Programa de Pós-Graduação em Química

Nanocompósitos Híbridos Metal-Orgânicos

Baseados em Pentóxido de Vanádio

Ronaldo Adriano Timm

Tese de doutoramento

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

Departamento de Química Fundamental

Área de Química Inorgânica

São Paulo

2008

Ronaldo Adriano Timm

“Nanocompósitos Híbridos Metal-Orgânicos
Baseados em Pentóxido de Vanádio”

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química
Área de Concentração: Química Inorgânica.*

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo

Depositada em 31 de Março de 2008

Ronaldo Adriano Timm

Nanocompósitos Híbridos Metal-Orgânicos Baseados em Pentóxido de Vanádio

*Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em Química Inorgânica.*

Aprovado em: ____ / ____ / ____

Banca Examinadora:

Prof(a). Dr.: _____

Instituição : _____

Prof(a). Dr.: _____

Instituição : _____

Prof(a). Dr.: _____

Instituição : _____

Prof(a). Dr.: _____

Instituição : _____

Prof(a). Dr.: _____

Instituição : _____

A meus pais (Clarinda e Francisco) e ao meu
irmão (Wanderlei), que forjaram o meu caráter e
a minha personalidade

A todos os meus amigos; minha segunda, mas
maior família; os responsáveis pela minha
“domesticação”.

AGRADECIMENTOS

Nesses meus 33 anos de vida vivi em vários lugares e tive fases bem distintas, nas quais conheci muitas pessoas que de várias formas, direta ou indiretamente, influenciaram minha vida e a realização desse trabalho. Fico feliz de dizer que com muitos deles ainda mantenho contado, mas, infelizmente, não com todos. Independentemente disso, quero registrar aqui meu agradecimento a todos eles, estejam onde estiverem. A alguns, porém, quero fazer um agradecimento especial.

Primeiramente ao professor Henrique Eisi Toma pela oportunidade dada, pela orientação e estímulo, pela autonomia concedida durante o decorrer deste doutorado, mas, sobretudo, pelo exemplo de motivação e de amor a ciência. Tenho orgulho de ter sido seu aluno e espero possa me mostrar digno na minha atuação profissional.

Ao professor Koiti Araki pelas sugestões, orientações e críticas ao longo do doutorado que tanto me esclareceram.

Às professoras Vera Regina Leopoldo Constantino e Denise de Oliveira Silva, pelas medidas de difratometria de raios X e pelas discussões técnicas.

Ao professor Lúcio Angnes por ter cedido equipamentos para a fabricação do protótipo do dispositivo de sensoriamento.

Aos professores Mauro Bertotti e Paola Corio, minha banca de qualificação, pelas valiosas sugestões e críticas ao meu trabalho.

Aos membros da banca, por dedicarem seu tempo a leitura deste trabalho.

À Pilar, ao Henrique e ao Professor Francisco Javier Ramirez Fernandez do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, da Escola Politécnica da USP, pelas idéias trocadas, por toda a ajuda e trabalho conjunto no desenvolvimento dos sistemas de sensoriamento.

Aos ex-alunos do LQSN, cujo conhecimento produzido por seus esforços eu pude herdar e sem o qual eu não teria a base de onde me lancei nesse trabalho, em especial ao Fauze e ao Greg, mas também ao Herenilton.

À Silvia de Paula pela ajuda com as imagens de microscopia MEV e ótica.

Ao Ildemar Mayer, pelas porfirinas utilizadas nesta tese.

Ao Marcelo, pela ajuda com o AFM e pela revisão deste texto.

Ao meu assessor científico junto a FAPESP, que não conheci, mas cujas sugestões e comentários muito me ajudaram.

À FAPESP, ao CNPQ e ao contribuinte pelos anos de bolsa sem os quais eu não teria chegado aqui.

À Cida, dona Ivone, Alzilene, Sônia, Aline, Amanda, Ana Flávia, Caterina, Daiana, Érica, Fábio Engelmann, Fernanda, Genebaldo, Herbert, Izilda, Jéferson, Jonnatan, Luis, Manuel, Makoto, Márcio, Mayara, Michele, Paulo, Rebeca, Vitor Hugo, aos alunos de IC, a todo o pessoal que passou pelo bloco 2, ao pessoal novo do LQSN e, especialmente, para a Aninha pela ajuda de todos os tipos e em tantas ocasiões.

A todos os colegas, professores e funcionários do Instituto de Química que contribuíram para essa tese.

Aos colegas dos tempos da FFLCH, entre eles: Eric, Nelson, Patrícia, Rubão, “Shinthia”, Verônica, Viterbo e todos os outros pelos “papos cabeça” e outros nem tanto.

Aos colegas do CCM, de todas as turmas, especialmente Camila, Daniel (Cabelo), Daniel Kerr, Ludmila, Patrícia, Silvia e o Tandrê, pela amizade apesar das minhas ausências.

A todos os colegas da FEA, principalmente para a turma do “Morumbi”; Leo, Chá, Tita, Rosolen, Marcel, Saulo, Paty Liberal, Chello, Otávio, Aragão, Vinicius, Thomas; pelas “ajudas mútuas” em horas de aperto e pelos papos neoliberais.

Ao povo do legendário F201: McKing, Bobrão, Pira, Tiozinho, e Alexandre por tantas histórias e tantas risadas, sem vocês os tempos de CRUSP seriam muito sem graça.

Ao Carmo, César e Adriano, da “Só Capim Canela” e também ao Sergio, Aline e Eduardo pela convivência e pela tolerância com meu jeito e meus tantos defeitos.

Ao Leandro, simplesmente por ser ele mesmo, ou seja, “O” Porko.

Ao pessoal dos tempos da Padaria Rio Mar, especialmente para Giomar, Aurélio, Paulinho, Carlinhos, Nando, Tia Geny, Jackeline e Anderson pela experiência de vida que ficou

Ao Caetano, por ter me mostrado como me comportar em uma canoa depois de um naufrágio, por ser um exemplo de persistência e por ter me mostrado outro caminho.

Ao Vitor Zamarion, um modelo de determinação e de crença na importância da ciência e da pesquisa, mesmo sabendo das tantas pedras no caminho, registro aqui para a posteridade: Você estava certo, eu concordo com você.

Ao Leonardo e à Claudia por serem as pessoas que são, pelas tantas e agradáveis conversas e pelos “cookies”.

Ao Frei José (Antonio Ângelo Corteletti), por acreditar em mim e me ajudar quando eu não tive ninguém para fazê-lo.

Ao Rogério Alberto Sach, esteja onde estiver, por ter sido o modelo em quem me baseio há tantos anos e cuja cultura algum dia espero igualar.

À Dona Dirce, ao Seu Hugo e ao Edmar por terem me acolhido como se fosse da família.

Ao André Formiga, acima de tudo pela amizade, mas também por ter me permitido participar de algumas de suas histórias e me ensinado o pouco que sei de química teórica.

Ao Juliano e ao Sergio, meus sócios, por tudo que me ensinaram, pela garra e vontade de todos os dias, pela lealdade e coragem de se aventurar pelo mar que hoje navegamos.

Por fim, da maneira mais especial de todas, à Luciana, por quem aprendi a amar, pela paz que me ajudou a alcançar.

Àqueles que venham a ler esta tese desejo deixar minha sincera esperança de que ela possa lhes ser útil e passe um pouco do que aprendi neste trabalho.

“Freqüentemente os bons materiais ficam de lado na falta de um bom artesão.”

(Epistulae Morales ad Lucilium, Sêneca – Carta XLVII, “Sobre o senhor e o escravo”).

“...o único porto desta vida agitada e tempestuosa é o desprezo por tudo que pode acontecer, manter-se firme em sua posição, receber como homem maduro os golpes da fortuna, sem se perturbar nem tergiversar”.

(Epistulae Morales ad Lucilium, Sêneca – Carta CIV, “Sobre o cuidado com a saúde e a paz de espírito”).

RESUMO

(Timm, R.A.) **Nanocompósitos Híbridos Metal-Orgânicos Baseados em Pentóxido de Vanádio**. 2008, **204p**. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese focaliza o desenvolvimento de sistemas nanoestruturados através da intercalação de espécies moleculares e supramoleculares em matrizes lamelares de xerogel de pentóxido de vanádio, visando sua utilização como interfaces em dispositivos sensoriais. Nela se explora principalmente as características dos sistemas supramoleculares, dando destaque ao fato de estarem intimamente relacionadas com a natureza das espécies neles presentes, bem como com o tipo de interação, organização e disposição das mesmas. Nesse contexto, são descritos trabalhos desenvolvidos com $V_2O_5 \cdot H_2O$, o material base do projeto, em combinação com outros materiais, para gerar compósitos com potenciais aplicações na área de sensores. Nessa linha são apresentados principalmente os resultados obtidos para a intercalação de metaloporfirinas no pentóxido de vanádio. Também foi dedicada especial atenção à 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina (DADMCP), como espécie intercalante em matriz de pentóxido de vanádio, motivado pelas suas propriedades eletroquímicas interessantes para aplicações em baterias de alta densidade de carga.

Palavras-chave: Pentóxido de Vanádio; Metaloporfirinas, Compostos de Intercalação, Sensores, mercaptopirimidina.

ABSTRACT

(Timm, R.A.) **Hybrid Metal-Organic Nanocomposites Based on Vanadium Pentoxide**. 2008, **204p**. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nanostructured systems based on the intercalation of molecular and supramolecular species into lamellar vanadium pentoxide xerogels are focused on this Thesis. The exciting characteristics of the supramolecular systems which are closely related to the nature, interaction and organization of the chemical species involved, have been exploited aiming their application in sensor devices. Special emphasis has been given to the research dealing with vanadium(V) oxide in combination with many other suitable species for generating composite materials exhibiting potential application for sensing purposes. Along this line, the results obtained from the intercalation of metalloporphyrins into the lamellar vanadium(V) oxide matrix have been discussed in great detail. Another system, consisting of 4,5-diamine-2,6-dimercaptopyrimidine (DADMCP) as the intercalating species in vanadium(V) oxide, has also been investigated, stimulated by its promising use in high charge density batteries.

Keywords: Vanadium Pentoxide; Metalloporphyrin, Intercalation Compounds, Sensors, mercaptopyrimidine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagem da sigla IBM formadas com átomos de xenônio e feita utilizando a técnica STM. -----	21
Figura 2: Imagem de um ácaro junto a engrenagens produzida por meio de sistemas micro eletromecânicos (MEMS). As engrenagens ainda são da escala micro. Adaptado da referência .-----	23
Figura 3: Exemplo de supermolécula produzida por automontagem, criada por Jean-Marie Lehn e colaboradores, composta por um ligante linear tríptico e íons metálicos coordenados octaedricamente. Lehn coloca essa estrutura como uma forma de armazenamento dinâmico de informação dependente do contra-íon presente. Adaptado das referências , e .-----	26
Figura 4: Ilustração da estrutura do V_2O_5 cristalino onde se nota o retículo ortorrômbico do cristal. Adaptado da referência . -----	37
Figura 5: (a) Visão em perspectiva do retículo ortorrômbico do cristal de V_2O_5 (b) e projeção da superfície 001. Os diferentes tipos de átomos de oxigênio estão indicados. Adaptado da referência . -----	37
Figura 6: Diagrama de espécies predominantes em solução aquosa a 25°C, em função do pH e do logaritmo da concentração de vanádio. Adaptado da referência 43.-----	40
Figura 7: Óxido de vanádio em vários pHs. (Imagens feitas após dois anos de preparo das amostras), concentração de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. a) pH = 1,5; b) pH = 1,55; c) pH = 1,7; d) pH = 2,6; e) pH = 3,5; f) pH = 4,0; g) pH = 4,5. Observe-se, da esquerda para a direita, a passagem do domínio de VO_2^+ para o domínio das lamelas e depois para o dos decavanadatos. Adaptado da referência . -----	40
Figura 8: Modelo da estrutura proposta por Livage para o $V_2O_5.nH_2O$. Adaptado da referência 87.-----	42
Figura 9: Esquema ilustrando a estrutura das lamelas duplas do gel de pentóxido de vanádio, segundo o modelo de Oka. As moléculas de água ou outras espécies são intercaladas entre essas lamelas. Adaptado da referência 87. -----	44
Figura 10: Representação da estrutura lamelar do xerogel de $V_2O_5.nH_2O$, com indicações das principais dimensões. Adaptado da referência 87. -----	44
Figura 11: Estruturas dos sítios de vanádio sugeridos para o xerogel de $V_2O_5.nH_2O$ por Fontenot*, com base em medidas de ^{51}V -RMN. Todos os sítios apresentam uma geometria tetraédrica distorcida ou uma geometria piramidal quadrada com um uma ligação $V=O$ mais curta. Adaptado da referência . -----	46
Figura 12: Monômero molecular precursor do pentóxido de vanádio hidratado ($V_2O_5.nH_2O$), $[VO(OH)_3(OH)_2]^0$. Estão indicados os eixos onde ocorrem as reações de oxolação e olação para a hidrólise e condensação. Adaptado da referência 43.-----	49
Figura 13: Imagens de AFM mostrando crescimento das estruturas do gel de pentóxido de vanádio a 24°C (a – f) e à 50°C (h). Em (g) imagem de STM dos nanofios de V_2O_5 . Adaptado da referência . -----	49
Figura 14: Voltamogramas cíclicos de filmes do pentóxido de vanádio (VXG), em acetonitrila ($0,1 \text{ M dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$), obtidos a partir do material recém preparado (duas horas) pelo método de troca iônica (A), depois de 7 dias (B), 30 dias (C) e 400 dias (D). Observa-se nítidas mudanças do material ao longo do tempo. Adaptado da referência 229. -----	51
Figura 15: Difração de raios X em ar de xerogel de $V_2O_5.nH_2O$ em diferentes temperaturas. Adaptado da referência 114. -----	58
Figura 16: Esquema da estrutura dos nanotubos de V_2O_5 (VOx-NTs). (a) as lamelas de fita dupla empilhadas sem distorção; (b) são curvadas no processo. Podem então formar rolos (c) ou tubos concêntricos (d). Estruturas lamelares como essa somente suportam uma limitada deformação. Logo, os nanotubos ocorrem com diâmetros internos nunca menores que 5 nm. As lamelas de óxido de vanádio permitem essa curvatura devido à presença da anisotropia do material. Adaptado da referência 89. -----	59
Figura 17: Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de um nanotubo de óxido de vanádio. Em destaque a distância interlamelar. Adaptado da referência .-----	61

- Figura 18: Imagem por microscopia MEV de um feixe de nanotubos de óxido de vanádio (VOx-NTs). O material exibe estrutura uniforme e extremidades abertas. Adaptado da referência . -----61
- Figura 19: Esquema mostrando as diferenças na síntese do gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, xerogel e aerogéis. Adaptado da referência . -----64
- Figura 20: Microscopia eletrônica de transmissão de nanofios de pentóxido de vanádio com nanopartículas de prata. Barra de escala = 100 nm. Adaptado da referência . -----67
- Figura 21: Exemplos de alinhamento e adsorção de nanofios de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ por padrões quimicamente funcionalizados. ESQUERDA: Imagens por microscopia de AFM, em modo de não contato, feitas com nanofios de V_2O_5 . O substrato de SiO_2 , no qual os nanofios foram adsorvidos, foi modificado com material positivo (APS) e negativo (OTS). (a) APS/OTS, Gel puro; (b) APS/OTS, Gel diluído 25%; (c) APS/ SiO_2 , Gel puro. (d) e (e) APS/OTS, Gel puro em outro padrão. DIREITA: Imagem topográfica por AFM dos nanofios originais em substrato modificado com (a) APS e (b) OTS. (c) e (d) Imagens de AFM dos nanofios seletivamente adsorvidos na superfície tratada com APS/OTS com diferentes dimensões de largura dos moldes de OTS e APS. (e) e (f) Distribuição de tamanho dos nanofios adsorvidos em (c) e (d). Adaptado da referência 158. -----67
- Figura 22: Sucessivas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em amostra de V_2O_5 submetida a ultra-som para gerar nanofios. Imagens coletadas em diferentes estágios: a) 0,5 h; b) 1,0 h; c) 1,5 h; d) 2h. Adaptado de referência . -----68
- Figura 23: Imagem por microscopia eletrônica de varredura de uma lamela feita de óxido cristalino de vanádio conectada a quatro eletrodos.. Adaptado da referência . -----70
- Figura 24: Exemplo de flexibilidade transversal de uma fibra macroscópica de óxido de vanádio orientado. A barra de escala representa 230 μm . Adaptado da referência -----70
- Figura 25: Imagem por microscopia eletrônica de varredura de nanobastões de pentóxido de vanádio (a) e de microesferas ocas, auto-montadas a partir dos nanobastões em concentrações diferentes (b-d). Adaptado referencia -----71
- Figura 26: (a-c) imagens por microscopia MEV de nanofitas feitas de óxido cristalino de vanádio. (d) Imagem por microscopia TEM das mesmas estruturas. Adaptado da referencia . -----71
- Figura 27: Esquema do músculo artificial baseado em pentóxido de vanádio. O sistema é composto de duas placas de V_2O_5 separadas por uma fita dupla face. A aplicação de potencial elétrico leva a intercalação de íons Li^+ na placa conectada ao ânodo e a desintercalação na placa conectada ao cátodo. Adaptado da referência 218 -----77
- Figura 28: Estrutura fundamental da porfirina. Os átomos de carbono das pontes -CH, por onde ocorre a reação de substituição que leva aos materiais que serão apresentados, estão indicados.-----81
- Figura 29: Estrutura da DADMCP, 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina. -----85
- Figura 30: Estrutura proposta para o material obtido pela polimerização da DADMCP. -----85
- Figura 31: Esquema de bateria recarregável de íon lítio com cátodo polimérico composto de anilina e 2,5-dimercapto-1,3,4-tiodiazol. Adaptado da referência . -----87
- Figura 32: Ilustração do dispositivo desenvolvido para estudo de filmes em atmosfera controlada. A foto mostra a câmara construída para as medidas de detecção de vapores. Do lado direito esta o cano de cobre por onde é feita a entrada dos gases e vapores. À esquerda os fios por onde se conecta ao potenciostato. Na foto não há filme depositado sobre os eletrodos. ----- 100
- Figura 33: Ilustração dos filmes de compósitos depositados sobre o eletrodo com interdigitado de ouro. O eletrodo foi elaborado e construído pelo grupo do Prof Francisco Javier. Os materiais depositados nesse substrato são compósitos de pentóxido de vanádio com $H_2(4-TMPyP)$ -VXG (esquerda) e BV (direita). -- 100
- Figura 34: No topo, estruturas dos isômeros $M(3-TRPyP)$ e $M(4-TRPyP)$, nos quais M é $2H^+$ ou um metal (Cobalto, no caso). Abaixo, visão superior e lateral dessas moléculas, cuja geometria foi otimizada por métodos de mecânica molecular, empregando o programa HyperChemTM. Adaptado da referência 245. - 104

- Figura 35: Fotografia mostrando soluções aquosas de (A) Gel de pentóxido de vanádio (diluição 3:1); (B) Co(4-TRPyP) (concentração $\sim 10^{-5}$ M); (C) Co(3-TRPyP) (concentração $\sim 10^{-5}$ M) e Suspensões aquosas dos compósitos (D) Co(4-TRPyP)-V₂O₅. nH₂O e (E) Co(3-TRPyP)-V₂O₅. nH₂O.----- 105
- Figura 36: Termogravimetria(TG) e análise térmica diferencial (dTG) de: (A) Co(4-TRPyP)-V₂O₅. nH₂O; (B) Co(3-TRPyP)-V₂O₅. nH₂O e (C) VXG.----- 108
- Figura 37: Difratoograma de pó de Co(3-TRPyP), ilustrando o perfil amorfo dessa porfirina. ----- 109
- Figura 38: Comparação entre os difratogramas de filmes dos materiais Co(3-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O e Co(4-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O. Difratoograma de V₂O₅.nH₂O incluído para comparação. Filmes foram preparados por *drop casting* sobre substrato de quartzo. ----- 110
- Figura 39: Ilustração (fora de escala) da disposição sugerida para as supermoléculas de metaloporfirinas no interior das lamelas de V₂O₅.nH₂O. Note-se a posição dos grupos volumosos de complexos Ru(bipy)₂ em relação ao plano do anel porfirínico. À esquerda o isômero em que o nitrogênio da piridina, pela qual os complexos se ligam a porfirina, está na posição 4. À direita o isômero 3, com sua configuração aberta na forma livre, ilustrando um aumento esperado da distância basal, porém não observado experimentalmente. ----- 111
- Figura 40: Microscopia AFM, realizada no modo MAC mode. Filmes dos compósitos (A) Co(3-TRPyP)-V₂O₅. nH₂O e (B) Co(4-TRPyP)-V₂O₅. nH₂O.----- 113
- Figura 41: Comparação entre os difratogramas de filmes dos materiais Ni(3-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O e Ni(4-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O. Difratoograma de V₂O₅.nH₂O incluído para comparação. Filmes foram preparados por *drop casting* sobre substrato de quartzo. ----- 115
- Figura 42: Comparação entre os difratogramas de filmes dos materiais Co(3-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O, Ni(3-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O e Zn(3-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O. Difratoograma de V₂O₅.nH₂O incluído para comparação. Filmes foram preparados por *drop casting* sobre substrato de quartzo. ----- 115
- Figura 43: Imagens feitas a partir de filmes dos materiais compósitos. Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Co(3-TRPyP)-V₂O₅. nH₂O e (b) Co(4-TRPyP)-V₂O₅. nH₂O. Aumento de 25.000X. ----- 117
- Figura 44: Espectros eletrônicos por refletância difusa dos compósitos Co(3-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O, M(4-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O e VXG. ----- 119
- Figura 45: Voltametria Cíclica de eletrodos modificados com os materiais: (A) Co(3-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O, (B) Co(4-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O, (C) VXG. Eletrodo de platina, eletrólito LiClO₄ 0,1 M em acetonitrila, velocidade de varredura 10mV/s, ciclos sucessivos. ----- 121
- Figura 46: Gráfico para o filme de Co(3-TRPyP)V₂O₅.nH₂O no qual se exhibe a resposta linear da corrente com o potencial aplicado ao filme sob atmosfera de N₂ (---) e de N₂ com 60 % de umidade de H₂O. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,99 em ambos. ----- 125
- Figura 47: Resposta dos filmes A e B de V₂O₅.nH₂O para vapores de várias substâncias à temperatura ambiente. Seis ciclos (N₂ x analito), intervalo de 200 segundos. O potencial aplicado foi de 0,5 volt. FILME A: (a) água; (c) metanol; (e) etanol. FILME B: (b) água; (d) metanol; (f) etanol. ----- 128
- Figura 48: Resposta do filme Co(3-TRPyP)-VXG para vapores de várias substâncias à temperatura ambiente. Seis ciclos (N₂ x analito), intervalo de 200 segundos. O potencial aplicado foi de 1,0 volt. (a) água; (b) metanol; (c) etanol; (d) isopropanol, (e) hexano; (f) toluol; (g) trifluoroetanol; (h) oxigênio. ----- 131
- Figura 49: Intensidade de resposta dos compósitos Co(N-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O (N = 3 e 4) para vapores de uma mistura Etanol:Água, em várias concentrações. A tabela indica o valor da intensidade da resposta para cada concentração. ----- 132
- Figura 50: Setup experimental com a montagem utilizada para caracterizar o comportamento dos compósitos perante amostras de gasolinas. ----- 137
- Figura 51: Foto do sistema em que foram feitas as medidas simultâneas de respostas dos compósitos Co(N-TRPyP)-V₂O₅.nH₂O (N = 3 e 4) para amostras de gasolinas. No centro da foto está a câmara de fluxo laminar. ----- 137

Figura 52: Resposta à temperatura ambiente dos filmes de $\text{Co}(\text{N-TRPyP})\text{-V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($N = 3$ e 4) para (a-e) vapores de várias gasolinas adulteradas e (f) Álcool combustível (hidratado). O potencial aplicado foi de 1,0 volt. ----- 139

Figura 53: Estruturas dos nove tautômeros da DADMCP. Os números ao lado dos átomos dos tautômeros 1, 2 e 3 indicam a numeração dada a eles no processo de atribuição dos modos vibracionais (ver seção 7.2.4). ----- 145

Figura 54: Orbitais de fronteira dos três tautômeros mais estáveis da DADMCP. Imagens obtidas utilizando o software GAMESS e a geometria otimizada por DFT para as espécies representadas. ----- 147

Figura 55: Espectros simulados para os tautômeros 1, 2 e 3 da DADMCP, na faixa do UV-Vis obtidos utilizando o método semi-empírico ZINDO/S. ----- 149

Figura 56: Espectro FTIR experimental da DADMCP em estado sólido, obtido usando pastilha de KBr. - 153

Figura 57: Espectro FTIR simulado para os tautômeros 1, 2 e 3 da DADMCP. Esses espectros são a representação das atribuições que se encontram pormenorizadas nas Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11. --- 154

Figura 58: Espectro NIR para a DADMCP obtida a partir da forma sólida. Em destaque os *overtone* dos estiramentos N-H e S-H da molécula. ----- 159

Figura 59: Espectros eletrônicos de absorção na faixa do UV-Vis da DADMCP em água. (a) Titulação de 1,87 até 4,22; (b) pH 3,69 até 5,68 e (c) 5,32 até 11,76. As barras acima das bandas indicam a comprimento de onda naquele ponto. ----- 161

Figura 60: Espectro eletrônico experimental de DADMCP em (a) pH 1,87; (b) pH 3,69; (c) pH 5,68 e (d) pH 7,05 e (e) pH 11,76 com sua decomposição por gaussianas proposta. Comprimentos de onda da legenda referem-se ao máximo de cada gaussiana. ----- 165

Figura 61: Perfil da intensidade de absorção de DADMCP na região do UV/Vis em função do pH para comprimento de onda de 245 nm. A determinação gráfica para o pKa está indicada. ----- 170

Figura 62: Variações de pH em função do logaritmo da relação de concentrações entre as formas protonada e desprotonada de DADMCP (apenas para 283 nm, para os demais comprimentos de onda, consultar Tabela 13). ----- 170

Figura 63: Voltametria Cíclica de DADMCP, 50 ciclos, 100mV.s^{-1} . Eletrodo de ouro, eletrólito LiClO_4 0,1 M em acetonitrila, velocidade de varredura 100mV/s . ----- 172

Figura 64: Medida de SPR realizada simultaneamente com a VC da figura anterior. Cada 40 segundos correspondem a um ciclo de voltametria da Figura 63. Os últimos 500 segundos da VC estão no *inset*. --- 172

Figura 65: Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (dTG) de: VXG (abaixo), DADMCP (centro) e VXG-DADMCP (acima). ----- 175

Figura 66: Difractometria de raios X de: (a) VXG (filme); (b) DADMCP (pó) e (c) VXG-DADMCP (filme). ----- 177

Figura 67: Espectro de reflectância difusa dos filmes de VXG (abaixo) e do composto VXG-DADMCP (acima) ----- 178

Figura 68: Micrografias a partir de filmes dos materiais depositados sobre lâminas de vidro. (a) VXG com aumento de 200X; (b) VXG-DADMCP (200X); (c) VXG-DADMCP (500X); (d) VXG-DADMCP (1000X). ----- 179

Figura 69: Microscopia Eletrônica de Varredura. Amostras de VXG: (a) 1.500X; (b) 5.000X; (c) 10.000X; (d) 25.000X. Amostras de VXG-DADMCP: (e) 1.500X; (f) 10.000X; (g) 25.000X; (h) 50.000X. ----- 180

Figura 70: Voltametria Cíclica, eletrodo de platina, eletrólito LiClO_4 0,1 M em acetonitrila, ciclos sucessivos. Eletrodos modificados com: (A) DADMCP-VXG velocidade de varredura 10mV/s , (B) VXG velocidade de varredura 10mV/s , (C) DADMCP-VXG 30 ciclos com velocidade de varredura 100mV/s . 182

Figura 71: Resposta dos filmes de VXG-DADMCP para o sensoriamento de vapores de substâncias: (a) Água; (b) Metanol; (c) Etanol e (d) 2-propanol. Resultados obtidos a temperatura ambiente e aplicando 0,5 V de potencial nos sensores. ----- 184

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados experimentais e calculados da análise elementar dos compostos $\text{Co(3-TRPyP)-V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co(4-TRPyP)-V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	106
Tabela 2: Comportamento térmico de VXG, $\text{Co(3-TRPyP)-V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co(4-TRPyP)-V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com perda de massa em função da faixa de temperatura e respectiva atribuição.	108
Tabela 3: Distância basal para os compósitos sintetizados determinada pela lei de Bragg e tomando como máximo o ponto médio dos 001 observados na Figura 38.....	111
Tabela 4: Intensidade da resposta calculada para algumas substâncias a partir dos resultados apresentados na Figura 48.....	129
Tabela 5: Intensidade da resposta calculada dos compósitos a base de cobalto para amostras de gasolinas e para álcool combustível comercial. Baseado na Figura 52.	138
Tabela 6: HF/SCF, DFT energias teóricas do ponto zero (kcal mol^{-1}) para os tautômeros da 4,5-diamina-2,6-dimercapto-pirimidina (vácuo) e diferença de energia com respeito ao tautômero 2.....	144
Tabela 7: Atribuições das transições eletrônicas teóricas para os tautômeros 1, 2 e 3 da DADMCP, a partir da geometria otimizada pelo método DFT.	150
Tabela 8: Composição percentual para os orbitais moleculares (MO) de fronteira dos tautômeros 1, 2 e 3 da DADMCP, obtidos pela geometria otimizada por DFT.	150
Tabela 9: Atribuição dos modos vibracionais de IR experimental e teórico do tautômero 1 da DADMCP..	156
Tabela 10: Atribuição dos modos vibracionais de IR experimental e teórico do tautômero 2 da DADMCP	157
Tabela 11 : Atribuição dos modos vibracionais de IR experimental e teórico do tautômero 3 da DADMCP	158
Tabela 12: Correlação sugerida entres as transições eletrônicas previstas teoricamente (ver Tabela 7) e as bandas observadas experimentalmente para a DADMCP. As transições previstas para os tautômeros 1, 2 e 3 foram ordenadas e agrupadas pela proximidade entre elas. Entre parentes está a indicação do tautômero ao qual cada uma se refere.....	162
Tabela 13: Valor obtido para coeficiente linear da equação de Henderson-Hasselbalch calculado para os vários comprimentos de onda analisados e nas duas faixas de pH escolhidas.....	169
Tabela 14: Dados experimentais e calculados da análise elementar do composto VXG-DADMCP.....	174
Tabela 15: Comportamento térmico de VXG, DADMCP e VXG-DADMCP com perda de massa em função da faixa de temperatura e respectiva atribuição. (Substituintes = $-\text{NH}_2$ e/ou $-\text{SH}$ e/ou $=\text{S}$).....	175
Tabela 16: Intensidade da resposta do compósito VXG-DADMCP a vapores de algumas substâncias.	185

