

Programul:	IDEI
Tipul proiectului:	Proiecte de cercetare exploratorie
Cod proiect:	ID 687

Sinteza lucrărilor efectuate în 2008

la proiectul MATERIALE COMPOZITE PE BAZA DE CLUSTERI METAL-OXIDICI CU STRUCTURA DAWSON PENTRU OXIDAREA SELECTIVA A TERPENELOR

Prezenta lucrare cuprinde principalele rezultate și concluzii obținute în cadrul cercetărilor efectuate în anul 2008 în cadrul Institutului de Cercetări în Chimie „Raluca Ripan”, având următoarele obiective:

1. *Caracterizarea clusterilor metal-oxidici sintetizați.*
2. *Prepararea suporturilor oxidice poroase.*
3. *Sistematizarea rezultatelor originale și finalizarea unei teze de doctorat.*

Caracterizarea clusterilor metal-oxidici sintetizați

Analiza chimică elementală a confirmat compoziția propusă pentru clusterii metal-oxidici sintetizați (Tabelul 1).

Tabelul 1. Rezultatele analizei elementale pentru clusterii metal-oxidici sintetizați.

Formula	Analiza elementală (% calculat/ % găsit)			
	K	Mo	W	M
$K_6[Ti(H_2O)_2P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 18H_2O$	5,09 /5,15	4,16 /4,22	59,79 /59,62	1,04 /1,06
$K_8[VOP_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 16H_2O$	6,72 /6,64	4,12 /4,10	59,2 /59,00	1,10 /1,09
$K_7[Cr(H_2O)_2P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 17H_2O$	5,10 /5,23	4,17 /4,09	59,97 /59,61	1,13 /1,06
$K_8[Mn(H_2O)_2P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 16H_2O$	6,71 /6,65	4,12 /4,06	59,2 /59,00	1,18 /1,16
$K_6[Mn(H_2O)_2P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 19H_2O$	5,06 /5,11	4,14 /4,10	59,47 /59,28	1,18 /1,15
$K_7[Fe(H_2O)_2P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 19H_2O$	5,60 /5,46	4,10 /4,04	64,40 /65,20	1,15 /1,16
$K_8[Co(H_2O)_2P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 15H_2O$	6,73 /6,60	4,12 /4,35	59,10 /59,50	1,27 /1,27
$K_7[Co(H_2O)_2P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 16H_2O$	5,92 /5,96	4,15 /4,11	59,61 /59,57	1,27 /1,23
$K_{17}[Ce(P_2Mo_2W_{15}O_{61})_2] \cdot 34H_2O$	7,06 /7,13	4,08 /4,12	58,61 /58,53	1,49 /1,46
$K_{16}[Ce(P_2Mo_2W_{15}O_{61})_2] \cdot 34H_2O$	6,69 /6,72	4,10 /4,02	58,97 /58,88	1,50 /1,44

S-a efectuat un studiu de cromatografie de schimb ionic, care a arătat că ionii metalelor tranziționale, precum și cei de ceriu sunt legați covalent de matricea clusterului metal-oxidic cu structură Dawson monolacunară. Astfel, dacă se trece peste o coloană schimbătoare de cationi în forma potasiu, ($P-SO_3^-K^+$) nu se observă retenția ionilor de metale tranziționale sau ceriu, spectrele FT-IR ale eluentului și complexului inițial fiind practice identice. În schimb, clusterii metal-oxidici complecși sunt reținuți în prima jumătate a unei coloane schimbătoare de anioni în forma Cl^- , $P-NR_3^+Cl^-$. Experimentele de control, efectuate cu sărurile metalice utilizate în sinteze, au arătat că ionii metalici sunt reținuți pe coloana schimbătoare de cationic, dar trec prin coloana schimbătoare de anioni. În consecință se constată legarea ionilor metalelor tranziționale și a celor de ceriu în sfera de coordinare internă a clusterului metal-oxidic cu structură Dawson monolacunară¹.

