

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KARINE PRISCILA NAIDEK

FILMES FINOS BASEADOS EM COMPLEXOS TRINUCLEARES DE RUTÊNIO:
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E CONFECÇÃO DE DISPOSITIVOS.

CURITIBA

2015

KARINE PRISCILA NAIDEK

FILMES FINOS BASEADOS EM COMPLEXOS TRINUCLEARES DE RUTÊNIO:
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E CONFECÇÃO DE DISPOSITIVOS.

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Herbert Winnischofer

CURITIBA

2015

N155f Naidek, Karine Priscila
Filmes finos baseados em complexos trinucleares de rutênio : preparação,
caracterização e confecção de dispositivos/ Karine Priscila Naidek. –
Curitiba, 2015.
143 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

Orientador: Herbert Winnischofer .
Bibliografia: p. 126-140.

1. Filmes finos multifolhados. 2. Rutênio. 3. Espectroscopia de
infravermelho . I. Universidade Federal do Paraná. II. Winnischofer, Herbert.
III. Título.

CDD: 546.632:25


TERMO DE APROVAÇÃO

**FILMES FINOS BASEADOS EM COMPLEXOS TRINUCLEARES DE
RUTÊNIO: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E CONFECCÃO DE
DISPOSITIVOS**

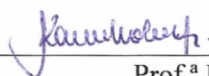
por

KARINE PRISCILA NAIDEK

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



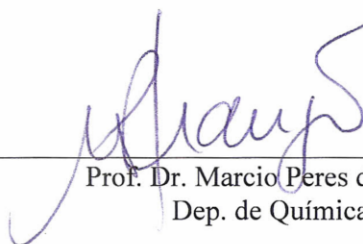
Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Orientador
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Karen Wohnrath
Dep. de Química – UEPG



Prof.ª Dr.ª Renata Danielle Adati
Dep. de Química e Biologia - UTFPR



Prof. Dr. Marcio Peres de Araujo
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 21 de dezembro de 2015.

Para a minha família.

Especialmente, para o meus pais

José e Roseli.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Herbert Winnischofer pela orientação e todo conhecimento compartilhado durante os nove anos de convivência. Com certeza, foram fundamentais no meu amadurecimento acadêmico. Tenho grande admiração e cultivarei as boas lembranças.

Aos membros da banca, Professores Karen Wohnrath, Renata Danielle Adati, Fábio Souza Nunes e Marcio Peres de Araujo que aceitaram ler este trabalho e discuti-lo.

Aos professores Aldo J. G. Zarbin, Marcio Peres de Araujo e Shirley Nakagaki pelas contribuições e discussões no exame de qualificação.

Aos colaboradores sem os quais seria impossível realizar esse trabalho: Ao Prof Edward Westphal (UTFPR) e ao Prof Hugo Gallardo Olmedo (UFSC) que cederam os ligantes; Ao Laboratório de Dispositivos Optoeletrônicas Orgânicos (Física - UFPR) e aos Prof. Ivo A. Hummelgen e Jose P. M. Serbena pela disponibilidade de infraestrutura, por cederem os substratos utilizados nessa tese e colaboração nas análises. Aos Prof. Koiti Araki e Henrique Toma (IQ-USP) que sempre disponibilizaram a infraestrutura do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia; ao Dr. Sérgio Toma (IQ-USP) que cedeu amostras de nanopartículas; ao Dr. Marcelo Nakamura (IQ-USP) que auxiliou com as imagens de *AFM*.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Química Inorgânica Aplicada (Amarelo) pela amizade e pelos momentos importantes compartilhados nos últimos anos.

A todos os membros e ex-membros do Laboratório de Nanomateriais Inorgânicos – Flávia, João, Luiz, Kelly, Georgio, Jaqueline N., Carolina, Isis, Denize, Jaqueline P., Elizangela, Marcos, Camila – por auxiliarem no meu crescimento acadêmico e pessoal. Saibam que cada um deixou um aprendizado, mesmo que a passagem pelo grupo tenha sido rápida.

À minha família que sempre me incentivou, apoiou e torceu por mim. Aos meus pais por todo amor, carinho e por não terem medido esforços para eu realizasse meus sonhos. À minha mãe, que nunca descreditou da minha capacidade mesmo quando eu julgava que não conseguiria; que se fez presente nesse tempo mesmo estando distante fisicamente, que dividiu comigo as tristezas e incertezas, e me fez acreditar que grandes alegrias estavam por vir. Ao meu pai que sempre me incentivou a dar o melhor de mim e por sempre ter confiado na minha capacidade. À minha irmã que me fez ver o mundo com outros olhos e me auxiliou na confecção deste documento.

Aos meus amigos da N-Casa pela amizade, incentivo, momentos de descontração e pela paciência.

A todos que contribuíram com o trabalho e com a vida nesses anos.

Ao programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ/UFPR e ao Departamento de Química, seus professores e funcionários.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e Fundação Araucária.

A Universidade Federal do Paraná.

Muito Obrigada a todos.

*“Você nunca sabe a força que tem.
Até que a sua única alternativa é ser forte.”*

(Johnny Depp)

*“Dê ao mundo o melhor de você.
Mas isso pode não ser o bastante.
Dê o melhor de você assim mesmo.
Veja você que, no final das contas, é tudo entre VOCÊ e DEUS.
Nunca foi entre você e os outros.”*

*(Agnes Gonxha Bojaxhiu -
Madre Teresa de Calcutá)*

*“O que prevemos raramente ocorre;
o que menos esperamos geralmente acontece.”*

(Benjamin Disraeli)

RESUMO

A química supramolecular foi inspiração para esse trabalho e suas ideias foram empregadas para a obtenção de unidades de construção de complexos trinucleares de acetato de rutênio contendo ligantes anfífilos para geração de arranjos organizados na forma de filmes finos. Os ligantes, (E)-4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (**L1**) e (E)-3,4,5-trisdodeciloxibenzoato de 4-(4-piridildiazenil)fenila (**L2**), têm uma porção alifática que assegura a auto-organização e uma porção aromática, com nitrogênio piridínico coordenante, que influencia nas propriedades eletrônicas do complexo de rutênio. As propriedades dos complexos foram caracterizadas por técnicas estruturais (*ESI-MS*, $^1\text{H-RMN}$ e *FTIR*), eletrônicas (*UV-vis*) e eletroquímicas (*VC* e espectroeletróquímica *UV-vis*). Os ligantes anfífilos empregados neste trabalho, apresentaram características eletroquímicas distintas; **L1** exibiu característica mais π -aceitadora que **L2**. As características anfífilas desses complexos conferem a auto-organização na interface líquido-ar e permitiram a preparação de filmes através da técnica de Langmuir-Blodgett. O tipo de empacotamento nos filmes influencia as propriedades eletroquímicas. Devido aos complexos apresentarem uma cabeça polar muito volumosa e cauda apolar linear, as monocamadas presentes no filme contêm, provavelmente, vacâncias que podem entrelaçar as cadeias e os valores de concentração superficial (*I*) encontrados foram maiores que o esperado. Os complexos apresentaram uma absorção na região do infravermelho próximo (*NIR*), em função do estado de oxidação e essa propriedade foi explorada através da proposição de um dispositivo de chaveamento. Esse sistema foi bastante estável, apresentando perdas desprezíveis na absorbância após 30 minutos e cem ciclos. O dispositivo apresentou uma conversão > 90% da absorbância em 1 s. Neste trabalho, foram explorados também filmes híbridos compostos por nanopartículas magnéticas e complexos trinucleares de rutênio para investigar a modulação da transferência eletrônica por meio de campos magnéticos.

