**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

***“NANOCOMPÓSITOS DE FTALOCIANINAS E XEROGÉIS
DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO (V)”.***

FAUZE JACÓ ANAISSI

Dissertação de Mestrado

**Orientador: Prof. Dr. HENRIQUE EISI TOMA
Área de Química Inorgânica**

**SÃO PAULO
1996**

“Nanocompósitos de Ftalocianinas e Xerogéis de Pentóxido de Vanádio (V)”.

FAUZE JACÓ ANAISSI

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Inorgânica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino
IQ-USP

Prof. Dr. João Barros Valim
FFCLRP-USP

SÃO PAULO
13 DE JUNHO DE 1996

Dedico;

À Deus,

pela proteção diária e inspiração em desenvolver o trabalho.

À minha família, pelo total apoio e incentivo,
com especial agradecimento aos meus pais

Elias (in memoriam) e *Inês*,

que sempre incentivaram e acreditaram
na minha busca pelo conhecimento.

À minha querida *ADALGISA*, pelo apoio,
carinho e total compreensão na fase final de
elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Henrique Eisi Toma,
pelo incentivo, orientação e apoio.

A g r a d e c i m e n t o s

Ao CNPq, pela bolsa concedida

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, pela discussão e auxílio na compreensão da técnica de raios-x.

À Prof. Dr. Dalva Lúcia pelos espectros de Raman ressonante, e pela importante contribuição destes.

Às Prof^{as} Vera Constantino e Ana Maria Ferreira pelas importantes contribuições no exame de qualificação.

Aos Profs. Drs. Gianluca, Hermi, Renato Najjar, Lilian, Wanda, Victória, Ana Felicissimo, e aos técnicos Evaldo, Jorge, Moacir e Osmarina pela convivência e discussão no programa de monitoria.

Aos Profs. Bernard Gardes e Jair Scarmínio, da Universidade Estadual de Londrina, pelos primeiros passos e discussões durante a iniciação científica.

As Prof^{as} Ieda Scarmínio e Maria Josefa (Misefa), pela amizade e momentos festivos que juntos passamos.

Aos responsáveis pelo quarteto os *cafajestes*: Flávio (buda), Gregoire e Makoto.

Ao Herenilton, responsável direto pela introdução de compostos de intercalação no grupo, deixando como herança a matriz de pentóxido de vanádio.

Ao amigo Túlio pela convivência extra laboratório.

A grande *Aninha*, com bastante destaque como ela pediu.

A turma do laboratório: Adriano, Edegar, Francisca, Izilda, João, Joyce, Koiti, Marcelo, Reginaldo, Sheila, Sofia; pela motivação e convivência diária.

Ao trio: Neide Takata, Sílvia e Paulo Rogério, pela amizade e acolhida na minha chegada a São Paulo.

Aos meus grandes amigos de república, sem os quais a graduação teria ocorrido de forma *normal*: Luís Alberto (Beraldex), José Luís (Bichão), Marçal Jundi (o sabe tudo), Paulo Roberto (Tirço) e Emir Jundi (Leitão), que a ressaca um dia passe.

Aos eternos amigos João Dzioba e Ivanira Moreira, que sempre serão meus amigos.

Aos meus Irmãos: *Seme* e *Assef*, que sem a ajuda deles, essa conquista teria se tornada mais difícil. E aos demais que sempre me incentivaram: Sãmia, Afife, Georgete, Soraia, Aneis e Samir. Eu nunca os esqueço.

Às minhas cunhadas (Marlene e Liliana) e cunhados (Laudemir, José Prudêncio e Jonas), responsáveis pela minha condição de tio, e aos muitos sobrinhos (Rubens, Gisele, Sara, Andréia, Sandro, Érica, Josiane, Rodrigo, Viviane, Felipe, Jéssica, Renan, Simeí, Rúbia, Habíla, e aos que ainda virão) que sem dúvida é a grande alegria em dia de festa.

Aos meus sogros Hilário e Maria Irma, e cunhados (Gigi, Pi e Deni) pela receptividade na família e alegria no dia-a-dia.

ÍNDICE

RESUMO	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>ii</i>
I - INTRODUÇÃO	
<i>I.1 - Nanocompósitos</i>	<i>1</i>
<i>I.2 - Aspectos gerais de Compostos de Intercalação</i>	<i>3</i>
<i>I.3 - Comportamento eletrônico de um sólido</i>	<i>5</i>
<i>I.4 - Sol-Gel - Uma Breve Introdução</i>	<i>7</i>
<i>I.5 - Formação da Matriz de Pentóxido de Vanádio Hidratado</i>	<i>8</i>
<i>I.6 - Ftalocianinas e Seus Metaloderivados</i>	<i>11</i>
II - OBJETIVOS	<i>13</i>
III - PARTE EXPERIMENTAL	
<i>III.1 - Reagentes Utilizados</i>	<i>14</i>
<i>III.2 - Técnicas e Equipamentos</i>	
<i>III.2a - Espectroscopia Eletrônica</i>	<i>14</i>
<i>III.2b - Difratometria de Raios-X</i>	<i>15</i>
<i>III.2c - Espectroscopia Vibracional - RR e FTIR</i>	<i>15</i>
<i>III.2d - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>17</i>
<i>III.2e - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)</i>	<i>17</i>
IV - COBRE FTALOCIANINA TETRASSULFONADA - CuPcTS	
<i>IV.1 - Comportamento eletrônico</i>	<i>18</i>

V - COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO

<i>V.1 - Preparação da Matriz e dos Compostos de Intercalação</i>	24
<i>V.1a - Síntese da Matriz de Pentóxido de Vanádio Hidratado</i>	24
<i>V.1b - Preparação e Acompanhamento da Formação das Matrizes</i>	25
<i>V.1c - Preparação da Matriz Hospedeira de Pentóxido de Vanádio</i>	27
<i>V.1d - Obtenção dos Compostos de Intercalação</i>	27
<i>V.1e - Intercalação de CuPcTS na Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ - COMPÓSITO I</i>	28
<i>V.1f - Intercalação de CuPcTS na Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ - COMPÓSITO II</i>	29
<i>V.1g - Intercalação de CuPcTS na Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ - “Por Ascensão Capilar” - COMPÓSITO III</i>	32

VI - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO

<i>VI.1 - Cálculo da espessura da Matriz de Pentóxido de Vanádio Hidratado</i>	33
<i>VI.2 - Difratometria de Raios-X</i>	
<i>VI.2a - Compostos de Intercalação com CuPcTS - COMPÓSITO I</i>	36
<i>VI.2b - Composto de Intercalação com CuPcTS - Por Ascensão Capilar “ - COMPÓSITO III</i>	41
<i>VI.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	
<i>VI.3a - Mapeamento da Matriz de Pentóxido de Vanádio</i>	43
<i>VI.3b - Mapeamento da Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Intercalada com CuPcTS - COMPÓSITO I</i>	46

VI.3c - Mapeamento da Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Intercalada com CuPcTS - “Por Ascensão Capilar” - COMPÓSITO III	49
VI.4 -Espectroscopia Vibracional	
VI.4a - Raman Ressonante - Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$; Pó de CuPcTS e dos Compostos de Intercalação com CuPcTS - COMPÓSITO I.	51
VI.4a1 - Variação da distância focal em relação a superfície da amostra	57
VI.4b - FTIR - Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$; Pó de CuPcTS e dos Compostos de Intercalação com CuPcTS - COMPÓSITO II.	59
VI.5 - Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis) - Reflectância e Transmissão	
VI.5a - Matriz de Pentóxido de Vanádio Hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)	68
VI.5b - Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Intercalada com CuPcTS - COMPÓSITO I	70
VI.5c - Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Intercalada com CuPcTS - COMPÓSITO II	72
VI.5d - Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Intercalada com CuPcTS - “Por Ascensão Capilar” - COMPÓSITO III	73
VI.6 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	76
 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	 80
 REFERÊNCIAS	 82

RESUMO

Neste trabalho investigamos o comportamento estrutural da matriz de pentóxido de vanádio hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) em função da presença de convidados moleculares intercalados. Para tanto utilizamos uma ftalocianina de cobre tetrassulfonada (CuPcTs), comercial da Aldrich. A intercalação desta no espaçamento interlamelar da matriz foi feita por dois procedimentos distintos. O primeiro consistiu em adicionar a solução de CuPcTS sobre a superfície da matriz previamente preparada, e deixar difundir em função da expansão lamelar provocada pelo solvente. O segundo método, que denominamos ‘Ascensão Capilar’, consistiu em deixar a matriz em contato com a solução apenas por uma de suas bordas, controlando-se o tempo necessário para atingir a parte superior da matriz.

Para caracterizar e diferenciar as amostras intercaladas ou não, utilizamos uma bateria de técnicas, como: difração de raios-X, espectroscopia eletrônica por transmissão e reflectância, espectroscopia vibracional raman ressonante e FTIR (por transmissão e reflectância), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e análise elementar de CHN. Com base nessas técnicas foi possível constatar que a intercalação aumenta o grau de cristalinidade das amostras, e que a ftalocianina se orienta paralelamente às lamelas. O método de Ascensão Capilar conduz a amostras com menor grau de deposição superficial.

ABSTRACT

The intercalation behavior of hydrated vanadium(V)-oxide xerogels ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) in the presence of a molecular guest, e.g. copper(II)-tetrasulphonated phthalocyanine, has been investigated. Two distinct routes of intercalation have been employed. The conventional procedure consists in directly applying the phthalocyanine solution onto the freshly prepared films of the vanadium(V)-oxide host, and allowing enough time for interlamellar diffusion and drying. The alternative procedure employs an arrangement where the films are kept in a vertical position, in contact with the surface of the phthalocyanine solution, until the ascension by capillary diffusion is complete.

The characterization of the nanocomposites, and differentiation between the intercalated and adsorbed species was pursued with the use of a number of techniques, such as X-ray diffractometry, electronic and vibrational spectroscopy (absorption, and reflectance and resonance Raman), scanning electron microscopy, electronic paramagnetic resonance, and elemental analysis. The experimental results show that the intercalation proceeds with a parallel orientation of the phthalocyanine molecules within interlamellar planes, leading to an increase of the internal order or crystallinity. The samples prepared by vertical capillary diffusion exhibited a smaller degree of contamination with the adsorbed phthalocyanine at the film surface, in comparison to the conventional procedure.

I - INTRODUÇÃO

I.1 - Nanocompósitos

A concepção, síntese e caracterização de materiais nanofases, são assunto de intensa pesquisa. Este campo de atividade tem sido inspirado, em parte, pelo fato que os materiais nanofases muitas vezes exibem novos fenômenos, isto é, suas propriedades físicas e químicas são bastante diferentes do seu conjunto inicial. Materiais nanofases provêm de uma nova família de materiais com tamanho intermediário em relação aqueles usualmente estudado pelos químicos e cientistas de materiais, e por essa razão eles contribuem com novos desafios respeitando às suas sínteses e caracterização. Novas estratégias sintéticas que permitam controlar o processo em níveis nanométricos, assim como técnicas analíticas capazes de investigar nanoestruturas, são necessárias.¹

O procedimento de intercalação em sólidos lamelares tem emergido como uma nova estratégia potencialmente útil na síntese de novas gerações de nanocompósitos bidimensionais tanto orgânicos como inorgânicos. A intercalação como mostrado na *figura 1*, é um processo pelo qual espécies são inseridas em galerias de tamanho nanométrico que existe entre as camadas das redes da matriz hospedeira^{1, 2,3}. O projeto e a síntese dos materiais são baseados em um processo modular pelo qual a estrutura final é formada pela auto-organização de subunidades préformadas. A auto-organização conta com fracas forças de ligação menos direcionais, tais como de van der Waals e interações de hidrogênio que predominam sobre as ligações covalentes¹⁻³. Devido à auto-formação, as estruturas

¹ Interrante, L.V.; Casper, L.A. e Ellis, A.B. - 'Materials Chemistry an Emerging Discipline' - Advances in Chemistry Series 245, 1992, Editado pela ACS, 1995, pgs. 259-281.

² Bruce, D.W e O'Hare, D. - 'Inorganic Materials' - John Wiley & Sons, England, 1992, 165-230.

³ Toma, H.E., Oliveira, P.O. e Rechenberg, H.R. - J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 17, 351-363, 1994

estão em equilíbrio; suas sínteses envolvem interações reversíveis que levam a sistemas com um alto grau de organização e ordem¹.

figura 1: Formação de um nanocompósito: convidado (*guest*) num sólido lamelar (*host*).¹

Assim, para os compostos lamelares, o fato das forças que mantêm as lamelas unidas (forças interlamelares) serem mais fracas que as forças existente entre os átomos presente na lamela (forças intramoleculares), provocam uma forte anisotropia no material e dessa forma, permitem que o espaçamento interlamelar varie com a espécie convidada, sem ocorrer distorções na estrutura da matriz²⁻³. Além disso a característica fundamental das reações de intercalação é a possibilidade de tanto a espécie hospedeira como a convidada poderem sofrer mudanças sutis ou bruscas, nas suas propriedades químicas, eletroquímicas, eletrônicas e ópticas⁴.

Embora a auto-organização seja um processo onipresente na natureza, só recentemente tem emergido como uma nova estratégia, viável para a síntese de materiais nanofases. Sistemas biológicos, por exemplo, são especialmente notórios por terem maestria na arte de organizar nanoestruturas complexas em diferentes

⁴ Whittingham, M.S. e Jacobson, A.J. - 'Intercalation Chemistry' - Materials Science Series, Academic Press, Inc, New York, 1982, pg. 1.

níveis espacial para construir componentes relativamente simples. Exemplos vão desde compósitos fortes e rígidos até membranas sensíveis e altamente seletivas¹.

A característica robusta e a estabilidade das nanoestruturas auto-organizadas são usualmente associadas com suas estruturas, sendo energeticamente favorecidas; pois unidades covalentes estáveis são organizadas como uma estrutura final por ligações fracas não direcionais. Alguns cientistas de materiais atribuem a estabilidade da organização final às interações não covalentes, relativamente fracas, porém coletivamente estáveis¹. Comparativamente, ligações covalente típicas têm faixas de energia de 100 a 300 kcal mol⁻¹, enquanto que interações de van der Waals e de hidrogênio são muito fracas com energias de ligação de 0,1 à 5 kcal mol⁻¹. Além disso, as energias de ligações de hidrogênio e de van der Waals são comparáveis as energias térmicas à temperatura ambiente. Essas considerações sugerem que a ordem para a organização resulta das muitas interações fracas, que coletivamente estabilizam e conseguem manter o sistema¹.

1.2 - Aspectos gerais de Compostos de Intercalação:

Literalmente o termo intercalação refere-se ao ato de inserir em um calendário, algum intervalo extra de tempo. Contudo, o termo intercalação é utilizado pelos químicos para descrever a inserção (reversível) de espécies convidada (*guest*) móveis (tipo átomos, moléculas ou íons) em uma matriz cristalina entrelaçada (*host*) que apresenta um sistema interconectado de sítios vazios ($\square$) de tamanho apropriado². Esta reação pode ser expressa pela equação abaixo:

Essa *equação* indica que as reações de intercalação são normalmente reversíveis, podendo ser caracterizadas como processos topotáticos, pois, mantêm a integridade da matriz hospedeira durante o processo de intercalação, bem como da espécie convidada². Este mecanismo de reação ocorre próximo à temperatura ambiente, tendo como contraste o mecanismo convencional de estado sólido que requer temperaturas acima de 600°C, envolvendo assim uma completa reorganização da estrutura cristalina³.