Stabilitatea termică a clusterilor metal-oxidici complecși a fost investigată prin analiză termogravimetrică și termodiferențială TG-DTG-DTA. Pierderile de masă observate au fost atribuite proceselor de deshidratare, care de cele mai multe ori se desfășoară în mai multe trepte și sunt însoțite de efecte endoterme pe curbele DTA (fig. 1). Conform datelor de literatură, primul efect exoterm observant pe curba DTA, a cărui maxim apare de obicei cu 20-30°C după temperature de descompunere a clusterilor metal-oxidici^{2,3}, este considerat ca semn de stabilitate termică a acestora⁴. În cazul clusterilor metal-oxidici studiați, acest efect exoterm este observant la temperature de peste 450°C, indicând o stabilitate termică bună a compușilor.

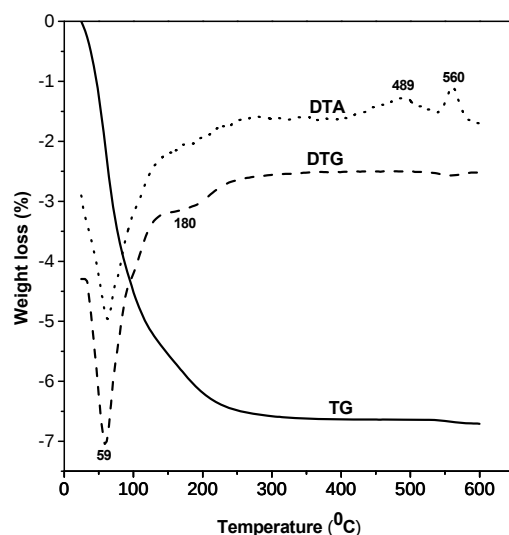


Fig. 1. Curbele TG, DTG și DTA ale $K_{16}[Ce(P_2Mo_2W_{15}O_{61})_2] \cdot 34H_2O$.

Spectrele electronice de absorbție în UV prezintă două benzi, cu maxime la ~ 200 nm și respectiv ~ 288 nm, atribuite tranzițiilor de transfer de sarcină $d\pi-p\pi M \leftarrow O_t$ și respectiv $M \leftarrow O_b$ ($M = Mo$ sau W ; O_t = oxigen terminal și O_b = oxigen în punte)⁵ (Fig. 2).

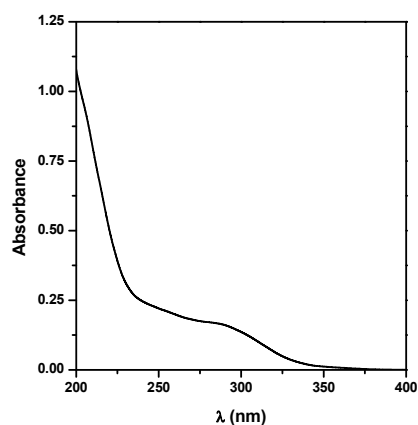


Fig. 2. Spectrul electronic de absorbție în UV al $K_7[Cr(H_2O)P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 17H_2O$ măsurat în soluție apoasă 10^{-6} M.

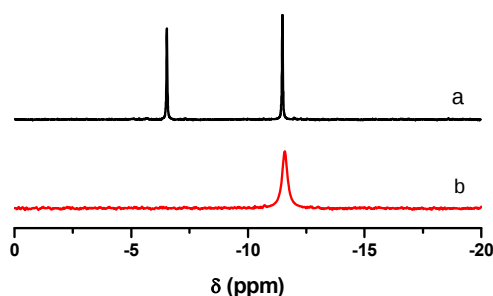


Fig. 3. Spectrele ^{31}P RMN ale $K_{16}[Ce(P_2Mo_2W_{15}O_{61})_2] \cdot 34H_2O$ (a) și $K_7[Cr(H_2O)P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 17H_2O$ (b) măsurate în D_2O .

