

KARINE PRISCILA NAIDEK

**Estudo de complexos trinucleares de acetato de
rutênio e hexaoxitrifenileno-triferro(III) e seus filmes
LB**

Dissertação apresentada como
requisito para a obtenção do grau de
Mestre em Química, Programa de Pós-
Graduação em Química, Universidade
Federal do Paraná.

Orientador: Herbert Winnischofer

Curitiba,
2012

Naidek, Karine Priscila

Estudo de complexos trinucleares de acetato de rutênio e hexaoxitrifenilenoferro (III) e seus filmes LB / Karine Priscila Naidek.
– Curitiba, 2012.

87 f. : il.; graf.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Herbert Winnischofer

1. Rutênio - Filmes finos. I. Winnischofer, Herbert. II. Título.

CDD 546.632

Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Departamento de Química
Coordenação de Pós-Graduação

Declaração

Declaramos, para os devidos fins, que **Karine Priscila Naidek** fez Defesa Pública de sua Dissertação de Mestrado intitulada "**Estudo de complexos trinucleares de acetato de rutênio e hexaoxitrifenilenoferro(III) e seus filmes LB**", em 10 de fevereiro de 2012. O trabalho foi avaliado por uma banca examinadora composta pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Herbert Winnischofer (DQ/UFPR)
Prof^a Dr^a Sofia Nikolaou (FCFRP/USP)
Prof. Dr. Aldo Jose Gorgatti Zarbin (DQ/UFPR)

Após a avaliação, a aluna foi considerada **aprovada**.

Informamos ainda que o referida aluna obteve aprovação em todas as disciplinas cursadas no Mestrado e está, no momento, aguardando os trâmites legais para a obtenção de seu diploma de Mestre em Química.

Por ser verdade, firmamos a presente.

Curitiba, 10 de fevereiro de 2012.


Aldo Jose Gorgatti Zarbin
Coordenador

Para as pessoas mais importantes na minha vida:

Meus pais e meu amor.

“Desejo que você

Não tenha medo da vida, tenha medo de não vivê-la.

Não há céu sem tempestades, nem caminhos sem acidentes.

Só é digno do pódio quem usa as derrotas para alcançá-lo.

Só é digno da sabedoria quem usa as lágrimas para irrigá-la.

Os frágeis usam a força; os fortes, a inteligência.

Seja um sonhador, mas una seus sonhos com disciplina,

Pois sonhos sem disciplina produzem pessoas frustradas.

Seja um debatedor de ideias. Lute pelo que você ama.”

Augusto Cury.

Sumário

Agradecimentos	6
Abreviaturas.....	7
Lista de Figuras.....	9
Resumo.....	14
Abstract	15
Apresentação	16
1. Introdução.....	17
1.1. Química Supramolecular	17
2. Objetivos	22
2.1. Objetivo Geral	22
2.2. Objetivos Específicos.....	22
3. Materiais e Métodos	23
3.1. Reagentes e Solventes.....	23
3.2. Métodos	23
3.2.1. Hexaoxitrifenileno-triferro(III).....	23
3.2.2. Compostos trinucleares de acetato de rutênio contendo o ligante 4-(4-dodecilo-xifenilazo)piridina	25
3.2.3. Filmes de Langmuir-Blodgett	25
3.3. Caracterizações	26
4. Os Complexos.....	29
4.1. O Acetato de Rutênio	29
4.1.1. Compostos trinucleares de acetato de rutênio contendo o ligante 4-(4-dodecilo-xifenilazo)piridina	32
4.2. O 2,3,6,7,10,11-hexaidroxitrifenileno	42
4.2.1. Caracterização da unidade central contendo o ligante ponte HTF coordenado a três íons Fe(III)	42
4.2.2. Caracterização do sistema Fe ₃ HTF solubilizado em solventes orgânicos.	45

4.2.3. Obtenção de diferentes complexos através da coordenação dos ligantes periféricos: dimetilsulfóxido (dmsO), 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina, piridina, trietilamina e oleilamina.	48
5. Os Filmes	50
5.1. Filmes de Langmuir-Blodgett.....	50
5.2. Filmes LB do composto derivado de hexaoxitrifenilnitroferro(III) com ligantes oleilamina..	54
5.3. Filmes LB dos compostos mono e tris 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina [Ru ₃ O(ac) ₆].	57
5.4. Propriedades eletroquímicas dos Filmes.....	69
5.4.1. Célula para a realização dos experimentos de eletroquímica	72
5.4.2. Propriedades eletroquímicas dos filmes de acetato de rutênio.	74
6. Considerações Finais	78
7. Referências.....	80
Apêndice 1.....	88

Agradecimentos

Aos meus pais, pelo apoio por todo o caminho da minha carreira acadêmica.

Ao professor Herbert Winnischofer que me orientou com muita dedicação e paciência

Aos professores Sofia Nikolaou, Aldo J. G. Zarbin e Fábio S. Nunes pelas contribuições na banca de defesa e qualificação.

Ao professor João Batista M. Novo pelas contribuições nos ensaios de isomerização e pelas discussões sobre os dados deste trabalho.

Ao Edward Westphal e Prof. Hugo Gallardo Olmedo (UFSC) e a professora Maria das Graças F. Vaz (UFF) que cederam ligantes utilizados neste trabalho. Ao Prof. Ivo A. Hummelgen (Física - UFPR) que cedeu os substratos utilizados neste trabalho.

Ao Marcelo Nakamura e aos Prof. Koiti Araki e Henrique Toma. (IQ-USP), ao Prof. Marcelo Müller-Santos (Bioquímica - UFPR), ao Prof. Ronny R. Ribeiro, ao Prof. Evaldo Ribeiro (Física – UFPR) e a técnica Grazielli da Rocha que me auxiliaram na obtenção de dados.

Aos amigos e colegas de trabalho do Laboratório de Química Inorgânica Aplicada e do Laboratório de Nanomateriais Inorgânicos, pela amizade e momentos de descontração durante todo esse tempo.

Ao programa de pós-graduação em Química – PPGQ/UFPR, seus professores e funcionários.

Aos órgãos financiadores CNPq, FINEP, CAPES, Fundação Araucária e a Universidade Federal do Paraná.

E a todos que contribuíram de alguma forma com esse trabalho.

Abreviaturas

AFM – Microscopia de Força Atômica

DMF – dimetilformamida

DMSO – dimetilsulfóxido

EPR – espectroscopia paramagnética eletrônica

ESI-MS – espectrometria de massa por eletrospray

Fe₃HTF – hexaoxitrifenileno(III)

FTO – “fluorine doped tin oxide” (óxido de estanho dopado com flúor)

HTF – hexaidroxitrifenileno

IRRAS – espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho

HOMO – orbital molecular ocupado de maior energia

LB – Langmuir-Blodgett

Ligante azo ou (**L**) - 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina

LUMO – orbital molecular não ocupado de menor energia

RMN – espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

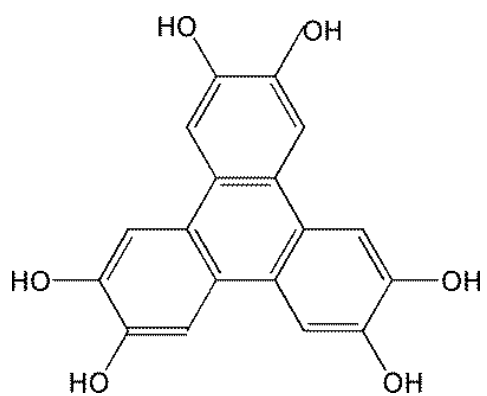
Rumonoazo ou (**1**) – [Ru₃O(C₂H₃O₂)₆(pic)₂L]

PM-FTIRRAS – Espectroscopia de Absorção-Reflexão no Infravermelho com modulação de polarização.

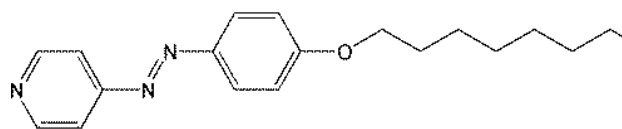
Rutrisazo ou (**2**) - [Ru₃O(C₂H₃O₂)₆L₃]

THF – tetraidrofurano

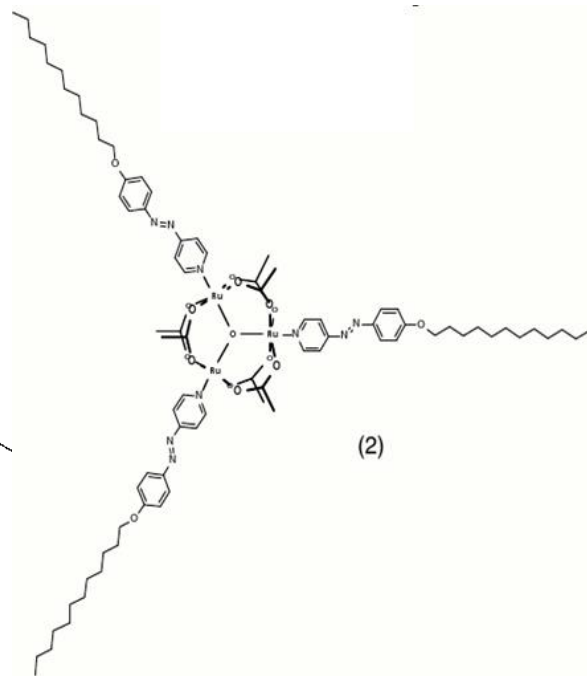
VC – voltametria cíclica



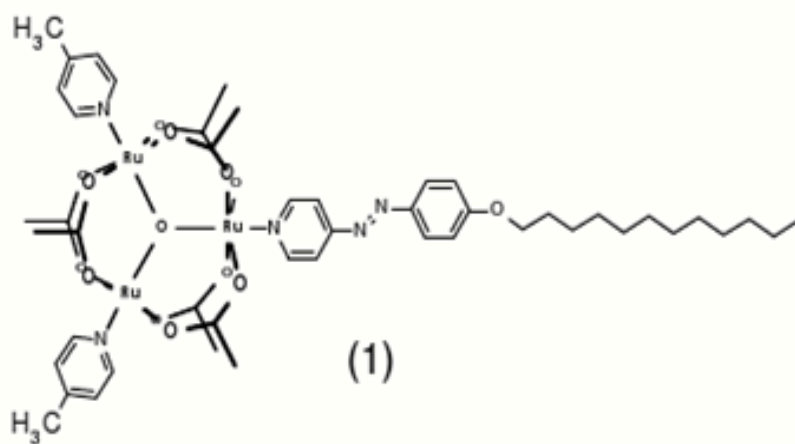
HTF



Ligante Azo



(2)



(1)

Lista de Figuras

Figura 1.1: Comparação entre a química molecular e supramolecular.¹

Figura 1.2: Representação esquemática da construção de um sistema biológico genérico e sua analogia com macrossistemas e dispositivos. Adaptado de Bard

Figura 4.1.1: Estrutura do $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{L}_3]$, L é um ligante terminal. Foram estudados L = piridina, picolina, metanol, pirazina e outros ¹²

Figura 4.1.2: Sistema de coordenadas utilizado para a construção do diagrama de orbitais moleculares da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$. As coordenadas x' , y' e z' indicam coordenadas locais, o sistema de coordenadas para a unidade esta inserido na figura.

Figura 4.1.3: Diagrama qualitativo de orbitais moleculares para $[\text{Ru}_3\text{O}]$. Adaptado de Toma *et alii* ¹⁴

Figura 4.1.1.1: Espectro de ESI-MS do íon Rumonoazo. Na expansão o conjunto de picos isotópicos centrados em 1228,17.

Figura 4.1.1.2: Espectro de ESI-MS do íon Rumonoazo, com expansão do conjunto de picos isotópicos centrados m/z em 1228,17, a cima o espectro experimental e embaixo o espectro simulado considerando fórmula molecular $[\text{Ru}_3\text{C}_{47}\text{H}_{65}\text{O}_{14}\text{N}_5]^+$.

Figura 4.1.1.3: Espectro de ESI-MS do íon Rutrisazo. Na expansão o conjunto de picos isotópicos centrados em 1776,57.

Figura 4.1.1.4 : Espectros eletrônicos dos compostos 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (L), $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{pic})_2(4-(4\text{-dodeciloxifenilazo)piridina})]$ (Rumonoazo) e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(4-(4\text{-dodeciloxifenilazo)piridina})_3]$ (Rutrisazo). Os espectros foram normalizados pelo máximo da banda para melhor visualização.

Figura 4.1.1.5: Espectros eletrônicos dos compostos 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (L), $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{pic})_2(4-(4\text{-dodeciloxifenilazo)piridina})]$ (1). Os espectros sobrepostos em diferentes eixos estão em escala de absorvidade molar, o qual diferencia em uma ordem de grandeza, sendo do complexo mais intensa atribuída a transição LMCT.

Figura 4.1.1.6: Espectros na região do infravermelho dos compostos 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (**Ligante Azo**), $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{MeOH})_3]$ (**Complexo Mãe**),

[Ru₃O(ac)₆(pic)₂(4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina)] (**Rumonoazo**) e [Ru₃O(ac)₆ (4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina)₃] (**Rutrisazo**).

Figura 4.1.1.7: Espectros Raman dos compostos 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (ligante L), [Ru₃O(OAc)₆(pic)₂(4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina)] (Rumonoazo) e [Ru₃O(OAc)₆(4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina)₃] (Rutrisazo). Legendas indicadas no gráfico.

Figura 4.1.1.8: Isomerização do composto *trans* 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina para *cis* 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina, e vice-versa.

Figura 4.1.1.9: Espectros eletrônicos referente ao experimento de isomerização do ligante (L), legenda de cores indicada no gráfico. As curvas foram normalizadas no máximo de absorção, devido à correção necessário em função da evaporação do solvente.

Figura 4.1.1.10: Espectro eletrônico referente ao experimento de isomerização do composto Rumonoazo (1), legenda de cores indicada no gráfico. No detalhe, região do máximo que sofre deslocamento é ampliada. As curvas foram normalizadas no máximo de absorção, devido à correção necessário em função da evaporação do solvente.

Figura 4.1.1.11: Isomerização do composto *trans*-Rumonoazo para *cis*-Rumonoazo, e vice-versa

Figura 4.2.1.1: Espectros eletrônicos do composto Fe₃HTF em THF, DMF e DMSO. Em (A) são mostradas as variações observadas na região do UV, onde se encontram as bandas $\pi-\pi^*$. Em (B), a região do visível que compreende as transições atribuídas às MLCT.

Figura 4.2.1.2: Espectros na região do infravermelho dos compostos hexaidroxitrifenileno (HTF) e hexaoxitrifilenotri ferro(III) (Fe₃HTF).

Figura 4.2.1.3: Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica do composto Fe₃HTF.

Figura 4.2.1.4: Sugestão da estrutura eletrônica do composto, o qual se encontra no estado oxidação semiquinona.

Figura 4.2.2.1: Espectro eletrônico teórico do ligante HTF, gerado por cálculos PM3 e eq. 1 (vide texto). Na figura está plotado o gráfico em função do número de onda e abaixo o gráfico em função do comprimento de onda.

Figura 4.2.2.2: Espectro eletrônico do Fe_3HTF em DMSO. São mostradas curvas gaussianas utilizadas na decomposição da curva experimental

Figura 4.2.2.3: Gráficos da dependência da posição de bandas $\pi-\pi^*$ em função de parâmetros de a) basicidade e b) Polaridade/Polarizabilidade do solvente. Foram escolhidas apenas as três bandas mais intensas, mas a mesma correlação pode ser estendida para todo o espectro.

Figura 4.2.2.4: Estruturas de densidade eletrônica do ligante HTF, que devido a sua planaridade tem a redistribuição de cargas afetada pela presença de dipolos permanentes e instantâneos do solvente.

Figura 4.2.3.1: Espectros eletrônicos dos compostos Fe_3HTF e $\text{Fe}_3\text{HTF-DMSO}$ em diferentes solventes. O perfil de bandas $\pi-\pi^*$ são mais influenciadas pelo solvente, enquanto do visível sofre mais influência dos ligantes inseridos.

Figura 5.1.1: Esquema de uma monocamada formada na interface água-ar.

Figura 5.1.2: Esquema da Cuba de Langmuir.

Figura 5.1.3: Isoterma de Langmuir característica. A curva corresponde ao dado obtido para o ácido araquídico.

Figura 5.1.4: Representação esquemática da interação entre o feixe de infravermelho com a amostra na técnica de IRRAS. O feixe incide na amostra com um ângulo ϕ , geralmente 80° com relação à normal, o que diminui a contribuição dos modos do substrato no espectro. O feixe pode ser polarizado e assim fornecer informações sobre a orientação no filme. Adaptado de Dluhy⁴⁹

Figura 5.2.1: Isoterma pressão x área do Fe_3HTF – Oleilamina.

Figura 5.2.2: Espectro IRRAS e PM-IRRAS do filme de Fe_3HTF – Oleilamina, 50 camadas sobre ouro. O filme do pó consiste no espectro DRIFT a fim de comparação.

Figura 5.2.3: Imagem de AFM de contato intermitente do filme Fe_3HTF – Oleilamina, 50 camadas sobre ouro.

Figura 5.3.1: Isotermas de Langmuir obtidas para os compostos e para o ligante. Em (cima) a isoterma obtida para o ligante **L**, (centro) isoterma do composto Rumonoazo e

em (baixo) Rutrisazo, todas a isothermas mostradas nessa figura foram obtidas a velocidade de $95 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

Figura 5.3.2: Espectros FTIR do ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina, (por DRIFT) do pó e por PM-IRRAS do filme 18 camadas sobre ouro.

Figura 5.3.3: Esquema sugerido para a orientação das moléculas no filme do ligante com base nas intensificações observadas com luz polarizada. No desenho foi colocado a parte hidrofóbica interagindo com a superfície considerando a sequência de deposição na cuba LB e o modelo clássico de transferência. Não possuímos dados experimentais para saber qual extremidade da molécula deve estar interagindo na primeira monocamada.

Figura 5.3.4: Espectros vibracionais do composto Rumonoazo na forma de pó e de filme de 18 camadas sobre FTO recoberto com ouro (IRRAS e PM-IRRAS).

Figura 5.3.5: Espectros vibracionais do composto Rutrisazo na forma de pó e de filme de 18 camadas sobre FTO recoberto com ouro (IRRAS e PM-IRRAS).

Figura 5.3.6: Espectro eletrônico do ligante (**L**) e Rumonoazo (**1**), com destaque para os comprimentos de onda onde foram obtidos os espectros Raman.

Figura 5.3.7: Espectros Raman dos filmes do ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina, na legenda representado por (**L**) e dos complexos Rumonoazo, representado por (**1**) e Rutrisazo (**2**), obtidos utilizando laser com comprimento de onda de 514 nm.

Figura 5.3.8: Espectros Raman dos filmes do ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina, na legenda representado por (**L**) e dos complexos Rumonoazo, representado por (**1**) e Rutrisazo (**2**), obtidos utilizando laser com comprimento de onda de 633 nm.

Figura 5.3.9: Comparação entre os espectros Raman do composto Rumonoazo, em diferentes comprimentos de onda de laser.

Figura 5.3.10: Espectros Raman do pó e dos filmes de Rumonoazo, utilizando laser com comprimento de onda de 514 nm, em diferentes substratos.

Figura 5.3.11: Imagem de AFM de contato intermitente do substrato de silício.

Figura 5.3.12: Imagem de AFM de contato intermitente do filme Rumonoazo de 18 monocamadas sob silício (cima) e dos perfis referentes aos pontos indicados na imagem (baixo). Algumas estruturas representativas foram selecionadas a fim de ilustração.

Figura 5.3.13: Imagem de AFM de contato intermitente do filme Rutrisazo de 18 monocamadas sob silício (cima) e dos perfis referentes das seções de corte indicadas na imagem (baixo).

Figura 5.3.14 : Imagens de AFM de contato intermitente dos filmes Rumonoazo (A) e Rutrisazo (B).

Figura 5.4.1: Esquema dos processos ocorridos num eletrodo modificado com filme de um material redox. No diagrama, o eletrodo está polarizado negativamente, Ox e Red correspondem aos sítios eletroativos imobilizados. Ânions e cátions são trocados com a solução eletrolítica de modo a garantir a neutralidade de cargas durante o processo eletroquímico. Adaptado de Murray ⁸⁷ Figura 5.4.2: Curva corrente potencial ideal de VC para um filme fino ou monocamada irreversivelmente adsorvida Adaptado de Murray ⁸⁷

Figura 5.4.3: Representação esquemática do comportamento voltamétrico exibido por um filme eletroativo. Perfis voltamétricos de (A) um filme espesso em que a percolação de carga tem uma natureza quase-difusional, (B) situação intermediária com respeito a espessura (ou velocidade varredura) e efeitos de concentração com polarização e (C) filme de comportamento ideal, não há variação da concentração devido a polarização. Os perfis de concentração de sítios Ox dentro da camada em função da distância são mostrados nas inserções. Adaptado de Murray

Figura 5.4.1.1: Célula voltamétrica utilizada nos experimentos de VC dos filmes.

Figura 5.4.1.2: Voltamograma cíclico de uma solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, eletrólito suporte KNO_3 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5 e 15 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Na inserção esta a relação linear entre i_p versus $v^{1/2}$, e o correspondente coeficiente angular $k = 5,2067 \cdot 10^{-4}$.

Figura 5.4.2.1: Voltamogramas cíclicos do filme Rumonoazo de 18 monocamadas sobre FTO a 5, 10, 25, 50 e 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, KNO_3 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Na inserção esta mostrada a relação linear de i_p versus v .

Figura 5.4.2.2: Voltamogramas cíclicos, antes do condicionamento, do filme Rutrisazo de 18 monocamadas sobre FTO a 5, 10, 25, 50 e 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, KNO_3 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Figura 5.4.2.3: Voltamogramas cíclicos, depois do condicionamento, do filme Rutrisazo de 18 monocamadas sobre FTO a 5, 10, 25 e 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, KNO_3 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Resumo

Neste trabalho são descritas as sínteses, caracterizações e os filmes LB (Langmuir-Blodgett) de dois sistemas trinucleares, um baseado em um composto que contém um ligante ponte planar, hexaidroxitriifenileno e sítios de ferro e o outro constituído pelo ligante de cadeia longa, 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina combinado com o acetato de rutênio. Foram empregadas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, Raman, UV-vis, espectroscopia paramagnética eletrônica e espectrometria de massa para a caracterização dos compostos, além de cálculos semi-empíricos que foram utilizados em alguns casos para dar maior suporte às interpretações. O composto hexaoxitriifenilenoferro(III), Fe_3HTF , foi obtido por uma síntese em um única etapa. A solubilização deste em diferentes solventes possibilitou a obtenção de uma série de compostos, com modulação da solubilidade através do ligante inserido na estrutura. O composto Fe_3HTF -Oleilamina apresentou-se solúvel em clorofórmio possibilitando a obtenção de filmes de Langmuir-Blodgett (LB). Este é o primeiro sistema inorgânico baseado no ligante HTF explorado na forma de filmes. A síntese dos derivados de acetato de rutênio e ligantes azo de cadeia longa foi bem sucedida e abre um campo pouco explorado dessa classe de compostos trinucleares. Os espectros eletrônicos dos complexos sintetizados apresentam absorvidades molares 10 vezes maiores do que o ligante livre. Os espectros vibracionais indicaram a presença de vibrações coerentes com a presença da estrutura triangular de rutênio assim como de picos característicos do ligante. O ligante e o composto Rumonoazo apresentam isomerização reversível da ligação azo, tornando um sistema promissor de armazenamento de informação em eletrônica molecular. Os filmes dos compostos contendo a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{ac})_6]$ e o ligante 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina devem possuir uma orientação preferencial, sugerida pelos experimentos do PM-IRRAS. Os experimentos de eletroquímica mostraram que os compostos apresentam comportamentos diferentes, uma vez que o composto Rutrisazo necessita que o filme seja condicionado, para que apresente comportamento reprodutível. Combinando os dados de eletroquímica com dados obtidos em experimentos de LB foi possível se determinar o número de sítios envolvidos no processo redox.

Abstract

In this work, the synthesis, characterizations and the LB (Langmuir-Blodgett) film production of two trinuclear systems are reported. One of them is based in a compound that contains a planar bridge ligand (hexahydroxytriphenylene) and iron(III) ions. The other one is constituted by a long chain ligand, 4-(4-dodeciloxyphenylazo)pyridine, combined with ruthenium acetate. Infrared, Raman, UV-Vis, Electron Paramagnetic resonance spectroscopies and mass spectrometry were used for the compounds characterization. Semi-empirical calculations were employed in some cases to help in data interpretations. The ferric complex with hexaoxytriphenylene (Fe_3HTF) was obtained in a single step synthesis. The product is quite soluble in organic solvents, such as THF, DMF and DMSO, which allows the achievement of a series of other compounds. The Fe_3HTF -Oleylamine compound was soluble in chloroform, enabling the production of Langmuir-Blodgett (LB) films. This is the first inorganic system based in the HTF ligand explored in the form of films. The ruthenium acetate derivatives with long chain azo ligand syntheses were successfully achieved and they open a new field of research in this area. The electronic spectra of the synthesized complexes showed molar absorptivities 10 times greater than the free ligand. The vibrational spectra indicated the presence of vibrations related with the ruthenium triangular structure and characteristic ligand bands. The ligand and the Rumonoazo compound showed reversible isomerization at the azo group. This means that they can be a promising information storage system in the field of molecular electronics. The compound films containing the $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{ac})_6]$ unit and the 4-(4-dodeciloxyphenylazo)pyridine) ligand probably have a preferential orientation, suggested by PM-IRRAS experiments. The electrochemical experiments showed that the compounds have different behaviors, since the Rutrisazo compound requires film conditioning in order to generate a reproducible electrochemical response. It was possible to determine the number of electroactive sites through the combination of the electrochemical data with those obtained in the LB experiments.

Apresentação

Esta dissertação trata de um estudo de complexos trinucleares de acetato de rutênio e hexaoxitrifenilenoferro(III) e seus filmes LB, que vem sendo desenvolvido no Laboratório de Nanomateriais Inorgânicos no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Esse trabalho tem como objetivo obter sistemas trinucleares e ampliar os conhecimentos sobre os sistemas estudados tanto na forma de pó e solução quanto na forma de filmes LB. Com o intuito de manter uma sequência lógica de apresentação, que facilite ao leitor encontrar informações gerais ou específicas referentes as propriedades dos compostos ou dos filmes, a dissertação foi dividida em dois blocos, uma para as propriedades dos complexos e outro para os filmes. No primeiro tópico são discutidas e apresentadas algumas das ideias que direcionaram essa dissertação. O embasamento teórico sobre os compostos explorados nessa dissertação são apresentados no tópico 3, assim como as propriedades dos sistemas explorados tanto sólido como em solução. O tópico 4 é dedicado aos filmes, nele são encontradas uma breve explanação sobre a técnica empregada para a deposição dos mesmos assim como as caracterizações topográficas, espectroscópicas e eletroquímicas dos filmes desenvolvidos.

1. Introdução

1.1. Química Supramolecular

A química supramolecular foi definida por um dos seus principais proponentes, Jean-Marie Lehn, que ganhou o Prêmio Nobel por seu trabalho na área em 1987, como a "química das organizações moleculares e das ligações intermoleculares"¹⁻². Mais coloquialmente esta pode ser expressa como "química além da molécula". Outras definições incluem: 'química da ligação não-covalente' e 'química não molecular'. Originalmente química supramolecular foi definida em termos de interações não-covalente entre uma molécula hospedeira ('host') e uma hospede/convidado ('guest'), como ilustrado na Figura 1.1, que ilustra a relação entre os princípios da química molecular e supramolecular tanto em termos de estruturas e funções. Enquanto a química molecular se preocupa em sintetizar novas estruturas a partir de sequências de reações, a supramolecular visa sobretudo buscar funções e/ou propriedades a partir da combinação de unidades de construção. Se considerarmos a química supramolecular, em seu sentido mais simples, onde as supramoléculas são constituídas por interações entre uma molécula (*host*) interagindo com outra (*guest*). Comumente o *host* é uma molécula grande ou um agregado, como uma enzima ou um composto cíclico sintético, que possui uma cavidade. Já o *guest* pode ser um cátion monoatômico, um ânion simples, um hormônio ou neurotransmissor. Formalmente, o *host* é definido como a entidade molecular que possui sítios de ligação como bases de Lewis, átomos que possibilitem ligações de hidrogênio, etc., e o *guest* é definido por possuir sítios complementares de ligação, como ácidos de Lewis, cátions de metal, possuir haleto aceitante de interação de hidrogênio ou possuir forma esférica, etc. Por sua vez, um sítio de ligação é definida como uma região do *host* ou *guest* capaz de tomar parte em uma interação não-covalente.³

Estas descrições, embora úteis, são, por natureza, não abrangentes e existem muitas exceções, caso tais definições são tomadas muito literalmente. Atualmente, a química supramolecular procura estudar e controlar as interações intermoleculares, de modo a gerar estruturas automontadas que possuam uma propriedade ou promovam uma função ou processo específico. Dentro dessa visão as abordagens do tipo bottom-up ou de baixo para cima, vem sendo utilizadas com o objetivo de projetar e

desenvolver nanoestruturas e nanomateriais a partir do controle e auto-organização de moléculas.