Palavras-chave: filmes finos, Langmuir-Blodgett, complexos trinucleares, rutênio, dispositivo de chaveamento, NIR.

ABSTRACT

The supramolecular chemistry is the inspiration in this study and for the obtainment of building-blocks based on triruthenium clusters containing amphiphilic ligands. The amphiphilicity of the ligands ensures the self-assembly and the N-heterocyclic portion modulates the electronic properties of the ruthenium complex. The properties of the complexes were characterized by structural (*ESI-MS*, *¹H-NMR* and *FTIR*), electronic (*UV-vis*) and electrochemical (*CV* and *UV-vis* spectroelectrochemistry) techniques. The amphiphilic ligands employed in this work, (E)-4-(4-dodeciloxyphenylazo)pyridine (**L1**) and (E)-4-(4-pyridyldiazenyl)phenyl 3,4,5-trisdodecyloxybenzoate (**L2**) showed distinct characteristics; **L1** exhibited more intense π -accepting character than **L2**. The amphiphilicity of the complexes allowed the self-assembly in the liquid-air interface and the film preparation by the Langmuir-Blodgett technique. The different types of packaging of the films influence their electrochemical properties. Due to the large triruthenium units and a linear organic chain in the ligands, the monolayers presented in the film probably contain vacancies resulting in a tangle of layers and the surface concentration (*T*) values founded were higher than expected. The triruthenium cluster exhibits an absorption in the near infrared (*NIR*), depending on the oxidation state and this property was explored in a proposed switching device. This device was quite stable, with negligible losses in the absorbance after 30 minutes and hundred cycles. The device presented a conversion of absorbance > 90% in 1 sec. Hybrid films based on magnetic nanoparticles and triruthenium cluster were also explored for studies of the magnetic field modulation in the electron transfer mechanism.

Keywords: thin films, Langmuir- Blodgett, triruthenium complexes, ruthenium, switching device, NIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração esquemática de uma membrana celular.[7]	25
Figura 2: Estrutura esquemática dos clusters trinucleares oxo-centrados de acetato de rutênio. L é um ligante (H ₂ O, solventes, CO, NO, ligantes N-heterocíclicos ou ligantes pontes)	28
Figura 3: Sistema de coordenadas utilizado para a construção do diagrama de orbitais moleculares da unidade [Ru ₃ O]. As coordenadas x', y' e z' indicam coordenadas locais, o sistema de coordenadas para a unidade esta inserido na figura.	29
Figura 4: Diagrama qualitativo de orbitais moleculares para [Ru ₃ O]. Adaptado de Toma <i>et al.</i> [17].	30
Figura 5: Estrutura idealizada do cluster hexanuclear [Ru ₃ O(C ₂ H ₃ O ₂) ₆ {(pz)Fe(CN) ₅ } ₃] ⁹⁻ . Ao lado, espectroeletróquímica do eletrodo modificado ITO-Ni _x [Ru ₃ O(C ₂ H ₃ O ₂) ₆ -μ-(pz) ₃ -{Fe(CN) ₅ } ₃] _y , em diferentes potenciais. Adaptado de Toma <i>et al.</i> [39].	33
Figura 6: Estrutura do cluster de acetato de rutênio contendo oligotiofeno (A), (B) fotografias dos filmes em diferentes potenciais e (C) variação da absorção medida em 923 nm, de um filme sobre ITO, com variação do potencial entre -0,60 V ([Ru ₃ O] ⁶⁺) e 0,80 V ([Ru ₃ O] ⁷⁺). Adaptado de Matsuse <i>et al.</i> [42].	34
Figura 7: Esquema de uma monocamada formada na interface água-ar. Os círculos laranja representam a parte hidrofílica da molécula e as linhas pretas a parte hidrofóbica.....	42
Figura 8: Esquema da Cuba de Langmuir e acessórios utilizados para a fabricação de filmes de Langmuir e LB.	43
Figura 9: Isoterma <i>Π</i> -A com as regiões características bem definidas, com representações esquemáticas da interação das moléculas em cada região. I-IV representam as regiões da isoterma, para facilitar a correlação com o texto. A linha tracejada azul representa a reta tangente que é utilizada para a obtenção da área por molécula.....	44

Figura 10: Ilustração da deposição das camadas iniciais de um filme LB para substratos hidrofóbicos e hidrofílicos. Adaptado de Girard-Egrotet <i>al.</i> [118].....	46
Figura 11: Possíveis tipos de filmes <i>LB</i>	47
Figura 12: Esquema de síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$. Representa a síntese do item 3.2.1 (a).	50
Figura 13: Esquema de reações da síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$, partindo-se do $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$. Em 1) está representada a síntese do item 3.2.1 (b); em 2) a síntese 3.2.1 (c) e em 3) a síntese 3.2.1 (d).	52
Figura 14: Estrutura esquemática do $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{L}_3]$, L = ligante.	61
Figura 15: Espectro de massas <i>ESI-MS (full scan)</i> , obtido em modo positivo, do complexo 1a	62
Figura 16: Expansão do espectro de massas do complexo 1a , evidenciando o conjunto de picos isotópicos centrados em m/z 1199.	63
Figura 17: Estruturas propostas para os fragmentos com distribuição isotópica de rutênio observados no espectro de massas de 1a , com suas respectivas relações m/z	63
Figura 18: Espectro de massas <i>ESI-MS (full scan)</i> , obtido em modo positivo, do complexo 3	64
Figura 19: Espectro $^1\text{H-RMN}$ de 1a em CDCl_3 . Inserida estrutura esquemática do complexo 1a com os átomos de hidrogênios numerados.	66
Figura 20: Espectro $^1\text{H-RMN}$ de 3 em CDCl_3 . Inserida estrutura esquemática do complexo 3 com os átomos de hidrogênios numerados.	69
Figura 21: Espectros de infravermelho (A) L1 , (B) precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$, (C) complexo 1a , (D) complexo 1b e (E) complexo 2	71
Figura 22: Espectros de infravermelho (A) L2 , (B) precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ e (C) complexo 3	73
Figura 23: Espectros experimentais <i>UV-vis</i> (linha vermelha) dos ligantes (A) L1 e (B) L2 e decomposições desses por curvas gaussianas (curvas pretas) e o somatório dessas curvas em azul.	75

