S_1 pode sofrer rápido cruzamento intersistema até atingir o estado T_1 (FIGURA 4.4). Quando a radiação é forte o bastante, as moléculas dos estados excitados continuam a absorver outro fóton até alcançar um estado excitado mais alto S_n ou T_n .⁷⁴ O processo de aniquilação de tripletos corresponde a um processo de transferência de energia a curto alcance:



em que duas moléculas tripleno produzem um estado singleto excitado e outra molécula no estado fundamental. Além disso, alguns outros processos são produzidos tais como fluorescência atrasada e conversão interna ($S_1 \rightarrow S_0$), bem como cruzamento intersistema ($S_1 \rightarrow T_1$).⁷⁵ No processo de aniquilação de tripletos, o estado tripleno é desativado em dois grandes processos fotofísicos. Um deles é o decaimento exponencial de primeira ordem através da fosforescência e cruzamento intersistema diretamente do T_1 para o

estado S_0 . O outro é por aniquilação de tripletos no qual resulta em fluorescência atrasada e/ou processo de decaimento não-radiativo. Os dois processos são competitivos e dependem da concentração e da difusão constante do estado tripleto.⁷⁶

Neste capítulo, um estudo espectroscópico do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ é abordado para um melhor entendimento das interações intraligante envolvidas. Assim como observado para o polímero de coordenação, o ácido tereftálico possui uma forte fosforescência verde quando excitado sob luz UV e por isso este composto orgânico foi especificamente escolhido como precursor. Medidas de emissões resolvidas no tempo e espectroscopia de luminescência à temperatura ambiente e baixa temperatura são relatadas.

Resultados e discussão

Para as análises espectroscópicas de luminescência, o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ foi moído e prensado a 10 t/cm² em um fino disco circular (<1 mm) com diâmetro médio de 15 mm. As medidas em estado estacionário foram realizadas em um *Fluorolog-3 Spectrometer*, modelo FL3-2T com dupla excitação e emissão única (TRIAX 320), acoplado a uma fotomultiplicadora R928P *Hamamatsu*. A fonte de excitação era de uma lâmpada de xenônio de 450 W. As fendas de excitação e emissão foram de 0,3 e 0,8 nm, respectivamente, e o passo de 0,1 nm.

Os espectros de excitação e emissão à temperatura ambiente de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ são mostrados na FIGURA 4.5 abaixo. Todos os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta espectral do monocromador, utilizando o detector típico de correção de espectros fornecido pelo fabricante. O espectro de excitação monitorado em 380 nm possui três bandas de absorção: uma com maior intensidade em 330 nm e outras duas com menores intensidades em 280 e 255 nm. Intensas emissões são observadas em 365 e 385 nm sob excitação em 290 e 330 nm em estado sólido. Outra banda menos intensa é notada em 345 nm para 290 nm de excitação. A emissão observada não é uma transferência de carga ligante-metal nem metal-ligante, uma vez que as interações $\pi-\pi$ intraligantes é muito mais significativa.⁷⁷ Assim, a emissão do polímero de coordenação é provavelmente devido à fluorescência a partir da emissão intraligante no estado excitado, uma vez que uma emissão similar é observada para o ligante orgânico não coordenado como será descrito a seguir.

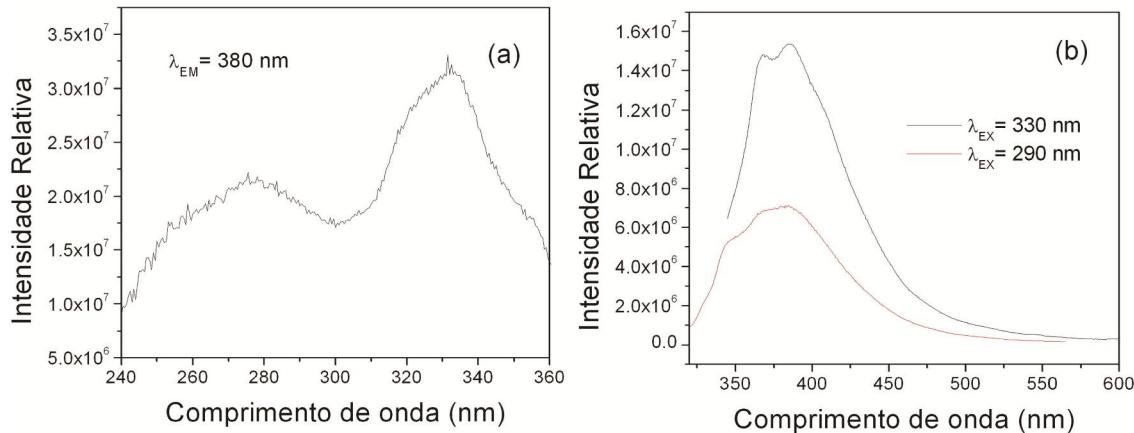


FIGURA 4.5. (a) Espectros de excitação e (b) emissão de $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ em estado sólido, à temperatura ambiente (300 K).

Alguns trabalhos disponíveis na literatura mostram que o ácido tereftálico possui uma banda de emissão com intensidade relativamente baixa,^{10,14,16} entretanto os espectros obtidos para o ácido tereftálico puro em estado sólido (FIGURA 4.6) mostram uma intensa emissão com máximo centrado em 385 nm sob excitação em 345 nm. E o espectro de excitação monitorado em 380 nm exibe uma banda de absorção com elevada intensidade em 345 nm e outras duas menos intensas em 280 e 330 nm, similarmente ao que é observado para o $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. A banda de emissão para o ligante é atribuído a transição $\pi^* \rightarrow \pi$, devido à presença do benzeno, que é um grupo cromóforo, na estrutura do H₂BDC.

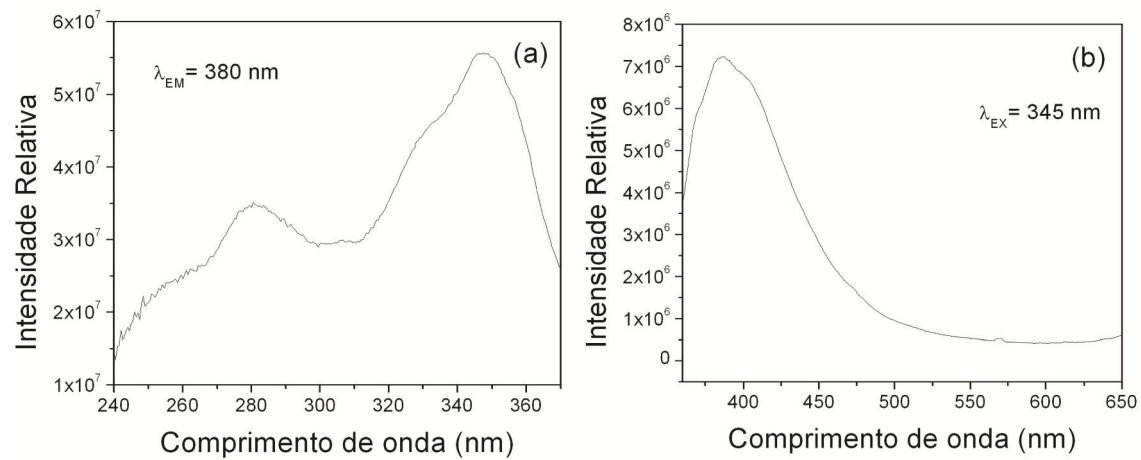


FIGURA 4.6. (a) Espectros de excitação e (b) emissão do ácido tereftálico puro em estado sólido, à temperatura ambiente (300 K).

Compostos contendo interações do tipo $\pi-\pi$ podem ser estabilizados em baixas temperaturas, por isso a FIGURA 4.7 mostra os espectros de excitação e emissão do polímero de coordenação à baixa temperatura (14 K) sob excitação em 290 nm. A temperatura foi controlada usando um criostato de hélio (faixa de 12-300 K).

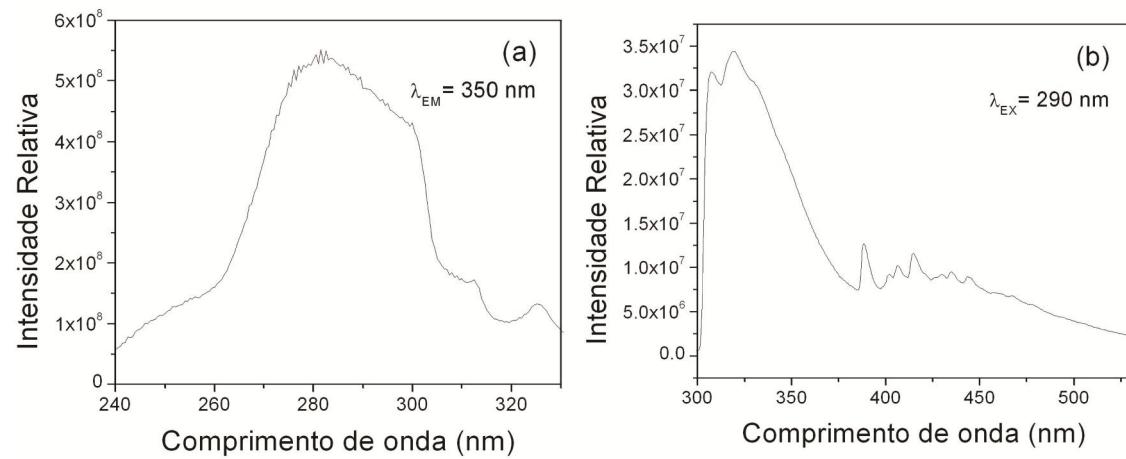


FIGURA 4.7. (a) Espectro de excitação e (b) emissão de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ em estado sólido, à baixa temperatura (14 K).

Além das intensas bandas de emissão em torno de 365 e 385 nm observadas no espectro à temperatura ambiente (FIGURA 4.5 (b)), o espectro de emissão à baixa temperatura acima apresenta uma banda larga com pequenas intensidades na região entre 400 e 500 nm. À baixa temperatura as vibrações devido aos decaimentos não-radiativos são minimizadas e a emissão é dada pelo decaimento radiativo, assim, as bandas entre 400 e 500 nm estão associadas à relaxação dos decaimentos triplets.

Estas bandas deslocadas para o vermelho estão provavelmente relacionadas à localização do ligante orgânico em cada cristal de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$, uma vez que variando a distância na qual separa dois anéis aromáticos que interagem mutuamente, pode-se afetar grandemente a força da interação entre eles.⁶⁸ A estrutura em *zig-zag* do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ permite um emparelhamento dos anéis aromáticos numa configuração do tipo “sanduíche”, como pode ser visto na descrição cristalográfica no capítulo anterior.