SÍMBOLOS, ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS

- ❖ AFM = Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)
- ❖ Bipy = 2,2'-bipiridina
- ❖ CVD = Deposição de Vapores Químicos (*Chemical Vapor Deposition*)
- ❖ DADMCP = 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina;
- ❖ DFT = Teoria da Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*)
- ❖ DMSO = Dimetilsulfóxido
- ❖ EPH = Eletrodo Padrão de Hidrogênio
- ❖ FTIR = Infravermelho com Transformada de Fourier
- ❖ HF = Hartree-Fock
- ❖ H₂(4-TMPyP) = *meso*-tetra-metil(4-piridil)-porfirina
- ❖ H₂(3-TPyP) = *meso*-tetra(3-piridil) porfirina.
- ❖ H₂(3-TRPyP) = {μ₄(H₂TPyP)-[Ru(bipy)₂Cl]₄}⁴⁺ = Octakis (2, 2' - bipiridil - 1 κ²N, 1 κ²N', 2 κ²N, 2 κ²N', 3 κ²N, 3 κ²N', 4 κ²N, 4 κ²N') tetracoloro - 1 κCl, 2 κCl, 3 κCl, 4 κCl - (μ₄ - 5,10,15,20 - tetra (3-piridil-1κN:2 κN':3 κN'':4 κN''')-porfirina) tetra-rutênio-(4+)
- ❖ HOMO = Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
- ❖ LUMO = Orbital Molecular Não-ocupado de Menor Energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- ❖ MAC mode = Modo Magnético de Corrente Alternada
- ❖ MBE = Epitaxia por Feixe Molecular (*Molecular Beam Epitaxy*)
- ❖ MCP = Impressão de Micro Contato (*Micro-Contact Printing*)
- ❖ MEMS = Sistemas Micro Eletromecânicos (*Micro Electro Mechanical Systems*)
- ❖ MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*)
- ❖ NIR = Infravermelho Próximo (*Near Infra Red*).
- ❖ PFE = Ponto Final de Ebulição
- ❖ RHF = Hartree-Fock Restrito (*Restricted Hartree-Fock*)
- ❖ SCF = Campo Auto-Consistente (*Self-Consistent Field*)
- ❖ SHE = Eletrodo padrão de Hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode*)
- ❖ SNOM = Microscopia Óptica de Varredura de Campo Próximo (*Scanning Near-Field Optical Microscope*)
- ❖ SPM = Microscopia de Varredura por Sonda (*Scanning Probe Microscopy*)
- ❖ SPR = Ressonância Plasmônica de Superfície (*Surface Plasmon Resonance*)
- ❖ STM = *Scanning Tunneling Microscope*.
- ❖ TEM = Microscópio Eletrônico de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)
- ❖ VC = Voltametria Cíclica ou Voltamograma Cíclico.
- ❖ V₂O₅.nH₂O = Pentóxido de Vanádio hidratado
- ❖ VOx-NT = Nanotubos de Óxido de Vanádio (*vanadium oxide nanotube*)
- ❖ VXG = Xerogel (gel seco) de Vanádio
- ❖ λ = Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	APRESENTAÇÃO	19
1.2	QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	24
1.2.1	RECONHECIMENTO MOLECULAR E AUTOMONTAGEM	27
1.2.2	COMPOSTOS DE INCLUSÃO E QUÍMICA <i>HOST-GUEST</i>	28
1.2.3	QUÍMICA SOL-GEL	31
2	PENTÓXIDO DE VANÁDIO	34
2.1	INTRODUÇÃO	35
2.2	PENTÓXIDO DE VANÁDIO CRISTALINO	36
2.3	PENTÓXIDO DE VANÁDIO HIDRATADO ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)	38
2.3.1	ASPECTOS GERAIS	38
2.3.2	ESTRUTURA DO PENTÓXIDO DE VANÁDIO HIDRATADO ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)	42
2.3.3	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO GEL DE V_2O_5	47
2.3.4	PROPRIEDADES TÉRMICAS DO PENTÓXIDO DE VANÁDIO HIDRATADO ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)	56
2.4	NANOTUBOS DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO	59
2.5	PENTÓXIDO DE VANÁDIO EM AEROGEL	63
2.6	ÓXIDOS DE VANÁDIO EM BATERIAS DE LÍTIO	65
2.7	NANOESTRUTURAS BASEADAS EM PENTÓXIDO DE VANÁDIO	66
2.8	COMPÓSITOS DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO E SUAS APLICAÇÕES	72
3	MATERIAIS HÓSPEDES	79
3.1	PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS	80
3.1.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	80
3.1.2	PROPRIEDADES FOTO-FÍSICAS E FOTOQUÍMICAS	81
3.1.3	PROPRIEDADES REDOX	82
3.2	MERCAPTO-PIRIMIDINAS	84
4	OBJETIVOS	88
5	EXPERIMENTAL	90
5.1	MATERIAIS E REAGENTES	91
5.2	SÍNTESES	91
5.2.1	SÍNTESE DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO HIDRATADO ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)	91
5.2.2	SÍNTESE DE Co(3-TRPYP) E Co(4-TRPYP)	92
5.2.3	INTERCALAÇÃO DE METALOPORFIRINAS Co(3-TRPYP) E Co(4-TRPYP) EM GEL DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO	93
5.2.4	REAÇÃO DE DADMcP COM GEL DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO	94
5.2.5	TAMPÃO BRITTON-ROBINSON (BR)	94
5.3	TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS	95
5.3.1	ANÁLISE ELEMENTAR	95
5.3.2	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA UV-VIS	95

5.3.3	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO E NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	95
5.3.4	VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)	96
5.3.1	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	96
5.3.2	MICROSCOPIA DE ELETRÔNICA DE VARREDURA	96
5.3.3	MICROSCOPIA DE LUZ	97
5.3.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	97
5.3.5	CÁLCULOS TEÓRICOS	97
5.4	SISTEMA PARA SENSORIAMENTO DE GASES	98

6 PORFIRINAS **101**

6.1	ESCOLHA DAS PORFIRINAS	103
6.2	CARACTERIZAÇÃO	105
6.2.1	ANÁLISE ELEMENTAR	105
6.2.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	106
6.2.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	109
6.2.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	116
6.2.2	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	118
6.2.3	VOLTAMETRIA CÍCLICA	119
6.3	SENSORES DE GASES	122
6.3.1	INFLUÊNCIA DE TEMPERATURA E POTENCIAL	124
6.3.2	FILMES DE $V_2O_5 \cdot nH_2O$	125
6.3.3	SENSORES COM FILMES DO COMPÓSITO $Co(3-TRPyP)-V_2O_5 \cdot nH_2O$ E $Co(4-TRPyP)-V_2O_5 \cdot nH_2O$	129
6.3.4	MECANISMO DE FUNCIONAMENTO DOS FILMES	133
6.4	APLICAÇÕES PARA GASOLINAS ADULTERADAS	135
6.5	CONCLUSÕES	140

7 MERCAPTOPIRIMIDINA: DADMCP **142**

7.1	ESTUDOS ACERCA DA DADMCP	143
7.2	ESTUDO TEÓRICO DOS TAUTÔMEROS DE DADMCP	144
7.2.1	ESTABILIDADE	144
7.2.2	ORBITAIS MOLECULARES HOMO E LUMO	146
7.2.3	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DA DADMCP	148
7.2.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	151
7.2.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)	159
7.3	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA EM FUNÇÃO DO PH E DETERMINAÇÃO DE PKA	160
7.3.1	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	160
7.3.2	DECOMPOSIÇÃO DE ESPECTROS ELETRÔNICOS DE DADMCP	163
7.3.3	CÁLCULO DOS PKA DE DADMCP	166
7.4	ESTUDO DE RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE PARA DADMCP	171
7.5	COMPÓSITO VXG-DADMCP	174
7.5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	174
7.5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	176
7.5.3	ESPECTRO ELETRÔNICO DO DADMCP	177
7.5.4	MICROSCOPIA ÓTICA E MEV	178
7.5.5	VOLTAMETRIA CÍCLICA	181
7.5.6	DISPOSITIVOS DE SENSORIAMENTO	183
7.5.7	CONCLUSÕES	185

8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	186
9	CURRÍCULO	187
9.1	DADOS PESSOAIS	187
9.2	EDUCAÇÃO	187
9.3	FORMAÇÃO COMPLEMENTAR	187
9.4	ARTIGOS	187
9.5	DISCIPLINAS CURSADAS	188
9.6	PARTICIPAÇÃO EM ATIVIDADES DOCENTES	189
9.7	PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS	190
10	REFERÊNCIAS	192

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

O que é nanotecnologia? Está é uma pergunta que tem se tornado muito freqüente nos últimos tempos e que será ainda mais comum a cada dia, à medida que a presença do conceito de nanotecnologia se tornar mais constante no nosso cotidiano.

Para respondê-la e compreender de forma completa tudo que significa, é impossível não utilizar conceitos e idéias que o ser humano levou milênios para desenvolver, assim como é impossível não ver na nanotecnologia e nos avanços científicos envolvidos, grandes passos dados pela humanidade, que podem nos levar em direção a uma existência sustentável em longo prazo nesse nosso pequeno e frágil planeta Terra. Mais uma vez haverá a opção de usar apropriadamente ou não as grandes criações do engenho humano.

A caminhada que nos levou à nanotecnologia começou há mais de 2.500 anos, quando alguns filósofos gregos já se perguntavam se tudo ao seu redor não poderia ser reduzido a componentes mais simples. A própria palavra átomo vem daquele tempo, e seu significado (*atomos* = não divisível) ilustra a crença da existência de unidades básicas da matéria. Entre os gregos e a nossa época, muito se aprendeu sobre o universo.

Hoje se sabe que realmente toda a matéria que nos cerca é formado por unidades básicas as quais denominamos átomos, diferentes daqueles imaginados inicialmente, mas que com eles compartilham o papel de unidades fundamentais. Aprendeu-se que, ao contrário do que diz seu nome, eles são divisíveis e que ocorrem naturalmente apenas 92 tipos de átomos diferentes. Atingiu-se o ponto em que os próprios átomos podem ser “vistos” através de técnicas como a microscopia de varredura por sonda (SPM) ou microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

Porém, mesmo antes de se desenvolver instrumentos para ver e manipular átomos individuais houve quem colocasse a pergunta: o que aconteceria se fosse possível construir novos

materiais manipulando a matéria em escala atômica? Um desses pioneiros foi o físico americano Richard Feynman.

Em 29 de dezembro de 1959, numa palestra que ele proferiu por ocasião da reunião anual da *American Physical Society*, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, chamada "*There's plenty of room at the bottom*" ("Há muito espaço lá embaixo"), Feynman¹ declarou que seria possível escrever no espaço da cabeça de um alfinete as páginas dos 24 volumes da Enciclopédia Britânica e sugeriu que, em um futuro não muito distante, os cientistas poderiam manusear átomos diretamente e, com eles, criar materiais em escala atômica e molecular com propriedades inteiramente novas. Esta palestra é tomada como um marco na nanotecnologia.

Assim, o objetivo da nanotecnologia, segundo a proposta de Feynman, é o de criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de “ver” e manipular átomos e moléculas. Dessa forma, nanotecnologia não é uma tecnologia específica, mas todo um conjunto de ferramentas, metodologias e técnicas, baseadas na física, na química, na biologia, na ciência e engenharia de materiais, e na computação, que visam ampliar a capacidade humana de manipular a matéria atômica ao nível molecular.

O termo “nanotecnologia” foi cunhado em 1974 por Norio Taniguchi² que na ocasião o definiu assim: “Nanotecnologia consiste majoritariamente do processamento, separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula”. Ou seja, abarcava em seu significado máquinas que tivessem níveis de tolerância inferiores a um micron (1000 nm).

As maiores dificuldades encontradas para lidar com átomos estão relacionadas com seu tamanho, por exemplo, o raio do átomo de hidrogênio é de apenas 0,0529 nanômetro (raio de Bohr). Logo, para trabalhar na escala atômica e molecular são necessários instrumentos de grande precisão. Por isso, somente nos anos 80 a proposta de Feynman começou a encontrar apoio financeiro e investimento científico e tecnológico para tornar-se realidade.

Foi desde então que os microscópios de varredura por sonda (STM, AFM, SNOM), os microscópios eletrônicos de varredura (MEV ou SEM) e transmissão (TEM) alavancaram avanços significativos quanto à manufatura molecular e atômica. A união dessas novas ferramentas de análise que surgiram com processos como o de litografia por feixe de elétrons, permitiu que houvesse manipulação de estruturas em escala molecular.

Figura 1: Imagem da sigla IBM formadas com átomos de xenônio e feita utilizando a técnica STM.

Dentre os acontecimentos importantes que permitiram a percepção da relevância da nanotecnologia estão o trabalho de Gerd Binnig e Heinrich Rohrer³, criadores do microscópio eletrônico de tunelamento (STM), que levou à obtenção das primeiras imagens de real resolução atômica, em 1981; a descoberta dos fullerenos, por Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley⁴, em 1985; o feito de Donald Eigler⁵ da IBM que, em 1989, manipulando 35 átomos de elemento químico xenônio, conseguiu escrever a sua marca em uma placa de níquel (Figura 1) e a descoberta dos nanotubos de carbono, feita por Sumio Iijima⁶, no Japão, em 1991. Desde então muitos avanços foram alcançados, em muitas áreas do conhecimento.

Paralelamente com as novas ferramentas, foram desenvolvidos novos conceitos, técnicas e linguagem por pesquisadores como Sauvage e Lehn⁷. Assim, foram sendo elaboradas e exploradas

novas idéias por Wrighton⁸ (dispositivos moleculares), Anson⁹ (sistemas eletroquímicos), Bard^{10,11,12,13} (sistemas químicos integrados) dentre outros¹⁴. Nesse processo consolidou-se para a química um novo patamar conceitual no qual a nanotecnologia ocupa um papel central.

Na década de 1980 a idéia básica por trás da definição de Taniguchi foi explorada e popularizada por Eric Drexler, o qual promoveu e divulgou a nanotecnologia através de palestras e livros, como "*Engines of Creation*". Este livro, embora contendo algumas especulações próximas da ficção científica, baseou-se no trabalho sério desenvolvido por Drexler enquanto cientista. Ele foi o primeiro cientista a doutorar-se em nanotecnologia pelo MIT.

Atualmente, a nanotecnologia compreende diversas linhas de investigação, dentre as quais estão a química, física aplicada, biologia e todas as relacionadas com colóides. Todas essas linhas de pesquisa têm em comum o fato de que duas abordagens são usadas.

Uma é chamada *bottom-up* (comumente chamada de nanotecnologia molecular), literalmente, de baixo para cima, na qual materiais e dispositivos são construídos a partir de componentes moleculares ou atômicos. Essa construção se faz segundo o conceito de automontagem dos componentes, os quais podem ser controlados, pois seguem o princípio químico de reconhecimento molecular. A outra abordagem é chamada *top-down*, literalmente, de cima para baixo, na qual objetos em escala nanométrica são construídos reproduzindo em forma reduzida elementos da escala macro, sem utilizar controle em nível atômico do processo.

Na abordagem *top-down* freqüentemente se usa métodos de microfabricação, nos quais ferramentas externas ao sistema, controladas pelo operador, são usadas para cortar, fabricar e moldar materiais na forma e ordem desejada (Figura 2). A abordagem *bottom-up*, por outro lado, utiliza-se de propriedades químicas das moléculas individuais para levá-las a espontaneamente se organizar na conformação desejada, ou seja, baseia-se nos conceitos de automontagem e reconhecimento molecular.

Figura 2: Imagem de um ácaro junto a engrenagens produzida por meio de sistemas micro eletromecânicos (MEMS). As engrenagens ainda são da escala micro. Adaptado da referência 15.

Essas visões separam duas correntes de pensamento que, embora tenham particularidades, podem perfeitamente atingir sua finalidade. O sucesso, no entanto, depende de uma série de fatores, entre eles a escolha dos materiais adequados e de um método eficiente para manipulá-los e adequá-los às diferentes aplicações. Assim, a nanotecnologia não se relaciona apenas com o tamanho dos elementos que utiliza. Tão ou mais importantes são a estrutura, a organização atômica/molecular e as potencialidades intrínsecas da matéria quando em tamanho nanométrico.

Tais descobertas, aliadas às perspectivas que admitiam a nanotecnologia como "uma nova revolução científica", foram os ingredientes que proporcionaram uma visibilidade extraordinária a este campo de pesquisa, fortemente explorado pela mídia. Isso levou a algumas incorreções quanto ao seu significado. Por isso o termo nanotecnologia tornou-se uma classificação genérica de desenvolvimentos tecnológicos associados com dimensões sub-microscópicas.

1.2 Química Supramolecular

Assim como o ano de 1893 marca o nascimento da química de coordenação, quando Alfred Werner propôs sua teoria dos complexos metálicos¹⁶, o ano de 1987 é o marco para a consolidação da química supramolecular como área de pesquisa dentro da química. Foi em 1987 que J.-M. Lehn, D. J. Cram e C. J. Pedersen receberam o prêmio Nobel em química por seus trabalhos¹⁷. O desenvolvimento de complexos *host-guest* seletivos é citado como uma de suas mais importantes contribuições. Embora esse prêmio tenha sido o acontecimento que marcou a consolidação, alguns autores tomam a descoberta dos éteres-coroa, em 1967, por Pedersen como o advento da química supramolecular; apesar do termo supramolecular vir a surgir apenas em 1978.

A pesquisa nesta área tem suas origens em sistemas biológicos, os quais são altamente dependentes de interações não covalentes para seus mecanismos de ação. Por exemplo, o grande avanço que permitiu a elucidação da estrutura em dupla hélice do DNA ocorreu quando se descobriu que havia na estrutura do DNA duas fitas de nucleotídeos conectados através de ligações de hidrogênio. As ligações não covalentes são essenciais para a replicação pois permitem que as fitas se separem e sirvam de molde para uma nova dupla hélice.

Inicialmente se definiu a química supramolecular como a área da química que se foca nas interações não covalentes que ocorrem entre moléculas e permitem obter estruturas altamente organizadas. O conceito advém da síntese orgânica tradicional que envolve a formação e a quebra de ligações covalentes como parte do processo que leva a molécula desejada; enquanto que na química supramolecular, por sua vez, utilizam-se interações não covalentes e mais fracas, tais como: ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, interações π - π , coordenação de metais, forças hidrofóbicas e/ou efeitos eletrostáticos para obtenção de materiais multimoleculares.

Entretanto, focar o conceito supramolecular unicamente no tipo de ligação é impreciso e restringe inapropriadamente o tema. De forma mais correta deve-se considerar como

supramolecular todo sistema inspirado em automontagem que, preserve a identidade das suas unidades precursoras, os *building blocks*, e apresente propriedades novas, intrínsecas ao conjunto. Ou seja, os sistemas supramoleculares não são simplesmente a soma direta de seus precursores, mas sim apresentam propriedades novas decorrentes da sinergia entre seus elementos. Daí a definição dada pelo próprio Lehn, segundo o qual “*química supramolecular é a química além da molécula*”.

A diferença é sutil, mas importante, pois em nanotecnologia as estruturas são importantes não só pelas suas dimensões, mas também porque tendem a exibir características únicas, diferentes daquelas observadas para moléculas ou sistemas macroscópicos. Um exemplo interessante disso é o comportamento espectroscópico das nanopartículas de ouro, as quais, quando apresentam diâmetro de aproximadamente 20 nm, têm coloração avermelhada em solução, enquanto que o metal *bulk* é dourado.

Desse modo, a reversibilidade das ligações não-covalentes tem sido usada para processos ditos de automontagem (*self-assembly*). A automontagem e o reconhecimento molecular têm sido aplicados para o desenvolvimento de novos materiais multimoleculares, os quais podem ser obtidos com relativa facilidade mediante sínteses realizadas segundo o enfoque *bottom-up*, uma vez que são compostas apenas de algumas moléculas e requerem poucas etapas para serem sintetizadas, ver Figura 3. Com isso, essas formações tornam possíveis sistemas químicos inteligentes, dotados de capacidade de realizar comunicação, reconhecimento molecular, transporte de elétrons e de energia. Assim, boa parte da abordagem *bottom-up* da nanotecnologia se baseia na química supramolecular, ou seja, a química supramolecular é a linguagem que a nanotecnologia usa para a construção dos seus materiais. Usualmente esses novos materiais multimoleculares são denominados de supermoléculas.

Uma supermolécula é compreendida como um complexo de moléculas mantido junto por forças não-covalentes. Pode ser composta por diferentes tipos de estruturas (por exemplo, a dupla

hélice do DNA ou em um composto tipo *host-guest*), porém é mais frequente denominar supermolécula complexos maiores que apresentam estruturas que os levam a assemelharem-se a esferas, bastões, lamelas, ou outros.

Figura 3: Exemplo de supermolécula produzida por automontagem, criada por Jean-Marie Lehn e colaboradores, composta por um ligante linear tríptico e íons metálicos coordenados octaédricamente. Lehn coloca essa estrutura como uma forma de armazenamento dinâmico de informação dependente do contra-íon presente. Adaptado das referências 18, 19 e 20.

Desde os trabalhos de Lehn, a química supramolecular tem evoluído muito, mostrando que há um número praticamente ilimitado de possibilidades de se combinar materiais e compostos de maneira organizada gerando novos materiais e novas aplicações, dentre eles os nanomateriais e as nanoestruturas, cujas características relacionam-se com a natureza das espécies neles utilizadas, bem como com o tipo de interação e a disposição das mesmas numa estrutura organizada.

Os sistemas supramoleculares conhecidos englobam: macromoléculas (DNA), agregados físico-químicos²¹, compostos de intercalação^{22,23,24,25,26,27, 28}, nanocompósitos^{29,30}, nanopartículas^{31,32,33,34,35,36}, e são as melhores unidades disponíveis, para se gerar novos nanomateriais e nanoproductos a partir das propriedades ópticas, eletroquímicas ou eletrônicas das entidades organizadas.

A química supramolecular tem sempre buscado desenvolver funções que não existem ou não são tão intensas em moléculas individuais. Entre essas funções incluem-se propriedades magnéticas, atividade catalítica, sensores químicos, sensibilidade à luz, etc. Tais funções têm sido pesquisadas para aplicações diversas, como: sensores de alta performance, tratamento de lixo tóxico, catalisadores industriais, dispositivos de armazenamento de memória, entre outros.

Esses objetivos ainda permanecem como um desafio a ser completado pela ciência atual como um todo, mas citando mais uma vez Lehn³⁷: *“Através do descobrimento progressivo, da compreensão e implementação das regras que governam a evolução da matéria inanimada até a matéria animada (organismos vivos) atingiremos a capacidade de criar novas formas de matéria complexa.”*

Entre os principais conceitos demonstrados pela química supramolecular destacam-se três: a automontagem (*self-assembly*), o reconhecimento molecular e a química de *host-guest* (pela ordem, hospedeiro-hóspede), os quais serão tratados a seguir.

1.2.1 Reconhecimento Molecular e Automontagem

Em química, o reconhecimento molecular é uma interação específica entre duas ou mais moléculas, mediante o estabelecimento de ligações químicas não covalentes, para montar complexos multimoleculares. O processo de automontagem, por sua vez, ocorre com uma sequência determinada, na qual determinados níveis de organização crescente são obedecidos. Dentro desse processo é possível diferenciar automontagem de auto-organização. A primeira seria o processo pelo qual moléculas individuais formam um agregado e a segunda seria o processo pelo qual esses agregados criam estruturas maiores. A isso Lehn³⁷ denomina Química Supramolecular Hierárquica.

Também é possível qualificar a automontagem como química ou física. A primeira é controlada pela estrutura das moléculas envolvidas e realizada espontaneamente a partir de

soluções, por meio de equilíbrio termodinâmico. Tem a vantagem de os eventuais erros do processo serem automaticamente corrigidos, permitindo maior homogeneidade do resultado. A segunda é o ordenamento dos átomos em processos de deposição como MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) e CVD (*Chemical Vapour Deposition*).

1.2.2 Compostos de Inclusão e Química *Host-guest*

O termo composto de inclusão tem sido usado para um extenso grupo de compostos com grande variação em sua composição, bem como em suas propriedades físicas e químicas. Os compostos de inclusão podem ser descritos como sendo constituídos por dois componentes: uma matriz que usualmente se denomina espécie hospedeira (*host*) e por espécies que estão localizadas dentro dessa matriz, ocupando posições disponíveis ou substituindo posições ocupadas anteriormente, denominada espécie convidada (*guest*).

Num mesmo composto de inclusão é possível haver mais de um tipo de *host* assim como de *guest*. Essas duas categorias de espécies (moléculas/ions) são mantidas juntas numa única estrutura por meio de ligações não covalentes e por emparelhamento iônico. Existem vários tipos de *hosts*, alguns com cavidades na qual o *guest* é inserido, como ciclodextrinas, calixarenos, porfirinas, éteres coroa e cucurbiturilas.³⁸

No presente trabalho, entretanto, será destacada outro tipo de composto de inclusão, os chamados compostos de intercalação, envolvendo a inserção reversível de espécies convidadas em uma matriz, a qual mantém sua estrutura e composição ao longo desse processo. Nesse grupo, as primeiras espécies hospedeiras descritas na literatura foram os aluminossilicatos, os dissulfetos e a grafite. Atualmente, o número de espécies é muito grande e engloba matrizes que possuem compostos de metais de transição e não-metals. Cabe distinguir nesses hospedeiros entre o grupo dos compostos que são isolantes e os que possuem condutividade eletrônica. Dependendo dessas

características do hospedeiro, as espécies convidadas em condições de serem incluídas serão selecionadas, entre outros itens, por tamanho, geometria e composição.

A reação de intercalação, geralmente reversível, envolve a introdução de uma espécie hóspede na estrutura do hospedeiro, sem que haja modificações estruturais significativas desse último. Algumas estruturas possuem espaços livres que podem ser ocupados, dependendo da dimensão desses sítios, pode haver cavidades, túneis, planos ou estruturas 3D, as quais podem ser parcialmente ou totalmente ocupadas.

Conforme a natureza e a quantidade das espécies hóspedes, esses compostos de intercalação podem diferir mais ou menos em suas características físicas e químicas perante seus constituintes. No caso ideal, a reação de intercalação é considerada topotática, o que quer dizer que não há distorção na estrutura do hospedeiro. Na realidade, costuma ocorrer algumas distorções, contudo materiais lamelares são os que mais se aproximam da situação ideal porque, dada as fracas interações que unem as lamelas, o principal efeito na estrutura é a expansão ao longo do eixo z com quase nenhum efeito na estrutura das placas.

Para que a reação que leva a formação de compostos de intercalação ocorra, essencialmente, depende-se de temperatura e pressão apropriada, pH e do tipo de *guest* a ser incluído (íons, polímeros, moléculas). Frequentemente o processo envolve troca de íons, reações redox e de ácido-base, e pode ser feito com reações de estado sólido ou por métodos sol-gel.

No caso das reações em estado sólido, a maioria ocorre por meio da reação direta dos materiais, sob alta pressão e temperatura. Esse processo exige uma reorganização da estrutura cristalina dos materiais hóspede e hospedeiro que ocorre apenas na interface onde as espécies *host* e a *guest* se encontram, logo depende da área superficial em que os materiais estão em contato.

Entretanto, há reações de intercalação que ocorrem em condições mais brandas, em temperaturas de 25°C. Nesse caso, as moléculas estão em suspensão ou solução, o que resulta numa menor necessidade de energia de ativação para que ocorra o processo.

O modelo proposto para esses sistemas leva em conta tanto as mudanças estruturais quanto a entrada e saída de matéria nas intercalações. A intercalação de espécies em sítios vacantes da estrutura hospedeira com volume e geometria apropriados pode ser expressa como a seguir:

No caso em que há espécies carregadas móveis na estrutura hospedeira, ocorre a intercalação através de reações de troca iônica, ou seja, substitui-se um ou mais íons presente no *host* por espécies *guest* com carga elétrica. Nesse caso se expressa como abaixo:

Os principais requisitos para uma matriz hospedeira são:

- ❖ Estabilidade termodinâmica e cinética do retículo da matriz na temperatura da reação;
- ❖ A presença de sítios para a locação e transporte das espécies convidadas;
- ❖ Alta mobilidade das espécies convidadas dentro da matriz na temperatura da reação.

Os requisitos apresentados governam os aspectos termodinâmicos e justificam porque a maioria das reações de intercalação ocorre à temperatura próxima da ambiente, sendo que a natureza dos materiais envolvidos é que definirá a faixa exata em que ocorre.

Do ponto de vista estrutural, as matrizes podem ser classificadas em sistemas tri, bi e monodimensional. Estruturas tridimensionais que contêm canais isolados ou interconectados impõem severas restrições quanto às dimensões das espécies a serem intercaladas, devido ao tamanho disponível para os hóspedes nos canais, para que atinjam os sítios disponíveis. Por isso, matrizes tridimensionais permitem apenas a troca ou inserção de espécies com dimensões coerentes com o volume disponível. Hospedeiros com estruturas monodimensionais possuem elevada flexibilidade, contudo são suscetíveis a defeitos de rede e a grande desordem em sua estrutura.

As estruturas bidimensionais (usualmente chamadas de lamelas) exibem alto potencial para a realização troca e inserção de espécies num amplo espectro de dimensões e geometrias. O

espaço entre uma dessas lamelas e a outra pode ser expandido com o aumento na distância interlamelar. Entretanto, esse processo pode levar à desintegração do retículo (esfoliação) e é o responsável por surgirem mudanças na sequência de empilhamento, levando à ocorrência de intercalações pouco uniformes. Além disso, mesmo sítios do mesmo tipo não têm a mesma probabilidade de serem atingidos pelo *guest*, por exemplo, os sítios mais próximos da borda da lamela serão mais facilmente atingidos do que os mais ao centro. Decorre disso o fato de que a composição final não é estequiométrica, mas sim uma média.

O fato das estruturas hospedeiras serem isolantes ou condutoras reflete-se nas propriedades físico-químicas dos compostos de intercalação. No caso das matrizes serem isolantes, a ligação entre ela e a espécie convidada é fraca, essencialmente interações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, por outro lado, nos casos de espécies condutoras, a interação eletrostática prevalece.

1.2.3 Química Sol-Gel

Tendo em vista as características dos compostos de intercalação descritas na seção anterior, o processo de inclusão por via úmida e à temperatura ambiente tem ganhado muita atenção, dada às preocupações modernas com o meio-ambiente e com economias de energia. Nessa linha de trabalho destacam-se os processos sol-gel.

Historicamente o início do processo sol-gel se deu com Geffcken que em 1939 patenteou a primeira aplicação de revestimentos para vidraças utilizando esse método. Contudo, a pesquisa sobre o tema sol-gel veio a crescer significativamente apenas no final do século XX, e cresceu a ponto de nos anos 1990 mais de 50.000 artigos científicos terem sido publicados ao redor do mundo sobre o assunto.

Um sol-gel é uma suspensão que pode ser desidratada para gerar um sólido. Tanto na condição de gel como na de sólido, é possível modificá-lo mediante dopantes de vários tipos para

produzir compósitos com propriedades únicas. Os géis desse tipo podem ser usados para gerar moldes ou para produzir filmes finos de óxidos metálicos visando vários propósitos.

O processo sol-gel consiste na transição de um sistema líquido (sol) para uma fase gel, no qual o sistema líquido é composto de partículas com diâmetro de algumas centenas de nanômetros, geralmente compostos inorgânicos de metais suspensos em uma fase líquida. Um processo sol-gel típico é baseado na hidrólise e condensação de precursores moleculares, podendo estes precursores variarem conforme a via escolhida: a rota inorgânica (que usa soluções aquosas de sais dos metais desejados) ou a rota metal-orgânica (que usa soluções em solventes orgânicos de alcóxidos do metal). O uso de uma ou outra depende de qual é o precursor molecular utilizado.

O uso de sol-géis para gerar produtos é amplo, talvez o mais utilizado seja na produção de filmes finos, os quais podem ser produzidos depositando num substrato apropriado o sol-gel. Entre as várias técnicas usadas para obter filmes finos os processos sol-gel apresentam muitas vantagens, especialmente custo e simplicidade, mas também alguns problemas de reprodutibilidade.

Os filmes podem ser feitos, principalmente, por *spin coating*, *dip-coating* ou *drop-casting*. No primeiro caso se aplica ao substrato uma velocidade determinada de rotação, então se goteja o sol-gel sob o substrato, sendo o excesso removido pela força centrípeta, restando o filme sobre o substrato. Também é possível depositar o sol-gel sobre o substrato antes de iniciar a rotação. O segundo caso consiste simplesmente em imergir por um breve instante o substrato no sol-gel, remover o excesso e deixar escorrer sob a força da gravidade. O terceiro consiste simplesmente em gotejar o material sobre o substrato e deixar que seque. Outros métodos incluem: *spray*, eletroforese, ou *roll coating*.

Por definição, um compósito é o resultado da união de dois ou mais materiais que lhe conferem propriedades, físicas e/ou químicas, distintas das dos seus componentes isolados. Contudo, as possibilidades de materiais e compostos a serem combinados gerando compósitos são quase ilimitadas. Dentre formulações que tem gerado compósitos com propriedades mais

promissoras estão os híbridos de materiais orgânicos/inorgânicos. Pode-se destacar nesta categoria de compósitos aqueles baseados em géis de pentóxido de vanádio e de porfirinas supramoleculares. O pentóxido de vanádio hidratado, produzido via sol-gel, proporciona uma matriz bastante conveniente para aplicações em nanotecnologia por causa de suas características intrínsecas, como se discutirá a seguir.

2 PENTÓXIDO DE VANÁDIO

2.1 Introdução

O metal vanádio recebeu esse nome em homenagem a deusa nórdica Vanadis, deusa da beleza e da fertilidade. A denominação foi escolhida devido às belas cores do elemento, que fazem com que seja usado como corante para a manufatura de cerâmicas e potes. O vanádio foi descoberto em 1801 na forma de um vanadato de chumbo pelo mexicano Andrés Manuel Del Rio, mas foi confundido com uma forma de crômio. Foi redescoberto em 1830 na escória de alguns minérios de ferro pelo químico sueco Nils Gabriel Seftström, o qual o nomeou.³⁹

O vanádio é conhecido por ser cataliticamente ativo em diferentes complexos moleculares e em materiais inorgânicos. Além disso, também foi observado papel biocatalítico do vanádio em enzimas como as nitrogenases.⁴⁰ Durante os últimos anos um interesse crescente tem sido dedicado aos óxidos de vanádio devido a sua aplicação potencial como sensores, catalisadores e eletrodos. Vários materiais compósitos a base de vanádio tem surgido nos últimos anos, assim como nanoestruturas de óxido de vanádio⁴¹ e filmes feitos com gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

O pentóxido de vanádio, assim como outros óxidos de metais de transição, tem como característica o fato de exibir múltiplos estados de oxidação e a sua estrutura ser sensível ao estado redox e ao pH em que se encontra. Além disso, a composição de seus precursores também é sensível a esses parâmetros, permitindo, inclusive, que se manipule e controle a formação do pentóxido de vanádio.^{42,43} Por sua vez, a redução e oxidação eletroquímica de materiais contendo óxidos de vanádio pode levar a coloração/descoloração (eletrocromismo)⁴⁴ e podem acomodar a inserção redutiva de lítio e outras moléculas em sítios do material.

De maneira geral, o pentóxido de vanádio pode ser encontrado como sólido cristalino, sólido amorfo, suspensão coloidal do seu hidrato (gel), como aerogel e em nanoestruturas feitas a partir das demais formas.