- Figura 24: Espectros experimentais *UV-vis* (linha vermelha) dos ligantes (A) **1a**, (B) **1b** e (C) **3** e decomposições desses por curvas gaussianas (curvas pretas) e o somatório dessas curvas em azul.77
- Figura 25: Voltamogramas cíclicos dos ligantes **L1** (A) e **L2** (B), em solução de TBAClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em diclorometano, velocidade de 100 mV s⁻¹.78
- Figura 26: Voltamograma cíclico do complexo **1a**, em solução de TBAClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em diclorometano, velocidade 100 mV s⁻¹, os processos redox foram identificados por I-III para facilitar a citação no texto.....79
- Figura 27: Voltamograma cíclico do complexo **3**, em solução de TBAClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em diclorometano, velocidade 100 mV s⁻¹, os processos redox foram identificados por I-III para facilitar a citação no texto. Inserido um voltamograma cíclico do complexo **3**, obtido nas mesmas condições evidenciando os processo I e II, mesmo sentido de varredura.....80
- Figura 28: Espectroeletróquímica em solução do complexo **1a**, em (I) o processo de oxidação e em (II) e (III) os processos de redução. A linha vermelha indica o final do processo. I-III estão relacionados com os processos indicados no voltamograma cíclico (Figura 26).83
- Figura 29: Espectroeletróquímica em solução do complexo **3**, em (I) o processo de oxidação e em (II) e (III) os processos de redução. I-III estão relacionados com os processos indicados no voltamograma cíclico (Figura 27).84
- Figura 30: Isotermas *IT-A* de (A) **L1**, (B) **L2**, (C) **L3**, (D) complexo **1b**, (E) complexo **3** e (F) complexo **2**, velocidade da barreira de 50 cm² min⁻¹. Estruturas idealizadas dos compostos inseridas87
- Figura 31: Estruturas obtidas por cálculos de mecânica molecular para **L1** em (A), **L3** (B), íon araquidato (C), **L2** (D), **1a** em (E), **2** em (F) e **3** em (G).88
- Figura 32: Representação esquemática da formação de agregados J- e/ou H- entre dímeros.92
- Figura 33: Espectro *UV-vis* em (A) do ligante **L1** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo (linha preta) e solução (vermelha); (B) do ligante **L2** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo (linha preta) e solução (vermelha); (C) do ligante **L3** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo

(linha preta) e solução (vermelha). Em (D) e (E) estão representações esquemáticas de filmes monocamadas de **L1** e **L3** (D) e **L2** (E).94

Figura 34: Espectro *UV-vis* em (A) do complexo **1b** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo (linha preta) e solução (vermelho) e (B) do complexo **3** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo (linha preta) e solução (vermelho).95

Figura 35: Esquema proposto para a deposição do complexo **1** (**a** ou **b**). A grande área molecular do complexo cria cavidades que outra molécula pode preencher, empilhamento cabeça-cabeça e cauda-cauda podem ocorrer. Como consequência, perde-se a regularidade na deposição das camadas, e deposita-se um número maior de moléculas que o esperado.96

Figura 36: Representação esquemática da interação entre o feixe de infravermelho com a amostra na técnica de espectroscopia de refletância especular a 80°. Inserido as direções de polarização, p- paralelo e s- perpendicular a normal.97

Figura 37: Espectro de FTIR de **L1** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação. Em (E) um esquema de um empacotamento denso de monocamadas no filme de **L1**.98

Figura 38: Espectro de FTIR de **L2** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação.99

Figura 39: Espectro de FTIR de **L3** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação.100

- Figura 40: Espectro de FTIR de **1b** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação.101
- Figura 41: Espectro de FTIR de **2** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação.101
- Figura 42: Espectro de FTIR de **3** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação.102
- Figura 43: Caracterização eletroquímica dos filmes do complexo **1b**. (A) Voltamogramas cíclicos (VC) de filmes de **1b** com diferentes espessuras. Legenda no gráfico. Velocidade de varredura = 10 mV s^{-1} , solução aquosa de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. (B) Relações de corrente e velocidade de varredura obtida nos experimentos de VC. (C) Valores médios de $E_{1/2}$ (●) e ΔE (○) obtidos dos dados de VC em função do número de camadas. (D) Concentração superficial eletroquímica (Γ) em função da concentração superficial *LB* esperada.104
- Figura 44: Voltamogramas cíclicos de filme do complexo **2** com 18 camadas. O primeiro ciclo em tracejado e após 250 ciclos em linha cheia. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} , solução aquosa KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$105
- Figura 45: Absorção em 705 nm em função do número de camadas do complexo **1b** depositados sobre eletrodo transparente de *FTO*.106
- Figura 46: Ciclo cronoamperométrico (A) e a respectiva variação da transmitância do dispositivo em 580 e 695 nm (B) e 950 nm (C). São mostrados apenas os primeiros 100 segundos.110
- Figura 47: Variação espectral medida em 950 nm para um filme de 15 monocamadas de **1b** em *ITO*, com variação do potencial entre - 0,20 e 0,20 V. 111