Como visto anteriormente, a estabilidade do par de elétrons na geometria “sanduíche” pode ser atribuída à ressonância de excitação e ressonância de carga, na qual é muito abundante para o rearranjo “face a face” dos dois anéis aromáticos.⁶⁸ E a formação de excímeros são largamente vinculados às interações por ressonância de excitação entre os dois constituintes idênticos. Muitos trabalhos mostram a formação de excímeros para uma grande variedade de moléculas orgânicas,⁷⁸⁻⁸² entretanto nenhum deles falam algo a respeito da formação de dímero de tereftálico quando excitado, embora alguns trabalhos mostrem a existência da fosforescência à temperatura ambiente de isômeros de ácidos ftálicos⁶⁹ e do ânion-radical do ácido tereftálico.⁸³

A partir da análise dos modos vibracionais na região do IV do ligante tereftálico (FIGURA 3.7), pode-se ver facilmente a presença de estiramentos típicos do dímero do ácido tereftálico. A forte fosforescência verde observada quando o ligante orgânico sofre excitação sob luz UV pode estar diretamente associada a esta formação do dímero em estado excitado, assim como é observado para outras moléculas orgânicas aromáticas. E da mesma maneira, o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ exibe o mesmo comportamento que o ligante quando submetido à luz UV.

Triplets de excímeros de compostos aromáticos podem ser identificados indiretamente por fluorescência atrasada, na qual comumente decorre de uma aniquilação

bimolecular das espécies envolvidas. Este processo, algumas vezes, envolve a formação de um dímero excitado como um intermediário, mas também pode aparentemente dar lugar a uma transferência de energia de longo alcance entre tripletos.⁸⁴

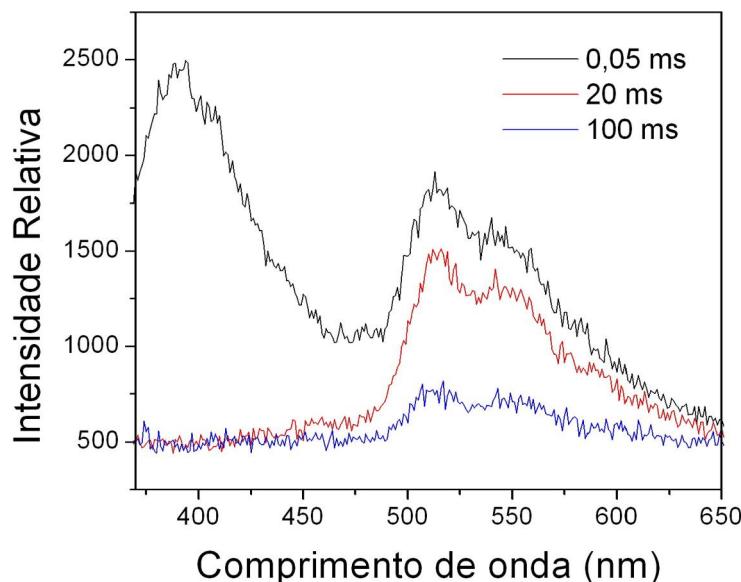


FIGURA 4.8. Espectros da emissão resolvida no tempo sob excitação em 350 nm do ácido tereftálico em estado sólido à temperatura ambiente (300 K). Os atrasos estão indicados na figura.

Baseado nas informações descritas anteriormente, espectros resolvidos no tempo do ácido tereftálico foi medido em estado sólido, como pode ser visto na FIGURA 4.8. As medidas de decaimento da emissão resolvidas no tempo foram feitas com o mesmo equipamento descrito para os espectros de luminescência em estado estacionário, entretanto a fonte utilizada foi uma lâmpada pulsada de Xe-Hg. A intensa emissão em 385 nm registrada no espectro em estado estacionário aparece juntamente com outra banda, deslocada para o vermelho, é observada na emissão atrasada próximo a 515 nm com um longo tempo de vida, sob excitação em 350 nm. Da mesma forma, fluorescências atrasadas no estado sólido para $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ foram medidas, seguindo a mesma tendência do ligante orgânico (FIGURA 4.9).

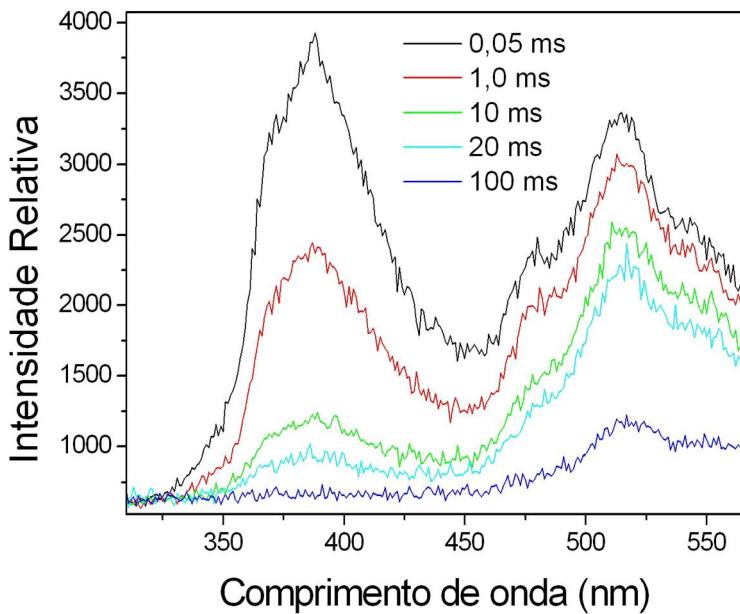


FIGURA 4.9. Espectros da emissão resolvida no tempo sob excitação em 290 nm de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ em estado sólido à temperatura ambiente (300 K). Os atrasos estão indicados na figura.

A fluorescência de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ e do ácido tereftálico, provavelmente é a soma da fluorescência no estado estacionário com a emissão de fluorescência atrasada. Entretanto a contribuição da fluorescência atrasada é muito menor que a contribuição da fluorescência sem atraso, por isso não pode ser observado no espectro de emissão em estado estacionário. Azumi e McGlynn⁸⁵ mostram que a fluorescência sem atraso do naftaleno tem um comportamento similar com uma contribuição total da fluorescência atrasada na ordem de 0,1%. A fluorescência atrasada pode ser então representada como a soma de dois processos, em que o mais rápido possui um tempo de vida consideravelmente mais curto que o tempo de vida da fosforescência.

É bem estabelecido que em sistemas moleculares condensados, recombinação de carga e aniquilação bimolecular da excitação podem contribuir fortemente para a fluorescência atrasada.⁸⁶ Na FIGURA 4.10 abaixo, a integral da intensidade da fluorescência atrasada é plotada contra o quadrado da integral da intensidade da fosforescência para o polímero de coordenação sintetizado. Estas duas quantidades são proporcionais uma a outra. E esta dependência quadrática indica que duas moléculas

triploto produzem uma molécula singleto excitada responsável pela fluorescência atrasada. Esta conclusão foi obtida por Parker e Hatchard⁸⁷ para origem de fluorescência atrasada observada em soluções fluidas, assim como por Azumi e McGlynn⁸⁵ em soluções sólidas. É surpreendente que aparentemente o processo de recombinação triploto-triploto por difusão controlada observado por estes pesquisadores para outras moléculas aromáticas também possa estar ocorrendo para $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$, assim como para o seu ligante orgânico em estado sólido.

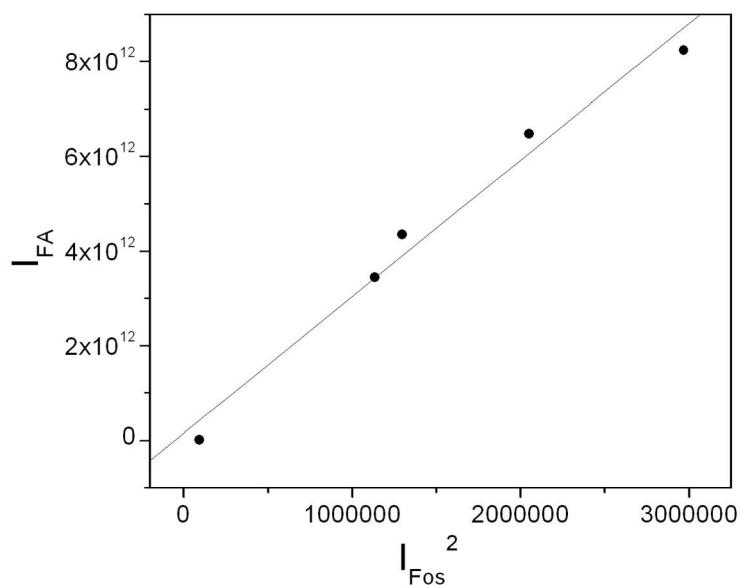


FIGURA 4.10 Dependência quadrática do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$. I_{FA} corresponde à integral da intensidade da fluorescência atrasada em 388 nm e I_{Fos} corresponde à integral da intensidade da fosforescência em 515 nm.

Decaimento de fluorescência em processos semelhantes aos observados nesse sistema é não exponencial e pode ser expresso como a soma de dois decaimentos, em que a contribuição de intensidade maior é sempre associada à componente com longo tempo de vida.⁸⁴ O primeiro tempo de decaimento associado à fluorescência é normalmente na ordem de microsssegundos e é exponencial. O segundo tempo de decaimento, associado à fosforescência, tem um longo tempo de vida no qual é não exponencial e em média na ordem de segundos. As medidas de tempo de vida para o polímero de coordenação

$[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ não pôde ser feita devido ao longo tempo de vida do material e às limitações do equipamento.

Se as FIGURAS 4.8 e 4.9 forem observadas com mais cautela, pode-se perceber que as bandas de emissão do espectro resolvido no tempo do ligante livre e do polímero de coordenação são as mesmas (em torno de 380 e 515 nm), mas as intensidades das bandas de fluorescência e fosforescência variam com o aumento do atraso. Na formação de excímero, o dímero é formado em estado excitado, mas ao decair para o estado fundamental ele volta a ter a conformação inicial de sua estrutura e por isso a banda correspondente à fluorescência não é mais observada após um segundo atraso dado e a de fosforescência diminui muito. Já o $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ por possuir uma estrutura rígida e estável, mesmo após vários atrasos ainda estão presentes as duas bandas de fluorescência e fosforescência com intensidades diminuindo gradativamente com o aumento do atraso.

A FIGURA 4.11 abaixo mostra os espectros resolvidos no tempo do ligante tereftálico e do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ após serem dados atrasos indicados nas FIGURAS 4.8 e 4.9 e novamente ser dado o atraso inicial de 0,05 ms.