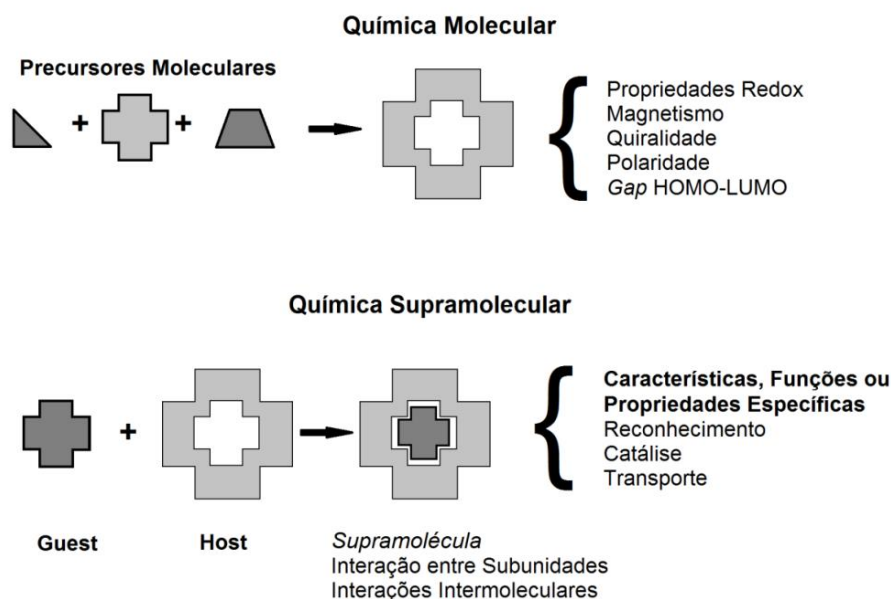


Figura 1.1: Comparação entre a química molecular e supramolecular.¹

As interações intermoleculares são as bases do reconhecimento molecular (interações altamente específicas), reações, transporte, regulação, etc, processos que ocorrem em sistemas biológicos, como: reações enzimáticas, autoformação de complexos multi-protéicos (estrutura quaternária), associação antígeno-anticorpo, transporte através da membrana, transcrição e tradução do código genético, reconhecimento celular e assim por diante.⁴

A química supramolecular pode ser dividida em duas grandes áreas, (1) a de supramoléculas, espécies oligomoleculares que resultam da associação de componentes menores (*building blocks*); e (2) arranjos supramoleculares, entidades polimoleculares resultantes da associação espontânea de um grande e indefinido número de componentes em uma fase específica, com relativa organização molecular e características macroscópicas que dependem de sua natureza (por exemplo: filmes, lamelas, membranas, micelas, sólidos, etc.)¹

Uma grande variedade de espécies tem sido empregadas para se gerar sítios de reconhecimento e interações não-covalentes. Por exemplo, a habilidade de ciclodextrinas de reconhecer moléculas orgânicas em solução aquosa e éteres coroa de reconhecer cátions de metais alcalinos. Por meio de interações de hidrogênio, estruturas como catenanos, criptandos, gaiolas, rotaxanos, etc, vem sendo montadas

utilizando sais de amônio e grupos carboxilato, fenol e amida. Devido ao interesse por estruturas que possuam propriedades redox e fotoativas, o emprego de metais de transição tornou-se uma estratégia bastante promissora, pois também podem ser explorados como moldes (templates) e sítios de reconhecimento elétron-deficientes ou elétron-suficientes. Além disso, ligantes orgânicos podem se coordenar a metais de transição gerando estruturas automontadas das mais diferentes geometrias, conceitos e ideias primeiramente explorados na química de coordenação. A química supramolecular vem sendo considerada uma generalização de química de coordenação, pois além da exploração da interação metal-ligante, os conceitos de afinidade entre supramoléculas remetem as ideias de coordenação de Alfred Werner. Assim, os processos de automontagem e organização são estratégias para a manipulação de entidade em nível molecular e a química de coordenação mostra-se como uma ferramenta completa e versátil.¹

A química supramolecular possui uma grande inspiração em sistemas biológicos, e a obtenção de arranjos supramoleculares pode ser comparada com a obtenção de um organismo vivo. No caso de um organismo vivo que é composto por milhares de estruturas, suas estruturas primárias são bastante simples (aminoácidos, bases nitrogenadas, lipídeos) que se associam em arranjos organizados ou sistemas químicos integrados, que são responsáveis pela promoção do processo bioquímico; a combinação de diferentes tipos de arranjos e sistemas leva a obtenção do organismo como conhecemos. Do mesmo modo a obtenção de macrossistemas artificiais desenhados para executar uma função ou promover um processo específico também são baseados em sistemas químicos integrados, que são formados através da interação de moléculas.⁴ Na Figura 1.2 está representado um esquema de construção de um organismo, indicando a hierarquia de sua construção.

Os sistemas químicos integrados das organelas são responsáveis por conduzir diversas funções vitais. A mitocôndria é uma organela presente em quase todos os organismos vivos, onde ocorre o consumo de piruvato e O_2 para a produção de ATP. Enzimas ancoradas à membrana são responsáveis por uma série de reações de transferência de elétrons e de prótons. Os complexos encontram-se próximos uns dos outros de modo a garantir o acoplamento e promoção da transferência vetorial de carga. A membrana fornece um ambiente favorável que permite o acoplamento da transferência de elétrons e de prótons através da membrana. E toda a eficiência do mesmo está condicionada ao arranjo proporcionado pela membrana.⁴

Muitas vezes encontramos inspiração nos eventos ocorridos em sistemas biológicos e encorajamento para demonstrar que tais eficiências e seletividades são plausíveis. Eventos promovidos por sistemas químicos integrados naturais, tais como a fosforilação oxidativa (ou sistema fotossintético) servem para direcionar projetos de sistemas artificiais e dispositivos destinados a cumprir uma função altamente específica, como de uma célula combustível (ou fotoeletroquímica). Certamente, a natureza levou milhões de anos de evolução no desenvolvimento de estruturas e arranjos ideais para a promoção dessas funções. No entanto, um sistema químico integrado artificial não precisa necessariamente imitar diretamente ou reproduzir um sistema biológico. Os sistemas biológicos necessitam de condições de operação limitada e imposta pela origem evolucionária e disponibilidade natural de materiais. Por outro lado, os químicos não estão atrelados e limitados a sistemas similares aos encontrados em sistemas vivos, mas são livres para criar novas e desconhecidas espécies e conceber processos sem precedentes.⁴

Dentro desse mundo de possibilidade de obtenção de novos materiais existem duas estratégias a top-down e a botton-up, nos métodos top-down parte-se do material no estado *bulk* e utiliza-se de ferramentas para fragmentá-lo diferentemente a botton-up utiliza-se de pequenas moléculas ou partículas para se chegar a uma estrutura de maior complexidade e isso pode ser comparado a um sistema vivo. A estratégia botton-up vem sendo utilizada para a obtenção de diferentes tipos de estruturas como nanopartículas, filmes, arranjos, entre outros.⁵

Nos últimos anos vem ocorrendo um grande avanço na área de filmes finos, utilizando-se diferentes abordagens, contudo as que utilizam métodos botton-up⁵ e que dependem de automontagem molecular em processos de química supramolecular vêm se destacando. Assim a química supramolecular que foi originalmente um ramo da ciência fundamental, agora torna-se um conceito importante em nanotecnologia⁵.

Nas ultimas décadas foram desenvolvidos diversos métodos para a obtenção de filmes finos, contudo muitos destes métodos requerem condições de ambiente controlado e equipamentos sofisticados como, por exemplo, deposição por vapor químico (CVD)⁶⁻⁷, deposição por camadas atômicas (ALD)⁸⁻⁹ e deposição epitaxial por feixe molecular (MBE)¹⁰⁻¹¹. Diante das dificuldades destes métodos a automontagem surge como uma alternativa promissora, sendo a automontagem um processo espontâneo no qual um sistema desordenado pré-existente de unidades forma uma estrutura organizada a longo alcance como consequência de interações específicas entre as próprias unidades, sem direcionamento externo¹². A automontagem surgiu

como um método na tecnologia de superfície e interface com um grande potencial para a fabricação de estruturas em nano-escala ¹³⁻¹⁴. Uma das técnicas mais antigas que permite obter de forma controlada e estudar monocamadas moleculares e filmes finos e ultrafinos é a de Langmuir-Blodgett (LB) ¹⁵⁻¹⁷. Recentemente, nanofilmes funcionais fabricados a partir da automontagem de nanoestruturas vem ganhando destaque devido a uma grande variedade de aplicações, tais como unidades de alto desempenho de exibição ¹⁸⁻¹⁹, células solares ²⁰, sensores químicos, capacitores e transistores ²¹, e componentes essenciais em dispositivos de microeletrônica ²².

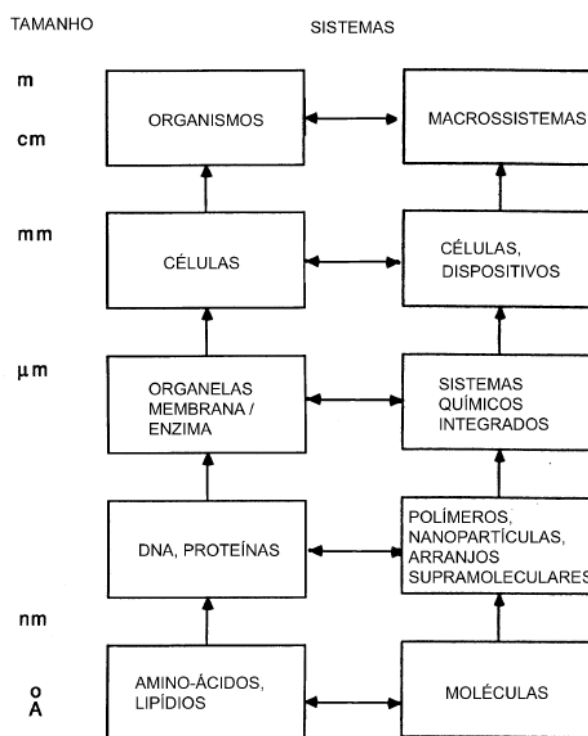


Figura 1.2: Representação esquemática da construção de um sistema biológico genérico e sua analogia com macrosistemas e dispositivos. Adaptado de Bard ⁴

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho consistiu nos estudos de síntese, caracterização e obtenção de filmes de Langmuir-Blodgett (LB) de complexos de hexaoxitrifenilenoferro(III) e dois complexos trinucleares de acetato de rutênio mono e tris- substituído pelo ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina.

2.2. Objetivos Específicos

1. Sintetizar e caracterizar a unidade central contendo o ligante ponte hexaoxitrifenileno coordenado a três íons Fe(III).
2. Caracterizar por espectroscopia UV-vis o sistema hexaoxitrifenilenoferro(III) solubilizado em solventes orgânicos.
3. Obter diferentes complexos através da coordenação dos ligantes periféricos: dimetilsulfóxido (dmsO), 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina, piridina, trimetilamina e oleilamina.
4. Sintetizar e caracterizar os compostos contendo a unidade $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_6]$ e o ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina.
5. Desenvolver estudos sistemáticos utilizando uma cuba de Langmuir-Blodgett na caracterização dos sistemas sintetizados e na deposição de filmes auto-organizados.
6. Desenvolver estudos de caracterização estrutural e eletrônica dos filmes LB pelas técnicas de PM-FT-IRRAS (espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho com modulação da polarização), espectroscopia Raman, microscopia de Força Atômica (AFM) e medidas eletroquímicas.

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e Solventes

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico sem tratamento prévio. A água desionizada empregada nos experimentos na cuba LB foi obtida em sistema Millipore® Milli-Q system (R = 18,3 MΩ.cm), transportada em balão de vidro e utilizada imediatamente após coleta.

3.2. Métodos

3.2.1. Hexaoxitrifenilenotriferro(III)

2.2.1.1. Síntese da unidade central contendo o ligante ponte hexaoxitrifenileno coordenado a três íons Fe(III).

O composto contendo o ligante 2,3,6,7,10,11-hexaoxitrifenileno coordenado aos sítios de ferro foi sintetizado adaptando procedimentos já descritos²³, onde sugeriu-se que essa síntese levaria a formação de um polímero insolúvel. O composto foi preparado pela condensação do 1,2-dihidroxibenzeno (catecol) na presença de ácido sulfúrico 70% e cloreto de ferro(III) anidro. Foram dissolvidos 8,1g (0,05 mol) de cloreto de ferro (III) anidro em 62,5 mL de ácido sulfúrico 70 % (v/v), a 0 °C. Então adicionou-se lentamente, 2,7 g (0,025 mol) de catecol. A mistura foi deixada sob agitação por 24 horas a 25 °C. A mistura foi vertida sobre 80 g de gelo. O sólido foi filtrado, lavado com água destilada e seco em dessecador com CaCl₂ anidro.

2.2.1.2. Caracterização do sistema solubilizado em solventes orgânicos.

O complexo hexaoxitrifenilenotriferro (III) sintetizado como descrito anteriormente, diferentemente do sugerido na literatura mostrou-se solúvel e deve conter moléculas de solvente completando a esfera de coordenação dos íons de Fe^{III}.

Assim, o sistema foi solubilizado em diferentes solventes orgânicos (tetraidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF)) e o processo acompanhado por espectroscopia UV-vis de modo a estudar a troca de ligantes. Foram monitoradas as bandas $\pi-\pi^*$ na região do UV e bandas LMCT na região do visível. A posição das bandas foi correlacionada com parâmetros de polaridade e polarizabilidade²⁴, e também basicidade²⁵⁻²⁶ desses solventes.

2.2.1.3. Obtenção de diferentes complexos através da coordenação dos ligantes periféricos: dimetilsulfóxido (dmsO), 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina, piridina, trietilamina, oleilamina e 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina.

A substituição dos ligantes periféricos se deu por meio da mistura do ligante com o substituinte de interesse em meio adequado, seguido do seu isolamento.

O composto com DMSO foi preparado através da dissolução de 50 mg de hexaoxitrifenilenotri ferro(III) na menor quantidade de dimetilsulfóxido possível, cerca de 10 mL. Acrescentou-se etanol, três vezes o volume (30 mL), formando duas fases – deixando-se por uma semana no freezer. O sólido formado foi filtrado, lavado com etanol e seco em dessecador com CaCl_2 , sob vácuo.

Os compostos contendo 9,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina, trietilamina e oleilamina foram obtidos através da adição de uma solução do ligante de interesse (com estequiometria de 1:12,6 mol Fe_3HTF : ligante monodentado e 1:6,3 mol para os ligantes bidentados), solubilizado na menor quantidade possível de tetraidrofurano a uma solução do composto hexaoxitrifenilenotri ferro(III) (Fe_3HTF), também dissolvido na menor volume de tetraidrofurano. Com a trietilamina, ocorre a precipitação rápida, nos demais casos é necessário o resfriamento para a obtenção do sólido. Em ambos os casos, após a visualização do sólido, o mesmo foi filtrado, lavado e seco em dessecador com CaCl_2 , sob vácuo.

Com piridina, a síntese foi realizada de modo um pouco diferente, uma pequena quantidade, aproximadamente 30 mg de Fe_3HTF foi dissolvido na menor quantidade possível de piridina (20 mL), e a solução foi deixada no freezer por uma semana. Em seguida, foi adicionado 5 vezes o volume de isopropanol (100 mL) e deixado por mais uma semana na geladeira. A mistura foi evaporada, até a secura. O sólido obtido foi lavado e seco em dessecador com CaCl_2 sob vácuo.

Os produtos obtidos foram caracterizados por FTIR, espectroscopia Raman, UV-vis. e EPR.

2.2.2. Compostos trinucleares de acetato de rutênio contendo o ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina.

2.2.2.1. Síntese de compostos contendo a unidade [Ru₃O(ac)₆] e o ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina.

O composto contendo a unidade trinuclear [Ru₃O(ac)₆] {onde ac = C₂H₃O₂, acetato}, previamente sintetizado pelo grupo (descrição da sequência de sínteses no apêndice 1) e um ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina, foi obtido adicionando-se 1 mmol de [Ru₃O(ac)₆(pic)₂CH₃OH]⁺ (pic = picolina) previamente sintetizado e 1 mmol de 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina, em 12 mL de diclorometano e deixados sob refluxo por 3 h. Por fim, o composto foi precipitado por etanol e filtrado.

Também foi sintetizado um composto contendo três ligantes 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina por [Ru₃O(ac)₆], esse composto foi obtido de forma análoga ao anterior, porém substituindo o [Ru₃O(ac)₆(pic)₂CH₃OH]⁺ pelo complexo (cluster) mãe [Ru₃O(ac)₆(CH₃OH)₃]⁺, 1 mmol e 3 mmol de 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina. O produto obtido foi purificado em coluna de sílica gel, empregando como fase móvel uma mistura hexano:acetona (9:1), sendo que foram coletadas 5 frações. Após essas coletas a coluna foi percolada com metanol, coletando-se as frações denominadas de 6 e 7. O produto de interesse correspondeu a fração 6.

Ambos os produtos são solúveis em clorofórmio, assim como o ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina, mas diferentemente dos complexos de rutênio de partida.

Os produtos obtidos foram caracterizados por espectrometria de massa (ESI-TOF-Q), FTIR, espectroscopia Raman e UV-vis.

2.2.3. Filmes de Langmuir-Blodgett

Os sistemas gerados que se apresentaram solúveis em solventes, como clorofórmio, diclorometano e hexano, foram estudados utilizando a técnica Langmuir. Foram obtidas as melhores condições para obtenção de curvas isotermas e de deposição de filmes em substratos FTO, ouro (depositado sobre FTO) e silício. Os substratos utilizados para a deposição dos filmes foram tratados previamente antes da

deposição dos filmes, o tratamento consistiu em lavagens sucessivas dos substratos com isopropanol, clorofórmio e isopropanol, com o objetivo da remoção de possíveis impurezas. Os substratos foram escolhidos de acordo com as necessidades das técnicas para a caracterização dos filmes obtidos.

Os filmes LB foram obtidos utilizando as seguintes condições: 50 μL de solução 0,5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ foram espalhados sobre a subfase aquosa utilizando uma microseringa (Hamilton), velocidade da barreira 100 $\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$ e velocidade de deposição 10 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. O número de camadas foi variado entre 18, 50 e 100 (deposições sucessivas).

Os filmes obtidos pela técnica LB foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia Raman, no infravermelho por ATR e PM-FT-IRRAS, AFM e voltametria cíclica.

2.3. Caracterizações

Espectros de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR foram obtidos dos materiais na forma de pó no modo de reflectância difusa (DRIFT) na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros dos filmes foram registrados pela técnica de PM-FT-IRRAS (Polarization Modulation Fourier Transform Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) utilizando acessório PMA50, operando na região do infravermelho médio, 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} , numa incidência fixa de 80° e com ângulo variável da luz polarizada, em equipamento Bruker Vertex 70.

Os experimentos de espectroscopia Raman dos materiais na forma de pó e dos filmes foram registrados em espectrômetro Raman Renishaw Imaging Microprobe System 3000, utilizando comprimentos de onda de 514 nm, na faixa de 4000 a 180 cm^{-1} e 633 nm, na faixa 4000 a 200 cm^{-1} , utilizando lente objetiva de 50x.

Espectros UV-vis foram obtidos em espectrofotômetro UV-vis Shimadzu UV 2401 PC, na região de 190 a 900 nm, utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm, Hellma.

Os espectros de massa foram registrados em um espectrômetro de massa MICROTOF-Q IITM da Bruker Daltonics (Billerica, EUA), equipado com fonte de ionização *electrospray* ortogonal (ESI). Os espectros foram adquiridos no modo íon

positivo na faixa de m/z 200-3000. A tensão capilar foi fixada em -4500 V e a placa de deslocamento final tensão em -500 V. O fluxo de gás para o nebulizador foi mantida a uma pressão de 0,4 bar, enquanto o fluxo $4\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ secagem do gás a 180°C . A amostra foi solubilizada a $10^{-2}\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ em diclorometano. A amostra foi injetado na fonte ESI, por infusão direta em uma vazão de $6\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O instrumento foi calibrado externo usando o método de calibração melhorada quadrática com uma mistura de clusters de formato de sódio compreendendo íons na faixa de m/z 90,976 a 1382,737. Os espectros simulados MS1 foram obtidos submetendo-se a fórmula molecular do composto para a aplicação padrão de Isótopos (Bruker Daltonics, Billerica, EUA).

Os experimentos de isomerização do ligante 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina e de seus complexos de acetato de rutênio foram realizados utilizando laser pulsado de nitrogênio, Thermo Laser Science modelo VSL-337ND-S, com comprimento de onda de 337,1 nm com largura de pulso menor que quatro nanosegundos com potencia média de 7,2 mW a 30 Hz.

Cálculos semi-empíricos foram realizados utilizando-se programa HyperChem[®] Realise 7, no método PM3, com limite de convergência de 0,01 e com limite de 50 interações.

Experimentos de espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR) foram obtidos em espectrômetro Bruker modelo Elexsys E500, operando na banda X (frequência de 9,5 GHz) em temperatura ambiente e 77 K.

Experimentos de isotermas pressão-área foram realizados em equipamento Nima Tech. Mod. 311D, espalhando-se sobre a subfase aquosa um volume conhecido solução de $0,5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ do composto de interesse, realizando o experimento em diferentes velocidades. Os filmes LB foram obtidos utilizando as seguintes condições: 50 μL de solução $0,5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ foram espalhados sobre a subfase aquosa utilizando uma microseringa (Hamilton), velocidade da barreira $100\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$ e velocidade de deposição $10\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. O número de camadas foi variado entre 18, 50 e 100 (deposições sucessivas).

As medidas de AFM foram obtidas em microscópio de força atômica, modelo PicoSPM I com controlador Pico Scan 2100 acoplado ao controlador MACMode, Agilent. Na aquisição das imagens topográficas foi utilizado o modo de AFM de contato intermitente chamado MAC Mode. Neste caso foram empregados cantilevers

MAC Levers Tipo II (Agilent) com frequência de ressonância nominal em torno de 80kHz e raio da ponta próximo de 5nm.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizadas num potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo CompactStat. As medidas foram conduzidas utilizando célula de três eletrodos. Uma agulha de inox foi utilizada como contra-eletrodo e o eletrodo de referência Ag/AgCl| KCl 3 mol.L⁻¹, ALS. Foi utilizada como solução eletrolítica KNO₃ 0,5 mol.L⁻¹ para meio aquoso.

4. Os Complexos

4.1. O Acetato de Rutênio

Compostos trinucleares de fórmula $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{L}_3]$, onde L = ligante e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 =$ acetato (Ac), conhecido como acetato de rutênio, tem suas propriedades estudadas a muitos anos. Spender e Wilkinson²⁷⁻²⁸ investigaram a química desse tipo de composto em detalhes. Seus trabalhos incluem a preparação de uma série de compostos e variaram sistematicamente o ligante ponte carboxilato e ligantes (L) terminais. Spender e Wilkinson estudaram as propriedades redox (química e eletroquímica) dos complexos, o espectro eletrônico e as propriedades magnéticas. A sua estrutura cristalina foi elucidada por Cotton e Norman²⁹, para o composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{PPh}_3)_3]$, e consiste em uma estrutura triangular de simetria D_{3h} com sítios de rutênio equivalentes, com uma ponte μ_3 -oxo central e seis acetatos em ponte ligando os sítios metálicos, como mostrado na Figura 4.1.1.

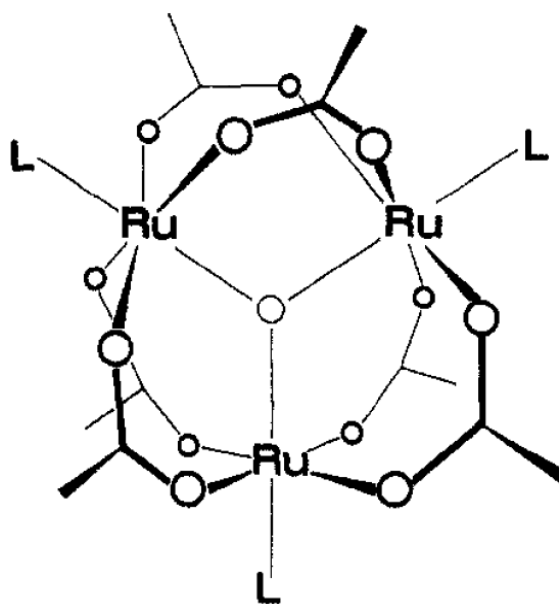


Figura 4.1.1: Estrutura do $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{L}_3]$, L é um ligante terminal. Foram estudados L = piridina, picolina, metanol, pirazina e outros³⁰

As propriedades eletrônicas e eletroquímicas do acetato de rutênio decorrem das interações metal-metal. No acetato de rutênio, embora não exista uma ligação química propriamente dita entre os sítios de rutênio, sua estrutura triangular mantida pelas seis pontes acetatos e μ -oxo central permite um forte acoplamento eletrônico via orbitais π do oxigênio e mais fracamente pelos orbitais dos acetatos. Como resultado

destas interações, o comportamento eletroquímico do acetato de rutênio se assemelha ao de um único íon metálico podendo ser classificado como um sistema altamente deslocalizado pertencente a classe III de Robin-Day³¹, com até quatro processos monoelétrônicos sucessivos representando os cinco estados de oxidação reversíveis ($[\text{Ru}_3\text{O}]^{3+}$, $[\text{Ru}_3\text{O}]^{2+}$, $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+}$, $[\text{Ru}_3\text{O}]^0$, $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1-}$, $[\text{Ru}_3\text{O}]^{2-}$) e acessíveis na maioria dos solventes de uso comum em eletroquímica³².

O espectro eletrônico do acetato de rutênio apresenta elevada absorvidade molar e bandas de absorção compostas por uma série de transições eletrônicas. Para auxiliar na interpretação dos espectros é utilizado o diagrama qualitativo de orbitais moleculares que foi primeiramente desenvolvido por Cotton e discutido por Meyer³⁰. Na construção do diagrama dos orbitais moleculares da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, considera-se a combinação entre os três sítios de rutênio e o átomo de oxigênio. Foi escolhido um sistema de eixos conveniente, como indicado na Figura 4.1.2. Considera-se que o átomo de oxigênio central possui hibridização sp^2 , formando uma ligação σ com cada um dos átomos de Ru, o que deixa o orbital de simetria π (d_z) livre. A combinação dos orbitais d_{zy} de cada íon de Ru com o orbital p_z do átomo do O em simetria D_{3h} , gera dois orbitais a''_2 , um antiligante com caráter metálico e outro ligante com caráter de oxigênio; origina ainda dois orbitais degenerados e'' não ligantes. As interações metal-metal na unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ são provenientes de uma mistura dos orbitais $d_{xz}-d_{xz}$ e $(d_{x^2-y^2}) - (d_{x^2-y^2})$. Os orbitais d_{xz} de cada íon Ru interagem no plano molecular σ_{xy} e sua combinação gera dois orbitais degenerados ligantes e' e um orbital antiligante a'_2 . A terceira combinação é proveniente da combinação de orbitais atômicos $d_{x^2-y^2}$, originando dois orbitais moleculares degenerados e' e um orbital a'_1 , todos não ligantes. Os orbitais $d_{x^2-y^2}$ tem simetria apropriada para interagir também com os orbitais p dos átomos de O dos íons carboxilatos ligados em ponte, proporcionando um mecanismo adicional de interação Ru-Ru; porém esta interação é considerada fraca em relação as outras interações mencionadas anteriormente, e portanto é negligenciada na construção do diagrama. Complementando o diagrama, construído para a unidade central, pode-se incluir a interação com os ligantes terminais. O diagrama qualitativo de orbitais moleculares para a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ esta apresentado na Figura 4.1.3.

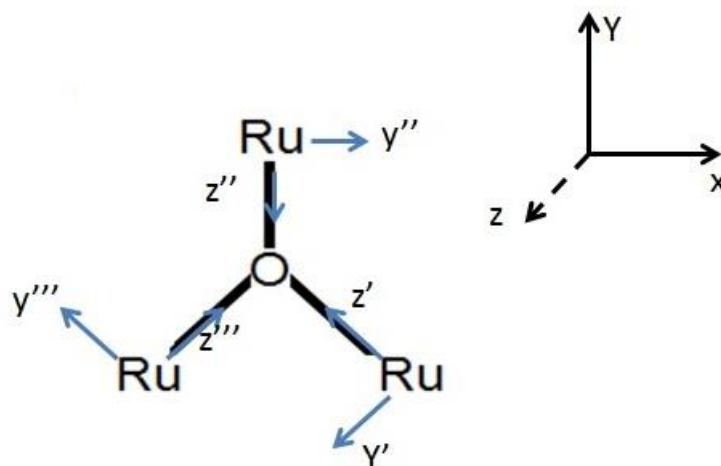


Figura 4.1.2: Sistema de coordenadas utilizado para a construção do diagrama de orbitais moleculares da unidade [Ru₃O]. As coordenadas x', y' e z' indicam coordenadas locais, o sistema de coordenadas para a unidade esta inserido na figura.