- Figura 48: Isotermas *IT-A* de (A) **NPMo**, obtidas com velocidade da barreira de 50 $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ com diferentes volumes, 50 (linha preta) e 100 μL (linha vermelha) de solução 5 mg mL^{-1} . (B) **NPMe**; obtidas com 50 μL de solução 5 mg mL^{-1} em diferentes velocidades de compressão: 100 (preto e vermelho), 50 (azul) e 25 $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ (verde). 113
- Figura 49: Esquema das deposições das nanopartículas substrato sendo imerso (A) ou emerso (B). Imagens dos filmes de monocamadas de *NPM* sobre substrato de alumínio, obtidos pela imersão do substrato (C) e pela retirada do substrato (D). As duas imagens possuem a mesma resolução. 114
- Figura 50: Representação esquemática dos filmes híbridos gerados. 115
- Figura 51: Imagem de *AFM* de contato intermitente do filme **NPe/L1/1b** sob silício (A e B) e histograma com o raio equivalente médio da imagem B. 116
- Figura 52: Imagem de *AFM* de contato intermitente do filme de 3 monocamadas **1NPe:100 L1** sob silício (A e B) e histograma com o raio equivalente médio da imagem B. 117
- Figura 53: Voltamogramas cíclicos (*VC*) de filmes híbridos (A) **NPMo/L1/1b** e (B) **NPMe/L1/1b**; em diferentes velocidades de varredura, solução aquosa de KNO_3 0,5 mol L^{-1} . Legenda no gráfico. 118
- Figura 54: Cromoamperometrias (*CA*) do filme **NPo/L1/1b**; $\eta = E - E_{1/2} = \pm 0,5$ (preto), $\pm 0,3$ (vermelho), $\pm 0,1$ (azul) e $\pm 0,05$ V (laranja); em diferentes campos magnéticos (A) sem aplicação de campo, (B) 50 mT e (D) 455 mT. 119
- Figura 55: Representação esquemática dos dispositivos sólidos gerados em (A) uma vista lateral e em (B) a vista frontal. A estrutura do condutor polimérico utilizado o polibitiofeno (*PBT*) em (C). Em (D) esta uma curva de corrente vs potencial do dispositivo sem, com e após a aplicação de campo magnético (legenda na figura). 120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores dos deslocamentos químicos δ (ppm) de 1H -RMN para o ligante L1 e os complexos 1a , 1b e 2 , obtidos em $CDCl_3$	68
Tabela 2: Valores dos deslocamentos químicos δ (ppm) de 1H para o ligante L2 e o complexo 3 , obtidos em $CDCl_3$	70
Tabela 3: Dados de espectroscopia eletrônica <i>UV-vis</i> para os complexos L1 , L2 , 1a , 1b e 3	76
Tabela 4: Variação espectral e tempo de resposta referente aos experimentos mostrados na Figura 46.	109

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

1a–Hexafluorostato de bispiridina((E)-4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina)hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-trirutênio(III,III,III) – $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L1})]\text{PF}_6$

1b -Hexafluorostato de bis(4-metilpiridina)((E)-4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina)hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-trirutênio(III,III,III) - $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\text{L1})]\text{PF}_6$

^1H -RMN - Espectroscopia por ressonância magnética nuclear de hidrogênio

2 -Hexafluorostato de tris((E)-4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina)hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-trirutênio(III,III,III) – $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{L1})_3]\text{PF}_6$

3 - Hexafluorostato de bispiridina((E)-3,4,5-trisdodeciloxibenzoato de 4-(4-piridildiazenil)fenila)hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-trirutênio(III,III,III) – $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L2})]\text{PF}_6$

AFM – Microscopia de Força Atômica

bpy – bipyridina

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ - acetato

CA - cronoamperometria

CDCl_3 – clorofórmio deuterado

CH_3OH – metanol

CT – transferência de carga (*charge transfer*)

DLS – Espalhamento dinâmico de Luz

DNA - ácido desoxirribonucleico

DRIFT - Espectroscopia na região do Infravermelho por reflectância difusa

$E_{1/2}$ - potencial de meia onda

ESI-MS - Espectrometria de Massa por ionização eletrospray (*Electrosprayionizationmassspectrometry*)

FTIR - Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

FTO - óxido de estanho dopado com flúor

HOMO - orbital molecular ocupado mais alto (*highest occupied molecular orbital*)

ICCT - transições internas da unidade [Ru₃O] ou transição intra-cluster

ITO - óxido de índio dopado com estanho

L1 - (E)-4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina

L2 - (E)-3,4,5-trisdodeciloxibenzoato de 4-(4-piridildiazenil)fenila

L3 - 4-[2-(4-dodecaoxifenil)etnil]piridina)

LB – Langmuir – Blodgett

LCD - display de cristal líquido (*liquid crystal display*)

LED - diodo emissor de luz (*light emitting diode*)

LUMO - orbital molecular não ocupado mais baixo (*lowest unoccupied molecular orbital*)

M⁺ - íon molecular

MLCT - transferência de carga do metal para o ligante

NIR – infravermelho próximo

NP – nanopartículas

NPMs - nanopartículas magnéticas

NPM_e – nanopartículas magnéticas recobertas com ácido esteárico

NPM_o – nanopartículas magnéticas recobertas com ácido oleico

PBT - polibitiofeno

pic – 4-metilpiridina ou 4-picolina

py – piridina

RMN - Espectroscopia por ressonância magnética nuclear

SAM - monocamadas auto-organizadas (*self-assembly monolayers*)

SHE - eletrodo padrão de hidrogênio (*standard hydrogen electrode*)

TBAClO₄ – perclorato de tetrabutilamônio

TMS – tetrametilsilano

UV-vis - ultravioleta-visível

VC – voltametria cíclica

Γ - Concentração superficial eletroquímica

δ – deslocamento químico

ΔE - separação entre os potenciais de pico catódico e anódico

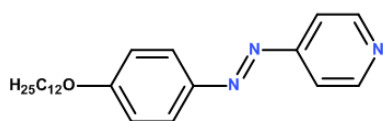
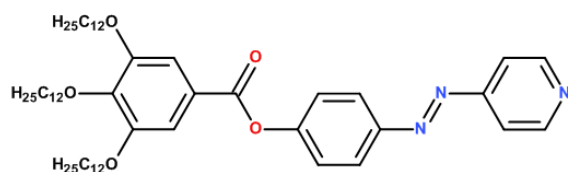
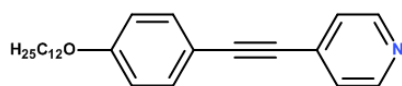
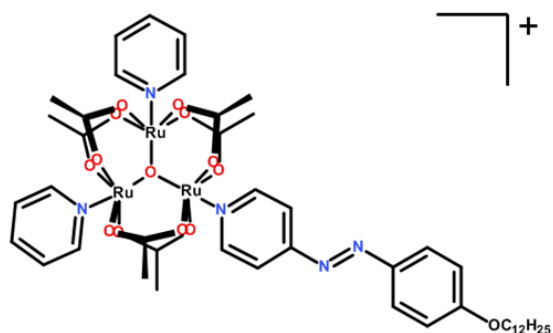
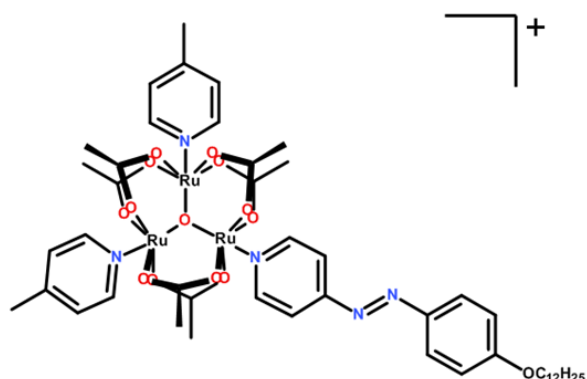
ϵ - coeficiente de absorvidade molar