Așa cum era de așteptat, spectrul ^{31}P RMN al $K_{16}[Ce(P_2Mo_2W_{15}O_{61})_2] \cdot 34H_2O$ măsurat în D_2O prezintă două semnale, la -6.53 și respectiv -11.48 ppm, ceea ce este o dovadă a purității și a naturii unitare a produsului de reacție. Semnalul de la câmpuri joase este atribuit atomului de fosfor P(1), mai apropiat de site-ul de coordonare al Ce(IV)^{6,7,8}. În cazul complexilor de Cr, Mn, Fe, Co, datorită interacțiunii cu ioni paramagnetici, în spectrul ^{31}P RMN se observă doar semnalul corespunzător atomului de fosfor P(2), mai îndepărtat de situsul de coordonare al metalului (fig. 3).

Spectrele FT-IR ale clusterilor metal-oxidici complecși cu metale tranziționale sunt diferite de cele ale compușilor cu ceriu, sugerând că aceștia au structuri diferite. Astfel, faptul că în urma coordinării ionului de metal tranzițional spectrul FT-IR este foarte asemănător cu spectrul clusterului metal-oxidic cu structură Dawson completă (fig. 4) indică o structură de tip Dawson modificată pentru aceși complecși (fig. 5).

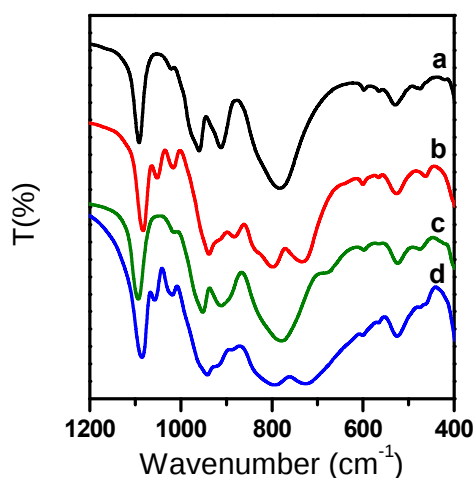


Fig. 4. Spectrele FT-IR ale $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$ (a), $K_{10}[P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 18H_2O$ (b), $K_7[Cr(H_2O)P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 17H_2O$ (c) și $K_{16}[Ce(P_2Mo_2W_{15}O_{61})_2] \cdot 34H_2O$ (d) măsurate în pastile de KBr.

În cazul clusterilor cu ceriu, spectrul FT-IR este foarte asemănător cu cel al clusterului metal-oxidic cu structură Dawson monolacunară, ceea ce indică un alt tip structural, și anume o structură de tip sandwich (fig. 5), în care ionul de ceriu este încapsulat între doi clusteri monolacunari care funcționează ca liganzi tetradentați⁹.

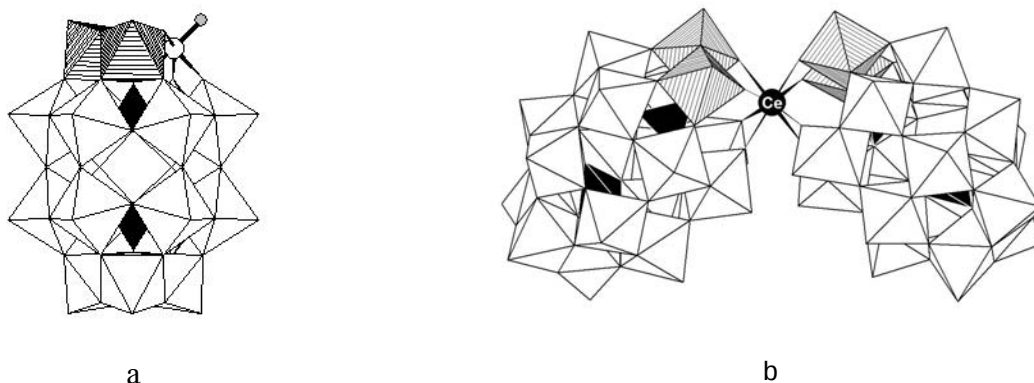


Fig. 5. Structura de tip Dawson modificată a clusterului $K_7[Cr(H_2O)P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 17H_2O$ (a) și respectiv de tip sandwich a clusterului $K_{16}[Ce(P_2Mo_2W_{15}O_{61})_2] \cdot 34H_2O$ (b)