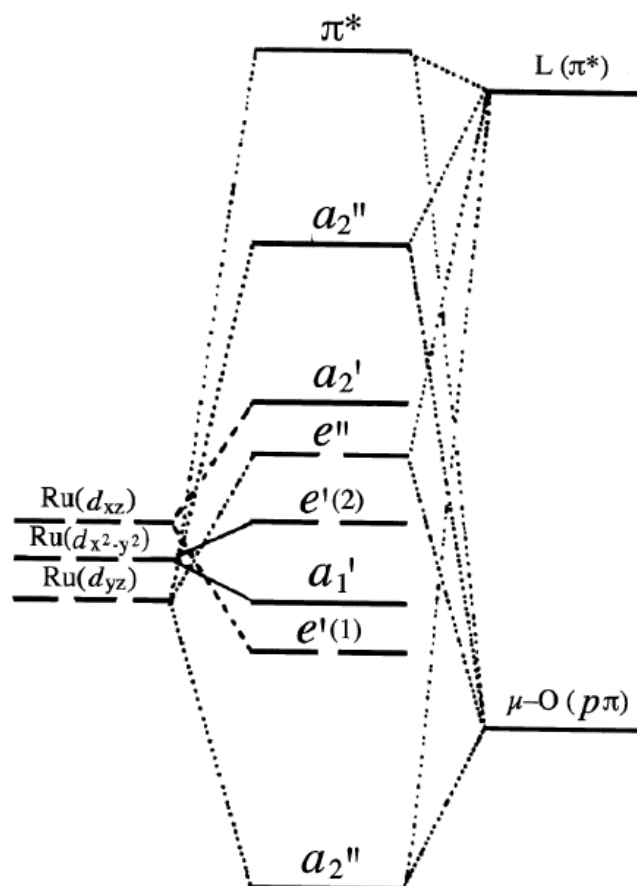


Figura 4.1.3: Diagrama qualitativo de orbitais moleculares para [Ru₃O]. Adaptado de Toma *et alii*³²

O espectro eletrônico apresenta uma banda larga, com máximo na região de 700 nm que é atribuída a transições de carga interna (metal-metal ou intervalência) sendo observada em maior intensidade em compostos contendo Ru_3O^{6+} (que corresponderia a dois dos três sítios de rutênio no estado de oxidação 3+ e um 2+). Observa-se também uma banda na região entre 300 e 400 nm, atribuída às transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT)³², isto é dos íons de rutênio para os ligantes periféricos, normalmente N-heterocíclicos.

Diversos estudos³² vêm empregando clusters trinucleares de acetato de rutênio em química supramolecular, seja como unidades de montagens³², em sistemas para estudo de reações de transferência eletrônica³³⁻³⁴ ou como modificadores de eletrodos³⁵, por meio da auto-organização via ligação tiol em superfície de ouro.

Abe e colaboradores³⁵⁻⁵⁰ vêm preparando diversos eletrodos modificados preparados através da evaporação de solução de complexos trinucleares de acetato de rutênio contendo ligantes sulfeto ou dissulfeto de alquila de modo a formar monocamadas auto-organizadas (*SAM-self-assembly monolayer*) sobre ouro. Tais eletrodos são eletroquimicamente estáveis apresentando até três processos redox em acetonitrila e uma onda redox monoelétrica em meio aquoso. Os autores também vêm investigando diferentes aspectos da coordenação e substituição CO e NO na estrutura dos filmes, além das propriedades cinéticas destas trocas.

4.1.1. Compostos trinucleares de acetato de rutênio contendo o ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina.

Estruturalmente, os compostos de acetato de rutênio apresentam um núcleo central em formato de triângulo, cujos vértices são ocupados por sítios de rutênio unidos entre si por seis pontes acetato periféricas e por um oxigênio central. A caracterização estrutural desses compostos tem sido amplamente estudada por RMN, difração de raios X, porém a técnica de ESI-MS tem se mostrado como uma ferramenta de grande valor para a elucidação estrutural⁵¹⁻⁵². Na Figura 4.1.1.1 esta apresentado o espectro de massa ESI do complexo Rumonoazo obtidos a partir de soluções em diclorometano (10^{-2} mol.dm⁻³), observa-se a presença predominante de um pico centrado em m/z 1228,17, atribuído à espécie Rumonoazo ($[\text{Ru}_3\text{C}_{47}\text{H}_{65}\text{O}_{14}\text{N}_5]^+$), e picos com baixa intensidade centrados em 1200 e 911 atribuídos a presença de impurezas na amostra, solvente e/ou no equipamento (injeção). A confirmação da estrutura foi realizada através da simulação espectral

(Figura 4.1.1.2), utilizando o *software* do equipamento, para a fórmula mínima proposta, $[\text{Ru}_3\text{C}_{47}\text{H}_{65}\text{O}_{14}\text{N}_5]^+$, observa-se grande correlação entre os espectros experimental e simulado.

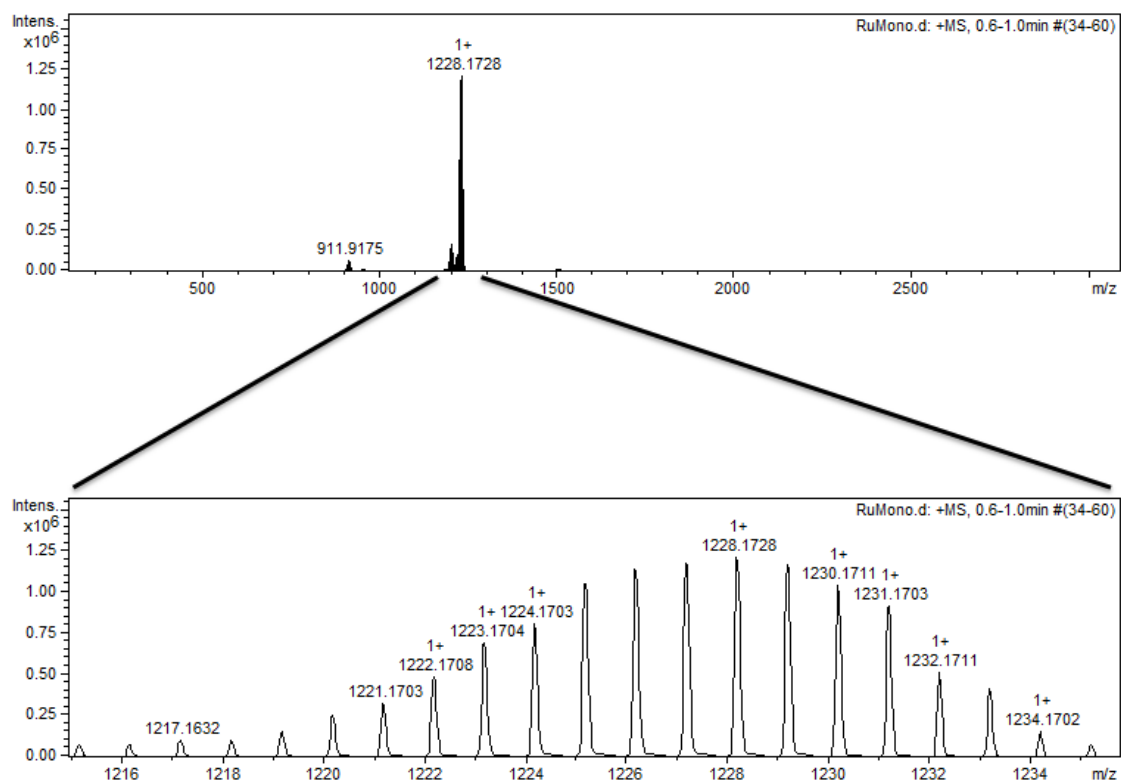


Figura 4.1.1.1: Espectro de ESI-MS do íon Rumonoazo. Na expansão o conjunto de picos isotópicos centrados em 1228,17.

O espectro do composto Rutrisazo apresentou picos, centrado m/z 1776,57, 1228,15 e 727,36, o pico de maior intensidade centrado em 1776, 57 foi atribuído a presença da espécie Rutrisazo e os picos de menor intensidade a presença de impurezas. A simulação da fórmula proposta gerou o espectro similar ao da Figura 4.1.1.3 e ao comparar ao experimental tem-se a confirmação da mesma.

Os picos centrados com m/z 1228,15 e 727,36, a princípio foram atribuídas a presença do composto Rumonoazo e o $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ respectivamente, contudo quando estes picos foram expandidos e/ou simulados estes não apresentam o padrão de distribuição isotópica condizentes com as fórmulas propostas.

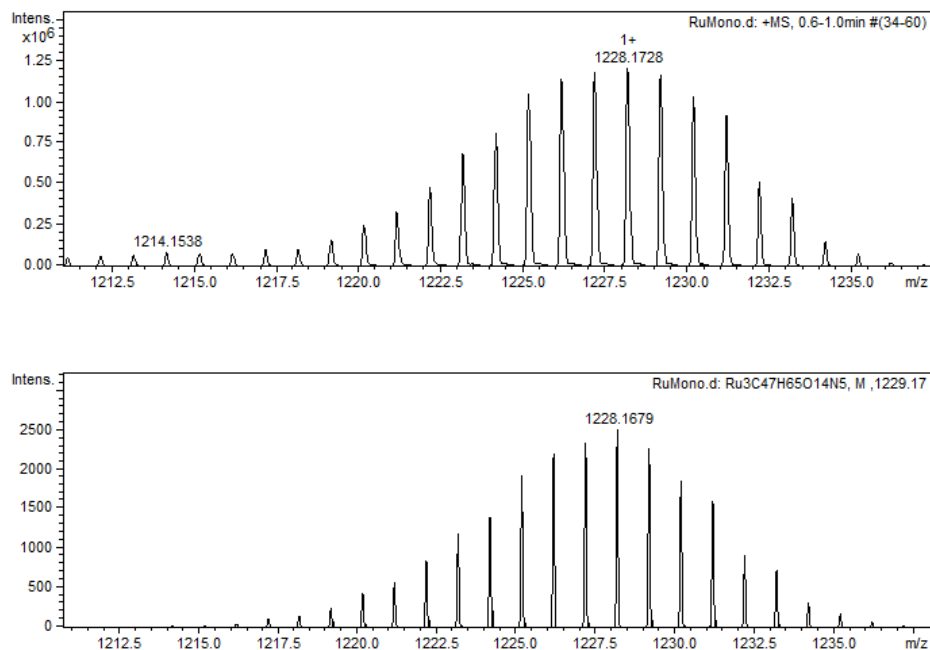


Figura 4.1.1.2: Espectro de ESI-MS do íon Rumonoazo, com expansão do conjunto de picos isotópicos centrados m/z em 1228,17, a cima o espectro experimental e embaixo o espectro simulado considerando fórmula molecular $[\text{Ru}_3\text{C}_{47}\text{H}_{65}\text{O}_{14}\text{N}_5]^+$.

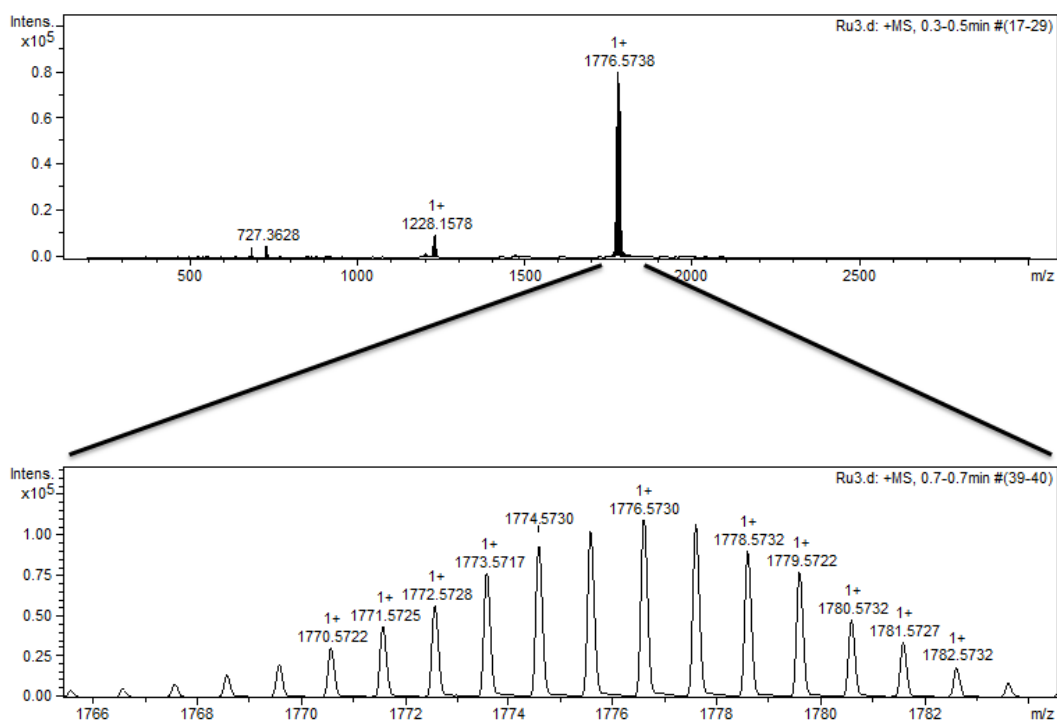


Figura 4.1.1.3: Espectro de ESI-MS do íon Rutrisazo. Na expansão o conjunto de picos isotópicos centrados em 1776,57.

Os compostos sintetizados mostraram-se solúveis em clorofórmio e diclorometano diferentemente do cluster de partida e da maioria dos complexos de acetato de rutênio conhecidos, o que impossibilitou a comparação direta entre os espectros eletrônicos dos compostos sintetizados e o precursor no mesmo solvente. Os espectros mostrados foram obtidos das soluções aquecidas para que se garanta que os compostos estão na forma *trans*. A isomerização do ligante azo será retomado posteriormente neste mesmo tópico.

O espectro UV-vis de *trans*-4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (L) em clorofórmio, exibe bandas características do grupo azo em 250 (banda E não mostrada Figura 4.1.1.4), 356 (banda K intensa), 454 nm (banda R média intensidade)⁵³ e um conjunto de bandas de baixa intensidade na região de 600 a 750 nm atribuídas a transições do grupo azo conjugado aos grupos aromáticos vizinhos (Figura 4.1.1.4). O composto [Ru₃O(ac)₆(pic)₂(4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina)] exibe um espectro que tem o mesmo perfil do ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina, no entanto a atribuição da natureza das bandas é diferente. Na região de 375 nm a banda foi atribuída a transição MLCT (do núcleo Ru₃O para os ligantes picolina e principalmente de 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina) e bandas K e R de L encobertas. Na região de 600 a 750 nm há bandas internas MMCT de Ru₃O sobrepostas às transições de L. A brutal diferença nos valores de absorvidade molar entre o complexo e do ligante L (Figura 4.1.1.5) indicam a substituição nos complexo de rutênio.

Os espectros na região do infravermelho dos compostos sintetizados apresentam bandas coerentes com a presença de [Ru₃O(ac)₆] e 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina. (Figura 4.1.1.6) O composto [Ru₃O(ac)₆(pic)₂(4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina)] exibe bandas em 2925, 2853 (ν_{CH}), 1595 (ν_{CC}), 1500 e 1427 (ν_{CO}), 1258 (ν_{asCOC}), 1139 (δ_{CH}), 1030 (ν_{sCOC}), 843 (PF₆) e 682 (π_{CC}). [Ru₃O(ac)₆(4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina)₃] exibe ν_{CH} em 2918 e 2849, ν_{CO} em 1560 e 1421, ν_{COC} em 1258 e 1022, e δ_{CH} em 1143, PF₆ em 844 e π_{CC} em 682 cm⁻¹.^{30,54-55}

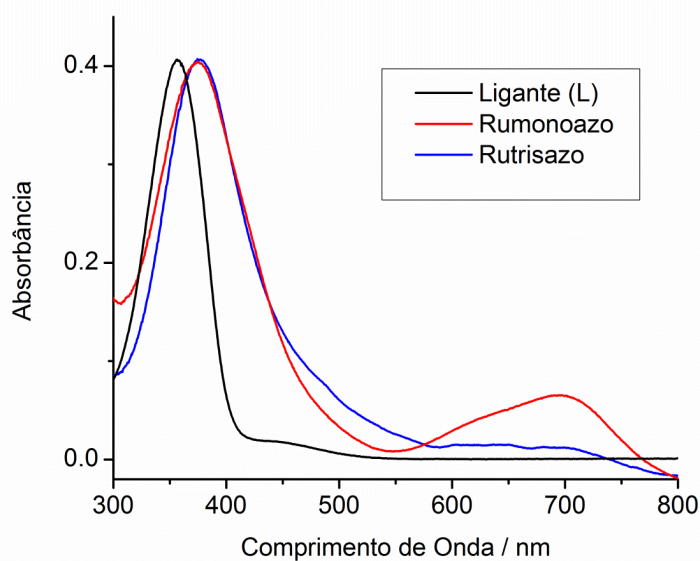


Figura 4.1.1.4 : Espectros eletrônicos dos compostos 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina (**L**), $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{pic})_2(4-(4\text{-dodeciloifenilazo})\text{piridina})]$ (**Rumonoazo**) e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(4-(4\text{-dodeciloifenilazo})\text{piridina})_3]$ (**Rutrisazo**). Os espectros foram normalizados pelo máximo da banda para melhor visualização.

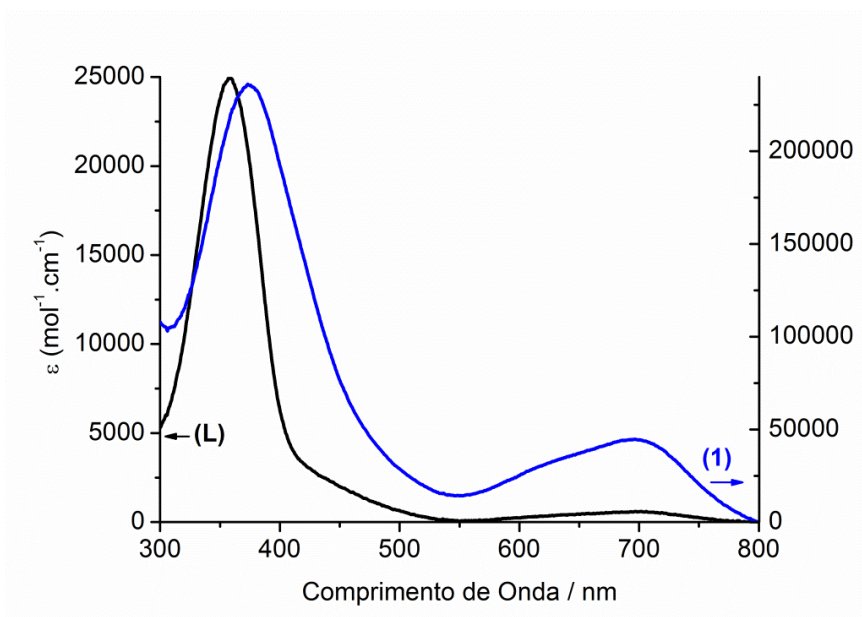


Figura 4.1.1.5: Espectros eletrônicos dos compostos 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina (**L**), $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{pic})_2(4-(4\text{-dodeciloifenilazo})\text{piridina})]$ (**1**). Os espectros sobrepostos em diferentes eixos estão em escala de absorvidade molar, o qual diferencia em uma ordem de grandeza, sendo do complexo mais intensa atribuída a transição LMCT.

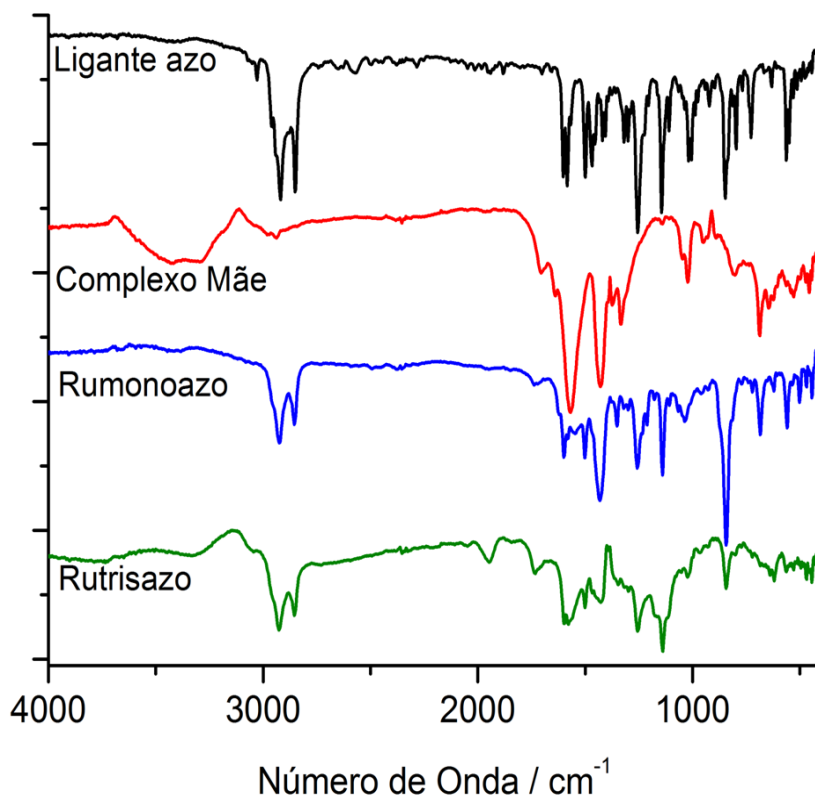


Figura 4.1.1.6: Espectros na região do infravermelho dos compostos 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (**Ligante Azo**), $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{MeOH})_3]$ (**Complexo Mãe**), $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{ac})_6(\text{pic})_2(4-(4\text{-dodeciloxifenilazo)piridina})]$ (**Rumonoazo**) e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{ac})_6(4-(4\text{-dodeciloxifenilazo)piridina})_3]$ (**Rutrisazo**).

Nos espectros Raman dos compostos na forma de pó obtidos com laser com comprimento de onda 514 nm, e diferentemente do infravermelho, foram observados apenas modos que envolvem o azobenzeno. Para o ligante **L** foram observados modos que envolvem o estiramento N=N e anéis aromáticos vizinhos e todos os outros associados a parte aromática do ligante **L** possuem sinal bastante intenso.

Apesar dos complexos apresentarem maior absorvidade molar em 514 nm (Figura 4.1.1.7), os espectros Raman do pó exibiram sinais com menor relação sinal/ruído. Isso provavelmente pode estar relacionado a forma de empacotamento do pó dos materiais, em que para os pós muito finos dos complexos o espalhamento pode não estar sendo favorecido, apesar de estar ocorrendo efeito Raman ressonante. Os espectros obtidos para os complexos apresentam um perfil bastante similar aos

encontrado para o ligante azo livre, com poucas diferenças. As bandas atribuídas aos estiramentos que envolvem a estrutura aromática do azobenzeno, em 1570, 1410 e 1315 cm^{-1} , que aparecem duplicados para o ligante livre e aparece como bandas únicas e largas nos complexos, o que foi atribuído a proximidade das frequências das bandas nos complexos. Além disso, uma banda em 1028 cm^{-1} , atribuída a ν_{SCOC} , é evidenciada apenas nos espectros dos complexos

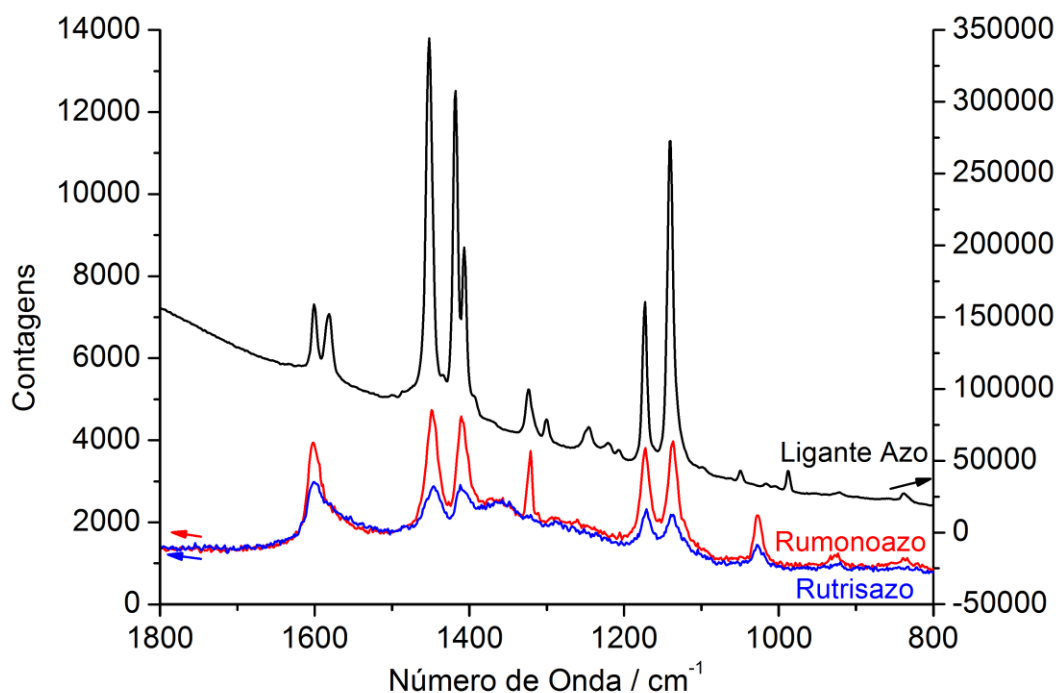


Figura 4.1.1.7: Espectros Raman dos compostos 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina (ligante L), $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{pic})_2(4-(4\text{-dodeciloifenilazo})\text{piridina})]$ (Rumonoazo) e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(4-(4\text{-dodeciloifenilazo})\text{piridina})_3]$ (Rutrisazo). Legendas indicadas no gráfico.

O azobenzeno vem sendo apontado em diversos estudos como material para uso em memórias óticas e transdutores de informações⁵⁶⁻⁵⁸, devido a possibilidade de isomerização através de um estímulo externo. Relatos da literatura mostram que a isomerização *trans-cis* pode ocorrer com a irradiação na banda $\pi-\pi^*$ com radiação UV, e a isomerização *cis-trans* é realizada irradiando-se com luz azul (energia menor que a banda R) ou com aquecimento devido a maior estabilidade termodinâmica da forma *trans*.⁵⁷

Os experimentos de isomerização foram realizados irradiando-se com laser UV soluções dos compostos na forma *trans*, previamente aquecidas para garantir que

apenas este isômero estivesse presente. A isomerização foi acompanhada por espectroscopia eletrônica, pois com a conversão de um isômero em outro, mudanças espectrais são esperadas.

O ligante *trans*-4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (**L**) (Figura 4.1.1.8) apresenta uma banda intensa com máximo em 357 nm. Após uma hora de irradiação com o laser observa-se o surgimento de uma banda em aproximadamente 415 nm, devido a presença do isômero *cis*. Essa banda fica bastante evidente após 4 horas de irradiação. (Figura 4.1.1.9)

Após o experimento, foi testada a reversibilidade da isomerização, através da imersão da cubeta que continha a solução na forma *cis* em água quente por 15 minutos. O espectro eletrônico então apresentou uma diminuição da banda *cis* e retorno ao espectro original. Na Figura 4.1.1.8 é ilustrada a reação de isomerização do ligante (**L**).

No caso do composto Rumonoazo (**1**), devido a banda azo estar encoberta por bandas MLCT, é esperado que a alteração espectral devido a isomerização seja menos perceptível que no caso da Figura 4.1.1.9. Na realidade, após 10 min. de irradiação UV foi observado apenas um pequeno deslocamento no máximo da banda, de 379 nm, do isômero *trans* para 389 nm no isômero *cis* (Figura 4.1.1.10). Até 30 min, as mudanças espectrais observadas são reversíveis por meio do aquecimento da solução. Quando o tempo de exposição ao laser é superior a 30 min, a mudança não é mais reversível, sugerindo a quebra da ligação rutênio-L. Ressalta-se que para o complexo Rumonoazo, a isomerização do Ligante L ocorre de forma muito mais rápida, pois após apenas 10 minutos de irradiação tem-se a estabilização da isomerização. Isso pode estar relacionado a maior absorvidade do complexo na região de excitação pelo laser. Assim, esse resultado sugere que a energia absorvida na transição MLCT é transferida para o ligante L promovendo isomerização da ligação azo. Essa atribuição é suportada pela alta comunicação eletrônica entre o caroço Ru₃O e a parte aromática do ligante L. Essa discussão será retomada quando apresentados os espectros Raman dos complexos imobilizados como filmes LB. Na Figura 4.1.1.11 é ilustrada a reação de Isomerização do composto Rumonoazo (**1**).