2.2 Pentóxido de Vanádio Cristalino

O pentóxido de vanádio cristalino é um isolante diamagnético à temperatura ambiente com um *band gap* de cerca de 2 eV. Sua condutividade é cerca de três ordens de grandeza menor do que a da forma hidratada ($V_2O_5 \cdot nH_2O$).⁸¹

Seu cristal é um retículo lamelar ortorrômbico (Pmmn) com 14 átomos na célula unitária, sua estrutura é formada por lamelas emparelhadas de V_2O_5 (Figura 4). São considerados três tipos diferentes de átomos de oxigênio em sua estrutura, os coordenados a um átomo de vanádio, os coordenados a dois e os coordenados a três átomos (vide Figura 5).^{45,46}

É um ingrediente essencial para catalise heterogênea largamente utilizado em várias reações químicas, como em reações de oxidação parcial ou na redução seletiva de NO_x .⁴⁷ Normalmente é formado pela decomposição térmica de vanadatos de amônia NH_4VO_3 . Nessa forma não é solúvel em água e não forma nenhum composto hidratado.

As ligações inter-atômicas do V_2O_5 cristalino têm contribuições tanto de caráter iônico como de covalente, sendo que a carga negativa concentra-se nos oxigênios, os quais são portanto mais nucleófilos do que as vanadilas terminais na superfície do V_2O_5 . Isso é importante tendo em vista reações químicas de superfície e as suas respectivas reatividades.⁴⁸

Filmes de V_2O_5 cristalino podem ser preparados por vários métodos, tais como: evaporação,⁴⁹ *sputtering*,^{50,51} sol-gel,⁵² deposição química de vapor.^{53,54} Filmes de V_2O_5 despertam interesse devido a sua atividade eletroquímica, alta energia específica e alta densidade de energia.

Figura 4: Ilustração da estrutura do V_2O_5 cristalino onde se nota o retículo ortorrômbico do cristal. Adaptado da referência 55.

Figura 5: (a) Visão em perspectiva do retículo ortorrômbico do cristal de V_2O_5 (b) e projeção da superfície 001. Os diferentes tipos de átomos de oxigênio estão indicados. Adaptado da referência 56.

2.3 Pentóxido de Vanádio Hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)

2.3.1 Aspectos Gerais

O gel de pentóxido de vanádio é conhecido há mais de um século. Desde a década de 1940 já se sabe que ele possui uma estrutura lamelar, quando foi utilizado como modelo para estudar o comportamento hidrodinâmico de partículas coloidais em forma de bastão^{43,57} e a birefringência ótica de soluções anisotrópicas.⁵⁸

Os géis de pentóxido de vanádio podem ser sintetizados facilmente a partir de precursores inorgânicos e metal-orgânicos e permanecem estáveis por anos. Sua síntese é baseada na hidrólise e condensação dos seus precursores moleculares, sendo realizada em temperaturas mais baixas que as que partem do V_2O_5 usando procedimentos de estado sólido.

O gel de pentóxido de vanádio é um material tixotrópico (fenômeno que apresentam certos líquidos cuja viscosidade diminui quando são agitados) e reopéxico (propriedade apresentada por substâncias em que o coeficiente de viscosidade cresce com a tensão de cisalhamento).^{43,59,60} Em muitos aspectos o $V_2O_5 \cdot nH_2O$ é um composto com propriedades físico-químicas similares a aquelas das argilas esmectitas, mas que em água dispersa-se formando um sol avermelhado que apresenta birefringência devido a anisotropia das partículas.¹⁰⁵

A matriz do gel de pentóxido de vanádio é constituída de um emaranhado de moléculas com dimensões que permitem descrevê-las como fitas alongadas, formando uma estrutura predominantemente bidimensional⁶¹. Foi demonstrado por medidas de microscopia eletrônica que essas fibras de V_2O_5 presentes nas suspensões têm aproximadamente 1 nm de espessura, cerca de 25 nm de largura e até alguns microns de comprimento.⁴²

A estrutura lamelar desse material permite a síntese de híbridos orgânico-inorgânicos usando os princípios de hóspede-hospedeiro. Na verdade, o próprio material já é um

nanocompósito formado por moléculas de solvente (usualmente água) presas dentro da estrutura do óxido de vanádio. Devido às fortes interações na interface óxido/água tais géis (ou soluções coloidais) comportam-se como se fossem sistemas monofásicos.

Suspensões aquosas de pentóxido de vanádio são constituídas de partículas coloidais, que podem ser preparadas de diversas formas obtendo, essencialmente, o mesmo material: uma suspensão aquosa amarelada, que num prazo de dias se torna marrom-avermelhada, à medida que os monômeros do material vão se polimerizando e dando ao material a condição de gel.

Várias vias sintéticas do pentóxido de vanádio foram publicadas. A primeira foi descrita por Ditte em 1885.⁶² Ele aqueceu vanadato de amônia e reagiu o material com ácido nítrico quente, depois despejou o material em água, observando a seguir a formação de uma solução avermelhada. Experimentos semelhantes usando ácido clorídrico foram publicados tempos depois.⁶³ Também já se obteve suspensões coloidais de V_2O_5 via termo-hidrólise de soluções de $VOCl_3$.⁶⁴ A hidrólise e condensação de alcoóxidos de vanádio, $VO(OR)_3$, também foi publicada no começo do século.⁶⁵

Géis de pentóxido de vanádio também podem ser feitos diretamente do óxido cristalino. Peróxido de hidrogênio, por exemplo, reage intensamente com o V_2O_5 cristalino e gera um produto gelatinoso vermelho.⁶⁶ Também é possível obter o gel simplesmente derramando o óxido de vanádio fundido em água⁶⁷ e pela hidratação da forma amorfa de V_2O_5 .^{68,69} É considerado que a forma cristalina não se dissolve em água⁷⁰, apesar disso, relatos de lenta dissolução do V_2O_5 em água são encontrados na literatura.^{42,71,72,101}

Conforme o pH e a concentração de vanádio, uma grande variedade de espécies pode ser encontrada em solução, ver Figura 6.^{43,73} Na ilustração se observa que, dada a alta carga do cátion V^{5+} , em soluções alcalinas fortes, forma-se o ânion $[VO_4]^{3-}$. Em soluções diluídas ($c < 10^{-4}$ M), essa espécie sofre protonação à medida que o pH vai diminuindo e surgem espécies hidrolisadas do tipo $[H_nVO_4]^{3-n}$. A carga negativa média dessas espécies aniônicas diminui com o pH até chegar a

zero em $\text{pH} \sim 2,5$. Abaixo desse valor observam-se espécies $[\text{VO}_2(\text{OH}_2)_4]^+$, usualmente indicadas como $[\text{VO}^{2+}]^{+42}$.

Figura 6: Diagrama de espécies predominantes em solução aquosa a 25°C, em função do pH e do logaritmo da concentração de vanádio. Adaptado da referência 43.

Figura 7: Óxido de vanádio em vários pHs. (Imagens feitas após dois anos de preparo das amostras), concentração de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. a) $\text{pH} = 1,5$; b) $\text{pH} = 1,55$; c) $\text{pH} = 1,7$; d) $\text{pH} = 2,6$; e) $\text{pH} = 3,5$; f) $\text{pH} = 4,0$; g) $\text{pH} = 4,5$. Observe-se, da esquerda para a direita, a passagem do domínio de VO_2^+ para o domínio das lamelas e depois para o dos decavanadatos. Adaptado da referência 74.

Em concentrações maiores as transições são mais complexas e não são completamente estabelecidas, mas supõe-se que o processo siga a ordem que pode ser vista na Figura 6.

Com relação ao estado de oxidação, uma redução parcial sempre ocorre durante o preparo do gel de V_2O_5 , em todas as formas de síntese, gerando estados de oxidação V^{4+} além dos V^{5+} . A população do primeiro é residual (a quantidade desses íons V^{4+} é usualmente da ordem de 1%, entretanto pode chegar a 10%)^{43,100}, porém é justamente ela que determina a condução eletrônica por deslocalização de elétrons no sistema (*hopping*). Ao mesmo tempo, os íons H_3O^+ que se formam no espaço interlamelar, embora tenham mobilidade reduzida, levam à condução iônica decorrente da difusão de prótons.⁷⁵ Juntos esses dois fatores fazem com que o gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ apresente condução eletrônica e iônica, e que exiba um comportamento semicondutor em que a condutividade elétrica é intensificada pela presença do par V^{5+}/V^{4+} e reduzida pela temperatura.

Muitos valores podem ser encontrados na literatura para a condutividade elétrica de filmes de óxido de vanádio depositados a partir do gel. Isso ocorre devido a diferenças em fatores como umidade, o grau de redução do vanádio e também a idade e espessura do filme. Além disso, a própria anisotropia do material gera diferenças muito grandes de condutividade em função da orientação das lamelas e a direção em que as medidas se realizam.⁴³

Géis de V_2O_5 são vermelhos, mas se tornam verdes quando aumenta a quantidade de V^{4+} e ocorre floculação quando se atinge cerca de 20% dessa espécie. Parece que esses sítios funcionam como iniciadores da polimerização do material.^{76,77} Isso pode ser devido à menor acidez dos grupos V^{4+} -OH comparados com os V^{5+} -OH. Também pode ser devido ao maior tamanho dos íons V^{4+} , favorecendo a expansão de esfera de coordenação necessária para a polimerização do material.

Por causa desse efeito, filmes de óxido de vanádio apresentam eletrocromismo, variando do transparente ao marrom ou esverdeado mediante a injeção de elétrons.⁷⁸ Entenda-se aqui

eletrocromismo como um fenômeno relacionado com uma mudança ótica persistente e reversível induzida eletroquimicamente, cujo efeito macroscópico imediato é uma mudança de coloração.

2.3.2 Estrutura do Pentóxido de Vanádio Hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)

Embora o $V_2O_5 \cdot nH_2O$ seja um material bastante estudado, detalhes da sua estrutura permaneceram indeterminados por muito tempo. Dois modelos estruturais foram propostos para o material. O primeiro foi o de Livage^{79,80} e colaboradores, o qual admitia que o xerogel, na escala atômica, fosse composto por um empilhamento de lamelas simples⁸¹, mas onduladas, de pentóxido de vanádio, com um espaço basal de 0,28 nm (ou 0,29 nm conforme a publicação) entre as camadas.

Essa proposta é uma estrutura muito próxima da que ocorre no material ortorrômbico cristalino V_2O_5 , ver Figura 8.⁸² Apesar de discrepâncias entre as densidades calculadas e observadas, esse modelo foi aceito por muitos grupos, devido ao conceito de que moléculas de água estão intercaladas entre as camadas do V_2O_5 cristalino.

Figura 8: Modelo da estrutura proposta por Livage para o $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Adaptado da referência 87.

Entretanto, Oka e colaboradores propuseram uma estrutura diferente.⁸³ Eles aplicaram o método de Rietveld de raios X e determinaram que as camadas consistem, na verdade, de lamelas

duplas, as quais têm como unidades básicas pirâmides quadradas de VO_5 unidas face a face pelos oxigênios axiais com uma distância de 0,28 nm entre elas e que apontam para as regiões interlamelares, onde estão as moléculas de água intercaladas⁸⁴. As águas intersticiais, por sua vez, formam arranjos bilamelares. É uma estrutura assemelhada a de $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$).^{85,86} que está ilustrada na Figura 9 e Figura 10.

Ambos os modelos indicam a mesma distância basal ($\sim 0,28$ nm), contudo nenhum dos dois consegue explicar completamente os padrões de difração de raios X e nem fornece uma descrição da estrutura atômica em termos de parâmetros como cela unitária e coordenadas atômicas.⁸⁷ Resultados de absorção de raios-X e cálculos por DFT apóiam o modelo de Oka e, atualmente, o próprio Livage utiliza o modelo de camada dupla em suas publicações sobre o assunto.^{88,89,218}

De maneira geral, acredita-se que as lamelas constituam-se de pirâmides de VO_5 que compartilham o vértice. As lamelas assim estabelecidas, ao interagirem entre si, se emparelhariam, havendo entre elas prótons ácidos.

Outra informação importante é que as fitas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ não são estáveis em soluções muito diluídas. A limite ótimo de estabilidade das fitas (diluição máxima possível) é obtido em pH 2,6 e uma concentração de cerca de $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Entretanto, essa transição é reversível, podendo se induzir a formação de fitas concentrando-se a solução. Esses fatos mostram que o sistema é complexo, envolvendo aspectos termodinâmicos e cinéticos. Entretanto, a formação do gel de V_2O_5 é um sinal de que as forças atrativas sobrepujaram as de repulsão.

De um lado, a precipitação de fitas de pentóxido de vanádio, como um cristal único de um sólido bidimensional, é um processo termodinâmico reversível. Por outro lado, a natureza e as dimensões das partículas são cineticamente controladas, num processo que mantém-se ativo vários meses depois da preparação do gel.

Figura 9: Esquema ilustrando a estrutura das lamelas duplas do gel de pentóxido de vanádio, segundo o modelo de Oka. As moléculas de água ou outras espécies são intercaladas entre essas lamelas. Adaptado da referência 87.

Figura 10: Representação da estrutura lamelar do xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, com indicações das principais dimensões. Adaptado da referência 87.

Ao mesmo tempo, as interações da estrutura lamelar do material levam ao surgimento de orientações preferenciais. Por medidas de raios X de filmes do material dois padrões de picos são observáveis: o $00l$ que corresponde ao empilhamento das lamelas perpendicularmente ao substrato; e o $hk0$ que corresponde à estrutura das lamelas.

O primeiro pode ser observado por difração de raios X e, através dele, obtém-se a distância basal que, por sua vez, depende da quantidade, da posição, da forma e das dimensões do material no espaço interlamelar. O segundo é observado em padrões de transmissão de raios X e não varia com a distância basal.

Tipicamente observa-se uma série de picos $00l$, cuja intensidade decai não linearmente, tanto para o $V_2O_5 \cdot nH_2O$ como para os seus compósitos. No xerogel o pico $00l$ apresenta uma grande intensidade, o que, juntamente com sua largura pequena, indica uma boa organização das diferentes lamelas, e uma distância basal uniforme. Uma estrutura mais desordenada geraria um pico mais largo e menos intenso.

A desidratação espontânea do gel de pentóxido de vanádio em condições ambiente leva a um sólido quase seco chamado de xerogel (*xeros* = seco), cuja formula usual é $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$. Quando depositado e secado em substrato plano, o xerogel apresenta fases ordenadas em que as fitas são empilhadas uma sobre as outras ao longo da direção perpendicular ao substrato. Esta evidência fica clara em difrações de raios-X que mostram as harmônicas $00l$ típicas de um sólido de ordem monodimensional. Além disso, o espaçamento basal (d) entre as fitas de V_2O_5 cresce quando a quantidade de água interlamelar aumenta, por exemplo:

n (moléculas de água)	distância basal (Å)
0,5	8,8
1,6	11,5

Aumentando de 0,5 para 1,6 o número de moléculas de água intercaladas no material ocorre um deslocamento de $\Delta d \approx 0,28$ nm na distância entre as fitas⁹⁰. Dado que a largura de uma

molécula de água é justamente de cerca de 0,28 nm, acredita-se que esse Δd corresponde presença de uma monocamada de água entre as lamelas.

Fontenot e colaboradores^{91,92,93}, através do uso de ^{51}V -RMN, propuseram os sítios que ocorrem dentro da estrutura do xerogel, ver Figura 11.

Figura 11: Estruturas dos sítios de vanádio sugeridos para o xerogel de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por Fontenot^{91,92,93}, com base em medidas de ^{51}V -RMN. Todos os sítios apresentam uma geometria tetraédrica distorcida ou uma geometria piramidal quadrada com um uma ligação $\text{V}=\text{O}$ mais curta. Adaptado da referência 94.

2.3.3 Métodos de Preparação e Propriedades Elétricas do Gel de V_2O_5

É notório que o processo sol-gel oferece muitas vantagens para a produção de compostos de intercalação⁹⁵ e que o processamento de óxidos metálicos via sol-gel, baseado na hidrólise e condensação de precursores moleculares a baixa temperatura, conduz a uma fase metaestável ou a materiais altamente porosos, que podem ser mais ativos que aqueles formados via reação de estado sólido usual.

Conforme já mencionado, o gel $V_2O_5.nH_2O$ pode ser preparado de diversas formas. Os mecanismos desses procedimentos são diferentes, mas levam essencialmente ao mesmo resultado. Considera-se que as formas mais confiáveis de obter géis de pentóxido de vanádio são baseadas na hidrólise e condensação de precursores moleculares.

Dentre essas, a mais comum é a preparação pela acidificação de soluções aquosas de $NaVO_3$ através de uma resina de troca iônica. Entretanto, dois outros métodos também se destacam: a hidrólise de oxo-alcóxidos de vanádio $VO(OR)_3$ e a reação exotérmica de V_2O_5 cristalino com peróxido de hidrogênio. Em todos os casos, a reação se inicia via hidrólise a fim de obter grupos V-OH reativos, que leva a condensação das unidades e conduz a formação de ligações metal-oxigênio-metal (V-O-V).

Embora a protonação das soluções de $NaVO_3$ possa ser feita pela simples adição de soluções ácidas, ela é usualmente feita via resina de troca catiônica; assim contra-anions e/ou cátions são removidos da solução. Ao passar a solução de vanadato pela resina obtém-se uma solução amarelo-clara de ácido vanádico (H_3VO_4) que vai ficando vermelho-escura e mais viscosa com o tempo.

Conforme descrito em recente publicação, no início do processo de acidificação a resina está sendo condicionada, depois há um aumento na eficiência de troca e por fim uma nova perda de eficiência.⁹⁶ Como consequência há também uma alteração no pH da solução de ácido vanádico

obtido ao longo do processo. Assim, a eficiência das resinas de troca iônica pode afetar o processo de gelificação. No início, são gerados poucos sítios de V^{4+} com conseqüentes poucas lamelas se formando a partir desse material. No fim, ocorre o contrário. Logo é possível realizar a preparação de forma a obter um gel com cadeias poliméricas otimizadas.

Desde que o aumento da viscosidade do gel de pentóxido de vanádio é associado com a formação de cadeias poliméricas mais longas e que os sítios de V^{4+} agem como iniciadores da polimerização, um número excessivo desse iniciador não permite a formação de cadeias muito longas.⁷⁷

Estudos de espectroscopia Raman demonstraram que se obtêm géis com diferentes graus de hidratação durante o processo de troca iônica para obter o $V_2O_5 \cdot nH_2O$, iniciando com valores de n próximo de 0,5 e aumentado a partir daí.⁹⁶ Registre-se que o espectro Raman do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ não muda para n maior que 1,6.⁴³

Ao fim do processo de acidificação, a solução amarelo-clara de ácido vanádico (H_3VO_4), espontaneamente, passa por uma série de reações que gera o polímero inorgânico de pentóxido de vanádio. Nesse processo de polimerização o ácido vanádico (H_3VO_4) dá origem a espécie intermediária, instável, neutra e tetra-coordenada $[VO(OH)_3]^0$, que passa por uma expansão da esfera de coordenação via uma adição nucleofílica de água, levando ao monômero precursor (ver Figura 12).

O vanádio se torna hexa-coordenado com uma água ao longo do eixo z , oposta à ligação dupla $V=O$, e outra no plano equatorial. Assim, o ataque nucleofílico de duas moléculas de água aumenta o número de coordenação do átomo de vanádio de quatro para seis. O segundo estágio do processo é a condensação espontânea dos monômeros que leva a formação da ligação $V-O-V$. No caso do vanádio, este estágio ocorre rapidamente em pH próximo de 2.

Figura 12: Monômero molecular precursor do pentóxido de vanádio hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$), $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$. Estão indicados os eixos onde ocorrem as reações de oxolação e olação para a hidrólise e condensação. Adaptado da referência 43.

Figura 13: Imagens de AFM mostrando crescimento das estruturas do gel de pentóxido de vanádio a 24°C (a – f) e à 50°C (h). Em (g) imagem de STM dos nanofios de V_2O_5 . Adaptado da referência 97.

As ligações vanádio-oxigênio não são equivalentes ao longo dos eixos x e y, por isso a condensação irá ocorrer mais rapidamente através da reação chamada olação, que ocorre ao longo da direção $\text{H}_2\text{O}-\text{V}-\text{OH}$, na qual há um bom grupo nucleofílico ($-\text{OH}$) e uma molécula H_2O que; para cátions d^0 , como o V^{5+} ; é muito lábil (ver abaixo). Isso faz com que a olação seja mais rápida que a reação que ocorre em paralelo, chamada oxolação. Por isso formam-se cadeias de polímeros e não placas do material.⁴²

Mais lentamente ocorre a reação de oxolação, a qual envolve os outros dois grupos $-\text{OH}$ equatoriais. Essa reação vai ligar duas dessas cadeias poliméricas para formar lamelas.

Espécies progressivamente mais condensadas são formadas na solução no decorrer do processo por um longo período de tempo.⁹⁸ As espécies poliméricas formadas são negativamente carregadas, uma carga negativa média de 0,2 por átomo de vanádio.⁴³ O processo de gelificação ocorre a partir dessa nucleação e o crescimento das lamelas é autocatalisado, ou seja, à medida que o material forma a sua estrutura, o processo torna-se mais rápido. Essas reações de associação-dissociação dependem da concentração de vanádio e levam a um equilíbrio do tipo: pequenos oligômeros $\leftrightarrow$ polímeros $\leftrightarrow$ colóides.

A suspensão adquire progressivamente a condição de gel com coloração marrom-avermelhado. Após alguns dias o processo de polimerização já terá atingido a maior parte dos monômeros de ácido vanádico, entretanto o processo não terá estabilizado. Conforme os estudos demonstraram, o processo continua por pelo menos um ano, progressivamente aumentando as cadeias e tornando o gel mais viscoso (Figura 14).²²⁹

Evolução dos nanofios de V_2O_5 ao longo do tempo foi investigada por AFM, a qual confirmou o processo de crescimento contínuo dos fios, mas concentrado nos primeiros 3 dias. Observou-se também o surgimento de absorção em 410 nm, um drástico decréscimo na resistência elétrica e que o crescimento é favorecido em temperaturas maiores que a ambiente, indicando um processo endotérmico.^{97,151}

Por sua vez, na síntese de pentóxido de vanádio gel pela hidrólise e condensação de oxo-alcoóxidos de vanádio $VO(OR)_3$ (R = etil, n-butil, n-propil, iso-propil) esses alcoóxidos são preparados pelo aquecimento sob refluxo de uma mistura de vanadato de amônia e álcool:

Figura 14: Voltamogramas cíclicos de filmes do pentóxido de vanádio (VXG), em acetonitrila ($0,1 \text{ M dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$), obtidos a partir do material recém preparado (duas horas) pelo método de troca iônica (A), depois de 7 dias (B), 30 dias (C) e 400 dias (D). Observa-se nítidas mudanças do material ao longo do tempo. Adaptado da referência 229.

As propriedades químicas desses alcoóxidos dependem da natureza do grupo alcóxi.⁹⁹ Todos eles são muito reativos perante uma hidrólise. Isso decorre do alto poder eletrofílico do átomo de vanádio e da possibilidade de expansão da esfera de coordenação de quatro para seis. Assim como para outros alcoóxidos, a taxa de hidrólise diminui com o efeito estérico dos grupos alcóxi. Logo, dois parâmetros principais controlam a formação de géis de V_2O_5 : a razão de hidrólise ($h = H_2O/V_2O_5$) e a natureza química dos grupos alcóxi.^{100,43} Assim, para $h = 3$:

Formam-se oligômeros para esse nível de hidratação, mas os grupos alcoóxidos permanecem ligados ao retículo do óxido, sendo removíveis mediante aquecimento acima de 300°C. Quando a hidrólise atinge uma razão mais alta (~100), forma-se um gel vermelho e acredita-se que os grupos alcóxi sejam removidos, formando um gel bem similar ao obtido por troca iônica.

Um conteúdo baixo de água resultará na formação de uma rede ramificada de oligômeros de óxido de vanádio com um número bem grande de grupos alcóxi (a razão $-OR/V_2O_5$ pode chegar a 0,2). A presença de agentes redutores orgânicos pode levar a mudanças na rota de condensação e levar a formação de outras estruturas e filmes amorfos.⁴³

De acordo com a espectroscopia IR, algumas diferenças existem entre os géis conforme a forma de obtenção.¹⁰⁹ Além disso, a frequência de vibração da ligação $V=O$ em xerogéis está deslocada em relação à do material cristalino. Aparentemente isso se deve a presença de moléculas de água formando ligações $V-O-H$ na posição oposta a ligação $V=O$, resultando em um decréscimo da força de ligação dessa última. O espectro das amostras que são obtidas pela hidrólise de ésteres de ácido vanádico apresenta bandas de absorção adicionais, indicando a presença de material residual dos grupos orgânicos.

No caso da formação dos géis de óxido de vanádio pela dissolução de V_2O_5 cristalino em peróxido de hidrogênio, o ânion $[VO(O_2)_2]^{2-}$ é formado. Isso é acompanhado por uma substancial redução do pH ($\sim 0-1$). Nessas condições, os peróxidos compostos se decompõem rapidamente. De acordo com dados de RMN,¹⁰¹ a solução resultante contém íons $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ e uma pequena quantidade de VO^{2+} , isso é similar aos produtos obtidos pela reação de vanadato de sódio com íons da resina de troca catiônica. A condensação das partículas coloidais de pentóxido de vanádio nestas condições ocorre pelo mecanismo descrito acima e também dá origem ao gel formado de partículas anisotrópicas de V_2O_5 .^{43,109}

Na verdade, os filmes de óxido de vanádio preparados pelas várias técnicas possíveis diferem quanto à microestrutura, grau de cristalinidade e orientação dos grãos em relação ao substrato e estrutura.¹⁰² Assim, filmes de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ podem possuir diferentes morfologias e graus de ordenação estrutural dependendo do método sintético utilizado para gerar o material.

A influência do histórico é relacionada com diferenças no processo de gelificação a partir de vários precursores. Para a preparação de filmes de pentóxido de vanádio em que a ordem estrutural é importante, o método escolhido para a síntese do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ deve ser o de troca iônica ou a decomposição com peróxido.¹⁰⁹

Outro fato importante é que o nível de hidratação do material influencia a forma de condução. A condução eletrônica prevalece em xerogéis $V_2O_5 \cdot nH_2O$ com $n < 0,5$ e a condução iônica (através da difusão através do gel da matriz) nos que $n > 0,5$. Também é conhecido que a condutividade aumenta rapidamente com a umidade relativa, o que sugere que o mecanismo de difusão de prótons relaciona-se com o número de moléculas de água e com a maneira com que elas estão adsorvidas na superfície da matriz do óxido. Observa-se também uma dependência com a temperatura da condutividade elétrica dos filmes de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, decorrente da condução por *hopping*, com o elétron indo dos estados de maior para os de menor valência.⁷¹

Em valores de $n < 0,5$ as moléculas de água estão presas dentro das cavidades do retículo do material, não podem difundir-se através do xerogel e estão longe demais para conduzir o próton de um sítio a outro. Assim, a condutividade aumenta com a quantidade de água até $n \approx 1,6$, quando se atinge uma difusão de prótons por meio de uma série de moléculas de água interagindo por ligações de hidrogênio.

Dadas essas características do material, sensores de umidade foram feitos com pentóxido de vanádio. A impedância desses sensores é reduzida em duas ordens de grandeza quando a umidade relativa aumenta de 80 para 97%.¹⁰³

A condutividade deve se dar por colisões entre aceitadores e doadores e, portanto, a difusão translacional das moléculas de água (ou de outro hóspede que esteja ocupando esse lugar) deve ser levada em conta para analisar a condutividade do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e de seus compósitos.^{104,105} As moléculas de água que ocupam o interstício do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ apresentam anisotropia em seu movimento translacional. As moléculas de água da monocamada são muito menos móveis em um sentido do plano do que no outro ($a = 42,34 \text{ \AA}$; $b = 3,6 \text{ \AA}$). Assim, a condutividade do material é fortemente dependente da dinâmica das moléculas de água, devido à condução de H^+ entre as lamelas depender disso.¹⁰⁵

A anisotropia na condutividade elétrica do VXG, a qual decorre provavelmente do *hopping* de prótons entre as lamelas, foi estudada em função do conteúdo de água presente entre as lamelas.^{106,107} A condutividade elétrica ao longo do eixo y aumenta em função direta do conteúdo de água, enquanto que ao longo do eixo x essa anisotropia não é significativa.

Tem sido proposto que a condutividade elétrica decorre dos prótons saltarem de uma molécula de água para outra, ou de molécula de água para os grupos hidroxila da superfície e vice-versa. Esse mecanismo envolve a rotação das moléculas de água, dando origem a uma interação do tipo doador-receptor entre elas.

A dinâmica das moléculas de água na estrutura do pentóxido de vanádio hidratado, ou seja, rotação e translação, é heterogênea. A difusão translacional é de sítio para sítio (de uma molécula de água para outra ou de uma água para uma hidroxila da superfície da lamela e vice-versa) e é relativamente reduzida em comparação com água no espaço extra-lamelar. Entretanto, a interação das moléculas de água é maior com outros cátions intercalados do que com a superfície lamelar.¹⁰⁴

A adsorção e dissociação das moléculas de água ocorrem na interface água-óxido, onde os grupos –OH exibem caráter ácido. Por causa disso surgem prótons ácidos:

Livage considera que, levando-se em conta as propriedades ácidas do gel, ele pode ser melhor descrito como $V_2O_5 \cdot 0,3(H_3O^+) \cdot 1,3(H_2O)$. Ao mesmo tempo, a presença de espécies com V^{4+} , responsável pelas propriedades de valência mista dos géis de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, é favorecida pelo aumento do número de moléculas de água no gel.^{77,108}

2.3.4 Propriedades Térmicas do Pentóxido de Vanádio Hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)

Vários outros estudos de análise térmica feitos com xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ gerados por vários métodos permitiram estimar o conteúdo de água do xerogel. Em todos o valor de n manteve-se na faixa de 1,6 a 2,1.¹⁰⁹

A análise térmica por termogravimetria do pentóxido de vanádio mostra um processo endotérmico largo que começa na temperatura ambiente e vai até cerca de 120°C (alguns pesquisadores consideram que haja não um, mas dois processos parcialmente sobrepostos). Esse processo corresponde à liberação de moléculas de água fracamente ligadas, provavelmente presas no emaranhado de fibras. A perda é da ordem de 10% da massa, correspondendo à reação:

Um sinal endotérmico é então observado entre 210 e 270°C, correspondendo a água mais fortemente ligada.

Outro processo endotérmico bem estreito aparece em 300°C, seguido por um exotérmico intenso em 350°C. O primeiro corresponde à perda da água restante:

O segundo refere-se à reorganização que leva à cristalização do material. Experimentos realizados acima dessa temperatura indicam a presença de V_2O_5 ortorrômbico.

A grande maioria dos materiais expande-se quando aquecidos. Possuem o que se chama coeficiente de expansão térmica positivo. Entretanto, há certos compostos que tem o coeficiente negativo.^{110,111} Esse comportamento incomum pode ser atribuído a mecanismos intrínsecos ou extrínsecos.^{112,113}

O mecanismo intrínseco do fenômeno negativo em grandes intervalos de temperatura está relacionado com vibrações transversais dos átomos ponte (em geral, de oxigênio) em combinação

com requisitos estruturais específicos, ou seja, espaço para as vibrações transversais gerarem uma redução na distancia metal-metal. O mecanismo extrínseco é explicado como decorrente da influência de micro-fissuras ou perda reversível de material.

Recentemente, em estudos nos quais se aplicou a técnica de difração de raios X de alta temperatura nos xerogéis de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, observou-se uma contração linear e contínua do espaço interlamelar desse material; contrariando assim estudos anteriores que indicavam uma contração abrupta de 0,28 nm decorrente da perda da camada de água de intercalação.^{82,192} O coeficiente de expansão térmica negativa registrado é duas ordens de grandeza maior do que qualquer outro anteriormente registrado.¹¹⁴

Outro ponto interessante é que o pico atribuído ao plano 002, que em condições ambiente não surge ou é fraco como resultado da estrutura lamelar dos filmes, aumenta sua intensidade dezenas de vezes com o aumento da temperatura, ver Figura 15. Esse comportamento pode ser explicado como sendo reflexo do aumento de ordem estrutural que decorre da perda da água interlamelar, a qual é eliminada continuamente.

Os resultados de DSC desses estudos confirmaram que primeiro as moléculas de água mais livre que estão adsorvidas nos interstícios entre as lamelas são liberadas em torno de 90°C. Depois as águas que unem as lamelas duplas entre si por ligações de hidrogênio são liberadas e, por fim, uma pequena quantidade de água que está diretamente ligada ao vanádio é removida. Assim, a contração é associada com a progressiva desidratação do material. O coeficiente de expansão térmica registrado foi de $-1,5 \times 10^{-3} K^{-1}$.

Outros experimentos, de dependência com a temperatura, indicaram ainda que os xerogel de pentóxido de vanádio reduz sua condutividade com a temperatura, o que é consistente com o transporte de elétrons por *hopping*.

Figura 15: Difração de raios X em ar de xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ em diferentes temperaturas. Adaptado da referência 114.

2.4 Nanotubos de Pentóxido de Vanádio

Nos últimos tempos muita pesquisa tem sido feita com nanotubos de carbono, contudo, embora os eles possam ser produzidos com certo controle sobre o seu diâmetro no processo de síntese, ainda têm algumas limitações quando à homogeneidade da estrutura. Assim, possíveis alternativas que sejam mais homogêneas em sua estrutura são importantes, por isso considerável atenção está sendo agora dirigida também para nanoestruturas semelhantes baseadas em metais de transição e seus óxidos

Isso é devido à sua versatilidade e às propriedades químicas freqüentemente moduláveis por mudanças no estado de oxidação da esfera de coordenação do metal. Outro ponto é que existem apenas alguns exemplos de sólidos cristalinos com uma morfologia tubular, um exemplo há muito conhecido é o do silicato serpentina.¹¹⁵

Figura 16: Esquema da estrutura dos nanotubos de V_2O_5 (VOx-NTs). (a) as lamelas de fita dupla empilhadas sem distorção; (b) são curvadas no processo. Podem então formar rolos (c) ou tubos concêntricos (d). Estruturas lamelares como essa somente suportam uma limitada deformação. Logo, os nanotubos ocorrem com diâmetros internos nunca menores que 5 nm. As lamelas de óxido de vanádio permitem essa curvatura devido à presença da anisotropia do material. Adaptado da referência 89.