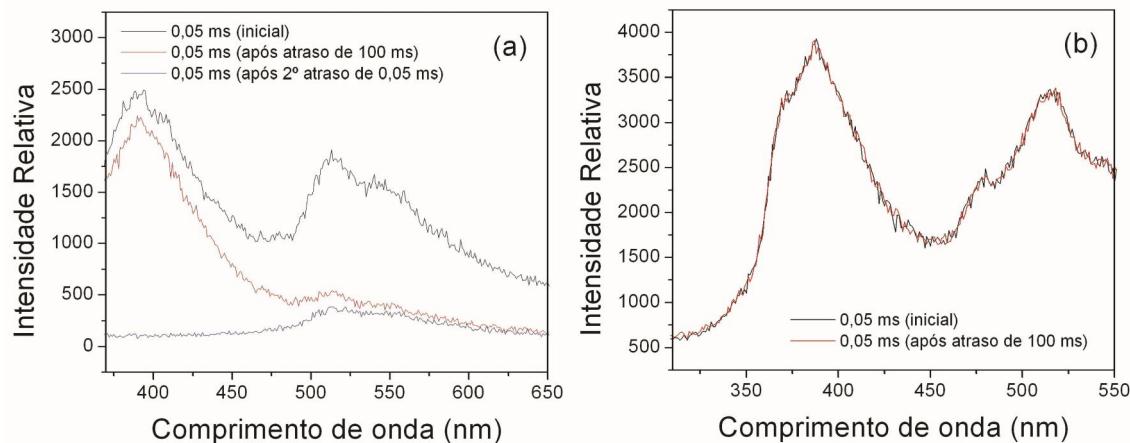


FIGURA 4.11 (a) Espectros da emissão resolvida no tempo sob excitação em 350 nm de do ácido tereftálico e (b) espectros da emissão resolvida no tempo sob excitação em 290 nm de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ ambos em estado sólido e à temperatura ambiente sob sucessivos atrasos de 0,05 ms, como indicado na imagem.

Enquanto a emissão de fluorescência atrasada para o ligante livre desaparece ao ser dado novamente o atraso de 0,05 ms, a emissão de fluorescência e a fosforescência do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ permanece exatamente no mesmo lugar com mesma intensidade da primeira medida atrasada feita em 0,05 ms. O tempo de emissão de um composto pode, muitas vezes, ser variado através da introdução de metais pesados na estrutura devido ao aumento do acoplamento spin-órbita.⁸⁸ Quando um composto orgânico liga-se a um átomo de um metal pesado, elevadas cargas nucleares são introduzidas e, consequentemente, fortes perturbações magnéticas. Entre outros efeitos, estas perturbações levam ao aparecimento de estados excitados com longos tempos de vida. A consequência é um aumento na eficiência dos cruzamentos intersistemas, considerando que a eficiência da fosforescência irá aumentar ou diminuir dependendo de qual dos dois processos (desativação radiativa do estado triplex ou fosforescência) é mais fortemente favorecido.⁸⁹ Normalmente, devido à influência do átomo pesado, há um aumento no rendimento quântico da fosforescência. Assim, a presença do metal zinco na estrutura do polímero de coordenação sintetizado torna a estrutura mais rígida, mais estável e com propriedades ópticas mais eficientes que o ligante livre.

O rendimento quântico absoluto da emissão foi medido à temperatura ambiente e o valor encontrado foi de 0,6. A fluorescência atrasada à baixa temperatura também foi realizada (FIGURA 4.12). No espectro à baixa temperatura, a emissão da fluorescência atrasada observada em 385 nm aparece juntamente com outras emissões mais fracas formando uma banda larga deslocada para o vermelho. Entretanto, a banda que era antes próximo a 515 nm no espectro à temperatura ambiente aparece deslocada, gerando uma emissão média ao redor de 450 nm. Este comportamento é bastante comum em sistemas contendo moléculas aromáticos que sofrem processos de aniquilação de tripletos.⁶⁸

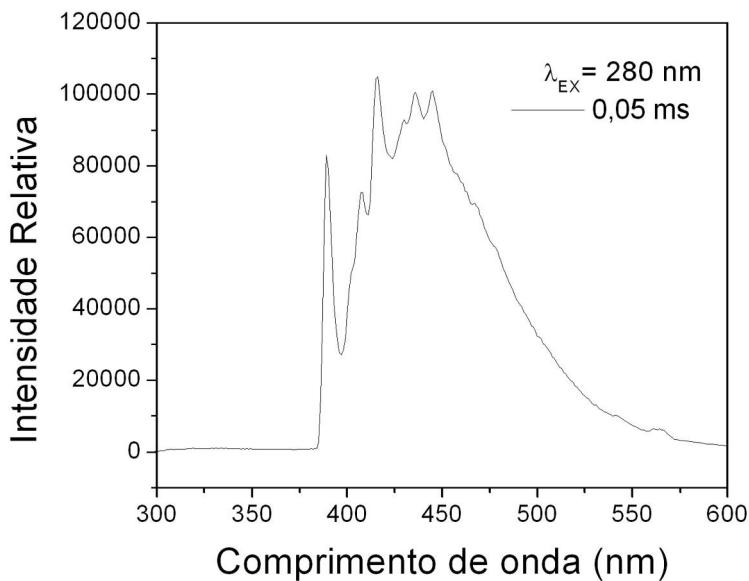


FIGURA 4.12. Espectro da emissão resolvida no tempo de $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ em estado sólido à baixa temperatura (14 K). O atraso está indicado na figura.

Todas as observações feitas até agora levam a forte conclusão de que a emissão atrasada do polímero de coordenação sintetizado provavelmente é originada a partir de um processo de aniquilação triplete-triplete:



em que S_0 é o estado singuleto fundamental, S_1 e T_1 são o mais baixo singuleto excitado e triplete excitado, respectivamente. A taxa total associada à produção do estado S_1 é muitas vezes dada em função da intensidade da luz excitante, geometria, coeficiente de extinção da amostra (absorção molar) e concentração. Como afirmado por Robinson e colaboradores⁷³ e estudado por Azumi e McGlynn,⁸⁵ duas espécies triplete S_i ou T_j (com adição do modo vibracional e/ou de rede, respectivamente), cuja energia é o dobro do que a mais baixa espécie triplete irá imediatamente ao S_1 ou T_1 por conversão interna e/ou

cruzamento intersistema, respectivamente. Uma vez que ambos os processos são rápidos, pode-se considerar que dois T_1 produzem diretamente S_1 e S_0 ou T_1 e S_0 , como mostrado nas Equações 1 e 2.

A Equação 1, diretamente associada ao mecanismo de aniquilação tripleto-triplet, é baseada na dependência quadrática obtida experimentalmente.⁷³ O fato que a fluorescência atrasada é proporcional ao quadrado da intensidade da fosforescência tripleto-singleto (e também ao quadrado da intensidade da fluorescência singleto-singleto), como pode ser visto na FIGURA 4.10, não comprova a existência de um mecanismo de aniquilação de tripletos, mas meramente mostra que dois quantas de absorção é necessário para produzir um quanta de fluorescência atrasada.⁸⁴ Por isso, não há um forte embasamento experimental de que o processo descrito pela Equação 2, no qual é associado à supressão bimolecular de triploto, não possa ocorrer.

Os espectros de emissões mostram que há a presença de moléculas triploto envolvidas no processo. Se o atraso na fluorescência é resultante da interação dos tripletos de pares vizinhos, em qualquer momento após o início da irradiação, a taxa de produção de tripletos de pares vizinhos será proporcional ao produto da concentração das antigas moléculas no estado triploto pela taxa constante da produção das novas moléculas do triploto devido à absorção de luz. Dessa forma, a intensidade da fluorescência atrasada crescerá a uma taxa próxima ao crescimento da concentração total da população do estado triploto. A FIGURA 4.13 mostra o provável mecanismo que ocorre durante a excitação de luz UV.

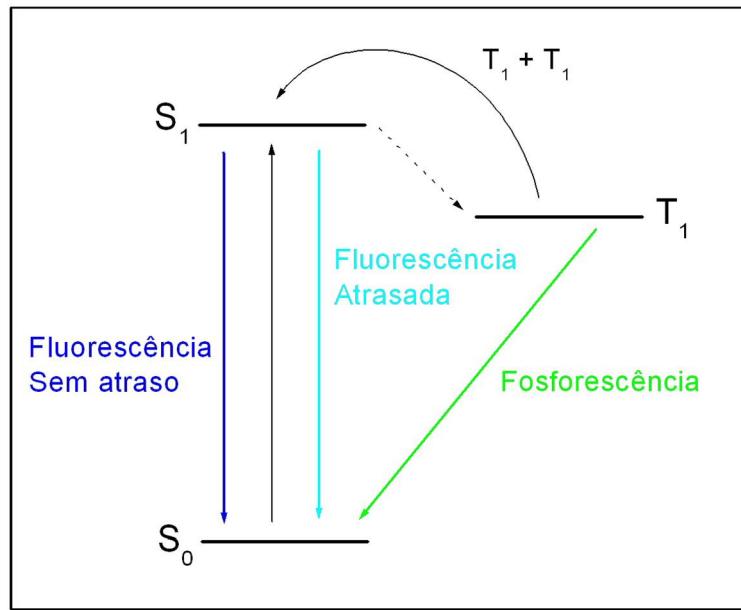


FIGURA 4.13. Diagrama de níveis de energia mostrando o provável mecanismo de aniquilação de tripletos.

Com o aumento da temperatura, os modos vibracionais são maximizados e há um aumento da contribuição de fônon, o que acarreta numa diminuição no decaimento radiativo e, consequentemente, diminuição da intensidade de emissão. A FIGURA 4.14 (a) abaixo mostra a dependência da intensidade de emissão resolvida no tempo com a temperatura. Observa-se claramente que a intensidade diminui com o aumento da temperatura. A FIGURA 4.14 (b) mostra que a dependência com a temperatura é descrita por uma exponencial simples.

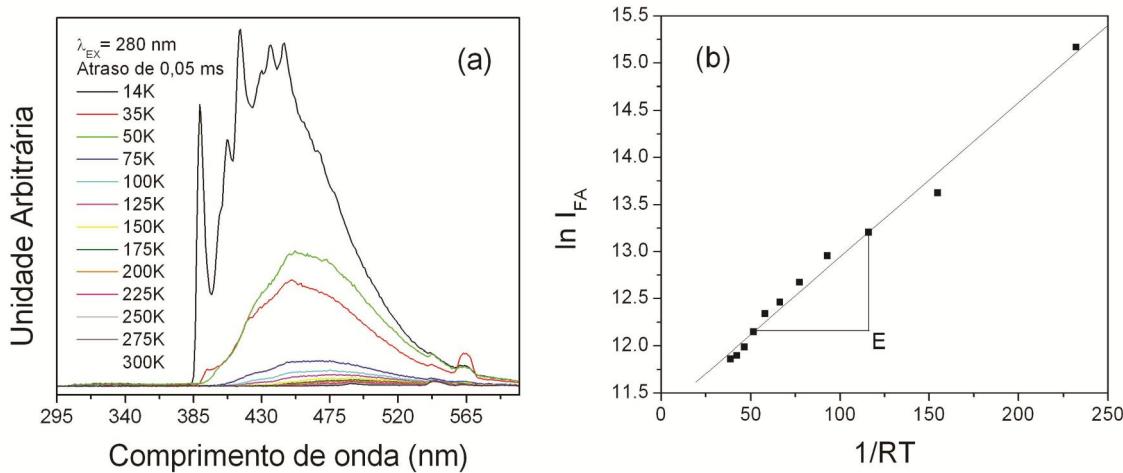


FIGURA 4.14. (a) Variação da fluorescência atrasada de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ com a temperatura, a uma atraso constante de 0,05 ms. (b) Dependência linear do logaritmo neperiano da integral da intensidade de emissão resolvida no tempo com o inverso da temperatura.