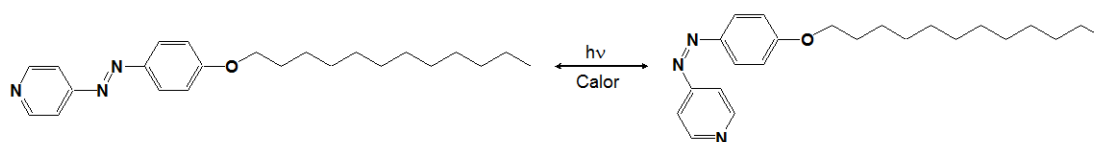


Figura 4.1.1.8: Isomerização do composto *trans* 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina para *cis* 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina, e vice-versa.

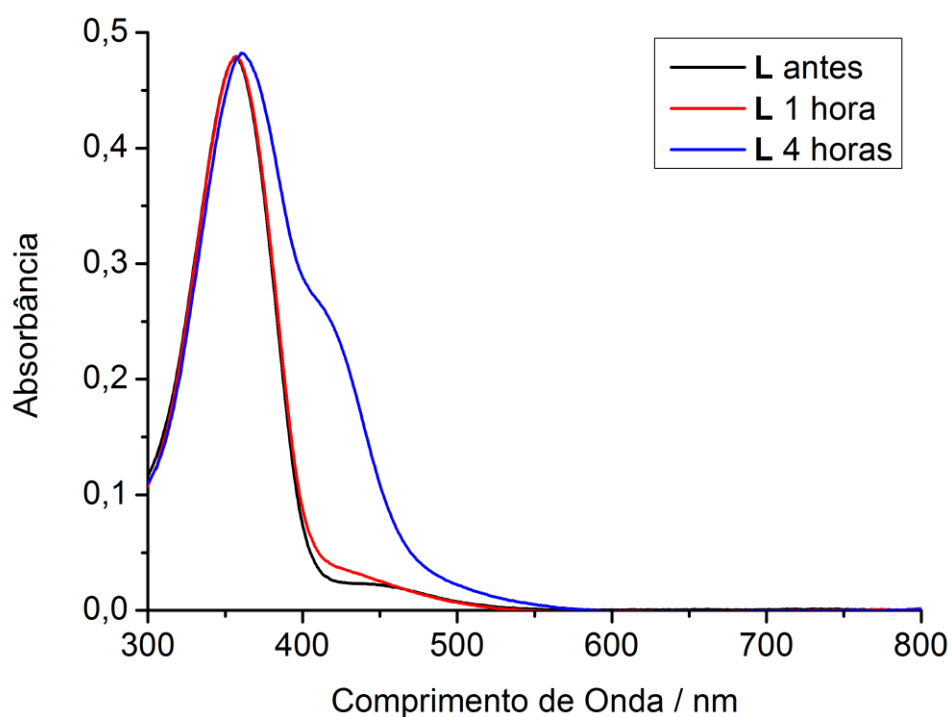


Figura 4.1.1.9: Espectros eletrônicos referente ao experimento de isomerização do ligante (**L**), legenda de cores indicada no gráfico. As curvas foram normalizadas no máximo de absorção, devido a correção necessário em função da evaporação do solvente.

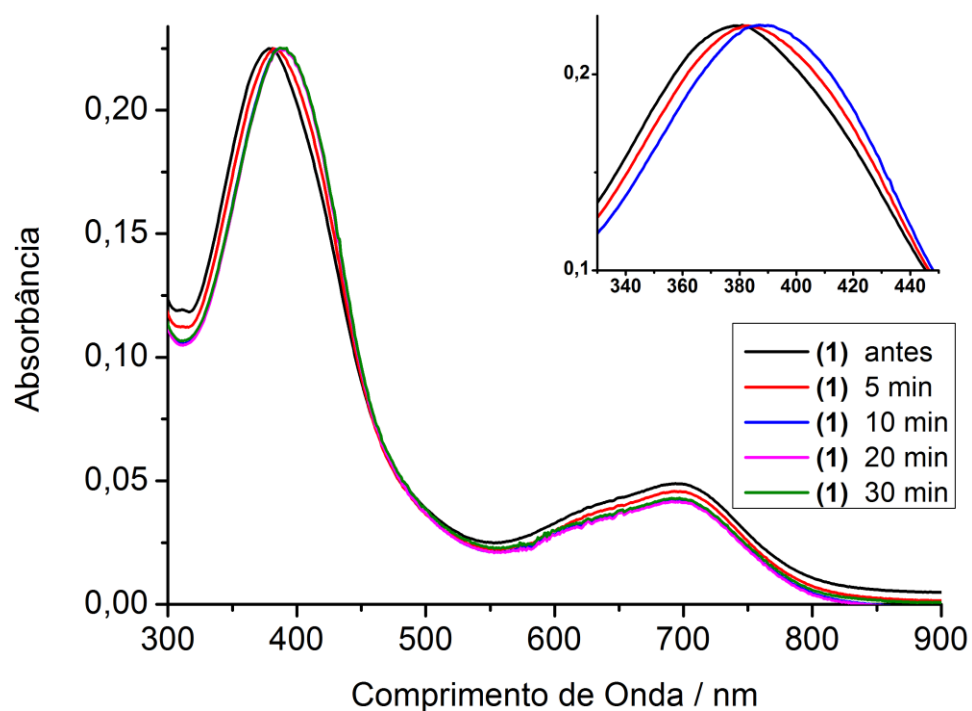


Figura 4.1.1.10: Espectro eletrônico referente ao experimento de isomerização do composto Rumonoazo (**1**), legenda de cores indicada no gráfico. No detalhe, região do máximo que sofre deslocamento é ampliada. As curvas foram normalizadas no máximo de absorção, devido a correção necessário em função da evaporação do solvente.

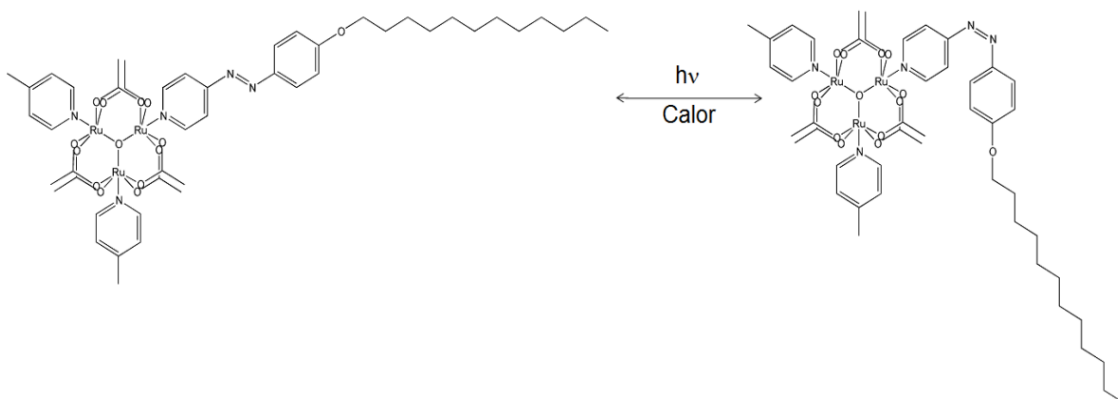


Figura 4.1.1.11: Isomerização do composto *trans*-Rumonoazo para *cis*-Rumonoazo, e vice-versa

4.2. O 2,3,6,7,10,11-hexaidroxitrifenileno

A molécula de 2,3,6,7,10,11-hexaidroxitrifenileno possui estrutura aromática planar e seis pontos de coordenação. Tal estrutura apresenta propriedade eletrônica interessante e de simetria que leva a arranjos auto-organizados⁵⁹⁻⁶³ de elevado acoplamento eletrônico. Assim, sistemas obtidos por rotas orgânicas partindo do hexaidroxitrifenileno, vêm sendo focos de estudos de filmes LB^{59,62-63}. Nesses estudos foi demonstrada a capacidade de trifenilenos substituídos se organizarem na forma de discos, gerando estruturas colunares através de interações $\pi-\pi^*$. A variação no número de cadeias longas inseridas na estrutura leva a obtenção compostos com diferentes simetrias, as quais geram estruturas diferenciadas através de interações $\pi-\pi^*$, tais como pilhas colunares e fios⁶⁴. No entanto, complexos polinucleares contendo ligante hexaoxitrifenileno são pouco estudados⁶⁵⁻⁶⁷ e apenas complexos de ósmio e rutênio são descritos. Estudos relatam para os complexos de rutênio seis processos redox com sete estados de oxidação associados, porém apenas os processos mais positivos são reversíveis, com uma separação de 300 a 330 mV entre os mesmos, o que evidencia a natureza do ligante em manter a comunicação eletrônica entre os sítios. Já para os complexos de ósmio são observados apenas três processos reversíveis em potenciais positivos, os processos em potenciais negativos são irreversíveis ou estão sobrepostos, o que impossibilita a determinação exata do número de processos nesta região⁶⁵⁻⁶⁷. Na literatura também é relatado um exemplo que combina o ligante hexaoxitrifenileno com Bases-Schiff ligados, onde os autores sugerem possíveis propriedades de interesse biológico⁶⁸.

4.2.1. Caracterização da unidade central contendo o ligante ponte HTF coordenado a três íons Fe(III)

Naarmann e colaboradores²³ na busca por um método para a fabricação do HHTP, para a fabricação de cristais líquidos, sugeriram que a trimerização oxidativa do catecol com cloreto de ferro(III) anidro em meio de ácido sulfúrico levaria a obtenção de um produto escuro e que não apresentava solubilidade significativa em solventes orgânicos, além da remoção dos sítios de ferro, para a obtenção do hexaidroxitrifenileno não ser completa.

O produto obtido, na forma sólida apresentou cor azul escuro e mostrou-se solúvel em tetraidrofurano (THF), dimetilsulfoxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF), solventes nos quais foram adquiridos os espectros de UV-vis.

Os espectros eletrônicos apresentaram um conjunto de bandas, sendo que estas foram atribuídas como bandas $\pi-\pi^*$ na região entre 270 a 300 nm, LMCT na região entre 320 e 650 e transições internas metal-metal acima de 700 nm, em comparação com outros compostos trinucleares.(Figura 4.2.1.1)

Percebemos um deslocamento evidente das bandas $\pi-\pi^*$ em função do solvente. Na região do visível também são observadas pequenos deslocamentos, principalmente na banda por volta de 730-750 nm. Na realidade as soluções de Fe_3HTF apresentaram diferenças na tonalidade, variando do violeta em DMSO, roxo em THF até o azul em DMF. Isso será discutido adiante, no item 4.2.2.

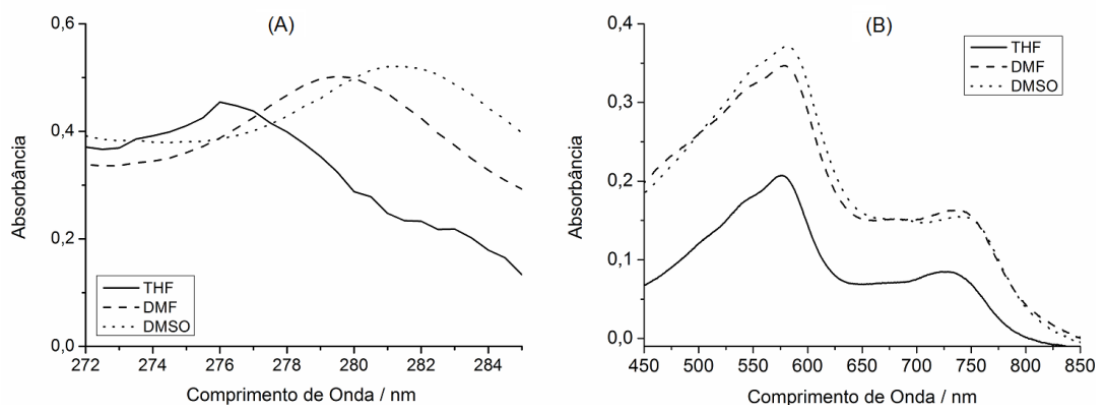


Figura 4.2.1.1: Espectros eletrônicos do composto Fe_3HTF em THF, DMF e DMSO. Em (A) são mostradas as variações observadas na região do UV, onde se encontram as bandas $\pi-\pi^*$. Em (B), a região do visível que compreende as transições atribuídas às MLCT.

O espectro de FTIR do composto sintetizado foi similar ao do ligante livre (Figura 4.2.1.2), com bandas na região entre 1300 a 1000 cm^{-1} associados aos modos C-H no plano e fora do plano e entre 1300 e 1600 cm^{-1} associados aos estiramentos C=C dos anéis aromáticos. Foram observadas alterações significativas na região de 1600 a 1800 cm^{-1} , região das bandas associadas aos modos de vibração C-O e diminuição da intensidade banda O-H em 3300 cm^{-1} , sugerindo a coordenação do íon de Fe^{3+} .⁵⁴⁻⁵⁵

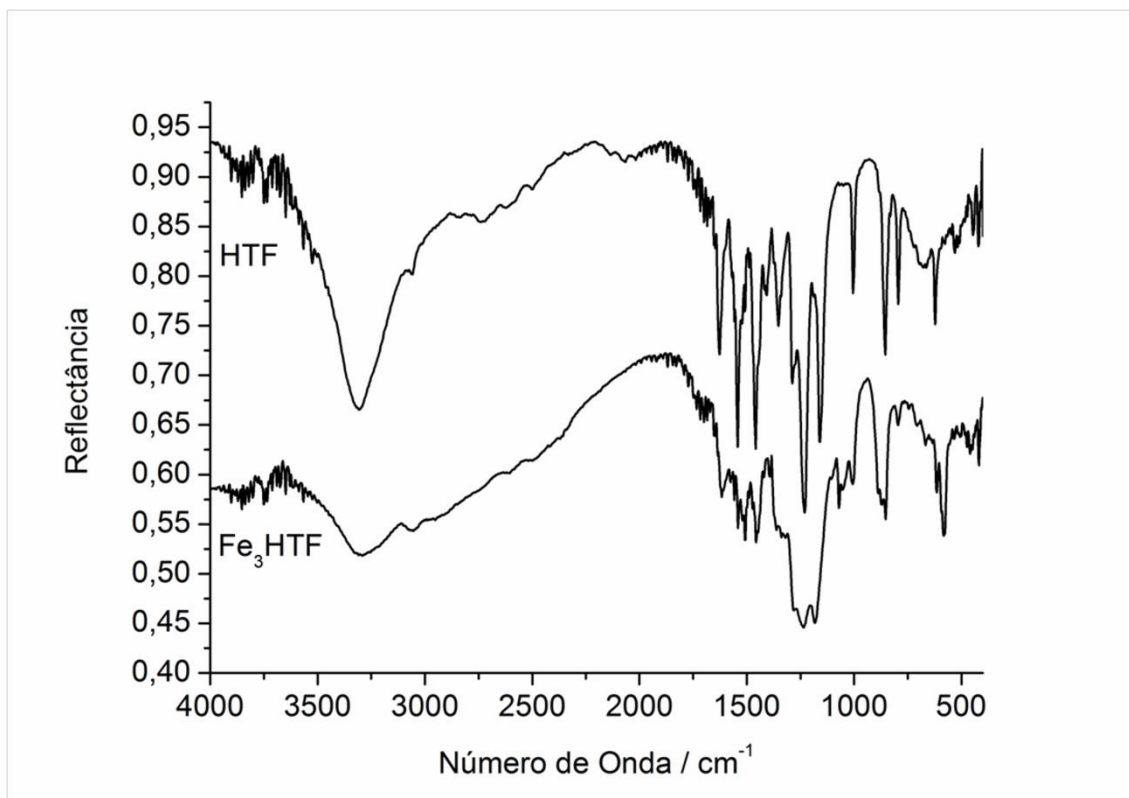


Figura 4.2.1.2: Espectros na região do infravermelho dos compostos hexahidroxitrifenileno (HTF) e hexaoxitrifenileno(III) (Fe_3HTF).

Não foi possível adquirir espectros Raman do ligante HTF livre devido a forte fluorescência, porém o composto Fe_3HTF apresentou bandas em 1618, 1540, 1377, 1274 e 1032 cm^{-1} , utilizando laser 514 nm, com atribuições semelhantes as do infravermelho, o banda em 325 cm^{-1} foi atribuído a modos Fe-O, assumindo a coordenação dos íons metálicos aos resíduos O-doadores do ligante de ponte.

Os espectros EPR (Figura 4.2.1.3) apresentaram sinais típicos de Fe(III) em simetria rômica, um sinal bastante intenso com $g = 2,005$ e largura de aproximadamente 0,3 mT típico de radicais livres. Esse dado quando comparado com dados obtidos para complexos análogos de rutênio e ósmio descritos na literatura⁶⁵⁻⁶⁷, sugere que o ligante está na forma de tris-semiquinona (Figura 4.2.1.4).

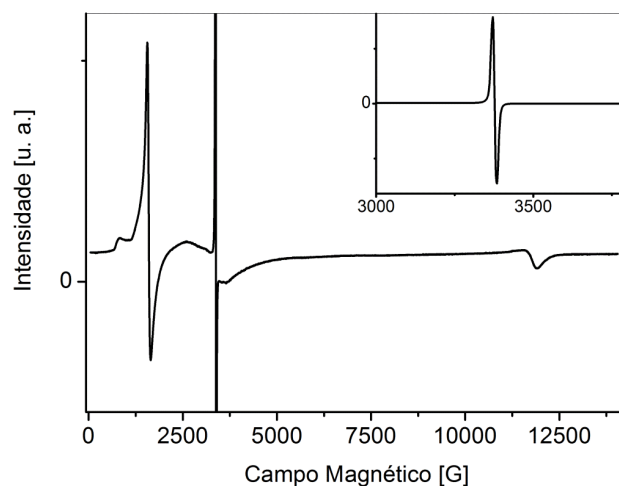


Figura 4.2.1.3: Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica do composto Fe_3HTF .

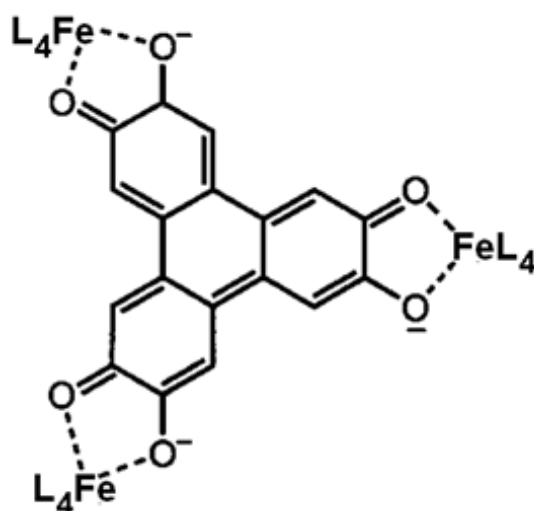


Figura 4.2.1.4: Sugestão da estrutura eletrônica do composto, o qual se encontra no estado oxidação semiquinona.

4.2.2. Caracterização do sistema Fe_3HTF solubilizado em solventes orgânicos.

O complexo hexaoxitrifenilenotriferro(III) deve conter moléculas de solvente completando a esfera de coordenação dos íons de Fe^{III} quando solubilizado em solventes orgânicos (tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF)).

Os espectros eletrônicos registrados nesses solventes apresentam bandas bastante intensas na região do ultravioleta e de baixa intensidade no visível. Para auxiliar na atribuição foi realizado um cálculo PM3 do ligante HTF, utilizando interação

entre configurações. O espectro teórico gerado exibiu um conjunto de 9 bandas no UV envolvendo transições $\pi-\pi^*$. Com base no resultado obtido foi plotado o espectro teórico a partir da Eq. 1⁶⁹, o qual é mostrado na Figura 4.2.2.1. Este conjunto de dados foi utilizado como base para decomposição dos espectros experimentais em THF, DMSO e DMF (restringindo o número de transições ao do cálculo). Na Figura 4.2.2.2 é mostrado apenas o espectro decomposto de Fe₃HTF em DMSO.

$$\varepsilon(E) = \sum_{(i)} a_i \exp(-2,773 (E - E_i)^2 / \Delta_{1/2}^2) \quad a_i = 2,174 \times 10^9 f_i / \Delta_{1/2} \text{ (Eq. 1.)}$$

Onde a partir das energias (E_i) e respectivas forças do oscilar (f_i), pode-se calcular a absorvidade molar (ε) para cada comprimento de onda. A somatória é feita sobre todas as transições com energia E_i e $\Delta_{1/2}$ corresponde a largura de banda a meia altura.

Apesar de na região do UV os espectros de Fe₃HTF também possuem influência de bandas LMCT, o conjunto de bandas $\pi-\pi^*$ obtidas pelo cálculo serviu com uma boa base para a decomposição dos espectros. Com base nas informações obtidas na decomposição, foi verificada a dependência dos máximos em função dos parâmetros polarizabilidade e polaridade, e também de basicidade de Lewis (D.N.) desses solventes (Figura 4.2.2.3). Na Figura 4.2.2.3 é ilustrada a tendência (regular) das bandas decompostas em função dos parâmetros eletrônicos do solvente. Isto se deve a forte interação do meio sobre a estrutura planar do ligante ponte, o qual mantém a comunicação eletrônica entre os sítios metálicos.

As mudanças na região do UV são drásticas devido ao ligante central ser planar e isso influencia na transição eletrônica devido à redistribuição de cargas ser afetada pela presença do solvente. (Figura 4.2.2.4) Quanto maior o valor da relação dipolo permanente / dipolo instantâneo menor a energia da transição e um perfil semelhante é observado para a basicidade de Lewis, já que essa está relacionada diretamente a polarizabilidade da molécula

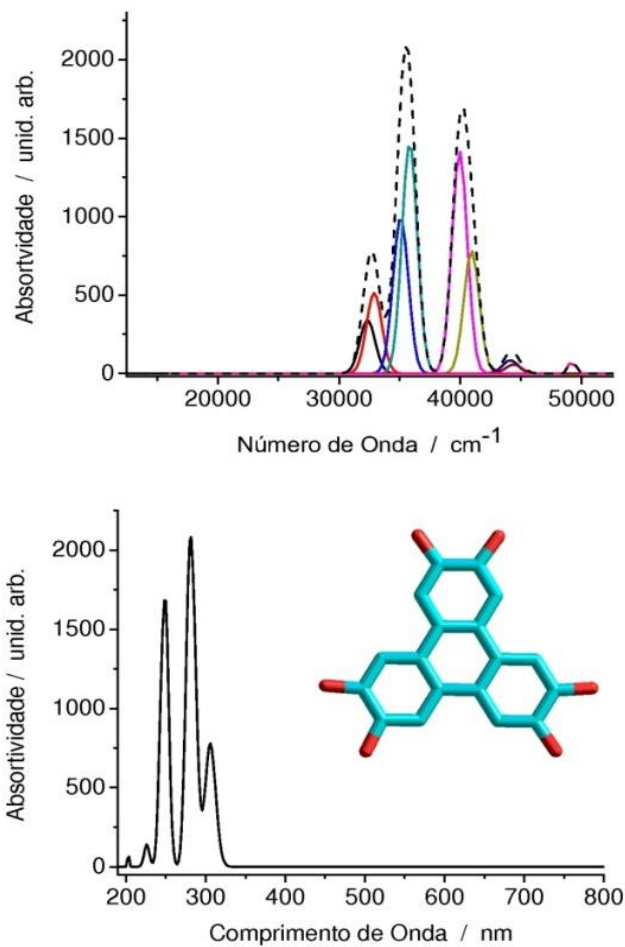


Figura 4.2.2.1: Espectro eletrônico teórico do ligante HTF, gerado por cálculos PM3 e eq. 1 (vide texto). Na figura está plotado o gráfico em função do número de onda e abaixo o gráfico em função do comprimento de onda.

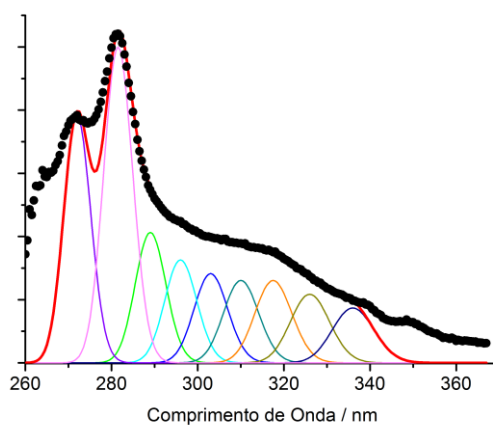


Figura 4.2.2.2: Espectro eletrônico do Fe_3HTF em DMSO. São mostradas curvas gaussianas utilizadas na decomposição da curva experimental.

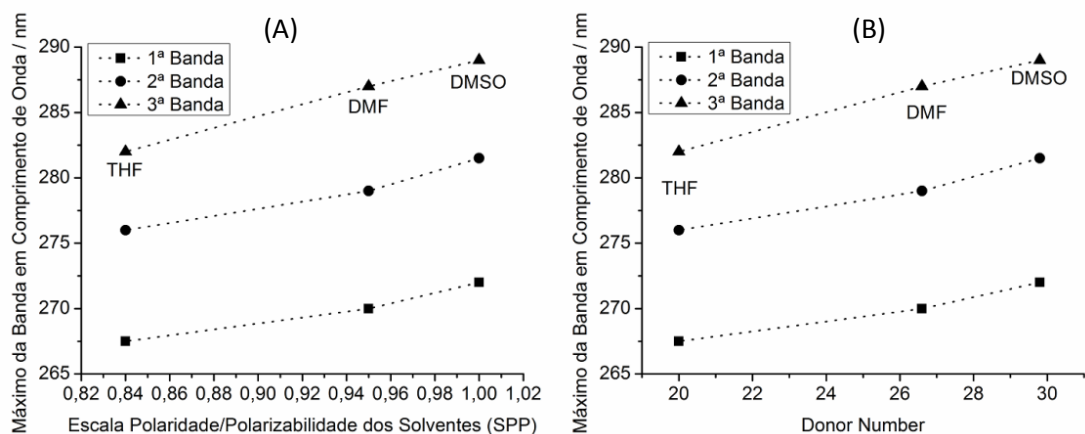


Figura 4.2.2.3: Gráficos da dependência da posição de bandas $\pi-\pi^*$ em função de parâmetros de a) basicidade e b) Polaridade/Polarizabilidade do solvente. Foram escolhidas apenas as três bandas mais intensas, mas a mesma correlação pode ser estendida para todo o espectro.

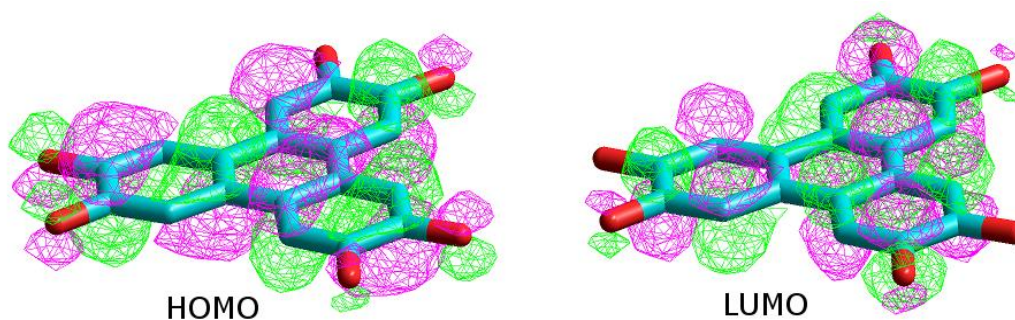


Figura 4.2.2.4: Estruturas de densidade eletrônica do ligante HTF, que devido a sua planaridade tem a redistribuição de cargas afetada pela presença de dipolos permanentes e instantâneos do solvente.

4.2.3. Obtenção de diferentes complexos através da coordenação dos ligantes periféricos: dimetilsulfóxido (dmsO), 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina, piridina, trietilamina e oleilamina.

A partir dos dados discutidos no item 4.2.2. que sugeriram que há substituição de ligantes na esfera de coordenação no complexo Fe_3HTF , planejou-se inserir ligantes dimetilsulfóxido (dmsO), 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina, piridina, trietilamina e oleilamina na unidade. Assim, o composto obtido contendo 1,10-fenantrolina mostrou-se solúvel em THF, o que contém DMSO é solúvel em DMF e DMSO e o com oleilamina é solúvel em clorofórmio. Os demais não apresentam solubilidade significativa nos solventes descritos acima.

Os espectros eletrônicos desses compostos apresentam perfis que são determinados pelo solvente e pelo ligante inserido nos sítios de ferro (Figura 4.2.3.1), isto é, o perfil das bandas $\pi-\pi^*$ é definido pelo solvente enquanto que a região do visível depende mais do ligante inserido. O espectro do composto $\text{Fe}_3\text{HTF-DMSO}$ em DMF possui perfil muito similar ao Fe_3HTF em DMF, porém a região do visível é mais parecida com Fe_3HTF em DMSO. Esse resultado sugere a coordenação do DMSO aos sítios de Fe^{3+} .