Contudo, vários compostos lamelares, sob certas condições, também se cristalizam em estruturas semelhantes a nanotubos. Exemplos são os dicalcogenóides MoS_2 , WS_2 e $NiCl_2$.^{116,117} A

descoberta de outro exemplo dessa morfologia particular baseada no pentóxido de vanádio é um avanço porque os nanotubos de vanádio são acessíveis a um custo reduzido e podem ser preparado em condições químicas brandas.

Nesper e colaboradores sintetizaram nanotubos a partir de alcóxidos de vanádio e de aminas primárias por meio de reações sol-gel e subsequente tratamento hidrotermal.^{118,119} A síntese de nanotubos a partir de V_2O_5 (usualmente VO_x -NT, *vanadium oxide nanotube*) é um exemplo da formação de nanoestruturas que utiliza moldes de aminas primárias, mas que também pode ser realizada substituindo-as por tióis, o que permitiu, inclusive, a incorporação de nanopartículas de ouro nos VO_x -NT, tanto na superfície como em seu interior, devido à alta afinidade de ouro e enxofre.¹²⁶

A preparação de VO_x -NTs pode ser feita com várias aminas primárias e diaminas, e é facilmente reproduzível. A distância entre as lamelas nos nanotubos pode ser controlada pelo comprimento da cadeia de $-CH_2-$ das aminas utilizadas como molde. A síntese com diaminas leva a nanotubos com paredes mais finas e menor espaço interno, comparado com as monoaminas.^{119,120}

Do tratamento hidrotermal desses compósitos lamelares vanádio/aminas resultam estruturas tubulares de dimensões nanométricas. Mostrou-se também que essas nanoestruturas de óxido de vanádio são fortemente dependentes da valência do vanádio, de suas interações com o molde orgânico e do mecanismo de empacotamento desse último entre as lamelas de vanadato. Os VO_x -NT podem manter o vanádio em seu estado de valência mista com predomínio da oxidação 5^+ .

Esse nanotubos tem várias camadas, não necessariamente concêntricas, com comprimento de 10 μm , diâmetro interno de 100 nm, diâmetro externo variando de 15 a 250 nm, ver Figura 16 e Figura 17.^{121,122,123} A distância entre suas camadas não é equidistante, caso seus diâmetros sejam da ordem de dezenas de nanômetros,¹²⁴ mas é da ordem de 2,8 nm.

Figura 17: Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de um nanotubo de óxido de vanádio. Em destaque a distância interlamelar. Adaptado da referência 125.

Figura 18: Imagem por microscopia MEV de um feixe de nanotubos de óxido de vanádio (VO_x-NTs). O material exibe estrutura uniforme e extremidades abertas. Adaptado da referência 126.

De modo geral, os nanotubos possuem as suas extremidades abertas (ver Figura 18),¹⁷² o que facilita o eventual preenchimento da cavidade interna com cátions, a utilização como canais para o transporte de íons e favorece, em princípio, o design de novos dispositivos microeletrônicos e sensoriais,¹²⁷ catalisadores⁴¹ e fontes secundárias de corrente,¹²⁸ interruptores¹²⁹ e sensores para gases.¹³⁰ Nanotubos de pentóxido de vanádio têm encontrado aplicações como material optoeletrônico e em ótica não linear.^{131,132} Entre os avanços buscados para nanotubos e outros sistemas nanoestruturados está a incorporação de nanopartículas metálicas e a busca da compatibilização dos mesmos com moléculas biológicas.^{133,134}

2.5 Pentóxido de Vanádio em Aerogel

Outra forma de V_2O_5 são os aerogéis. Trata-se de material derivado do sol-gel que sofreu secagem super-crítica (Figura 19).¹³⁵ São sólidos com grande área superficial e baixa densidade que encontram uso como catalisadores devido ao maior número de sítios ativos decorrentes da maior área superficial.¹³⁶ Além disso, tem aplicações em isolamento acústico e térmico e sensores de som.¹³⁷

O primeiro aerogel de óxido de vanádio foi preparado por Hirashima *via* secagem supercrítica de etanol a 255°C e 210 atmosferas, obtendo um material com morfologia fibrosa, aleatoriamente orientado e parcialmente cristalizado.⁷⁹

A remoção da fração líquida do gel por secagem normal leva a um colapso da estrutura sólida. Entretanto, com a remoção do líquido acima do ponto crítico onde não há mais tensão superficial, os poros antes preenchidos por líquido são mantidos, especialmente os menores. O sólido resultante mantém a estrutura interconectada e desordenada do estado gel. A espessura das paredes é muito pequena e de caráter poroso.

No caso do gel de pentóxido de vanádio, o qual apresenta uma morfologia fibrosa e anisotrópica, seu aerogel tem áreas superficiais da ordem de 300-400 m²/g e densidade de 0,04-0,1 g.cm⁻³.¹³⁸ A estrutura do aerogel mantém o caráter fibroso e apresenta uma composição de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 2,0-2,2$). O material exibe uma condutividade semelhante a do xerogel de V_2O_5 e permite reações de intercalação.

É a forma do óxido de vanádio com mais alta capacidade específica: até 5,8 Li⁺ por cada V_2O_5 podem ser inseridos quimicamente.^{139,140} Postula-se que essa capacidade decorre de um maior espaço interlamelar e reduzidas interações dentro dele.

Já foram sintetizados aerogéis compósitos, por exemplo de V_2O_5 /polipirrol, por via sol-gel, para uso como cátodo de baterias de lítio.¹⁴¹ Também já se usou o aerogel de óxido de vanádio como hospedeiro para a intercalação reversível de íons metálicos (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ba^{2+}).¹⁴²

Figura 19: Esquema mostrando as diferenças na síntese do gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, xerogel e aerogéis. Adaptado da referência 143.

2.6 Óxidos de Vanádio em Baterias de Lítio

Em sistemas usados em baterias a difusão nos eletrodos é um fator limitante de performance. Nesses casos, sistemas em nanoescala servem para reduzir as distâncias de difusão, resultando em aumento de capacidade e redução do estresse do material decorrente dos ciclos de carga e descarga. Por isso, entre as aplicações em que o pentóxido de vanádio, bem como seus compósitos tem sido muito explorado, destacam-se as suas utilizações como cátodos para baterias de lítio e íon lítio, nos quais a capacidade que esses materiais têm de intercalar cátions metálicos é muito útil.

Apesar de o raio iônico de um íon alcalino ser grande demais para que ele se mova livremente na matriz do vanádio, eles podem mover-se com a ajuda de vibrações da estrutura e de flutuações de estrutura.

Os filmes de xerogel de pentóxido de vanádio permitem a intercalação de até 3,3 mol de Li^+ para cada mol de V_2O_5 .¹⁴⁴ Por sua vez, os aerogéis de pentóxido de vanádio chegam a intercalar mais de 5 mol (o que corresponde a redução da valência formal de +5 para +3). Em contraste, o V_2O_5 cristalino permite apenas um mol, a partir daí ele sofre alterações irreversíveis do retículo.¹⁴⁵ A capacidade do acumular carga do V_2O_5 cristalino correlaciona-se concentração de defeitos.

2.7 Nanoestruturas Baseadas em Pentóxido de Vanádio

Materiais nanoestruturados são considerados intermediários entre a escala molecular clássica e as entidades micrométricas. Estruturas químicas e sistemas na faixa de 1 a 100 nm em um, duas ou três dimensões são típicas desses materiais. Frequentemente eles exibem novas propriedades e permitem aplicações em sistemas em escala nano devido a suas dimensões, propriedades e topologia, sendo que a forma adotada é determinante para propriedades como comportamento isotrópico ou anisotrópico e reatividade superficial em função da região.

Por muitos anos, óxidos de vanádio e compostos relacionados têm recebido especial atenção devido a suas propriedades físicas e químicas particulares. Mais recentemente novas linhas de estudo baseadas em óxidos de vanádio surgiram à medida que várias nanoestruturas baseadas nos óxidos de vanádio foram obtidas. Entretanto, a possibilidade de sintetizar novas variedades de formas e tamanhos só tem sido possível devido à melhor compreensão atual da conformação molecular desse material e sua estrutura.

Exemplos desse tipo de trabalho são os estudos de Pinna e col. que utilizaram auto-montagem para, a partir de V_2O_5 , obter nanofios (*nanowires*, ou *nanofibers*) e nanobastões (*nanorods*),^{146,147} de Qian e colaboradores que prepararam nanofitas (*nanoribbons*) e de Li e colaboradores que relataram nanotiras (*nanobelts*).^{148,149}

Estruturas monodimensionais como nanofios (Figura 20) são de considerável interesse como unidades mediadoras do transporte de elétrons ou excitação ótica. Como a condução elétrica através de nanofios de V_2O_5 pode ser modulada, torna-se plausível a utilização do mesmo para criar um transistor por efeito de campo baseado em nanofios inorgânicos.^{130 150 151}

Figura 20: Microscopia eletrônica de transmissão de nanofios de pentóxido de vanádio com nanopartículas de prata. Barra de escala = 100 nm. Adaptado da referência 152.

Figura 21: Exemplos de alinhamento e adsorção de nanofios de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por padrões quimicamente funcionalizados. ESQUERDA: Imagens por microscopia de AFM, em modo de não contato, feitas com nanofios de V_2O_5 . O substrato de SiO_2 , no qual os nanofios foram adsorvidos, foi modificado com material positivo (APS) e negativo (OTS). (a) APS/OTS, Gel puro; (b) APS/OTS, Gel diluído 25%; (c) APS/SiO₂, Gel puro. (d) e (e) APS/OTS, Gel puro em outro padrão. DIREITA: Imagem topográfica por AFM dos nanofios originais em substrato modificado com (a) APS e (b) OTS. (c) e (d) Imagens de AFM dos nanofios seletivamente adsorvidos na superfície tratada com APS/OTS com diferentes dimensões de largura dos moldes de OTS e APS. (e) e (f) Distribuição de tamanho dos nanofios adsorvidos em (c) e (d). Adaptado da referência 158.

Mas, para a utilização prática desses nanodispositivos baseados nos nanofios, é preciso que se atinja a capacidade de posicionar o material no local desejado e com a orientação adequada. Várias técnicas têm sido desenvolvidas para fazer isso com nanotubos e nanofios, as quais incluem deposição direta por impressão de micro contato (*micro-contact printing* – MCP),^{153,154} alinhamento por campo eletromagnético¹⁵⁵ e por montagem direta por moldes em superfície (*surface-pattern-directed assembly*).^{156,157}

Nesse último, através de funcionalização química de superfícies controla-se a adsorção do material em função da carga elétrica das superfícies envolvidas. As interações eletrostáticas entre os padrões do substrato e os nanomateriais em solução levam a orientação desejada sem o uso de forças externas, permitindo controlar com alta precisão a localização e a orientação de, por exemplo, nanofios de V_2O_5 em superfície de SiO_2 , ver Figura 21.¹⁵⁸

Figura 22: Sucessivas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em amostra de V_2O_5 submetida a ultra-som para gerar nanofios. Imagens coletadas em diferentes estágios: a) 0,5 h; b) 1,0 h; c) 1,5 h; d) 2h. Adaptado de referência 159.

Técnicas de sonoquímica também têm sido usadas para gerar nanofios auto-montados de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, que apresentam subunidades com diâmetro de 30-50 nm e comprimento de 3-7 μm , ver Figura 22.¹⁵⁹ Atualmente já há nanofios de óxido de vanádio com comprimentos de até 500 μm .¹⁶⁰

Ao mesmo tempo, fibras individuais de pentóxido de vanádio produzidas por via sol-gel revelaram não linearidade na relação corrente versus potencial, e uma menor energia de ativação para o *hopping* de elétrons, provavelmente refletindo a ausência de barreiras ao transporte e de contatos entre fibras, ver Figura 23.¹⁶¹ Essas mesmas fibras, sob determinadas condições, mostram grande flexibilidade transversal, como pode ser visto na Figura 24.

Na mesma linha, mas com outro enfoque, alguns avanços para produzir nanoestruturas de V_2O_5 utilizando micelas reversas tem sido feitas.^{146,147} Suspensões contendo nanofitas de V_2O_5 foram facilmente orientadas em campos elétricos bastante baixos, apresentando efeitos eletro-ópticos intensos.¹⁶²

Wan e colaboradores desenvolveram um processo mediado por polióis para sintetizar superestruturas altamente ordenadas, nas quais nanopartículas se interconectam para formar nanobastões, e esses bastões formam microesferas ocas, Figura 25.¹⁶⁸

Existem outros exemplos de nanoestruturas derivadas do óxido de vanádio: Nanofitas de V_2O_5 sendo usadas para inserção eficiente de lítio, um exemplo dessas nanofitas pode ser visto na Figura 26.¹⁶⁶ Macro placas feitas com V_2O_5 cristalino.¹⁶³ Espumas macroporosas amorfas de óxido de vanádio.¹⁶⁴ Grupos de nanobastões de V_2O_5 foram gerados dentro de moldes de policarbonato com a ajuda de campo elétrico.¹⁶⁵

Assim, há várias abordagens possíveis para a síntese de V_2O_5 nanoestruturado sob várias formas e tamanhos, contudo, a organização dessas subunidades em superestruturas permanece um desafio.

Figura 23: Imagem por microscopia eletrônica de varredura de uma lamela feita de óxido cristalino de vanádio conectada a quatro eletrodos.. Adaptado da referência 166.

Figura 24: Exemplo de flexibilidade transversal de uma fibra macroscópica de oxido de vanádio orientado. A barra de escala representa 230 μm. Adaptado da referência 167

Figura 25: Imagem por microscopia eletrônica de varredura de nanobastões de pentóxido de vanádio (a) e de microesferas ocas, auto-montadas a partir dos nanobastões em concentrações diferentes (b-d). Adaptado referencia 168

Figura 26: (a-c) imagens por microscopia MEV de nanofitas feitas de óxido cristalino de vanádio. (d) Imagem por microscopia TEM das mesmas estruturas. Adaptado da referencia 169.

2.8 Compósitos de Pentóxido de Vanádio e suas Aplicações

A pesquisa de materiais híbridos tem como grande desafio obter combinações que mantenham ou melhorem as principais propriedades dos componentes e, ao mesmo tempo, eliminem ou reduzam as limitações deles. Assim, buscam-se comportamentos sinérgicos e combinam-se espécies orgânicas e inorgânicas com propriedades e reatividades complementares. Dessas combinações os materiais híbridos que surgem são classificados em três grupos, dependendo do tipo de matriz e da natureza do hospede: (a) “OI” (orgânico-inorgânico, híbridos moleculares), (b) “IO” (inorgânico-orgânico, compostos de intercalação) e (c) materiais nanocompósitos.¹⁷⁰

A intercalação de materiais diversos, orgânicos ou não, na matriz do óxido de vanádio é amplamente registrada na literatura em várias condições e com várias aplicações. Além das potencialidades dos novos materiais, outro motivo leva à busca desses novos compósitos é o fato de que o VXG e o gel de pentóxido de vanádio são solúveis em água, mas com a intercalação formam materiais insolúveis

Alguns dos materiais compósitos resultantes são estudados em maior profundidade que outros, como os compósitos de pentóxido de vanádio com anilina; contudo existem muitos trabalhos interessantes menos conhecidos. Assim, segue-se uma breve lista de alguns desses compósitos e aplicações.

Por exemplo, partindo do xerogel lamelar de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, muitas nanoestruturas 2D¹⁷¹ tem sido obtidas pela intercalação de compostos orgânicos, muitas vezes com métodos simples e de alto rendimento.^{172,173}

A síntese de materiais por intercalação de materiais orgânicos em matrizes inorgânicas permite que a espécie orgânica fique parcialmente protegida da ação da atmosfera e de ataques

químicos externos. Isso permite o estudo de propriedades eletrônicas e de transporte de carga do material em condições específicas.

No caso de polímeros condutores, a incorporação é feita de duas formas: uma é a inserção do polímero pré-formado e a outra polimerização do mesmo no interior do hospedeiro. No segundo caso para realizar a polimerização pós-intercalação é preciso que o material hospedeiro apresente grande poder de oxidação. Entre os materiais que se enquadram nesse quesito estão FeOCl ,¹⁷⁴ e o $\alpha\text{-RuCl}_3$,¹⁷⁵ bem como o pentóxido de vanádio.

Nessa linha foram feitos estudos para obter compostos de intercalação do V_2O_5 com polianilina,¹⁷⁶ polipirrol,^{177,178,227} politiofeno,¹⁷⁹ poli óxido de etileno (PEO),^{180,281} polietileno glicol,¹⁸¹ poli(3,4-etilenodioxítiofeno) - intercalada em V_2O_5 cristalino via irradiação de microondas.¹⁸²

Os polímeros condutores eletrônicos participam do processo redox da matriz e, além disso, sua presença pode gerar modificações na morfologia, na porosidade e na interação eletrostática entre a matriz hospedeira e o material hóspede, maximizando a mobilidade iônica e, conseqüentemente otimizando o desempenho do sistema.

Assim, registram-se estudos sobre polianilina sulfonada intercalada em xerogel,^{183,184,185} com intercalação concomitante a polimerização oxidativa.^{174,186} A intercalação redox modifica a estrutura eletrônica da matriz através da expansão do espaço interlamelar, ao mudar a configuração eletrônica dos íons V^{5+} . Em nanocompósito de polianilina a contribuição para a condutividade é principalmente vinda da Pani.¹⁸⁷

Podem ser encontradas publicações de compósitos de óxidos de vanádio com vários outros compostos e substâncias além das citadas acima. Dentre esses cite-se a intercalação de íons de metais alcalinos,²⁸¹ melanina,¹⁸⁸ piridina, benzidina,¹⁸⁹ metil amarelo,¹⁹⁰ de ferro,¹⁹¹ DMSO (dimetilsulfóxido), propileno-carbonato¹⁹² e de peptídeos no VXG, realizada durante a condensação.¹⁹³ Compósitos de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ intercalados com complexos bipyridínicos de rutênio,

níquel ou cobre - $M(bpy)_3^{2+}$ ($M = Ru, Ni, Co$), bpy = bipyridil - foram estudados para aplicação na decomposição fotocatalítica de água.^{194, 195} Cite-se também a intercalação com argilas, como a feita com bentonita,^{82,192,230,196} que, por sua vez, levou a um sensor para catecol baseado nesse compósito de óxido vanádio intercalado em bentonita.¹⁹⁷

Além das técnicas sol-gel de intercalação, muitos compósitos são preparados usando a técnica de camada a camada (*layer by layer*, LBL, técnica baseada na adsorção de camadas eletricamente carregadas, alternadamente positivas e negativas). Ela é explorada nesse contexto, não só devido a sua possibilidade de controlar a espessura do filme e a sua arquitetura molecular, mas também porque é simples. Alguns exemplos de materiais intercalados em V_2O_5 por LBL são anilina, PEO e algumas misturas como PEO/Quitosa.¹⁹⁸

Dentro da química hóspede-hospedeiro do V_2O_5 também se registra a formação de compostos híbridos orgânicos inorgânicos ternários.¹⁹⁹ Um exemplo é a integração de uma molécula inorgânica eletroativa (hexacianoferrato) e um polímero condutor (polipirrol) que foram intercalados no retículo do óxido, mantendo os três componentes eletroativos.¹⁷⁰ Há também a imobilização de hexacianoferrato e pentacianonitrosilferrato em compósito de V_2O_5 /surfactante.¹⁹⁹

A combinação de óxidos visando à mistura dois polímeros inorgânicos é outro conceito interessante de se fazer, por exemplo, com V_2O_5 e TiO_2 . Entretanto, um problema nesses casos é que os géis muitas vezes são obtidos em faixas de pH diferentes. No caso citado, os géis de V_2O_5 formam-se em pH 2 enquanto que os de TiO_2 em pH mais básicos, o que dificulta óxidos multicomponentes homogêneos. Entretanto, o material compósito $V_2O_5 \cdot nH_2O/AlO(OH) \cdot nH_2O$ foi obtido pela polimerização conjunta de pentóxido de vanádio na matriz de alumina, formando um xerogel.²⁰⁰ Outro exemplo é a incorporação de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ em matriz de sílica por meio de catálise ácida, que gerou um material homogêneo em que a estrutura é mantida por uma rede

interpenetrada de cadeias poliméricas de Si-O-Si e V-O-V, e que possui condutividade mais de 1000 vezes maior que a sílica.^{201,202,203}

Materiais de óxido de vanádio contendo prata, embora apresentem propriedades potenciais interessantes, são relativamente pouco estudados. Recentemente em um processo usando Ag₂O em pó e gel de pentóxido de vanádio, aplicou-se ultrassom para síntese desse tipo de material.^{204,205} Nanopartículas de prata foram ancoradas em fibras de V₂O₅ e demonstraram catalisar a taxa de crescimento das fibras, além de mostrarem potencial para agirem como mediadores entre as fibras e analitos em eventuais sensores químicos, ver Figura 20.¹⁵²

Durante muito tempo, as pesquisas de novos compósitos que utilizavam pentóxido de vanádio, concentraram as buscas de aplicações para esses produtos em cátodos de baterias de lítio e íon lítio. Progressivamente outras aplicações foram ganhando espaço e, atualmente, muitos trabalhos dedicam-se ao desenvolvimento de sensores e dispositivos a partir dos compósitos e das nanoestruturas desse material.

Entre as aplicações do V₂O₅.*n*H₂O estão sensores para gases. Geralmente, sensores de gases feitos com V₂O₅ são baseados em mecanismo de condutividade no qual a redução da carga eletrônica da superfície é fortemente associada com o caráter iônico das ligações O-H da superfície.^{127,167} Se os óxidos de vanádio são postos em contato com alguns gases, a condutância da superfície muda, indicando a presença do referido gás.²⁰⁶ Devido à particular morfologia e também à relação volume/superfície, mesmo nanoestruturas de V₂O₅ tornam-se muito promissoras para esse tipo de aplicação.

Filmes de V₂O₅ revestido com paládio atuam como sensor para hidrogênio, tendo tempo de resposta de inferior a 1 minuto e tempo de regeneração de cerca de dois minutos.²⁰⁷ Os grupos de Livage e Li, obtiveram nanofibras macroscópicas de V₂O₅ por um processo de extrusão, as quais demonstraram boa seletividade e sensibilidade para vapores de etanol, atingindo um limite de detecção da ordem de 0,1 ppm, operando a 40°C e com um tempo de resposta de 16

segundos.^{127,167} A intercalação de ferroceno no compósito contendo xerogel de pentóxido de vanádio e álcool polivinílico gerou um material que exibiu um comportamento redox reversível que permitiu a detecção de FAD-H₂.²⁰⁸

Há também sensores para gases feitos de filmes de V₂O₅ cristalino sensível a amônia, metano, CO, NO₂, em que se observou dependência com a temperatura.²⁰⁹ Outro exemplo são o nanofios de V₂O₅ usados como sensores de vácuo e de hélio baseados em variações da condutância.²¹⁰

O aprisionamento de biomoléculas ou moléculas bioativas em matrizes inorgânicas tem se revelado uma abordagem bastante promissora para aplicações como sistemas de liberação de drogas, bem como para o design de biosensores.²¹¹ Muitos estudos nesse sentido tem sido feitos usando materiais porosos 3D, porém matrizes inorgânicas também podem ser úteis para tais aplicações devido a sua flexibilidade nos processos de intercalação/desintercalação.²¹²

Biosensores baseados em sol-gel tem atraído muita atenção da comunidade científica. Apesar disso, alguns inconvenientes inerentes a natureza das rotas sintéticas envolvidas e a preparação pelo método sol-gel ainda existem. Dentre esses inconvenientes incluem-se fendas e rachaduras dos filmes preparados, alta concentração de espécies indesejadas no sol resultante, e, o mais importante para o desenvolvimento de biosensores amperométricos, a falta de condutividade. Para remediar os supracitados problemas, têm sido feitas tentativas que incluem o uso de copolímeros,²¹³ a adição de componentes hidrofílicos,²¹⁴ o uso de precursores a base de silício.²¹⁵ Por sua vez, xerogéis de pentóxido de vanádio não apresentam essas desvantagens pois eles são relativamente condutores (iônicos e eletrônicos) e nenhum solvente orgânico é produzido ou utilizado durante sua preparação.

Géis de óxido de vanádio dopado com glicose têm sido utilizados para construção de biosensores amperométricos, a alta condutividade elétrica dos géis e a sua capacidade de intercalar moléculas orgânicas os tornam especialmente interessantes como matriz suporte para enzimas²¹⁶.

Além disso, estudos da interação entre o pentóxido de vanádio e biomoléculas, como as proteínas, são importantes uma vez que esse material apresenta relação com asma e bronquite, além disso, evidências crescentes indicam que ele exerce efeitos sobre o funcionamento celular.²¹⁷

Outra aplicação interessante do pentóxido de vanádio faz uso da intercalação de íons no pentóxido de vanádio e da conseqüente expansão do material, que é um fenômeno conhecido. Essa deformação mecânica foi usada para construir músculos artificiais inteligentes (ver Figura 27).^{218,219}

Cite-se ainda: o uso de filmes de V_2O_5 modificados com silício para OLEDs,²²⁰ a nanolitografia por AFM de filmes de pentóxido de vanádio com indução de padrões cromáticos²²¹ e os relatos de filmes amorfos de V_2O_5 sensíveis a UV, o que abre potencial aplicação desse material como um resiste inorgânico para fabricação de dispositivos por fotomicrolitografia.²²²

Figura 27: Esquema do músculo artificial baseado em pentóxido de vanádio. O sistema é composto de duas placas de V_2O_5 separadas por uma fita dupla face. A aplicação de potencial elétrico leva a intercalação de íons Li^+ na placa conectada ao ânodo e a desintercalação na placa conectada ao cátodo. Adaptado da referência 218

No que se refere ao grupo do Prof. Henrique Eisi Toma, em seu laboratório vem sendo desenvolvidos estudos sobre as matrizes lamelares do pentóxido de vanádio hidratado há mais de uma década^{223,261,262,263}. Algumas das propriedades como matriz de intercalação já foram

exploradas²⁶¹ pelo grupo. Estudos de intercalação de espécies supramoleculares nestas matrizes²⁶² já foram conduzidos, bem como as propriedades de nanocompósitos a base de vanádio como modificador de eletrodos também foram pesquisadas para futuras aplicações em dispositivos moleculares^{224,225,226}. Estes trabalhos geraram um conhecimento amplo desse tipo de material^{227,228,229,230} e para o desenvolvimento de aplicações baseadas neles e são a base sobre a qual se assenta esse trabalho aqui apresentado.

3 MATERIAIS HÓSPEDES

3.1 Porfirinas e Metaloporfirinas

A palavra porfirina origina-se do grego “*porphura*” e significa “da cor púrpura”. Ainda lembra a palavra “*porfíria*”, uma doença que causa distúrbios na síntese dos pigmentos vermelhos do sangue, ocasionando problemas mentais. A estrutura macrocíclica da porfirina foi proposta pela primeira vez por Küster em 1912, entretanto só em 1929 Fischer obteve sucesso na sua síntese a partir de pirrol²³¹.

De modo geral, as porfirinas e metaloporfirinas têm sido usadas como alicerces para a formação dos mais variados sistemas, desde aqueles mais simples até outros mais organizados e complexos. Assim, destacam-se como base para a formação de novos sistemas supramoleculares estruturalmente bem definidos e altamente ordenados. Esse fato é explicado em virtude de algumas características intrínsecas das mesmas, que serão discutidas a seguir.

3.1.1 Propriedades Estruturais

Porfirinas e seus derivados ocorrem amplamente na natureza desempenhando uma enorme variedade de funções nos sistemas biológicos. A base estrutural fundamental de uma porfirina é caracterizada pela união de quatro anéis pirrólicos por meio de 4 pontes –CH (metileno)²³²(ver Figura 28). O macrociclo porfirínico é um sistema aromático com 22 elétrons π , obedecendo à regra de Hückel e apresentando uma geometria “quase” planar. Sua aromaticidade é facilmente evidenciada por experimentos de ¹H-RMN, onde devido ao efeito de anisotropia da corrente de anel da porfirina, os sinais dos prótons na posição *meso* são desblindados e aparecem em campo baixo (8 a 10 ppm), enquanto que os sinais dos prótons ligados aos átomos de nitrogênio internos e blindados aparecem em campo alto (de –2 a –4 ppm).

Outra característica interessante é a fácil reação de protonação dos nitrogênios pirrólicos por adição de vapor de HCl e a coordenação de íons ao anel com concomitante perda dos dois

prótons internos^{233,234}. É esta característica que permite a síntese de metaloporfirinas. Note que os íons H^+ irão competir com os íons metálicos pelos sítios de coordenação, podendo os íons serem removidos quando tratados com ácidos fortes.

Tais reações podem ser facilmente acompanhadas pela variação do espectro eletrônico. A porfirina ou metaloporfirina também pode sofrer reações de substituição eletrofilica, onde os carbonos das pontes metileno ou os carbonos pirrólicos não ligados à ponte metileno participam das reações. Nestes casos, o anel porfirínico pode ser modificado com os mais variados substituintes funcionais.

Figura 28: Estrutura fundamental da porfirina. Os átomos de carbono das pontes $-CH$, por onde ocorre a reação de substituição que leva aos materiais que serão apresentados, estão indicados.

3.1.2 Propriedades Foto-físicas e Fotoquímicas

Os derivados porfirínicos são intensamente coloridos. Apresentam um espectro de absorção característico, com uma banda de absorção intensa em torno de 420 nm (absortividade molar $> 10^5$) denominada banda B ou *Soret*, e outras de menor intensidade na faixa de 500 a 700 nm, chamadas de bandas Q. No caso de derivados metalados ou protonados, aparecem duas bandas Q. Tal fato é explicado em função do aumento da simetria do anel, segundo o modelo dos quatro orbitais de fronteira de Goutermann²³⁵. Variações nos substituintes periféricos do anel porfirínico podem causar mudanças na intensidade e no comprimento de onda dessas absorções.

A metalação ou a protonação interna do anel porfirínico também mudam o espectro de absorção. Outro comportamento interessante das porfirinas é que emitem intensamente quando excitadas em quaisquer de suas bandas de absorção. Dessa forma, é possível se realizar estudos envolvendo emissão (fluorescência e fosforescência) e excitação, os quais podem ser usados para se obter informações sobre a estrutura eletrônica e a dinâmica dos processos envolvendo os estados excitados singleto e tripleto²³².

A fotofísica das porfirinas tem sido amplamente estudada com a finalidade de melhor compreender a dinâmica dos estados excitados e também viabilizar possíveis aplicações em tratamentos de doenças (tumores e câncer, por exemplo). Além desses, outros estudos realizados com as tetra(4-piridil)porfirinas base-livre $H_2(4-TRPyP)$ e seu derivado de zinco $Zn(4-TRPyP)$, coordenado a quatro grupos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$, mostraram que além de serem luminescentes à temperatura ambiente e a 77 K, são capazes de interagir fortemente com DNA de timo de bezerro e promover danos fotoinduzidos (princípio básico em PDT), comprovado pelos resultados dos estudos mecanísticos (tipo I (radicalar) e tipo II (oxigênio simpleto))^{236 237 238}.

3.1.3 Propriedades Redox

As metaloporfirinas apresentam um comportamento eletroquímico sofisticado, pois além de sofrerem processos de oxidação, podem ser reduzidas a seus respectivos radicais ânion e diânion. Além disso, existem processos localizados no íon metálico coordenado ao anel porfirínico. A obtenção e estudos de compostos análogos são uma das áreas de pesquisa de fronteira atual, pois devem levar a uma melhor compreensão dos sistemas macrocíclicos altamente conjugados, bem como a produção de novos materiais que, por exemplo, podem vir a mimetizar funcionalmente as enzimas, como para a ativação e fixação do nitrogênio molecular e para processos catalíticos redox multi-eletrônicos acoplado a transferência de átomos (citocromos)^{239 240 241 242}. Nesse contexto, a síntese e caracterização de compostos porfirínicos derivados de metais com a possibilidade dos

mais variados estados redox, têm recebido considerável atenção. Isto é comprovado pelos inúmeros estudos sobre suas propriedades catalíticas e eletrocatalíticas, principalmente no que se refere aos derivados de manganês e ferro. Essas metaloporfirinas podem facilmente formar espécies do tipo $^{IV}M=O$ e $^{V}M=O$, as quais atuam como catalisadores de transferência de átomos de oxigênio mesmo para substratos orgânicos estáveis como os alcanos, além dos alcenos e outros compostos mais reativos.

Assim como mencionado para o pentóxido de vanádio em tópico anterior, o grupo do professor Toma vem realizando trabalhos com porfirinas a muitos anos, nos quais se realizou estudos de síntese,^{236,238} físico-químicos,^{243,244} computacionais^{245,277} e desenvolveu-se sensores^{246,247,248,249} entre outros trabalhos importantes. Estabeleceu-se dessa maneira uma fundamentação conceitual e uma expertise acerca de porfirinas, que sem dúvida contribuiu para o presente trabalho diretamente.