O estudo de reações de intercalação e seus produtos é atraente pelos muitos aspectos orgânicos, inorgânicos e físicos químicos envolvidos, desde a síntese de um convidado, a uma investigação detalhada das propriedades estruturais e eletrônicas dos produtos. Uma vasta bateria de técnicas físicas tem sido útil para elucidar a estrutura, ligação e a dinâmica dos convidados, técnicas tais como: difração de raios-x e de nêutrons; EXAFS; espectroscopia de infravermelho; RMN de estado sólido; eletroquímica; espectroscopia eletrônica; medidas magnéticas; medidas de transporte eletrônico; espectroscopia de superfície e microscopia eletrônica de varredura².

Um aspecto das reações de intercalação que pode tornar o estudo desses materiais particularmente intrigante, é o fato de tanto o convidado quanto a matriz hospedeira sofrerem uma perturbação em seu ambiente geométrico, químico ou eletrônico; dependendo da característica individual de cada um dos convidados ou do hospedeiro utilizados. Esses ambientes podem ser sutilmente controlados, manipulados e aproveitados em suas especificidades, tais como atividade catalítica, comportamento eletrocromico ou em transporte de energia. Essa possibilidade de variação e planejamento, é que tem atraído a atenção e a disposição de químicos sintéticos para a área de química de estado sólido².

1.3- Comportamento eletrônico de um sólido:

No estado sólido, as propriedades ópticas e elétricas dos compostos são tratadas por meio da teoria de bandas. Segundo essa teoria, a presença de infinitas espécies na rede cristalina de um sólido, faz com que os orbitais destas espécies interajam entre si, formando grandes aglomerados de níveis que recebem o nome de bandas. A banda de maior energia ocupada por elétrons é conhecida como banda de valência, e a de menor energia desocupada por elétrons é a banda de condução, análoga aos orbitais HOMO e LUMO, na teoria de orbitais moleculares. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é denominada de '*band gap*'.⁵

Sólidos cristalinos são muitas vezes divididos em categorias, baseando-se em suas propriedades eletrônicas. Materiais com bandas completamente ocupadas são semicondutores/isolantes ou semimetais, e aqueles que apresentam bandas parcialmente preenchida são os metais, conforme disposição na *figura 2*.⁵ Essa divisão é comumente realizada de acordo com a diferença de grandeza do '*band gap*', como segue:

- a) - para os isolantes, a banda de valência está totalmente ocupada, e o valor do *band gap* é alto (maior que 5 eV);
- b) - para os semimetais, a banda de valência está totalmente ocupada, mas o valor do *band gap* é intermediário (entre 0 e 3 eV).
- c) - e para os metais ou condutores, o valor de *band gap* é zero (a banda de valência e de condução estão sobrepostas);

⁵ Steven W.K. e Thomas E.M. - J. Chemical Education, 70, 10, 1993, 855-860.

figura 2: Diagrama de bandas: *a)* isolantes/semicondutores, *b)* semimetais, *c)* metal/condutor.

As reações topoquímicas têm a vantagem de oferecer no primeiro contato, a conservação das estruturas físicas e eletrônicas para ambos os compostos, e podem, muitas vezes, serem revertidos química ou eletroquimicamente. No V_2O_5 lamelar, reações topoquímicas tipo *intercalação* ou *reação de inserção*, envolvem a introdução de um doador ou receptor de elétron (convidado) em uma estrutura relativamente rígida (matriz hospedeira), alterando a ocupação das bandas de energia eletrônica⁵.

O V_2O_5 lamelar é um semicondutor no qual a banda de valência, formada por orbitais 2p do oxigênio, está completamente ocupada, e a banda de condução é formada por orbitais $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$ do vanádio, apresentando-se completamente vazia, *figura 2a*. A presença dessa banda de condução vazia faz com que espécies capazes de doar elétrons, tenham preferências para intercalarem neste composto, resultando em uma interação hospedeiro/convidado do tipo ácido/base de Lewis. Tal interação modifica o ‘band gap’ do sólido, causando alterações em suas propriedades eletrônicas⁵.

1.4 - Sol-Gel - Uma Breve Introdução⁶

O processo sol-gel providencia uma nova abordagem para a preparação de vidros e cerâmicas. Iniciando de precursores moleculares, uma rede de óxido é obtida por meio de reação de polimerização inorgânica. Essas reações ocorrem em soluções e o termo “processo sol-gel” é muitas vezes usado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos pelo método da “química molhada”. Este processo oferece muitas vantagens quando comparado com a rota convencional do pó, tais como:

- i) - Um sistema homogêneo de multi-componente pode ser facilmente obtido pela mistura de soluções de precursores moleculares;
- ii) - As temperaturas necessárias para formação do material podem ser diminuídas em relação ao que se observa com vidros e cerâmicas.
- iii) - As propriedades reológicas de sóis e géis conduzem à formação de fibras, filmes ou compósitos pelas técnicas usuais de *spinning*, *dip-coating* e *impregnação*.

Esta é uma das explicações pela qual o processo sol-gel tem recebido muita atenção durante a última década.

Uma propriedade única do processo sol-gel é a forma com que o precursor molecular leva ao produto, conseguindo um melhor controle de todo o processo e a síntese de materiais sob medida. A química dos processos sol-gel é baseada na hidroxilação e condensação de precursores moleculares. Para tanto, duas diferentes rotas são usualmente descritas na literatura, dependendo se o precursor é uma solução aquosa de um sal inorgânico ou um composto metal-orgânico.

⁶ Livage, J.; Henry, M. e Sanchez, C. - Prog. Solid St. Chem., 18, 1988, 259-341.

1.5 - Formação da Matriz de Pentóxido de Vanádio Hidratado

O gel de pentóxido de vanádio pode ser obtido pela adição de ácido nítrico em um sal de vanadato ou pela hidratação do óxido amorfo V_2O_5 . Provavelmente, o melhor método, é aquele que utiliza uma resina de troca iônica por levar a um produto relativamente puro e pronto para uso, sem necessidade de dialises ou lavagens⁶. Soluções de ácido polivanádico podem assim ser preparadas em uma resina de troca iônica de uma solução de metavanadato de amônio⁷ ou sódio^{3,8,9,10,11}. O ácido polivanádico recém preparado é amarelo, e passa a vermelho escuro em algumas horas. O ácido decavanádico ($MM = 1000 \text{ g mol}^{-1}$) predomina abaixo de 10^{-3} M e se transforma em espécies poliméricas ($MM = 2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) acima de 10^{-3} M de vanádio⁶⁻⁸. A agregação ocorre acima de $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ e finalmente a gelatinação é observada se a concentração de vanádio for maior que $0,1 \text{ M}$. Durante o processo de policondensação alguma redução do vanádio pode ocorrer, e por volta de 1% de íons de vanádio passa para o estado de oxidação V(IV).

A *figura 3* mostra um possível mecanismo de formação das fibras. O primeiro passo corresponde ao aumento de coordenação do átomo de V(V) de quatro para seis, devido a adição de duas moléculas de água. Um complexo octaédrico é formado com uma longa ligação V-OH₂ ao longo do eixo z, oposta a curta ligação dupla de V=O. A outra molécula de água tem um ligante hidroxila na posição trans. Na *figura 21*, descrevemos detalhadamente as principais ligações envolvidas neste complexo, juntamente com as principais distâncias interatômicas.

⁷ N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Nejem e J. Lefevre, Inorg. Chem., 21, 2758, 1982.

⁸ B. Casal and E.R.Hitzky, M. Crespín and D. Tinetti, J. C. Galván, J. Chem. Soc. - Faraday Trans. 1, 1989, 85(12), 4167-4177.

⁹ J. J. Legendre and J. Livage, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 94, Nº 1, 1983

¹⁰ J. Lemerle, L. Nejem e J. Lefevre, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 17, 1980.

¹¹ N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Nejem e J. Lefevre, Inorg. Chem., 21, 2758, 1982

A reação de olação (pontes *ol* → M-OH-M) pode ocorrer conduzindo a um composto de cadeia com estequiometria $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]_n$. Neste caso a olação ocorre antes da oxolação (pontes *oxo* → M-O-M) devido ao complexo conter tanto um bom grupo de saída [$\delta(\text{H}_2\text{O}) = +0,10$] e um bom nucleófilo [$\delta(\text{OH}) = -0,14$]. Uma vez que as cadeias são formadas, a condensação, através da oxolação, pode ocorrer entre 2 cadeias. Além disso a condensação entre essas cadeias duplas conduzem a estruturas do tipo fibras conforme evidenciado na *figura 4 e 5*. A coexistência de ácido polivanádico e espécies poliméricas fibrosas no gel de V_2O pode ser compreendida considerando que ambas estão num equilíbrio que pode mudar de sentido pela variação de concentração de $\text{V}(\text{V})^{6-8}$.

figura 3: Mecanismo de formação de fibras de V_2O_5 , e posterior formação da rede polimérica⁵.

A natureza fibrosa do gel é bem estabelecida, *figura 4*.⁶ Estudos de difração de elétrons e de raio-x têm mostrado que estas fibras são realmente do tipo fitas planas, de cerca de 100 Å de largura e 10 Å de espessura. De acordo com a estrutura 2D observada ao longo das faixas, camadas V_2O_5 são formadas por fibrilas de 27 Å de largura ligadas juntas lado a lado, *figura 5*.¹² As moléculas de água podem ser intercaladas conduzindo a um gel ou solução coloidal. O xerogel obtido pela secagem desse gel em temperatura ambiente contém uma quantidade de água acima de 1,6 H_2O por V_2O_5 , que corresponde a uma camada de água interfoliar.

figura 4: Textura fibrosa do gel de V_2O_5 .⁵

figura 5: Representação esquemática da estrutura da matriz $V_2O_5.nH_2O$.¹¹

¹² R. Baddour, J. P. Pereira-Ramos, R. Mesina e J. Perichon, J. Electroanal. Chem., 314, 81, (1991).

I.6 - Ftalocianinas e Seus Metaloderivados

Os sistemas polimetálicos constituem supermoléculas extremamente versáteis, capazes de apresentar propriedades eletroquímicas, fotoquímicas ou catalíticas bastante acentuadas em virtude do efeito cooperativo entre os vários centros. Esses sistemas vem sendo projetados para uso em dispositivos moleculares, eletrocatalise, fotoeletrocatalise e em eletrônica molecular^{13,14,15,16,17,18,19,20,21,22}. Dependendo de sua composição, também permitem estudos importantes na área de fotossíntese artificial, promovendo fotoconversão de energia ou apresentando atividade catalítica na redução de gás carbônico^{23,24,25,26}. A busca de novos materiais para eletrônica molecular e optoeletrônica tem induzido cientistas a focalizarem sua atenção sobre moléculas quimicamente versáteis, que sejam facilmente sintetizadas, modificadas e manipuladas²⁷. Nesta óptica está o emprego de ftalocianinas (Pc) e o estudo das suas propriedades químicas e físicas, bem como o efeito do substituinte doador ou receptor de elétrons no anel benzênico periférico²⁸.

¹³ N. Kobayashi, T. Ohya, M. Sato and S. Nakajima, *Inorg. Chem.*, 32, 1802 (1993).

¹⁴ J.F. Lipskier and T.H. Tran-Thi, *Inorg. Chem.*, 32,722 (1993).

¹⁵ J.L. Sessler, V.L. Capuano e A.K. Burrell, *Inorg. Chim. Acta*, 204, 93 (1993).

¹⁶ J.P. Collman, J.E. Hutchison, M.A. Lopez, R. Guilard and R.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2794 (1991).

¹⁷ J.P. Collin, S. Guillerez, J.P. Sauvage, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni and V. Balzani, *Inorg. Chem.*, 31, 4112 (1992).

¹⁸ H. E. Toma, *Desenvolvimento de supermoléculas. Química Nova*, 14, 189 (1991).

¹⁹ H. E. Toma and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, 25, 176 (1986).

²⁰ H. E. Toma, P. A. Auburn, E. S. Dodsworth, M. N. Golovin and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, 26, 4257 (1987).

²¹ H. E. Toma, P. S. Santos and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, 27, 3850 (1988).

²² H. E. Toma, P. S. Santos and C. Cipriano, *Spectroscopic Letters*, 21, 909 (1988).

²³ H. E. Toma and K. Araki, *J. Chem. Res.*, 82 (1990).

²⁴ H. E. Toma and K. Araki, *J. Electroanal. Chem.*, 297, 301 (1991).

²⁵ H. E. Toma, F. M. Matsumoto and C. Cipriano, *J. Electroanal. Chem.*, 346, 261 (1993).

²⁶ H. E. Toma and R. L. Sernaglia, *Talanta*, 40, 515(1993).

²⁷ T. H. Tran-Thi, J. F. Lipskier, D. Houde, C. Pépin, R. Langlois, S. Palacin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (17), 2529-2535, 1992.

²⁸ S. Palacin, A. R-Teixier, and A. Barraud, *J. Phys. Chem.*, 90, 6237-6242, 1986.

As ftalocianinas (Pc) e seus metaloderivados (PcM), *figura 6*, são moléculas planares que apresentam propriedades únicas que as tornam interessante em áreas diferentes de estudo. Sua atividade eletrocatalítica tem sido extensivamente estudada, especialmente na redução de oxigênio molecular. Os seus cristais moleculares são semicondutores orgânicos, portanto, adequados para dispositivos semicondutores. A sua estabilidade térmica e química tem favorecido a sua utilização como corantes e fotocondutores na forma de filmes finos. Ainda são vistas como modelos de moléculas biológicas importantes, como hemoglobina e clorofila²⁹. PcH₂ é estruturalmente similar à porfirina (PH₂), suas quatro unidades isoindolinas são ligadas juntas na posição 1,3 pela pontes-azo para formar um sistema cíclico, formalmente chamadas tetrabenzotetraazaporfirina³⁰.

figura 6: Estrutura das Ftalocianinas (Pc) e seus Metaloderivados (PcM)^{27,29-30}

Em vista das excepcionais propriedades dos anéis da Pc, é interessante obter filmes ultrafinos altamente ordenados, que podem ser aplicados em sensores químicos ou dispositivos eletrônicos. O maior problema consiste na bem conhecida insolubilidade da Pc em solventes comuns³¹. Alguns trabalhos descrevem o efeito de substituintes doadores fracos, tais como cadeias alquílicas e éteres, que dão uma maior solubilidade ao sistema macrocíclicos²⁹.

²⁹ M.L.M Rocco - Química Nova, vol. 17, 5, 1994, 372-375.

³⁰ Hanna S.; Helmut L.; Manfred R. e Michael H. - Structure and Bonding, 74, 1990, 41-147.

³¹ S. Palacin, A. R-Teixier, and A. Barraud, J. Phys. Chem., 93, 7195-7199, 1989.

II - OBJETIVOS

O desenvolvimento da pesquisa dentro de nosso grupo, tem sido extensivamente voltado para estudos de sistemas polimetálicos, dando ênfase principalmente aos estudos de derivados polimetalados do complexo de tris(bipirazina) rutênio (II), dos clusters trigonais de acetato de rutênio^{32,33}, das tetrapiridilporfirinas¹⁸⁻²⁵, e mais recentemente aos complexos poliíminicos derivados da diacetilpiridina³⁴. Paralelamente, o grupo tem desenvolvido estudos de imobilização de espécies moleculares com propriedades de interesse, para serem utilizados como eletrodos quimicamente modificados.

De acordo com o projeto inicial apresentado, nosso objetivo consistiu na obtenção de compostos hóspedes metal-orgânicos do tipo ftalocianina modificadas, para serem incorporadas em matrizes inorgânicas, gerando nanocompósitos. Nesta área já foram desenvolvidos estudos com duas matrizes inorgânicas de interesse, formadas pelo azul da Prússia³⁵ e a pelo óxido de vanádio lamelar⁵³. Com base nessa segunda matriz inorgânica, foi desenvolvido um trabalho inicial de intercalação de moléculas orgânicas e macromoléculas de porfirina, com bons resultados³.