Os espectros vibracionais FTIR dos compostos sintetizados são coerentes com a presença da unidade Fe_3HTF e o ligante de interesse na estrutura, são observadas bandas associadas aos estiramentos $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos, na região de 1300 a 1600 cm^{-1} , as bandas associadas aos modos de vibração C-O , indicando a presença do ligante ponte HHTP e estiramentos característicos do ligante de interesse, como por exemplo estiramentos na região de 3000 cm^{-1} associados a estiramentos C-H , no caso da oleilamina.

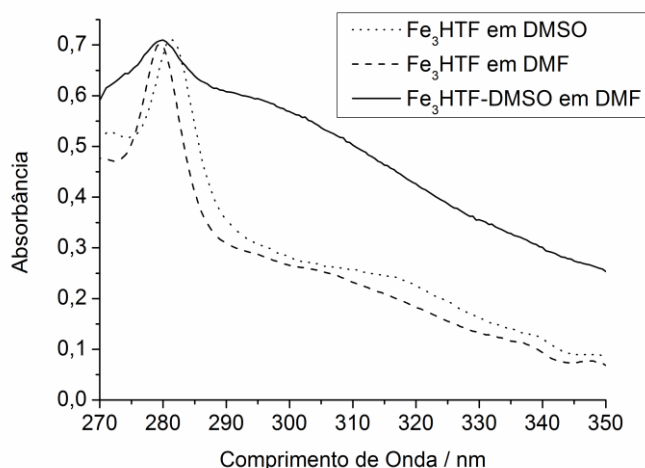


Figura 4.2.3.1: Espectros eletrônicos dos compostos Fe_3HTF e $\text{Fe}_3\text{HTF-DMSO}$ em diferentes solventes. Legenda de cores indicada no gráfico. O perfil de bandas $\pi-\pi^*$ são mais influenciadas pelo solvente, enquanto do visível sofre mais influência dos ligantes inseridos.

O espectro de massa do $\text{Fe}_3\text{HTF-Oleilamina}$, não apresentou pico do íon molecular, e até o momento nenhuma fórmula mínima proposta simulou o espectro obtido. Por meio do resultado de ESI-MS acreditamos que o composto $\text{Fe}_3\text{HTF-Oleilamina}$ é composto por um número variável de ligantes oleilamina na esfera de coordenação dos sítios de Fe(III) além de moléculas associadas por interações de van der Waals.

5. Os Filmes

5.1. Filmes de Langmuir-Blodgett

A técnica de transferência de monocamadas de moléculas anfífilas da interface ar – água a um substrato, é conhecida desde a década de 1930, comumente conhecida como técnica de Langmuir – Blodgett e os materiais gerados conhecidos como filmes LB. Foi a primeira técnica a obter materiais em escala molecular, porém há 80 anos não havia a necessidade de arquiteturas moleculares altamente evoluídas. No entanto atualmente, com a demanda por materiais com propriedades interfaciais, a tecnologia LB mostra-se como uma ferramenta bastante útil.⁷⁰⁻⁷¹

A técnica foi desenvolvida para moléculas anfífilas, porém atualmente são empregados diferentes materiais desde ácidos graxos até nanopartículas.⁷²⁻⁷⁴

A técnica de Langmuir-Blodgett baseia-se na capacidade que algumas moléculas têm de se organizar na interface líquido-ar, como uma forma de minimizar a sua energia livre, formando assim um filme composto por uma única camada de moléculas, que é denominada de monocamada de Langmuir ou camada monomolecular⁷⁰ (Fig. 5.1.1).

Os filmes, geralmente, são formados na interface água-ar e utilizando-se moléculas anfífilas, tais moléculas apresentam uma extremidade hidrofílica e outra hidrofóbica⁷⁰. A parte hidrofílica interage com a água por meio de interações do tipo dipolo-dipolo ou dipolo-dipolo induzido, já a parte hidrofóbica interage por meio de interações fracas com a parte hidrofóbica de outra molécula vizinha. Assim, as moléculas ficam aprisionadas na interface por possuírem a capacidade de formarem dois tipos de interações muito diferentes em uma mesma molécula, como esquematizado na Figura 5.1.1.

Assim, quando moléculas anfífilas são solubilizadas em um solvente adequado (volátil e imiscível com água) e colocadas sobre a superfície da água o solvente evapora, deixando-as orientadas na interface líquido-ar.

Para a fabricação de filmes monomoleculares utiliza-se um equipamento conhecido como cuba de Langmuir (Figura 5.1.2), que consiste em um recipiente, onde é colocada a subfase, normalmente água ultrapura, sob a qual é espalhada a solução do material de interesse e, com o auxílio de barreiras móveis, que tem a função de reduzir a área ocupada pelas moléculas, leva a formação do filme. A cuba

deve ser confeccionada em material inerte para evitar a acumulação de resíduos e posterior contaminação da subfase.⁷⁰

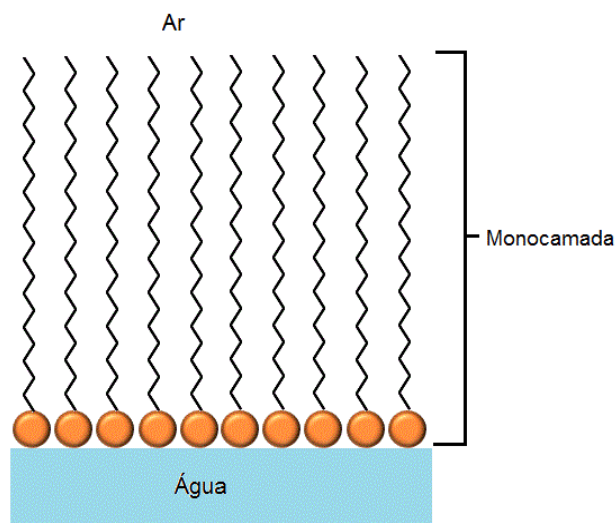


Figura 5.1.1: Esquema de uma monocamada formada na interface água-ar.⁷⁰

O controle em nível molecular oferecido pela técnica LB só é possível com alto grau de pureza e limpeza, tanto de reagentes quanto de equipamentos, uma vez que qualquer tipo de partícula pode atrapalhar a organização em nível molecular.⁷¹

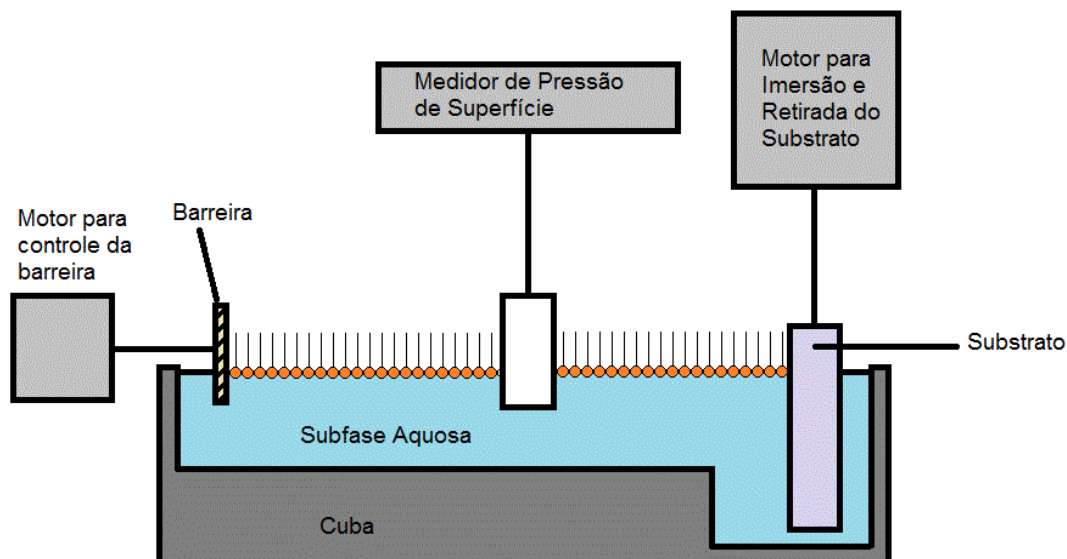


Figura 5.1.2: Esquema da Cuba de Langmuir.

O composto que constituirá o filme é dissolvido em solvente orgânico (clorofórmio, hexano ou diclorometano) e essa solução é espalhada delicadamente sobre a superfície da água. As moléculas assim dispersas começam a ser

comprimidas pelas barreiras móveis e são forçadas a formar um arranjo regular. Se a monocamada for comprimida além do ponto de máxima compactação, as moléculas começam a se agrupar desordenadamente, fenômeno ao qual se dá o nome de “colapso”. O colapso pode ser definido como o máximo que a monocamada pode ser comprimida sem expulsão de moléculas do filme de Langmuir⁷⁰⁻⁷¹.

Os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes são determinados com base na análise dos resultados experimentais das isotermas de Langmuir, Figura 5.1.3. Essas isotermas são constituídas por regiões, as quais se assemelham aos estados físicos. A região em que as moléculas encontram-se distantes umas das outras e não há interações entre as mesmas é chamada de fase gasosa. Com a diminuição da área, as interações entre as moléculas aumentam, levando à condição similar a fase líquida expandida. Com a compressão, aumentam-se as interações entre moléculas, assim como nos sólidos ou líquidos condensados. Nessa região são obtidas as monocamadas.⁷⁰

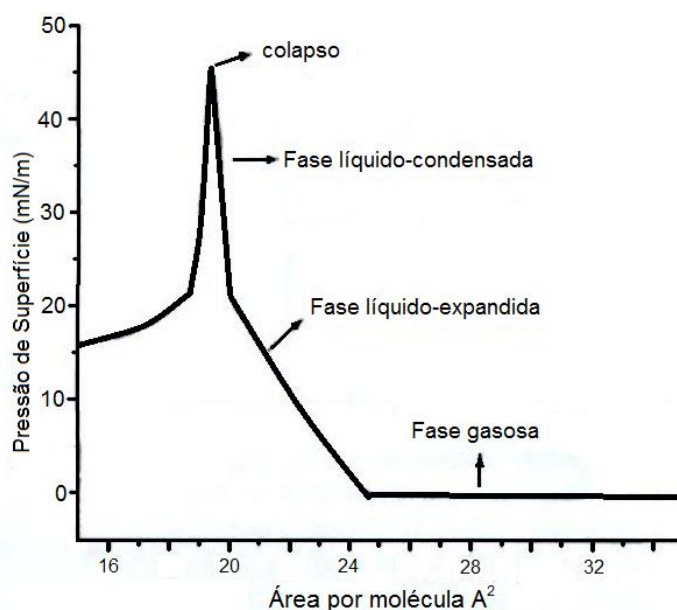


Figura 5.1.3: Isoterma de Langmuir característica. A curva corresponde ao dado obtido para o ácido araquídico.

A área por molécula é a projeção da área que uma molécula ocupa no filme ou na fase sólida. A área é obtida traçando-se uma reta tangente a região correspondente a essa fase.

Uma técnica de caracterização de filmes finos e ultrafinos que fornece informações da composição e orientação dos filmes é a espectroscopia de absorção-

reflexão no infravermelho (Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy - IRRAS)⁷⁵⁻⁸³. Esta técnica foi desenvolvida para o estudo de monocamada e monocamada absorvidas em superfícies metálicas. O IRRAS apresenta vantagens sobre as demais técnicas de infravermelho, pois quando comparada com a técnica de transmissão não necessita da utilização de substratos transparentes no infravermelho e também não é influenciada pelo índice de refração do substrato. (Figura 5.1.4)

A IRRAS é considerada uma técnica bastante interessante devido: (i) ao alto número de informações que oferece, (ii) ao fato de ser não destrutiva e (iii) à possibilidade de análises *in situ* em presença de gases ou líquidos. E também, existe a possibilidade de se utilizar polarização do feixe, que aumenta o potencial da técnica de fornecer informações sobre a organização do filme⁸². A interpretação dos resultados é realizada pela análise das intensidades e formatos das bandas.

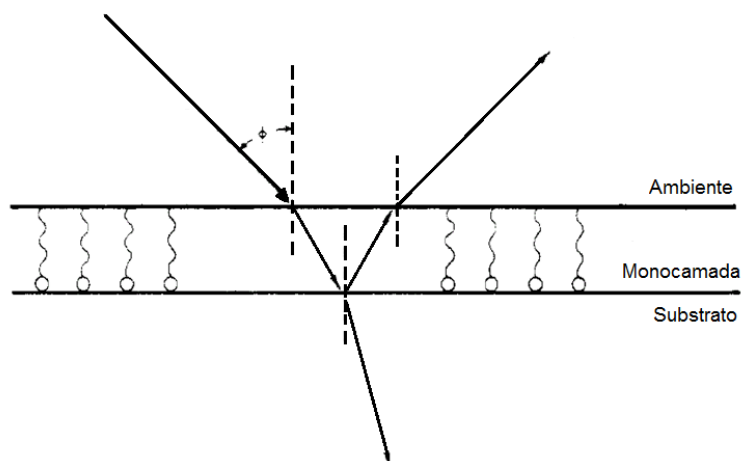


Figura 5.1.4: Representação esquemática da interação entre o feixe de infravermelho com a amostra na técnica de IRRAS. O feixe incide na amostra com um ângulo ϕ , geralmente 80° com relação a normal, o que diminui a contribuição dos modos do substrato no espectro. O feixe pode ser polarizado e assim fornecer informações sobre a orientação no filme. Adaptado de Dluhy⁸³

Outra técnica que pode ser utilizada para a caracterização de filmes finos é a espectroscopia Raman, porém como este tipo de amostra apresenta baixa concentração de material os espectros Raman só são obtidos se existirem efeitos intensificadores como Raman Ressonante e SERS (surface enhanced Raman scattering – efeito de intensificação de espalhamento Raman por superfície).

O efeito Raman Ressonante ocorre quando um composto é irradiado na frequência na qual ele possui uma banda eletrônica de absorção levando a uma forte intensificação do espalhamento Raman.⁸⁴⁻⁸⁶ A maioria das bandas no espectro Raman

é atenuada pela absorção, mas algumas bandas são fortemente intensificadas. Esse efeito é devido ao acoplamento entre transições eletrônicas e vibracionais, e os modos vibracionais intensificados, são os envolvidos na transição eletrônica. Assim, a espectroscopia Raman Ressonante fornece um meio de monitoramento de frequências vibracionais de um cromóforo, independente da matriz.

O efeito de intensificação de espalhamento Raman por superfície⁸⁵ (SERS), consiste na melhoria da intensidade do espalhamento Raman de moléculas, as quais estão em contato com as estruturas metálicas nanoestruturadas da superfície. O fator de intensificação SERS depende fortemente do tamanho e formato das nanoestruturas que dão origem ao efeito. Um valor médio de intensificação SERS é de cerca de 10^6 , sendo que localmente pode atingir até 10^{10} . Atualmente, são aceitos dois modelos para explicar o fenômeno SERS, o modelo eletromagnético e modelo químico.

5.2. Filmes LB do composto derivado de hexaoxitrifenileno-triferro(III) com ligantes oleilamina.

Dentre os compostos derivados do Fe_3HTF , apenas o composto Fe_3HTF – Oleilamina apresentou-se solúvel em clorofórmio o que possibilitou estudos utilizando a cuba de Langmuir-Blodgett.

A obtenção de filmes de Langmuir e das isotermas pressão de superfície versus área (Figura 5.2.1) possibilitaram a obtenção dos parâmetros para a deposição dos filmes de Langmuir-Blodgett. A isoterma da Figura 5.2.1 não apresenta um perfil característico de moléculas anfifílicas contendo cadeias hidrofóbicas extensas e isso foi atribuído a simetria da molécula dificultar o empacotamento. Aumento da pressão de superfície, indicando início da fase líquida expandida foi observada já em valores altos de área. O valor de área ocupada por molécula (A) foi de 650 \AA^2 , um valor de área bastante elevado, o que pode sugerir que o composto carrega moléculas adicionais de oleilamina, ou que o composto possua uma estrutura mais complexa do que a proposta inicialmente.

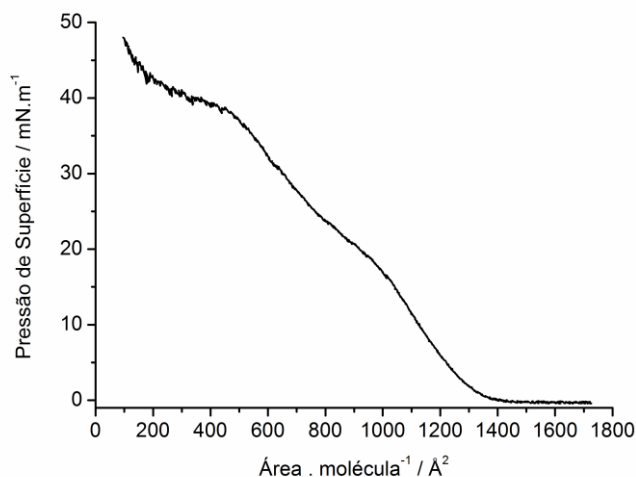


Figura 5.2.1: Isoterma pressão x área do Fe₃HTF – Oleilamina.

Os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes sobre FTO e Au, foram pressão de superfície constante de 25 mN.m⁻¹, 50 µL de solução 0,5 mg.mL⁻¹ e velocidade de deposição 10 mm.min⁻¹ depositando-se 50 camadas.

Os filmes obtidos foram caracterizados por IRRAS com bandas condizentes com a estrutura idealizada dos compostos, com baixa intensidade, ao compararmos os espectros dos filmes com o pó, observa-se uma menor definição das bandas referentes aos modos C=O, C=C e C-H do Fe₃HTF, com a manutenção e relativa intensificação das bandas C-H e C=C da oleilamina, o que sugere que as cadeias alifáticas da oleilamina estão livres e os anéis estão próximos (Figura 5.2.2). No PM-IRRAS foi observado, que na polarização paralela à normal ocorre à intensificação de todos os sinais e a polarização perpendicular ocorre a atenuação dos sinais, isso ocorre porque as moléculas no filme tem seu momento de dipolo orientados de acordo com a normal, causando a intensificação das bandas na polarização paralela e a extinção na perpendicular devido a interação da luz com o plasmon de superfície.⁷⁶

Além do efeito de orientação, como foram observados apenas as bandas referentes a presença da oleilamina, isso pode sugerir que a mesma encontra-se em excesso, o que corrobora a elevada área por molécula encontrada nos experimentos de LB. Se associarmos estas informações ao fato de que nos experimentos de massa este composto não forneceu o pico do íon molecular, podemos assumir que a estrutura é bastante complexa com número variável de oleilaminas coordenadas e outras interagindo por ligações fracas formando uma estrutura grande.

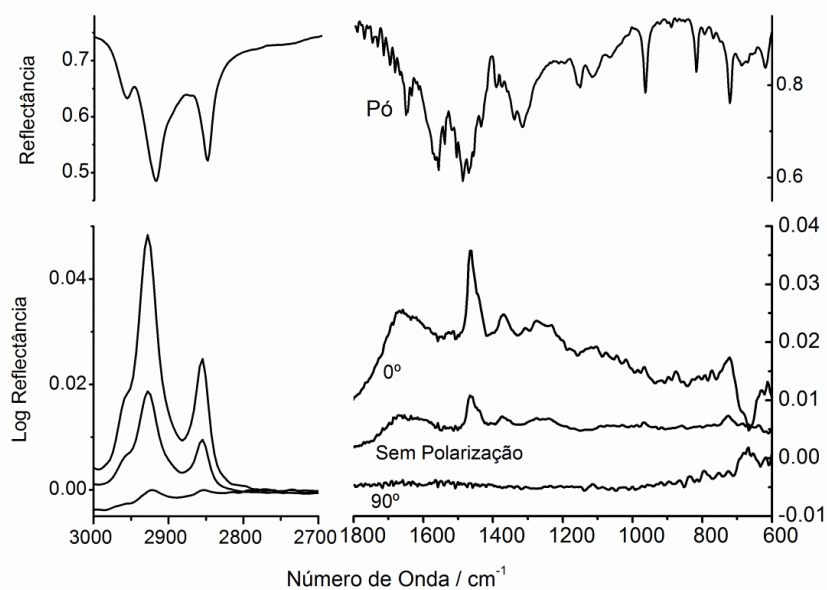


Figura 5.2.2: Espectro IRRAS e PM-IRRAS do filme de Fe_3HTF – Oleilamina, 50 camadas sobre ouro. O filme do pó consiste no espectro DRIFT a fim de comparação.

O filme, assim como a amostra na forma de pó não apresentou sinais observáveis na espectroscopia Raman.

As imagens de AFM (Figura 5.2.3) revelaram que os filmes são bastante homogêneos, não apresentando estruturas definidas, na resolução da medida.

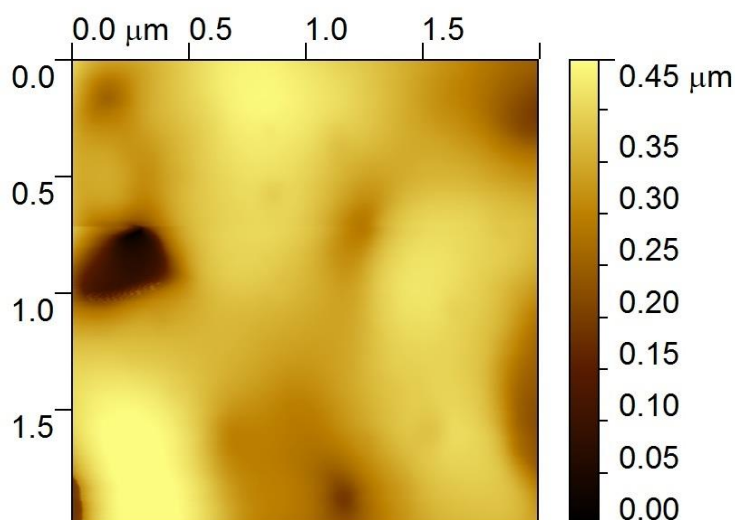


Figura 5.2.3: Imagem de AFM de contato intermitente do filme Fe_3HTF – Oleilamina, 50 camadas sobre ouro.

5.3. Filmes LB dos compostos mono e tris 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina [Ru₃O(ac)₆].

A isoterma obtida para o ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina, Figura 5.3.1 a esquerda, possui o perfil típico de isotermas de Langmuir de compostos anfífilos, com as regiões da isoterma bem definidas, com valor de área.molécua⁻¹, $A = 66 \text{ \AA}^2$, valor comparável a outros ácidos carboxílicos de cadeia hidrofóbica longa, como o ácido araquídico cuja área é de 35 \AA^2 . Para os complexos Rumonoazo e Rutrisazo, as isotermas não apresentam um perfil típico de molécula anfífilica, porém para o composto Runomo a isoterma apresenta-se mais definida do que no composto Rutrisazo. Isso foi atribuído a diferença na simetria entre os dois complexos, que deve resultar em diferentes formas de orientação na interface. Rumonoazo por possuir uma única cadeia alifática pode se orientar de modo análogo a moléculas anfífilicas, ou seja o caroço [Ru₃O] interage com a subfase aquosa e a cadeia volta-se para o ar, já o Rutrisazo por possuir três cadeias alifáticas deve orientar-se de modo que o caroço de rutênios interaja com a subfase e as cadeias alifáticas interagindo com o ar, dificultando a sua orientação na interface. Os valores de A obtidos foram $A = 204$ e $A = 253 \text{ \AA}^2$, para Rumonoazo e Rutrisazo, respectivamente. No entanto, para o Rutrisazo o início da fase líquida se inicia em áreas muito superiores, sugerindo que as interações ocorrem a distâncias mais longas, provavelmente pelo fato da molécula não poder se orientar perpendicularmente à interface.

Para realizar a deposição dos filmes foi escolhida a pressão de 25 mN.m^{-1} , pois a esta pressão as moléculas encontram-se compactadas no estado sólido. Os demais parâmetros de deposição foram 50 \mu L de solução $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, velocidade de deposição 10 mm.min^{-1} , depositando-se 18 e 50 camadas sobre substrato de interesse.

Os filmes obtidos foram caracterizados por IRRAS e os espectros obtidos foram comparados com os espectros de infravermelho obtidos por reflectância difusa, onde foram analisadas as diferenças de intensidade e formato de bandas possibilitando a obtenção de informações sobre a orientação nos filmes.

O filme do ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (**L**), apresentou um espectro IRRAS bastante similar ao obtido para o composto na forma de pó, Figura 5.3.2, com

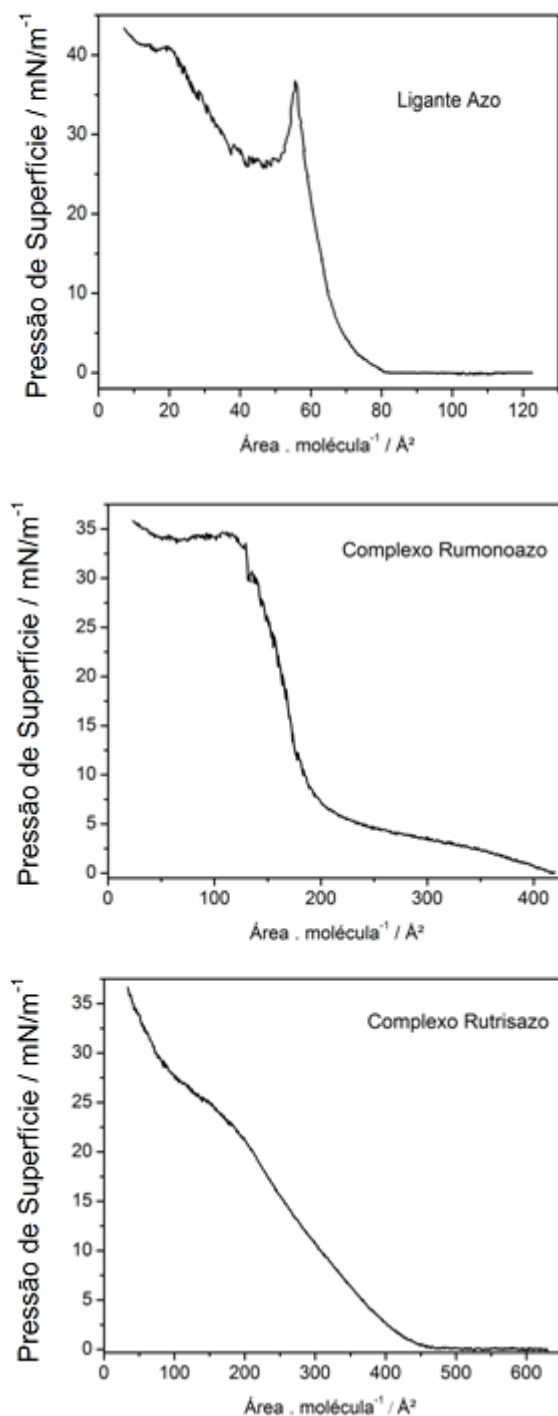


Figura 5.3.1: Isothermas de Langmuir obtidas para os compostos e para o ligante. Em (cima) a isoterma obtida para o ligante **L**, (centro) isoterma do composto Rumonoazo e em (baixo) Rutrisazo, todas a isothermas mostradas nessa figura foram obtidas a velocidade de 95 cm².min⁻¹.

bandas referentes aos modos de estiramento CH e ao estiramento da ligação éter, intensas. Utilizando polarização perpendicular ocorre a extinção do espectro através da absorção do feixe pelo plasmon de superfície. Porém, quando polarizado

paralelamente ocorre a intensificação de todos os modos de ligação nesta direção, ou seja, como ocorreu a intensificação do modo atribuído ao éter, esta ligação deve estar orientada paralelamente a normal, o que sugere a orientação do filme, como ilustrado na Figura 5.3.3.

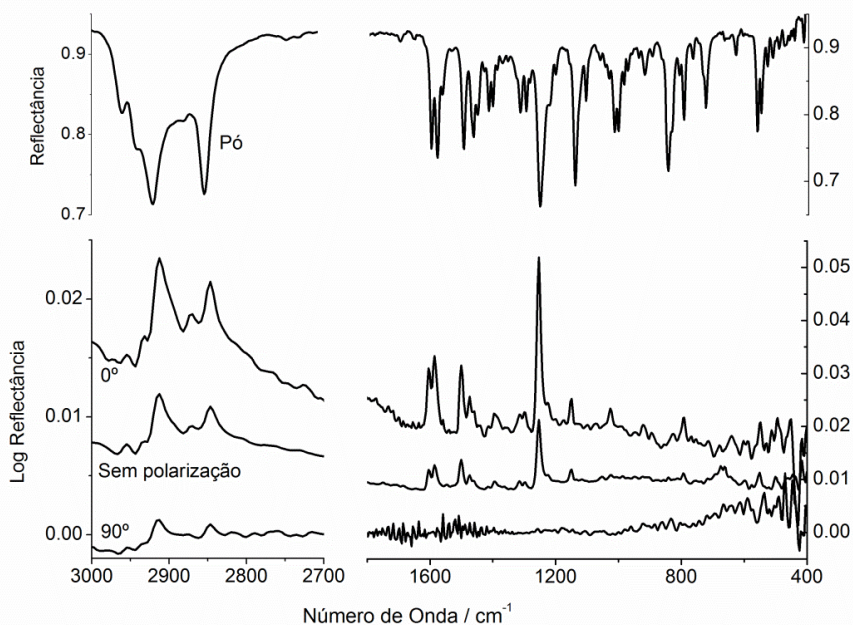


Figura 5.3.2: Espectros FTIR do ligante 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina, (por DRIFT) do pó e por PM-IRRAS do filme 18 camadas sobre ouro.