3.2 Mercapto-Pirimidinas

Devido às suas muitas aplicações, as mercapto-pirimidinas têm sido muito estudadas ao longo dos últimos anos²⁵⁰. Sua química incorpora tanto átomos de S como de N em sua estrutura, o que as coloca como ligantes monodentados, ou mais freqüentemente, como polidentados.

Estes compostos apresentam equilíbrio tautomérico entre o tiol ($>\text{C}-\text{SH}$) e a tiona ($>\text{C}=\text{S}$) como consequência da alta mobilidade dos prótons que possuem^{251,252,253}. A forma predominante depende das condições em que se encontra a molécula. Através de difrações de raios X foi demonstrado que na 2-mercaptopiridina, em estado sólido, predomina a tiona, mas ela também pode apresentar estruturas diméricas através de ligações de hidrogênio^{254,255}. Em fase líquida, no entanto, existem muitos fatores adicionais envolvidos no equilíbrio tautomérico; entre eles, a temperatura do solvente, pH, concentração. Estudos por espectroscopia eletrônica indicam que a tiona predomina em relação ao tiol e que o equilíbrio pode ser deslocado em favor do tiol através de aumento de temperatura do solvente ou pelo decréscimo da concentração em um solvente apolar²⁵².

Dentro desse enfoque enquadra-se o estudo da 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina e de seu polímero (Figura 29 e Figura 30), formado pela oxidação dos grupos $\text{R}-\text{SH}$ para a formação de ligações dissulfeto no monômero constituinte. Há três motivos principais de interesse nessa molécula que levaram a um maior estudo em particular.

O primeiro motivo é que se trata de um polímero que contém enxofre, o que o torna um bom conector para contatos elétricos. O segundo ponto de interesse é que estes polímeros contêm uma quantidade enorme de átomos de nitrogênio sob a forma de aminas primárias e nos anéis heterocíclicos. Isto faz com que cada monômero se torne um ligante em potencial para complexos metálicos.

Figura 29: Estrutura da DADMCP, 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina.

Figura 30: Estrutura proposta para o material obtido pela polimerização da DADMCP.

O terceiro é que essa molécula sofre eletropolimerização parcialmente reversível, formando ligações dissulfeto (ver reação proposta abaixo), preferencialmente, embora outras possibilidades não possam ser descartadas. Isso potencializa o seu uso em baterias, permitindo maior acumulação de cargas.

Cabe aqui dar um destaque a aplicações desse tipo de material em baterias, uma vez que esta última particularidade dos polímeros contendo enxofre já é efetivamente explorada na

indústria de baterias recarregáveis, onde associados a polímeros condutores ou eletrólitos sólidos, formam cátodos de baterias de íon lítio.

O lítio é o metal mais leve e que tem um dos mais altos potenciais padrão de redução. A combinação dessas duas características dá a este elemento um conteúdo energético particularmente alto. No entanto, como o seu potencial padrão de redução é $-3,0$ V, este metal é termodinamicamente instável em solventes próticos como a água. Por isso, a elaboração de células a base de lítio teve de esperar o desenvolvimento de sistemas de eletrólitos não-aquosos apropriados. O sucesso da primeira geração de baterias de lítio estava baseado na solução deste problema através do uso de solventes orgânicos com catodos insolúveis e em cátodos líquidos e solúveis.

As baterias de segunda geração tornaram-se realidade devido a descoberta e desenvolvimento de eletrodos, geralmente baseados em compostos de inserção ou intercalação, os quais são aptos a realizar muitos ciclos de carga e descarga sem perda significativa de capacidade. A idéia de “*solid solution electrode*” vem de Steele,²⁵⁶ Whittingham e Huggins²⁵⁷ e Armand²⁵⁸ em publicações de 1973. Atualmente está bem estabelecido que alguns de óxidos ou sulfetos de metais de transição, além de alguns outros materiais, podem incorporar ou intercalar lítio em vacâncias de seus retículos sem substancial alteração da estrutura destes hospedeiros, seguindo a reação abaixo:

A crescente demanda por baterias recarregáveis de alta eficiência incentivou nos últimos dez anos a pesquisa em materiais com alta capacidade de intercalação de íons de pequenas dimensões, especialmente o lítio. Em um processo de carga e descarga de baterias de lítio, temos o movimento constante de íons do metal pelo eletrólito e quanto maior for a capacidade do cátodo concentrar cátions ao seu redor, maior será a carga que a bateria poderá fornecer.

O modelo de bateria introduzido por Oyama e colaboradores, Figura 31, baseia-se na utilização de um ditiol no cátodo, onde sofre uma reação reversível com a formação de

4 OBJETIVOS

O presente trabalho representa uma contribuição aos estudos com a matriz lamelar de pentóxido de vanádio hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$), que vem sendo desenvolvidos no grupo do professor Toma há mais de uma década. Algumas das propriedades desse material como matriz de intercalação de espécies supramoleculares já foram exploradas pelo grupo, bem como as propriedades de nanocompósitos a base de vanádio como modificadores de eletrodos também foram pesquisadas para aplicações em dispositivos moleculares.

Estes trabalhos geraram um conhecimento amplo desse tipo de material e conferiram ao grupo um grau de maturidade suficiente para explorar outros aspectos da química destas matrizes, como buscar o desenvolvimento de aplicações em cátodos para baterias de lítio e de sensores baseados nos nanocompósitos.

Assim, buscou-se incorporar a essa linha de pesquisa do vanádio outra, muito tradicional no grupo, a das porfirinas. Objetivava-se a combinação desses nanomateriais supramoleculares para, através da reunião de ambos, produzirmos novos compósitos que tivessem sinergismo entre suas propriedades físico-químicas a fim de desenvolver dispositivos químicos e sensores a partir deles.

Dessa forma, foram utilizadas *meso*-tetra(N-piridil)porfirinas ($N = 3$ e 4) em que se ancorou complexos de rutênio polipiridina ($[Ru(bipy)_2]Cl^+$) como material hospede das matrizes de vanádio. Essas porfirinas, metaladas com cobalto foram intercaladas na matriz de pentóxido de vanádio e os nanocompósitos resultantes foram caracterizados e estudadas as aplicações desses materiais como sensores amperométricos para várias substâncias.

Em paralelo, foram feitos estudos com o polímero condutor 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina (DADMCP), a fim de desenvolver um novo material para sistemas de acumulação de cargas, através da combinação de pentóxido de vanádio e DADMCP. Buscava-se com esse sistema encontrar uma alternativa para os vários e conflitantes requisitos dos materiais de baterias.

7 MERCAPTOPYRIMIDINA: DADMCP

7.1 Estudos acerca da DADMCP

Nesse capítulo será discutida a interação da molécula 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina (DADMCP) com pentóxido de vanádio visando a aplicação do compósito gerado como sistema para acúmulo de carga e como sensor para alcoóis e água. Entretanto, conforme mencionado na seção 3.2, a molécula da 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina (DADMCP) apresenta vários tautômeros possíveis, os quais, além disso, são reconhecidamente sujeitos às condições do meio. Dessa forma, antes de tratar do material compósito, será dado destaque ao trabalho de caracterização dessa molécula, com o apoio de métodos computacionais e também do comportamento dessa molécula quanto a pH, temperatura e polaridade de solventes.

Inicialmente fez-se um estudo computacional dos tautômeros, seguido por uma análise por espectroscopia do material para vários pHs a fim de obter os valores de pKa do material, bem como para verificar o deslocamento do equilíbrio tautomérico com a variação do pH. Após isso será discutido a aplicação do material compósito gerado pela interação de DADMCP no gel de pentóxido de vanádio como sensor para água e alcoóis.

7.2 Estudo teórico dos tautômeros de DADMCP²⁹⁰

7.2.1 Estabilidade

O DADMCP possui um total de 9 tautômeros (Figura 53), um número elevado que por si só já justifica o estudo do equilíbrio dessas formas do composto, de forma semelhante à que foi realizada com outras moléculas dessa família de compostos.²⁵⁵

No presente caso, foram realizados estudos teóricos para a molécula de DADMCP, iniciando com a otimização da geometria das estruturas dos tautômeros, para a seguir, simular espectros teóricos na região do UV-Vis e do infra-vermelho. Mais detalhes dos métodos computacionais utilizados podem ser encontrados na seção 5.3.5.

Tabela 6: HF/SCF, DFT energias teóricas do ponto zero (kcal mol⁻¹) para os tautômeros da 4,5-diamina-2,6-dimercapto-pirimidina (vácuo) e diferença de energia com respeito ao tautômero 2.

Tautômero	HF/SCF	ΔE	DFT	ΔE	ZPE	ΔE^{ZPE}
1	-732.895,2	5,8	-734.976,5	9,7	66,6	4,6
2	-732.901,0	0	-734.986,2	0	71,7	0
3	-732.896,4	4,5	-734.980,3	5,9	69,3	3,5
4	-732.875,2	25,8	-734.960,8	25,4		
5	-732.882,2	18,7	-734.967,8	18,4		
6	-732.886,5	14,5	-734.970,4	15,8		
7	-732.871,4	29,6	-734.954,7	31,5		
8	-732.864,5	36,4	-734.950,1	36,1		
9	-732.884,7	16,2	-734.969,8	16,4		

Inicialmente, com base nos resultados obtidos pelo método Hartree-Fock (HF) utilizando o conjunto de bases 6-311G (d,p), foi possível determinar uma ordem de estabilidade dos tautômeros em função da sua energia, como está apresentado na Tabela 6. Os cálculos indicam que uma

estrutura com duas tionas (tautômero 2) é a mais estável com um $\Delta E = 5,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ em relação a estrutura de ditiol do tautômero 1 (o terceiro mais estável de acordo com esse critério).

Figura 53: Estruturas dos nove tautômeros da DADMCP. Os números ao lado dos átomos dos tautômeros 1, 2 e 3 indicam a numeração dada a eles no processo de atribuição dos modos vibracionais (ver seção 7.2.4).

Dada a pequena diferença de energia entre os três tautômeros mais estáveis, os cálculos indicam a possível coexistência de mais de uma forma do composto. Contudo, convém lembrar que estes resultados foram gerados considerando a molécula no vácuo, e o fato de estar em solução (pH, polaridade do solvente, temperatura) afetará o equilíbrio entre as formas da DADMCP.

A fim de confirmar esses resultados também foram obtidas as energias para cada espécie, pelo método DFT, apresentadas na Tabela 6. Em especial note-se que a ordem dos três tautômeros mais estáveis é a mesma obtida pelo método HF, havendo mudanças apenas entre os demais. Além disso, observa-se um salto brusco de energia entre o terceiro e o quarto (nível) mais estáveis, o que também foi observado com os dados obtidos por HF. Estes resultados reforçam a idéia de que o tautômero 2 é o mais estável na condição de vácuo. Ou seja, na verdade a DADMCP tende a apresentar uma estrutura de ditona ao invés de ditiol, enquanto que os grupos amina mantêm-se inalterados.

A diferença de energia entre os dois tautômeros mais estáveis (2 e 3) é de 4,53 kcal mol⁻¹ (HF) e de 5,9 kcal.mol⁻¹ (DFT). Essas diferenças são suficientemente pequenas para propor que estas espécies (tautômeros 2 e 3) coexistam em solução, possivelmente com um percentual menor do tautômero 1. Os demais tautômeros, devido à maior diferença de energia, não devem estar presentes.

Os dados obtidos para a energia do ponto zero (*zero-point energy*) para os tautômeros 1, 2 e 3 confirma a ordem de estabilidade ($2 < 3 < 1$), e indica que o tautômero 2 predomina em fase gasosa.

7.2.2 Orbitais Moleculares HOMO e LUMO

Também analisou-se a distribuição de densidade eletrônica nos orbitais de fronteira dos três tautômeros mais estáveis. Os orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dos mesmos estão representados na Figura 54.

HOMO - Taut 01

LUMO - Taut 01

HOMO - Taut 02

LUMO - Taut 02

HOMO - Taut 03

LUMO - Taut 03

Figura 54: Orbitais de fronteira dos três tautômeros mais estáveis da DADMCP. Imagens obtidas utilizando o software GAMESS e a geometria otimizada por DFT para as espécies representadas.

Na tautômero 1, o qual apresenta dois grupos –SH em sua estrutura, a maior parte da densidade eletrônica do orbital HOMO se concentra sobre o S⁹ (ver Figura 53) e sobre os carbonos do anel pirimidínico. No orbital LUMO a densidade eletrônica se distribui de maneira uniforme sobre os átomos do anel. No tautômero 2, que não apresenta grupos tiol, praticamente toda densidade eletrônica do HOMO está sobre o S⁸ enquanto que a do LUMO está mais distribuída entre o S⁸ e o anel. No tautômero 3 também é o S⁸ que concentra a densidade eletrônica do HOMO, no LUMO a densidade está distribuída nos átomos do anel. De forma geral, sob o ponto de vista teórico, em nenhuma das espécies substituintes –NH₂ parecem ter papel determinante nos estados eletrônicos das moléculas.

7.2.3 Espectroscopia eletrônica da DADMCP

Para fazer uma comparação entre os resultados experimentais e os obtidos através de cálculos teóricos foi simulado o espectro eletrônico da DADMCP a partir das estruturas otimizadas com a base 6-311G(d,p) para os tautômeros 1, 2 e 3. Utilizou-se o método semi-empírico ZINDO/S para gerar os espectros. A simulação foi realizada com cálculos de interação de configuração utilizando excitações simples num espaço ativo de 20 orbitais de fronteira (10 ocupados e 10 desocupados). As bandas teóricas dos espectros simulados foram calculadas pela soma de gaussianas utilizando a equação:²⁹¹

$$A(\omega) = 2,174 * 10^8 \sum_I \frac{f_I}{\Delta_{1/2}} e^{-2,773 \frac{(\omega - \omega_I)}{\Delta_{1/2}^2}}$$

Onde A é a absorbância. Assumiu-se uma largura de meia banda ($\Delta_{1/2}$) de 40 cm⁻¹. A soma na equação inclui todas as transições vibracionais permitidas com energias ω_I (expressas em cm⁻¹), e força do oscilador f_I , as quais foram obtidas pelos resultados teóricos. A intensidade total integrada é igual à soma da força dos osciladores:

$$4,319 * 10^{-9} \int \varepsilon(\omega) d\omega = \sum_I f_I$$

Os espectros teóricos na faixa do UV-Vis assim obtidos para os tautômeros 1, 2 e 3 da DADMcp estão na Figura 55.

Figura 55: Espectros simulados para os tautômeros 1, 2 e 3 da DADMcp, na faixa do UV-Vis obtidos utilizando o método semi-empírico ZINDO/S.

A partir dos dados obtidos computacionalmente, foram calculadas as contribuições percentuais de três partes da molécula de DADMcp para a formação dos orbitais moleculares. As três partes escolhidas foram: (a) o anel aromático da molécula, (b) os dois substituintes sulfurados (=S ou -SH, conforme o caso) e (c) os dois substituintes amina (ver

Tabela 8).

A seguir, tomou-se os dados teóricos e se determinou entre quais orbitais moleculares eram as transições que eram previstas de ocorrer na faixa do UV-Vis e em que comprimento de onda isso se daria (Tabela 7). Com isso, foi possível realizar a atribuição das transições eletrônicas teóricas dos principais tautômeros do material.

Tabela 7: Atribuições das transições eletrônicas teóricas para os tautômeros 1, 2 e 3 da DADMCP, a partir da geometria otimizada pelo método DFT.

	$\lambda_{\text{teor}} \text{ (nm)}$	f_I	Transição	Atribuição
Tautômero 1	195	0,46	25 $\rightarrow$ 28 / 25 $\rightarrow$ 29	$\pi \rightarrow \pi^*$ (anel)
	198	0,67	25 $\rightarrow$ 28 / 25 $\rightarrow$ 29	$\pi \rightarrow \pi^*$ (anel)
	228	0,20	27 $\rightarrow$ 29	$\pi \rightarrow \pi^*$ (anel)
	270	0,18	27 $\rightarrow$ 28	$\pi \rightarrow \pi^*$ (anel)
Tautômero 2	262	0,11	25 $\rightarrow$ 28 / 25 $\rightarrow$ 29	n (S) $\rightarrow \pi^*$ (anel)
	280	0,23	25 $\rightarrow$ 28	n (S) $\rightarrow \pi^*$ (anel)
	293	0,22	27 $\rightarrow$ 29	n (S) $\rightarrow \pi^*$ (anel) e $\pi \rightarrow \pi^*$ (anel)
	330	0,59	27 $\rightarrow$ 28	n (S) $\rightarrow \pi^*$ (anel) e $\pi \rightarrow \pi^*$ (anel)
Tautômero 3	194	0,52	23 $\rightarrow$ 28	n (S) $\rightarrow \pi^*$ (anel) e $\pi \rightarrow \pi^*$ (anel)
	201	0,16	27 $\rightarrow$ 31	$\pi \rightarrow \pi^*$ do anel
	224	0,09	25 $\rightarrow$ 29	$\pi \rightarrow \pi^*$ do anel
	229	0,16	25 $\rightarrow$ 28	$\pi \rightarrow \pi^*$ do anel
	298	0,22	27 $\rightarrow$ 29	n (S) $\rightarrow \pi^*$ (anel) e $\pi \rightarrow \pi^*$ (anel)
	349	0,37	27 $\rightarrow$ 28	n (S) $\rightarrow \pi^*$ (anel) e $\pi \rightarrow \pi^*$ (anel)

Tabela 8: Composição percentual para os orbitais moleculares (MO) de fronteira dos tautômeros 1, 2 e 3 da DADMCP, obtidos pela geometria otimizada por DFT.

	OM	E / eV	%Anel	% SH	% NH ₂
Tautômero 1	25	-9,792	61,9	22,4	15,7
	26	-9,555	80,3	2,8	16,8
	27 (HOMO)	-8,506	73,6	10,6	15,9
	28(LUMO)	0,374	93,8	1,4	4,8
	29	0,714	96,2	1,8	2,0
Tautômero 2	25	-9,013	21,9	77,8	0,3
	26	-8,580	3,4	95,5	1,1
	27 (HOMO)	-8,329	38,8	53,4	7,8
	28(LUMO)	-1,073	81,1	14,0	4,9
	29	-0,545	84,1	15,1	0,7
Tautômero 3	23	-10,97	44,9	36,1	19,0
	24	-10,55	31,4	2,3	66,3
	25	-9,70	58,0	22,6	19,4
	26	-7,93	3,2	95,7	1,1
	27 (HOMO)	-7,62	33,3	60,2	6,5
	28(LUMO)	-0,50	88,8	5,9	5,3
	29	0,10	91,4	7,5	1,1
	30	2,00	67,3	31,6	1,1
	31	2,18	94,5	2,5	3,0

Os resultados mostram que as transições acima de 300 nm ocorrem apenas para os tautômeros 2 e 3, os quais possuem tiona na sua estrutura. Por sua vez, o tautômero 1 apresenta as suas transições abaixo de 300 nm. Ao mesmo tempo o tautômero 3 apresenta um espectro misto dos outros dois, como era de se esperar. Resulta assim um perfil de espectros que é capaz de auxiliar a identificação das espécies de DADMCP presentes em soluções.

7.2.4 Espectroscopia Vibracional

Além da simulação do espectro UV-Vis, foi realizada também uma simulação computacional que gerou os espectros FTIR dos 3 tautômeros mais estáveis com base nos dados de otimização de geometria.

Geralmente as frequências vibracionais obtidas por *ab initio* são maiores que as observadas experimentalmente²⁹². A maior fonte desse desacordo é a omissão dos efeitos anarmônicos no tratamento teórico. Os erros também surgem da incompleta incorporação das correlações eletrônicas e do uso de um conjunto de bases finitas. Por exemplo, a teoria Hartree-Fock (HF) tende a superestimar frequências vibracionais devido ao incorreto comportamento dissociativo, uma deficiência que pode ser parcialmente compensada pela inclusão da correlação eletrônica.

Esta característica dos métodos *ab initio* de superestimar frequências harmônicas vibracionais, entretanto, é relativamente uniforme e, graças a isso, é possível aplicar fatores de correção genéricos. Uma boa concordância entre as frequências obtidas teoricamente e as frequências experimentais pode ser obtida dessa forma. A determinação dos fatores de correção mais apropriados para estimar frequências experimentais a partir de frequências teóricas foi muito estudada^{293,294,295,296,297,298}.

Pople²⁹⁴ mostrou que as frequências calculadas com HF e base 3-21G para um grupo de 38 moléculas (477 frequências) têm uma média da razão (teórico/experimental) de 1.123, o que

sugere um erro de cerca de 12%. A partir disso ele sugeriu um fator de correção de 0.89 para as frequências teóricas, que seria suficiente para propósitos de predição. Outros trabalhos realizaram semelhante análise para várias outras bases e aplicações.^{295,296,297,298}

O advento da teoria de densidade funcional (DFT) forneceu meios alternativos de incluir correlações eletrônicas nos estudos vibracionais de moléculas moderadamente grandes expandindo as possibilidades computacionais de aplicação dos métodos *ab initio*, para as quais também se desenvolveu semelhante grupo de fatores de correção.

Assim, embora não se possa esquecer que os fatores de correção são generalizações que podem falhar em casos particulares, ainda assim, permitem a utilização de resultados teóricos de forma preditiva com alto grau de concordância. No caso em questão as correções foram usadas conforme sugerido²⁹⁸. Respeitando essas limitações inerentes às simulações computacionais, realizou-se a simulação dos espectros vibracionais para os três tautômeros mais estáveis, as quais estão na Figura 57.

O espectro infravermelho experimental da DADMCP é mostrado na Figura 56, e revela uma complexa composição das bandas vibracionais para esse composto. A comparação das medidas experimentais e teóricas do espectro FTIR dos tautômeros, que será mostrada logo adiante, indica que o número de bandas observadas no espectro experimental é maior do que o predito para qualquer deles individualmente, especialmente na região entre 400 e 1700 cm^{-1} . Por isso, a ocorrência de uma mistura de tautômeros parece muito plausível no estado sólido.

No espectro experimental, numa aproximação, é possível atribuir o grupo de bandas entre 2800 e 3600 cm^{-1} a deformação axial ν_{as} (N-H) e ν_{s} (N-H). Os ombros em torno de 2600 cm^{-1} podem ser tentativamente atribuídos a ν (S-H). As bandas em 1565 e 1647 cm^{-1} são relacionadas com o δ (N-H) nos grupos NH_2 . As bandas em 1300 e 1346 cm^{-1} são atribuídas para as vibrações ν (C=C) + ν (C=N). As demais bandas são associadas com os grupos amina e as vibrações do anel aromático.

Figura 56: Espectro FTIR experimental da DADMCP em estado sólido, obtido usando pastilha de KBr.

A partir dessas atribuições gerais, realizou-se uma tentativa de correlação em que para cada banda vibracional experimental atribui-se uma banda teórica. As atribuições detalhadas dos tautômeros 1, 2 e 3 estão na Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11

O tautômero 1 exibe uma estrutura de ditiol. Os picos vibracionais característicos da ν (N-H) esperados para esse isômero em 3521, 3387, 3319 e 3261 cm^{-1} (Tabela 9), praticamente coincidem com os dados experimentais observados em 3565, 3379, 3300 e 3230 cm^{-1} para a DADMCP. As vibrações referentes a ν (S-H) aparecem como bandas fracas nos espectros teóricos do tautômero 1 em 2678 e 2662 cm^{-1} (cerca de 2% de intensidade relativa), e correspondem aos fracos ombros encontrados em 2693 e 2577 cm^{-1} no espectro experimental, respectivamente.

No caso do tautômero 2, o qual corresponde a forma ditiona, a vibração ν (N-H) estão muito próximas das do tautômero 1, entretanto não há as bandas referentes a banda ν (S-H) (Tabela 10). Infelizmente, nesse caso, a vibração ν (C=S) não corresponde ao pico característico, desde que ele sempre ocorre em combinação com as vibrações ν (C-N) e ν (C-C), em torno de 1294 cm^{-1} .

No caso do tautômero 3, devido a ele ser uma mistura dessa formas tiol e tiona, seu espectro teórico vibracional exibe uma clara similaridade com os tautômeros 1 e 3, como se por ver na Tabela 11. Assim, é possível ver que o espectro experimental de infravermelho ajusta-se bastante bem com aqueles preditos pelo modelo teórico, corroborando a existência de uma mistura de tautômeros no material sólido.

Figura 57: Espectro FTIR simulado para os tautômeros 1, 2 e 3 da DADMCP. Esses espectros são a representação das atribuições que se encontram pormenorizadas nas Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11.

Nas atribuições dos modos, as participações percentuais de cada vibração para o modo são apresentadas entre colchetes. Convém lembrar que nas regiões de maior número de onda é normal que haja um erro maior, pois é onde ocorrem os estiramentos N-H e S-H que podem estabelecer ligações de hidrogênio.

Seria muito interessante acrescentar à discussão o espectro Raman do composto, uma vez que a diferença mais clara entre os tautômeros é a presença ou ausência dos modos referentes ao grupo –SH, cujas picos se encontram em torno de 2500cm^{-1} . No entanto, ao realizar a medida descobriu-se que ocorre fluorescência Raman no composto, o que torna muito difícil obter um espectro em que se possa assegurar a ausência ou presença do grupo tiol, o qual é mais ativo no Raman que no IR.

Legenda:

ν_s : deformação axial simétrica

ν_{as} : deformação axial assimétrica

δ : deformação angular simétrica no plano

ω : deformação angular simétrica fora do plano

ρ : deformação angular assimétrica no plano

τ : deformação angular assimétrica fora do plano

π : deformação angular fora do plano

OBS: A legenda para a numeração que se deu aos átomos e que é utilizada nas atribuições está na Figura 53.

Tabela 9: Atribuição dos modos vibracionais de IR experimental e teórico do tautômero 1 da DADMcp

Modo	Exp	Teór	Atribuição
42	3565	3521	$\nu_{as} N^8 H^{10,11}$ [98,5]
41	3379	3387	$\nu_s N^8 H^{10,11}$ [98,8]
40	3300	3319	$\nu_{as} N^{13} H^{14,15}$ [99,4]
39	3230	3261	$\nu_s N^{13} H^{14,15}$ [99,1]
38	2693	2678	$\nu S^7 H^{16}$ [97,3]
37	2577	2662	$\nu S^9 H^{12}$ [97,3]
36	1647	1648	$\delta N^8 H^{10,11}$ [44,0] + $\delta N^{13} H^{14,15}$ [42,1] + $\nu N^1 C^{2,3}$ [9,5]
35	1565	1626	$\delta N^{13} H^{14,15}$ [57,1] + $\delta N^8 H^{10,11}$ [36,4]
34	1525	1577	$(\nu C^{2,3,4} + \delta C^2 N^8 H^{10} + \nu C^3 - N^{13} H^{14,15})$ [70,35] + $\nu N^1 C^{2,3}$ [16,7] + $\delta S^7 H^{16}$ [8,3] +
33	1462	1541	$\delta N^8 H^{10,11}$ [30,3] + $\delta N^{13} H^{14,15}$ [28,6] + $\nu C^{2,3,4}$ [19,3] + $\nu N^1 C^2 N^5$ [16,5] + $\delta S^9 H^{12}$ [3,5]
32	1430	1471	$(\nu C^2 N^8 + \delta N^8 H^{10,11})$ [61,3] + $(\nu C^{3,4} + \nu C^3 - N^{13} H^{14,15})$ [18,7] + $\nu N^1 C^6 N^5$ [12,1]
31	1346	1370	$(\nu C^{2,3,4} + \nu C^3 - N^{13} H^{14,15})$ [45,4] + $\nu N^1 C^6 N^5$ [34,2] + $\delta N^8 H^{10,11}$ [14,6]
30	1300	1294	$(\nu C^4 N^5 C^6 + \nu C^6 S^9)$ [45,8] + $\nu N^1 C^{2,3}$ [21,3] + $\delta N^8 H^{10,11}$ [16,2] + $\delta N^{13} H^{14,15}$ [12,2]
29	1276	1270	$\rho N^8 H^{10,11}$ [40,9] + $\nu C^4 N^5 C^6$ [22,9] + $\nu N^1 C^{2,3}$ [17,5] + $\delta N^{13} H^{14,15}$ [8,4] + $\delta S^7 H^{16}$ [8,1]
28	1232	1218	$\nu C^3 - N^{13} H^{14,15}$ [31,7] + $\rho N^8 H^{10,11}$ [31,1] + $\nu C^4 N^5 C^6$ [19,7] + $\delta S^7 H^{16}$ [8,8] + $\nu N^1 C^2$ [5,8]
27	1182	1153	$\nu N^{13} H^{14,15}$ [92,4]
26	1152	1084	$\rho N^8 H^{10,11}$ [55,8] + $\nu N^1 C^2 N^5$ [13,8] + $\delta S^7 H^{16}$ [10,1] + $\delta S^9 H^{12}$ [5,8] + $\nu C^{2,3,4}$ [9,2]
25	1015	1028	$\delta S^7 H^{16}$ [43,9] + $(\nu C^{2,3,4} + \nu C^2 - N^8 H^{10,11})$ [28,8] + $\nu N^1 C^6 N^5$ [15,3] + $\delta N^{13} H^{14,15}$ [8,9]
24		981	$\delta S^7 H^{16}$ [45,3] + $\rho N^8 H^{10,11}$ [17,0] + $\nu C^4 N^5 C^6$ [13,96] + $\delta S^9 H^{12}$ [12,6] + $\nu N^1 C^{2,3}$ [7,9]
23	910	917	$\delta S^9 H^{12}$ [59,5] + $\delta S^7 H^{16}$ [11,9] + $\nu C^4 N^5 C^6$ [10,7] + $\rho N^8 H^{10,11}$ [9,6] + $\nu N^1 C^{2,3}$ [4,5]
22	863	863	$\omega N^{13} H^{14,15}$ [27,0] + $(\delta S^9 H^{12} + \nu C^6 S^9)$ [20,2] + $(\delta S^7 H^{16} + \nu C^4 S^7)$ [21,0] + $\nu N^1 C^{2,3}$ [16,4] $\rho N^8 H^{10,11}$ [9,9]
21	806	790	$\omega N^{13} H^{14,15}$ [72,8] + $\rho N^8 H^{10,11}$ [9,5] + $\nu N^1 C^{2,3}$ [8,2] + $\delta S^9 H^{12}$ [3,0]
20	746	782	τ_{anel} [56,6] + $\tau N^{13} H^{14,15}$ [34,5]
19	712	718	$\omega N^{13} H^{14,15}$ [32,4] + respiro anel [35,4] + $\rho N^8 H^{10,11}$ [20,9] + $\delta S^7 H^{16}$ [11,1]
18	639	681	τ_{anel} [52,3] + $\tau N^8 H^{10,11}$ [30,5] + $\tau N^{13} H^{14,15}$ [17,1]
17	621	629	$\tau N^8 H^{10,11}$ [75,4] + $\rho N^{13} H^{14,15}$ [12,4] + τ_{anel} [10,2]
16	600	608	τ_{anel} [60,7] + $\rho N^{13} H^{14,15}$ [27,1]
15	571	577	respiro anel [38,6] + $\rho N^8 H^{10,11}$ [27,7] + $\omega N^{13} H^{14,15}$ [19,4] + $(\delta S^7 H^{16} + \delta S^9 H^{12})$ [14,7]
14	545	545	$\rho N^8 H^{10,11}$ [31,3] + δ_{anel} [28,9] + $\omega N^{13} H^{14,15}$ [21,1] + $(\delta S^7 H^{16} + \delta S^9 H^{12})$ [18,63]
13	446	408	δ_{anel}
12	412	395	respiro anel

Tabela 10: Atribuição dos modos vibracionais de IR experimental e teórico do tautômero 2 da DADMCP

