

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

Ronaldo A. Timm (PG)*, Ildemar Mayer (PQ), Henrique E. Toma (PQ), Koiti Araki (PQ)

ratimm@iq.usp.br

Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, Instituto de Química – USP/SP.

Palavras Chave: Química Supramolecular, Metaloporfirinas, Pentóxido de Vanádio.

Introdução

Nos últimos anos, o desenvolvimento de compósitos por via sol-gel, em especial a partir de materiais como o pentóxido de vanádio, tem atraído muito interesse devido a suas características estruturais e químicas (material lamelar condutor) e as perspectivas de aplicações tecnológicas, inclusive na elaboração de dispositivos eletrocromicos e acumuladores com alta densidade de carga¹.

Ao mesmo tempo, tem se aprofundado os estudos acerca das porfirinas, do potencial que as mesmas apresentam de comporem novos materiais e de suas características estruturais². Assim, neste trabalho realizou-se a intercalação de isômeros *meta* e *para* de meso-piridilporfirinas de níquel tetraarutenadas, em $V_2O_5 \cdot nH_2O$. O material híbrido resultante foi caracterizado por UV-Vis, VC e DRX.

Resultados e Discussão

A obtenção do gel de pentóxido de vanádio e das níquel-porfirinas tetraarutenadas foi realizada segundo os métodos da literatura.³ Os compósitos híbridos foram gerados adicionando-se o gel de V_2O_5 na solução contendo as porfirinas, sob agitação. Logo após, formou-se um precipitado gelatinoso que foi lavado e mantido em suspensão em solução aquosa.

Os estudos espectroscópicos do material híbrido indicaram a presença de uma banda larga de absorção uv-vis do V_2O_5 em 450 nm (transferência de carga $O \rightarrow V^V$) e também das metaloporfirinas supermoleculares em torno de 420 nm (Soret) e duas bandas em ~530 e ~600 nm (Qs). Eletroquimicamente, dois processos redox são acessíveis em acetonitrila e somente um em água, quando o compósito é depositado sob a forma de filmes sobre eletrodos de Pt. Um par de ondas reversível em ~0,98 V (vs. EPH) e outro em ~-1.0 V, referentes aos processos de oxidação dos íons Ru(II/III) dos complexos periféricos e de redução da porfirina, respectivamente. Esses filmes são bastante estáveis e insolúveis nestes dois solventes usados. Medidas de difração de raios-X indicaram que manteve-se a estrutura lamelar da matriz,

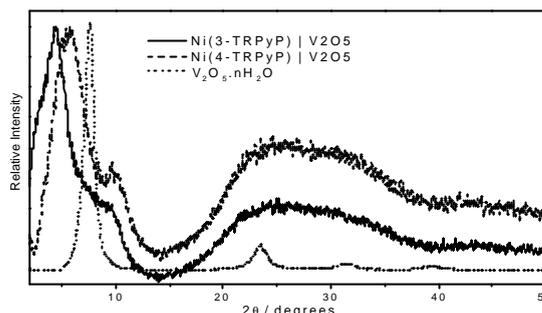


Figura 1. Esquema ilustrando o compósito híbrido formado pela intercalação da supermolécula não-planar [Ni(3-TRPyP)] e da planar [Ni(4-TRPyP)], entre as lamelas de V_2O_5 .

evidenciando uma reação topotática e houve um aumento na distância interlamelar. A distancia basal nos compósitos foi de 15.2Å no derivado de Ni(4-TRPyP) e 19.7Å no de Ni(3-TRPyP), comparado aquela de 11.4Å do V_2O_5 puro. Tais resultados mostram que as diferenças de conformação previstas² estão presentes e se refletem na organização do material compósito.

Conclusões

Compósitos híbridos formados pela inclusão de meso-piridilporfirinas de níquel coordenadas a quatro complexos de rutênio $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ em géis de pentóxido de vanádio foram obtidos. Há presença dessas supermoléculas no espaço interlamelar do V_2O_5 , com aumento no espaçamento basal. Ocorre uma diferença de 4,5 Å entre o espaçamento basal de cada compósito, o que vem confirmar estudos anteriores². Estes novos materiais são estáveis e podem vir a ser aplicados como interfaces para sensores.

Agradecimentos

CNPq & Fapesp

¹ Judeinstein P.; Sanchez C.; Journal of Materials Chemistry, **1996**, 6(4) 511.

² Mayer I, Formiga ALB, Engelmann FM, et al.; Inorganica Chimica Acta, **2005**, 358 (9) 2629.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³ Anaissi, F. J.; Engelmann, F. M.; Araki, K. e Toma, H. E. *Solid State Sci.* **2003**, 5, 621.