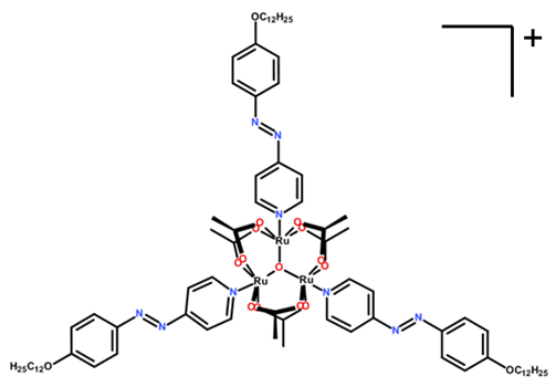
$\lambda_{\text{máx}}$ – comprimento de onda de absorção máxima

γ_0 - tensão superficial do líquido puro

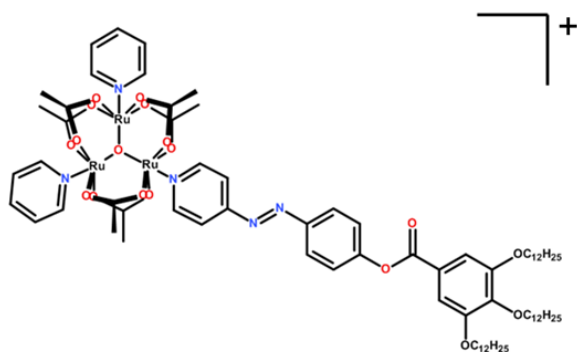
γ - tensão superficial do líquido na presença do filme

ESTRUTURAS

**L1** - (E)-4-(4-dodeciloifenilazo)piridina**L2** - (E)-3,4,5-trisdodeciloibenzoato de 4-(4-piridildiazenil)fenila**L3** - 4-[2-(4-dodecaoxifenil)etnil]piridina**1a** - Bispiridina((E)-4-(4-dodeciloifenilazo)piridina)hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-trirutênio(III,III,III) – $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L1})]^+$ **1b** - Bis(4-metilpiridina)((E)-4-(4-dodeciloifenilazo)piridina)hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-trirutênio(III,III,III) – $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\text{L1})]^+$



2 - Tris((E)-4-(4-dodecylphenoxy)phenyl diazenyl)triruthenium(III, III, III) hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-triruthenium(III, III, III) – $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{L1})_3]^+$



3 - Bis(bipyridine)((E)-4-(4-(3,4,5-tridodecylphenoxy)phenyl)phenyl diazenyl)triruthenium(III, III, III) hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-triruthenium(III, III, III) – $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L2})]^+$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	24
1.2	BLOCOS DE MONTAGEM DE INTERESSE	27
1.2.1	Clusters Trinucleares de Acetato de Rutênio	27
1.2.2	Os ligantes.....	34
1.2.3	Nanopáticas Magnéticas	36
1.3	FILMES FINOS	39
1.4	FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT.....	41
2	OBJETIVOS	48
2.1	OBJETIVO GERAL	48
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	MATERIAIS.....	49
3.2	SÍNTESES	49
3.2.1	Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$	49
3.2.2	Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$	51
3.2.3	Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\mathbf{L1})]\text{PF}_6$ (complexo 1a) 52	52
3.2.4	Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\mathbf{L1})]\text{PF}_6$ (complexo 1b) 52	52
3.2.5	Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\mathbf{L1})_3]\text{PF}_6$ (complexo 2).....	53
3.2.6	Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\mathbf{L2})]\text{PF}_6$ (complexo 3)	53
3.2.7	Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\mathbf{L2})_3]\text{PF}_6$ (complexo 4).....	54
3.2.8	Síntese de nanopáticas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ recobertas com ácido oleico (NPMo).....	54

3.3	DEPOSIÇÃO DOS FILMES	56
3.4	CARACTERIZAÇÕES.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1	OS COMPLEXOS	60
4.1.1	Caracterizações Estruturais.....	60
4.1.2	Caracterizações Eletrônicas e Eletroquímicas	73
4.2	OS FILMES	85
4.2.1	Isotermas de Langmuir	85
4.2.2	Caracterizações dos Filmes	90
4.2.3	Proposta de Dispositivo de Chaveamento no <i>NIR</i>	106
4.2.4	Filmes Híbridos de Nanopartículas Magnéticas e Clusters de Acetato de Rutênio.....	111
5	CONCLUSÕES	121
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
	APÊNDICE 1	137
	APÊNDICE 2.....	139

1 INTRODUÇÃO

1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

A química tradicional se desenvolveu com a compreensão das ligações entre átomos e das estruturas químicas – conhecida como química molecular. Esses avanços levaram a um florescimento da química sintética possibilitando a síntese de moléculas com elevado grau de complexidade, como a reprodução da vitamina B₁₂ [1]. Com o domínio da síntese de moléculas, surgiu um interesse sobre as interações intermoleculares, pois essas influenciam inúmeros fenômenos e processos, como, por exemplo, processos de transferência de energia e fenômenos de transporte de matéria.

Os conceitos e ideias da química supramolecular foram introduzidos por Jean-Marie Lehn e colaboradores [2]–[4], e surgiram como uma decorrência natural do interesse acerca das interações intermoleculares. A química supramolecular é conhecida como a ‘química das organizações moleculares e das ligações intermoleculares’, em outra versão é tida como ‘a química das interações moleculares, da auto-organização e do reconhecimento molecular’, ou como se popularizou, a "química além da molécula".[2], [4]

Os objetivos da química supramolecular são estudar e controlar as interações e afinidades específicas entre moléculas, gerando assim estruturas que possuem uma propriedade ou promovem um propósito específico, tais como automontagem, reconhecimento molecular, transformação e sinalização.[2], [5]–[8]

Os sistemas biológicos são uma das grandes fontes de inspiração para a química supramolecular, pois nesses, para que ocorra uma reação ou processo de forma efetiva e seletiva, se faz necessário um arcabouço estrutural adequado, que é mantido por interações fracas como forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo.[2], [5], [6], [8]

Uma das estratégias mais exploradas dentro da química supramolecular é a auto-organização, que possibilita a preparação de grandes estruturas moleculares até a organização em filmes.[2], [5], [7], [9]–[11]

Um exemplo de auto-organização, presente em sistemas biológicos e que inspira a química supramolecular é a membrana celular, representada na Figura 1, que é formada por meio da auto-organização de lipídios e proteínas. A estrutura da membrana celular compreende lipídios que formam uma estrutura de dupla camada contendo proteínas flutuantes – a interação desses componentes resulta em um conjunto supramolecular. A estrutura mais básica da membrana celular é a estrutura de dupla camada composta de lipídios, que se chama bicamada lipídica. A principal força motriz para a formação de bicamada lipídica é de interação hidrofóbica.[5], [7]