Modo	Exp.	Teór.	Atribuição
42	3595	3436	$\nu_{as} N^{10}H^{13,14}$ [98,4]
41	3379	3394	νN^3H^{16} [95,3]
40	3300	3340	νN^1H^{15} [95,0]
39	3230	3294	$\nu_{as} N^9H^{11,12}$ [65,0] + $\nu_s N^{10}H^{13,14}$ [34,3]
38	3177	3291	$\nu_s N^{10}H^{13,14}$ [58,7] + $\nu_{as} N^9H^{11,12}$ [39,9]
37		3235	$\nu_s N^9H^{11,12}$ [98,0]
36	1647	1676	$\pi N^9H^{11,12}$ [58,7] + $\delta N^{10}H^{13,14}$ [19,2] + $\nu C^{4,5}$ [10,5] + $\delta C^2N^3H^{16}$ [8,7]
35		1632	$\pi N^9H^{11,12}$ [49,2] + $\delta N^{10}H^{13,14}$ [37,3] + $\delta C^2N^3H^{16}$ [6,9] + $\nu C^{4,5}$ [5,5]
34	1565	1586	$\delta N^{10}H^{13,14}$ [42,9] + $\pi N^9H^{11,12}$ [22,5] + $\delta C^2N^3H^{16}$ [20,1] + $\nu C^{4,5}$ [10,4]
33		1574	$(\delta N^3H^{16} + \delta N^1H^{15})$ [56,7] + $\pi N^9H^{11,12}$ [13,7] + $\delta N^{10}H^{13,14}$ [11,5] + $\nu C^{4,5}$ [10,1] + $(\nu C^2S^7 + \nu C^6S^8)$ [8,0]
32	1462	1500	$(\nu C^2N^1 + \delta N^1H^{15})$ [36,8] + $(\nu C^4N^3 + \delta N^3H^{16})$ [23,0] + $\nu C^{5,6}$ [14,8] + $\delta N^{10}H^{13,14}$ [15,4] + $\pi N^9H^{11,12}$ [8,5]
31	1430	1400	$\nu C^4-(N^{10}H^{13,14})$ [38,6] + $\nu C^{5,6}$ [25,7] + νC^2N^3 [20,8] + δN^1H^{15} [14,8]
30	1386	1386	$(\delta N^1H^{15} + \delta N^3H^{16})$ [57,1] + $\nu C^4-(N^{10}H^{13,14})$ [22,4] + $(\nu C^6S^8 + \nu C^2S^7)$ [11,8] + $\nu C^5-N^9H^{11,12}$ [8,5]
29	1300	1292	$(\nu N^1C^2N^3 + \delta N^3H^{16})$ [36,1] + $\pi N^9H^{11,12}$ [28,4] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [17,8] + $\nu_{as} C^{4,5,6}$ [17,5]
28	1276	1276	$\nu C^5-(N^9H^{11,12})$ [33,8] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [28,1] + $(\nu_{as} C^2N^3C^4 + \delta N^3H^{16})$ [28,1] + νC^6N^1 [9,8]
27	1232	1237	$\tau N^9H^{11,12}$ [76,6] + $(\nu N^1C^2N^3 + \delta N^3H^{16})$ [16,0] + $\pi C^{4,5,6}$ [7,2]
26	1182	1166	$(\nu N^1C^6 + \delta N^1H^{15})$ [40,5] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [22,6] + $(\nu N^3C^2 + \delta N^3H^{16})$ [17,9] + νN^9C^5 [17,8]
25	1156	1142	$(\rho N^{10}H^{13,14} + C^4N^{10})$ [31,2] + $(\nu C^2N^1C^6 + \delta N^1H^{15})$ [25,6] + δN^3H^{16} [25,7] + $\omega N^9H^{11,12}$ [13,8]
24		1062	$\rho N^{10}H^{13,14}$ [50,1] + $(\delta N^{13}H^{16} + \delta N^1H^{15})$ [22,7] + $(\nu C^2S^7 + \nu C^6S^8)$ [13,7] + $\omega N^9H^{11,12}$ [8,2] + $\nu C^{4,5}$ [5,6]
23	1015	1025	$\nu_{as} C^2N^3C^4$ [29,2] + $\nu_{as} C^{4,5}N^1$ [24,7] + $\omega N^9H^{11,12}$ [24,54] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [21,6]
22	910	942	$\omega N^9H^{11,12}$ [50,7] + $\nu_s N^1C^2N^3$ [23,7] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [17,7] + $\nu_s C^{4,5,6}$ [7,7]
21	863	902	$\omega N^9H^{11,12}$ [52,0] + νC^6S^8 [21,4] + $\delta C^4N^3C^2$ [18,8] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [7,7]
20	746	745	$(\delta C^{4,5,6} + \nu C^5N^9)$ [38,1] + $\delta_s N^1C^2N^3$ [40,2] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [21,5]
19	712	727	πN^1H^{15} [65,4] + $\pi C^{4,5,6}$ [23,6] + τN^3H^{16} [9,3]
18	640	707	$\pi N^1C^2N^3$ [28,9] + $\tau N^{10}H^{13,14}$ [26,2] + $\pi C^{4,5,6}$ [23,6] + $\omega N^9H^{11,12}$ [21,1]
17	623	645	$\tau N^{10}H^{13,14}$ [51,8] + $\pi C^6N^1C^5$ [23,3] + $\omega N^9H^{11,12}$ [16,1] + $\pi C^4N^3C^2$ [8,8]
16	600	618	$\pi N^1C^2N^3$ [45,3] + $\tau N^{10}H^{13,14}$ [24,9] + $\omega N^9H^{11,12}$ [15,1] + $\pi C^{4,5,6}$ [14,6]
15	584	591	πN^3H^{16} [33,4] + $\tau N^{10}H^{13,14}$ [24,2] + $\tau C^{4,5,6}$ [18,7] + τN^1H^{15} [11,1] + $\tau N^9H^{11,12}$ [7,5]
14	571	570	$\delta ring$ [85,0] + πN^3H^{16} [15,0]
13	545	563	πN^3H^{16} [32,6] + $\omega N^{10}H^{13,14}$ [29,4] + $(\pi C^6S^8 + \pi C^2S^7)$ [11,1] + $\omega N^9H^{11,12}$ [10,7] + πN^1H^{15} [9,4]
12	495	524	$\delta ring$ [81,9] + πN^3H^{16} [18,1]

Tabela 11 : Atribuição dos modos vibracionais de IR experimental e teórico do tautômero 3 da DADMCP

Modo	Exp.	Teór.	Atribuição
42	3565	3490	$\nu_{as} N^{10}H^{13,14}$ [95,0]
41	3379	3372	νN^1H^{15} [92,4] + $\nu_{as} N^{10}H^{13,14}$ [7,6]
40	3300	3345	νN^1H^{15} [96,2]
39	3230	3288	$\nu_{as} N^9H^{11,12}$ [99,3]
38	3177	3243	$\nu_s N^9H^{11,12}$ [98,8]
37	2577	2517	νS^7H^{16} [99,3]
36	1647	1663	$\delta N^9H^{11,12}$ [62,8] + $\delta N^{10}H^{13,14}$ [20,3] + $\nu_{as} C^{4,5,6}$ [9,5] + $\nu_{as} N^1C^2N^3$ [7,3]
35	1565	1628	$(\delta N^{10}H^{13,14} + \nu C^4N^{10})$ [57,6] + $\delta N^9H^{11,12}$ [37,0]
34	1525	1587	$\delta_s N^{10}H^{13,14}$ [38,1] + $\delta_s N^9H^{11,12}$ [25,2] + $\nu_{as} C^{4,5,6}$ [12,8] + $\nu_{as} N^1C^2N^3$ [19,7] + δS^7H^{16} [4,7]
33	1462	1542	πN^1H^{15} [56,7] + $\nu_{as} C^2N^3C^4$ [21,3] + $\delta N^9H^{11,12}$ [17,1] + $\delta N^{10}H^{13,14}$ [13,0] + $\delta C^5C^6S^8$ [8,8]
32	1430	1508	$\delta C^{4,5,6}$ [40,0] + δN^1H^{15} [29,9] + $\delta N^{10}H^{13,14}$ [22,2] + νN^2C^3 [7,8]
31	1386	1460	$\nu C^4-(N^{10}H^{13,14})$ [67,7] + $\nu_{as} N^1C^2N^3$ [16,5] + $\delta N^9H^{11,12}$ [10,8] + $\nu C^{5,6}$ [5,7]
30	1346	1340	$\nu C^{4,5,6}$ [24,5] + δN^1H^{15} [22,5] + $\tau N^9H^{11,12}$ [22,1] + $\delta N^3C^2S^8H^{16}$ [18,3] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [12,8]
29	1300	1285	$(\nu C^5N^9 + \delta N^9H^{11,12})$ [33,0] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [24,6] + $\nu_{as} C^2N^3C^4$ [16,4] + δN^1H^{15} [15,9] + νC^6S^8 [5,5]
28	1276	1233	$\tau N^9H^{11,12}$ [67,0] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [12,3] + δN^1H^{15} [8,0] + $\delta C^2S^7H^{16}$ [4,8]
27	1232	1211	$\rho N^{10}H^{13,14}$ [33,5] + $\tau N^9H^{11,12}$ [25,1] + πN^1H^{15} [20,9] + $\delta C^2N^3C^4$ [9,4] + δS^7H^{16} [4,8]
26	1182	1142	$(\nu C^6N^1 + \delta N^1H^{15})$ [53,1] + $(\nu C^5N^9 + \nu N^9H^{11,12})$ [26,6] + δS^7H^{16} [10,6] + $\nu C^2N^3C^4$ [6,9]
25	1156	1071	$\rho N^{10}H^{13,14}$ [46,1] + δN^1H^{15} [17,9] + $\nu C^2N^3C^4$ [11,5] + νC^6S^8 [6,3] + $(\nu C^5N^9 + \omega N^9H^{11,12})$ [14,0]
24	1015	1040	$\rho N^{10}H^{13,14}$ [24,8] + $\omega N^9H^{11,12}$ [22,8] + $\delta N^3C^4C^5$ [20,0] + $\delta C^2N^1C^6$ [16,8] + δS^7H^{16} [15,4]
23	910	959	δS^7H^{16} [44,6] + $\omega N^9H^{11,12}$ [29,1] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [11,7] + $\nu C^2N^1C^6$ [10,1]
22	863	935	$\omega N^9H^{11,12}$ [53,6] + $(\delta S^7H^{16} + \nu N^1C^2N^3)$ [32,9] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [8,0]
21	806	885	$\omega N^9H^{11,12}$ [44,1] + δS^7H^{16} [24,5] + $\nu C^2N^3C^4$ [21,3] + νC^6S^8 [9,9]
20	746	752	$\pi N^3C^4C^5$ [40,2] + $\pi C^2N^1C^6$ [33,1] + $\tau N^9H^{11,12}$ [25,7]
19	712	725	$\tau N^{10}H^{13,14}$ [30,2] + νC^5N^9 [25,5] + $\delta N^1C^6S^8$ [23,6] + νC^2S^7 [10,5] + νC^4N^3 [10,0]
18		672	πN^1H^{15} [56,7] + $\tau N^{10}H^{13,14}$ [11,8] + $\pi C^{4,5,6}$ [11,2] + πS^7H^{16} [11,5] + $\omega N^9H^{11,12}$ [8,7]
17		646	$\tau N^{10}H^{13,14}$ [58,5] + $\pi N^1C^2N^3$ [18,1] + $\omega N^9H^{11,12}$ [13,9] + $\pi C^{4,5,6}$ [9,3]
16	600	638	$\tau N^{10}H^{13,14}$ [44,1] + $\pi N^1C^2N^3$ [30,3] + $\pi C^{4,5,6}$ [25,8]
15		592	$(\pi N^1H^{15} + \pi N^1C^5C^6)$ [65,8] + $\pi C^4N^3C^2$ [28,3] + πS^7H^{16} [5,8]
14	571	569	ring [41,1] + $\rho N^{10}H^{13,14}$ [33,4] + $\omega N^9H^{11,12}$ [17,4] + δS^7H^{16} [7,9]
13	545	540	$\rho N^{10}H^{13,14}$ [36,9] + δ ring [23,1] + $\omega N^9H^{11,12}$ [18,0] + δN^1H^{15} [14,7] + δS^7H^{16} [7,2]
12	495	442	δ ring [55,9] + νC^5S^8 [16,1] + δN^1H^{15} [14,8] + δS^7H^{16} [13,0]

7.2.5 Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)

Evidências adicionais para a ocorrência de tautômeros do tiol foram obtidas a partir do espectro de infravermelho próximo (NIR - *Near Infra-Red*) da DADM₂P (Figura 58). Deve ser mencionado que a região do NIR está sendo cada vez mais explorada pela química analítica, por causa da ocorrência de bandas de overtone que são decorrentes das vibrações fundamentais de C-H, N-H, O-H e S-H. No caso do composto DADM₂P, apenas as vibrações de N-H e S-H podem contribuir para o espectro, pois ocorrem em frequências aproximadamente duas vezes maiores que as observadas nos modos fundamentais, na região do infravermelho, quais sejam em: 6653, 6473, 6293, 4968 e 4778 cm^{-1} , respectivamente (Figura 58).

Figura 58: Espectro NIR para a DADM₂P obtida a partir da forma sólida. Em destaque os overtone dos estiramentos N-H e S-H da molécula.

7.3 Espectroscopia Eletrônica em função do pH e Determinação de pKa

7.3.1 Espectroscopia Eletrônica

Uma vez de posse dos resultados dos estudos teóricos apresentados na seção anterior, torna-se mais fácil analisar e interpretar outros resultados experimentais da molécula DADMCP. Assim, iniciar-se-á pela espectroscopia eletrônica e pela sua resposta às mudanças de pH.

Para os cálculo do pKa da DADMCP foram usados os dados de espectros eletrônicos de DADMCP obtidos em titulação na qual foi usado o tampão Briton-Robinson, cuja escolha decorreu do fato deste permitir tamponar o meio numa larga faixa de pH. As concentrações procuraram ao máximo respeitar as regiões onde a Lei de Beer é mantida. Em todos os casos, a leitura espectrofotométrica era efetuada 1 min após a adição da solução de ajuste de pH (HCl ou NaOH, conforme o caso), sendo este medido na seqüência. As medidas iniciaram em pH 1,87 e foram progressivamente até pH 11,76.

Os espectros obtidos apresentam uma série de bandas e mais de um ponto isobéstico. Tendo isso em vista e o conhecimento prévio de que a molécula apresenta equilíbrio tautomérico, e, além disso, lembrando que se trata de um ditiol, considerou-se mais provável a existência de dois pKas para o material. Com base nessa suposição e no fato de que materiais semelhantes possuem também dois pKas (sendo um deles normalmente abaixo de pH 4,00) decidiu-se dividir os espectros obtidos em duas faixas de pH (1,87 até 4,87 e de 4,87 até 11,76) para fim de cálculo do pKa, conforme será visto na seção 7.3.3. Antes disso, porém, para melhor ilustrar a evolução do espectro dentro dessa faixa (pH 1,87 a 11,76), ela será apresentada em três partes, como ilustrado na Figura 59.

No item (a) da Figura 59 (pHs 1,87 até 4,22) destacam-se quatro bandas de absorção, em 203, 283, 328 e 361 nm. Além dessas, outra em 245 nm se destacará, por isso a mesma está

indicada desde já na figura. Para a discussão que se segue estas cinco bandas serão tomadas como base, embora como será mostrado mais adiante, elas sejam o resultado de uma composição de bandas de transição.

Figura 59: Espectros eletrônicos de absorção na faixa do UV-Vis da DADMCP em água. (a) Titulação de 1,87 até 4,22; (b) pH 3,69 até 5,68 e (c) 5,32 até 11,76. As barras acima das bandas indicam a comprimento de onda naquele ponto.

Observe-se que, destas bandas destacadas, a de 203 nm tem uma absorção cerca de três vezes mais intensa do que as demais e que, à medida que o pH aumenta, a sua absorção intensifica-se ainda mais, isso não ocorre na mesma medida com as demais. Quanto a essas outras, ocorre uma redução de intensidade das bandas em 283, 328 e aumento da intensidade em 361 nm. Além disso, a banda em 361 nm desloca-se alguns nanômetros para maiores energias. Também é possível ver o aumento nítido, mas ainda não pronunciado da banda em 245 nm.

No item (b) da Figura 59 são mostrados os espectros eletrônicos obtidos para os pHs de 3,69 até 5,68. A banda de 203 nm aumenta sua absorção em larga medida, passando a ter valores que estão além da validade que a lei de Beer reconhece. Por causa disso, seus valores são

mencionados, mas apenas para ilustração. A banda em 361 nm desloca-se ainda mais para maiores energias enquanto vai ocultando a de 328 nm. Ao mesmo tempo as bandas em 245 e 283 nm continuam a aumentar e reduzir, respectivamente, suas intensidades. Ao redor de 310 nm surge um ombro que indica o surgimento de uma banda de menor intensidade que, no entanto não se define muito bem.

Na terceira e última faixa de pH que se utilizará para mostrar as mudanças que ocorrem, estão os espectros eletrônicos de pH 5,32 até 11,76; ver no item (c) da Figura 59. Nesta faixa de pH ocorrem pequenas mudanças em relação a faixa ilustrada na figura anterior, continuando os mesmos fenômenos descritos acima.

Tabela 12: Correlação sugerida entres as transições eletrônicas previstas teoricamente (ver Tabela 7) e as bandas observadas experimentalmente para a DADMCP. As transições previstas para os tautômeros 1, 2 e 3 foram ordenadas e agrupadas pela proximidade entre elas. Entre parenteses está a indicação do tautômero ao qual cada uma se refere.

λ_{teor} (nm)	λ_{exp} (nm)
194 (T3)	203
195 (T1)	
198 (T1)	
201 (T3)	
224 (T3)	
228 (T1)	
229 (T3)	245
262 (T2)	
270 (T1)	
280 (T2)	283
293 (T2)	
298 (T3)	
330 (T2)	328
349 (T3)	348/361

Para interpretar esses espectros serão feitas algumas considerações. A primeira delas é que existe um equilíbrio na solução entre os três tautômeros mais estáveis da DADMCP, estando as demais formas ausentes ou presentes em percentual reduzido. A segunda se refere às varias transições previstas computacionalmente para as espécies citadas. As transições dos tautômeros (ver Tabela 7) foram reunidas, ordenadas e agrupadas segundo a proximidade de seus pontos de

máximo, mas levando em conta os resultados experimentais (ver Tabela 12). Assim, está sendo considerado que as bandas observadas no espectro experimental são composições que recebem contribuição das várias espécies, e que tem como resultado as bandas observadas aproximadamente em 203, 243, 283, 312, 328, 349 e 361 nm. Na maioria dos casos há boa coerência entre os valores estimados e a banda observada, mas, por exemplo, no caso da banda experimental de 243 nm, ocorre uma diferença significativa com relação aos valores teóricos. Essa diferença é atribuída às limitações do método computacional e ao meio em questão (vácuo nos cálculos e aquoso no experimental).

Dito isso e tomando como comparação a Figura 55; atribui-se o espectro observado em pH 1,87 a forma totalmente protonada da DADMCP. Ou seja, ambos os átomos de enxofre estão na forma tiol, devendo os nitrogênios do anel também estar protonados. Assim, o espectro observado se aproxima muito do previsto para o tautômero 1. À medida que o pH vai aumentando, vai ocorrendo a desprotonação e as transições para as formas mais insaturadas do material. Isso é visível, especialmente, pelo aumento da banda em 245 nm, que é atribuída a transição $n \rightarrow \pi^*$ dos enxofres para o anel; e pelo surgimento da banda em 348 nm e posterior deslocamento para 361 nm, atribuída às transições $n(S) \rightarrow \pi^*(\text{anel})$ e $\pi \rightarrow \pi^*(\text{anel})$. A banda em 203 nm, embora perca contribuição à medida que aumenta o pH, também ganha outras, uma vez que é composta por várias transições. As outras duas bandas têm interpretação conflitante, refletindo a complexidade do sistema

7.3.2 Decomposição de Espectros Eletrônicos de DADMCP

Para melhor compreender as mudanças que ocorriam nas bandas registradas, realizou-se deconvoluções dos espectros obtido em alguns dos pHs por meio de gaussianas.

Essas deconvoluções foram feitas com os mesmos comprimentos de onda adotados para os agrupamentos de transições que foram especificados na Tabela 12, ou seja, foram feitas tomando como base os máximos de absorção em 203, 245, 283, 328 e 361 nm. De forma geral, foram esses pontos de máximo que foram utilizados para gerar as deconvoluções, havendo apenas pequenos ajustes de no máximo dois nanômetros, nas figuras em que isso ocorre. As legendas indicam o valor efetivamente utilizado em cada deconvolução.

Novamente aqui, para ilustrar as mudanças que o espectro eletrônico sofre, decidiu-se realizar a deconvolução em vários pontos ao longo da faixa de pH estudada, iniciando em pH 1,87. Conforme o item (a) da Figura 60, é possível ver que utilizando apenas gaussianas para as cinco bandas adotadas obteve-se um bom ajuste entre a deconvolução realizada e o resultado experimental. Em especial observe-se a intensidade da banda em 245 nm.

Em pH 3,69, item (b) da Figura 60, já é possível observar a redução da banda em 328 e o progressivo aumento das em 361 e em 245 nm. Desta forma é possível considerar que há dois pontos isobésticos; um considerando as bandas em 245 e 283 e outro com as em 328 e 361 nm. Portanto é de se esperar que um dos pKa buscado esteja nessa faixa de pH: 1,87 até 3,69.

Em pH 5,68; item (c) da Figura 60, é possível observar o surgimento de uma banda em cerca de 348 nm, a qual se faz necessária para o ajuste por gaussiana. De forma geral, as bandas em 328, 348 e 361 nm misturam-se no espectro experimental e aparentam ser uma só, por isso se torna complicado observar um ponto isobéstico bem definido.

A mudança mais visível que essa deconvolução proposta geraria seria o deslocamento da banda composta para um valor menor. A banda que inicialmente estava em 361 é desloca para 348 nm ao longo das mudanças de pH. Ou seja, a banda em 361 vai desaparecendo e a de 348 intensificando-se. A banda em 328 reduz a intensidade até estabilizar. Nos item (d) e (e) da Figura 60, apresentam-se poucas mudanças. Apenas a redução e aumento das ondas já mencionadas

acima e, mesmo assim, essas mudanças são pouco pronunciadas. Estas observações permitem algumas conclusões.

Figura 60: Espectro eletrônico experimental de DADMCP em (a) pH 1,87; (b) pH 3,69; (c) pH 5,68 e (d) pH 7,05 e (e) pH 11,76 com sua decomposição por gaussianas proposta. Comprimentos de onda da legenda referem-se ao máximo de cada gaussiana.

Primeiro, que existe efetivamente mais de um equilíbrio, envolvendo possivelmente dois pKas. O surgimento da banda em 348 nm, a qual só ocorre depois do pH 4 é um forte indício disso.

Além disso, o equilíbrio tautomérico pode ser percebido nos espectros, uma vez que em determinado solvente e sob certo pH determinadas formas terão mais estabilidade que outras. O grande número de bandas observadas para um composto como o DADMCP indica que mais de um tautômero deve estar presente no meio. A presença de bandas de menor intensidade como a de 312 nm deve indicar a presença de outros tautômeros naquela condição e mostra que não existe um favorecimento de um tautômero, mas sim um predomínio de determinada espécie em função das condições do meio.

Não se acredita que haja simplesmente uma conversão entre tautômeros em função do pH, também é possível que haja um equilíbrio ácido-base (protonação e desprotonação) da forma tautomérica mais estável. Ou seja, o que se tem é um sistema com mais de uma espécie presente, que é suscetível ao meio, o que dificulta sensivelmente a atribuição das bandas.

7.3.3 Cálculo dos pKa de DADMCP

Considerações sobre pKa²⁹⁹:

O equilíbrio químico envolvendo ácidos e bases pode ser representado como ilustrado na Equação 1, sendo HIn a forma ácida e In⁻ a base conjugada, segundo a classificação de Brønsted-Lowry³⁰⁰.

A determinação da constante de dissociação para esse equilíbrio é realizada utilizando-se o coeficiente de atividade das espécies (constante de dissociação termodinâmica) ou, por simplicidade, suas concentrações (em mol dm⁻³). Neste caso, utiliza-se a concentração das espécies, conforme a Equação 2.

$$K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+].[\text{In}^-])/[\text{HIn}] \quad (2)$$

Esta equação demonstra que a razão de concentrações da forma ácida pela básica pode ser controlada pela concentração de íons hidrogênio. Fazendo-se o logaritmo dos dois membros da igualdade nesta equação e sabendo-se que:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3)$$

$$\text{pK}_a = -\log [\text{K}_a] \quad (4)$$

pode-se reescrever a Equação 2 como:

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log [\text{HIn}] / [\text{In}^-] \quad (5)$$

A Equação 4 mostra que, quanto mais ácida a substância (ou seja, quanto maior o K_a), menor será o valor de seu pK_a e a Equação 5 é a Equação de Henderson-Hasselbalch. Desta Equação pode-se definir o pK_a como sendo o valor de pH de uma solução, na qual a concentração da espécie ácida é igual à da básica (ou seja, $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] = 1$, portanto, $\log [\text{HIn}]/[\text{In}^-] = 0$). Muitas vezes, esta razão é dada através de medidas analíticas de propriedades do sistema, que é facilitada quando a concentração total da substância é constante.

Metodologia de cálculo do valor da constante de acidez (pK_a) através das intensidades de absorção

Para um equilíbrio ácido-base do tipo representado na Equação 1, a relação entre as concentrações das espécies para cada valor de pH varia de acordo com a expressão de Henderson-Hasselbalch. De acordo com a lei de Beer, a concentração da espécie absorvente é proporcional à sua absorbância (A) segundo a relação $A = \varepsilon \cdot b \cdot C$, onde ε é a absortividade molar dada em $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$, quando C é a concentração da espécie em mol dm^{-3} e b é o caminho óptico. Portanto, pode-se reescrever a Equação 5 em termos de absorbância, que após rearranjo resulta na expressão:

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log [A_i - A_{\text{ác}}] / [A_{\text{bás}} - A_i] \quad (6)$$

Onde: $A_{\text{ác}}$ é a absorbância somente da forma ácida, $A_{\text{bás}}$ é a absorbância somente da forma básica, e A_i é a absorbância total da mistura (formas ácida + básica) para um dado pH. Assim,

monitorando a absorbância de uma amostra em um comprimento de onda específico em função do pH da solução, é possível obter o valor de pK_a a partir de vários métodos²⁹⁹, dentre eles os seguintes:

1) *gráfico de absorbância em função do pH*: o formato gráfico de uma propriedade diretamente proporcional à razão de concentrações (ou a própria concentração de uma das espécies) em função do pH experimental tem o formato de 'S' (ou 'S' invertido) explicitado pela equação de Henderson-Hasselbalch. Assim, o ponto de inflexão da curva sigmoidal fornece o valor de pK_a .

2) *gráfico de pH versus $\log(A_i - A_{ác})/(A_{bás} - A_i)$* : a partir do coeficiente linear da curva construída tomando-se a relação pH vs $\log (A_i - A_{ác})/(A_{bás} - A_i)$. Isto é possível, uma vez que $(A_i - A_{ác})/(A_{bás} - A_i)$ é igual a $[In^-]/[HIn]$ e junto ao coeficiente linear (ou intercepto) o termo logarítmico igual a zero implica em $[In^-]/[HIn] = 1$; ou seja, neste ponto tem-se que o pH correspondente ao pK_a . Assim, a resultante é uma reta cujo coeficiente linear fornece o valor de pK_a .

É importante ressaltar que a escolha do comprimento de onda para determinação do pK_a deve corresponder a uma banda de alta intensidade da amostra e, preferencialmente, a com maior diferença de absorbância entre as formas ácida e básica.

Cálculo dos pK_a s de DADMCP:

Assim, dentro das particularidades que o sistema apresenta, usando os dados espectrofotométricos obtidos e escolhendo a banda de 245 nm (que é a que apresenta a maior diferença de absorbância entre as formas ácida e básica), construiu-se o gráfico de absorbância em função do pH, conforme ilustrado na Figura 61, abrangendo toda a faixa de pH registrada. A curva resultante tem uma forma de sigmóide e o ponto de inflexão forneceu um valor de pK_a , que neste

caso foi de aproximadamente 5,1. Este procedimento segue o que foi descrito na acima. Também foi feito o mesmo com os comprimentos de onda de 203, 283, 328 e 361 nm.

No entanto, os perfis obtidos para essas outras bandas não eram os sigmóides previstos o que, mais uma vez, leva a crer que não é um sistema com um único pKa. Desta forma, esse valor de 5,1 obtido foi estudado com detalhes. Para tentar um melhor resultado fez-se uso da outra técnica de determinação de pKa descrita: usar o gráfico de pH versus $\log(A_i - A_{\text{ác}})/(A_{\text{bás}} - A_i)$.

Para isso se fez uso dos resultados dividindo-os em duas faixas de pH escolhidas, conforme mencionado acima. Para cada uma dessas duas faixas se determinou os pKas a partir do coeficiente linear. No caso em questão, acredita-se que a molécula esteja em equilíbrio com outra forma tautomérica em solução; assim, optou-se por fazer médias a fim de reduzir as influências dos tautômeros presentes em menor quantidade.

Como se pode ver na Figura 62, onde está o gráfico de dispersão dos dados calculados e a reta de correlação linear para o valor de banda de 283 nm, existe boa correlação entre os dados. Com base na regressão linear, obteve-se o resultado de 2,98 para o pKa. O mesmo foi feito para as demais bandas que foram utilizadas como referência. Os resultados e as médias estão na Tabela 13.

Tabela 13: Valor obtido para coeficiente linear da equação de Henderson-Hasselbalch calculado para os vários comprimentos de onda analisados e nas duas faixas de pH escolhidas.

λ	Faixa de pH	
	1.87 - 4.87	4.87 - 11.76
203	4.25	7.82
244	-	5.72
283	2.98	6.23
328	2.04	7.20
361	2.28	6.11
Média	2.89	6.62

Assim, tomando as médias entre os valores obtidos, chegou-se aos dois pKa que parecem ser os mais plausíveis para o sistema: pKa1= 2,89 e pKa2= 6,62. Conforme mencionado anteriormente, não se trata de um sistema simples, mas os resultados experimentais sugerem os valores apresentados anteriormente.

Figura 61: Perfil da intensidade de absorção de DADMCP na região do UV/Vis em função do pH para comprimento de onda de 245 nm. A determinação gráfica para o pKa está indicada.

Figura 62: Variações de pH em função do logaritmo da relação de concentrações entre as formas protonada e desprotonada de DADMCP (apenas para 283 nm, para os demais comprimentos de onda, consultar Tabela 13).

7.4 Estudo de Ressonância Plasmônica de Superfície para DADMCP

Nosso laboratório possui um aparelho de SPR (Surface Plasmon Resonance) que permite a realização de voltametrias cíclicas simultâneas às medidas do SPR. Como a ressonância plasmônica superficial é sensível à alteração do ângulo refratado pelo laser numa superfície de ouro, o acúmulo de massa e/ou carga na superfície do eletrodo de trabalho pode estar associado a essa alteração superficial. Como foi mencionado na seção 3.2, a DADMCP pode ser polimerizada. Então se decidiu fazer um experimento de eletropolimerização da DADMCP e acompanhar o aumento da camada de polímero paralelamente.

Os resultados da VC (voltametria cíclica), realizada com eletrodos de ouro estão na Figura 63. Primeiro, com relação à VC, deve-se chamar a ocorrência de dois processos em 0,9 e 1,35 V que são atribuídos a polimerização do composto DADMCP que deve seguir a equação descrita na seção 3.2. Note-se que área sob cada onda é diferente o que pode indicar reversibilidade parcial do processo. Destaque-se a onda em 1,35 V nos ciclos 1, 2, 10, 20. Observe-se que ocorre um aumento da corrente durante alguns ciclos e que logo começa a haver um decréscimo da mesma. Esse decréscimo vai ocorrendo de forma contínua, porém lenta, até o vigésimo ciclo, quando se torna mais rápido.

Os ciclos da voltametria tomavam 40 segundos cada. Então os ciclos 10, 20 e 30 correspondem no SPR aos pontos em 400, 800 e 1200 segundos, respectivamente. Agora observe o resultado do SPR na Figura 64. É possível perceber que a VC reflete-se no espectro através de uma ondulação, aproximadamente senoidal, além disso, se pode ver que o espectro apresenta um crescimento linear e contínuo até por volta de 400 segundos, quando então há uma inflexão e o crescimento passa a ser mais lento progressivamente até que por volta da 1200 segundos atinge-se praticamente uma condição constante.

Figura 63: Voltametria Cíclica de DADMCP, 50 ciclos, $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Eletrodo de ouro, eletrólito LiClO_4 0,1 M em acetonitrila, velocidade de varredura 100mV/s .

Figura 64: Medida de SPR realizada simultaneamente com a VC da figura anterior. Cada 40 segundos correspondem a um ciclo de voltametria da Figura 63. Os últimos 500 segundos da VC estão no *inset*.

O aumento progressivo da resposta observado na VC nos primeiros ciclos atribui-se a formação de uma camada de polímero na superfície do eletrodo, o que é confirmado pelo aumento progressivo da massa depositada registrado pelo SPR. Entretanto, à medida que se acumula material na superfície do eletrodo, ele vai sendo apassivado, com resultante redução da corrente registrada a cada ciclo. Esse processo prossegue até atingir um estado de equilíbrio, no qual não há mais deposição significativa de material segundo o SPR. Esse resultado indica que o material formado pela eletropolimerização é aparentemente pouco condutor.

7.5 Compósito VXG-DADMCP

Tendo aprofundado o conhecimento acerca da molécula DADMCP, foi realizada a interação do material com gel de pentóxido de vanádio para gerar um novo compósito, o qual foi caracterizado e testado como sensor amperométrico para água e alcoóis. O material gerado é um precipitado insolúvel em água e estável por longo prazo, apresenta coloração esverdeada típica de pentóxido de vanádio reduzido e um aspecto fibroso, tendo sido armazenado em suspensão. O compósito obtido foi denominado VXG-DADMCP. A análise elementar feita com o material sólido obtido por secagem é consistente com um baixo conteúdo de DADMCP, ver Tabela 14, possivelmente indicando que um ponto de saturação foi atingido na interação.

Tabela 14: Dados experimentais e calculados da análise elementar do composto VXG-DADMCP.

Fórmula Mínima (Denominação dada ao compósito)	%C exp. (calc.)	%H exp. (calc.)	%N exp. (calc.)	% de Água
$(C_4N_4S_2H_6)_{0,071}(V_2O_5)(H_2O)_{1,14}$ (VXG-DADMCP)	1,65 (1,60)	1,25 (1,27)	2,24 (1,86)	(9,57)

7.5.1 Análise Termogravimétrica

Conforme discutido na seção 2.3.4, a perda de massa do VXG em função da temperatura é associada com as moléculas de água fracamente ligadas, do espaço entre as fibras, com as fortemente ligadas às lamelas e, por fim, às estruturais. Esses processos descritos ocorrem em três faixas de temperatura e pode ser observado pelos dados experimentais na Figura 65. Por sua vez, a DADMCP exibe quatro processos térmicos. O primeiro (~160 - 258°C), o segundo (~260 - 338°C) e o terceiro (~338 - 426°C) podem ser atribuídos a perda sucessiva dos grupos funcionais ligados ao anel pirimidínico. O quarto processo ocorre acima de 426°C, é atribuído a decomposição do anel e leva a completa perda de massa, devido a decomposição da espécie.