Prepararea suporturilor oxidice poroase

În studiul de față au fost preparate sortimente de SiO_2 (*Silicagel RH*), TiO_2 și Al_2O_3 (*Alumină monohidratată*).

Silicagelul RH s-a preparat prin purificarea silicagelului tehnic (Ocna Mures). Aceasta s-a realizat prin spălări repetate cu soluție concentrată de acid clorhidric și apoi cu apă distilată, în vederea îndepărtării ionilor de fier. Produsul obținut s-a măcinat umed în mori cu bile și s-a uscat la cca. 110⁰ C. Silicagelul RH preparat are calități de adsorbent care îl fac utilizabil la confecționarea placilor cromatografice.

Dioxidul de titan s-a preparat prin metoda sol-gel, bazată pe hidroliza-condensarea izopropoxidului de titan, în etanol, în prezență de acetyl-acetonă și acid acetic ca agenți de chelatizare. Pentru a obține eșantioane cu diferite porozități, s-a folosit ca polimer aditiv

polietilenglicol PEG cu diverse grade de polimerizare. Dioxidul de titan a fost depus sub formă de straturi/filme pe un support de sticlă optică, ce permite o mai bună apreciere a calității filmelor. Tehnica de acoperire a fost cea de scufundare (dip-coating), iar procesul de acoperire s-a condus la temperatura camerei, în aer. S-a urmărit obținerea unor straturi cât mai groase de TiO_2 care să poată servi ca matrice pentru înglobarea de clusteri metal-oxidici.

Alumina monohidratată s-a obținut prin alcalinizarea aluminatului de sodiu obținut din span de aluminiu cu hidroxid de sodiu. Prin precipitare se formează un gel care, după separare și uscare, se dispersează prin tratare cu apă amoniacală și alcool izopropilic.

Caracterizarea probelor de material oxidice a urmărit comportamentul lor la încălzire, structura cristalină, morfologia și dimensiunea particulelor precum și determinarea suprafeței specifice.

a) *Comportament la încălzire.*

În cazul probei de silicagel RH, *analiza termică și diferențială* indică o pierdere de masă de 8.54% atribuită unui proces de deshidratare care decurge în două trepte: în zona temperaturilor scăzute (sub 140°C) are loc pierderea de apă legată fizic (de adsorbție), iar la $400\text{--}500^\circ\text{C}$ are loc pierderea de apă legată chimic (condensarea grupărilor hidroxil remanente).

Tabelul 2. Rezultatele analizei termogravimetrice și termodiferențiale pentru proba de silicagel RH.

Domeniu de temperatură ($^\circ\text{C}$)	Pierdere de masă (Curbele TG-DTG)			Efecte termice (Curba DTA)		Observatii
	$T_{\max}$ ($^\circ\text{C}$)	Δm (%)	$\Sigma \Delta m$ (%)	$T_{\max}$ ($^\circ\text{C}$)	efect	
25-140	50	5.76	8.54	50	endo	-H ₂ O (legata fizic)
140-1100	400	2.83		400	endo	-H ₂ O (legata chimic)

Probele sol-gel de TiO_2 preparate cu adaos de regulator de porozitate (PEG) prezintă o pierdere de masă diferită în funcție de masa moleculară a PEG (proba preparată cu PEG 600 are o pierdere de 65,90% în timp ce proba preparată cu PEG 200 are o pierdere de 73,63%). Pierderea de masă este atribuită descompunerii componentelor organice.

Tabelul 3. Rezultatele analizei termogravimetrice și termodiferențiale pentru proba de TiO_2 .