Além disso, foram observados pequenos deslocamentos batocrômicos nos picos de estiramento CH da ordem de 8 cm^{-1} . Isso provavelmente deve estar relacionado a interações hidrofóbicas entre as cadeias alifáticas que estão orientadas no filme. Deste modo, as vibrações na ligação CH das cadeias alifáticas são perturbados causando uma diminuição na frequência de estiramentos.

O espectro do filme Rumonoazo exibe as bandas associadas aos ν_{CO} e ν_{CC} , com intensidade relativa maior que os associados aos ν_{CH} . Os filmes Rutrisazo diferentemente do Rumonoazo exibe os modos ν_{CH} mais intensos que os associados aos ν_{CO} e ν_{CC} . Isso a priori poderia indicar a estequiometria dos compostos, porém este comportamento não é observado no pó, onde as bandas referentes aos ν_{CH} no Rutrisazo apresentam intensidade similar quando comparados aos ν_{CO} e ν_{CC} , sugerindo que as observações devem-se à diferença de orientação das moléculas no filme. (Figuras 5.3.4 e 5.3.5)

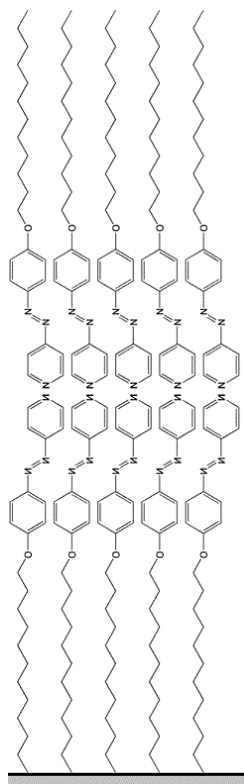


Figura 5.3.3: Esquema sugerido para a orientação das moléculas no filme do ligante com base nas intensificações observadas com luz polarizada. No desenho foi colocada a parte hidrofóbica interagindo com a superfície considerando a sequência de deposição na cuba LB e o modelo clássico de transferência. Não possuímos dados experimentais para saber qual extremidade da molécula deve estar interagindo na primeira monocamada.

No caso do Rumonoazo percebe-se uma grande similaridade entre os espectros do pó e do filme, sem nenhuma banda se sobressaindo. No Rutrisazo, por sua vez, as bandas que encontravam-se bastante alargadas no espectro de pó, no filme encontram-se finas sugerindo que no filme há menos interações entre as moléculas, o que deixaria os grupos mais livres para vibrarem.

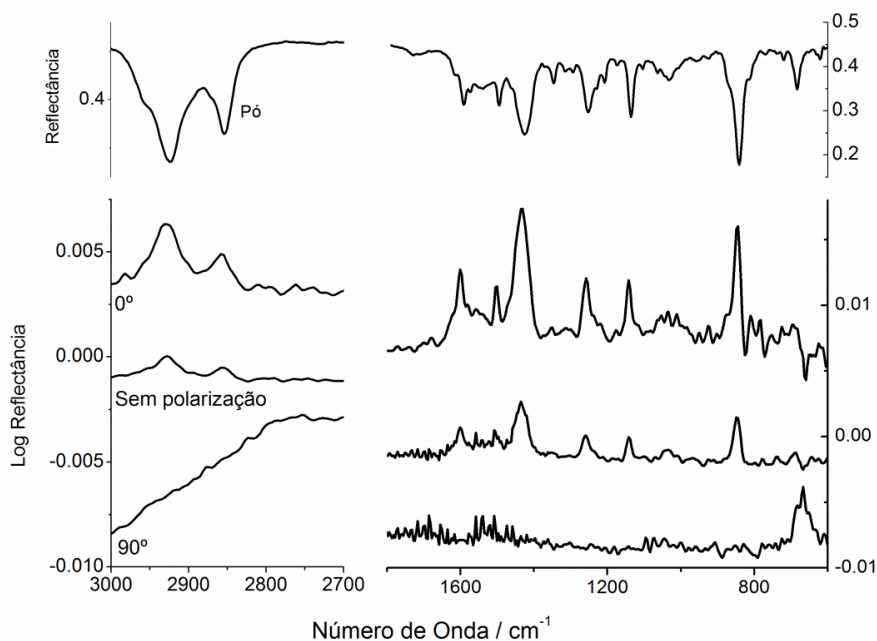


Figura 5.3.4: Espectros vibracionais do composto Rumonoazo na forma de pó e de filme de 18 camadas sobre FTO recoberto com ouro (IRRAS e PM-IRRAS).

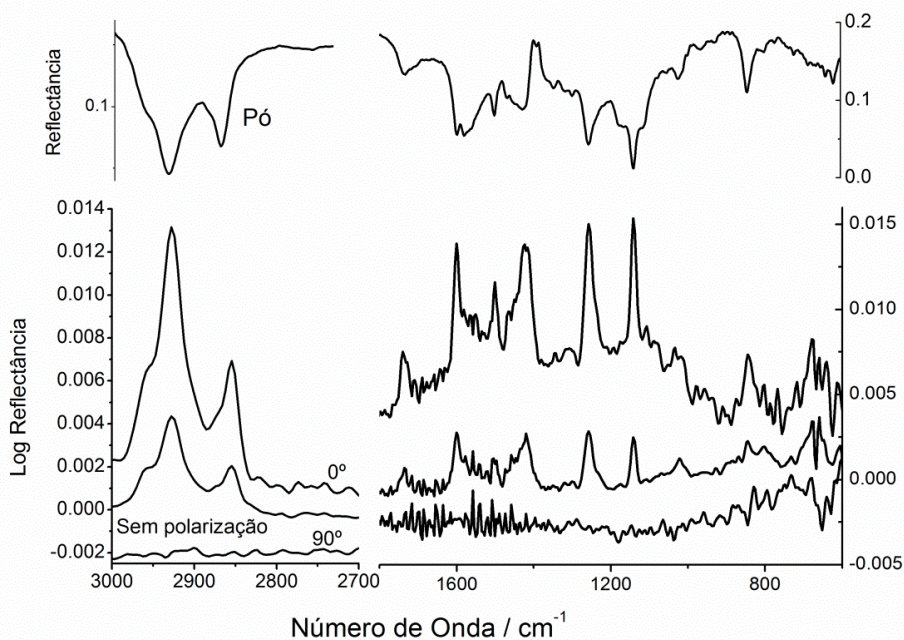


Figura 5.3.5: Espectros vibracionais do composto Rutrisazo na forma de pó e de filme de 18 camadas sobre FTO recoberto com ouro (IRRAS e PM-IRRAS).

Os espectros Raman dos filmes, obtidos utilizando laser 514 nm (Figura 5.3.7) apresentaram o mesmo conjunto de bandas observado nos espectros do pó. O espectro do filme do ligante é pouco intenso e com baixa relação sinal/ruído, diferentemente dos complexos que apresentam sinais intensos e definidos. Outro ponto interessante é que os espectros dos filmes dos complexos apresentam-se bastante intensos diferentemente do que foi observado para o pó. Apesar da frequência do laser ($\lambda = 514 \text{ nm}$) utilizado não coincidir com um máximo de uma banda eletrônica de absorção em nenhum dos compostos (Figura 5.3.6), pode-se observar que existe em ambos os casos uma pequena absorção nessa região, o que deve garantir a presença de efeito Raman Ressonante. Isso é suportado pela forte intensificação dos sinais, onde mesmo na primeira varredura, o espectro Raman dos filmes já é definido, apesar da pequena quantidade de material suportado. Além disso, o conjunto de bandas observados nos espectros corresponde a modos relativos ao azobenzeno, que corresponde a parte aromática do ligante L. Deste modo, considerando o efeito de intensificação na banda MLCT dos complexos indica que existe forte comunicação entre o carço Ru_3O e a parte aromática de L. Isso deve estar relacionado ao fato de observarmos que nos complexos, irradiando em 337 nm, com laser UV, ocorre isomerização da ligação azo em apenas 10 min (Seção 4.1.1).

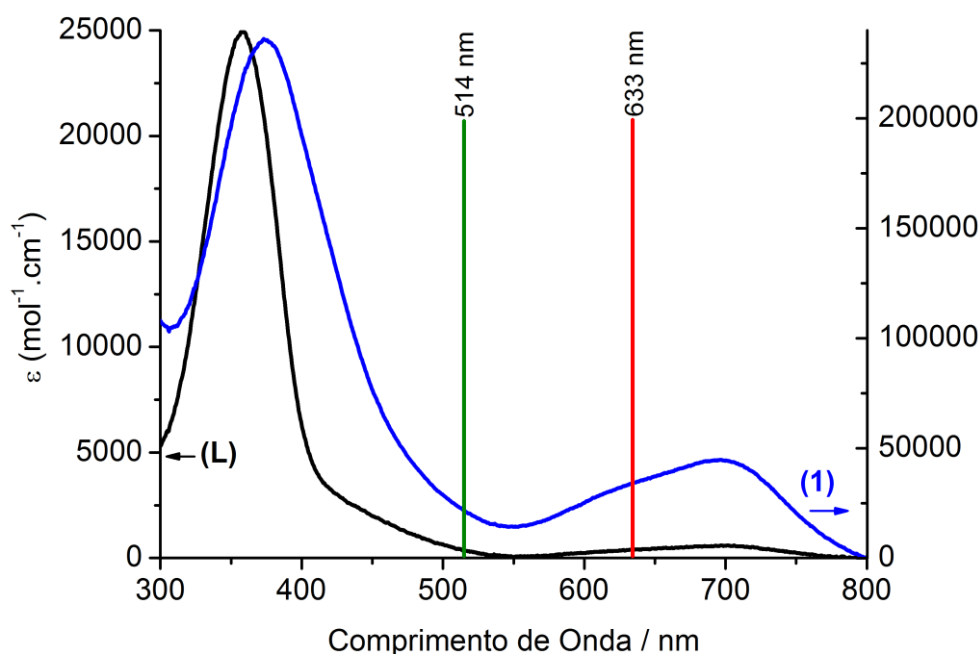


Figura 5.3.6: Espectro eletrônico do ligante (L) e Rumonoazo (1), com destaque para os comprimentos de onda onde foram obtidos os espectros Raman.

A fim de investigar o efeito ressonante, repetimos as medidas de espectroscopia Raman com laser em 633 nm (Figura 5.3.8), região de absorção da banda MMCT para 1 e 2, ou seja, transições eletrônicas de diferentes naturezas das presentes em 514 nm. Para o filme de L foram observados os mesmos modos, porém as intensidade relativas das bandas são pouco distintas das observadas em 514 nm, tanto para o filme (não visível na Figura 5.3.7) quanto para o pó (Figura 4.1.1.7). Nos espectros dos complexos, principalmente no Rumonoazo foram observadas bandas acima de 1000 cm^{-1} que foram atribuídas a modos do azobenzeno e um conjunto abaixo de 400 cm^{-1} que foi atribuído a modos Ru-O e Ru-N, atribuição que reforça a atribuição do UV-vis onde a banda na região de 700 nm foi atribuída a transições internas do centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$, contudo ainda são observados modos referentes ao ligante azo o que sugere que existe uma grande comunicação eletrônica nesses compostos.

É importante ressaltar que a diferença de intensidade no eixo y, é coerente com a absorptividade molar na região de excitação do laser. Os espectros Raman em $\lambda = 633\text{ nm}$ foram em todos os casos mais intensos que com $\lambda = 514\text{ nm}$, isso deve-se a maior absorptividade molar em 633 nm, isto é, o ligante L apresenta ϵ de $360\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ em 514 nm e 400 em 633 nm, já o Rumonoazo (1) apresenta ϵ de 22000 em 514nm e $33900\text{ mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ em 633 nm.(Figura 5.3.6) Essas comparações foram possíveis uma vez que os espectros estão normalizados em função da potencia do laser, medida na posição da amostra. (Figura 5.3.9)

O efeito SERS é sugerido devido à melhor relação sinal - ruído ser obtida para os filmes que estão imobilizados sob ouro, efeito esperado uma vez que os substratos foram gerados depositando ouro sobre FTO, que possui alta rugosidade devido a pontas e arestas dos cristalitos de óxido de estanho. Vale ressaltar que há intensificação SERS, mas o perfil do espectro é determinado pelo efeito ressonante. A Figura 28 mostra diversos espectros Raman de filmes de Rumonoazo e Rutrisazo depositados em diferentes substratos. O perfil do espectro é sempre o mesmo, mudando apenas a intensidade. Sobre Au o fator de intensificação foi de 10x se comparado a silício ou FTO. (Figura 5.3.10)

Assim, estes filmes apresentam efeitos Raman Ressonante e SERS acoplados.

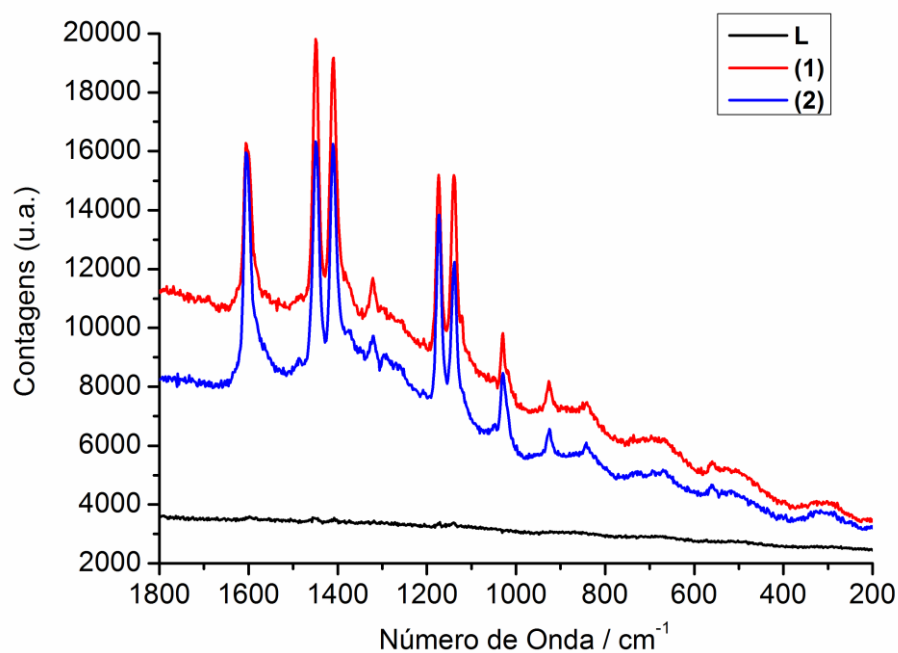


Figura 5.3.7: Espectros Raman dos filmes do ligante 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina, na legenda representado por **(L)** e dos complexos Rumonoazo, representado por **(1)** e Rutrisazo **(2)**, obtidos utilizando laser com comprimento de onda de 514 nm.

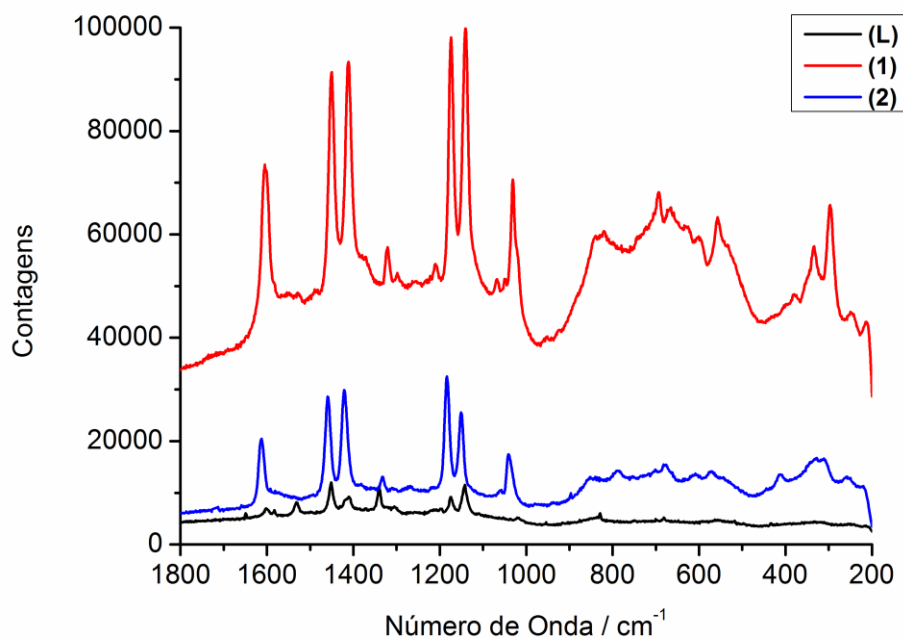


Figura 5.3.8: Espectros Raman dos filmes do ligante 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina, na legenda representado por **(L)** e dos complexos Rumonoazo, representado por **(1)** e Rutrisazo **(2)**, obtidos utilizando laser com comprimento de onda de 633 nm

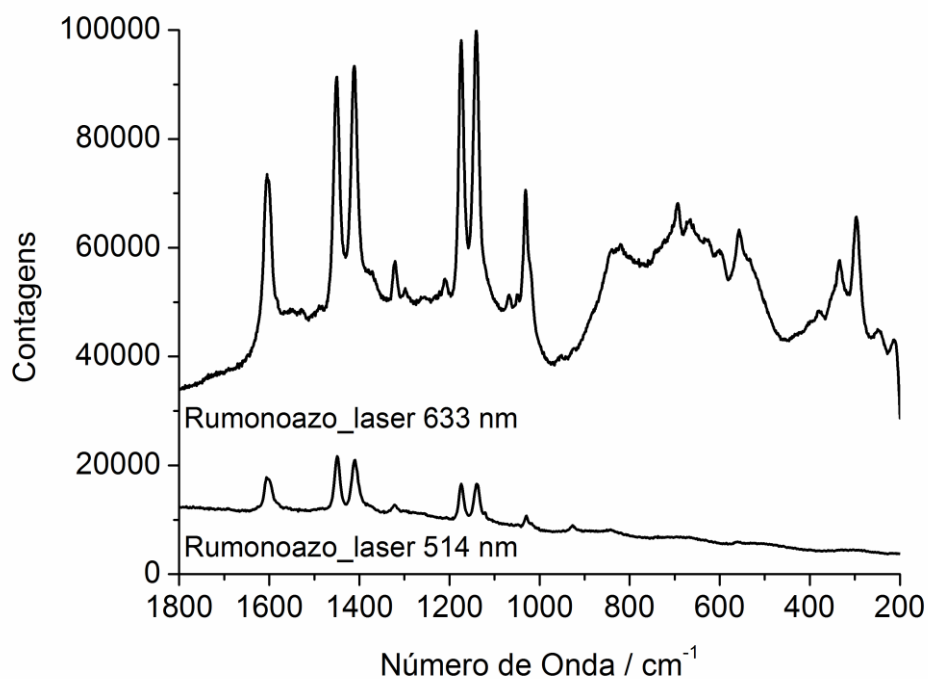


Figura 5.3.9: Comparação entre os espectros Raman do composto Rumonoazo, em diferentes comprimentos de onda de laser.

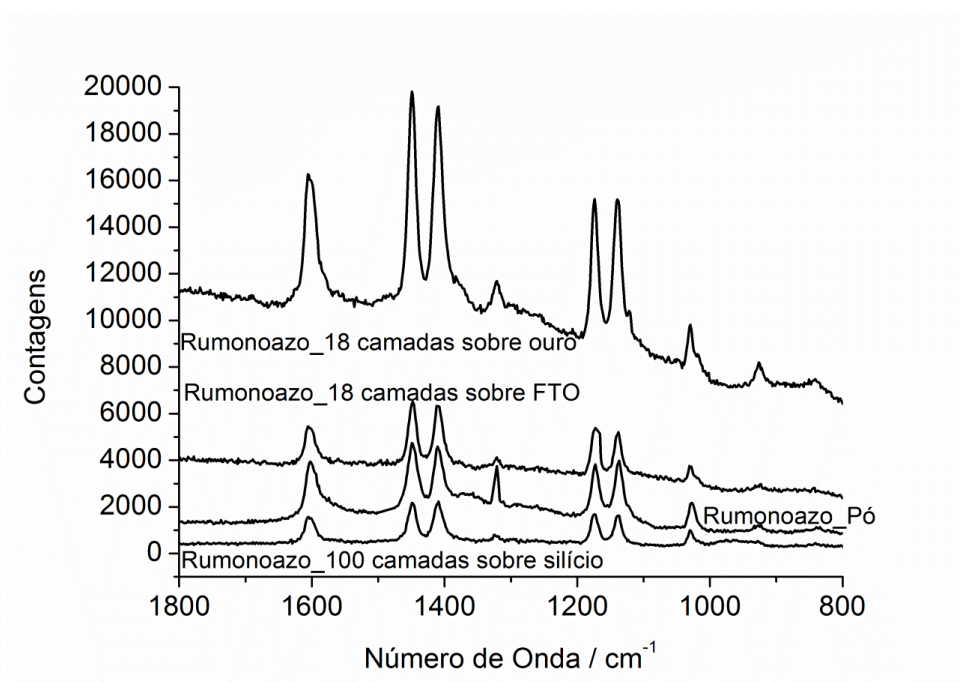


Figura 5.3.10: Espectros Raman do pó e dos filmes de Rumonoazo, utilizando laser com comprimento de onda de 514 nm, em diferentes substratos.

Os resultados das isotermas e de espectroscopia IRRAS indicaram diferenças no tipo de empacotamento dos filmes. Assim, imagens topográficas por AFM foram obtidas para dar mais suporte a caracterização dos filmes.

Na Figura 5.3.11 é mostrada a imagem do substrato de silício, que foi utilizado como suporte dos filmes analisados por AFM, o qual é considerado atômicamente plano, onde se observam pequenas estruturas da ordem de 50 nm, homogeneamente distribuídas.

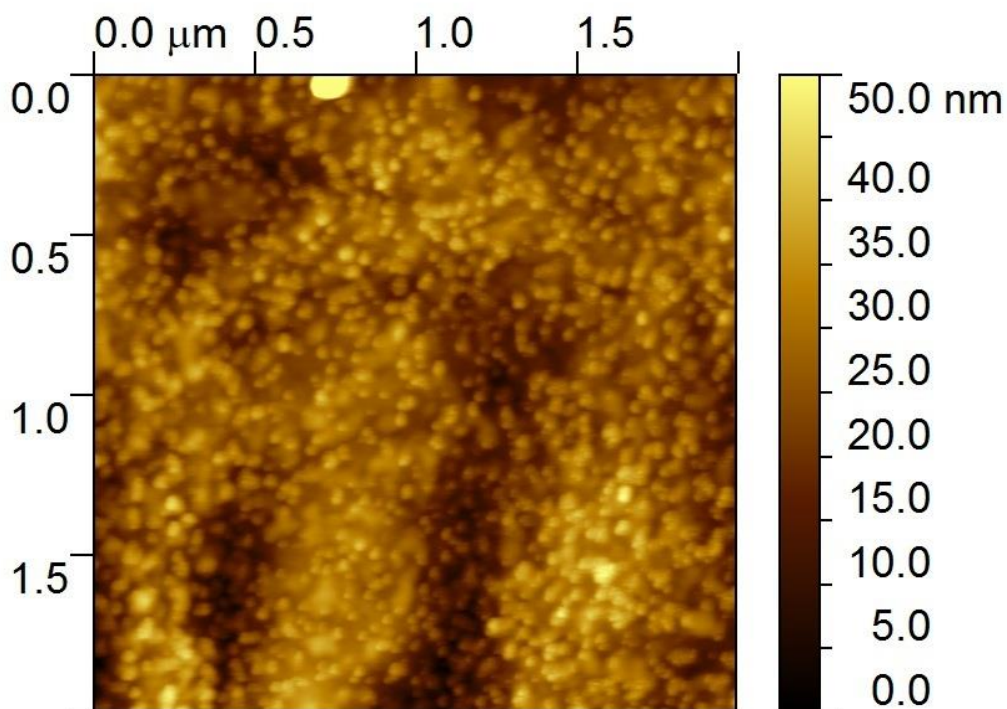


Figura 5.3.11: Imagem de AFM de contato intermitente do substrato de silício.

Nos filmes do Rumonoazo (Figura 5.3.12) observa-se a presença de estruturas maiores, contudo o filme apresenta-se bastante homogêneo. As estruturas encontradas são da ordem entre 80 a 100 nm. O filme Rutrisazo (Figura 5.3.13) apresenta também grande homogeneidade e estruturas visivelmente maiores do que o Rumonoazo, as estruturas neste caso são da ordem de 170 nm. Essas diferenças indicam diferentes orientações entre os filmes e suportam nossa atribuição. (Figura 5.3.14)

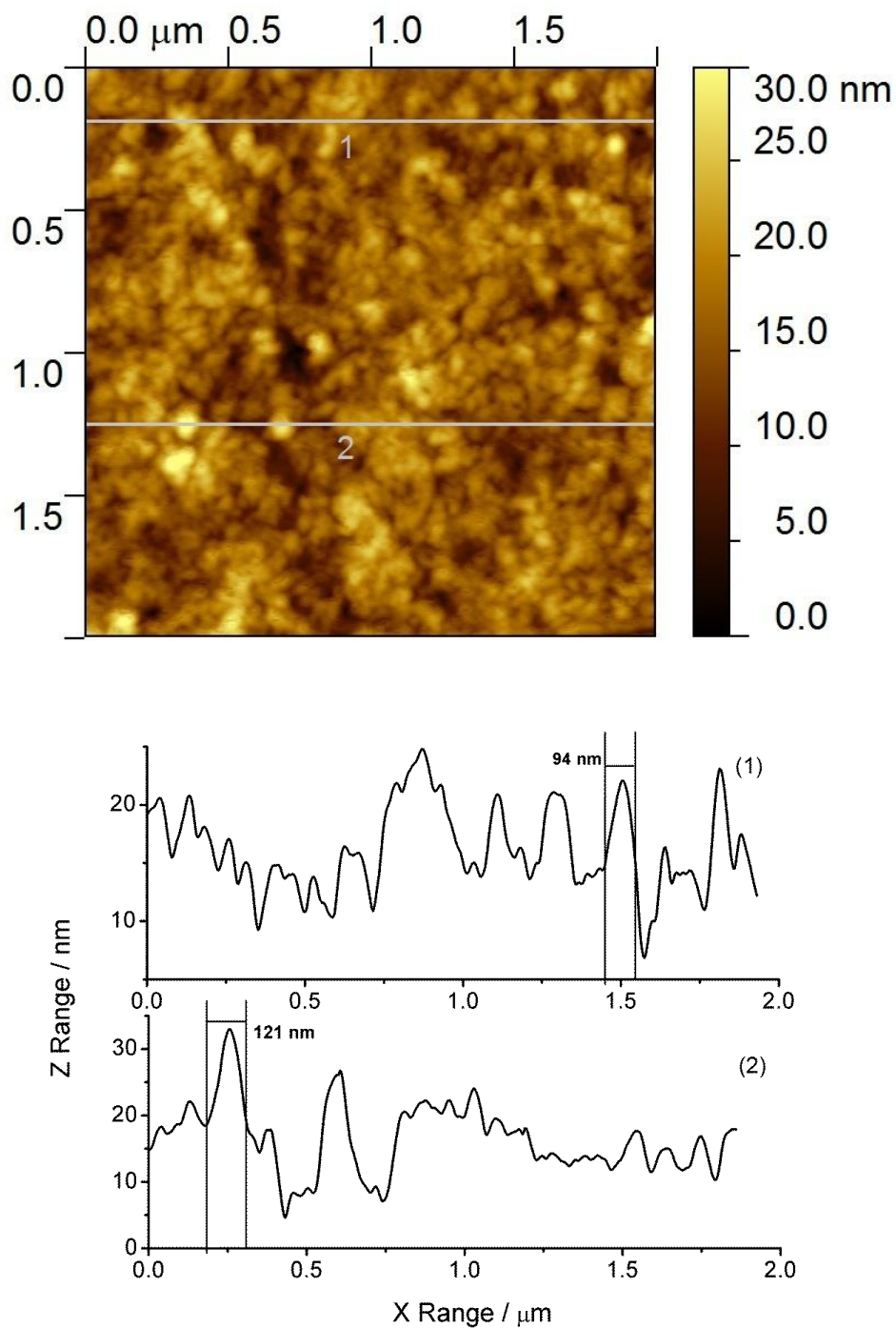


Figura 5.3.12: Imagem de AFM de contato intermitente do filme Rumonoazo de 18 monocamadas sob silício (cima) e dos perfis referentes aos pontos indicados na imagem (baixo). Algumas estruturas representativas foram selecionadas a fim de ilustração.