Figura 65: Termogravimetria(TG) e análise térmica diferencial (dTG) de: VXG (abaixo), DADMCP (centro) e VXG-DADMCP (acima).

Tabela 15: Comportamento térmico de VXG, DADMCP e VXG-DADMCP com perda de massa em função da faixa de temperatura e respectiva atribuição. (Substituintes = $-\text{NH}_2$ e/ou $-\text{SH}$ e/ou $=\text{S}$)

Amostra	Temperatura (°C)	Perda (%)	Atribuição
VXG	25-200	11,00	Água
	200-330	2,00	Água
	330-600	2,50	Água
		15,50	
DADMCP	160-258	13,92	Substituintes
	260-338	13,70	Substituintes
	338-426	16,93	Substituintes
	427-600	52,61	Anel
		97,20	
VXG-DADMCP	30-200	5,95	Água
	242-350	3,75	Substituintes
	351-424	4,29	Substituintes
	425-600	3,47	Substituintes
		17,46	

O comportamento térmico do compósito VXG-DADMCP é diferente do observado para os seus componentes isolados. A perda de massa ocorre em quatro processos, ver Figura 65. O primeiro pode ser atribuído a perda de água fracamente ligada que fica nos interstícios. A quantidade de água perdida nessa etapa é menor do que a observada para o VXG, o que indica que a incorporação de DADMCP substitui parte das moléculas de água tanto de entre as fibras como das de hidratação.

Os outros processos possivelmente correspondem às mesmas perdas da DADMCP quando isolada, porém deslocados significativamente para temperaturas mais elevadas. Presume-se disso que há uma interação significativa entre os dois materiais, especialmente com os grupos $-OH$ do óxido, levando a oxidação da DADMCP.

7.5.2 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X dos filmes feitos com VXG, DADMCP e VXG-DADMCP estão na Figura 66. Observam-se picos difratométricos típicos de material lamelar no compósito e no VXG. Esse último exibe quatro picos bem definidos, permitindo a definição de uma distância basal de $\sim 11,59 \text{ \AA}$, item (c) da Figura 66. O monômero DADMCP, por sua vez, apresenta um padrão difratométrico típico de material cristalino, bem distinto do VXG (item (b) da Figura 66) que, entretanto não é observado no difratograma do compósito.

O padrão de difração do VXG-DADMCP (item (a) da Figura 66) é um pouco mais alargado do que o do VXG e menos intenso, indicando uma redução da cristalinidade, mas ainda mantendo a estrutura lamelar. Além disso, todos os picos estão ligeiramente deslocados para ângulos maiores, indicando uma pequena redução da distância basal para $11,22 \text{ \AA}$ ($d = 0,37 \text{ \AA}$). Sabendo que a saída das moléculas de água do espaço interlamelar leva a uma contração de $2,8 \text{ \AA}$, então se tem como a distância interlamelar ocupada pela DADMCP $\sim 2,4 \text{ \AA}$ ($2,8 - 0,37$), o que é

coerente com a molécula disposta em paralelo às lamelas do óxido de vanádio. O pico 002, que é ausente no VXG, torna-se visível na difração do material compósito.

Figura 66: Difractometria de raios X de: (a) VXG (filme); (b) DADMCP (pó) e (c) VXG-DADMCP (filme).

7.5.3 Espectro Eletrônico do DADMCP

O espectro de absorção do VXG na faixa do UV-Vis (Figura 67) pelo modo de reflectância exibe uma banda larga com máximo em 450 nm, que corresponde a transição de transferência de carga $O \rightarrow V^{5+}$, e uma ainda mais larga, mas menos intensa com máximo em 630 nm atribuída a transição de intervalência V^{4+}/V^{5+} .

O compósito VXG-DADMCP exibe um perfil espectral que se assemelha ao do pentóxido de vanádio, mas com a banda de transferência de carga deslocada para 535 nm e com a de intervalência mantida em 630 nm, porém com maior intensidade. Isso é reflexo da redução de parte dos sítios de V^{5+} do óxido para V^{4+} que ocorre com a intercalação do DADMCP na matriz, pela

interação do DADMcp com os grupos -OH. Assim, aumenta a banda de transferência de carga que passa a ter uma contribuição maior do tipo $O \rightarrow V^{4+}$.

Figura 67: Espectro de reflectância difusa dos filmes de VXG (abaixo) e do composto VXG-DADMcp (acima)

7.5.4 Microscopia Ótica e MEV

Observando com um microscópio ótico, podem-se notar diferenças entre os filmes de VXG puro e de VXG-DADMcp. A matriz de vanádio pura tem uma coloração marrom-avermelhada e é bastante uniforme quanto à textura, não sendo possível ver nenhuma estrutura do material nessa escala, como pode se observar no item (a) da Figura 68.

Observando o VXG-DADMcp na mesma escala (item (b) da Figura 68), é possível notar que a coloração é esverdeada, indicando que o processo de intercalação refletiu-se numa redução da matriz, e que o filme é bem mais irregular, sendo visíveis várias estruturas fibrosas distribuídas irregularmente na superfície. Se for aumentada a magnificação (item (c) da Figura 68), torna-se visível que a composição dessas fibras apresenta dois domínios, um em que o sólido gerado pela

intercalação está agregado de forma mais densa e um segundo em que o material está mais finamente distribuído, isso é mais nítido no item (d) da Figura 68.

Figura 68: Micrografias a partir de filmes dos materiais depositados sobre lâminas de vidro. (a) VXG com aumento de 200X; (b) VXG-DADMCP (200X); (c) VXG-DADMCP (500X); (d) VXG-DADMCP (1000X).

Com o uso da MEV os detalhes ficam mais nítidos. Na Figura 69 (itens (a) até (d)) são apresentadas uma série de imagens feitas de um filme de VXG, no qual é possível observar que a uniformidade captada com microscopia ótica se estende a escalas maiores, entretanto nelas surgem estruturas assemelhadas a fibras, típicas de filmes de VXG obtidos por *drop casting*, e que são consequência da secagem do material. Por sua vez, as imagens do filme de VXG-DADMCP (itens (e) até (h) da Figura 69) revelam que uma grande irregularidade nos filmes, sendo possível observar nos maiores aumentos (25.000 e 50.000 X, itens (g) e (h)), a presença de fibras não observadas em aumento semelhante para o VXG, o que indica que a perda de cristalinidade registrada pela difratometria de raios X reflete-se numa desorganização das fibras do material. Além disso, é possível ver no item (f) aglomerados, que possivelmente são excesso de DADMCP, analogamente ao que se viu por AFM com as metaloporfirinas, Figura 40.

Figura 69: Microscopia Eletrônica de Varredura. Amostras de VXG: (a) 1.500X; (b) 5.000X; (c) 10.000X; (d) 25.000X. Amostras de VXG-DADMCP: (e) 1.500X; (f) 10.000X; (g) 25.000X; (h) 50.000X.

7.5.5 Voltametria Cíclica

Na Figura 70 estão os resultados para voltamogramas cíclicos obtidos através da modificação de eletrodos de platina com VXG e DADMCP-VXG, para o intervalo de potencial -1,0 V até 1,5 V (VS Ag/AgNO₃). Para realizar os estudos eletroquímicos dos compostos modificou-se eletrodo de platina e realizou-se os estudos em meio orgânico fazendo varreduras sucessivas. Houve um condicionamento prévio dos filmes por meio de 3 ciclos a 50 mV/s. Os géis utilizados na síntese dos compósitos tinham a época seis meses desde o seu preparo.

O voltamograma do material VXG, item (b) da Figura 70, é típico e exibe um par de ondas alargadas anódica e catódica em aproximadamente -0,4 V e 0,1 V, respectivamente. De modo geral, o pico anódico corresponde ao processo de oxidação V^{4+}/V^{5+} e o catódico V^{5+}/V^{4+} .

O voltamograma do material DADMCP-VXG, item (a) da Figura 70, é distinto do VXG exibindo uma onda alargada anódica em ~0,3 V atribuída ao processo de oxidação V^{4+}/V^{5+} , deslocada para maior potencial se comparada ao VXG; e duas ondas catódicas com máximo em 0,0 V e -0,5 V, a primeira atribuída do processo V^{5+}/V^{4+} .

As ondas anódicas e catódicas associadas a eletropolimerização estão sobrepostas às de VXG nessa região. Ou seja, as mudanças de carga relacionam-se a eletropolimerização do DADMCP e a oxidação/redução dos sítios de V^{4+} envolvidos no processo de condução por elétron *hopping*. De modo geral, atribui-se às mudanças de perfil em relação ao VXG sozinho a processos redox do DADMCP no interior da matriz e à intercalação do material DADMCP o qual ao ocupar o espaço interlamelar reduz o espaço para a inserção eletroquímica dos íons da solução de eletrólito.

Presume-se que no processo de intercalação o DADMCP reaja com os sítios de V^{5+} , transferindo elétrons e formando complexos locais que incorporariam os V^{4+} resultantes. O mecanismo de difusão é presumivelmente atribuído à transferência de elétrons (*hopping*) entre os centros mediadores no hospede, bem como entre estes últimos e a estrutura do $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

($V^{4+} \leftrightarrow V^{5+}$), o que explica a largura das ondas e reflete uma maior impedância para a transferência de carga no material composto. Comparando os resultados para o VXG e composto sugere-se pelas modificações observadas que esteja havendo um aumento da carga armazenada no VXG-DADMCP.

No item (c) da Figura 70, está o resultado do condicionamento de um filme de DADMCP-VXG a 100mV/s, no qual observa-se os processos do material deslocados devido aos efeitos de cinética de migração dos íons. Os processos decaem progressivamente até a condição de um voltamograma quase estacionário após 30 ciclos. Assim, o comportamento da VC do composto indica que o transporte de massa é limitado dentro do filme ou que as taxas de difusão dominam o procedimento.

Figura 70: Voltametria Cíclica, eletrodo de platina, eletrólito LiClO₄ 0,1 M em acetonitrila, ciclos sucessivos. Eletrodos modificados com: (A) DADMCP-VXG velocidade de varredura 10mV/s, (B) VXG velocidade de varredura 10mV/s, (C) DADMCP-VXG 30 ciclos com velocidade de varredura 100mV/s.

7.5.6 Dispositivos de Sensoriamento

Conforme já discutido na revisão bibliográfica sobre o vanádio, filmes finos feitos desse material, tanto a partir de sólido como de gel, têm sido investigado como detector ou sensor para gases inflamáveis.^{206,301,302} A condução eletrônica desse material vem primariamente de defeitos pontuais em sua estrutura que, além disso, tem um papel fundamental na capacidade de sensoriamento. Se o óxido de vanádio entra em contato com algum gás sua condutância superficial muda, indicando a presença do gás.

Entretanto, o fenômeno superficial envolvido é muito complexo e é grandemente afetado por vários fatores. Além disso, embora os sensores baseados em óxidos de vanádio tenham o mesmo mecanismo de sensoriamento (modulação da condutividade da superfície do material pela moléculas de gás adsorvido), a sensibilidade e a seletividade são dependentes dos ajustes das condições de operação e dos processos de preparação dos filmes.

Com relação aos compósitos que possuem óxido de vanádio em sua estrutura, deve se lembrar que estes são sistemas complexos, pois uma ampla gama de estruturas ordenadas e desordenadas pode surgir nesses casos, devido às propriedades do próprio material, mas também dos materiais com os quais ele reage. Assim, é possível obter materiais não só não-estequiométricos como anisotrópicos quanto a sua composição e organização.

Feitas essas considerações e lembrando que o material VXG-DADMCP é um exemplo desse tipo de situação no parágrafo anterior, serão apresentados resultados preliminares obtidos quando se utilizou esse material para o sensoriamento de vapores de algumas substâncias. Os detalhes sobre a montagem do sistema estão na seção 5.4.

A Figura 71 mostra a resposta obtida para dos filmes de VXG-DADMCP perante vapor de água, metanol, etanol e 2-propanol. Duas características são evidentes. Primeira que todos os filmes do compósito responderam aos vapores com aumento da corrente elétrica e apresentaram

uma curva de resposta típica. Segunda, que todos os perfis observados são distintos entre si.

Observe-se também que há uma perda significativa da resposta após o primeiro ciclo.

Figura 71: Resposta dos filmes de VXG-DADMCP para o sensoriamento de vapores de substâncias: (a) Água; (b) Metanol; (c) Etanol e (d) 2-propanol. Resultados obtidos a temperatura ambiente e aplicando 0,5 V de potencial nos sensores.

A injeção dos analitos leva a uma resposta rápida, entretanto, quando ela é suspensa a corrente retorna a valores próximos dos iniciais. Isso é importante porque mostra a reversibilidade do processo. Para um possível uso prático, os sensores devem proporcionar uma boa intensidade de sinal. Assim, estabeleceu-se um critério para medir a intensidade da resposta (I):

$$I = \frac{(I_i - I_0)}{I_0}$$

Onde I_i é o máximo de corrente registrada durante a injeção do analito e I_0 é corrente registrada no momento imediatamente anterior ao início da injeção do vapor do analito.

Conforme se pode observar na Tabela 16, a intensidade da resposta varia muito. É maior para água que leva a uma mudança de mais de vinte vezes na corrente observada. O que mostra a

importância que as formas de condução do pentóxido de vanádio são importantes para a do compósito do qual ela faz parte. Para metanol e etanol, embora a sensibilidade seja menor, ainda é significativa. Entretanto, para as três substâncias ocorre uma perda na sensibilidade muito intensa depois de apenas três ciclos. Ao mesmo tempo, quando exposto aos vapores de 2-propanol a variação na corrente registrada é bem menor, cerca de 3%, contudo a resposta mantém-se estável.

Tabela 16: Intensidade da resposta do compósito VXG-DADMCP a vapores de algumas substâncias.

Analito	Ciclo		
	1	2	3
Água	23,04	25,01	13,58
Metanol	1,95	0,89	0,57
Etanol	6,56	3,81	2,51
2-Propanol	0,03	0,03	0,03

7.5.7 Conclusões

Devido ao equilíbrio tiol-tiona o composto DADMCP exibe nove formas tautoméricas, tendo isso em vista realizou-se uma série de estudos teóricos e experimentais sobre o material que mostraram que três dessas formas são mais estáveis que as demais, indicando que há um equilíbrio entre elas em condições ambiente. As simulações computacionais do espectro vibracional dessas formas mais estáveis mostraram boa concordância com os resultados experimentais. Também foram feitos estudos de pKa, microscopia, SPR e NIR para caracterizar o material.

O compósito formado por DADMCP e pentóxido de vanádio foi sintetizado e caracterizado, por várias técnicas que mostraram o seu potencial como sensor amperométrico em resultados preliminares e também deram indícios de que tem potencial para aplicações em baterias. Assim, ficou demonstrado que o material VXG-DADMCP permite a obtenção de filmes capazes de detectar água e alcoóis, em condições de temperatura ambiente, com boa sensibilidade, bom tempo de resposta e de recuperação. Entretanto, apresenta pequena durabilidade.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao longo do trabalho desenvolvido nessa tese aspectos interessantes dos materiais em estudo foram revelados, como o fenômeno da intercalação, a medida que aprofundava-se o estudo das suas estruturas e propriedades. De fato, os materiais, os compósitos de pentóxido de vanádio com metaloporfirinas mostraram ser passível à intercalação de espécies com dimensões da ordem de até 10 Å no interior da matriz de pentóxido de vanádio, sem levar a exfoliação do material; o que abre perspectivas interessantes para a intercalação de outros materiais porfirínicos.

Ao mesmo tempo, os resultados apresentados por esses materiais para sistemas de sensoriamento de foram promissores, pois até o momento há relativamente poucos trabalhos na literatura voltados ao uso de compósitos da pentóxido de vanádio para o sensoriamento eletroquímico de substâncias. É mais comum o uso de filmes finos de óxido de vanádio produzidos de diversas formas, não só sol-gel. Contudo nossos resultados mostram uma maior uniformidade das respostas dos compósitos do que do gel de pentóxido de vanádio puro.

Assim, nossos esforços permitiram a elaboração e a caracterização de novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos, contribuindo para a compreensão dessas espécies e de seu comportamento químico perante outras substâncias. Entretanto, a otimização da preparação dos filmes desses compósitos, bem como uma melhor compreensão do comportamento para cada substância ainda são questões desafiadoras e que deverão ser aperfeiçoados, juntamente com o sistema de detecção a fim de torná-lo comercial.

Paralelamente os estudos com a DADMCP nos deram um bom embasamento para trabalhos com compostos tiolados e química computacional, os quais permitirão um aprofundamento dos estudos em busca de sistemas de acumulação de carga utilizando outros polímeros análogos, bem como a extensão para outros sistemas como nanopartículas de ouro.

9 CURRÍCULO

9.1 Dados Pessoais

- ✓ Ronaldo Adriano Timm - Natural de Formosa do Oeste, Paraná, Brasil
- ✓ Email: ratimm@gmail.com.

9.2 Educação

- ✓ Técnico em Contabilidade (1992) – Educandário Seráfico São Francisco de Assis, Santa Teresa – Espírito Santo, Brasil.
- ✓ Bacharel em Ciências Moleculares (2002) – Universidade de São Paulo

9.3 Formação Complementar

- ✓ Bacharelado em Administração de Empresas (formatura em 2008) – Universidade de São Paulo.
- ✓ Bacharelado em Geografia, 1998-1999 (inconcluso) – Universidade de São Paulo.

9.4 Artigos

- ✓ R. A. TIMM, G. J.-F. DEMETS, F. J. ANAISSI, H. E. TOMA; Hybrid polyaniline/bentonite-vanadium(V) oxide nanocomposites; *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 347, 374-381, **2003**.

✓ R. A. TIMM, J. A. BONACIN, A. L. B. FORMIGA, H. E. TOMA; A Theoretical Study of the Tautomerism and Vibrational Spectra of 4,5-Diamine-2,6-dimercaptopyrimidine. *Journal of the Brazilian Chemical Society, J. Braz. Chem. Soc.*, 19, 2, 287-292, **2008**.

✓ V. M. ZAMARION, R. A. TIMM, K. ARAKI, H. E. TOMA; Ultrasensitive SERS Nanoprobes for Hazardous Metal Ions, Based on Trimercaptotriazine Modified Gold Nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, **2008**. (Aceito).

9.5 Disciplinas cursadas

✓ Seminários Gerais do Departamento de Química Fundamental I e II.

Conceito: A

✓ Seminários Gerais em Química Inorgânica III: Polímeros Condutores: Introdução e Perspectivas.

Conceito: B.

✓ Seminários Gerais do Departamento de Química Fundamental IV.

Conceito: A.

✓ Microscopia de Força Atômica e Tunelamento.

Docente: Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori.

Conceito: A.

✓ Prática de Ensino de Química e Bioquímica.

Docente: Susana Inês Córdoba de Torresi.

Conceito: A.

✓ Espalhamento de Raios X à baixos ângulos aplicada ao estudo de nanomateriais.

Docente: Rosângela Itri.

Conceito: A.

✓ Técnicas Eletroquímicas: Métodos e Aplicações.

Docentes: Roberto Manuel Torresi e Susana Ines Cordoba de Torresi.

Conceito: B.

✓ Nanotecnologia Molecular.

Docentes: Henrique Eisi Toma e Koiti Araki.

Conceito: A

✓ Introdução à Análise Térmica.

Docente: Jivaldo do Rosário Matos.

Conceito: A

9.6 Participação em atividades docentes

Durante o primeiro semestre de 2003 o bolsista participou do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino do Instituto de Química como monitor da Disciplina: QFL137 - Química Geral, para alunos do primeiro ano do curso de Farmácia da FCF/USP, sob coordenação do professor Flávio Maron Vichi.

Durante o segundo semestre de 2003 o bolsista foi monitor da Disciplina: QFL 2145 - Química de Coordenação, para alunos do terceiro ano do curso de Química do IQ/USP, sob coordenação do professor Henrique E. Toma.

Durante o primeiro semestre de 2004 o bolsista foi monitor da Disciplina: QFL2144 - Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos, para alunos do terceiro ano do curso de Química do IQ/USP, sob coordenação dos professores: Henrique Eisi Toma, Jose Manuel Riveros Nigra e Omar Abdel Moneim Abou El Seoud.

Durante o segundo semestre de 2004 o bolsista foi monitor da Disciplina: QFL0605 - Química Geral, para alunos do primeiro ano do curso de Física do IF/USP, sob coordenação das professoras: Denise Freitas Siqueira Petri e Dalva Lúcia Araújo de Faria.

O bolsista participou integralmente na orientação da aluna de iniciação científica (atualmente doutoranda do IQ-USP) Fernanda Lodi Marzano.

9.7 Participação em Eventos

Participação no 11th *International Conference on Surface and Colloid Science* em Foz do Iguaçu, PR - Brasil de 15 a 19 de setembro de 2003; onde apresentou o trabalho:

✓ *Intercalation of Poly(4,5-diamino-2,6-dimercapto-pyrimidine) in V₂O₅ films and Electrodeposition on gold Electrodes.*

Participação na 27^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química, em Salvador, Bahia, de 30 de maio a 02 de junho de 2004; onde apresentou o trabalho:

✓ Eletropolimerização de 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina intercalada via sol-gel na matriz de pentóxido de vanádio - inédito

Participação no XII Encontro de Química da Região Sul, em Guarapuava, Paraná, de 10 a 12 de novembro de 2004, onde apresentou os trabalhos:

✓ Estudo Teórico de 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina e sua intercalação em matriz lamelar V₂O₅ - inédito

✓ Eletropolimerização de 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina intercalada via sol-gel na matriz de pentóxido de vanádio - não inédito

Participação na 28^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, em Poços de Caldas, Minas Gerais, de 30 de maio a 02 de junho de 2005; onde apresentou os trabalhos:

✓Compósito de 1,4-bis[(4-piridil)etenil]benzeno intercalado em matriz de α -fosfato de germânio hidratado

✓Estudo teórico dos tautômeros de 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina por métodos semi-empíricos e *ab-initio*.

✓Atividade Fotovoltaica de Junções Porfirina-Óxido de Vanádio.

Participação no IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em materiais (SBPMat), realizado no Recife, Pernambuco, de 16 a 19 de outubro de 2005, para o qual enviou os trabalhos a seguir.

✓*Gás Sensor for Detection of gasoline adulterants based on films of porphyrin- V_2O_5 deposited on interdigitated Au Electrodes.*

✓*Electrical response of Bentonite–Vanadium xerogels films for detection of components of automotive fuels.*

Participação no *Twelfth Annual International Conference on Composites/Nano Engineering* (ICCE12), realizado em Tenerife, Espanha, de 01 a 06 de agosto de 2005, onde apresentou o trabalho:

✓*Structure and Properties of Poly(4,5-diamine-2,6-dimercapto pyrimidine)/ V_2O_5 Nanocomposite films produced by sol-gel process.*

Participação na 29^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, em Águas de Lindóia, Minas Gerais, de 19 a 22 de maio 2006; onde apresentou os trabalhos:

✓Novos materiais baseados em metaloporfirinas e pentóxido de vanádio.

✓Estudo comparativo da intercalação de metaloporfirinas tetrarutenadas de níquel substituídas em meta e para em $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

10 REFERÊNCIAS

- ¹ R. Feynman, "There's Plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics," *Engineering and Science*, Feb. **1960**. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> acessado em **16/01/2008**.
- ² N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, **1974**.
- ³ G. Binning, H. Rohrer, *Helvetica Physica Acta* 55 (6): 726-735, **1982**.
- ⁴ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley; *Nature* 318 (6042): 162-163 **1985**.
- ⁵ D. M. Eigler, E. K. Schweizer; *Nature* 344 (6266): 524-526, **1990**.
- ⁶ S. Iijima, *Nature* 354 (6348): 56-58, **1991**.
- ⁷ J. -M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- ⁸ H. S. White, G. P. Kittlesen, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 5375, **1984**.
- ⁹ I. C. Jeon and F. C. Anson, *Anal. Chem.* 64, 2021, **1992**.
- ¹⁰ J. A. Bard, *Integrated Chemical Systems, a Chemical Approach to Nanotechnology*, John Wiley & Sons, New York, **1994**.
- ¹¹ A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems*, Wiley, New York, **1995**.
- ¹² F. F. Fan, J. Yang, L. Cai, D. W. Price Jr., S. M. Dirk, D. V. Kosynkin, Y. Yao, A. M. Rawlett, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (19): 5550-5560, **2002**.
- ¹³ F. G. Gao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (30): 7426-7427, **2000**.
- ¹⁴ P.J. Kinlen, V. Menon, and Y. M. Ding, *Journal of the Electrochemical Society* 146, 3690, **1999**.
- ¹⁵ Sandia National Laboratories, SUMMITTM Technologies, www.mems.sandia.gov - acessado em **07/02/2008**.
- ¹⁶ A. Werner, *Zeits Anorg, Chem.*; 3, 267, **1893**.
- ¹⁷ <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1987/index.html> - acessado em **04/02/2008**.
- ¹⁸ B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 10956, **1997**.
- ¹⁹ J. -M. Lehn; *Chem. Soc. Rev.*, 36, 151-160, **2007**.
- ²⁰ B. Hasenknopf, J. -M Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; 35 (16), 1838, **1996**.

-
- ²¹ C. T. Seto, J. P. Mathias; G. M. Whitesides; *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (4): 1321, **1993**
- ²² P. Judeinstein, C. Sanchez; *J. Mat. Chem.* 6 (4), 511, **1996**.
- ²³ C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mat. Chem.*; 15 (35-36): 3559-3592, **2005**.
- ²⁴ D. Grosso, F. Cagnol, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez; *Adv. Func. Mat.*, 14 (4): 309-322, **2004**.
- ²⁵ C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.-P. Boilot; *Adv. Mat.*, 15 (23): 1969-1994, **2003**.
- ²⁶ A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mat.*, 13 (10): 3151-3168, **2001**.
- ²⁷ R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 35 (13-14): 1420-1436, **1996**.
- ²⁸ C. Sanchez, F. RIBOT; *New Journal of Chemistry* 18 (10): 1007-1047, **1994**.
- ²⁹ B. M. Novak, *Adv. Mat.* 5 (6), 422, **1993**.
- ³⁰ J. Y. Wen, G.L. Wilkes, *Chemistry of Material*, 8 (8): 1667-1681, **1996**.
- ³¹ P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. B*, 106 (32), 7729, **2002**.
- ³² M.C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (1): 293-346, **2004**.
- ³³ Y. G. Sun, Y. N. Xia, *Science* 298 (5601): 2176-2179, **2002**.
- ³⁴ S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser; *Science* 287 (5460): 1989-1992, **2000**.
- ³⁵ F. Caruso, *Adv. Mat.* 13 (1): 11+, **2001**.
- ³⁶ A. C. Templeton, M. P. Wuelpling, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* 33 (1): 27-36, **2000**.
- ³⁷ J. L. Atwood, J. E. Davies; D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn; *Eds. Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Pergamon, Oxford, **1996**.
- ³⁸ G. J.-F. Demets; *Quim. Nova*, 30, 5, 1313-1322, **2007**.
- ³⁹ R.R. Moskalyk, A. M. Alfantazi; *Minerals Engineering* 16, 793-805, **2003**.
- ⁴⁰ E. de Boer, Y. van Kooyk, M. Tromp, H. Plat, R. Wever; *Biochim. Biophys. Acta*, 48, 869, **1986**.
- ⁴¹ G. T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassaignon, C. Bauvais, J. Livage; *Catalysis Today*, 78, 85, **2003**.
- ⁴² J. Livage, *Coord. Chem. Rev.* 178: 999-1018, **1998**.
- ⁴³ J. Livage, *Chem. Mat.* 3 (4): 578-593, **1991**.
- ⁴⁴ E. Ruiz-Hitzky; *Adv. Mater.*; 5, 334, **1993**.
- ⁴⁵ O.Yu. Khyzhuna, T. Strunskus, W. Grunert, Ch. Woll; *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 149, 45-50, **2005**.
- ⁴⁶ M. Abbate, *Brazilian J. Phys.* 24, 785, **1994**.
- ⁴⁷ C. Hebert, M. Willinger, D. S. Su, P. Pongratz, P. Schattschneider, R. Schlogl; *Eur. Phys. J. B* 28, 407, **2002**.

-
- ⁴⁸ K. Hermann, M. Witko, R. Oruzinic, A. Chakrabarti, B. Tepper, M. Elsner, A. Gorschluter, H. Kühlenbeck, H. J. Freund; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 98–99: 245, **1999**.
- ⁴⁹ Y. Fujita, K. Miyazaki, C. Tatsuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, 1082, **1985**.
- ⁵⁰ M. Benmoussa, A. Outzourhit, A. Bennouna, E.L. Ameziane, *Thin Solid Films* 405, 11, **2002**.
- ⁵¹ A. Talledo, C.G. Granqvist; *J. Appl. Phys.*, 77, 4655, **1995**.
- ⁵² T. J. Hanlon, R.E. Walker, J.A. Coath, M.A. Richardson, *Thin Solid Films* 405 234, **2002**.
- ⁵³ M. Losurdo, D. Barreca, G. Bruno, E. Tondello, *Thin Solid Films* 384, 58, **2001**.
- ⁵⁴ D. L. Barreca, A. F. Caccavale, V. D. Noto, A. Gregori, G. A. Rizzi, E. Tondello; *Chem. Mater.*, 12, 98, **2000**.
- ⁵⁵ V. Petkov, P. Y. Zavalij, S. Lutta, M. S. Whittingham, V. Parvanov, S. Shastri; *Physical Review B*, 69, 085410, **2004**.
- ⁵⁶ A. D. Sayede, C. Mathieu, B. Khelifa; *Catalysis Today* 113, 263–269, **2006**.
- ⁵⁷ J. B. Donnet; *J. Chim. Phys.*, 50, 291, **1953**.
- ⁵⁸ J. Errera, J. Th. Overbeek, H. Sack; *J. Chim. Phys.*, 32, 681, **1935**.
- ⁵⁹ S. S. Kistler; *J. Phys. Chem.* 35, 815, **1931**.
- ⁶⁰ F. Juliusburger, A. Pirquet; *Trans. Faraday Soc.*, 445, **1936**.
- ⁶¹ O. Pelletier, P. Davidson, C. Bourgaux, C. Coulon, S. Regnault, J. Livage; *Langmuir* 16 (12): 5295–5303, **2000**.
- ⁶² A. C. Ditte, *R. Acad. Sci. Paris*, 101, 698, **1885**.
- ⁶³ W. Biltz; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*; 37, 1098, **1904**.
- ⁶⁴ G. Wegelin; *Z. Chem. Znd. Kolloide*, 11, 25, **1912**.
- ⁶⁵ W. Prandtl, L. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 103, 116, **1913**.
- ⁶⁶ W. Ostermann; *Wiss. Znd. Hamburg*; 1, 17, **1922**.
- ⁶⁷ E. Müller, *Z. Chem. Znd. Kolloide*, 8, 302, **1911**.
- ⁶⁸ N. Gharbi, C. R'kha, D. Ballutaud, M. Michaud, J. Livage, J. P. Audiere, G. Schiffmacher; *J. Non-Cryst. Solids*, 46, 247, **1981**.
- ⁶⁹ C. Sanchez, J. Livage, J. P. Audière, A. Madi; *J. Non-Cryst. Solids*, 65, 286, **1984**.
- ⁷⁰ F. Théobald, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7-8, 1607, **1975**.
- ⁷¹ A. A. Bahgat, F. A. Ibrahim, and M. M. El-Desoky, *Thin Solid Films* 489, 68, **2005**.
- ⁷² J. Livage, *Coord. Chem. Rev.* 190–192, 391, **1999**.
- ⁷³ C. F. Baes, R. E. Mesmer, in *The Hydrolysis of Cations*; Wiley: New York. D 197, **1976**.
- ⁷⁴ B. Vigolo, C. Zakri, F. Nallet, J. Livage, C. Coulon; *Langmuir*, 18, 24, **2002**.
- ⁷⁵ S. Iwanaga, M. Marciniak, R. B. Darling, F. S. Ohuchi; *J. Appl. Phys.* 101, 123709, **2007**.