Domeniu de temperatură (°C)	Pierdere de masă (Curbele TG-DTG)			Efecte termice (Curba DTA)		Observatii
	T _{max} (°C)	Δm (%)	ΣΔm (%)	T _{max} (°C)	efect	
TiO ₂ – PEG 600						
25-1100	50	65,90	65,90	339,69	exo	Pierdere componentei organice
TiO ₂ – PEG 200						
25-120	68,56	9,03	73,63	82,84	endo	Desolvatare
120-270	226,6	20,76				
270-1100	299	43,84		323,89	exo	Pierdere componentei organice

Proba de alumina monohidratată prezintă o pierdere totală de masă de 34.4% atribuită eliminării apei din sistem. Procesul de deshidratare are loc în doar două trepte: în zona

temperaturilor scăzute se evidențiază pierderea apei legată fizic (umiditate), iar la temperaturi mai ridicate se pierde apa legată chimic din oxi-hidroxidul de aluminiu. Pierderea de masă este însoțită de efectele termice endoterme așteptate.

Tabelul 4. Rezultatele analizei termogravimetrice și termodiferențiale pentru proba de alumină monohidratată.

Domeniu de temperatură (°C)	Pierdere de masă (Curbele TG-DTG)			Efecte termice (Curba DTA)		Observatii
	T _{max} (°C)	Δm (%)	ΣΔm (%)	T _{max} (°C)	efect	
0-170	68	15.8	34.4	84	endo	-H ₂ O (legata fizic)
170-1100	246	18.6		249	endo	-H ₂ O (legata chimic)
				884	exo	Transformare faza

b) Structura cristalină

Prin *difracție de raze X* s-a pus în evidență structura amorfă a pulberii de silicagel RH preparate, care nu prezintă maxime de difracție caracteristice structurilor cristaline organizate.

Prin *difracție de raze X* s-a arătat că alumina preparată are un grad scăzut de cristalinitate, iar spectrul este cel caracteristic structurii ortorombice de alumină monohidratată (Fig.6). Benzile de difracție de la 13,6 și 14,5 grade sugerează că materialul este un amestec de boemită și pseudoboemită. Aceasta din urmă este o varietate de boemită mai bogată în apă, (numărul moleculelor de apă de cristalizare fiind cuprins între 1÷2 dar mai mic decât 2), care poate fi recunoscută prin analiza roentgenocristalografică prin deplasarea benzii (020) de la 6,1 Å spre valori mai mari.

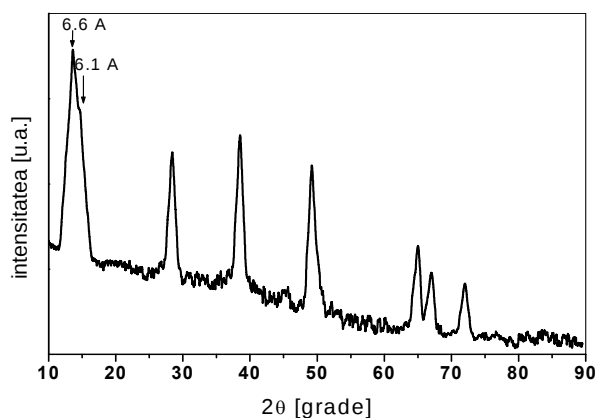


Fig. 6. Spectrul de difracție al probei Alumină tip B

c) Morfologia și dimensiunea particulelor

Pulberea este ne-omogenă granulometric, formată din aglomerate cu dimensiuni de 10-30 μm formate din particule cu dimensiuni mult mai mici (fig. 7).