A energia de ativação de um processo pode ser dada pela Equação de Arhenius:

$$I = \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad 3$$

em que I é a integral da intensidade de fluorescência atrasada, E é a energia de ativação da transição, R é a constante de Boltzmann em $eV.K^{-1}$ e T é a temperatura em Kelvin. O valor da energia de ativação é dado pelo coeficiente angular da curva da FIGURA 4.14 (b) e sugere uma diferença de energia de aproximadamente 0,4 kcal/mol (1,5 kJ/mol) entre a transição de T_1 e S_1 no mecanismo da FIGURA 4.13. A energia entre os estados S_1 e T_1 pode ser medida através do espectro da emissão resolvida no tempo pelo zero-fônon da fluorescência subtraído pelo zero-fônon da fosforescência. Assim, para o mecanismo de aniquilação de tripletos proposto para o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ a distância entre as transições singuleto-tripleta é de aproximadamente 7898 cm^{-1} . Para moléculas orgânicas contendo π -conjugados, a diferença de energia entre os níveis S_1 e T_1 é tipicamente na ordem de 1,0 eV (8000 cm^{-1}).⁸⁶

Conclusões

O estudo espectroscópico realizado neste trabalho mostrou que o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ possui intensas emissões tanto à temperatura ambiente como à baixa temperatura em estado sólido. A partir das emissões resolvidas no tempo foi possível propor um mecanismo de aniquilação de triplets através da fluorescência atrasada que possui tempos de vida bastante longos, os quais não puderam ser medidos devido às limitações do equipamento. A presença do metal de transição zinco na estrutura em *zig-zag* do polímero de coordenação sintetizado tornou a estrutura mais rígida e estável que o ligante tereftálico em estado sólido quando comparado à formação de excímeros sob excitação do ligante. A presença do átomo pesado no composto sintetizado intensificou a fluorescência e a fosforescência com o aumento do atraso na emissão resolvida no tempo quando comparado ao ligante livre.

A dependência quadrática, em que a fluorescência atrasada é proporcional ao quadrado da intensidade da fosforescência tripleto-singleto (e também ao quadrado da intensidade da fluorescência singletosingletos), mostra que dois quanta de absorção são necessários para produzir um quantum de fluorescência atrasada. E a partir deste dado importante foi proposto o mecanismo de aniquilação de tripleto-tripletos. Com o espectro da intensidade da fluorescência atrasada em função da temperatura pôde-se estimar a energia de ativação entre as transições tripleto-singleto, assim como foi estimada a energia entre essas transições a partir do zero-fônons da fosforescência e fluorescência no espectro da emissão resolvida no tempo.

A intensa fosforescência observada tanto para o H₂BDC como para o polímero de coordenação sintetizado neste trabalho quando excitado sob luz UV foi elucidado como nunca havia sido feito para os tantos outros polímeros de coordenação conhecidos na literatura contendo as mesmas características da conformação do tipo “sanduíche” destacada aqui. O mecanismo de aniquilação de triplets pôde ser proposto para o $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ apenas após um estudo espectroscópico da emissão resolvida no tempo. Como poucos trabalhos se preocupam com este tipo de análise aprofundada, este, então, é um trabalho muito importante e pioneiro na área de polímero de coordenação e materiais metalorgânicos.

5. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS

Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma classe de compostos orgânicos contendo dois ou mais anéis aromáticos condensados, tais como naftaleno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(*a*)antraceno e outros (FIGURA 5.1). São estáveis e possuem baixa solubilidade em água, sendo consequentemente substâncias hidrofóbicas e lipofílicas.

Os HPAs são contaminantes ambientais derivados da combustão incompleta de materiais orgânicos, fundição de alumínio ou derrame de combustíveis fósseis, originados tanto naturalmente ou de fontes antropogênicas.⁹⁰⁻⁹² Normalmente, estão presentes no meio ambiente como uma mistura de diferentes compostos, dependendo da fonte de emissão e temperatura. Mais de 100 congêneres já foram identificados, mas apenas 16 foram classificados como poluentes prioritários pela EPA, agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, sendo considerada a toxicidade de cada um dos compostos, a exposição do potencial humano e os efeitos sobre a saúde.⁹³⁻⁹⁴ A FIGURA 5.1 mostra os 16 HPAs listados como prioritários pela EPA.

Após a combustão, os HPAs podem estar presentes no ar como vapores, material particulado ou ligados a substâncias particuladas no ar dependendo do número de anéis presente na estrutura, peso molecular e ponto de ebulição.⁹⁵ Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com baixo peso molecular estão presentes predominantemente na mistura de diferentes compostos, como o nitro e oxi-HPA, e geralmente são mais tóxicos, podendo ter irritantes efeitos sobre o trato respiratório. Enquanto que os HPAs com elevados pesos moleculares podem ser absorvidos através da pele, sendo um carcinogênico e mutagênico em potencial.⁹⁶

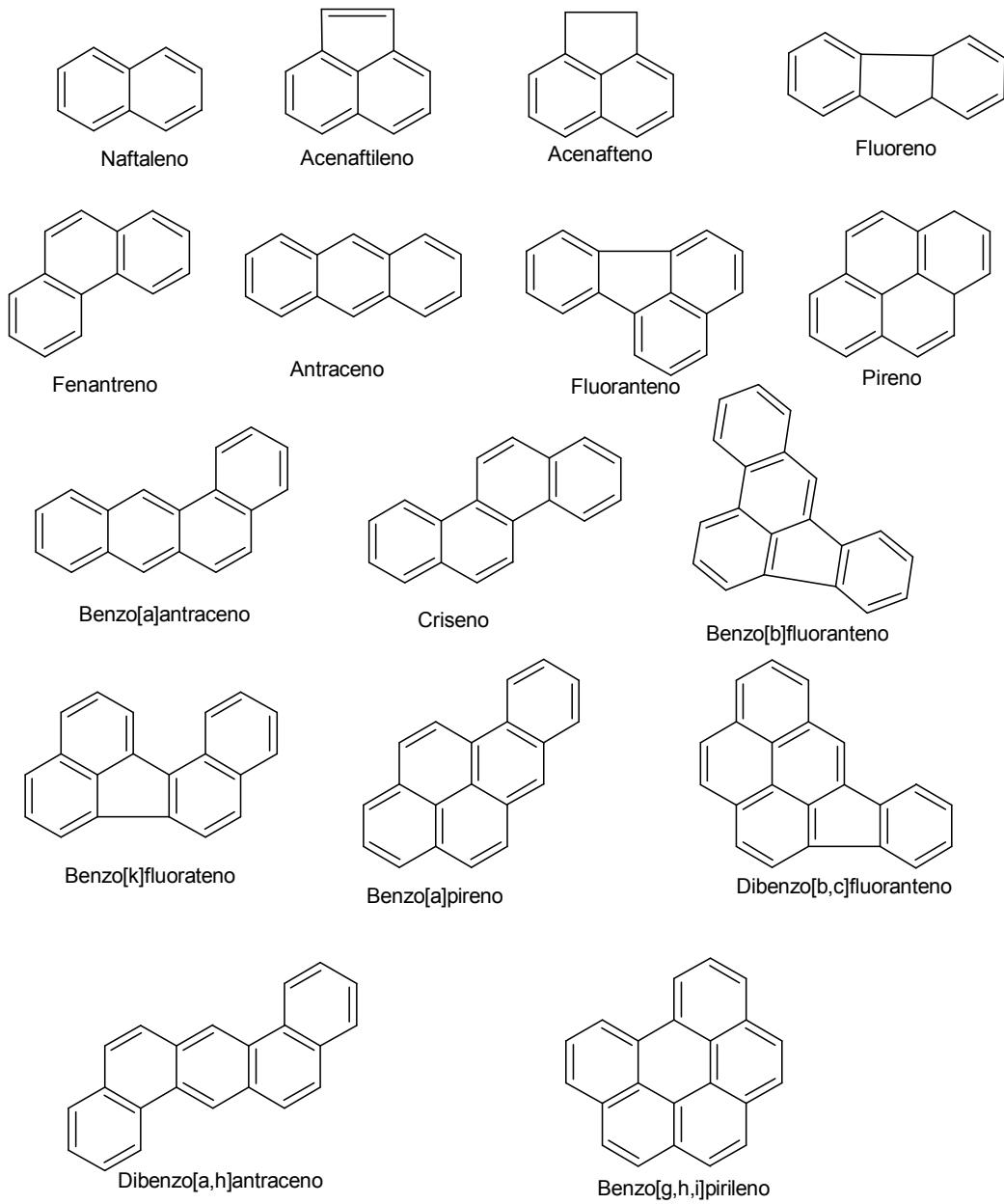


FIGURA 5.1. Estruturas dos 16 HPAs listados pelo EPA.

Devido à grande quantidade de HPAs existentes no meio, os seres humanos ficam expostos à contaminação por diferentes caminhos, como inalação, ingestão de alimentos contaminados e contato dérmico. A determinação de pequenas quantidades de substâncias orgânicas tóxicas em água e soluções é fundamental para o monitoramento ambiental. Assim, o monitoramento, a identificação e quantificação de substâncias

tóxicas e/ou dos seus metabólitos em fluidos é uma ferramenta útil para o controle desses contaminantes químicos nas águas, solos e ar. Muitos trabalhos da literatura utilizam cromatografia para determinação de HPAs.⁹⁷⁻¹⁰⁰ Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e cromatografia gasosa (CG) são as técnicas mais usadas e as formas de detecção mais comuns acopladas à cromatografia gasosa são espectroscopia de massa (EM),¹⁰¹⁻¹⁰² fotoionização (PID)⁹⁰ ou ionização por chama (FID).¹⁰³⁻¹⁰⁴

A análise de fluidos e de outras matrizes complexas exige muitas vezes uma preliminar separação dos componentes orgânicos da mistura a ser analisada. Como consequência, técnicas de separação e pré-concentração são freqüentemente aplicadas antes da análise cromatográfica, reforçando, assim, limites de detecção e seletividade na resposta desejada. Para pré-concentração de substâncias orgânicas, a partir de soluções aquosas, vários métodos podem ser aplicados: extração líquido-líquido, extração em fase sólida (SPE), micro-extração em fase sólida (SPME), extração por fluido supercrítico (SFE), extração por membrana, deposição eletroquímica, entre outros. Dos métodos de extração conhecidos, a extração em fase sólida é uma das técnicas mais prática e versátil, uma vez que não exige equipamentos sofisticados e oferece alta eficiência de pré-concentração.^{98,100} A FIGURA 5.2 ilustra o esquema de extração em fase sólida.