Partindo desse ponto, procuramos ampliar nossa compreensão sobre os mecanismos e procedimentos de intercalação, desenvolvendo um estudo mais aprofundado do comportamento da matriz de óxido vanádio em função da quantidade variada de moléculas convidadas, constituídas por uma ftalocianina de cobre tetrassulfonada (CuPcTS) da Aldrich. O processo de intercalação passou assim a ser nosso maior objetivo.

³² H.E. Toma and A.D.P. Alexiou, J. Braz. Chem. Soc., 6, 3, 267-270, 1995

³³ H.E. Toma and A.D.P. Alexiou, J. Chem. Research (S), 134-135, 1995.

³⁴ T. C. Gil, - trabalho de tese, no prelo.

³⁵ F.M. Matsumoto - Eletrodos Quimicamente Modificados com Filmes de Pentacianoferratos, tese de Doutorado, 1995

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Reagentes Utilizados

- Copper phthalocyanine-3,4',4'',4'''-tetrasulfonic acid, tetrasodium salt (Aldrich) - CuPcTS
- Metavanadato de sódio P.A. (Alfa Inorganics)
- Ácido clorídrico (Labsynth)
- Resina DOWEX 50 W-X4, catiônica forte (J.T. Baker Chemical)

III.2 - Técnicas e Equipamentos:

III.2a - Espectroscopia Eletrônica:

Os espectros eletrônicos de transmissão e de reflectância dos nanocompósitos foram registrado com um espectrofotômetro de fibra óptica Guided Wave mod. 260, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio e detectores de silício (200-1000 nm) e de germânio (800-1600 nm). O espectrofotômetro possui uma saída para a luz da lâmpada e uma entrada que vai para o monocromador/detector, às quais são acopladas fibras ópticas dotadas de conectores padrão, sendo assim possível realizar ambos os espectros de transmissão e de reflectância, trocando apenas o conjunto de fibras. No espectro de transmissão são utilizados dois cabos de fibras ópticas, posicionados de forma que a amostra fique entre as sondas, o feixe de luz inicial é calibrado para que se possa ter um máximo de luz (1×10^{-9} Watts) chegando na sonda que levará a luz transmitida até o monocromador/detector.

Os espectros de reflectância são obtidos dirigindo o feixe de luz diretamente sobre a superfície da amostra, pois a sonda utilizada é constituída de dois conjuntos de fibras ópticas, um que conduz a luz da lâmpada para a amostra e o outro que coleta a luz refletida para o detector.

Para as soluções os correspondentes espectros foram registrados no espectrofotômetro de matriz de diodos HP8452A.

III.2b - Difratometria de Raio-x:

Os difratogramas em grande parte foram obtidos com um difratômetro Philips PW 1370, que utiliza um gerador de raios-x Philips PW 1130 equipado com ânodo de cobre ($\lambda = 1,5438 \text{ \AA}$) e filtro de Ni. Este difratômetro utilizava um registrador comum XY com papel padrão, que foi substituído por um osciloscópio digital modelo NIC-310 da Nicolet, para registro dos dados em disquete.

III.2c - Espectroscopia Vibracional - Raman Ressonante e FTIR:

O acompanhamento de Raman ressonante foi realizado com um aparelho da RENISHAW, que utiliza um microscópio óptico com uma sonda laser de He-Ne ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$) com potência de 7 mW, possibilitando focalizar o ponto da superfície da amostra a ser analisada.

Para a região do infravermelho, utilizamos um espectrofotômetro com transformada de Fourier, da MIDAC, modelo PRS-INT, série 192, que utiliza o software da MIDAC GRAMS/386, na região de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$, obtendo assim

os espectros vibracionais por transmissão direta através da amostra. Com a adaptação de um acessório para reflectância especular da Perkin Elmer, que consiste de um conjunto composto por 5 espelhos, *figura 7*, foi possível também obter o referido espectro para as amostras do *Compósito II*. A combinação do acessório funciona com um duplo propósito, como um condensador de feixes ou reflectância especular.

O acessório de reflectância especular,³⁶ é adequado por auxiliar na performance das medidas de reflectância relativa de superfícies epitaxiais, filmes, superfícies opacas e grossas e na medida de absorbância de camadas transparentes ou superfícies reflectivas. O condensador de feixes facilita a análise de pequenas amostras, com áreas de até 2 mm de circunferência.

figura 7: Esquema do acessório para Reflectância Especular.³⁶

³⁶ Manual Perkin Elmer do Acessório de Reflectância Especular, Norwalk-Connecticut, 1988.

III.2d - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Utilizamos um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, que pertence ao Laboratório de Sistemas Integrados, situado na Escola Politécnica-USP. O aparelho permite a realização de um mapeamento da superfície da amostra nos proporcionando assim um esclarecimento maior da formação das matrizes e dos respectivos compostos de intercalação.

III.2e - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE):

Para a aquisição dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica, utilizamos um espectrômetro da Bruker ESP 300E EPR, do Laboratório de RPE da UFPR. O espectrômetro é constituído por uma fonte de radiação magnética e um detector, chamados de ponte de microondas. Conta ainda, com um processador de sinais e um controle eletrônico, ligados a um computador, que é utilizado para analisar os dados, tanto quanto para coordenar todas as unidades para a aquisição do espectro.³⁷

³⁷ Manual de Operação do Espectrômetro Bruker ESP 300E EPR.

IV - COBRE FTALOCIANINA TETRASSULFONADA (CuPcTS)

IV.1 - Comportamento Eletrônico

Visando o desenvolvimento de metodologias de intercalação com macromoléculas, foi dada preferência a um composto que apresentasse boa solubilidade em água, e que fosse um derivado macrocíclico planar com propriedades químicas e físicas interessantes. As ftalocianinas metaladas (PcM) em geral, não são solúveis em água, porém na forma livre (Pc) podem ser protonadas, sendo assim suficientemente solúveis em soluções aquosas de ácidos.^{38,39} Nas ftalocianinas metaladas grupos funcionais polares podem ser adicionados no anel benzênico da molécula proporcionando assim uma solubilidade em água prontamente acessível.⁴⁰ Mesmo com maior solubilidade em água, a formação de dímeros e agregados moleculares é comum ocorrer com os sulfonatos e os carboxilatos.^{40,41}

Sabendo que essas características eram essenciais, escolhemos como macrocíclico padrão uma ftalocianina de cobre com quatro grupos sulfônicos (RSO_3^-) ligados nos anéis benzênicos periféricos, *figura 8*, proporcionando assim uma densidade de carga negativa ao ligante macrocíclico.^{40, 42}

³⁸ Gaspard, S; Verdaguer, M. e Viovy, R. - J. Chem. Research (S), 1979, 271.

³⁹ Gaspard, S; Verdaguer, M. e Viovy, R. - J. Chim. Phys., 1972, 1740-1747.

⁴⁰ Sobbi, A.K.; Wöhrle, D. e Schlettwein, D. - J. Chem. Perkin Trans. 2, 1993, 481-488.

⁴¹ Darwent, J.R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G. e Richoux, M.C. - Coord. Chem. Reviews, 44, 1982, 83-126

⁴² Aroca, R. e Martin, F. - J. of Raman Spectroscopy, 17, 1986, 243-247.

figura 8: Molécula da copper phthalocyanine-3,4',4'',4'''- tetrasulfonic acid, tetrasodium salt - *CuPcTS*.⁴²

Os espectros eletrônicos das porfirinas planares e sistemas macrocíclicos substituídos, como ftalocianinas e porfirazinas, em solução são facilmente caracterizados por uma banda de intensa absorção na região de 600-800 nm (IR-próximo) conhecida como banda Q e uma outra na região de 300-400 nm (UV-próximo) denominada banda B ou Soret.³⁸⁻⁴³ No estado sólido as absorções são preservadas, embora ocorra alargamento e divisão da banda devido às fracas interações moleculares.⁴⁰ A primeira banda é devida às transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Para os macrocíclicos com a base livre (Pc), esta banda aparece dividida em duas igualmente intensificadas, que tem sido interpretada em termos de desvios da simetria D_{4h} causado pela presença de átomos de H ocupando o centro do macrocíclico⁴⁴. No diagrama de níveis de energia da **figura 9**, distingue-se claramente a diferença entre os orbitais de ligação envolvidos quando temos uma solução e quando temos o sólido.

⁴³ Lee, L. K.; Sabelli, N.H. e LeBreton, P.R. - J. Phys. Chem., 86, 1982, 3926-3931.

⁴⁴ Ledson, D.L. e Twigg, M.V. - Inorg. Chim. Acta, 13, 1975, 43-46.

figura 9: Níveis de energia para as metalo-ftalocianinas: **a)** solução (não tem ligação fora do plano), **b)** no sólido ($3d_z^2$ faz ligação somente fora do plano).⁴⁸

Com o objetivo de melhor entendermos esse comportamento eletrônico, obtivemos quatro espectros eletrônicos, ou seja, **a)** um para o pó da ftalocianina, **b)** um para uma solução aquosa de 10^{-4} M, e de um filme formado sobre uma placa de vidro, à partir da solução 10^{-4} M deixando simplesmente evaporar o solvente a temperatura ambiente. Esse filme se formou de uma forma bem homogênea, pois a evaporação do solvente foi lenta, proporcionado o tempo de organização necessário à formação de camadas. A área foi de aproximadamente 2 cm^2 . Com esse filme foram obtidos os espectros eletrônicos: **c)** por transmissão e **d)** por reflectância.

Os espectros apresentados na **figura 10.1**, têm em comum a forte banda característica na região de 600-800 nm (IR-próximo) ou banda Q. Para o espectro da solução (por transmissão) e do pó (por reflectância) as duas bandas englobadas pela banda Q, apresentaram diferenças pequenas justificando a interpretação de Sobbi e col.⁴⁰, de que ocorre formação de maior quantidade de monômeros para a solução (675 nm), e no sólido prevalece a formação do dímero (630 nm), ver **tabela 1**.

figura 10.1: Espectros eletrônicos para a CuPcTS; em três formas diferentes: *a) Solução* (10^{-4} M), *b) Pó* (Reflectância), *c) Filme* (Transmissão).

Tabela 1: Principais bandas dos espectros eletrônicos da CuPcTS:

$\lambda = \text{nm}$	Forma de Pó Reflectância	Sol. 10^{-4} M (Trans)	Filme por Transmissão	Filme por Reflectância
Banda 1	380	338	390	412
Banda 2	620	630	625	556
Banda 3	675	664	690	620-800

Diferenças mais significativas foram observadas nos dois espectros eletrônicos obtidos para o filme, por transmissão (*c*) e reflectância (*d*), conforme relacionados na *tabela 1* e apresentados na *figura 10.2*. No espectro obtido por transmissão aparece uma banda em 390 nm e a banda Q de uma forma bem larga, da qual podemos separar duas com intensidades bem próximas sendo estas em 625 nm e 690 nm, equivalendo aos dois espectros obtidos para o pó e para a solução; enquanto que no espectro obtido por reflectância ocorre inversão de intensidades,

de forma bem diferenciada em relação aos demais espectros. Um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção Q, poderia ser devido à formação de agregados moleculares pelas ftalocianinas carregadas, do tipo dímeros e oligômeros.^{40, 45, 46, 47} Contudo, isso não é observado no espectro por transmissão. Na realidade, nessa região de alta absorção as ftalocianinas são refletores metálicos, e o máximo de reflexão corresponde ao máximo de absorção do cristal⁴⁸.

figura 10.2: Espectros eletrônicos para a CuPcTS, na forma de filme:
c) por *Transmissão* e d) por *Refletância*

Em geral, quando uma radiação incidente interage com a superfície, absorção e reflexão ocorrem com proporções relativas que dependem da propriedade óptica do material. As propriedades ópticas são especificadas pelo índice de refração do complexo $\tilde{n}(\tilde{\nu})$ no número de onda $\tilde{\nu}$ conhecido. A

⁴⁵ Daraio, M.E.; Aramendía, P.F.; Román, E.A.S. e Braslavsky, S.E. - Photochem. Photobiol., 54,1991, 367.

⁴⁶ Yang, Y.C., Ward, J.R. e Seiders, R.P. - Inorg. Chem., 24, 1985, 1765-1769.

⁴⁷ Abel, E.W.; Pratt, J.M. e Whelan, R. - J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 509.

⁴⁸ Day, P. e Williams, R.J.P. - J. Chemical Physics, 37, 3, 1962, 567-570

transmissividade, $\iota(\tilde{\nu})$, de uma espécie sólida de espessura d , depende de ambos os efeitos absorção e reflexão. Claramente, para espécimes em pó (em emulsão ou pastilhas), o experimento é essencialmente aquele de determinação do espectro de transmissão embora, como explicado, a reflectância e o tamanho da partícula podem causar maiores distorções no espectro.⁴⁹

Os metais quando devidamente polidos apresentam um alto índice de reflexão, tanto para luz visível quanto para as regiões de UV e IR, originando uma *reflexão especular*, devido ao campo elétrico gerado pela intensa absorção óptica na região da superfície do metal. Isto resulta num *espectro de reflectância especular*, que pode apresentar modificações em relação ao ângulo de incidência da luz⁵⁰. Este efeito é bastante visível no cobre e no ouro. Por exemplo, a reflexão máxima para o ouro está na região do amarelo, enquanto que um filme fino de ouro é verde por transmissão.

A reflexão especular ocorre também para materiais não metálicos. Muitos semicondutores são escuros quando finamente divididos, porém apresentam um brilho metálico em sua superfície quando estão na forma de filmes finos. Usualmente a cor de um material é devida à luz branca que chega e é seletivamente absorvida pelo material, e quando refletida, a cor corresponde às frequências menos absorvidas. No caso de materiais coloridos devido à reflexão especular, a cor corresponde ao comprimento de onda que o material absorve mais fortemente⁴⁹, conforme podemos observar nos espectros da *figura 10.2*.

⁴⁹ Cheetham, A.K. e Day, P. - Solid State Chemistry - Techniques, Clarendon Press Oxford, 1987, Cap. 9, 340-341.

⁵⁰ Duffy, J.A. - 'Bonding, energy levels and bands in inorganic solids' - John Wiley & Sons Inc., New York, 1990, Cap. 3, 90-94.

V - COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO

V.1 - *Preparação da Matriz e dos Compostos de Intercalação:*

A preparação da matriz de pentóxido de vanádio hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$), foi desenvolvida conforme descreve Lemerle et al^{51, 52}, incluindo as adaptações realizadas por H.P. Oliveira⁵³.

V.1a - *Síntese da Matriz de Pentóxido de Vanádio Hidratado:*

Seguindo as referências acima, foi preparada uma solução de metavanadato de sódio de concentração 0,1 M. Em seguida, percolou-se esta solução em uma coluna com resina de troca iônica na forma ácida⁴⁸⁻⁵⁰. A resina é acondicionada na forma ácida utilizando-se uma solução de HCl (1 M), lavando-se em seguida com água desionizada para eliminar o excesso de ácido, bem como o cloreto liberado. Da coluna sai uma solução de coloração alaranjada, resultante da formação do ácido polivanádico que em seguida se polimeriza por um processo auto-catalítico, após uma semana em repouso à temperatura ambiente, gerando uma suspensão vermelha-escura do gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ^{51, 54}. Esta suspensão é então utilizada na preparação das matrizes de pentóxido de vanádio por evaporação à temperatura ambiente^{52, 55}.

⁵¹ J. Lemerle, L. Nejem e J. Lefevre, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 17, 1980.