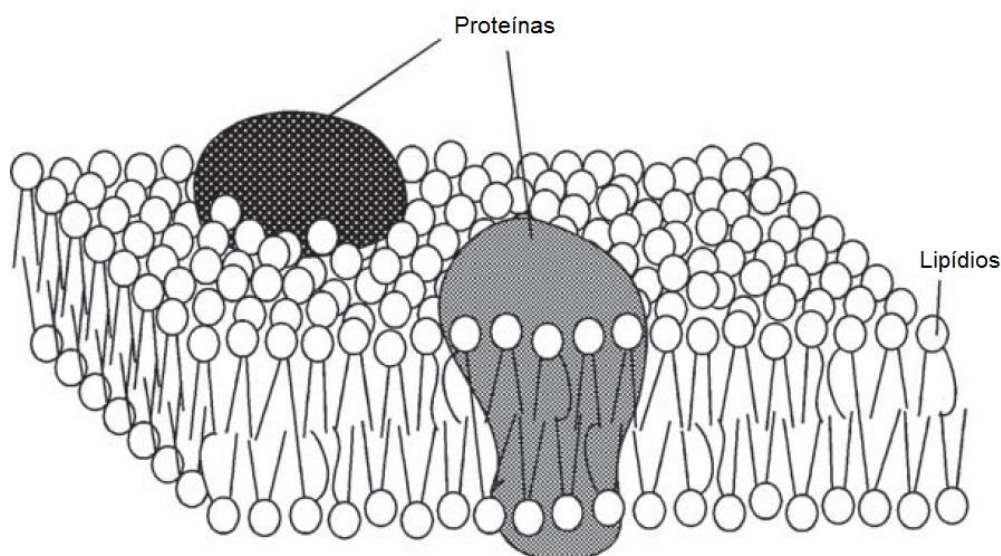


Figura 1: Ilustração esquemática de uma membrana celular.[7]

Um ponto de destaque é que a identidade dos componentes é preservada, o arranjo supramolecular apenas proporciona que eles se comuniquem ou atuem de forma simbiótica, dando origem a novas propriedades. Assim, a química supramolecular também pode ser considerada como a química de sistemas multicomponentes, isto é, com diferentes componentes, que podem atuar de forma cooperativa, porém mantendo as suas identidades.[8]

O modo de interligação entre os componentes no arranjo supramolecular não é relevante, desde que as características de cada componente sejam preservadas na entidade associada. Polímeros convencionais não são considerados arranjos supramoleculares, pois as unidades originais (monômeros) perdem sua identidade ao se fundirem, através de ligações covalentes. Por outro lado, no ácido desoxirribonucleico (*DNA*), que também é um polímero, a identidade das bases nucleicas é mantida, e a sequência de três bases revela uma característica supramolecular importante, pois permite a expressão do código genético. Em um sentido mais amplo, a abordagem supramolecular propõe a associação programada de espécies químicas, dando origem a uma nova entidade, planejada para um determinado propósito, por exemplo, a atuação em um dispositivo molecular.[6], [8]

A montagem de estruturas complexas por meio da química supramolecular é um processo que ocorre de forma espontânea, e é conhecida como automontagem. Nos sistemas biológicos, a automontagem é um processo fundamental para a geração das estruturas.[5], [8]

A obtenção de uma estrutura supramolecular passa principalmente pelo desenho, escolha e desenvolvimento dos blocos de montagem que irão construir a molécula projetada. Cada bloco de montagem possui suas propriedades intrínsecas, que são combinadas para que, no final, se obtenha um material com as características projetadas.[2], [5]–[8]

Um exemplo sobre como os blocos de construção podem determinar as propriedades da estrutura final, vem dos sistemas biológicos, as proteínas. Elas são formadas por blocos de construção, os aminoácidos, cuja fórmula geral é $R-CH(NH_2)-COOH$. O grupo R é variável, e a sua mudança dá origem a mais de vinte aminoácidos. Esses grupos, além da função química específica, também proporcionam sítios hidrofílicos (que possuem afinidade com água), ou hidrofóbicos (que repelem a água), os quais influenciam na conformação e propriedades das proteínas. As características das proteínas são determinadas pelo número total de aminoácidos que a compõe, e também pela sequência das ligações entre esses.[8]

1.2 BLOCOS DE MONTAGEM DE INTERESSE

1.2.1 Clusters Trinucleares de Acetato de Rutênio

Carboxilatos de rutênio vem sendo estudados e preparados desde 1930 [12] e são obtidos através de síntese direta, em que se reage cloreto de rutênio(III) ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) com o sal de sódio do carboxilato de interesse (NaRCOO) em etanol e no ácido carboxílico correspondente [13]–[18]. Nos primeiros estudos acreditava-se que os compostos gerados eram estruturas binucleares de rutênio, contudo devido às evidências na década de 1960 e 1970, mesmo sem a elucidação da estrutura por meio da técnica de difração de raios-X de monocristal, já se propunha que esses complexos possuíam estrutura trinuclear [13], [14], [18].

Em 1972, Cotton e Norman [15] elucidaram a estrutura dos acetatos básicos de rutênio, como sendo um arranjo triangular dos íons metálicos ligados em ponte pelo átomo central de oxigênio e pelos grupos carboxilato (Figura 2). A esfera de coordenação de cada sítio de rutênio é completada pelos ligantes L, que podem ser moléculas de solvente (água ou metanol) em uma primeira etapa de síntese, e podem ser substituídos por outros ligantes como CO, NO, ligantes N-heterocíclicos ou ligantes pontes.[16], [17], [19]–[21] Essa estrutura é adotada por outros metais de transição, como ferro e cromo, e embora não existam estudos mecanísticos sobre a sua formação, a participação de um intermediário binuclear $[\text{Ru}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ é sugerida, pois são formados apenas clusters mistos do tipo $[\text{MRu}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ e não do tipo $[\text{RuM}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]$. [17]

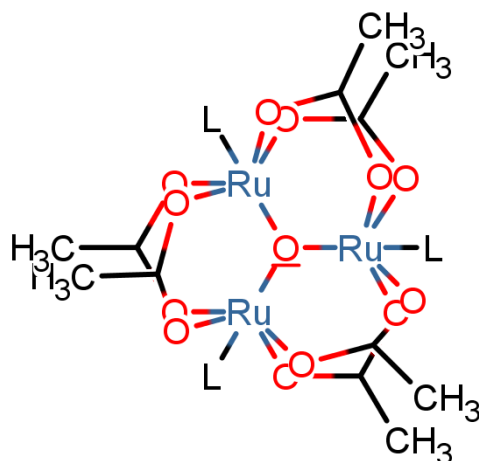


Figura 2: Estrutura esquemática dos clusters trinucleares oxo-centrados de acetato de rutênio. L é um ligante (H_2O , solventes, CO, NO, ligantes N-heterocíclicos ou ligantes pontes).