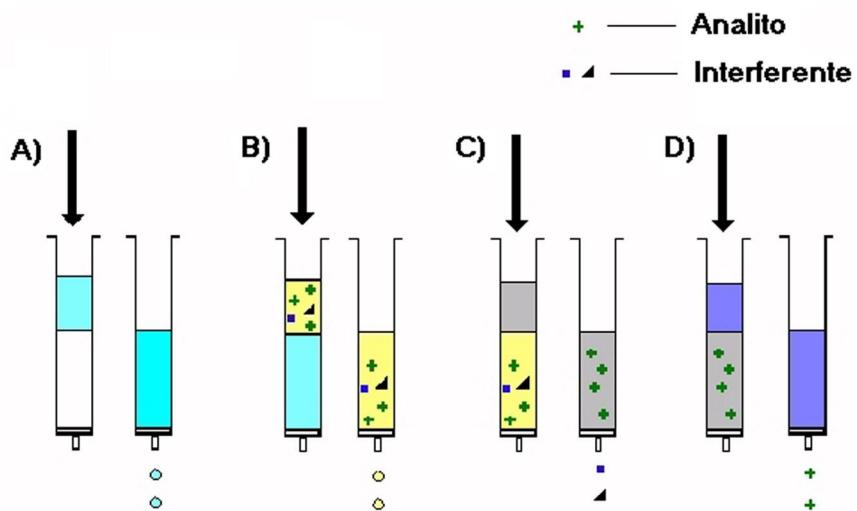


FIGURA 5.2. Esquema de uma extração em fase sólida. A) ativação e condicionamento do cartucho; B) aplicação da amostra, com retenção do analito e dos interferentes; C) troca de solvente e eluição dos interferentes; D) troca de solvente e eluição do analito.

Pesquisas voltadas à síntese de novos materiais para a extração, purificação e processos de separação de compostos têm sido difundidas devido ao crescente interesse pela preservação ambiental e proteção da saúde humana.¹⁰⁵⁻¹⁰⁶ Entretanto, a exploração de polímeros de coordenação como sorvente em extrações tem sido pouco reportado na literatura.^{26,107} O polímero de coordenação conhecido³¹⁻³³ e sintetizado neste trabalho possui fortes interações π - π , funcionando como uma boa fase lipofílica. Entre os diferentes tipos de sorventes utilizados na separação de analitos orgânicos, o octadecilsilano (C18) é bastante utilizado pelo seu mecanismo de retenção não-polar,¹⁰⁸ sendo usado na extração de moléculas hidrofóbicas como os HPAs a partir de amostras aquosas. Uma outra fase estacionária, Strata-X da *Phenomenex*, pode ser utilizado tanto para extração de moléculas polares como apolares, devido à sua superfície modificada de estireno divinilbenzeno na estrutura polimérica.¹⁰⁹

Neste capítulo, o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ foi testado como fase sólida na extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, devido às fortes interações π - π da estrutura em *zig-zag* do composto metalorgânico. Duas outras fases comerciais, C18 e Strata-X da *Phenomenex*, foram usadas como fases padrões na comparação com o polímero de coordenação sintetizado. Para a pré-concentração dos HPAs foi feita uma extração em fase sólida a uma vazão constante de fluxo e as análises foram realizadas por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa (CG/EM).

Procedimentos da extração em fase sólida

Acetona (99,9%), acetonitrila (99,8%) e diclorometano (99,8%) fornecidos pela *Sigma-Aldrich* foram usados na lavagem do material sólido, na extração dos HPAs e na análise por Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa (CG-EM), respectivamente. Uma mistura padrão contendo 16 HPAs com concentrações idênticas de 2,0 mg/mL foi adquirido junto à *AccuStandard*: acenafteno, acenaftíleno, antraceno, benzo(*a*)antraceno, benzo(*a*)pireno, benzo(*b*)fluoranteno, benzo(*g,h,i*)perileno, benzo(*k*)fluoranteno, criseno, dibenzo(*a,h*)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno(*I,2,3-c,d*)pireno, naftaleno, fenantreno e pireno. Duas soluções-mãe de HPAs foram preparadas: (i) contendo uma

mistura de 5% (v/v) acetonitrila-água a 100 µg/mL para a SPE e estocada a temperatura ambiente; (ii) em diclorometano a 100 µg/mL, estocada a -18°C, para preparação dos padrões usados nas análises por CG/EM. C18 (octadecilsilano) e Strata-X ambas da *Phenomenex* foram usadas como fases sólidas padrões na comparação com o polímero de coordenação.

O polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ e as duas fases comerciais C18 e Strata-X usadas como padrão para investigar as propriedades adsorventes do material sintetizado foram utilizados sem nenhum condicionamento prévio na extração em fase sólida de HPAs. Assim, em uma ponta de uma seringa rosqueada de metal foi colocado em um dos lados um papel de filtro hidrofílico e do outro com área de preenchimento fixa uma quantidade conhecida do sorvente $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ hidrofóbico, o mesmo foi realizado para C18 e Strata-X. A FIGURA 5.3 ilustra a ponta de seringa com a fase sólida e o papel de filtro servindo como cartucho na extração em fase sólida.

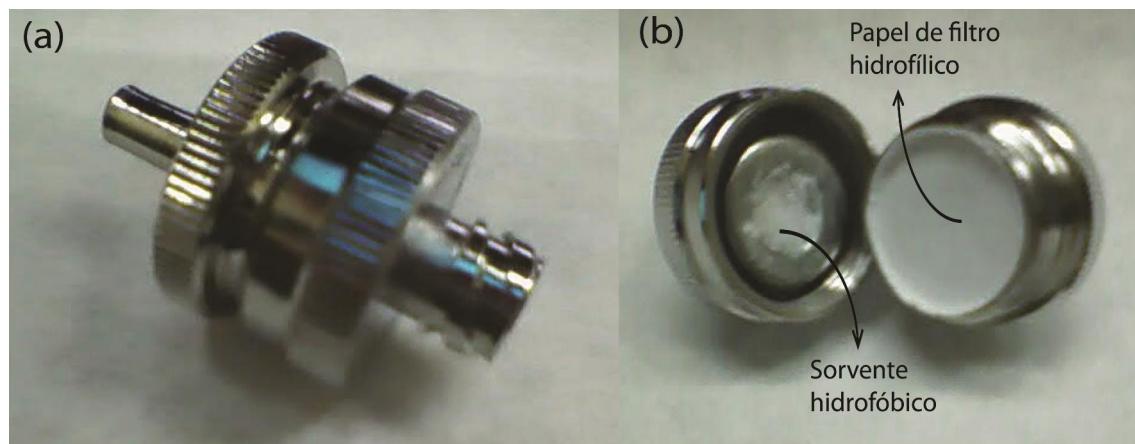


FIGURA 5.3. (a) Ponta da seringa fechada; (b) Ponta da seringa aberta, sorvente hidrofóbico do lado esquerdo e papel de filtro hidrofílico do lado direito do suporte.

Soluções de HPAs contendo 0,1; 1,0 e 10 µg/mL foram preparadas a partir da solução-mãe da mistura de 5% (v/v) acetonitrila-água a 100 µg/mL dos HPAs. As massas de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$, C18 e Strata-X utilizadas para cada uma das diferentes concentrações de HPAs estão na TABELA 5.1, uma vez que os materiais possuíam diferentes densidades e o suporte tinha área de preenchimento fixa.

TABELA 5.1. Quantidades de sorvente utilizadas para cada uma das diferentes concentrações de HPAs usadas na SPE.

Fases Sólidas (sorventes)	Concentração do analito (HPAs) ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Massa do sorvente (mg)
[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] _n	0,1	20,79
[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] _n	1,0	21,72
[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] _n	10	19,09
C18	0,1	22,75
C18	1,0	24,86
C18	10	31,53
Strata-X	0,1	12,11
Strata-X	1,0	11,09
Strata-X	10	15,53

A ponta metálica contendo um dos sorventes foi colocada numa seringa de 20 mL contendo 10 mL de amostra do analito (0,1; 1,0 ou 10 $\mu\text{g/mL}$) e a seringa foi encaixada numa bureta automática à menor vazão possível do equipamento de 67,2 mL/h (1,12 mL/min), para garantir que o analito interagiria com o sorvente durante o percurso. A FIGURA 5.4 ilustra o artifício de extração utilizado. A solução escoada através da seringa foi coletada, rotaevaporada e dissolvida em 0,25 mL de diclorometano (para a amostra contendo 0,1 $\mu\text{g/mL}$ de HPAs inicialmente) e 1,0 mL de diclorometano (para as amostras contendo 1,0 e 10 $\mu\text{g/mL}$). Em seguida, as soluções coletadas foram injetadas no CG/EM para análise dos resultados.

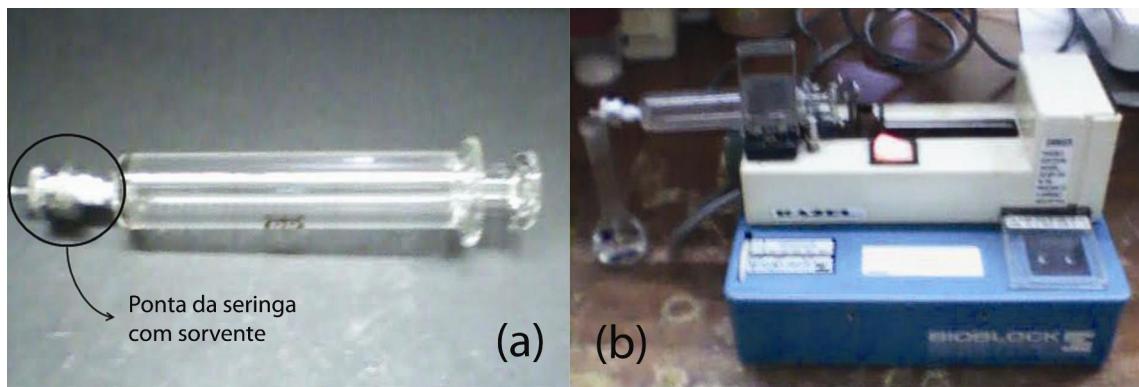


FIGURA 5.4. (a) Ponta metálica contendo sorvente acoplada à seringa; (b) Bureta automática adaptada para realizar a extração à fluxo constante.

A etapa de dessorção, recuperação do analito (HPAs) aprisionado nos sorventes, foi feita logo após a extração, utilizando acetonitrila como solvente, pelo mesmo processo realizado na SPE. A seringa de 20 mL com a ponta metálica contendo um dos sorventes e o analito extraído foi preenchida com 10 mL de acetonitrila e encaixada na mesma bureta automática mostrada na FIGURA 5.4 acima, a vazão utilizada foi de 67,2 mL/h. A solução obtida após a recuperação (dessorção) dos analitos foi rotaevaporada e dissolvida em 0,25 mL de diclorometano (para a dessorção da amostra contendo 0,1 µg/mL de HPAs inicialmente) e 1,0 mL de diclorometano (para as amostras de 1,0 e 10 µg/mL). Para finalizar, as soluções coletadas também foram injetadas no CG/EM.