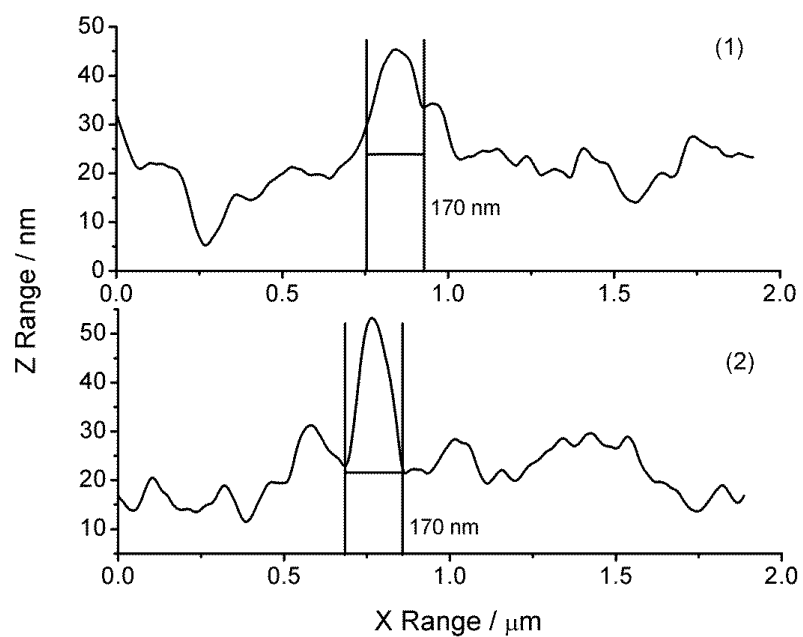
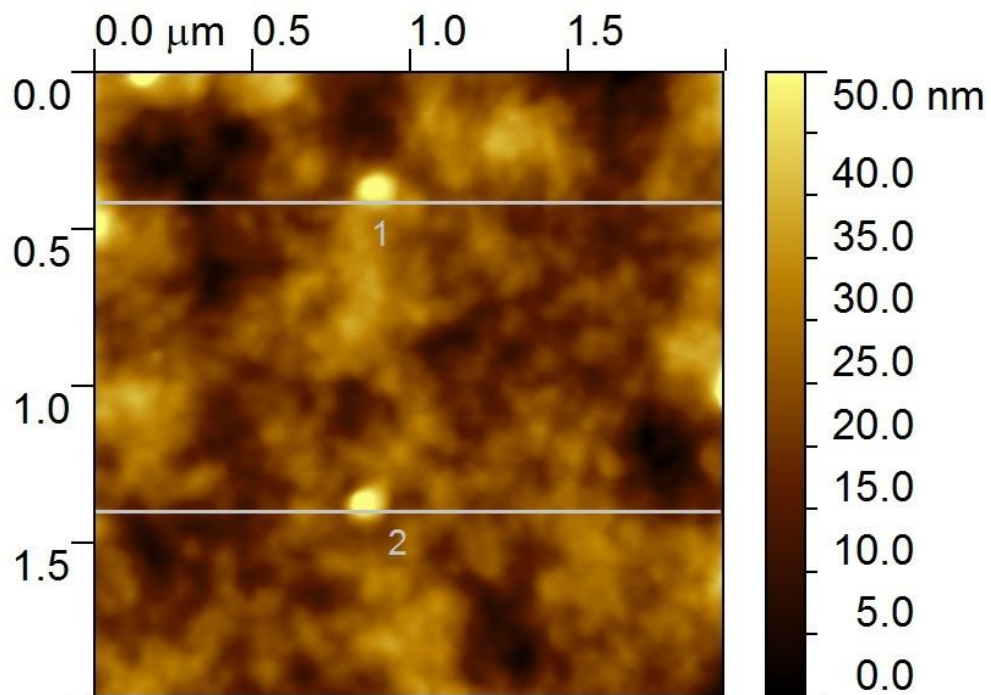


Figura 5.3.13: Imagem de AFM de contato intermitente do filme Rutrisazo de 18 monocamadas sob silício (cima) e dos perfis referentes das seções de corte indicadas na imagem (baixo).

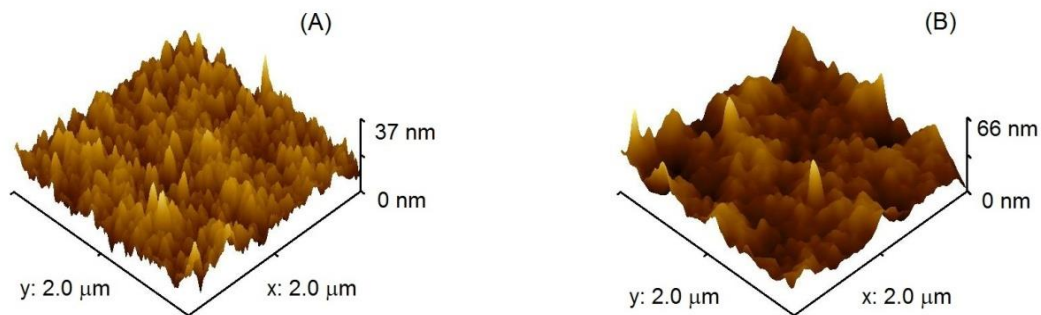


Figura 5.3.14 : Imagens de AFM de contato intermitente dos filmes Rumonoazo (A) e Rutrisazo (B).

5.4. Propriedades eletroquímicas dos Filmes

O processo eletroquímico de um eletrodo modificado com uma monocamada ou filme fino de um polímero redox esta esquematizado na Figura 5.4.1. O processo de transferência de carga entre o eletrodo e o filme é função de potencial aplicado na interface. De modo a existir balanceamento de carga dentro do material, íons da solução eletrolítica são trocados por meio dos poros do filme (Figura 5.4.1). Considerando os sítios redox imobilizados, o transporte de carga ocorre por meio de *electron hopping*. Esses processos inter-relacionados fornecem um sistema complexo que caracteriza a condutividade do filme.⁸⁷

A curva ideal corrente-potencial de um experimento de voltametria cíclica para uma reação reversível (*nernstiana*) de transferência eletrônica em espécies confinadas num filme fino ou monocamada é ilustrada na Figura 5.4.2. Os picos de potencial dos processos anódicos e catódicos ocorrem em E^0 . O pico de corrente (i_p), como mostrado na Figura 5.4.2, é diretamente proporcional à velocidade de varredura (v). A área sob a curva voltamétrica corresponde a quantidade de carga (Q) e é constante independente da velocidade. A partir da área sob a curva (Q), pode-se determinar a concentração de espécies eletroativas (Γ) do material adsorvido.⁸⁷

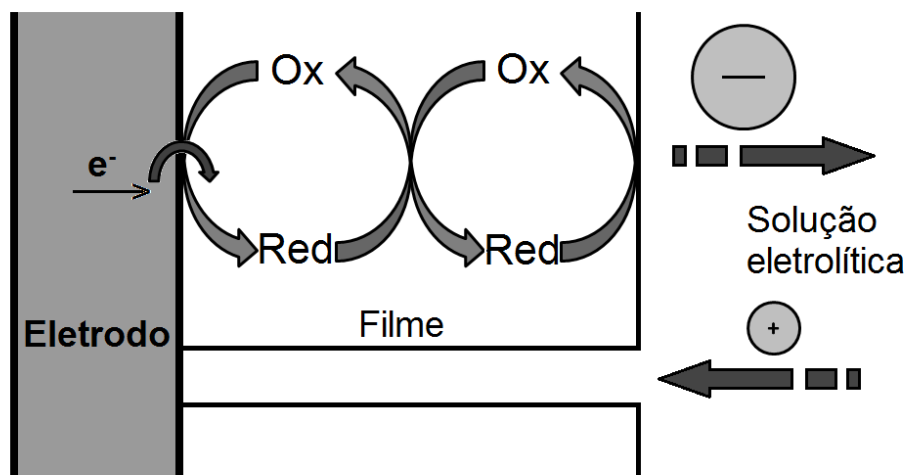


Figura 5.4.1: Esquema dos processos ocorridos num eletrodo modificado com filme de um material redox. No diagrama, o eletrodo está polarizado negativamente, Ox e Red correspondem aos sítios eletroativos imobilizados. Ânions e cátions são trocados com a solução eletrolítica de modo a garantir a neutralidade de cargas durante o processo eletroquímico. Adaptado de Murray⁸⁷

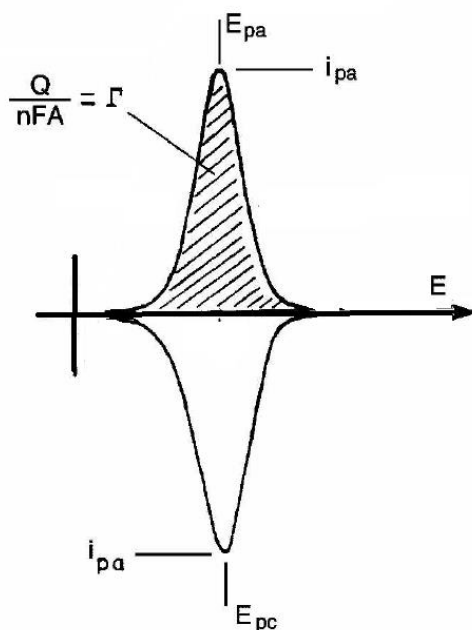


Figura 5.4.2: Curva corrente potencial ideal de VC para um filme fino ou monocamada irreversivelmente adsorvida. Adaptado de Murray⁸⁷

Caso o processo de transferência eletrônica na interface eletrodo-filme seja lento para a escala de tempo do experimento de VC, a descrição acima não é mais

valida. Nesse caso, sobre-potenciais são necessários para garantir a transferência eletrônica, causando distorções na curva voltamétrica.⁸⁷

O transporte de carga através de um filme redox é controlado por *electron hopping*. Para modelar o processo de percolação de carga é conveniente assumir que todos os centros Ox e Red, em que Ox corresponde ao centro aceitador e Red ao centro doador de elétrons, estão distribuídos uniformemente na camada eletroativa.⁸⁷

A variação da corrente de pico com a velocidade é um bom diagnóstico do modelo de percolação de carga no filme. Quando o transporte é difusional dentro do filme é o fator limitante do processo de percolação, então a resposta voltamétrica exibe um comportamento tipicamente difusional nos potenciais seguidos ao pico (Figura 5.4.3 (A)). Em outras palavras, a curva voltamétrica apresenta assimetria. Isso se deve ao fato da velocidade do processo ser muito inferior a escala de tempo do experimento.⁸⁷

Respostas assimétricas são encontradas normalmente em filmes espessos. Nesses casos, a intensidade de pico (i_p) varia com a raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$), característico de comportamento de difusão semi-infinita de espécies eletroativas em solução.⁸⁷

Em contraste, quando não existe limitação difusional, o pico de corrente varia linearmente com a velocidade de varredura (v), e a forma da curva voltamétrica exibe a forma característica de sino (Figura 5.4.3 (C)). Nesse caso, a concentração de sítios Ox (ou Red) esta sempre em equilíbrio ao longo da camada eletroativa.⁸⁷

Quando a forma da curva voltamétrica apresenta um comportamento intermediário entre os acima expostos, onde a forma de sino é visível, além da relação de $i_p \propto v$, porém também é presente a componente difusional, a assimetria da curva e separação entre os potenciais de pico anódico e catódico.⁸⁷

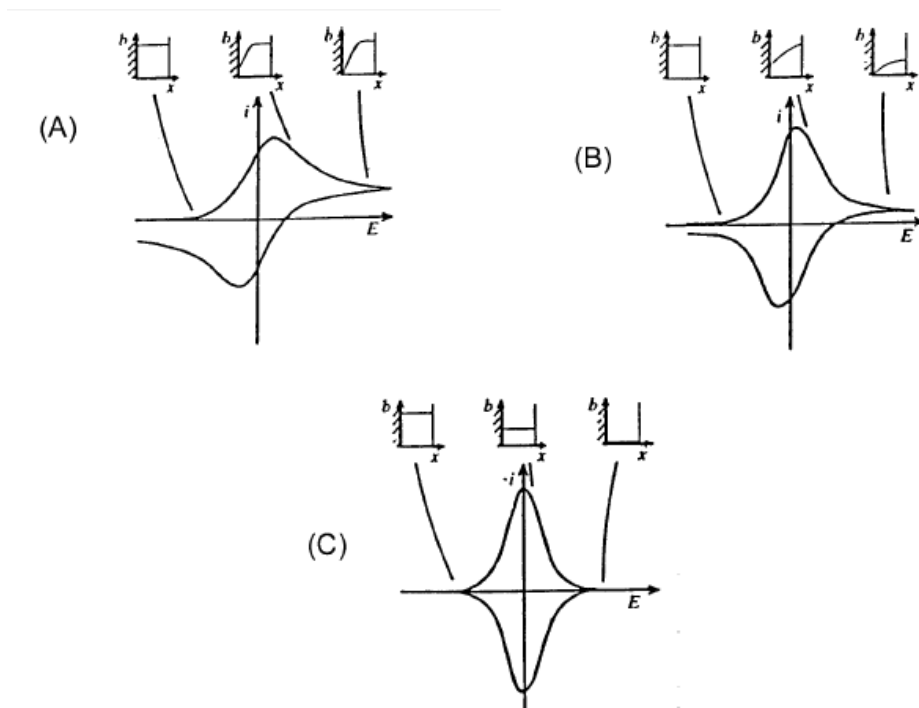


Figura 5.4.3: Representação esquemática do comportamento voltamétrico exibido por um filme eletroativo. Perfis voltamétricos de (A) um filme espesso em que a percolação de carga tem uma natureza quase-difusional, (B) situação intermediária com respeito a espessura (ou velocidade varredura) e efeitos de concentração com polarização e (C) filme de comportamento ideal, não há variação da concentração devido a polarização. Os perfis de concentração de sítios Ox dentro da camada em função da distância são mostrados nas inserções. Adaptado de Murray⁵³

5.4.1. Célula para a realização dos experimentos de eletroquímica

Para a realização dos experimentos de eletroquímica foi desenvolvida uma célula específica para os filmes LB suportados em eletrodos FTO, onde são utilizados pequenos volumes de solução.

Na Figura 5.4.1.1 é mostrada uma foto da célula eletroquímica montada, a mesma foi confeccionada em material inerte (teflon) para minimizar possíveis contaminações. A área de contato entre a solução eletrolítica e o filme é de 0,07 cm².



Figura 5.4.1.1: Célula voltamétrica utilizada nos experimentos de VC dos filmes.

De modo a caracterizar a célula montada foram realizados experimentos de VC de uma solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ e eletrodo de FTO como eletrodo de trabalho (Figura 5.4.1.2). O voltamograma cíclico exibe um par redox com $E_{1/2} = 0,246 \text{ V}$ (vs referência). Esse valor está deslocado 17 mV positivo em relação ao esperado para o eletrodo convencional de $Ag/AgCl_{(KCl \text{ sat})}$.

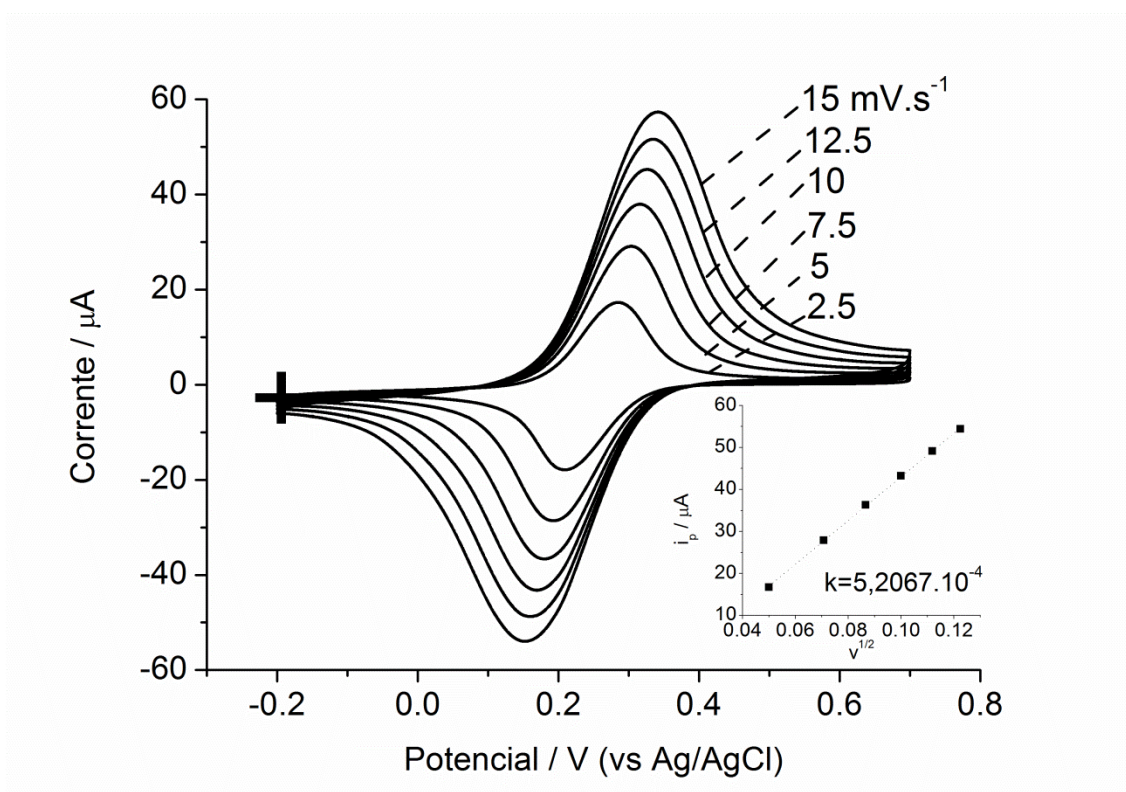


Figura 5.4.1.2: Voltamograma cíclico de uma solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, eletrólito suporte KNO_3 $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$, a 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5 e 15 mV.s^{-1} . Na inserção esta a relação linear entre i_p versus $v^{1/2}$, e o correspondente coeficiente angular $k = 5,2067 \cdot 10^{-4}$.

A Figura 5.4.1.2 ilustra um voltamograma típico de sistema reversível. A diferença entre pico anódico e catódico obtido foi de 77 mV. A intensidade de pico é diretamente proporcional a $v^{1/2}$, deste modo a reação é controlada pela difusão das espécies eletroativas e o processo pode ser descrito pela equação de Randles-Sevcik.

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (\text{equação 2})$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área eletroativa do eletrodo, C a concentração, v é a velocidade de varredura e D é o coeficiente de difusão, que para o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ é igual a $6,54 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Estes parâmetros indicam que a célula confeccionada é bastante eficiente, apresentando baixos valores de impedância associados à sua construção. Além disso, com base nos parâmetros obtidos a partir dos gráficos da Figura 5.4.1.2 obtivemos a área eletroativa do eletrodo de trabalho de FTO na célula. Assim, a área eletroativa do eletrodo de FTO, na célula foi determinada como sendo $0,5046 \text{ cm}^2$, cerca de 7 vezes maior que a área geométrica que é de $0,07 \text{ cm}^2$, considerando diâmetro de 3mm.

5.4.2. Propriedades eletroquímicas dos filmes de acetato de rutênio.

Os voltamogramas cíclicos dos filmes Rumonoazo (Figura 5.4.2.1) exibiram um único processo, reversível e monoeletrônico, com $E_{1/2} = 71,5 \text{ mV}$ (vs referência), atribuído ao par redox $\text{Ru}_3\text{O}^+/\text{Ru}_3\text{O}$ (ou $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}$). Os picos apresentam-se alargados e a separação entre os mesmos é de $0,11 \text{ V}$, o que indica que o processo é limitado pela transferência de carga e, portanto, existem altas impedâncias associadas ao transporte de carga, provavelmente devido a presença da cadeia alifática do ligante L que deve intercalar as camadas eletroativas contendo caroço Ru_3O , e com isso, muito sítios de rutênio não devem participar do processo redox. A intensidade da corrente de pico (i_p) é diretamente proporcional a velocidade de varredura (v). A partir da área sob a curva do pico faradaico dos voltamogramas foi determinada a concentração de espécies eletroativas, como sendo $\Gamma = 1,1366 \cdot 10^{-9}$ e $1,5767 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ considerando a área geométrica e eletroativa, respectivamente.

Os filmes do Rutrisazo (Figuras 5.4.2.2 e 5.4.2.3) exibem um comportamento um pouco diferente do observado para o Rumonoazo, pois os mesmos necessitam de

um condicionamento prévio. Durante esse processo de condicionamento ocorre o deslocamento dos picos e a sua definição. Nos primeiros voltamogramas obtidos é observado um $E_{1/2} = 0,287$ V (vs referência) com separação entre picos de 0,54 V (vs referência) e após o condicionamento o valor passa a ser $E_{1/2} = 0,183$ V (vs referência) e separação entre picos de 0,09 V. Nota-se também que a corrente capacitiva decai com o condicionamento, isso deve-se provavelmente ao rearranjo das cadeias alifáticas. Outro dado que demonstra o condicionamento do filme é a concentração de espécies eletroativas foi determinada como sendo $\Gamma = 2,7847 \cdot 10^{-10}$ e $8,0996 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻², (considerando a área geométrica) e $3,8630 \cdot 10^{-11}$ e $1,1236 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻² (considerando a área eletroativa), antes e depois do condicionamento respectivamente.

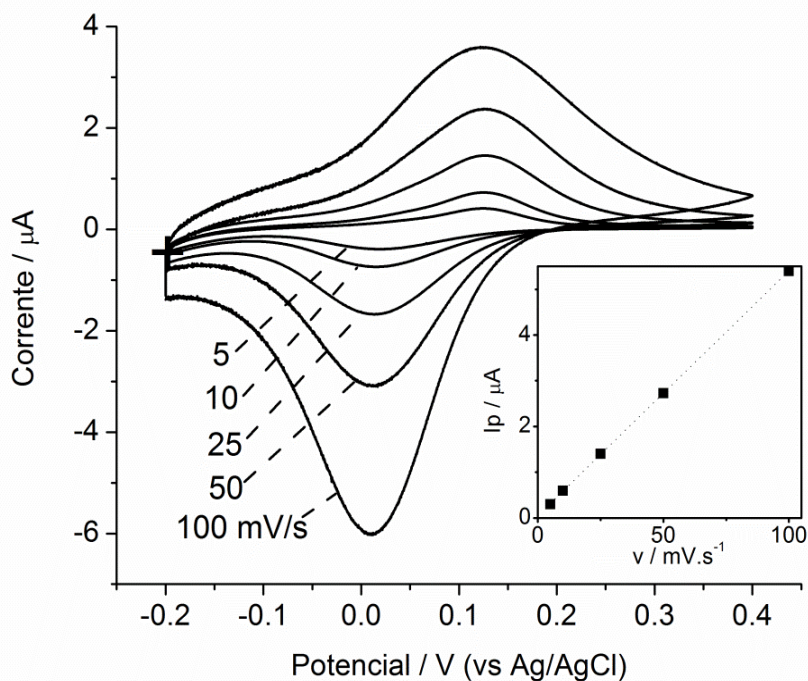


Figura 5.4.2.1: Voltamogramas cíclicos do filme Rumonoazo de 18 monocamadas sobre FTO a 5, 10, 25, 50 e 100 mV.s⁻¹, KNO₃ 0,5 mol.dm⁻³. Na inserção esta mostrada a relação linear de i_p versus v .

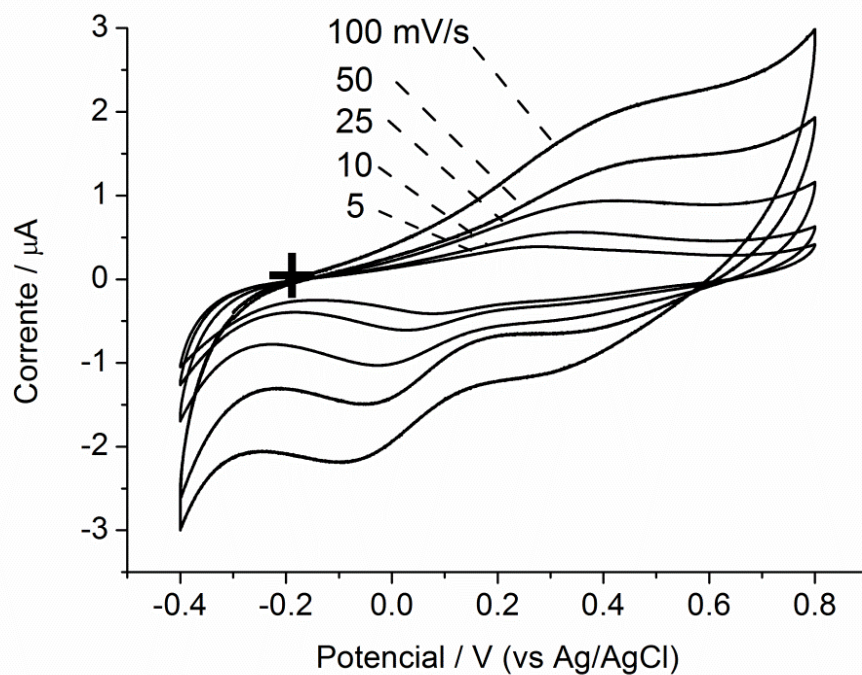


Figura 5.4.2.2: Voltamogramas cíclicos, antes do condicionamento, do filme Rutrisazo de 18 monocamadas sobre FTO a 5, 10, 25, 50 e 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, KNO_3 0,5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

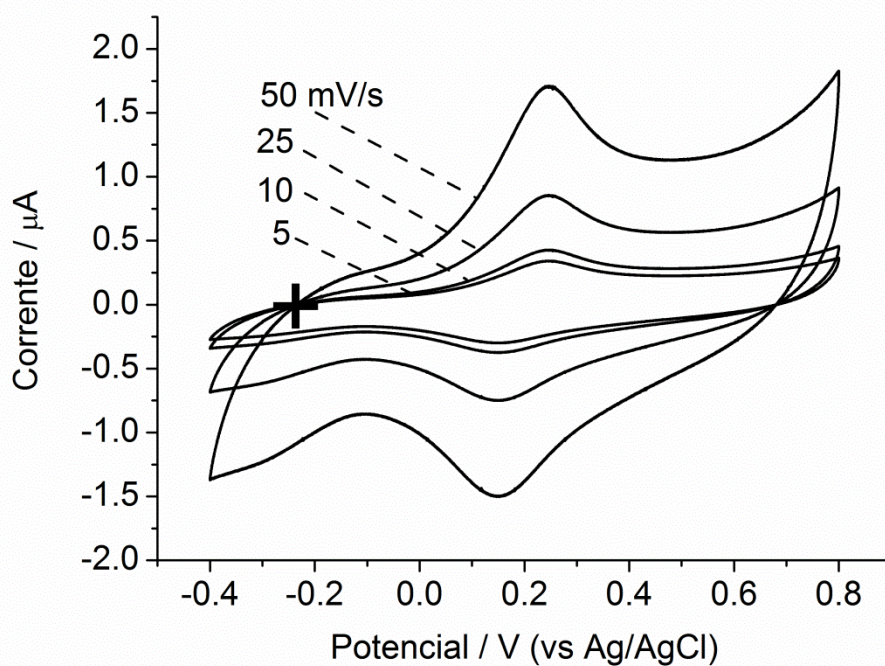


Figura 5.4.2.3: Voltamogramas cíclicos, depois do condicionamento, do filme Rutrisazo de 18 monocamadas sobre FTO a 5, 10, 25 e 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, KNO_3 0,5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Um modo para a estimar o número de monocamadas eletroativas depositadas pela técnica LB, foi utilizar os dados de eletroquímica combinados com a área por molécula obtida através das isotermas pressão-área dos filmes de Langmuir. Contudo não devemos utilizar a área geométrica exposta e sim a área eletroquímica, que foi previamente determinada.