⁵² N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Nejem e J. Lefevre, Inorg. Chem., 21, 2758, 1982.

⁵³ H. P. Oliveira, Compostos de intercalação de óxido de vanádio - Tese de doutoramento, 1994.

⁵⁴ J.K. Bailey, G.A. Pozarnsky e M.L. Mecartney, J. Mater. Res., 7 (9), 2530, 1992.

⁵⁵ P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi e J. Livage, Mat. Res. Bull., 16, 669, 1981.

Várias determinações por análise gravimétrica tem demonstrado uma variação na quantidade de água da matriz de vanádio^{51, 53 56}, relacionada com fatores tais como: temperatura ambiente, umidade relativa, e velocidade de evaporação no processo de formação das matrizes. Assim a melhor maneira de expressar a formulação para a matriz de pentóxido de vanádio é $V_2O_5.nH_2O$ ^{52, 53}, podendo n variar entre 1,6 a 2,5 moléculas de água.

V.1b - Preparação e Acompanhamento da Formação das Matrizes:

Preparamos 3 amostras de matriz de pentóxido de vanádio sobre lâminulas de microscópio, sendo que em cada uma delas foi colocado 0,3 ml da solução polivanádica e deixada secar com o seguinte critério:

- uma delas foi deixado secar em ambiente aberto e levou cerca de 10 horas para estar totalmente seca (está observação é visual, e é a mesma utilizada cada vez que preparamos uma matriz para utilizar como hospedeira);
- as outras duas foram mantidas no interior de placas de petri (ambiente fechado) e precisaram cerca de 60 horas para estarem secas, conforme observado para a primeira.

As três matrizes foram mantidas todo o tempo juntas para que sofressem os mesmos efeitos de temperatura e de umidade relativa, conforme acompanhamento pelo higrômetro manual, *tabela 2*. Após termos constatado que as 3 matrizes estavam secas, foram deixadas em repouso por mais alguns dias, totalizando assim uma semana de reação de formação da matriz.

⁵⁶ T. Yao, Y. Oka e N. Yamamoto - Mat. Res. Bull., 27, 669, 1992.

Estando estas prontas começamos a realizar um mapeamento das amostras para tirarmos as conclusões que precisavamos. Primeiramente, observando diretamente as matrizes, pudemos verificar que as duas amostras que secaram dentro das placas de petri apresentavam coloração mais clara que a amostra que secou fora. Acreditamos que isso foi devido à maneira como ocorreu a perda de água, pois observamos que esse processo ocorre das extremidades da amostra para o seu interior. A presença de um ambiente mais saturado de vapor de água pode contribuir, não permitindo uma aeração eficiente da matriz, afetando a quantidade de V^{4+} ^{57, 58, 59}.

Tabela 2 - Controle da temperatura ambiente e da umidade relativa durante o processo de preparação das matrizes.

T₁ (temperatura ambiente) °C	T₂ (temp. de referência de umidade saturada) °C	% de Umidade Relativa (UR)
25,5	22,5	76
26,5	22,5	69
24,0	21,5	79
23,0	19,9	70
20,0	18,0	81
24,5	21,0	72
25,0	21,0	68
26,0	22,0	69
23,5	20,0	68
26,5	20,5	55
23,5	21,0	78
23,0	20,0	74

T₁ médio = 24,2

%UR_{média} = 71,6

⁵⁷ E. Ruiz-Hitzky and B. Casal - J. Chem. Soc. - Faraday Trans. 1, 1986, 82, 1597-1604.

⁵⁸ B. Casal and E. Ruiz-Hitzky, M. Crespín and D. Tinetti - J. C. Galván, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1989, 85(12), 4167-4177.

⁵⁹ E. Ruiz-Hitzky, ELQUI III (Terc. Esc. Latinoamer. de Quím. Inorg.), Santiago do Chile, Oct. 1993.

V.1c - Preparação da Matriz Hospedeira de Pentóxido de Vanádio:

A preparação da matriz hospedeira de um modo geral é sempre realizada sobre o substrato (placa de vidro ou em placa de vidro recoberta com ITO). A solução do ácido polivanádico é adicionada e deixada secar evaporando o solvente à temperatura ambiente. Esses filmes formados sobre os substratos são sempre reproduzidos através do controle da quantidade de solução adicionada, para assim termos sempre uma mesma área com uma espessura mais ou menos definida, ver cálculo da espessura no item VI.1. Para a placa de vidro que tem uma área aproximada 9 cm^2 ($2,5\text{ cm} \times 3,5\text{ cm}$) é colocado um volume de $0,3\text{ ml}$ normalmente distribuído numa área de $2,25\text{ cm}^2$ ($1,5\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$); enquanto que para a placa de ITO (vidro condutor a base de óxido de índio e estanho) utilizamos um volume bem menor em razão da sua área ser de aproximadamente $1,1\text{ cm}^2$ ($0,7\text{ cm} \times 1,6\text{ cm}$) ou seja o volume adicionado equivale a $0,1\text{ ml}$ ocupando uma área de $0,7\text{ cm}^2$ ($0,7\text{ cm} \times 1\text{ cm}$), restando assim na placa somente uma parte não recoberta por onde foi fixada para estudos de espectroscopia eletrônica, difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e ensaios de eletroquímica.

V.1d - Obtenção dos Compostos de Intercalação:

Dois procedimentos de intercalação foram empregados. No primeiro, a solução do convidado foi diretamente adicionada sobre o filme de pentóxido de vanádio previamente preparado, seguido ou não de lavagem após a secagem. O segundo mecanismo consistiu em preparar o filme, deixando uma das bordas da placa de vidro totalmente recoberta de pentóxido de vanádio; após secar, este filme é suspenso por uma garra e deixado apenas em contato com a superfície da solução

do convidado, durante um certo tempo. O tempo de reação está diretamente ligado ao grau de desidratação da matriz no processo de formação e com a quantidade de convidado intercalado, como veremos mais adiante. Esse segundo mecanismo descreveremos como sendo “Intercalação por Ascensão Capilar”.

V.1e - Intercalação de CuPcTS na Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ - Compósito I

Preparamos 5 filmes de pentóxido de vanádio hidratado em placas de vidro com aproximadamente 2 cm^2 de área. Após secar estes filmes por 24 horas, preparamos uma solução com 10 mg de cobre ftalocianina tetrasulfonada (MM = 984,26 g) dissolvida em 10 ml de HCl (0,01 M), representando assim uma concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, para ser adicionada sobre estes filmes, na seguinte proporção:

- * Filme 1 $\Rightarrow$ apenas a matriz de vanádio;
- * Filme 2 $\Rightarrow$ 20 $\mu\text{-mol}$ de CuPcTs;
- * Filme 3 $\Rightarrow$ 40 $\mu\text{-mol}$ de CuPcTs;
- * Filme 4 $\Rightarrow$ 80 $\mu\text{-mol}$ de CuPcTs;
- * Filme 5 $\Rightarrow$ 120 $\mu\text{-mol}$ de CuPcTs;

Essas quantidades foram sendo adicionadas a medida que se evaporava o solvente a temperatura ambiente, num proporção de 20 $\mu\text{-mol}$ a cada adição. Após 5 dias em repouso, realizamos os testes de caracterização para estabelecer o efeito de concentração de convidados na matriz de pentóxido de vanádio hidratado.

V.1f - Intercalação de CuPcTS na Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ - (Compósito II)

Conforme descrito para o *Compósito I*, realizamos uma nova intercalação utilizando agora 6 filmes de matriz de vanádio. A intercalação obedeceu o mesmo mecanismo empregado no item V.1e, com a diferença que nesses filmes a quantidade de CuPcTS adicionada, tende para uma saturação superior ao do item anterior, e teve a seguinte relação:

- * Filme 1 $\Rightarrow$ 40 μ -mol de CuPcTs;
- * Filme 2 $\Rightarrow$ 80 μ -mol de CuPcTs;
- * Filme 3 $\Rightarrow$ 100 μ -mol de CuPcTs;
- * Filme 4 $\Rightarrow$ 120 μ -mol de CuPcTs;
- * Filme 5 $\Rightarrow$ 160 μ -mol de CuPcTs;
- * Filme 6 $\Rightarrow$ 200 μ -mol de CuPcTs;

O objetivo dessa nova sequência de intercalados, foi obter material para análise quantitativa de espécies inseridas. Para tanto esse material, foi caracterizado por meio de espectroscopias eletrônica de transmissão e de reflexão; e vibracional (FTIR).

Esses compósitos foram devidamente lavados com água desionizada e acetona, e em seguida secados por aproximadamente 5 min. a temperatura de 80°C. O processo de lavagem foi efetuado três vezes, sempre com o mesmo procedimento. Durante esse processo o filme se desprende da placa de vidro. Aproveitando este fato, deixamos o filme secar, segurando apenas uma das pontas, para termos os filmes soltos da placa. Com isso ficou mais simples a obtenção do espectro vibracional sem a necessidade de destruir os filmes ou de utilizar um elemento dispersante.

O cálculo quantitativo de espécies intercalada foi realizado pela porcentagem de C e N encontrado em cada um dos filmes, pois a matriz propriamente dita, não apresenta esses elementos em sua composição. A determinação foi realizada pelo Laboratório de Análise Elementar do IQUSP, com um equipamento Perkin Elmer, CHN 240. Os teores dos respectivos elementos, nos proporcionam a estimativa média de CuPcTS intercalada. Na *tabela 3* estão relacionados os valores em porcentagem de C e N, que foram revertidos em porcentagem total de CuPcTS presente em cada filme.

Tabela 3: Porcentagens de C e N encontrado nas Matrizes de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ em função da quantidade de CuPcTS adicionada em cada um dos filmes do *Compósito II*.

<i>filmes</i>	ENCONTRADO		
	% C	% N	% CuPcTS
1	1,13	0,21	2,00
2	1,65	0,45	4,00
3	1,57	0,55	4,40
4	1,95	0,51	4,80
5	2,43	0,83	6,50
6	2,41	1,14	7,50

Na *tabela 3.1*, relacionamos os teores de CuPcTS adicionada e encontrada, para avaliar e comparar o excesso de material removido com a lavagem. Pela diferença calculada em termos de porcentagem removida, observamos que esse valor para os dois primeiros filmes foi igual a 50%, aumentando para 62,5% para o sexto filme. Podemos então, avaliar que o processo de lavagem foi bastante válido, proporcionando assim uma alternativa mais proveitosa da metodologia de intercalação. Os valores da *tabela 3.1*, foi plotado

(*gráfico 1*) para expressar melhor a diferença de material removido entre a fração adicionada e a encontrada.

Tabela 3.1: Relação da quantidade de CuPcTS adicionada e encontrada nos filmes do *Compósito II*, resultando numa diferença de material removido.

<i>filmes</i>	<i>CuPcTS (μ-mol)</i>		<i>diferença</i>	
	<i>adicionada</i>	<i>encontrada</i>	(μmol)	%
1	40	20	20	50
2	80	40	40	50
3	100	44	56	56
4	120	48	72	60
5	160	65	95	60
6	200	75	125	62,5

gráfico 1: Relação da fração molar de CuPcTS (adicionada, intercalada) para os filmes do *Compósito II*.

V.1g - Intercalação de CuPcTS na Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ - “Por Ascensão Capilar”-(Compósito III)

Partindo da solução de CuPcTS ($1,02 \times 10^{-4}$ M), colocamos 3 ml desta num pequeno béquer. A matriz sobre placa de ITO foi preparada com o devido cuidado para que a placa ficasse recoberta desde as bordas para facilitar e acelerar o processo de capilaridade. Com isto preparado, suspendemos a placa presa por uma garra (tipo jacaré) e aproximamos a placa da solução deixando-a apenas encostada na superfície da solução de CuPcTS. No primeiro momento já foi possível observar o início da subida da solução pela matriz; passado aproximadamente 5 horas foi observado que o processo de ascensão capilar já havia atingido o meio da matriz.

Após esta observação foi deixado “reagir” por mais um tempo completando assim 20 horas de contato solução/matriz. No final deste tempo observamos que a matriz estava completamente “molhada” e “inchada”, e concluímos que o processo de ascensão capilar ocorreu e de uma certa forma havia saturado toda a matriz já que ela se encontrava totalmente úmida/inchada. Com esta afirmação restava confirmar se junto com o solvente havia “subido” também o CuPcTS, e assim confirmado teríamos um método bem melhor de intercalação e muito mais limpo do ponto de vista da superfície da matriz. A seguir realizamos as devidas caracterizações para confirmar o efeito esperado, ou seja a intercalação por Ascensão Capilar.

VI - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO

VI.1 - Cálculo da Espessura da Matriz de Pentóxido de Vanádio

Hidratado

Durante o processo de acompanhamento do comportamento eletrônico das matrizes em estudo, tanto na espectroscopia de reflectância quanto por transmissão foi observado, com o auxílio do espectrofotômetro Guided Wave, franjas de interferência. Essas franjas são ocasionadas pela interferência da radiação refletida internamente entre a cela com a radiação transmitida diretamente através da cela⁶⁰, *figura 11*.

figura 11: Ilustração de uma reflexão interna⁶⁰

Como descrevemos, nossas amostras são preparadas sobre placas de vidro recobertas com uma camada de óxido de estanho/índio (ITO), o que nos proporciona um bom substrato, uma vez que podemos manipulá-los sem danificar nossas matrizes hospedeiras. Com esta facilidade em manipular as amostras obtivemos espectros tanto por reflectância quanto por transmissão. Na transmissão,

⁶⁰ K. E. Stine, 'Beckman Infrared Laboratory Manual', 1970, Beckman Instruments Inc.

obtivemos as franjas mais definidas uma vez que estas são favorecidas pela presença do substrato, que está substituindo a cela, como representado na *figura 11*. Para calcularmos a espessura da matriz, escolhemos um dos espectros onde apareciam as franjas e as focalizamos para melhor visualização das mesmas, *figura 12*. O processo de caracterização eletrônica foi realizado através de um mapeamento da amostra (7-8 espectros por amostra), proporcionando assim indicação da homogeneidade da amostra.

Para um dado espectro, como na *figura 12*, destacamos as franjas entre os comprimentos de onda de 670 nm á 950 nm, totalizando assim 10 franjas. Com esses valores numéricos obtidos aplicamos na fórmula para o cálculo da espessura⁶⁰.

$$t = \frac{5M}{\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2} \quad (\text{equação 1})$$

onde; t = espessura (mm) se $\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = \text{cm}^{-1}$

M = quantidade de franjas completas no intervalo de comprimento de onda selecionado.

Para os cálculos em questão utilizamos os seguintes valores de comprimentos de onda (λ), e respectivas frequências ($\tilde{\nu}$):

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 670 \text{ nm} & \Rightarrow & \tilde{\nu}_1 = 14.925 \text{ cm}^{-1} \\ \lambda_2 &= 950 \text{ nm} & \Rightarrow & \tilde{\nu}_2 = 10.526 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Efetuamos o cálculo e obtivemos o valor aproximado da espessura média das matrizes, como sendo de 0,0113 mm ou $113 \times 10^3 \text{ \AA}$. Com o valor da espessura em $\text{\AA}$, e tendo como referência a distância interlamelar já conhecida, ou

seja, 11,55 Å, esses dois valores juntos nos proporcionam uma estimativa média da quantidade de lamelas na matriz de vanádio utilizado em nossos trabalhos. Utilizamos o seguinte raciocínio para este cálculo:

$$\text{Quant. lamelas} = \text{espessura } \text{\AA} / \text{distância interlamelar } \text{\AA} \quad (\text{equação 2})$$

Fazendo a aplicação dos valores calculado na equação 2, temos o seguinte resultado:

$$113 \times 10^3 \text{ \AA} / 11,55 \text{ \AA} \cong \underline{10.000 \text{ lamelas}}$$

Assim temos uma definição aproximada das dimensões do nosso hospedeiro.

figura 12: Espectro Eletrônico da Matriz de Pentóxido de Vanádio, cujas franjas de interferência foram utilizadas para calcular a espessura da matriz.