Condições e parâmetros de CG

As análises cromatográficas dos HPAs foram realizadas em um cromatógrafo gasoso *Thermo Scientific Trace GC Ultra*, equipado com um detector de espectrometria de massa de *Polaris Q, MSⁿ* e um sistema de aquisição de dados *Xcalibur* da *Thermo Finigan*, operando no modo de impacto de elétrons (EI, 70 eV). A aquisição de sinais foi feita somente a partir de 4,5 min para evitar a presença do pico referente ao solvente. A separação dos 16 HPAs analisados foi realizada em uma coluna *TR Trace-5MS* da *Thermo Fisher Scientific* (30 m × 0,25 mm; 0,25 µm de espessura de filme).

A separação dos HPAs por CG/EM foi realizada sob um gradiente de temperatura de inicialmente 80°C por um minuto, logo em seguida 120°C, a uma taxa de 20°C/min,

durante 1 min, até finalmente, alcançar 285°C a 2,8°C/min, permanecendo assim durante 10 minutos. A injeção (1 μ L) foi realizada no modo *splitless* com pressão de pico de 200 kPa, durante 1 min, o hélio (He) foi usado como gás de arraste a 1,0 mL/min em fluxo constante com compensação a vácuo e temperatura do injetor de 280°C.¹¹⁰ A aquisição dos dados cromatográficos foi realizada sob tempo regular de monitoramento dos íons selecionados, utilizando os tempos de retenção e íons indicados na TABELA 5.2 abaixo, o tempo de execução total foi de 73 min.

TABELA 5.2. Tempos de retenção e monitoramento de íons no SIM por CG/EM.

Intervalo da janela (min)	HPAs	Tempo de retenção (min)	Íons (m/z)
4,50 a 8,00	Naftaleno	5,79	128
8,00 a 13,00	Acenaftileno	12,31	152
13,00 a 15,00	Acenafteno	13,41	154
15,00 a 20,00	Fluoreno	16,64	165
20,00 a 30,00	Fenantreno	23,61	178
20,00 a 30,00	Antraceno	24,10	178
30,00 a 40,00	Fluoranteno	33,20	202
30,00 a 40,00	Pireno	34,90	202
40,00 a 50,00	Benzo(a)antraceno	45,00	228
40,00 a 50,00	Criseno	45,40	228
50,00 a 60,00	Benzo(b)fluoranteno	53,38	252
50,00 a 60,00	Benzo(k)fluoranteno	53,62	252
50,00 a 60,00	Benzo(a)pireno	55,70	252
60,00 a 63,50	Indeno(1,2,3-c,d)pireno	63,00	276
60,00 a 63,50	Dibenzo(a,h)antraceno	63,36	278, 276
63,50 a 73,00	Benzo(g,h)perileno	64,60	276

Resultados e discussão

Provar a eficiência do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ sintetizado como sorvente na adsorção de compostos orgânicos hidrofóbicos em comparação a fases já conhecidas é um dos grandes propósitos deste trabalho. Devido à grande quantidade de trabalhos voltados à extração de HPAs em amostras reais aquáticas,^{90,98,100}, a solução-mãe de HPAs utilizada na SPE foi preparada em água. Pela pequena solubilidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água e com a finalidade de minimizar a sua sorção nas paredes dos frascos foi necessário adicionar 5% (v/v) de acetonitrila na amostra.

As análises dos HPAs por CG/EM foram feitas com diclorometano devido às restrições do equipamento quanto à utilização de acetonitrila. Por este motivo, as amostras coletadas após a extração foram rotaevaporadas e dissolvidas em diclorometano. A curva de calibração foi feita a partir da solução-mãe em diclorometano a 100 µg/mL. Soluções contendo 10, 20, 40, 60, 80, 100, 130, 150 µg/L foram preparadas a partir da solução-mãe em diclorometano e foram usadas como pontos de calibração. Os coeficientes de regressão se mostraram com boa linearidade no intervalo de 10 a 80 µg/L, permitindo quantificação dos compostos. Como o limite de detecção ficou entre este intervalo, na SPE é necessário que a concentração final da amostra a ser injetada no cromatógrafo, após extração e nas mesmas condições de análise, esteja dentro do intervalo de linearidade da curva de calibração. Assim, foram trabalhadas com as concentrações de 0,1; 1,0 e 10 µg/mL da mistura 5% (v/v) acetonitrila-água e para análises de CG/EM o analito foi dissolvido em 0,25 mL de diclorometano (para a amostra contendo 0,1 µg/mL de HPAs) e 1,0 mL (para as amostras contendo 1,0 e 10 µg/mL).

A quantidade de HPAs que foram adsorvidos pelas fases estacionárias $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$, C18 e Strata-X foi calculada a partir da relação entre as massas inicial e final.

$$Q_{ads} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100\%$$

1

$$\text{Onde } m_i = \frac{C_i \times V_i}{16} \text{ e } m_f = C_f \times V_f$$

Em que o denominador 16 é devido aos 16 HPAs contidos na mistura a uma mesma concentração de 2,0 mg/mL. Assim, a partir dos resultados obtidos tem-se que a adsorção dos 16 HPAs foi de 99 a 100% para todos os sorventes nas três distintas concentrações. Este fato indica que as concentrações utilizadas não saturaram as fases estacionárias, uma vez que não foi observado nenhum resíduo de HPAs nas soluções aquosas coletadas após a passagem dos analitos pelo sorvente e a quantidade adsorvida foi muito elevada até mesmo para a maior concentração (10 µg/mL). Os dados mostram também que o polímero de coordenação sintetizado $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ é tão eficiente quanto as fases comerciais utilizadas tanto para baixa concentração do analito como para alta, já que o resultado obtido foi o mesmo de 99 a 100% de adsorção.

A TABELA 5.3 mostra a percentagem de HPAs recuperada após a SPE utilizando acetonitrila como solvente. A quantidade dessorvida dos HPAs foi calculada através da massa final de analito pela massa inicial, em que a massa inicial seria a quantidade total de analito passada através do cartucho de SPE.

$$Q_{des} = \frac{m_f}{m_i} \times 100\% \quad 2$$

$$\text{Em que } m_i = \frac{C_i \times V_i}{16} \text{ e } m_f = C_f \times V_f$$

Os dados obtidos a partir da TABELA 5.3 mostram que assim como os sorventes usados como padrão, os HPAs não puderam ser recuperados após a SPE pelo $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$. O percentual de recuperação para a dessorção dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi muito próximo a zero, o que significa que praticamente toda quantidade utilizada inicialmente na extração continuou adsorvida na fase sólida. Esse fato indica que o solvente utilizado foi inadequado para remoção dos analitos. Se fosse utilizado um solvente mais apolar que acetonitrila como o diclorometano como solvente

na recuperação, provavelmente, a eficiência teria sido maior. Entretanto, um dado significativo que pode ser extraído da TABELA 5.3 é que mesmo a um solvente inadequado, a fase estacionária **A** (polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$) se comportou melhor que as fases comerciais C18 e Strata-X.

TABELA 5.3. Resultados de CG/EM da quantidade recuperada de HPAs após SPE, onde N/D é não detectado e N/A não analisado.

HPAs	Quantidade recuperada (%)								
	0,1 µg/mL			1,0 µg/mL			10 µg/mL		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Naftaleno	0,196	0,134	0,080	0,092	0,040	0,039	0,006	N/A	N/D
Acenaftileno	0,176	0,204	0,096	0,170	0,096	0,066	0,038	N/A	0,001
Acenafteno	0,132	0,160	0,084	0,117	0,083	0,054	0,019	N/A	0,001
Fluoreno	0,172	0,276	0,108	0,246	0,253	0,142	0,110	N/A	0,001
fenanreno	0,092	0,100	0,116	0,058	0,040	0,032	0,005	N/A	0,001
Antraceno	0,312	0,484	0,092	0,618	0,530	0,320	0,375	N/A	0,006
Fluoranteno	0,416	0,528	0,168	1,312	0,026	0,408	0,957	N/A	0,026
Pireno	0,364	0,488	0,156	1,229	0,726	0,376	0,878	N/A	0,024
Benzo(<i>a</i>)antraceno	0,124	0,176	0,052	0,282	0,130	0,048	0,058	N/A	0,002
Criseno	0,280	0,356	0,112	0,246	0,120	0,051	0,521	N/A	0,010
Benzo(<i>b</i>)fluoranteno	0,244	0,308	0,116	0,755	0,352	0,112	0,122	N/A	0,011
Benzo(<i>k</i>)fluoranteno	0,152	0,160	0,116	0,032	N/D	N/D	0,051	N/A	0,002
Benzo(<i>a</i>)pireno	0,252	0,308	0,144	0,734	0,342	0,115	0,560	N/A	0,010
Indeno(1,2,3- <i>c,d</i>)pireno	0,200	0,240	0,104	0,496	0,200	0,074	0,361	N/A	0,004
Dibenz(<i>a,h</i>)antraceno	0,216	0,292	0,128	0,512	0,226	0,091	0,314	N/A	0,004
Benzo(<i>g,h,i</i>)perileno	0,200	0,268	0,116	0,358	0,176	0,069	0,209	N/A	0,003

***A:** $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$, **B:** C18, **C:** Strata-X.

A TABELA 5.4 abaixo elucida a capacidade de adsorção de cada um dos sorventes em função das diferentes massas utilizadas em cada cartucho dado pela TABELA 5.1 na SPE.

TABELA 5.4. Quantidade adsorvida de HPAs em função da massa de sorvente.

HPAs	Quantidade adsorvida dos analitos em ng por mg de sorvente								
	0,1 µg/mL			1,0 µg/mL			10 µg/mL		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Naftaleno	3,004	2,746	5,157	28,76	25,13	56,33	327,4	198,2	402,4
Acenaftileno	3,004	2,746	5,156	28,76	25,13	56,34	327,4	198,2	402,4
Acenafteno	3,004	2,747	5,157	28,76	25,13	56,34	327,4	198,2	402,4
Fluoreno	3,003	2,746	5,156	28,76	25,13	56,33	327,4	198,2	402,4
fenanreno	3,006	2,747	5,158	28,76	25,13	56,34	327,4	198,2	402,4
Antraceno	3,003	2,746	5,156	28,75	25,13	56,34	327,4	198,2	402,4
Fluoranteno	3,003	2,747	5,158	28,70	25,13	56,34	327,4	198,2	402,4
Pireno	3,003	2,747	5,158	28,70	25,13	56,34	327,4	198,2	402,4
Benzo(<i>a</i>)antraceno	3,003	2,746	5,157	28,73	25,13	56,34	327,4	198,2	402,4
Criseno	2,995	2,744	5,145	28,63	25,13	56,30	327,3	198,0	402,1
Benzo(<i>b</i>)fluoranteno	2,997	2,745	5,150	28,59	25,10	56,27	327,1	197,3	400,5
Benzo(<i>k</i>)fluoranteno	3,002	2,736	5,101	28,75	25,14	56,01	327,3	198,0	402,3
Benzo(<i>a</i>)pireno	2,992	2,743	5,139	28,61	25,10	56,25	327,3	197,3	400,6
Indeno(1,2,3- <i>c,d</i>)pireno	2,998	2,745	5,152	28,63	25,08	56,27	327,2	197,4	400,6
Dibenz(<i>a,h</i>)antraceno	2,988	2,743	5,137	28,59	25,09	56,23	327,3	197,8	401,4
Benzo(<i>g,h,i</i>)perileno	2,995	2,744	5,146	28,67	25,11	56,28	327,3	197,9	401,8

*A: [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n, B: C18, C: Strata-X.