O cálculo dessa estimativa foi realizado determinando a concentração superficial de espécies eletroativas, através da área sob a curva do pico faradaico, dividido pela área eletroativa do eletrodo, dada em moléculas por cm^2 . Como se tem o valor da área ocupada por molécula, previamente determinada através das isotermas pressão-área, pode-se estimar o número de camadas existentes no filme. Esse valor foi comparado ao previsto pelo número de deposições sucessivas empregadas na confecção dos filmes pela técnica de LB. Assim, o número de monocamadas determinado foi 2 para o filme Rumonoazo e para o Rutrisazo variou entre 0,30 a 1,73 monocamadas, antes e após o condicionamento do filme. Esses valores são muito inferiores as 18 monocamadas esperadas. No entanto, pode-se observar uma tendência clara a partir dos dados obtidos para o filme de Rutrisazo (2). Antes de condicionamento o valor foi bastante baixo, abaixo de 1 monocamada, o que não é coerente com a imagem de AFM, onde foi observada uma cobertura total do substrato. Além disso, com o condicionamento o valor de monocamadas eletroativas aumenta em quase uma ordem de grandeza, ilustrando o efeito de incremento de espécies de rutênio que passam a ser eletroativos com, provavelmente, a entrada de eletrólitos e reorientação do material a fim de aumentar a eficiência de percolação de carga no filme. Deste modo, provavelmente, mesmo os filmes Rumonoazo (1) e Rutrisazo (2) ainda possuem baixa eficiência no transporte de carga, o que pode ser previsto por meio da análise do perfil voltamétrico (Figuras 5.4.2.1, 5.4.2.2 e 5.4.2.3) onde são observados altos valores para separação de entre picos anódico e catódico. Portanto, atribuímos à diferença nos valores de monocamadas previstas (depositadas pela técnica LB) e estimadas pelos voltamogramas, ao baixo número de sítios que efetivamente participam no processo redox, que no caso desses filmes LB correspondem a ordem de 1/6.

6. Considerações Finais

Nesta dissertação foram focalizados dois sistemas trinucleares, um baseado em um composto que contem um ligante ponte planar e sítios de ferro e o outro constituído por um ligantes de cadeia longa combinado com o acetato de rutênio.

O composto hexaoxitrifenileno-triferro(III), Fe₃HTF, foi obtido por uma síntese em um única etapa. A solubilização deste em diferentes solventes possibilitou a obtenção de uma série de compostos, com modulação da solubilidade através do ligante inserido na estrutura. O composto Fe₃HTF-Oleilamina apresentou-se solúvel em clorofórmio possibilitando a obtenção de filmes de Langmuir-Blodgett (LB). Este é o primeiro sistema inorgânico baseado no ligante HTF explorado na forma de filmes.

Os espectros eletrônicos obtidos em diferentes solventes sugeriram que o composto Fe₃HTF apresente solvatocromismo. O estudo sistemático deste sistema em função de diferentes parâmetros dos solventes mostrou que as bandas $\pi-\pi^*$ do ligante planar são bastante afetadas pelo meio externo.

Os resultados de espectroscopia paramagnética eletrônica indicam que o composto Fe₃HTF apresenta a estrutura idealizada no estado de oxidação de semiquinona, apresentando um elétron desemparelhado na estrutura.

A síntese dos derivados de acetato de rutênio e ligantes azo de cadeia longa foi bem sucedida e abre um campo pouco explorado dessa classe de compostos trinucleares. Os compostos derivados do acetato de rutênio contendo ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina, mostraram-se solúveis em diclorometano e clorofórmio diferentemente do “composto mãe” e que contém picolinas.

Os espectros eletrônicos dos complexos sintetizados apresentam absorvidades molares 10 vezes maiores do que o ligante livre. Os espectros vibracionais indicaram a presença de vibrações coerentes com a presença tanto da estrutura triangular de rutênio assim como de bandas características do ligante.

O ligante e o composto Rumonoazo apresentam isomerização reversível da ligação azo, tornando um promissor sistema de armazenamento de informação em eletrônica molecular.

A técnica LB é bastante útil na deposição de filmes baseados em complexos inorgânicos de forma controlada e adicionada a técnica de IRRAS fornece informações sobre orientação da moléculas no nível molecular. Os filmes dos compostos contendo a unidade $[Ru_3O(ac)_6]$ e o ligante 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina devem possuir uma orientação preferencial, sugerida pelos experimentos do PM-IRRAS.

As imagens topográficas indicaram que os filmes são bastante homogêneos, sendo que o composto Rumonoazo apresenta estruturas menores do que o Rutrisazo, e suportaram as atribuições feitas com base nos resultados de LB e IRRAS.

Os experimentos de eletroquímica mostraram que os compostos apresentam comportamentos diferentes, uma vez que o composto Rutrisazo necessita que o filme seja condicionado, para que apresente comportamento reprodutível. Combinando os dados de eletroquímica com dados obtidos em experimentos de LB foi possível se determinar o número de monocamadas envolvidas no processo redox.

O trabalho abordou dois sistemas que combinam diferentes propriedades provenientes de suas estruturas individuais. Sendo que ambos pertencem a campos pouco explorados possibilitando a exploração de novas abordagens.

7. Referências

1. LEHN, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. 1o ed. Wiley-VCH, 1995.
2. LEHN, J. M. Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 99, no. 8, p. 4763 - 4768, 2002.
3. KYBA, E. P.; HELGESON, R. C.; MADAN, K.; GOKEL, G. W.; TARNOWSKI, T. L.; MOORE, S. S.; CRAM, D. J. Host-guest complexation. 1. Concept and illustration. *Journal of the American Chemical Society*, v. 99, no. 8, p. 2564-2571, 1977.
4. BARD, A. J. *Integrated Chemical Systems: A Chemical Approach to Nanotechnology*, 1o ed. Wiley-Interscience, 1994.
5. KATSUHIKO, A.; , HILL, J. P.; LEE, M. V.; VINU, A.; CHARVET, R.; ACHARYA, S. Challenges and breakthroughs in recent research on self-assembly. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 9, n. 1, p. 014109, 2008
6. PANNEERSELVAM, A.; MALIK, M. A.; AFZAAL, M.; BRIEN, P. O.; HELLIWELL, M. The Chemical Vapor Deposition of Nickel Phosphide or Selenide Thin Films from a Single Precursor. *Journal of the American Chemical Society*, n. 130, n. 8, p. 2420-2421, 2008.
7. LI, X.; MAGNUSON, C. W.; VENUGOPAL, A.; AN,J.; SUK, J.; HAN, B.; BORYSIAK, M.; CAI, W.; VELAMAKANNI, A.; ZHU, Y.; FU, L.; VOGEL, E.; VOELKL, E.; COLOMBO, L.; RUOFF, R. S. Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process. *Nano Letters*, v. 10, n. 11, p. 4328-4334, 2010.
8. GEORGE, S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 1, p. 111-131, 2009.
9. BAKKE, J. R.; JUNG, H. J.; TANSKANEN, J. T.; SINCLAIR, R.; BENT, S. F. Atomic Layer Deposition of CdS Films. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 16, p. 4669-4678, 2010.
10. XING, X. J.; YU, Y. P.; XU, L. M.; WU, S. X.; LI, S. W. Magnetic Properties of γ -MnO₂ Thin Films Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 39, p. 15526-15531, 2008.
11. BODO, F.; LEIPNER, H. S.; HÖCHE, H. R.; SCHUBERT, L.; WERNER, P.; GÖSELE, U. Ordered Arrays of Silicon Nanowires Produced by Nanosphere Lithography and Molecular Beam Epitaxy. *Nano Letters*, v. 5, n. 12, p. 2524-2527, 2005.

12. PETTY, M. C. Langmuir-Blodgett Films: An Introduction. Cambridge University Press, 1996.
13. KATSUHIKO, A.; NAKANISHI, T.; HILL, J. P. A Paradigm Shift in the Field of Molecular Recognition at the Air-water Interface: From Static to Dynamic. *Soft Matter*, v. 2, n. 6, p. 465-477, 2006.
14. VOLLHARDT, D. Interfacial molecular recognition of non-surface-active species at Langmuir monolayers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 13, n. 1-2, p. 31-39, 2008.
15. PETERSON, I R. Langmuir-Blodgett films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 23, n. 4, p. 379-395, 1990.
16. Welzel, Petra B., Ingrid Weis, e Gerhard Schwarz. "Sources of error in Langmuir trough measurements: Wilhelmy plate effects and surface curvature". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 144, n. 1-3, p. 229-234, 1998.
17. ZASADZINSKI, J. A., VISWANATHAN, R.; MADSEN, L.; GARNAES, J.; SCHWARTZ, D.K. Langmuir-Blodgett films. *Science*, v. 263, n. 5154, p. 1726-1733, 1994.
18. LIU, P.; LIU, L.; WEI, Y.; LIU, K.; CHEN, C.; JIANG, K. L.; LI, Q. Q.; FAN, S. S. Fast High-Temperature Response of Carbon Nanotube Film and Its Application as an Incandescent Display. *Advanced Materials*, v. 21, n. 35, p.3563-3566, 2009.
19. DWYER, C. O.; SZACHOWICZ, M.; VISIMBERGA, G.; LAVAYEN, V.; NEWCOMB, S. B.; TORRES, C. M. S. Bottom-up growth of fully transparent contact layers of indium tin oxide nanowires for light-emitting devices. *Nature Nanotechnology*, v. 4, n. 4, p. 239-244, 2009.
20. YANG, F.; FORREST, S. R. Organic Solar Cells Using Transparent SnO₂-F Anodes. *Advanced Materials*, v. 18, n. 15, p. 2018-2022, 2006.
21. BREZESINSKI, T.; WANG, J.; TOLBERT, S.H.; DUNN, B. Ordered mesoporous -MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors. *Nature Materials*, v. 9, n. 2, p. 146-151, 2010.
22. TRICOLI, A.; PRATSINIS, S. E. Dispersed nanoelectrode devices. *Nature Nanotechnology*, v. 5, n. 1, p. 54-60, 2009.
23. NAARMANN, H.; HANACK, M.; MATTMER, R. A High Yield Easy Method for the Preparation of Alkoxy-Substituted Triphenylenes. *Synthesis*, n. 05, p. 477-478, 1994.
24. PARAMETERS of the SPP scale. Disponível em: <<http://www.stenutz.eu/chem/solv25.php>> Acessado em 08/12/2010.
25. TRÉMILLON, B. Chemistry in Non-Aqueous Solvents. 1o ed., Springer, 1974.

26. GUTMANN Acceptor and Donor number. Disponível em: <<http://www.stenutz.eu/chem/solv21.php>>. Acessado em 08/12/2010.
27. SPENCER, A.; WILKINSON, G. -Oxo-triruthenium carboxylate complexes, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n. 14, p. 1570-1577, 1972.
28. SPENCER, A.; WILKINSON, G. Reactions of 3-oxo-triruthenium carboxylates with n -acid ligands, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n. 8, p. 786-792, 1974.
29. COTTON, F.A.; NORMAN, J.G. Structural characterization of a basic trinuclear ruthenium acetate. *Inorganica Chimica Acta*, v. 6, p. 411-419, 1972.
30. BAUMANN, J.A.; SALMON, D.J.; WILSON, S.T.; MEYER, T.J.; HATFIELD, W.E. Electronic structure and redox properties of the clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3]^{n+}$. *Inorganic Chemistry*, v. 17, n. 12, p. 3342-3350, 1978.
31. ROCHA, R. C.; TOMA, H.E.; Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. *Química Nova*, v. 25, no. 4, p. 624-638, 2002.
32. TOMA, H.E.; ARAKI, K.; ALEIXOU, A.D.P.; NIKOLAOU, S.; DOVIDAUSKAS, S. Monomeric and extended oxo-centered triruthenium clusters. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 219-221, p. 187-234, 2001.
33. OTA, K.; SASAKI, K.; MATSUI, T.; HAMAGUCHI, T.; YAMAGUCHI, T.; ITO, T.; KIDO, H.; KUBIAK, C.P. Syntheses and Properties of a Series of Oxo-Centered Triruthenium Complexes and Their Bridged Dimers with Isocyanide Ligands at Terminal and Bridging Positions. *Inorganic Chemistry*, v. 38, n. 18, p. 4070-4078, 1999.
34. ITO, T.; HAMAGUCHI, T.; NAGINO, H.; YAMAGUCHI, T.; KIDO, H.; ZAVARINE, I. S.; RICHMOND, T.; WASHINGTON, J.; KUBIAK, C.P. Electron Transfer on the Infrared Vibrational Time Scale in the Mixed Valence State of 1,4-Pyrazine- and 4,4'-Bipyridine-Bridged Ruthenium Cluster Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, n. 19, p. 4625-4632, 1999.
35. ABE, M.; SATO, A.; INOMATA, T.; KONDO, T.; UOSAKI, K.; SASAKI, Y. Characterization of novel redox-active triruthenium(III) complexes with a disulfide alkyl ligand. Anion-dependent redox behaviour of monolayer assemblies on gold?. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n. 16, p. 2693-2702, 2000.
36. SATO, A.; ABE, M.; INOMATA, T.; KONDO, T.; YE, S.; UOSAKI, K.; SASAKI, Y. A ligand substitution reaction of oxo-centred triruthenium complexes assembled as monolayers on gold electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, n. 16, p. 3420-3426, 2001.
37. ABE, M.; SASAKI, Y.; NAGASAWA, A.; ITO, T. Kinetic-Studies On The Terminal Pyridine Exchange-Reactions Of Some Oxo-Acetate Bridged Trinuclear Ruthenium Complexes - Influence Of The Metal Oxidation-State And Non-Leaving

Terminal Ligand (CO). Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 65, n. 5, p. 1411-1414, 1992.

38. ABE, M.; SASAKI, Y.; YAMADA, Y.; TSUKAHARA, K.; YANO, S.; YAMAGUCHI, T.; TOMINAGA, M.; TANIGUCHI, I.; ITO, T. Oxo-centered mixed-ligand triruthenium complexes having redox-active N-methyl-4,4'-bipyridinium ions (mbpy(+)). Reversible multistep electrochemical properties of $[\text{Ru}^{\text{III}}_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu(3)\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{mbpy}(+))_2(\text{CO})]^{2+}$ and $[\text{Ru}^{\text{III}}_3(\mu(3)\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{mbpy}(+))_2(\text{L})]^{3+}$ (L=H₂O and n-heterocyclic ligands). Inorganic Chemistry, v. 35, n. 23, p. 6724-6734, 1996.

39. AKASHI, D.; KIDO, H.; SASAKI, Y.; ITO, T. Preparation And Electrochemical Response Of Poly(4-Vinylpyridine)-Coordinated Oxo-Acetato Triruthenium Cluster Film. Chemistry Letters, n. 1, p. 143-146, 1992.

40. INATOMI, A.; ABE, M.; HISAEDA, Y. Carboxylato-Modified New Oxo-Centred Triruthenium Cluster Compounds with. European Journal of Inorganic Chemistry, n. 32, p. 4830-4836, 2009.

41. OHTO, A.; TOKIWAYAMAMOTO, A.; ABE, M.; ITO, T.; SASAKI, Y.; UMAKOSHI, K.; CANNON, R. D. Structure And Vibrational-Spectra Of Trinuclear Metal Cluster Complexes - A Question Of Symmetry. Chemistry Letters, n. 2, p. 97-98, 1995.

42. ABE, M.; YE, S.; KONDO, T.; UOSAKI, K.; SASAKI, Y. Electrochemical and infrared spectroelectrochemical characterization of self-assembled monolayers of a carbonyl-coordinated trinuclear ruthenium complex on a gold electrode RID A-8217-2008. Electrochemistry, v. 67, n. 12, p. 1162-1164, 1999.

43. AKASHI, D.; KIDO, H.; ABE, M.; SASAKI, Y.; ITO, T. Photodissociation of CO from $[\text{Ru}-3(\mu(3)\text{-O})(\mu\text{-OOCCH}_3)_6(\text{CO})\text{L}-2]$ in acetonitrile, where L = pyridine, 4-cyanopyridine and methanol. Dalton Transactions, n. 18, p. 2883-2889, 2004.

44. IKEGAMI, A.; ABE, M.; INATOMI, A.; HISAEDA, Y. Synthetic Design of Heterometallic Cluster Compounds with Site-Selective and Stepwise Substitution of Bridging Carboxylates. Chemistry-a European Journal, v. 16, n. 15, p. 4438-4441, 2010.

45. MICHI, T.; ABE, M.; MATSUNO, J.; UOSAKI, K.; SASAKI, Y. Effects of electrolytes on the redox potential and the rate of the CO dissociation reaction of trinuclear ruthenium monocarbonyl complexes self-assembled on an Au(111) electrode surface RID A-8217-2008. Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 80, n. 7, p. 1368-1376, 2007.

46. MOTOYAMA, Y.; ABE, M.; KAMO, K.; KOSAKO, Y.; NAGASHIMA, H. Encapsulated molecular catalysts in polysiloxane gels: ruthenium cluster-catalyzed isomerization of alkenes. Chemical Communications, n. 42, p. 5321-5323, 2008.

47. TOMIYASU, Y.; ABE, M.; MORIHARA, Y.; OHGI, H.; OTAKE, T.; HISAEDA, Y. Organic Films Containing Trinuclear Ruthenium Clusters that Exhibit Redox-state-dependent Heat-shielding Characteristics. *Chemistry Letters*, v. 38, n. 5, p. 492-493, 2009.
48. ZHANG, Y.; TONG, Y.; ABE, M.; UOSAKI, K.; OSAWA, M.; SASAKI, Y.; YE, S. Fabrication of photochemical pattern on a self-assembled monolayer (SAM) of a ruthenium cluster under electrochemical control RID G-5966-2010 RID A-8217-2008 RID A-5294-2012. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 2, p. 261-267, 2009.
49. ZHOU, W.; YE, S.; ABE, M.; NISHIDA, T.; UOSAKI, K.; OSAWA, M.; SASAKI, Y. Oxidation states and CO ligand exchange kinetics in a self-assembled monolayer of a triruthenium cluster studied by in situ infrared spectroscopy RID A-8217-2008 RID A-5294-2012. *Chemistry-a European Journal*, v. 11, n. 17, p. 5040-5054, 2005.
50. ZHOU, W.; ZHANG, Y.; ABE, M.; UOSAKI, K.; OSAWA, M.; SASAKI, Y.; YE, S. Surface coordination of nitric oxide to a self-assembled monolayer of a triruthenium cluster: An in situ infrared spectroscopic study RID A-8217-2008 RID A-5294-2012. *Langmuir*, v. 24, n. 15, p. 8027-8035, 2008.
51. TOMA, H. E.; NIKOLAOU, S.; EBERLIN, M. N.; TOMAZELA, D. M. Synthesis, properties and gas phase collision-induced dissociation of the heptanuclear doubly bridged complex $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$. *Polyhedron*, v. 24, no. 6, p. 731-738, 2005.
52. TOMA, H.E.; ALEXIOU, A.D.P.; FORMIGA, A.L.B.; NAKAMURA, M.; DOVIDAUSKAS, S.; EBERLIN, M.N.; TOMAZELA, D.M. A nitric oxide releaser based on the η -oxo-hexaacetate-bis(4-methylpyridine)triruthenium nitrosyl complex. *Inorganica Chimica Acta*, v. 358, no. 10, p. 2891-2899, 2005.
53. GORE, P.H.; WHEELER, O.H. Absorption Spectra of Aromatic Azo and Related Compounds. III. Substituted Azobenzenes¹. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 26, n. 9, p. 3295-3298, 1961.
54. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7^o ed., Wiley, 2005.
55. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6^o ed., Wiley-Interscience, 2009.
56. YAM, V. W.-W.; LAU, V. C.-Y.; WU, L.-X. Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of rhenium(I) diimine complexes with photoisomerizable pyridyl-azo, -ethenyl or -ethyl ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n. 9, p. 1461-1468, 1998.

57. Tamai, N.; Miyasaka, H. Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems. *Chemical Reviews*, v. 100, n. 5, p. 1875-1890, 2000.
58. YAM, V.W.-W.; YANG, Y.; ZHANG, J.; CHU, B.W.-K.; ZHU, N. Synthesis, Characterization, and Photoisomerization Studies of Azo- and Stilbene-Containing Surfactant Rhenium(I) Complexes. *Organometallics*, v. 20, n. 23, p. 4911-4918, 2001.
59. HENDERSON, P.; BEYER, D.; JONAS, U.; KARTHAUS, O.; RINGSDORF, H.; HEINEY, P.A.; MALISZEWSKYJ, N.C.; GHOSH, S.S.; MINDYUK, O.Y.; JOSEFOWICZ, J.Y. Complex Ordering in Thin Films of Di- and Trifunctionalized Hexaalkoxytriphenylene Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n. 20, p. 4740-4748, 1997.
60. OGOSHI, T.; HIRAMITSU, S.; YAMAGISHI, T.; NAKAMOTO, Y. Columnar Stacks of Star- and Tadpole-Shaped Polyoxazolines Having Triphenylene Moiety and Their Applications for Synthesis of Wire-Assembled Gold Nanoparticles. *Macromolecules*, v. 42, n. 8, p. 3042-3047, 2009.
61. KARTHAUS, O.; RINGSDORF, H.; TSUKRUK, V.V.; WENDORFF, J.H. Columnar ordering of liquid-crystalline discotics in Langmuir-Blodgett films. *Langmuir*, v. 8, n. 9, p. 2279-2283, 1992.
62. TSUKRUK, V.V.; WENDORFF, J.H.; KARTHAUS, O.; RINGSDORF, H. Packing of columns in Langmuir-Blodgett films of discotic mixtures with charge-transfer interactions. *Langmuir*, v. 9, n. 2, p. 614-618, 1993.
63. VAES, A.; VAN DER AUWERAER, M.; DE SCHRYVER, F.C.; LAGUITTON, B.; JONAS, A.; HENDERSON, P.; RINGSDORF, H. Y-type Langmuir-Blodgett Films of 2,3-Bis((2-hydroxyethyl)oxy)-6,7,10,11-tetrakis(pentyloxy)triphenylene: An X-ray Reflection Study. *Langmuir*, v. 14, n. 18, p. 5250-5254, 1998.
64. OGOSHI, T.; HIRAMITSU, S.; YAMAGISHI, T.; NAKAMOTO, Y. Columnar Stacks of Star- and Tadpole-Shaped Polyoxazolines Having Triphenylene Moiety and Their Applications for Synthesis of Wire-Assembled Gold Nanoparticles. *Macromolecules*, v. 42, n. 8, p. 3042-3047, 2009.
65. BARTHAM, A. M.; CLEARY, R. L.; KOWALLICK, R.; WARD, M. D. A new redox-tunable near-IR dye based on a trinuclear ruthenium(II) complex of hexahydroxytriphenylene. *Chemical Communications*, n. 24, p. 2695-2696, 1998.
66. BARTHAM, A. M.; REEVES, Z. R.; JEFFERY, J. C.; WARD, M. D. Polynuclear osmium-dioxolene complexes: comparison of electrochemical and spectroelectrochemical properties with those of their ruthenium analogues. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n. 18, p. 3162-3169, 2000.
67. GRANGE, C. S.; MEIJER, A. J. H. M.; WARD, M. D. Trinuclear ruthenium dioxolene complexes based on the bridging ligand hexahydroxytriphenylene:

electrochemistry, spectroscopy, and near-infrared electrochromic behaviour associated with a reversible seven-membered redox chain. Dalton Transactions, v. 39, n. 1, p. 200-211, 2010.

68. KOCYIGIT, O.; KURSUNLU, A. N.; GULER, E. Complexation properties and synthesis of a novel Schiff base with triphenylene nucleus. Journal of Hazardous Materials, v. 183, n. 1-3, p. 334-340, 2010.

69. RENOUARD, T.; FALLAHPOUR, R.A.; NAZEERUDDIN, Md. K.; R. HUMPHRY-BAKER, R.; GORELSKY, S.I.; LEVER, A.B.P.; GRÄTZEL, M. Novel Ruthenium Sensitizers Containing Functionalized Hybrid Tetradentate Ligands: Synthesis, Characterization, and INDO/S Analysis. Inorganic Chemistry, v. 41, n. 2, p. 367-378, 2002.

70. PETTY, M.C. Langmuir-Blodgett Films: An Introduction. Cambridge University Press, 1996.

71. PETERSON, I.R. Langmuir-Blodgett films. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 23, n. 4, p. 379-395, 1990.

72. DABBOUSI, B.O.; MURRAY, C.B.; RUBNER, M.F.; BAWENDI, M.G. Langmuir-Blodgett Manipulation of Size-Selected CdSe Nanocrystallites. Chemistry of Materials, v. 6, n. 2, p. 216-219, 1994.

73. LIU, C.; SHAN, Y.; ZHU, Y.; CHEN, K. Magnetic monolayer film of oleic acid-stabilized Fe₃O₄ particles fabricated via Langmuir-Blodgett technique. Thin Solid Films, v. 518, n. 1, p. 324-327, 2009.

74. TAO, A.; SINSERMSUKSAKUL, P.; YANG, P. Tunable plasmonic lattices of silver nanocrystals. Nature Nanotechnology, v. 2, n. 7, p. 435-440, 2007.

75. ALLARA, D.L.; SWALEN, J.D. An infrared reflection spectroscopy study of oriented cadmium arachidate monolayer films on evaporated silver. The Journal of Physical Chemistry, v. 86, n. 14, p. 2700-2704, 1982.

76. GOLDEN, W.G.; SAPERSTEIN, D.D.; SEVERSON, M.W.; OVEREND, J. Infrared reflection-absorption spectroscopy of surface species: a comparison of Fourier transform and dispersion methods. The Journal of Physical Chemistry, v. 88, n. 3, p. 574-580, 1984.

77. BUFFETEAU, T.; DESBAT, B.; TURLET, J.M. Polarization Modulation FT-IR Spectroscopy of Surfaces and Ultra-thin Films: Experimental Procedure and Quantitative Analysis. Applied Spectroscopy, v. 45, n. 3, p. 380-389, 1991.

78. FLACH, C.R.; GERICKE, A.; MENDELSON, R. Quantitative Determination of Molecular Chain Tilt Angles in Monolayer Films at the Air/Water Interface: Infrared Reflection/Absorption Spectroscopy of Behenic Acid Methyl Ester. The Journal of Physical Chemistry B, v. 101, n. 1, p. 58-65, 1997.

79. ARNOLD, R.; TERFORT, A.; WÖLL, C. Determination of Molecular Orientation in Self-Assembled Monolayers Using IR Absorption Intensities: The Importance of Grinding Effects. *Langmuir*, v. 17, n. 16, p. 4980-4989, 2001.
80. GREENLER, R.G. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *The Journal of Chemical Physics*, v. 44, n. 1, p. 310-315, 1966.
81. FRANCIS, S.A.; ELLISON, A.H. Infrared Spectra of Monolayers on Metal Mirrors. *Journal of the Optical Society of America*, v. 49, n. 2, p. 131-137, 1959.
82. TRASFERETTI, B.C.; DAVANZO, C.U. Introduction to the specular reflection and reflection-absorption techniques in the infrared: (1) reflection-absorption. *Química Nova*, v. 24, no. 1, p. 99-104, 2001.
83. DLUHY, R. A. Quantitative external reflection infrared spectroscopic analysis of insoluble monolayers spread at the air-water interface. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 90, no. 7, p. 1373-1379, 1986.
84. HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M.D. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover Publications, 1989.
85. FAN, M.; ANDRADE, G.F.S.; BROLO, A.G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, v. 693, n. 1-2, p. 7-25, 2011.
86. SPIRO, T.G. Resonance Raman spectroscopy. New structure probe for biological chromophores. *Accounts of Chemical Research*, v. 7, n. 10, p. 339-344, 1974.
87. MURRAY, R.W. *Chemically Modified Electrodes*. *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*. Editor: BARD, A. J., Volume 13, Marcel Dekker Inc, 1984.

Apêndice 1

Síntese do composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pic})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$

(a) Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{CO}_2)$

O composto é preparado pela reação de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em uma mistura 1:1, etanol e ácido acético glacial sob refluxo por 4 horas. O excesso de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é removido por decantação. Então o filtrado é evaporado até a obtenção de um óleo, este é ressuspensionado em metanol e evaporado até a secagem. O procedimento é repetido por 3 vezes e então precipita-se o complexo pela adição de acetona. Obtem-se um sólido verde que é filtrado, lavado com éter etílico e seco sob vácuo em dessecador.

(b) Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{pic})_3]$

Reage-se $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{CO}_2)$ com picolina em metanol sob refluxo, durante 5 minutos. A solução é resfriada e adiciona-se lentamente solução de hidrazina 65%. Esta ocorre a precipitação de um sólido que é separado por filtração, lavado com água, metanol e éter etílico, seco em dessecador sob vácuo.

(c) Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{pic})_2(\text{CO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

Uma solução desauerada de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{pic})_3]$ em benzeno e metanol (3:1) é submetida a refluxo sob fluxo de $\text{CO}_{(g)}$ (gerado pela reação de H_2SO_4 com HCOOH). A solução é evaporada até 2/3 do volume inicial e deixada na geladeira por 2h. Obtendo-se um sólido azul escuro que é separado por filtração, lavado com éter etílico e seco sob vácuo.

(d) Síntese do composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pic})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$

A uma solução de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{pic})_2(\text{CO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ em diclorometano é adicionada lentamente, sob agitação, uma solução de Br_2 (0,15 mol.dm³). Agita-se a solução e então evapora-se até a secagem completa. O resíduo é ressuspensionado em metanol e refluxado por 30 minutos. Então adiciona-se uma solução de NH_4PF_6 , a solução resultante do refluxo; a solução final é resfriada a 0°C, ocorrendo a precipitação de um sólido azul escuro. O produto é filtrado, lavado com éter etílico e seco sob vácuo.