VI.2 - Difractometria de Raio-x.

VI.2a - Compostos de Intercalação com CuPcTS - COMPÓSITO I.

De acordo com a intercalação realizada no item V.1e, foi feito um acompanhamento da variação da distância interlamelar da matriz em função da quantidade de convidado ‘inserido’ ou ‘adicionado’ durante a reação de intercalação.

Os valores da distância interlamelar média ($d_{\text{médio}}$) foram calculados pela indexação (*tabela 4*) dos picos apresentados em cada um dos difratogramas como *001* e calculados pela relação de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), para cada um dos filmes de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ intercalado com CuPcTS, *figura 14.b*. Com essas distâncias médias observamos um efeito de compactação da matriz em consequência do aumento gradativo de espécies intercaladas.

Tratando-se de composto de intercalação, a idéia principal é de que deveria ocorrer um aumento do espaçamento interlamelar, já que se trata de uma matriz bidimensional e com grande flexibilidade, em razão das forças intralamelares serem mais fortes que as forças interlamelares. Isso deve dar à matriz um caráter anisotrópico muito característico, bem como justifica o fato da reação ocorrer de forma topotática⁵³.

Para o primeiro valor calculado temos a distância interlamelar média para a matriz sem convidado de 14,52 Å, e esse valor está acima do valor da literatura⁴⁸⁻⁵⁰. Justificamos essa diferença, lembrando que a distância de 11,55 Å se deve a matriz que possui 1,6 moléculas de água por V_2O_5 , ou seja, segundo a literatura, esse processo de controle da quantidade de águas interlamelares é realizado lavando-se o filme com acetona e posteriormente secando-se a 60°C por um determinado tempo. Nesses experimentos evitamos o processo de secagem,

pois verificamos que o filme resseca demais, e acaba se desprendendo da placa de vidro, dificultando o seu armazenamento para futuros testes.

figura 13: Arranjos possíveis para a intercalação de CuPcTS na Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Vale observar que todos os filmes que pertencem a um mesmo lote de obtenção sofreram o mesmo procedimento, o que evita assim uma diferença de tratamento recebido. No entanto para os compostos de intercalação a única diferença é a quantidade de solução adicionada em cada um dos filmes o que faz com que os que receberam mais quantidade de solução ficassem mais tempo molhado. Portanto, era de se esperar que também por isso, apresentassem uma distância interlamelar média superior e não o contrário como observamos.

Quanto à diminuição da distância lamelar em razão da quantidade de composto adicionado, acreditamos que a compactação pode ser devida à inserção das moléculas de CuPcTS ocorrer de forma paralela ao plano basal, **figura 13**, em substituição as moléculas de águas interlamelares. Pois, a inserção perpendicular não é compatível com as dimensões da molécula, estimada em $18 \text{ \AA}$,⁶¹ e portanto superior à distância interlamelar encontrada.

⁶¹ M. Ogawa and K. Kuroda - Chem. Rev. 95, 1995, 399-438.

Tabela 4: Indexação dos principais picos da Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e dos Compostos de Intercalação com a CuPcTS, e as respectivas distâncias interlamelares média.

		<i>Compostos de Intercalação com CuPcTS</i>									
		<i>Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$</i>		filme 1 (20 μmol)		filme 2 (40 μmol)		filme 3 (80 μmol)		filme 4 (120 μmol)	
<i>n</i>		2 θ	d (Å)	2 θ	d (Å)	2 θ	d (Å)	2 θ	d (Å)	2 θ	d (Å)
1		6,2	14,33	6,6	13,37	7,0	12,61	7,6	11,62	7,7	11,47
2		11,8	14,98	12,2	14,92	12,0	14,73	na	-	na	-
3		18,5	14,37	18,5	14,37	18,0	14,77	na	-	na	-
4		24,2	14,69	24,2	14,69	24,0	14,81	24,2	14,69	24,2	14,69
5		31,0	14,41	31,4	14,23	31,5	14,18	32,0	13,97	32,2	13,88
6		37,5	14,37	38,3	14,08	39,0	13,84	40,5	13,35	40,6	13,31
d_{média}		14,52 Å		14,27 Å		14,15 Å		13,40 Å		13,33 Å	

OBS: - na $\rightarrow$ não apresenta este pico de difração;

- *n* $\rightarrow$ ordem de difração dos picos; - d (Å) $\rightarrow$ distância interlamelar

Para as distâncias médias calculadas e relacionadas conforme *tabela 4*, e difratogramas da *figura 14.b*, tiramos as seguintes observações. Dentre os picos característicos da matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ os que mais sofrem deslocamento são os correspondentes aos de ordem de difração de números 1, 5 e 6, seguindo a respectiva ordem de deslocamento. Outra característica bem evidente é a diminuição da intensidade dos picos de ordem 2 e 3 até seu total desaparecimento, em função do aumento da concentração de convidados intercalados. Esses efeitos são vistos como diminuição da cristalinidade da matriz, ou seja o empilhamento das lamelas se torna mais desordenado.⁵³

Os difratogramas foram obtidos sempre sob as mesmas condições, ou seja, numa velocidade do papel de 20 cm seg⁻¹ e uma contagem de 4x10³ C.P.S, nos dando a oportunidade de relacionar diretamente um difratograma com o outro sempre respeitando as suas respectivas intensidades, *figura 14.b*.

Podemos visualizar melhor o comportamento das distâncias interlamelares, se traçarmos um gráfico onde as ordenadas são funções diretas das

quantidades de solução de CuPcTS adicionada, pela distância interlamelar média calculada, *figura 14.a*. Este gráfico nos mostra uma linha ascendente que representa a compactação da distância interlamelar da matriz em função da substituição das águas interlamelares pelas moléculas de CuPcTS.

A primeira fração de água que é eliminada ou substituída, na matriz de pentóxido de vanádio hidratado, representa uma distância interlamelar média de 8,75 Å, com $n = 1,1$ H₂O por unidade V₂O₅.⁵¹⁻⁵⁴

Assim efetuamos o cálculo da diferença entre a distância interlamelar média para o filme 5 (13,33 Å) e a distância de 8,75 Å, obtendo uma diferença de 4,58 Å; valor que pela literatura⁶¹ corresponde a orientação paralela da molécula de CuPcTS em relação as camadas de V₂O₅.nH₂O na forma de filme, *figura 13A*.

d (Å)	μmol
14,52	0
14,27	20
14,15	40
13,40	80
13,33	120

figura 14.a: Relação entre a quantidade de CuPcTS adicionada (μmol) versus a distância interlamelar média dos compostos de intercalação (Å).

figura 14.b: Difrátogramas da: A) Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e dos compostos de intercalação com a Cobre Ftalocianina Tetrasulfonada, em várias concentrações: B) $20 \mu mol$, C) $40 \mu mol$, D) $80 \mu mol$, E). $120 \mu mol$.

VI.2b - Composto de Intercalação com CuPcTS - “Por Ascensão Capilar” - COMPÓSITO III.

Como descrevemos no item V.1g, necessitávamos de uma solução e uma forma definitiva de intercalar nossas moléculas convidadas na matriz de pentóxido de vanádio hidratado. Para tanto realizamos a intercalação pelo método denominado de Ascensão Capilar. Nosso mapeamento eletrônico por reflectância mostrou que esse procedimento deixa a superfície da matriz ‘limpa’, ou seja diminui o problema de deposição de excesso de convidado na superfície. Era necessário então nos certificarmos da intercalação propriamente dita, assim de uma maneira usual realizamos a difração de raios-x para esta confirmação.

Para efeito de comparação, preparamos duas matrizes sobre a placa de ITO com o mesmo tamanho da placa e o mesmo volume da solução de ácido polivanádico. Apenas uma delas foi deixada suspensa por 20 horas com a extremidade em contato com a solução de CuPcTS. Com o resultado da difração de raios-x (*figura 15*) realizamos a indexação dos principais picos característicos da matriz de pentóxido de vanádio hidratado. A indexação dos picos é feita como 001 e para os cálculos utilizamos a relação de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), para obter a distância interlamelar [d (Å)], onde os valores estão relacionados na *tabela 5*.

Nessa relação podemos observar que a distância média interlamelar do composto de intercalação (15,17 Å) é igual à distância interlamelar da matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (15,10 Å), esse fato contradiz com os resultados apresentados anteriormente no item VI.2a, o que é justificado em termos de intercalação de mais moléculas de água, permanecendo assim junto ao sistema, após a reação de intercalação. Essa justificativa se deve ao fato do solvente (água) ser o principal responsável pelo processo de intercalação, ou seja expansão da matriz, através dos processos de ‘molhação’ e ‘inchação’ da mesma, e em seguida ocorre a

intercalação propriamente dita. Porém, lembramos que o tempo de contato entre a matriz e a solução de convidados, é de 3 à 5 vezes maior que no procedimento anterior, tanto que a parte da matriz que fica em contato com a solução se dissolve com o passar do tempo. Assim como no mecanismo anterior de intercalação não foi efetuado nenhum procedimento de lavagem ou secagem, após a reação.

Podemos destacar porém que, a intensidade dos picos de difração aumenta em relação à matriz, destacando-se mais os picos de ordem 001, 003, 004, 005. Sendo isto um indicio de que o composto de intercalação por ascensão capilar tem uma estrutura mais cristalina, o que faz acreditar que ocorra uma melhor ordenação das lamelas após a intercalação.

Tabela 5: Relação dos principais picos de difração da Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e do Composto de Intercalação por Ascensão Capilar.

	Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$			Composto de Intercalação		
n	2θ	θ	d (Å)	2θ	θ	d (Å)
1	5,6	2,8	15,78	5,5	2,75	16,07
2	11,5	5,7	15,52	11,4	5,7	15,52
3	17,8	8,9	14,95	17,6	8,8	15,12
4	23,8	11,9	14,95	23,6	11,8	15,08
5	30,4	15,2	14,70	30,6	15,3	14,61
6	36,6	18,3	14,73	36,8	18,4	14,65
	$d_{\text{média}} = 15,10 \text{ Å}$			$d_{\text{média}} = 15,17 \text{ Å}$		

OBS: - n = ordem de difração; - d (Å) → distância interlamelar

figura 15: Difratogramas: *a)* Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e do *b)* Composto de Intercalação por Ascensão Capilar.

VI.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

VI.3a - Mapeamento da Matriz de Pentóxido de Vanádio:

Para melhor elucidar o comportamento estrutural da matriz hospedeira, utilizamos um microscópio eletrônico de varredura, do Laboratório de Sistemas Integrados (LSI) da Escola Politécnica. Esta técnica possibilitou a realização de um mapeamento superficial de várias amostras da matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e de pontos diferentes em uma mesma amostra.

Com 4 pontos sequenciais registrados na forma de micrografias foi possível caracterizar a matriz de uma forma mais geral. Na *micrografia 1*, da *figura 16*, temos uma visão da superfície da matriz, revelando uma das características mais evidentes da matriz, que são as fibras de formação da matriz propriamente dita.^{8-10, 50} Essas fibras são melhor evidenciadas em função do tempo de preparação da matriz (tempo de secagem) o que leva a confirmação de que formam a rede cristalina da matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Na sequência a *micrografia 2* mostra em destaque, um conjunto de faixas ou fibras entrelaçadas.

Na *micrografia 3* registramos uma bolha de ar que estourou durante o processo de preparação da matriz. Esperávamos poder visualizar, pela aproximação e ampliação, as diversas lamelas que compõem a matriz, mas não foi possível. Mesmo assim pudemos confirmar que a formação das fibras cristalinas se desenvolvem por todo o interior da matriz e não somente na sua superfície.

Na quarta micrografia reservada ao mapeamento da matriz de pentóxido de vanádio, foi verificado o aparecimento de centros de nucleação. Estes centros apresentam-se com maior frequência nos filmes com maior tempo de preparação; pois o efeito tempo favorece o aumento da cristalinidade e de organização da rede cristalina da matriz de pentóxido vanádio. O ponto destacado

na *micrografia 4*, representa um dos vários centros de nucleação existente nos filmes micrografados.

figura 16: Micrografia 1 - Vista geral da superfície da Matriz de $V_2O_5.nH_2O$ (ampliação 3×10^2); Micrografia 2 - Destaque de uma das fibras entrelaçadas (ampliação 2×10^3), tensão de 20kV

figura 17: Micrografia 3- Destaca uma bolha de ar estourada (ampliação $1,5 \times 10^2$), Micrografia 4 - Mostra um centro de nucleação (ampliação 8×10^3), ambas na superfície da Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, e com tensão de 20kV.

VI.3b - Mapeamento da Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Intercalada com CuPcTS - COMPÓSITO I.

Após a caracterização superficial da matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ pela MEV, repetimos o mapeamento para a matriz intercalada conforme apresentação feita no item V.1f. Como o procedimento de intercalação até então utilizado era realizado adicionando a solução de CuPcTS sobre a matriz previamente preparada, não sabíamos se a deposição superficial do convidado estava ocorrendo ou não. Assim, realizamos o mapeamento para os 5 filmes preparados, sendo que um deles era apenas a matriz e essa já estava mapeada.

Para os 4 filmes que seguiram um tratamento de intercalação com quantidades variadas de convidado adicionado, percebemos formação de microcristais sobre a superfície da matriz, *micrografias de 6-9*. A quantidade desses microcristais aumentava em função do filme mapeado e a sequência de mapeamento recebeu a mesma ordem dos compostos de intercalação inicial, ou seja, com o aumento da quantidade de solução adicionada aumenta consideravelmente a quantidade de material depositado. Esses pontos são bastante brilhantes e apresentam espectros eletrônicos semelhantes à CuPcTS livre.

Apresentamos na sequência as micrografias de números 5, 6, 7, 8 e 9, respectivamente para os filmes de número 1, 2, 3, 4 e 5. A sequência mostra a matriz não intercalada com a superfície limpa e as matrizes que foram recebendo uma quantidade crescente de solução de CuPcTS. Observamos que o aumento de cristais superficiais é relativamente crescente com a proporção do material adicionado.

figura 18: Micrografias 5 - Filme 1 (ampliação 1×10^3), Micrografia 6 - Filme 2 (ampliação 1×10^3), e Micrografia 7 - Filme 3 (ampliação 6×10^2), todas com tensão de 20 kV.

figura 19: Micrografias 8 - Filme 4 (ampliação 3×10^2), e Micrografia 9 - Filme 5 (ampliação 3×10^2), ambas com tensão de 20kV

VI.3c - Mapeamento da Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Intercalada com CuPcTS - “Por Ascensão Capilar” - COMPÓSITO III.

Assim como para a matriz pentóxido e para os compostos de intercalação por adsorção, realizamos um mapeamento de microscopia eletrônica para os compostos de intercalação obtidos pelo método de Ascensão Capilar. Nas *micrografias 10-12* é possível constatar que não há material residual sobre a

superfície. Como podemos ver, o processo de intercalação confere às fibras da matriz uma certa orientação devido ao mecanismo ser por ascensão.

Observamos que processo de intercalação, acontece mais rapidamente e com maior sucesso quando a matriz utilizada é recém preparada, ou seja, que leve no máximo 24 horas para ser intercalada. Pois a matriz oferece uma maior resistência a intercalação, quando se apresenta muito seca, devido a rede polimérica apresentar-se totalmente entrelaçada. Isto se aplica principalmente ao filme formado sobre a placa de vidro com ITO, que por possuir uma área pequena necessita de pouco material e seca com grande facilidade.