Como a quantidade de Strata-X utilizada foi um pouco menor que para os outros dois sorventes, uma vez que o cartucho utilizado na SPE possuía área de preenchimento fixa e as quantidades adsorvidas foram praticamente as mesmas (99 a 100% de adsorção), a partir da TABELA 5.4 acima, pode-se ver que a capacidade de adsorção dessa fase é um pouco maior que as outras duas fases. Entretanto, o polímero de coordenação sintetizado frente às fases padrões comerciais se comportou de maneira bem similar e até um pouco melhor que o C18. A FIGURA 5.5 abaixo mostra o padrão de raios-X de pó do material antes do e depois do experimento de SPE realizado.

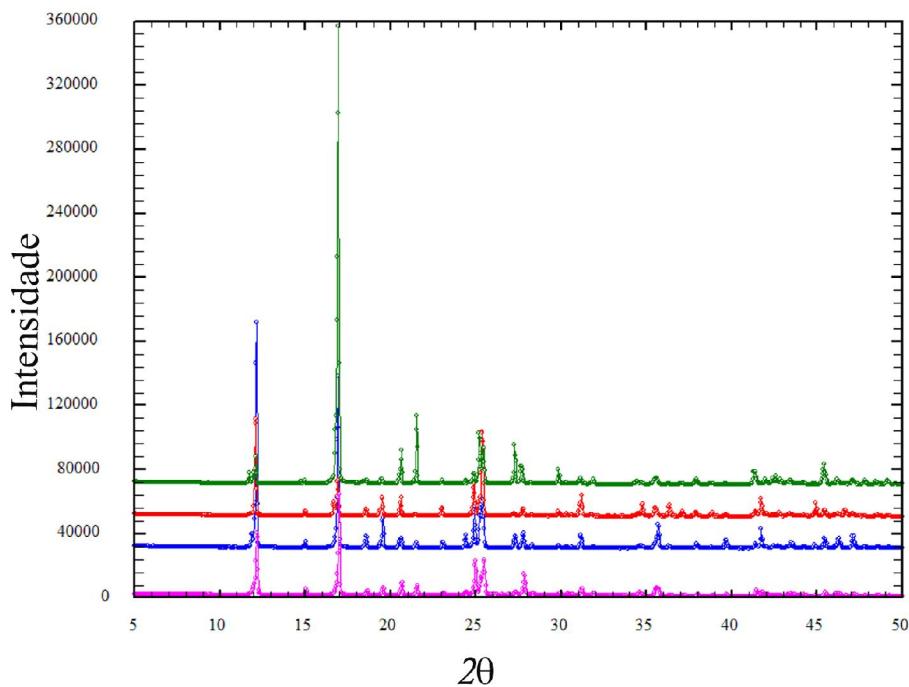


FIGURA 5.5. Padrão de raios-X de pó. Após experimento de SPE 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ da amostra de HPAs (verde), 1,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (vermelho), 0,1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (azul) e $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ antes da realização do experimento (rosa).

Como pode ser observado, o padrão de raios-X antes e depois do experimento de SPE são os mesmos. Isso significa que a estrutura do $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ não foi alterada durante a adsorção dos HPAs, sendo uma adsorção puramente física e não química. Estes dados mostram o quanto o polímero de coordenação sintetizado é bastante estável, robusto e rígido, não mudando sua conformação como é observado para muitos outros polímeros de coordenação na presença de moléculas hospedeiras.¹¹¹⁻¹¹²

Conclusões

Todos os resultados obtidos na extração em fase sólida dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foram bastante satisfatórios, uma vez que a quantidade de HPAs adsorvida pelo $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ foi de aproximadamente 99%, similarmente às outras duas outras fases sólidas comerciais, C18 e Strata-X, utilizadas como padrão. A mesma

quantidade adsorvida (99 a 100%) para as diferentes concentrações (0,1; 1,0 e 10 µg/mL) é um forte indício que não houve saturação das fases estacionárias, sendo o polímero de coordenação sintetizado tão eficiente quanto os outros sorventes.

A recuperação do analito após a SPE não foi tão eficiente quanto desejado, provavelmente devido à escolha inadequada do solvente orgânico, sendo um ponto a ser aprimorado no futuro. Entretanto, apesar da escolha inadequada, o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ teve um comportamento um pouco melhor que as fases comerciais C18 e Strata-X na dessorção dos analitos.

O padrão de raios-X de pó do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ realizado após a SPE comparado com o padrão de pó antes da realização do experimento foi exatamente o mesmo, provando a rigidez, estabilidade e robustez da estrutura. Como a geometria da estrutura em *zig-zag* do polímero de coordenação sintetizado não foi alterada na presença dos HPAs durante a adsorção, pôde-se concluir que a adsorção foi puramente física e as moléculas de HPAs ficaram aderidas na superfície do material através das interações $\pi-\pi$ da estrutura.

Os dados exibidos neste capítulo puderam provar a eficiência do material sintetizado frente a duas outras fases comerciais utilizadas na extração em fase sólida de compostos hidrofóbicos, mostrando o mesmo comportamento até mesmo durante a recuperação do analito. Dessa forma, o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ pode facilmente substituir um polímero orgânico conhecido com propriedades hidrofóbicas bem definidas, minimizando custos e aumentando seletividade e confiabilidade nos resultados desejados.

6. CONCLUSÕES GERAIS

O polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$, conhecido na literatura e contendo fortes interações $\pi-\pi$ e intraligante devido à sua geometria do tipo “sanduíche”, foi sintetizado, caracterizado, estudado espectroscopicamente e testado como fase estacionária na extração em fase sólida de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Os resultados obtidos foram espetaculares e inéditos, uma vez que as propriedades fotofísicas e fotoquímicas do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ nunca foram completamente estudadas por emissões resolvida no tempo e em estado estacionário tanto à temperatura ambiente como à baixa temperatura como foi realizado neste trabalho, assim como a seletividade e eficiência na adsorção de compostos hidrofóbicos não haviam sido testadas frente a outros sorventes conhecidos comercialmente.

Dos dados obtidos a partir do estudo espectroscópico de luminescência realizado foi proposto um mecanismo de aniquilação tripleto-tripleta com intensas emissões de fluorescência atrasada e fosforescência, com diferentes tempos de vida. A presença do átomo pesado, metal de transição zinco, na estrutura do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ torna a estrutura mais rígida, mais estável e com propriedades ópticas mais eficientes que o ligante livre. A intensa fosforescência observada para o $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ quando excitado sob luz UV foi elucidado como nunca havia sido feito para os tantos outros polímeros de coordenação conhecidos na literatura contendo as mesmas características da conformação do tipo “sanduíche” destacada aqui. O mecanismo de aniquilação de tripletos pôde ser proposto apenas após um estudo espectroscópico da emissão resolvida no tempo. Como poucos trabalhos se preocupam com este tipo de análise aprofundada, este, então, é um trabalho muito importante e pioneiro na área de polímero de coordenação e materiais metalorgânicos.

Por outro lado, quando comparado a duas outras fases estacionárias na extração em fase sólida a uma vazão constante, o $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ obteve ótimos resultados com 99% de adsorção de HPAs, devido às fortes interações $\pi-\pi$ da estrutura, podendo ser eficientemente utilizado em extrações de compostos lipofílicos e hidrofóbicos. Os padrões de raios-x de pó do polímero de coordenação antes e depois do experimento de

SPE mostraram que a estrutura em uma dimensão, em *zig-zag*, é bastante rígida, estável e robusta. Provando que o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ sintetizado neste trabalho pode facilmente substituir um polímero orgânico já conhecido comercialmente e muitas vezes de alto custo, minimizando gastos e aumentando a seletividade e a confiabilidade nos resultados desejados.

7. PERSPECTIVAS

- Realizar dopagens com lantanídeos na síntese do polímero de coordenação contendo zinco e ácido tereftálico.
- Otimizar as futuras sínteses do zinco com ácido tereftálico dopados com lantanídeos a fim de se obter um material puramente cristalino.
- Avaliar as propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos polímeros de coordenação dopados com átomos de lantanídeos, visando entender a fluorescência atrasada, fosforescência, tempos de vida e rendimentos quânticos desses materiais.
- Testar a viabilidade dos polímeros de coordenação dopados ou não com lantanídeos em dispositivos eletroluminescentes.
- Utilizar as fortes interações π - π da estrutura do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ para possíveis aplicações em catálise, adsorção de gás ou liberação de fármacos.
- Testar a capacidade de adsorção do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ frente a outras fases sólidas conhecidas na adsorção de HPAs por *headspace* ou *purge and trap*.
- Testar a eficiência do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ na adsorção de pesticidas e compostos orgânicos voláteis por diferentes técnicas.

8. REFERÊNCIAS

- (1) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- (2) Janiak, C. *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- (3) Papaefstathiou, G. S.; MacGillivray, L. R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 169.
- (4) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, *423*, 705.
- (5) Yaghi, O. M.; Li, H. L. *Modular Chemistry* **1997**, *499*, 663.
- (6) Yaghi, O. M.; Li, G. M. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1995**, *209*, 284.
- (7) Yaghi, O. M.; Li, G. M.; Li, H. L. *Nature* **1995**, *378*, 703.
- (8) Xue, M.; Zhu, G. S.; Fang, Q. R.; Guo, X. D.; Qiu, S. L. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 603.
- (9) Kumar Biradha; Arunachalam Ramanan; Vittal, J. J. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2969.
- (10) Wu, J. Y.; Yeh, T. T.; Wen, Y. S.; Twu, J.; Lu, K. L. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 467.
- (11) Lehn, J. M. *Science* **2002**, *295*, 2400.
- (12) Lehn, J. M. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2002**, *99*, 4763.
- (13) Lehn, J. M. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1961.
- (14) Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 8239.
- (15) Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and perspectives*; VCH Weinheim, 1995.
- (16) Lin, Z.; Wragg, D. S.; Morris, R. E. *Chem. Commun.* **2006**, 2021.
- (17) Ni, Z.; Masel, R. I. *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 12394.
- (18) Choi, J. Y.; Kim, J.; Jhung, S. H.; Kim, H.-K.; Chang, J.-S.; Chae, H. K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1523.
- (19) Collins, D. J.; Zhou, H. C. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3154.
- (20) Bastin, L.; Barcia, P. S.; Hurtado, E. J.; Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E.; Chen, B. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1575.