-
- ⁷⁶ J. Lemerle, L. Nejem, J. Lefebvre; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 17, **1980**.
- ⁷⁷ N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Nejem, J. Lefebvre; *Inorg. Chem.*, 21, 2758, **1982**.
- ⁷⁸ N. Ozer; *Thin Solid Films* 305, 80-87, **1997**.
- ⁷⁹ J. Livage; *Solid State Ionics*; 86-88, 935, **1996**.
- ⁸⁰ J. Livage, M. Henry and C. Sanchez; *Prog. Solid St. Chem.*, 18, 259, **1988**.
- ⁸¹ J. J. Legendre and J. Livage; *Colloid and Interfaces Sci.*; 94, 75, **1983**.
- ⁸² P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi, and J. Livage, *Mater. Res. Bull.* 16, 669, **1981**.
- ⁸³ T. Yao, Y. Oka, and N. Yamamoto, *Mater. Res. Bull.* 27, 669, **1992**.
- ⁸⁴ T. Yao, Y. Oka, *Solid State ionics*; 96,127, **1997**.
- ⁸⁵ Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi, M. Isobe, *Acta Crystallogr.* C46, 536, **1990**.
- ⁸⁶ Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi, M. Isobe, K. Kosuda; *Acta Crystallogr.*, C46, 1590, **1992**.
- ⁸⁷ V. Petkov, P. N. Trikalitis, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, T. Vogt, M. G. Kanatzidis; *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 10157-10162, **2002**.
- ⁸⁸ M. Giorgetti, S. Passerine, W. H. Smyrl, and M. Berrettoni, *Inorg. Chem.* 39, 1514, **2000**.
- ⁸⁹ V. Petkov, P. N. Trikalitis, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, T. Vogt, and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10157, **2002**.
- ⁹⁰ N. Aldebert, N. Baffier, J. Livage; *Mat. Res. Bull.*; 16, 669, **1981**.
- ⁹¹ C. Fontenot, J. Wiench, G. Schrader, M. Pruski; *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 8435, **2002**.
- ⁹² C. J. Fontenot, J. W. Wiench, M. Pruski, G. L. Schrader; *J. Phys. Chem. B*, 104, 11622, **2000**.
- ⁹³ C. J. Fontenot, J. W. Wiench, M. Pruski, G. L. Schrader; *J. Phys. Chem. B*, 105, 10496, **2001**.
- ⁹⁴ O. Durupthy, N. Steunou, T. Coradin, J. Maquet, C. Bonhomme, J. Livage; *J. Mater. Chem.*, 15, 1090–1098, **2005**.
- ⁹⁵ J. Livage; *Solid State Ionics*, 50, 307, **1992**.
- ⁹⁶ M. Castriota, N. Epervrier, T. Barone, G. De Santo, E. Cazzanelli; *Ionics*, 13:205–211, **2007**.
- ⁹⁷ S. J. Park, J. S. Ha, Y. J. Chang, G. T. Kim; *Chemical Physics Letters* 390, 199–202, **2004**.
- ⁹⁸ L. C. Klein, Ed. *Sol Gel Optics: processing and applications*; Kluwer Academic Publishers, Boston, **1994**.
- ⁹⁹ D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur; in *Metal Alkoxides*; Academic Press: London, **1978**.
- ¹⁰⁰ S. Hioki, T. Ohishi, K. Takahashi, T. Nakazawa; *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed.*, 97, 617, **1989**.
- ¹⁰¹ J. Livage, O. Pelletier, P. Davidson, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 19, 275–278, **2000**.

-
- ¹⁰² A. Surca-Vuk, S. Bencic, B. Orel, F. Decker; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 23, 53–66, **2002**.
- ¹⁰³ A. Inubushi, S. Masuda, M. Okubo, A. Matsumoto, H. Sadamura, K. Suzuki; in: *High Tech Ceramics*, Ed. P Vicenzini, Elsevier, 2165, **1987**.
- ¹⁰⁴ S. Kittaka, S. Takahara, T. Yamaguchi, and M.-C. Bellissent-Funel; *Langmuir* 21, 1389, **2005**.
- ¹⁰⁵ S. Kittaka, T. Yamaguchi, M.-C. Bellissent-Funel; *J. Chem. Phys.* 127, 064705, **2007**.
- ¹⁰⁶ N. Uchida, S. Kittaka; *J. Phys. Chem.* 98, 2129, **1994**.
- ¹⁰⁷ S. Kittaka, H. Hamaguchi, T. Umezu, T. Endoh, T. Takenaka; *Langmuir* 13, 1352, **1997**.
- ¹⁰⁸ F. Babonneau, P. Barboux, F. A. Josien, J. Livage; *J. Chim. Phys.* 82:761–766, **1985**.
- ¹⁰⁹ D. V. Pyoryshkov, A. V. Grigorieva, E. A. Goodilin, D. A. Semenenko, V. V. Volkov, K. A. Dembo, Y. D. Tretyakov; *Doklady Chemistry*, 406, 1, 9–13, **2006**.
- ¹¹⁰ A. W. Sleight, *Nature* 425, 674, **2003**.
- ¹¹¹ R. W. Cahn, *Nature* 386, 22, **1997**.
- ¹¹² P. M. Jadim, B. A. Marinkovic, A. Saavedra, L. Y. Lau, C. Baetz, and F. Rizzo, *Microporous Mesoporous Mater.* 76, 23, **2004**.
- ¹¹³ A. W. Sleight, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3, 128, **1998**.
- ¹¹⁴ A. A. Bahgat, A. Al-Hajry, and M. M. El-Desoky; *Phys. Stat. Sol.*, 203, 8, **2006**.
- ¹¹⁵ F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*; Springer-Verlag, Berlin, **1985**.
- ¹¹⁶ R. Tenne, M. Homyonfer, Y. Feldman; *Chem. Mater.*, 10, 3225, **1998**.
- ¹¹⁷ Y. Rosenfeld Hachon, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloan, J. L. Hutchison; *Nature*, 395, 336, **1998**.
- ¹¹⁸ M. Niederberger, H. J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Gunther, R. Nesper; *Chem. Mater.*, 12, 1995, **2000**.
- ¹¹⁹ F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, and R. Nesper, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8324 **1999**.
- ¹²⁰ P. Gomez-Romero, *Adv. Mater*, 13, 163, **2001**.
- ¹²¹ Y. Wang, K. Takahashi, H. Shang, G. Cao; *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 8, **2005**.
- ¹²² K.S. Pillai, F. Krumeic, H.-J. Muhr, M. Niederberger and R. Nesper, *Solid State Ionics*, 141–142, pp. 185–190, **2001**.
- ¹²³ C. Zhou, L. Mai, Y. Liu, Y. Qi, Y. Dai, W. Chen; *J. Phys. Chem. C*, 111, 8202–8205, **2007**.
- ¹²⁴ A. Gloskovskii, S. A. Nepijko, G. Schönhense, H. A. Therese, A. Reiber, H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, W. Tremel, M. Klimenkov; *J. Appl. Phys.* 101, 084301, **2007**.

- ¹²⁵ C. O'Dwyer, V. Lavayen, S. B. Newcomb, M. A. Santa Ana, E. Benavente, G. González, C. M. Sotomayor Torres; *J. Electr. Soc.*, 154, 8, K29-K35, **2007**.
- ¹²⁶ V. Lavayen, C. O'Dwyer, G. Cardenas, G. Gonzalez, C.M. Sotomayor Torres; *Mat. Res. Bull.*, 42, 674–685, **2007**.
- ¹²⁷ J. Liu, X. Wang, Q. Peng, Y. Li; *Adv. Mater.*, 17 (6), 764–767, **2005**.
- ¹²⁸ A. V. Grigorieva, A. B. Tarasov, E. A. Goodilin, V. V. Volkov, Y. D. Tretyakov; *Glass Physics and Chemistry*, 33 (3), 232–236, **2007**.
- ¹²⁹ J. F. Xu, R. Czerw, S. Webster, D. L. Carroll, J. Ballato, and R. Nesper, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 1711, **2002**.
- ¹³⁰ G. T. Kim, J. Muster, V. Krstic, J. G. Park, Y. W. Park, S. Roth, and M. Burghard, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 1875, **2000**.
- ¹³¹ H.-J. Muhr, F. Krumeich, U.P. Schonholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L.J. Gauckler, R. Nesper, *Adv. Mater.* 12, 231, **2000**.
- ¹³² V. Lavayen, M.A. Santa Ana, J. Seekamp, C.M. Sotomayor Torres, E. Benavente, G. Gonzalez, *Mol. Cryst. Cryst. Liq.* 416, 49, **2004**.
- ¹³³ K. Jiang, A. Eitan, L.S. Schadler, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. Terrones, *Nano Lett.* 3, 275, **2003**.
- ¹³⁴ B. Yang, S. Kamiya, Y. Shimizu, N. Koshizaki, T. Shimizu, *Chem. Mater.*, 16, 2826, **2004**.
- ¹³⁵ J. Fricke and A. Emmerling, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2027, **1992**.
- ¹³⁶ G. M. Pajonk, *Appl. Catal.* 72, 217, **1991**.
- ¹³⁷ R. J. Ayen and P.A. Iacobucci, *Rev. Chem. Eng.* 5, 157, **1988**.
- ¹³⁸ F. Chaput, B. Dunn, P. Fuqua, K. Salloux; *J. Non-Crystalline Solids*, 188, 11-18, **1995**.
- ¹³⁹ P. E. Stallworth, F. S. Johnson, and S. G. Greenbaum, S. Passerini, J. Flowers, W. Smyrl; *J. Appl. Phys.*, 92, 7, 1 October **2002**.
- ¹⁴⁰ D. B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, B. B. Owens, W. H. Smyrl; *J. Electrochem. Soc.*, 143, 7, July **1996**.
- ¹⁴¹ H. P. Wong, B. C. Dave, F. Leroux, J. Harreld, B. Dunn, L.F. Nazar; *J.Mater.Chem.*, 8, 1019, **1998**.
- ¹⁴² P. E. Tang, J. S. Sakamoto, E. Baudrin, B. Dunn; *J. Non-Crystalline Solids* 350, 67–72, **2004**.
- ¹⁴³ B. B. Owens, S. Passerini, W. H. Smyrl; *Electrochimica Acta* 45, 215, **1999**.
- ¹⁴⁴ H. -K. Park, W. H. Smyrl, M. D. Ward; *J. Electrochem. Soc.*, 142, 4, **1995**.
- ¹⁴⁵ F. Coustier, S. Passerini, W.H. Smyrl; *Solid State Ionics* 100, 247-258, **1997**.
- ¹⁴⁶ N. Pinna, U. Wild, J. Urban, R. Schlogl; *Adv. Mater.*, 15, 329, **2003**.

-
- ¹⁴⁷ N. Pinna, M. Willinger, K. Weiss, J. Urban, R. Schlogl; *Nano Lett.*, 3, 1131, **2003**.
- ¹⁴⁸ L. Kong, Z. Liu, M. Shao, Y. Xie, W. Yu, Y. Qian; *J. Solid State Chem.*, 177, 690, **2004**.
- ¹⁴⁹ J. Liu, Q. Li, T. Wang, D. Yu, Y. Li; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 5048, **2004**.
- ¹⁵⁰ G. Gu, M. Schmid, P. -W. Chiu, A. Minett, J. Fraysse, G. T. Kim, S. Roth, M. Kozlov, E. Munoz, R. H. Baughman; *Nat.Mater.* 2 316, **2003**.
- ¹⁵¹ Y. K. Kim, S. J. Park, H. D. Lee, G. T. Kim, J. S. Ha; *Japanese Journal of Applied Physics* 45, 3B, 2275–2277, **2006**.
- ¹⁵² U. Schlecht, B. Guse, I. Raible, T. Vossmeierb, M. Burghard; *Chem. Commun.*, 2184, **2004**.
- ¹⁵³ Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Edn.*, 37, 550, **1998**.
- ¹⁵⁴ M. A. Meitl, Y. Zhou, A. Gaur, S. Jeon, M. L.Usrey, M. S. Strano, J. A. Rogers; *Nano Lett.*; 4 1643, **2004**.
- ¹⁵⁵ Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, H. Dai; *Appl. Phys. Lett.* 79 3155, **2001**.
- ¹⁵⁶ S. Myung, M. Lee, G. T. Kim, J. S. Ha, S. Hong; *Adv. Mater.* 17 2361, **2005**.
- ¹⁵⁷ S. Rao, L. Huang, W. Setyawan, S. Hong, *Nature*, 425, 36, **2003**.
- ¹⁵⁸ Y. K. Kim, S. J. Park, J. P. Koo, G. T. Kim, S. Hong, J. S. Ha; *Nanotechnology* 18, 015304, **2007**.
- ¹⁵⁹ C. J. Mao, H. C. Pan, X.C. Wu, J.J. Zhu, H.Y. Chen; *J. Phys. Chem. B*, 110, 14709–14713, **2006**.
- ¹⁶⁰ X. Wu, Y. Tao, L. Donga, J. Hong; *J. Mater. Chem.*, 14, 901–904, **2004**.
- ¹⁶¹ J. Muster, G. T. Kim, V. Krstic, J. G. Park, Y. W. Park, S. Roth, M. Burghard; *Adv. Mater.*, 12, 6, 420–424, **2000**.
- ¹⁶² S. Lamarque-Forget, O. Pelletier, I. Dozov, P. Davidson, P. Martinot-Lagarde, J. Livage, *Adv. Mater.*, 12, 1267, **2000**.
- ¹⁶³ Y. Zhou, Z. Qiu, M. Lü, A. Zhang, Q. Ma; *Materials Letters* 61, 4073–4075, **2007**.
- ¹⁶⁴ F. Carn, N. Steunou, J. Livage, A. Colin, R. Backov; *Chem. Mater.*, 17, 644–649, **2005**.
- ¹⁶⁵ K. Takahashi, Y. Wang, G. Cao; *Appl. Phys. Lett.* 86, 053102, **2005**.
- ¹⁶⁶ C. K. Chan, H. Peng, R. D. Twesten, K. Jarausch, X. F. Zhang, Y. Cui; *Nano Lett.*, 7, 2, **2007**.
- ¹⁶⁷ L. Biette, F. Carn, M. Maugey, M-F. Achard, J. Maquet, N. Steunou, J. Livage, H. Serier, R. Backov; *Adv. Mater.*, 17, 2970–2974, **2005**.
- ¹⁶⁸ A. -M. Cao, J-S. Hu, H-P. Liang, L-J. Wan; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 4391 –4395; **2005**.
- ¹⁶⁹ S. Shi, M. Cao, X. He, H. Xie; *Crystal Growth & Design*, 7, 9, **2007**.
- ¹⁷⁰ A. K. Cuentas-Gallegos, P. Gomez.-Romero; *Journal of Power Sources* 161, 580–586, **2006**.

-
- ¹⁷¹ C. O'Dwyer, V. Lavayen, S. B. Newcomb, M. A. Santa Ana, E. Benavente, G. González, and C. M. Sotomayor Torres; *Journal of The Electrochemical Society*, 154, 8, K29-K35, **2007**.
- ¹⁷² G. R. Patzke, F. Krumeich, and R. Nesper, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2446, **2002**.
- ¹⁷³ C. O'Dwyer, D. Navas, V. Lavayen, E. Benavente, M. A. Santa Ana, G. González, S. B. Newcomb, and C. M. Sotomayor Torres, *Chem. Mater.*, 18, 3016, **2006**.
- ¹⁷⁴ M.G. Kanatzidis, C.-G. Wu, H.O. Marcy, C.R. Kannewurf, *Adv. Mater.* 2, 364, **1990**.
- ¹⁷⁵ L. Wang, P. Brazis, M. Rocci, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 10, 3298, **1998**.
- ¹⁷⁶ Z. F. Li, E. Ruckenstein, *Langmuir*, 18, 6956, **2002**.
- ¹⁷⁷ G. R. Goward, F. Leroux, L.F. Nazar, *Electrochim. Acta*; 43, 1307, **1998**.
- ¹⁷⁸ F. Huguenin, E. M. Giroto, G. Ruggeri, R. M. Torresi; *Journal of Power Sources*, 114, 133-136, **2003**.
- ¹⁷⁹ M.G. Kanatzidis, C.G. Wu, H.O. Marcy, D.C. DeGroot, C.R. Kannewurf; *Chem. Mater.* 2 222, **1990**.
- ¹⁸⁰ E. M. Guerra, K. J. Ciuffi, H. P. Oliveira; *Journal of Solid State Chemistry* 179, 3814, **2006**.
- ¹⁸¹ E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda and B. Casal, *J. Mater. Chem.*, 2, 581, **1992**.
- ¹⁸² A. V. Murugan, B.B. Kale, C. -W. Kwon, G. Campet, K. Vijayamohanan, *J. Mater. Chem.* 11, 2470, **2001**.
- ¹⁸³ F. Huguenin, M. J. Giz, E. A. Ticianelli, R. M. Torresi; *Journal of Power Sources* 103, 113–119, **2001**.
- ¹⁸⁴ F. Huguenin, M. T. P. Gambardella, R. M. Torresi, S. I. C. Torresi, D. A. Buttry; *J. Electrochemical Society*, 147 (7) 2437-2444, **2000**.
- ¹⁸⁵ F. Huguenin, R. M. Torresi, D. A. Buttry, J. E. P. Silva, S. I. C. Torresi; *Electrochimica Acta* 46, 3555–3562, **2001**.
- ¹⁸⁶ C. -G. Wu, D. C. DeGroot, H. O. Marcy, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, Y. -J. Liu, W. Hirpo, M. G. Kanatzidis; *Chem. Mater.*, 8, 1992-2004, **1993**.
- ¹⁸⁷ S. De, A. Dey, S.K. De; *Eur. Phys. J. B* 46, 355–361, **2005**.
- ¹⁸⁸ E. Arashiro, E. C. Zampronio, C. A. Brunello, T. A. F. Lassali, H. P. Oliveria, C.F.O. Graeff, *Int. J. Inorg. Mater.* ;3, 727, **2001**.
- ¹⁸⁹ H. Hasbah, D. Tinet, M.M. Crespín, R. Erre, R. Setton, H. Van-Damme, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 935, **1985**.
- ¹⁹⁰ T. Kuwahara, H. Tagaya, J. Kadokawa, *Inorg. Chem. Commun.* 4, 63, **2001**.
- ¹⁹¹ S. Maingot, R. Baddour, J.P. Pereira-Ramos, N. Baftier and P. Wilmann, *J. Electrochem. Soc.* 11, L158, **1993**.

-
- ¹⁹² P. Aldebert, N. Baffler, N. Gharbi, J. Livage; *Mater. Res. Bull.* 16, 949, **1981**.
- ¹⁹³ O. Durupthy, N. Steunou, T. Coradin, J. Livage; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 944–949, **2006**.
- ¹⁹⁴ V. L. Volkov, G. S. Zakharova, and L. A. Perelyaeva; *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 51, 1, 41–45, **2006**.
- ¹⁹⁵ T. Nakato, T. Ise, Y. Sugahara, K. Kuroda, C. Kato; *Mater. Res. Bull.* 26 (4), 309, **1991**.
- ¹⁹⁶ F. J. Anaissi, G.J.-F. Demets, H.E. Toma, S. Dovidauskas, A.C.V. Coelho; *Materials Research Bulletin* 36, 289–306, **2001**.
- ¹⁹⁷ F. J. Anaissi, H.E. Toma; *Sensors and Actuators B*, 110, 175–180, **2005**.
- ¹⁹⁸ F. Huguenin, D. S. Santos, A. Bassi, F. C. Nart; O. N. Oliveira; *Adv. Materials*, 14, 10, **2004**.
- ¹⁹⁹ L. F. Silva, L. P.R. Profeti, N. R. Stradiotto, H. P. Oliveira; *Journal of Non-Crystalline Solids* 298, 213–218, **2002**.
- ²⁰⁰ E. C. Zampronio, T.A.F. Lassali, H. P. Oliveira; *Electrochimica Acta* 51, 257–267, **2005**.
- ²⁰¹ G. N. Barbosa, C.A. Brunello, C.F.O. Graeff, H.P. Oliveira; *J. Solid State Chem* 177, 960, **2004**.
- ²⁰² G. N. Barbosa, H. P. Oliveira; *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 3009–3014, **2006**.
- ²⁰³ M. Alves Figueiredo, A. L. Faria, M. D. Assis, H. P. Oliveira; *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 3624–3629, **2005**.
- ²⁰⁴ J. Xie, X. Cao, J. Li, H. Zhan, Y. Xia, Y. Zhou; *Ultrasonics Sonochemistry* 12, 289–293, **2005**.
- ²⁰⁵ J. Xie, J. Li, Z. Dai, H. Zhan, Y. Zhou; *Journal of Materials Science* 39, 2565–2567, **2004**.
- ²⁰⁶ G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, S. Capone; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15, 34, **1997**.
- ²⁰⁷ E. Maciak, Z. Opilski, M. Urbanczyk; *J. Phys. IV France* 129, 137–141, **2005**.
- ²⁰⁸ C. G. Tsiafoulis, A. B. Florou, P. N. Trikalitis, T. Bakas, M. I. Prodromidis; *Electrochemistry Communications* 7, 781–788, **2005**.
- ²⁰⁹ J. Wöllenstein, M. Scheulin, N. Herres, W. J. Becker, H. Böttner; *Sensors and Materials* 15, 5, 239–246, **2003**.
- ²¹⁰ H. Y. Yu, B. H. Kang, U. H. Pi, C. W. Park, S.-Y. Choi, G. T. Kim; *Appl. Phys. Lett.* 86, 253102, **2005**.
- ²¹¹ J. Livage, T. Coradin, C. Roux; *J. Phys.: Condens. Matter.* 13, R673–R691, **2001**.
- ²¹² W. Jin, J.D. Brennan, *Anal. Chim. Acta* 461, 1–36, **2002**.
- ²¹³ B. Wang, J. Zhang, S. Dong, *Biosens. Bioelectron.* 15, 397, **2000**.
- ²¹⁴ B. Prieto-Simon, G. Armatas, Ph. J. Pomonis, C. G. Nanos, M. I. Prodromidis, *Chem. Mater.* 16, 1026, **2004**.

-
- ²¹⁵ M. L. Ferrer, F. del Monte, D. Levy, *Chem. Mater.* 14, 3619, **2002**.
- ²¹⁶ V. Glezer, O. Lev; *J. Am. Chem. Soc.*; 115, 2533, **1993**.
- ²¹⁷ Y. Z. Wang, J. Bonner, *C. Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.*, 22, 590, **2000**.
- ²¹⁸ J. Livage, *Nat. Mater.* 2, 297, **2003**.
- ²¹⁹ G. Gu, M. Schmid, P. Chiu, A. Minett, J. Fraysse, G. Kim, S. Roth, M. Kozlov, E. Muñoz, and R. H. Aughman; *Nat. Mater.* 2, 316, **2003**.
- ²²⁰ X. L. Zhu, J. X. Sun, H. J. Peng, Z. G. Meng, M. Wong, H. S. Kwok; *Appl. Phys. Lett.* 87, 153508, **2005**.
- ²²¹ S. Iwanaga, R. B. Darling, D. H. Cobden; *Appl. Phys. Lett* 86, 133113, **2005**.
- ²²² V. V. Putrolaynen, A. A. Velichko, A. L. Pergament, A. B. Cheremisin, A. M. Grishin; *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 5283–5286, **2007**.
- ²²³ H. P. Oliveira, F. J. Anaissi, H. E. Toma; *Mat. Res. Bull.*, 12, 1783, **1998**.
- ²²⁴ G. J.-F. Demets, F. J. Anaissi, H. E. Toma and M. B. A. Fontes; *Mat. Res. Bull.*, 37 (4), 683, **2002**.
- ²²⁵ G. J.-F. Demets and H. E. Toma, *Electrochem. Comm.*, 5 (1): 73, **2003**.
- ²²⁶ G. J.-F. Demets; Tese de Doutorado, IQ-USP, **2001**.
- ²²⁷ G. J.-F. Demets, F. J. Anaissi, H. E. Toma; *Electrochimica Acta*, 46, 547, **2000**.
- ²²⁸ G. J.-F. Demets, F. J. Anaissi, H. E. Toma, and A. C. V. Coelho, *J. Electroanal. Chem.*, 464, 48, **1999**.
- ²²⁹ F. J. Anaissi, G. J.-F. Demets, E. B. Alvarez, M. J. Politi, H. E. Toma; *Electrochimica Acta*, 47, 441, **2001**.
- ²³⁰ G. J.-F. Demets, F. J. Anaissi, R. A. Timm, H. E. Toma, *Materials Science and Engineering A*, 347, 374, **2003**.
- ²³¹ L. R. Milgrom, *The Colours of Life: An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*; Oxford University Press; **1997**.
- ²³² I. Mayer, *Tese de Doutorado IQ - USP* **2005** São Paulo.
- ²³³ A. Stone, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2735 **1968**.
- ²³⁴ P. Hambrigh, E. B. Fleischer, *Inorg. Chem.*, 9, 1757, **1970**.
- ²³⁵ M. J. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, 6, 138, **1961**.
- ²³⁶ K. Araki, H. E. Toma, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 83, 245, **1994**.
- ²³⁷ K. Araki, C. A. Silva, H. E. Toma, L. H. Catalani, M. H. G. Medeiros, P. Di Mascio, *J. Inorg. Biochem.*, 78, 269, **2000**.
- ²³⁸ K. Araki, H. E. Toma, *J. Coord. Chem.*, 30, 9, **1993**.

-
- ²³⁹ B. Meunier, J. Bernadou, *Top. Catal.*, 21, 47, **2002**.
- ²⁴⁰ B. Meunier, *Chem. Rev.*, 92, 1411, **1992**.
- ²⁴¹ J. T. Groves, J. Lee, S. S. Marla, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 6269, **1997**.
- ²⁴² J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 8628, **1988**.
- ²⁴³ S. F. Santos, M. L. Santos, L. E. Almeida, N. B. Costa, I. F. Gimenez, K. Araki, I. Mayer, F. M. Engelmann, H. E. Toma, L. S. Barreto; *J. Coll. Interface Science* 305, 264–269, **2007**.
- ²⁴⁴ H. E. Toma, K. Araki; *Coordination Chemistry Reviews* 196, 307–329, **2000**.
- ²⁴⁵ I. Mayer, M. N. Eberlin, D. M. Tomazela, H. E. Toma, K. Araki; *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 3A, 418–425, **2005**.
- ²⁴⁶ L. Angnes, C. M.N. Azevedo, K. Araki, H. E. Toma; *Analytica Chimica Acta* 329, 91–96, **1996**.
- ²⁴⁷ K. Araki, L. Angnes, C. M.N. Azevedo, H. E. Toma; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 397, 205–210, **1995**.
- ²⁴⁸ M. S. M. Quintino, K. Araki; H. E. Toma, L. Angnes; *Talanta* 68, 1281–1286, **2006**.
- ²⁴⁹ H. Winnischofer, H. E. Toma, K. Araki, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6, 1701–1709, **2006**.
- ²⁵⁰ M. O. Senge, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; 35, 1923, **1996**.
- ²⁵¹ E. Spinner; *J. Chem. Soc.*; 1237, **1960**.
- ²⁵² S. Stoyanov, I. Petrov, L. Antonov, T. Stoyanov, P. Karagiannidis, P. Aslanidis; *Can. J. Chem.*; 68, 1492, **1990**.
- ²⁵³ S. Stoyanov, T. Stoyanov, P. D. Akrivos; *Trends Appl. Spectros.*; 2, 89, **1998**.
- ²⁵⁴ P. Beak, I. S. Fry, J. Lee, F. Steela; *J. Am. Chem. Soc.*; 98, 171, **1976**.
- ²⁵⁵ R. M. Calvente, V. A. PenaOshea, J. M. CamposMartins, J. L. G. Fierro; *J. Phys. Chem. A*, 107, 7490, **2003**.
- ²⁵⁶ B. C. H. Steele; *Fast Ion Transport in Solids*, North Holland, Amsterdam, 103, **1973**.
- ²⁵⁷ M. S. Whittingham, R. Huggins; *Fast Ion Transport in Solids*, North Holland, Amsterdam, p 645, **1973**.
- ²⁵⁸ M. B. Armand; *Fast Ion Transport in Solids*, North Holland, Amsterdam, 665, **1973**.
- ²⁵⁹ N. Oyama, T. Tatsuma, T. Sotomura; *J. Power Sources*, 68, 135, **1997**.
- ²⁶⁰ C. Gharbi, J. Sanchez, J. Livage, L. Lemerle and J. Lefebvre; *Inorg. Chem.* 21, 2758, **1982**.
- ²⁶¹ H. E. Toma, H. P. Oliveira, and H. R. Rechenberg; *J. Inclusion Phenomena Mol. Recog.* 17 (4), 351, **1994**.
- ²⁶² H. P. Oliveira, Tese de doutoramento, IQ-USP, **1995**.
- ²⁶³ F. J. Anaissi, Tese de doutoramento, IQ-USP; **2000**.

-
- ²⁶⁴ F. M. Engelmann, P. Losco, H. Winnischofer, K. Araki; H. E., *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2002**, 6, 33.
- ²⁶⁵ H. S. T. Britton, R. A. Robinson ; *J. Chem. Soc.*, 458, 1456, **1931**.
- ²⁶⁶ Hyperchem, versões 6.01 e 7.0 para Windows, G. H. I.; **2000**.
- ²⁶⁷ M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J.A. Boatz, T. S. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery Jr., GAMESS, *J. Comp. Chem.* **1993**, 14, 1347.
- ²⁶⁸ J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, 10, 209, **1989**.
- ²⁶⁹ J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, 10, 221, **1989**.
- ²⁷⁰ N. L. Ridley, M. C. Zerner, *Theoret. Chem. Acta*; 32, 111, **1973**.
- ²⁷¹ N. L. Ridley, M. C. Zerner, *Theoret. Chem. Acta*; 42, 223, **1976**.
- ²⁷² A. D. Bacon, M. C. Zerner *Theoret. Chem. Acta*; 53, 21, **1979**.
- ²⁷³ M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, U. T. Mueller-Westerhoff; *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 589, **1980**.
- ²⁷⁴ H .P. Oliveira, C.F.O. Graeff, J.M. Rosolen; *Materials Research Bulletin*, 34, 12/13, 1891–1903, **1999**.
- ²⁷⁵ F. J. Anaissi, F.M. Engelmann, K. Araki, H.E. Toma; *Solid State Sciences* 5 621–628, **2003**.
- ²⁷⁶ J. R. C. Rocha, L. Angnes, M. Bertotti, K. Araki, H. E. Toma; *Analytica Chimica Acta* 452, 23–28, **2002**.
- ²⁷⁷ I. Mayer, A. L. B. Formiga, F. M. Engelmann, H. Winnischofer, P. V. Oliveira, D. M. Tomazela, M. N. Eberlin, H. E. Toma, K. Araki, *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, 358, 2629–2642.
- ²⁷⁸ K. J. Ciu□, H. C. Sacco, J. B. Valim, C. M.C.P. Manso, O. A. Serra, O. R. Nascimento, E. A. Vidoto, Y. Iamamoto; *Journal of Non-Crystalline Solids* 247, 146-152, **1999**.
- ²⁷⁹ C. Guana, I. Li, D. Chen, Z. Gao, W. Sun; *Thermochimica Acta* 413, 31–38, **2004**.
- ²⁸⁰ M. Nakamura; Tese de doutoramento, IQ-USP; **2007**.
- ²⁸¹ Y. -J. Liu, J. L. Schindler, D. C. DeGroot, C. R. Kannewurf, W. Hirpo, M. G. Kanatzidis; *Chem. Mater.* , 8, 525-534, **1996**.
- ²⁸² R. Schollhorn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 983, **1980**.
- ²⁸³ F.J. Anaissi, F.M. Engelmann, K. Araki, H.E. Toma; *Solid State Sciences* 5, 621–628, **2003**.
- ²⁸⁴ M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim, P. D. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2405, **2002**.
- ²⁸⁵ C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, C. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 82 1613–1615, **2003**.

-
- ²⁸⁶ E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, Z.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 81 1869–1871 **2002**.
- ²⁸⁷ I. Raible, M. Burghard, U. Schlechtb, A. Yasuda, T.s Vossmeiera; *Sensors and Actuators B* 106, 730–735, **2005**.
- ²⁸⁸ Y. Shimizu, M. Egashira, *MRS Bulletin*, 24, 18-24, **1999**.
- ²⁸⁹ F. N. Dultsev, L. L. Vasilieva, S. M. Maroshina, L. D. Pokrovsky; *Thin Solid Films* 510, 255–259, **2006**.
- ²⁹⁰ R. A. Timm, J. A. Bonacin, A. L. B. Formiga, H. E. Toma; "A Theoretical Study of the Tautomerism and Vibrational Spectra of 4,5-Diamine-2,6-dimercaptopyrimidine", *J. Bras. Chem. Soc.* 19,287, **2008**.
- ²⁹¹ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr; *Phys. Rev. B*, 37, 785, **1988**.
- ²⁹² W. J. Hehre, L. Random, P. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- ²⁹³ E. F. Healy, A. Holder, *J. Mol. Struc.*, **1993**, 281, 141.
- ²⁹⁴ J. A. Pople, H. B. Schlegel, R. Krishnan, D. J. DeFrees, J. S. Binkley, M. J. Frisch, R. A. Whiteside, R. F. Hout, W. J. Hehre, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **1981**, 15, 169.
- ²⁹⁵ R. F. Hout, B. A. Levi, W.J. Hehre, *J. Comput. Chem.*, **1982**, 3, 234.
- ²⁹⁶ D. J. DeFrees, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 333.
- ²⁹⁷ J. A. Pople, A. P. Scott, M. W. Wong, L.. Random, *Isr. J. Chem.*, **1993**, 33, 345.
- ²⁹⁸ A. P. Scout, L. Random, *J.Phys. Chem.*, **1996**, 100, 16502.
- ²⁹⁹ B. A. F. Previdello, F. R. Carvalho, A. L. Tessaro, V. R. Souza, N. Hioka; *Química Nova* 29-3 (**2006**) 600.
- ³⁰⁰ P. W. Atkins; *Físico-Química*, 6^a. ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos, Ed. S.A.: Rio de Janeiro, 1999.
- ³⁰¹ O. Schilling, K. Colbow, *Sen. Actuators B* 21, 151, **1994**.
- ³⁰² H. Mewner, J. Gerblinger, U. Lampe, M. Fleischer, *Sen. Actuators B* 23, 119, **1995**.