Na *micrografia 10* temos uma visão geral da matriz e como comentamos não há material depositado na sua superfície, na *micrografia 11* destacamos um ponto em particular que mostra uma fibra mais orientada e de um modo geral a quantidade de fibras anteriormente entrelaçadas, como aquela apresentada na *micrografia 2*, diminuiu consideravelmente.

Dos pontos mapeados tanto na matriz de pentóxido de vanádio quanto para os compostos de intercalação, um dos mais curiosos e que permanecem sempre bem distribuídos são os centros de nucleação. Ressaltamos que a cristalinidade do material pode ser relacionado com esses núcleos. De fato as fibras consideradas pela literatura¹⁰⁻¹² são os constituintes cristalinos da matriz. Pois partem sempre do centro de nucleação, e seguem para todos os sentidos. A *micrografia 12* destaca um desses centros de nucleação para a matriz intercalada.

figura 20: Micrografias 10 - Vista geral da superfície da matriz intercalada (ampliação $5,5 \times 10^2$), Micrografia 11 - destaque de um ponto que mostra uma fibra melhor orientada (ampliação 2×10^3), e Micrografia 12: - Centro de nucleação da matriz intercalada (ampliação 1×10^3), tensão de 20 kV.

VI.4 - Espectroscopia Vibracional

VI.4a - Raman Ressonante - Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$; Pó da CuPcTS e dos Compostos de Intercalação com CuPcTS - COMPOSTO I:

Com o auxílio de um aparelho de Raman Ressonante acoplado a um microscópio óptico, que possibilita a focalização do ponto a ser analisado, foi possível realizar um mapeamento da superfície dos filmes intercalados e da matriz. As amostras utilizadas são as mesmas citadas no item V.1e. Obtivemos ainda o espectro do pó da ftalocianina de cobre.

figura 21: Estrutura da unidade do V_2O_5 ; projeções nos: **a)** plano [010] e **b)** plano [001]⁶²

Analisando separadamente, conforme os trabalhos^{62,63,64} relacionados, no V_2O_5 cristalino o íon V^{5+} está na forma de coordenação 6, mas a estrutura é descrita como sendo uma bipirâmide trigonal distorcida (**figura 21a**). Nesta estrutura o átomo de vanádio forma cinco ligações, sendo: com o átomo O_A ($d_1 = 1,58 \text{ \AA}$); com o átomo O_B ($d_2 = 1,77 \text{ \AA}$); com o átomo O_C ($d_3 = 1,77 \text{ \AA}$ e $d_4 = 2,02 \text{ \AA}$)

⁶² L. Abello, E. Husson, Y. Repelin and G. Lucazeau - Spectrochimica Acta, vol. 39A, 7, 1983, 641-651.

⁶³ T.R Gilson, O.F. Bizri and N. Cheetham - J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 291-294.

⁶⁴ G.A. Khan and C.A. Hogarth - J. Materials Science, 26, 1991, 799-803.

e com o átomo de O da camada abaixo ($d_5 = 2,78 \text{ \AA}$). Assim, o óxido pertence ao sistema ortorrômbico e possui duas unidades de V_2O_5 por cela unitária, cujos parâmetros são $a = 11,510 \text{ \AA}$, $b = 4,369 \text{ \AA}$ e $c = 3,563 \text{ \AA}$. As bipirâmides estão assim ligadas no plano xy, formando lamelas, por fracas interações ao longo do eixo z que garantem a coesão entre duas camadas sucessivas. Estas forças que ligam as lamelas são atribuídas às ligações V-O₁ (sexta ligação do V^{5+}) da lamela adjacente, com um distância de $2,78 \text{ \AA}$, *figura 21b*. Os trabalhos de elucidação da estrutura da matriz de pentóxido de vanádio tem evidenciado a forma de pirâmides orientadas. Com isto a estrutura em torno do átomo de vanádio passa a ser muito semelhante ao óxido cristalino, porém o átomo de oxigênio abaixo da base piramidal pertence à molécula de água presente entre as camadas⁵³⁻⁵⁵, *figura 21b*.

Os espectros de Raman Ressonante (RR), foram obtidos na região espectral de 200 a 1800 cm^{-1} , sendo que o feixe de laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) é direcionado diretamente sobre a superfície do filme, sem a necessidade de destruir ou utilizar um elemento dispersante.

Para melhor evidenciar as frequências características da matriz e do composto de intercalação, relacionamos e realizamos a suas atribuições separadamente conforme segue. Na *figura 22.1* mostramos o espectro de RR da matriz e suas frequências relacionadas na *tabela 6*, essas atribuições foram realizadas em comparação com os modos vibracionais apresentados na literatura^{53, 62-64}. Na região de baixa frequência ($<400 \text{ cm}^{-1}$), são denotados como modos internos da unidade V_2O_5 : $\delta O_A V O_B$ (275 cm^{-1}), $\delta V O_C$ ($320, 350, 390 \text{ cm}^{-1}$).

Na região um pouco acima de 400 cm^{-1} , ou seja, uma banda relativamente larga em 410 cm^{-1} é atribuído ao modo $\delta V O_B V$ da ligação das duas unidades V_2O_5 no plano xy. Em aproximadamente 510 cm^{-1} temos um modo vibracional atribuído ao $\delta V O_C$, contudo nesta região, tem-se a presença de modos

vibracionais de água estrutural, devidos às oscilações rotacionais das moléculas da água, limitadas pelas interações com os átomos vizinhos⁵³.

Tabela 6: Frequências observadas para a matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, atribuições tentativas.⁶²⁻⁶⁴

n°	Frequências (cm^{-1})	Atribuições
1	275	$\delta O_A V O_B$
2	320	$\delta V-O_C$
3	350	$\delta V-O_C$
4	390	$\delta V-O_C$
5	410-420	$\delta V-O_B-V$
6	510	$\delta V-O_C$
7	670	$\nu V-O_C$
8	705	$\nu V-O_C$
9	890	$\nu O-V_2$
10	1023	$\nu V-O_A$

Obs: δ - deformação; ν - estiramento

figura 22.1: Espectro de Raman Ressonante da *Matriz* $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Os picos mais intensos em 670 e 705 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento da ligação VO_C . Temos ainda um modo vibracional na frequência de 1023 cm^{-1} que é atribuído ao estiramento da ligação VO_A . De todas os modos vibracionais relacionados na *tabela 6*, apenas o situado na frequência de 890 cm^{-1} é que apresenta uma maior dúvida de atribuição. Segundo Gilson⁶³ este modo é atribuído ao estiramento da ligação OV_2 entre as duas unidades V_2O_5 , enquanto que Khan⁶⁴, justifica em seu trabalho como sendo um novo pico em função da adição de B_2O_3 na formação de filme $\text{V}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$. O aparecimento do pico acontece a partir da relação de 80/20% na frequência de 900 cm^{-1} e depois, na relação de 70/30% desloca-se para 890 cm^{-1} , sugerindo um estiramento da ligação VOB . Khan afirma que em 100% de V_2O_5 ou B_2O_3 não ocorre a presença deste modo vibracional, fato inconsistente com os trabalhos de Gilson, e o nosso trabalho.

Partindo do mesmo princípio efetuado para a matriz de pentóxido de vanádio hidratado, obtivemos o espectro de RR para o pó da CuPcTS , *figura 22.2*. A atribuição das frequências relacionadas na *tabela 7*, foram feitas de acordo com o que descreve Aroca et al^{65,66,67,68}. Três picos são considerados mais notáveis para as aplicações analíticas: em 602 cm^{-1} correspondendo a vibrações do macrocíclico, em 1340 cm^{-1} , para o estiramento da ligação C-C do grupo pirrol e em 1542 cm^{-1} , para o estiramento C-N.

⁶⁵ R. Aroca and F. Martin - J. Raman Spectroscopy, 17, 1986, 243-247.

⁶⁶ C. Jennings and R. Aroca - Anal. Chem., 56, 1984, 2033-2035.

⁶⁷ C. Jennings and R. Aroca - J. Raman Spectroscopy, 15, 1, 1984, 34-37.

⁶⁸ R. Aroca - J. Raman Spectroscopy, 12, 3, 1982, 262-265.

Tabela 7: Frequências observadas para o pó de CuPcTS, atribuições tentativas.⁶⁵⁻⁶⁸

<i>n^o</i>	<i>Frequências (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuições</i>
1	508	δ - anel isoindol
2	602	respiração macrocíclico
3	685	respiração macrocíclico
4	747	vibração macrocíclico
5	830	vibração macrocíclico
6	878	vibração macrocíclico
7	958	respiração do benzeno
8	1031	δ C-H
9	1090	δ C-H
10	1135	δ C-H
11	1180	δ C-H
12	1215	ν C-H do anel isoindol
13	1266	δ C-H
14	1340	ν C-C pirrol
15	1398	ν do anel isoindol
16	1420	ν do anel isoindol
17	1447	ν do anel isoindol
18	1542	ν do grupo aza C-N
19	1606	ν do anel benzênico

Obs: δ = deformação; ν = estiramento

figura 22.2: Espectro de Raman Resonante do *Pó e CuPcTS*, $\lambda_{exc.} = 632,8$.

Na *figura 22.3*, mostramos a sobreposição de 6 espectros de RR, correspondendo a matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, pó da CuPcTs e dos compostos de intercalação com quantidade de CuPcTS variando de 200 μmol à 1200 μmol . Observamos que, nos dois compostos onde a quantidade de solução de CuPcTS foi adicionada em menor proporção, não ocorrem mudanças nos modos vibracionais da matriz; enquanto que nos outros dois onde foi adicionado maior quantidade de composto, observamos os modos vibracionais da matriz e do CuPcTS livre. Em virtude do aparecimento dos modos vibracionais da CuPcTS livre, percebemos que ocorre apenas um pequeno desdobramento da frequência situada em 1180-1215 cm^{-1} , picos 11 e 12 da *figura 22.2*, dividindo-o em dois; com um pequeno deslocamento da frequência de 1180 cm^{-1} sem no entanto alterar a posição do modo em 1215 cm^{-1} . Isto confirma os resultados de microscopia eletrônica, que apresentam para esses dois filmes a presença de cristais de ftalocianina na superfície da matriz, *micrografias 8 e 9*.

figura 22.3: Espectros de Raman Ressonante: *a)* Pó de CuPcTS, e dos Compostos de Intercalação, com variação de CuPcTS (μmol), do COMPOSTO I: *b)* 1200, *c)* 800, *d)* 400, *e)* 200 e da *f)* Matriz de Pentóxido de Vanádio Hidratado.

VI.4a1 - Variação da distância focal em relação a superfície da amostra.

Devido ao aparelho de Raman estar acoplado a um microscópio óptico, foi possível realizar um mapeamento do composto de intercalação variando a distância do foco óptico do aparelho. Essa foi uma tentativa de melhor caracterizar as interações entre a matriz hospedeira de pentóxido de vanádio e o respectivo convidado CuPcTS. Com esta variação esperava-se poder observar mudanças em outros modos vibracionais além dos já descritos, pois o efeito da variação focal era justamente para podermos focalizar pontos mais internos no composto de intercalação.

Na **figura 23** mostramos a sobreposição de quatro pontos focados na mesma amostra com diferença na distância focal. Podemos observar a perda de definição do espectro com aumento do grau de ruído a medida que ‘adentramos’ na amostra, principalmente para os modos vibracionais de intensidades baixas, como por exemplo a de 1606 cm^{-1} .

A mudança do plano focal leva a uma perda de sensibilidade para o espalhamento Raman da ftalocianina localizada superficialmente, sem acrescentar novos picos devido à ftalocianina intercalada, indicando possível supressão do efeito Raman no interior da matriz. Esses resultados, entretanto, são preliminares, e precisam de comprovação, mediante repetição cuidadosa dos experimentos.

figura 23: Variação focal no Composto de Intercalação da Matriz de Pentóxido de Vanádio com CuPcTS; a variação ocorreu da superfície da amostra para a parte mais interna sem determinação da grau de profundidade, e segue a ordem: A→B→C→D.

VI.4b - FTIR - Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$; Pó da CuPcTS e dos Compostos de Intercalação com CuPcTS - COMPÓSITO II:

De acordo com a descrição no item V.1f, o *COMPÓSITO II* preparado foi devidamente lavado e descolado da placa de vidro, resultando assim num filme com o qual realizamos os espectros vibracionais.

Os espectros vibracionais são apresentados na *figura 24*, e foram destacados a faixa compreendida entre $1900 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Nessa faixa, conforme *tabela 8*, a matriz apresenta 5 modos vibracionais bem característicos^{69,70} e distintos, *figura 24.a*, e dos quais podemos caracterizar os mais notáveis em termos de análise qualitativa. A frequência situada em 1625 cm^{-1} , atribui-se ao modo vibracional $\delta(\text{OH})$ das moléculas de água, sendo que sua intensidade é acompanhada em relação ao aumento/dimuição de moléculas de água (variação de n) na matriz $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Outra de grande importância para a análise é a situada na região de 1005 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional $\delta(\text{VOV})$, que mostra a perturbação das lamelas ocasionada pela variação da quantidade de água na matriz. Os demais modos tem suas atribuições tentativas relacionadas na *tabela 8*. As posições e as orientações estruturais seguem a mesma descrição da *figura 21*.

Tabela 8: Frequências e atribuições tentativas dos modos vibracionais da matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$.⁶⁶⁻⁶⁷

<i>Frequências (cm^{-1})</i>	<i>Atribuições</i>
921	$\nu V=O_A$
970	$\nu V-O_C$
1002	$\delta V-O-V$
1416	δHOH
1623	δHOH

Obs: δ - deformação; ν - estiramento

⁶⁹ L. Abello, E. Husson, Y. Repelin e G. Lucazeau - J. Solid State Chemistry, 56, 1985, 379-389.

⁷⁰ L. Abello e G. Lucazeau - J. Chimie Physique, 81, 9, 1984, 539-547.

figura 24: Espectros vibracionais FTIR: *a*) para a Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$; *b*) para o pó de $CuPcTS$; ambos obtidos na região de $1900-400\text{ cm}^{-1}$, sem nenhum dispersante especial.

Na *figura 24.b*, o espectro vibracional corresponde ao pó da CuPcTs. Nesse espectro destacam-se 16 modos vibracionais, sendo que desses apenas 3 não aparecem no RR. As frequências de 921 cm^{-1} e 1054 cm^{-1} são atribuídas ao modo vibracional devido as vibrações entre os nitrogênios centrais do macrocíclico e o átomo de metal central, que nesse caso corresponde ao cobre (Cu), e a posição dessas frequências estão diretamente relacionadas com o tipo de átomo de metal central.⁷¹

O modo de frequência 1634 cm^{-1} é devida provavelmente as vibrações das ligações conjugadas C-C dos anéis benzênicos.⁷¹ Essas frequências junto com as demais estão relacionadas na *tabela 9*, com suas respectivas atribuições tentativas.

Tabela 9: Frequências e atribuições tentativas dos modos vibracionais para o pó de CuPcTS.⁶⁵⁻⁶⁸

<i>Frequências (cm^{-1})</i>	<i>Atribuições</i>
599	respiração do macrocíclico
648	vibração do macrocíclico
700	vibração do macrocíclico
745	vibração do macrocíclico
834	vibração do macrocíclico
921	vibrações do N-Cu
1031	$\delta\text{C-H}$
1054	vibrações do N-Cu
1109	$\delta\text{C-H}$
1149	$\delta\text{C-H}$
1191	$\delta\text{C-H}$
1334	$\nu\text{C-C}$ pirrol
1398	ν do anel isoindol
1456	ν do anel isoindol
1505	$\nu\text{C-C}$ pirrol
1634	vibrações C-C conjugado dos anéis benzênicos

Obs: δ - deformação; ν - estiramento

⁷¹ A.N. Sidorov e I.P. Kotlyar - J. A. Chem. Soc., 1960, 92-96.

