Materiais híbridos lamelares de xerogel de vanádio e cucurbiturilas.

Grégoire J.-F. Demets* (PQ) e Hélio S. Rocha (IC).

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. dos Bandeirantes 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto, S.P. Brasil. Email: greg@usp.br

Palavras Chave: Xerogel de vanádio, cucurbit[6]urila.

Introdução

Os xerogéis de pentóxido de vanádio têm sido muito estudados nas últimas décadas por serem boas matrizes de intercalação e por apresentarem propriedades elétricas e espectroscópicas interessantes. Estes óxidos poliméricos podem, dependendo de seu estado global de oxidação, conter centros de V^{4+} e V^{5+} o que torna viável mecanismos de condução do tipo redox, por "electron hopping". A presença de centros de valência mista confere aos xerogéis uma cor esverdeada característica. Suas propriedades elétricas os tornam bons modificadores de eletrodos para fins eletroanalíticos e montagem de baterias de lítio. Os xerogéis possuem a característica de formarem estruturas sólidas lamelares onde as lamelas do óxido são separadas por aproximadamente de 8 a 13 Å dependendo de algumas coisas, como por exemplo a hidratação da matriz. Estes xerogéis lamelares são excelentes matrizes de intercalação para espécies relativamente grandes.

A cucurbit[6]urila por sua vez (CB[6]), é um macrocíclico que contém 6 unidades glicolurílicas, unidas por pontes metilênicas entre seus nitrogênios, formando um anel e delimitando uma cavidade. Esta cavidade hidrofóbica é acessível através de 2 opérculos, que contêm 6 oxigênios carbonílicos cada um e por isto comportam-se como bases duras frente à química de coordenação. Por delimitarem cavidades bastante grandes, são bons hospedeiros, capazes de acolher outras moléculas formando compostos de inclusão com facilidade e seletividade de tamanho. A intercalação de cucurbitandos em matrizes lamelares de V_2O_5 tem por objetivo associar as propriedades físico-químicas de ambos, para a obtenção de materiais capazes de eletrointercalar íons Li^+ com maior eficiência do que os materiais que existem hoje, em baterias de lítio.

Resultados e Discussão

Para preparar os materiais foram utilizadas 4 alíquotas de 20mL de Pentóxido de Vanádio 0,01M obtida por troca iônica, às quais foram misturadas com 100, 200, 300, 400mg de CB[6] a 80 °C por 12 horas sob agitação. Estas proporções correspondem a 10, 20, 30 e 40% em mol da fase orgânica respectivamente. Os géis resultantes foram secos

em estufa a 100 °C resultando em materiais bastante homogêneos de cor verde.

Os difratogramas de raios-X mostram que o material mantém uma estrutura lamelar fixa e que se altera muito pouco com a intercalação de cucurbit[6]urila, mantendo uma distância basal de ~13 Å em todos os casos. Sabendo que a altura dos CB's, isto é, a distância entre as carbonilas externas é de 9,1 Å, podemos inferir que, os macrocíclicos estão provavelmente ligados à matriz por estas carbonilas, por adutos com as moléculas de água interlamelares da matriz.

Os espectros vibracionais, mostram alterações significativas no padrões espectrais dos compósitos quando comparados aos de seus componentes mostrando que os espectros dos compósitos não são meras somas dos espectros de seus componentes. A mais significativa destas mudanças diz respeito ao modo das carbonilas do CB[6] situado em 1740 cm^{-1} , que aparece bastante atenuado nos espectros do compósito. O aumento relativo da banda vizinha, em 1630 cm^{-1} atesta a presença de carbonilas ligadas, provavelmente à água, modo que é sobreposto por modos da matriz relacionadas ao mesmo tipo de ligação mas envolvendo grupos vanadila ($V=O$).

Conclusões

As matrizes lamelares de V_2O_5 são capazes de intercalar CB[6] em grandes quantidades, mantendo sempre sua estrutura lamelar. Os dados experimentais sugerem que os cucurbitandos estejam ligados na forma de adutos às lamelas do óxido, por intermédio de moléculas de água. Ensaio termoanalítico e eletroquímico deverão nos fornecer mais informações sobre a capacidade de armazenamento de íons Li^+ nestes compósitos.

Agradecimentos

CNPq proc. Num. 55.5247/2005-8, 400618/2004-4 e FAPESP. Dr. M. A. Bizeto pelos difratogramas de raios-X.