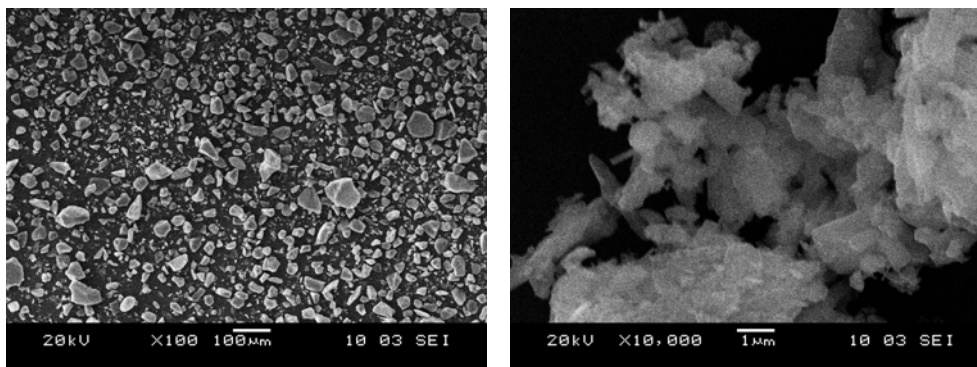


Fig. 7. Imagini SEM ale pulberii de Silicagel RH.

Aşa cum se poate observa din analiza imaginilor SEM, filmele de TiO_2 sunt relativ neomogene. Suprafaţa lor pare brăzdată de granule aglomerări de particule mai mult sau mai puțin organizate (fig. 8). Faptul că nu există o direcție preferențială (imprimată de sistemul dip-coating) sugerează că acestea se formează preferențial în cursul tratamentului termic și nu în faza de formare a filmului. Nu se observă fisuri în stratul superficial, ceea ce indică ca tratamentul termic a fost bine ales. Probele obținute cu polietilenglicol sunt mai amorse decât celelate și deci mai poroase.

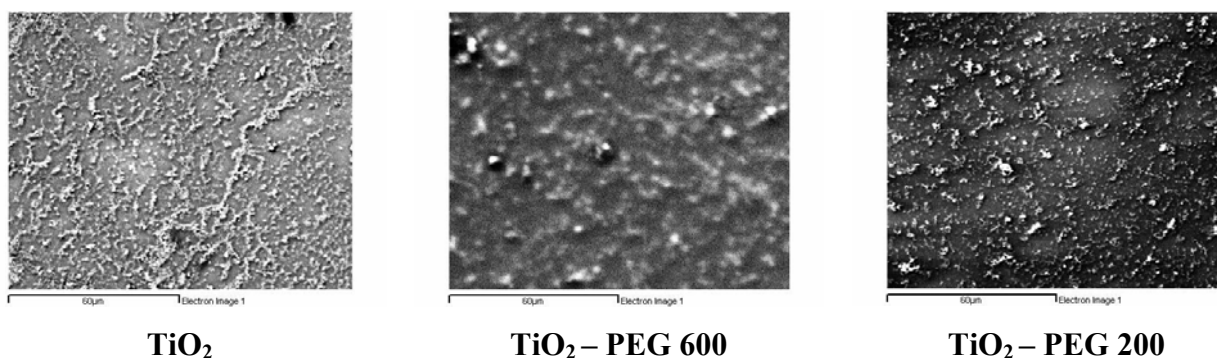


Fig. 8. Imagini SEM ale filmelor de TiO_2 .

Imaginile SEM arată că alumina monohidratată preparată este constituită din aglomerate mari (clusteri) cu dimensiuni cuprinse între 1–5 μm alcătuite din particule mici cu dimensiuni sub 500 nm (fig. 9). Aglomerarea se datorează suprafeței specifice mari a materialului, ca urmare a nanostructurii evidente.