Para a série do *COMPÓSITO II*, foi realizado um estudo de espectroscopia vibracional tanto pelo método usual por transmissão quanto por reflectância difusa. Na *tabela 10*, estão relacionados todos os modos vibracionais mais frequentes nos respectivos espectros das *figuras 25.1 e 2*, distribuídos de acordo com a técnica utilizada e atribuído conforme a literatura.

Na análise inicial, observamos que para os espectros por transmissão, a técnica não é muito sensível para a região abaixo de 900 cm^{-1} , e com isso alguns modos devido a estiramentos ou deformações VO não aparecem, enquanto que por reflectância apontamos dois modos devidos a deformações $\text{VO}_\text{B}\text{V}$ ($412\text{-}418\text{ cm}^{-1}$ e em 460 cm^{-1}), e dois estiramentos sendo um simétrico atribuído ao VO_C ($688\text{-}695\text{ cm}^{-1}$) e um assimétrico devido ao VO_A (870 cm^{-1}); além de uma vibração do macrocíclico da CuPcTS na região de $630\text{-}660$. Desses modos, a deformação $\text{VO}_\text{B}\text{V}$ em 460 cm^{-1} , aparece apenas no filme *f*, que corresponde ao de maior quantidade de convidado. A substituição das águas interlamelares pelo convidado, proporciona à matriz um caráter mais cristalino, uma vez que o número de modos vibracionais relacionado com a matriz está aumentando e mostrando maior evidência de V_2O_5 cristalino.

Outra evidência bastante forte da presença de convidado no interior da matriz, é devida a banda larga, de $\delta\text{C-H}$ na região de $1180\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, *figura 25.1 e 2*, onde podemos acompanhar o aumento crescente de intensidade dessa banda vibracional. Nota-se que esse efeito é válido tanto para transmissão quanto para reflectância.

O pico entre $1418\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$, segue esse mesmo comportamento, e corresponde a um modo vibracional do estiramento do anel isoindol, que se evidencia pelo mesmo procedimento do modo $1180\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Dentre esses picos, destacamos um mais especial em 1726 cm^{-1} , que surge provavelmente em função

da interação entre os modos vibracionais da matriz hospedeira e do convidado, uma vez que nem um, nem o outro apresenta esse modo em separado.

Tabela 10: Modos vibracionais para os filmes da matriz de pentóxido de vanádio intercalados com CuPcTS - **COMPÓSITO II**. Atribuições tentativas em função das atribuições realizadas para a matriz e o convidado em separado, *tabelas 8 e 9*.

<i>frequências cm⁻¹ Reflexão</i>	<i>frequências cm⁻¹ Transmissão</i>	<i>filmes que aparecem as frequências</i>	<i>Atribuições</i>
412-418	na	1, 2, 3, 4, 5, 6	$\delta\text{VO}_B\text{V}$
460	na	6	$\delta\text{VO}_B\text{V}$
630-660	na	1, 2, 3, 4, 5, 6	vibração do macrocíclico
688-695	na	1, 2, 3, 4, 5, 6	$\nu_s\text{VO}_C$
870	na	1, 2, 3, 4, 5, 6	$\nu_a\text{VO}_A$
916-924	919-922	1, 2, 3, 4, 5, 6	$\nu_s\text{VO}_A$
965	964	1, 2, 3, 4, 5, 6	$\nu_s\text{VO}_A$
995	998	1, 2, 3, 4, 5, 6	$\nu_s\text{VO}_A$
1096	1055	1, 2, 3, 4, 5, 6	vibrações do N-Cu
1105	1109	1, 2, 3, 4, 5, 6	$\delta\text{C-H}$
1185	na	1, 2, 3, 4, 5, 6	$\delta\text{C-H}$
na	1190	4, 5, 6	$\delta\text{C-H}$
1368	na	1, 2, 3, 4, 5, 6	$\nu\text{C-C}$ pirrol
1420-1427	1418-1420	1, 2, 3, 4, 5, 6	ν do anel isoindol
na	1456	1, 2	ν do anel isoindol
1505-1508	1505-1508	1, 2, 3, 4, 5, 6	$\nu\text{C-C}$ pirrol
1545	1540	1, 2, 3, 4, 5, 6	ν do grupo aza C-N
1611-1615	1612-1615	1, 2, 3, 4, 5, 6	$\delta\text{H-O-H}$
1719-1726	1718-1725	2, 3, 4, 5, 6	sa

Obs: δ - deformação; ν - estiramento; na - não apresenta esse modo vibracional; sa - sem atribuição específica, ν_a - est. assimétrico; ν_s - est. simétrico.

figura 25.1: Espectros vibracionais por transmissão para os filmes da matriz de pentóxido de vanádio intercalado com CuPcTS - *COMPÓSITO II*
a) filme 1 (2,0 %); *b)* filme 2 (4,0 %), *c)* filme 3 (4,4 %);
d) filme 4 (4,8 %); *e)* filme 5 (6,5 %) e *f)* filme 6 (7,5 %)

figura 25.2: Espectros vibracionais por reflectância difusa para os filmes da matriz de pentóxido de vanádio intercalado com CuPcTS - *COMPÓSITO II*
a) filme 1 (2,0 %); *b)* filme 2 (4,0 %), *c)* filme 3 (4,4 %);
d) filme 4 (4,8 %); *e)* filme 5 (6,5 %) e *f)* filme 6 (7,5 %)

Na *figura 26*, podemos comparar o comportamento vibracional por reflectância difusa, de dois filmes diferentes. O de número 6, do *COMPÓSITO II*, e o de número 5, do *COMPÓSITO I*. A diferença entre esses dois filmes, é que o primeiro, como já descrevemos passou por um processo de lavagem para retirar o material em excesso da superfície do filme, enquanto que o segundo foi utilizado sem a realização do processo de lavagem. O objetivo dessa comparação é verificar as diferenças, entre o convidado (CuPcTS) da superfície e o intercalado na matriz.

Um aspecto diferencial, é a pouca evidência da banda larga situada na região de 1200 cm^{-1} , cuja intensidade aumenta sensivelmente a medida que aumenta a quantidade de convidado inserido. Esta banda está atribuída a deformação C-H, mas também há a contribuição do grupamento $[\text{SO}_3]^{2-}$, que Nakamoto et al.⁷² descreve como estiramento $\nu_1 [\text{SO}_3]^{2-}$. Destacamos ainda, a diferença de intensidade relativa apresentada entre os modos vibracionais de 1420 cm^{-1} e o situado em 1610 cm^{-1} , para o espectro referente ao filme 5 esses modos tem aproximadamente a mesma intensidade, enquanto que para o espectro do filme 6, a diferença é nítida e mostra bem o efeito descrito em função do aumento gradativo de espécies inseridas, uma vez que o modo de 1420 cm^{-1} foi atribuído ao ν do anel isoindol da CuPcTS. Outros dois modos importantes e bastante definidos no filme 6, são os de 1368 cm^{-1} ($\nu\text{C-C}$ pirrol da CuPcTS) e o situado em 1725 cm^{-1} (sem atribuição) e que não estão presentes no filme 5, mostrando assim a forte interação hospedeiro/convidado que é encoberto pela presença de ftalocianina superficial.

⁷² K. Nakamoto, 'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', John Wiley & Sons, 3^a ed., 1987.

figura 26: Espectros vibracionais por reflectância difusa para os compostos de intercalação da matriz de pentóxido de vanádio hidratado e o convidado CuPcTS: *a)* filme 5 do *COMPÓSITO I* e *b)* filme 6 do *COMPÓSITO II*.

VI.5 - Espectroscopia Eletrônica (UV-VIS) - Reflectância e Transmissão

VI.5a - Matriz de Pentóxido de Vanádio Hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$):

Visando caracterizar os espectros eletrônicos da matriz e de seus intercalados, fizemos vários acompanhamentos com o auxílio do espectrofotômetro GW modelo 260. Possuindo um sistema de luz com fibras ópticas, o equipamento propicia um mapeamento eletrônico tanto por transmissão como por reflexão. Em ambos os casos o mapeamento foi realizado em 7 pontos diferentes da amostra. Assim constatamos que para ambas as técnicas a matriz de pentóxido de vanádio hidratada apresenta sempre uma única banda larga devido à transição de transferência de carga entre o oxigênio e o vanádio (V).⁵³⁻⁵⁵

O que observamos de diferente, é que no espectro por transmissão a banda se apresenta com um perfil mais fino, dando a banda uma característica mais definida assim como uma maior intensidade; enquanto que, no espectro por reflectância a banda é achatada e bem menos definida, mas nos proporciona em troca, franjas de interferência com as quais realizamos o cálculo da espessura média desses filmes, *figura 27*.

Lembramos ainda que para as três matrizes utilizadas no acompanhamento de formação (V.1b), onde foi controlado o tempo de formação para cada uma delas, a umidade relativa e as temperaturas ambientes, não encontramos diferença alguma nos seus respectivos espectros eletrônicos, apesar de visualmente haver uma diferença na cor das matrizes como já descrito (V.1b). As 2 matrizes que foram preparadas dentro do conjunto de placas de petri, apresentam uma maior cristalinidade o que não deixa de ser um resultado coerente.

figura 27: Espectros eletrônico para a matriz de pentóxido de vanádio hidratado na forma de filme: a) por *Transmissão* e b) por *Reflectância*.

VI.5b - Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Intercalada com CuPcTs
COMPÓSITO I.

No estudo do composto de intercalação no estado sólido, pouco sabíamos sobre seu comportamento em função da variação da quantidade de convidado intercalado. Sendo assim realizamos um mapeamento da superfície dessas matrizes, para termos uma idéia não só do seu comportamento eletrônico, mas também da homogeneidade de distribuição das soluções de convidados, conforme descrição no item V.1e.

Notamos que à medida que a matriz era submetida a uma quantidade maior dessas soluções de convidados, ou seja CuPcTS, o espectro eletrônico não seguia um comportamento que nos permitisse avaliar a mudança eletrônica ocorrida em função da interação matriz/convidado, uma vez que a única mudança significativa era a concentração ou volume de CuPcTS que aumentava. Percebemos então que nas placas onde a quantidade de CuPcTS era maior, o espectro da CuPcTS se soma ao espectro da matriz intercalada formando uma banda quase contínua, *figura 28a*.

Na tentativa de solucionar este problema, realizamos o mesmo mapeamento utilizando desta vez o sistema de obtenção de espectros eletrônicos com uma sonda de transmissão. Constatamos pelos espectros por transmissão da *figura 28b*, que a absorção nos compostos de intercalação com cobre ftalocianina tetrasulfonada, segue um comportamento em função da quantidade intercalada. Os espectros apresentam uma banda característica em 620 nm, atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ na ftalocianina, e uma outra banda na região de $\lambda = 1150 - 1200$ nm, região do IR próximo, na qual ocorre absorção das moléculas de água, e as bandas de intervalência da matriz. Podemos ainda relacionar esses resultados com os espectros eletrônicos da CuPcTS apresentados na *figura 10* do item IV.

A

B

figura 28: Espectros Eletrônicos: **A)** por Reflectância; **B)** por Transmissão: **a)** Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e dos Compostos de intercalação com CuPcTs (COMPÓSITO I), em várias concentrações (μmol): **b)** 200, **c)** 400, **d)** 800, **e)** 1200.

VI.5c - Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Intercalada com CuPcTs
COMPÓSITO II.

Na **figura 29**, estão os espectros eletrônicos por transmissão obtidos para o COMPÓSITO II. Esses compostos como descrevemos no item V.1f, foram devidamente lavados para retirar o excesso de CuPcTS, presente na superfície da matriz. Esses espectros enfatizam, em comparação com o espectros eletrônicos do COMPÓSITO I, o aparecimento da banda em 620 nm, devido a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ na ftalocianina. Resalvamos ainda, que os espectros por reflectância seguem o mesmo comportamento descrito para o COMPÓSITO I, portanto, abreviamos esse resultado, por entendermos ser repetitivo e não proporcionar novos detalhes.

figura 29: Espectros Eletrônicos por Transmissão: dos compostos de intercalação com CuPcTs (COMPÓSITO II), em várias concentrações (μmol): a) 400, b) 800, c) 1000, d) 1200, e) 1600 e f) 2000.

*VI.5d - Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Intercalada com CuPcTS**“Por Ascensão Capilar” - COMPÓSITO III*

Assim que concluímos o processo de intercalação relatado no item V.1g, realizamos alguns testes para certificarmos se o processo de intercalação pelo mecanismo de ascensão capilar tinha sido concretizado. Primeiramente obtivemos o espectro eletrônico por reflectância, pois o objetivo desse processo de intercalação era evitar a deposição de convidado na superfície do filme. Para a nossa satisfação este efeito não se verificou, nos fazendo acreditar que o problema com a deposição superficial estaria resolvido.

De fato o espectro eletrônico por reflexão da matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e da matriz intercalada com CuPcTS apresentaram as mesmas características, ou seja o espectro do composto de intercalação não apresenta as bandas características da CuPcTS livre, mas para ambos os filmes temos apenas uma banda larga e bem acentuada entre 400 nm e 620nm, *figura 30*, sendo que no caso do composto intercalado a intensidade relativa diminui para aproximadamente a metade em relação ao da matriz pura, o que pode ser devido a absorção em maior grau pela presença da ftalocianina intercalada^{73, 74, 75}.

⁷³ D. Wöhrle, J. Gitzel, I. Okura and S. Aono - J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1171 (1985).

⁷⁴ S. Palacin and A. Barraud - Colloids and Surfaces, 52,123 (1991).

⁷⁵ A. Harriman, G. Porter and M.-C. Richoux - J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 77, 1175-1187 (1981).

figura 30: Espectro Eletrônico por Reflectância: *a) Matriz de $V_2O_5 \cdot nH_2O$* e *b) Matriz Intercalada com CuPcTs*, solução utilizada $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

Seguindo o mesmo exemplo de outros compostos intercalados, obtivemos ainda o espectro eletrônico por transmissão da matriz e desta intercalada com CuPcTS por ascensão capilar, *figura 31*. Este se apresentou como as mesmas características já evidenciadas nos compostos anteriores (item VI.2b); com apenas um pequeno estreitamento da banda principal da matriz, e a banda da CuPcTS na região de 630-670 nm, sendo esta pouco pronunciada devido a pequena quantidade de convidado intercalado, pois como já descrevemos, o surgimento desta banda ocorre em função da quantidade de material intercalado.

figura 31.1: Espectro Eletrônico por Transmissão: a) *Matriz $V_2O_5 \cdot nH_2O$* , b) *Matriz Intercalada com CuPcTs*, solução utilizada $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

figura 31.2: Destaque para mostrar o surgimento da banda na região de 630-670 nm atribuído a CuPcTS intercalada, no Espectro Eletrônico por Transmissão: a) *Matriz $V_2O_5 \cdot nH_2O$* , b) *Matriz Intercalada com CuPcTs*

VI.6 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica, tem sido um instrumento de grande auxílio na determinação de estruturas de materiais e compostos em geral, entretanto o material para ser estudado por esta técnica, deve apresentar centros paramagnéticos. A caracterização é dada pelo valor do parâmetro g , definido por:

$$g = h\nu / \beta H$$

onde: β é a constante magnética de Bohr, h é a constante de Planck, e H é o campo magnético estático para ressonância em um campo aplicado, alternante, de frequência ν . Para o *spin* do elétron livre, $g = 2$. Em íons tais como cobre, que estão envolvidos por átomos que suprimem o momento angular orbital, o valor de g se aproxima do correspondente ao *spin* do elétron livre. O acoplamento spin-orbita introduz o efeito do momento de orbital, aumentando o valor de g , em 10 a 20 % sobre o valor do *spin* livre.⁷⁶

Para amostras como a matriz lamelar de pentóxido de vanádio, a RPE pode conduzir a espectros diferentes em função da orientação da amostra, com o campo magnético na direção paralela ou perpendicular ao plano das lamelas da matriz. Quando o campo magnético está orientado paralelo à lamela da matriz, somente $g_{\perp}$ é observado para o convidado, e a componente $g_{\parallel}$ é observada quando o campo é perpendicular às lamelas da matriz.¹

Na *figura 31*, os espectros de RPE correspondem respectivamente: *a)* ao pó da ftalocianina, e ao filme 4 do *COMPÓSITO I* em duas orientações diferentes: *b)* perpendicular e *c)* paralela ao campo magnético. No espectro do pó da ftalocianina de cobre, foi observado apenas um forte sinal singleto, com fator g

⁷⁶ T. Castner Jr., G.S. Newell, W.C. Holton e C.P. Slichter, J. Chem. Phys., 32, 3, 1960, 668-673.