- (21) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- (22) Horike, S.; Dinca, M.; Tamaki, K.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5854.
- (23) Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regi, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Ferey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974.
- (24) Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Ramsahye, N. A.; Balas, F.; Vallet-Regi, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Ferey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774.
- (25) Chen, B. L.; Liang, C. D.; Yang, J.; Contreras, D. S.; Clancy, Y. L.; Lobkovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390.
- (26) Zhou, Y. Y.; Yan, X. P.; Kim, K. N.; Wang, S. W.; Liu, M. G. *Journal of Chromatography A* **2006**, *1116*, 172.
- (27) Pan, L.; Adams, K. M.; Hernandez, H. E.; Wang, X.; Zheng, C.; Hattori, Y.; Kaneko, K. *J Am Chem Soc* **2003**, *125*, 3062.
- (28) Rodrigues, M. O.; Junior, N. B.; Simone, C. A.; Araujo, A. A.; Brito-Silva, A. M.; Paz, F. A.; Mesquita, M. E.; Junior, S. A.; Freire, R. O. *J Phys Chem B* **2008**, *112*, 4204.
- (29) Rodrigues, M. O.; Paz, F. A.; Freire, R. O.; de Sa, G. F.; Galembeck, A.; Montenegro, M. C.; Araujo, A. N.; Alves, S. *J Phys Chem B* **2009**, *113*, 12181.
- (30) Wanderley, K. A., *Materiais Metalorgânicos: Sínteses Solvotermal, Hidrotermal e por Microondas*, Monografia de Graduação em Bacharelado em Química, UFPE, 2007.
- (31) Edgar, M.; Mitchell, R.; Slawin, A. M. Z.; Lightfoot, P.; Wright, P. A. *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 5168.
- (32) Guilera, G.; Steed, J. W. *Chem. Commun.* **1999**, 1563.
- (33) Zhu, L. N.; Zhang, L. Z.; Wang, W. Z.; Liao, D. Z.; Cheng, P.; Jiang, Z. H.; Yan, S. P. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 1017.
- (34) Boultif, A.; Louer, D. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 724.
- (35) Rodriguez-Carvajal, J. In *Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCR* Toulouse, França, 2000, p 127.

- (36) T. Roisnel; Rodriguez-Carvajal, J. In *WinPLOTR [February 2008] - A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis, Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*; R. Delhez, Mittenmeije, E. J., Eds. 2000, p 118.
- (37) Zheng, S. L.; Yang, J. H.; Yu, X. L.; Chen, X. M.; Wong, W. T. *Inorg Chem* **2004**, *43*, 830.
- (38) Haitao Xu; Jiahe Liang; Jing Zhuang; Huizhong Kou; Ruji Wang; Li, Y. *J. Mol. Struct.* **2004**, *689*, 177.
- (39) Tellez, C. A.; Hollauer, E.; Mondragon, M. A.; Castano, V. M. *Spectrochim. Acta, Part A* **2001**, *57*, 993.
- (40) Ghermani, N. E.; Morgant, G.; d'Angelo, J.; Desmaele, D.; Fraisse, B.; Bonhomme, F.; Dichi, E.; Sgahier, M. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2880.
- (41) Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- (42) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 6 ed.; Wiley: New Jersey, 2009; Vol. Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry
- (43) Alaerts, L.; Maes, M.; Jacobs, P. A.; Denayer, J. F. M.; De Vos, D. E. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2008**, *10*, 2979.
- (44) Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553.
- (45) Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 11623.
- (46) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- (47) Eddaoudi, M.; Li, H. L.; Yaghi, O. M. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 1391.
- (48) Tachikawa, T.; Choi, J. R.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14090.
- (49) Alvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Xamena, F. X. L. I.; Garcia, H. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 5106.
- (50) Bordiga, S.; Lamberti, C.; Ricchiardi, G.; Regli, L.; Bonino, F.; Damin, A.; Lillerud, K. P.; Bjorgen, M.; Zecchina, A. *Chem. Commun.* **2004**, 2300.

- (51) Habib, H. A.; Hoffmann, A.; Hoppe, H. A.; Janiak, C. *Dalton Trans.* **2009**, 1742.
- (52) Chen, W.; Wang, J. Y.; Chen, C.; Yue, Q.; Yuan, H. M.; Chen, J. S.; Wang, S. N. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 944.
- (53) Tao, J.; Tong, M. L.; Shi, J. X.; Chen, X. M.; Ng, S. W. *Chem. Commun.* **2000**, 2043.
- (54) Zhang, L. Z.; Cheng, P.; Shi, W.; Liao, D. Z.; Xiong, Y.; Tang, G. Q. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 361.
- (55) Norberg, N. S.; Gamelin, D. R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20810.
- (56) Djurisic, A. B.; Leung, Y. H. *Small* **2006**, 2, 944.
- (57) Bohle, D. S.; Spina, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12380.
- (58) Wang, S. N. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 79.
- (59) Bauer, C. A.; Timofeeva, T. V.; Settersten, T. B.; Patterson, B. D.; Liu, V. H.; Simmons, B. A.; Allendorf, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7136.
- (60) Chen, Z. F.; Xiong, R. G.; Zhang, J.; Chen, X. T.; Xue, Z. L.; You, X. Z. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4075.
- (61) Kim, D. Y.; Cho, H. N.; Kim, C. Y. *Program in Polymer Science* **2000**, 25, 1089.
- (62) Saigusa, H.; Sun, S.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2083.
- (63) Saigusa, H.; Lim, E. C. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 171.
- (64) Saigusa, H.; Morohoshi, M.; Tsuchiya, S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 7334.
- (65) Terazima, M.; Cai, J. J.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1662.
- (66) Hirayama, F. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3163.
- (67) Chandros, E. A.; Dempster, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 704.
- (68) Modiano, S. H.; Dresner, J.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9144.
- (69) Ford, C. D.; Hurtubise, R. *J. Anal. Chem.* **1978**, 50, 610.
- (70) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 3 ed.; Springer: New York, 2006.
- (71) Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*; Springer: Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- (72) Ramamurthy, V.; Schanze, K. *Organic Photochemistry and Photophysics*; Taylor & Francis Group, LLC: Broken, 2006.
- (73) Sternlicht, H.; Nieman, G. C.; Robinson, G. W. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 1326.

- (74) Chen, J.; Li, S.; Gong, F.; Yang, Z.; Wang, S.; Xu, H.; Li, Y.; Ma, J. S.; Yang, G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11943.
- (75) Reineke, S.; Schwartz, G.; Walzer, K.; Leo, K. *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, *67*.
- (76) Mezyk, J.; Tubino, R.; Monguzzi, A.; Mech, A.; Meinardi, F. *Phys Rev Lett* **2009**, *102*, 087404.
- (77) V. Balzani; Campagna, S. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*; Springer: Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- (78) Cai, J. J.; Lim, E. C. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3892.
- (79) Cai, J. J.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8128.
- (80) Nau, W. M.; Cozens, F. L.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2275.
- (81) Wang, X. H.; Tian, J. Q.; Kofron, W. G.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1560.
- (82) Romani, A.; Ortica, F.; Favaro, G. *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *135*, 127.
- (83) Qin, L.; Tripathi, G. N. R.; Schuler, R. H. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 5432.
- (84) Parker, C. A. *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 1998.
- (85) Azumi, T.; McGlynn, S. P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1186.
- (86) Romanovskii, Y. V.; Gerhard, A.; Schweitzer, B.; Scherf, U.; Personov, R. I.; Bassler, H. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 1027.
- (87) Parker, C. A.; Hatchard, C. G. *Proc. Chem. Soc. London* **1962**, *147*.
- (88) Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; Thirumurugan, A. *J. Phys. Cond. Matt* **2008**, *20*, 1.
- (89) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH Publishers, Inc.: New York, 1995.
- (90) Dorea, H. S.; Bispo, J. R. L.; Aragao, K. A. S.; Cunha, B. B.; Navickiene, S.; Alves, J. P. H.; Romao, L. P. C.; Garcia, C. A. B. *Microchem. J.* **2007**, *85*, 234.
- (91) Kolakowski, B. M.; Grossert, J. S.; Ramaley, L. *J Am Soc Mass Spectrom* **2004**, *15*, 301.
- (92) Wu, Y.; Xia, L.; Chen, R.; Hu, B. *Talanta* **2008**, *74*, 470.

- (93) Herbert, P.; Silva, A. L.; Joao, M. J.; Santos, L.; Alves, A. *Anal Bioanal Chem* **2006**, *386*, 324.
- (94) Mohammadi, A.; Yamini, Y.; Alizadeh, N. *J Chromatogr A* **2005**, *1063*, 1.
- (95) Campo, L.; Mercadante, R.; Rossella, F.; Fustinoni, S. *Anal Chim Acta* **2009**, *631*, 196.
- (96) Luch, A. *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; Imperial College Press: London, 2005.
- (97) Bagheri, H.; Babanezhad, E.; Khalilian, F. *Anal Chim Acta* **2009**, *634*, 209.
- (98) Oliferova, L.; Statkus, M.; Tsysin, G.; Zolotov, Y. *Talanta* **2007**, *72*, 1386.
- (99) Aguinaga, N.; Campillo, N.; Vinas, P.; Hernandez-Cordoba, M. *Anal Bioanal Chem* **2008**, *391*, 1419.
- (100) Oliferova, L.; Statkus, M.; Tsysin, G.; Shpigun, O.; Zolotov, Y. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *538*, 35.
- (101) Wei, M. C.; Chang, W. T.; Jen, J. F. *Anal Bioanal Chem* **2007**, *387*, 999.
- (102) Mattarozzi, M.; Musci, M.; Careri, M.; Mangia, A.; Fustinoni, S.; Campo, L.; Bianchi, F. *J Chromatogr A* **2009**, *1216*, 5634.
- (103) Zuazagoitia, D.; Millan, E.; Garcia-Arrona, R. *J Chromatogr Sci* **2009**, *47*, 97.
- (104) Wei, M. C.; Jen, J. F. *Talanta* **2007**, *72*, 1269.
- (105) Castillo, M.; Pina-Luis, G.; Diaz-Garcia, M. E.; Rivero, I. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 412.
- (106) Joa, K.; Panova, E.; Irha, N.; Teinemaa, E.; Lintelmann, J.; Kirso, U. *Oil Shale* **2009**, *26*, 59.
- (107) de Carvalho, P. H.; Barreto, A. S.; Rodrigues, M. O.; Prata Vde, M.; Alves, P. B.; de Mesquita, M. E.; Alves, S., Jr.; Navickiene, S. *J Sep Sci* **2009**, *32*, 2132.
- (108) Queiroz, S. C. N.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 68.
- (109) Grace, P. B.; Teale, P. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* **2006**, *832*, 158.
- (110) Silva, R. d. C. R. d., *Potencial do Lodo Têxtil como Fertilizante: Alterações Químicas em Solos e Plantas*, Dissertação de Mestrado em Agronomia, UFRPE, 2005.

- (111) Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Angew Chem Int Ed Engl* **1999**, *38*, 2590.
- (112) Bureekaew, S.; Shimomura, S.; Kitagawa, S. *Sci. Technol. Adv. Mater* **2008**, *9*, 1.