O grande interesse nos clusters de acetato de rutênio decorre das suas propriedades eletrônicas e eletroquímicas, que surgem das interações metal-metal, embora não exista uma ligação efetiva entre os sítios de rutênio, as pontes presentes no complexo permitem um forte acoplamento eletrônico via orbitais π do oxigênio e mais fracamente pelos orbitais dos acetatos. Essas interações podem ser explicadas em termos do diagrama qualitativo de orbitais moleculares, que foi primeiramente sugerido por Cotton e Norman [15] e vem sendo amplamente discutido e utilizado na literatura.[16], [17], [22]–[24]

Na construção do diagrama dos orbitais moleculares utiliza-se apenas a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, e considera-se a combinação entre os três sítios de rutênio e o átomo de oxigênio. Primeiramente, deve-se escolher um sistema de eixos conveniente, como indicado na

Figura 3.

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 p de simetria π 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} , 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. O diagrama qualitativo de orbitais moleculares para a unidade $[Ru_3O]$ está apresentado na Figura 4.[15]–[17]

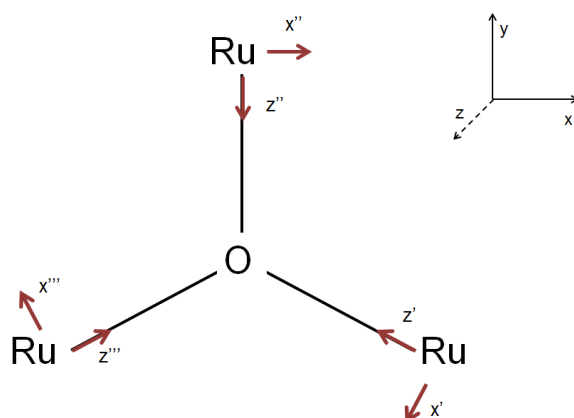


Figura 3: Sistema de coordenadas utilizado para a construção do diagrama de orbitais moleculares da unidade $[Ru_3O]$. As coordenadas x' , y' e z' indicam coordenadas locais, o sistema de coordenadas para a unidade esta inserido na figura.

Complementando o diagrama construído para a unidade central, pode-se incluir a interação com os ligantes terminais. Ligantes N-heterocíclicos possuem orbitais π de simetria apropriada para combinarem-se com os orbitais d_π dos três íons de Ru. Quando o plano do ligante é paralelo ao plano do cluster, a interação envolve os orbitais de simetria a''_2 e e'' ; se o ligante estiver perpendicular a interação ocorrerá com os orbitais a'_2 e e' . Como em solução o ligante possui livre rotação, provavelmente, as quatro combinações contribuam.[16], [17]

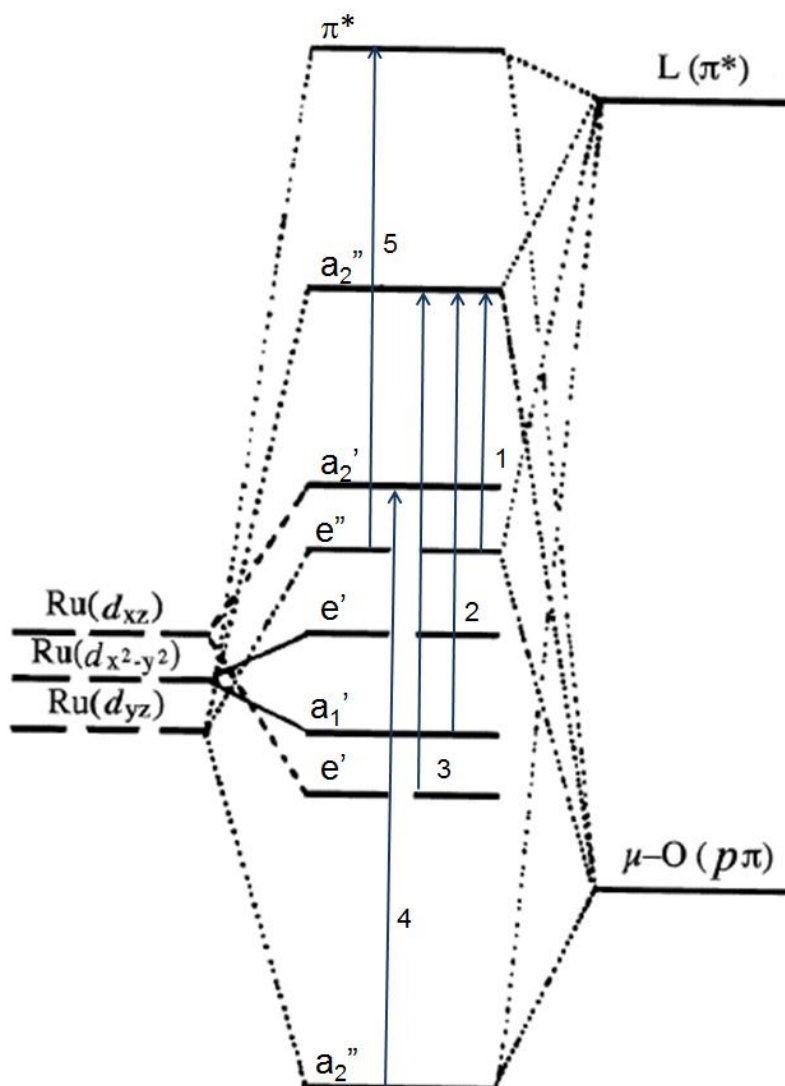


Figura 4: Diagrama qualitativo de orbitais moleculares para $[\text{Ru}_3\text{O}]$. Adaptado de Toma *et al.*[17].

Os complexos com fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{L})_3]^+$ tem uma configuração eletrônica $(a''_2)^2(e')^4(a'_1)^2(e')^4(e'')^4(a'_2)$ com o orbital a''_2 vazio, com estado de oxidação formal $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}$. Com essa configuração, os clusters apresentam anisotropia paramagnética em função do elétron desemparelhado.