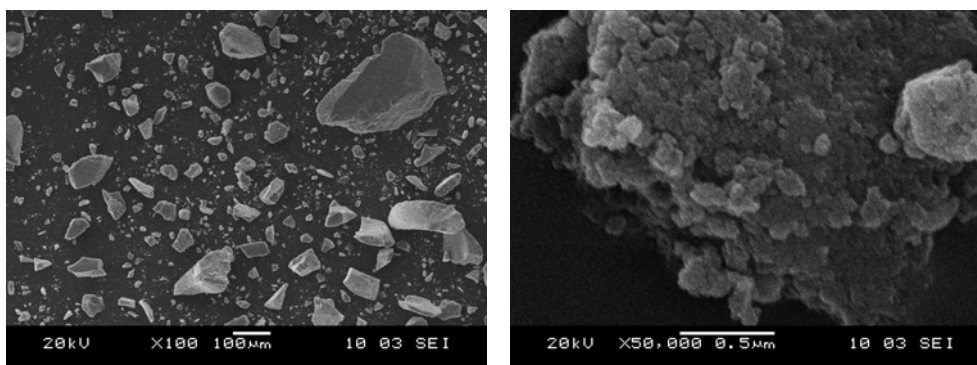


Fig. 9. Imagini SEM ale pulberii de alumina monohidratată.

d) Suprafața specifică

Suprafața specifică a pulberilor oxidice preparate s-a determinat prin metoda BET, pe baza curbelor de absorbție a kriptonului, la temperatura azotului lichid. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5. Suprafața specifică a probelor de material oxidic (tratament termic 30 minute la 550°C).

Proba	Suprafața specifică S_{σ} (m ² /g)
Silicagel RH (SiO ₂)	272,0
TiO ₂	9,9
TiO ₂ – PEG 600	37,3
TiO ₂ – PEG 200	16,7
Alumina monohidratată	250,0

Se remarcă faptul că pulberile de silicagel RH și alumină monohidratată prezintă cea mai mare suprafață specifică, ceea ce le recomandă ca matrice suport de înglobare a clusterilor metal-oxidici în vederea obținerii de materiale compozite cu proprietăți catalitice. De asemenea, dintre probele de TiO₂, suprafața specifică cea mai mare se obține în prezența PEG-600. Deși în cazul TiO₂ suprafața specifică obținută este mult mai mică, utilizarea lui ca matrice de înglobare a clusterilor metal-oxidici în scopul obținerii de materiale compozite este favorizată de prezența unor efecte sinergice în cazul unor astfel de materiale.

Concluzii

Obiectivele prevăzute pentru a doua etapă a proiectului *MATERIALE COMPOZITE PE BAZA DE CLUSTERI METAL-OXIDICI CU STRUCTURA DAWSON PENTRU OXIDAREA SELECTIVA A TERPENELOR*, de a caracteriza clusterii metal-oxidici sintetizați în etapa anterioară, a prepara suporturi oxidice poroase precum și de sistematizare a rezultatelor originale și de finalizare a unei teze de doctorat au fost realizate.

Bibliografie

- ¹ M. Pohl, D.K. Lyon, N. Mizuno, K. Nomiya, R.G. Finke, *Inorganic Chemistry*, **1995**, 34, 1413.
- ² Q. Wu, E. Wang, J. Liu, *Polyhedron*, **1993**, 12, 2563.
- ³ Z.P. Wang, J.Y. Niu, L. Xu, J. Peng, E.B. Wang, *Acta Chimica Sinica*, **1995**, 53, 757.
- ⁴ G. Sun, J. Feng, H. Wu, F. Pei, K. Fang, H. Lei, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2004**, 281, 405.
- ⁵ H. So, M.T. Pope, *Inorganic Chemistry*, **1972**, 11, 1441.
- ⁶ M. Abbessi, R. Contant, R. Thouvenot, G. Hervé, *Inorganic Chemistry*, **1991**, 30, 1695.
- ⁷ S.P. Harmalker, M.A. Leparulo, M.T. Pope, *Journal of American Chemical Society*, **1983**, 105, 4286.
- ⁸ M.A. Leparulo-Loftus, M.T. Pope, *Inorganic Chemistry*, **1987**, 26, 2112.
- ⁹ J.P. Ciabrini, R. Contant, *Journal of Chem. Research (M)*, **1993**, 2720.