= 2,0636, característico da ftalocianina associada, ou empilhada, ao longo da coordenação coplanar do íon Cu^{2+} .⁷⁷ O sinal do componente do íon sem interações com moléculas vizinhas, se apresenta na forma de 4 linhas, conforme ilustrado na *figura 32*.¹

figura 32: Espectros de EPR do filme de CuTMPyP-hectorita, com a lamela posicionada: (A) perpendicular e (B) paralelo ao campo magnético.¹

No espectro obtido com orientação paralela, para a matriz intercalada com CuPcTS, o forte sinal singlete de fator $g = 1,9785$, foi atribuído aos íons V^{4+} acoplados por interação dipolo-dipolo,⁷⁸ coincidindo com o sinal da ftalocianina intercalada paralelamente a lamela da matriz. Na orientação perpendicular, o espectro do filme intercalado sofre um deslocamento do sinal singlete dos íons de V^{4+} para um $g = 1,9467$, apresentado ainda um achatamento na parte positiva do sinal singlete e pequenos desdobramentos desse pico. Esses pequenos desdobramentos assinalados na figura 31.c (1, 2, 3, 4), correspondem à ftalocianina de cobre (II) intercalada, conforme apresentado na *figura 32*. Devido à menor quantidade dos íons de Cu (II), os sinais são bastante sugestivos, assemelhando-se aos espectros das ftalocianinas intercaladas coplanarmentes, em matrizes lamelares

⁷⁷ V.R. Epshtein, Y.B. Kopylovskii, A.V. Kucherov, I.P. Suzdalev e A.I. Sherle - Russian J. Phys. Chem., 64, 10, 1990, 1452-1455.

⁷⁸ E.M. Serwicka - Z. Physikalishe Chemie, 167, parte I, 1990, 87-92.

de hectorita.¹ A preferência pela orientação paralela, é devido à interação entre as lamelas da matriz e os elétrons π da ftalocianina, ser máxima.¹

figura 31: Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), para: **a)** o pó da CuPcTS e para a Matriz intercalada com a CuPcTS, com a lamela posicionada: **b)** paralela e **c)** perpendicular ao campo magnético.

Foram registrados ainda, os espectros de RPE para uma matriz intercalada pelo mecanismo de Ascensão Capilar. Essa matriz foi submetida ao processo de intercalação por um período de 30 horas. Na *figura 33*, apresentamos dois espectros, para o compósito posicionado: *a)* paralelo e *b)* perpendicular ao campo magnético.

Nesses espectro, a orientação paralela (*a*) apresenta uma forma mais simétrica e afinada do sinal, em comparação ao espectro 32.*b*, enquanto que, no espectro perpendicular (*b*), a contribuição devido a presença do Cu^{2+} esta mais evidente que no espectro 32.*c*, confirmando o aumento da quantidade de convidado presente.

figura 33: Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), para o compósito obtido por Ascensão capilar, com 30 horas de intercalação: em duas posições: *a)* paralela e *b)* perpendicular ao campo magnético

CONSIDERAÇÕES FINAIS **E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS**

Neste trabalho nossos esforços foram dirigidos principalmente para a compreensão do comportamento estrutural e eletrônico da matriz de pentóxido de vanádio hidratado e dos seus compostos de intercalação. Para tanto, realizamos a caracterização desses compostos com o auxílio da difração de raios-x, espectroscopia UV/Vis, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura.

No acompanhamento da distribuição quantitativa de espécimes convidadas (CuPcTS) na matriz de pentóxido de vanádio hidratado, a difração de raios-X nos revelou uma contração sistemática da distância interlamelar, implicando na inserção planar da ftalocianina, em substituição às águas interlamelares. Fato este, confirmado pela espectroscopia eletrônica por transmissão, que apresenta uma banda em 620 nm no espectro da matriz, devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da banda mais intensa da ftalocianina. Verificamos ainda a necessidade de realizar um processo de ‘limpeza’ superficial para retirar o excesso de composto adicionado, que se cristaliza e permanece aderido a superfície da matriz. Esta constatação foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), e confirmada pelo Raman ressonante (RR) através dos modos vibracionais da espécie convidada (CuPcTS) na forma livre.

Exploramos ainda um novo procedimento de intercalação, por Ascensão capilar. Esse processo proporciona a matriz um aumento do grau de cristalinidade, aspecto este observado pelo perfil comparativo dos difratogramas de raios-X da matriz e desta intercalada por Ascensão capilar, bem como uma melhor ordenação do conjunto de fibras cristalinas, confirmado pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Esses resultados são preliminares, porém essenciais para o prosseguimento dos estudos nessa linha.

No futuro, pretendemos explorar a intercalação de outros compostos, como: porfirazinas, clusters trigonais de acetato de rutênio, complexos poliíminicos e derivados polimetálicos; desenvolvidos dentro do nosso grupo de pesquisa, e que permitem explorar uma ampla variedade de propriedades eletroquímicas, fotoquímicas e catalíticas.

REFERÊNCIAS

- [1] Interrante, L.V.; Casper, L.A. e Ellis, A.B. - 'Materials Chemistry an Emerging Discipline' - Advances in Chemistry Series 245, 1992, Editado pela ACS, (1995), 259.
- [2] Bruce, D.W e O'Hare, D. - 'Inorganic Materials'- John Wiley & Sons, England, (1992), 165.
- [3] Toma, H.E., Oliveira, P.O. e Rechenberg, H.R. - J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, (1994), 17, 351.
- [4] Whittingham, M.S. e Jacobson, A.J. - 'Intercalation Chemistry' - Materials Science Series, Academic Press, Inc; New York, (1982), 1.
- [5] Steven W.K. e Thomas E.M. - J. Chemical Education, (1993), 70, 10, 855.
- [6] Livage, J.; Henry, M. e Sanchez, C. - Prog. Solid St. Chem., (1988), 18, 259.
- [7] N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Nejem e J. Lefevre, Inorg. Chem., (1982), 21, 2758.
- [8] B. Casal and E.R.Hitzky, M. Crespín and D. Tinetti, J. C. Galván, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, (1989), 85(12), 4167.
- [9] J. J. Legendre and J. Livage, Journal of Colloid and Interface Science, (1983), 94, 1.
- [10] J. Lemerle, L. Nejem e J. Lefevre, J. Inorg. Nucl. Chem., (1980), 42, 17.
- [11] N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Nejem e J. Lefevre, Inorg. Chem., (1982), 21, 2758.
- [12] R. Baddour, J. P. Pereira-Ramos, R. Mesina e J. Perichon, J. Electroanal. Chem., (1991), 81, 314.
- [13] N. Kobayashi, T. Ohya, M. Sato and S. Nakajima, Inorg. Chem., (1993), 32, 1802.
- [14] J.F. Lipskier and T.H. Tran-Thi, Inorg. Chem., (1993), 32, 722.

- [15] J.L. Sessler, V.L. Capuano e A.K. Burrell, *Inorg. Chim. Acta*, (1993), 93, 204.
- [16] J.P. Collman, J.E. Hutchison, M.A. Lopez, R. Guilard and R.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, (1991), 113, 2794.
- [17] J.P. Collin, S. Guillerez, J.P. Sauvage, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni and V. Balzani, *Inorg. Chem.*, (1992), 31, 4112.
- [18] H. E. Toma, Desenvolvimento de supermoléculas. *Quím. Nova*, (1991), 14, 189.
- [19] H. E. Toma and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, (1986), 25, 176.
- [20] H. E. Toma, P. A. Auburn, E. S. Dodsworth, M. N. Golovin and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, (1987), 26, 4257.
- [21] H. E. Toma, P. S. Santos and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, (1988), 27, 3850.
- [22] H. E. Toma, P. S. Santos and C. Cipriano, *Spectr. Letters*, (1988), 21, 909.
- [23] H. E. Toma and K. Araki, *J. Chem. Res.*, (1990), 82.
- [24] H. E. Toma and K. Araki, *J. Electroanal. Chem.*, (1991), 297.
- [25] H. E. Toma, F. M. Matsumoto and C. Cipriano, *J. Electroanal. Chem.*, (1993), 261.
- [26] H. E. Toma and R. L. Sernaglia, *Talanta*, (1993), 40, 515.
- [27] T. H. Tran-Thi, J. F. Lipskier, D. Houde, C. Pépin, R. Langlois, S. Palacin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, (1992), 88 (17), 2529.
- [28] S. Palacin, A. R-Teixier, and A. Barraud, *J. Phys. Chem.*, (1986), 90, 6237.
- [29] M.L.M Rocco - *Química Nova*, 17, 5, (1994), 372.
- [30] Hanna S.; Helmut L.; Manfred R. e Michael H. - *Struture and Bonding*, 74, (1990), 41.
- [31] S. Palacin, A. R-Teixier, and A. Barraud, *J. Phys. Chem.*, (1989), 93, 7195.
- [32] H.E. Toma and A.D.P. Alexiou, *J. Braz. Chem. Soc.*, 6, 3, (1995), 267.
- [33] H.E. Toma and A.D.P. Alexiou, *J. Chem. Research (S)*, (1995), 134.

- [34] T. C. Gil - trabalho de tese, no prelo.
- [35] F.M. Matsumoto - Eletrodos Quimicamente Modificados com Filmes de Pentacianoferratos, tese de Doutorado, (1995).
- [36] Manual Perkin Elmer do Acessório de Reflectância Especular, Norwalk-Connecticut, (1988).
- [37] Manual de Operação do Espectrômetro Bruker ESP 300E EPR.
- [38] Gaspard, S; Verdaguer, M. e Viovy, R. - J. Chem. Research (S), (1979), 271
- [39] Gaspard, S; Verdaguer, M. e Viovy, R. - J. Chim. Phys., (1972), 1740.
- [40] Sobbi, A.K.; Wöhrle, D. e Schlettwein, D. - J. Chem. Perkin Trans. 2, (1993), 481.
- [41] Darwent, J.R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G. e Richoux, M.C. - Coord. Chem. Reviews, (1982), 44, 83.
- [42] Aroca, R. e Martin, F. - J. of Raman Spectroscopy, (1986), 17, 243-247.
- [43] Lee, L. K.; Sabelli, N.H. e LeBreton, P.R. - J. Phys. Chem., (1982), 86, 3926.
- [44] Ledson, D.L. e Twigg, M.V. - Inorg. Chim. Acta, (1975), 13, 43.
- [45] Daraio, M.E.; Aramendía, P.F.; San Román, E.A. e Braslavsky, S.E. - Photochem. Photobiol., (1991), 54, 367.
- [46] Yang, Y.C., Ward, J.R. e Seiders, R.P. - Inorg. Chem., (1985), 24, 1765.
- [47] Abel, E.W.; Pratt, J.M. e Whelan, R. - J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976), 509.
- [48] Day, P. e Williams, R.J.P. - J. Chemical Physics, (1962), 37, 3, 567.
- [49] Cheetham, A.K. e Day, P. - 'Solid State Chemistry - Techniques', Clarendon Press Oxford, (1987), 9, 340.
- [50] Duffy, J.A. - 'Bonding, energy levels and bands in inorganic solids' - John Wiley & Sons Inc., New York, (1990), 3, 90.
- [51] J. Lemerle, L. Nejem e J. Lefevre, J. Inorg. Nucl. Chem., (1980), 42, 17.

- [52] N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Nejem e J. Lefevre, *Inorg. Chem.*, (1982), 21, 2758.
- [53] H. P. Oliveira, *Compostos de intercalação de óxido de vanádio - Tese de doutoramento*, (1994).
- [54] J.K. Bailey, G.A. Pozarnsky e M.L. Mecartney, *J. Mater. Res.*, (1992), 7 (9), 2530.
- [55] P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi e J. Livage, *Mat. Res. Bull.*, (1981), 16, 669.
- [56] T. Yao, Y. Oka e N. Yamamoto - *Mat. Res. Bull.*, (1992), 27, 669.
- [57] E. Ruiz-Hitzky and B. Casal - *J. Chem. Soc. - Faraday Trans. 1*, (1986), 82, 1597.
- [58] B. Casal and E. Ruiz-Hitzky, M. Crespín and D. Tinetti - *J. C. Galván, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, (1989), 85(12), 4167.
- [59] E. Ruiz-Hitzky, ELQUI III (Terc. Esc. Latinoamer. de Quím. Inorg.), Santiago do Chile, (Oct. 1993).
- [60] K. E. Stine, 'Beckman Infrared Laboratory Manual', (1970), Beckman Instruments Inc.
- [61] M. Ogawa and K. Kuroda - *Chem. Rev.*, (1995), 95, 399.
- [62] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin and G. Lucazeau - *Spectrochimica Acta*, (1983), 39A, 7, 641.
- [63] T.R. Gilson, O.F. Bizri and N. Cheetham - *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973), 291.
- [64] G.A. Khan and C.A. Hogarth - *J. Materials Science*, (1991), 26, 799.
- [65] R. Aroca and F. Martín - *J. Raman Spectroscopy*, (1986), 17, 243.
- [66] C. Jennings and R. Aroca - *Anal. Chem.*, (1984), 56, 2033.
- [67] C. Jennings and R. Aroca - *J. Raman Spectroscopy*, (1984), 15, 1, 34.
- [68] R. Aroca - *J. Raman Spectroscopy*, (1982), 12, 3, 262.

- [69] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin e G. Lucazeau - J. Solid State Chemistry, (1985), 56, 379.
- [70] L. Abello e G. Lucazeau - J. Chimie Physique, (1984), 81, 9, 539.
- [71] A.N. Sidorov e I.P. Kotlyar - J. Amer. Chem. Soc., (1960), 92.
- [72] K. Nakamoto - 'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', John Wiley & Sons, 3^a ed., (1987).
- [73] D. Wöhrle, J. Gitzel, I. Okura and S. Aono - J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (1985), 1171.
- [74] S. Palacin and A. Barraud - Colloids and Surfaces, (1991), 52, 123.
- [75] A. Harriman, G. Porter and M.-C. Richoux - J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, (1981), 77, 1175.
- [76] T. Castner Jr., G.S. Newell, W.C. Holton e C.P. Slichter, J. Chem. Phys., (1960), 32, 3, 668.
- [77] V.R. Epshtein, Y.B. Kopylovskii, A.V. Kucherov, I.P. Suzdalev e A.I. Sherle - Russian J. Phys. Chem., (1990), 64, 10, 1452.
- [78] E.M. Serwicka - Z. Physikalishe Chemie, (1990), 167, parte I, 87.