O espectro eletrônico desses complexos possuem um perfil bastante característico que consiste em uma banda larga, na região de 700 nm, que pode ser decomposta em, no mínimo, três componentes que são atribuídas às transições internas da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ (também chamada de transição intra-cluster – *ICCT*). As duas componentes de mais baixa energia são atribuídas às transições permitidas por simetria $e'' \rightarrow a''_2(1)$ e $a'_1 \rightarrow a''_2(2)$, e a outra componente,

que possui a menor intensidade, atribui-se à transição $e'_{1} \rightarrow a''_{2}(3)$, que é uma transição proibida nessa simetria, mas que é observada devido às distorções na molécula. A transição $a''_{2} \rightarrow a'_{2}(4)$ é proibida; já a transição $e'' \rightarrow \pi^*$ é atribuída a uma transição de carga metal-ligante (*MLCT*). Essa transição dá origem a uma banda ou ombro na região entre 300-400 nm. As bandas referentes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, presentes nos ligantes, também podem ser observadas no espectro na região do ultravioleta.[15]–[17], [22]

Nas espécies neutras $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{L})_3]$, com estado de oxidação formal $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$, ocorre uma desestabilização nos níveis ocupados e'' , e' e a'_{1} devido ao aumento da repulsão elétron – elétron. Essa desestabilização leva a um deslocamento batocrômico nas bandas atribuídas às transições *ICCT*. [16], [17]

Os clusters de acetato de rutênio são caracterizados por uma rica propriedade eletroquímica, exibindo uma série com até quatro processos monoelétrônicos sucessivos representando os cinco estados de oxidação reversíveis (formalmente expressos como $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O} / \text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O} / \text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O} / \text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O} / \text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O} / \text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$) e acessíveis na maioria dos solventes de uso comum em eletroquímica.[16], [17], [23] Um ponto a ser destacado é a separação de ~1 V encontrada entre os processos, refletindo a deslocalização eletrônica na molécula, assemelhando-se ao comportamento de um único íon metálico, podendo ser classificado como um sistema altamente deslocalizado pertencente a classe III de Robin-Day [25].

Diversos estudos empregaram clusters trinucleares de acetato de rutênio em química supramolecular, sejam como unidades de montagens [17], [26]–[28], em sistemas para estudo de reações de transferência eletrônica [29], [30] ou como modificadores de eletrodos [31]–[36].

Os clusters de acetato de rutênio vêm sendo utilizados como unidades de montagem de oligômeros supramoleculares interconectados por pequenos ligantes N-heterocíclicos em ponte, levando a obtenção de dímeros, trímeros, tetrâmeros, hexâmeros e decâmeros.[17], [26]–[28]

Outra estratégia utilizada em química supramolecular foi a da combinação dos clusters de acetato de rutênio com outros complexos, como $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{-1}$ [37], $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]^n$ [38] e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ [39], nessa estratégia se procurou

combinar as características individuais de cada complexo, de modo a gerar novas propriedades ou comportamentos específicos nos novos compostos.

Através da ligação de três moléculas de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ com o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pz})_3]$ foi gerado um complexo hexanuclear $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\{(\text{pz})\text{Fe}(\text{CN})_5\}_3]^{9-}$ (Figura 5). Nesse complexo foram combinadas e exploradas as habilidades de formação de filmes, do tipo Azul da Prússia, por meio dos íons pentacianoferrato com as propriedades eletroquímicas e electrocrômicas dos clusters.[39] Uma propriedade interessante desse complexo é a habilidade de formar filmes estáveis sobre eletrodos de níquel. Os voltamogramas cíclicos desses filmes apresentam uma onda pouco intensa em 0,47 V atribuída ao cluster de rutênio, e uma onda larga e intensa, com duas componentes com máximos em 0,67 e 0,76 V, associados com os grupos $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$. Esse desdobramento da onda associada ao ferrocianeto foi atribuído à presença de sítios estruturais não equivalentes no filmes. Além disso, na presença de íons Ni^{2+} , são formados filmes que exibem propriedades electrocrômicas, mudando de violeta (0 V) para o cinza (0,5 V) e verde (1 V), decorrente das mudanças espectrais relativas aos diferentes estados de oxidação do cluster hexanuclear (Figura 5).[39]

Abe e colaboradores [31]–[36], [40], [41] demonstraram a possibilidade de formação de monocamadas auto-organizadas (*SAM* - “*self-assembly monolayers*”) sobre eletrodos de ouro através da coordenação dos clusters a ligantes sulfeto e dissulfeto de alquila. Tais eletrodos são eletroquimicamente estáveis, apresentando até três processos redox em solução eletrolítica de acetonitrila e uma onda redox monoeletrônica em meio aquoso. Esses autores também vêm investigando diferentes aspectos da coordenação e substituição CO e NO na estrutura dos filmes, bem como as propriedades cinéticas de troca de ligantes.

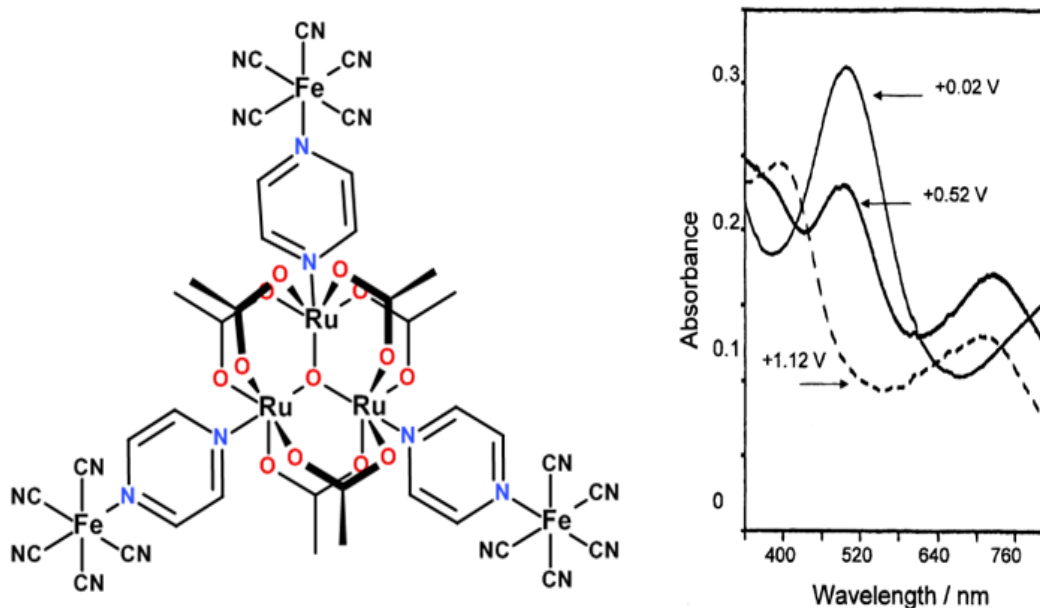


Figura 5: Estrutura idealizada do cluster hexanuclear $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\{(\text{pz})\text{Fe}(\text{CN})_5\}_3]^{9-}$. Ao lado, espectroeletróquímica do eletrodo modificado $\text{ITO-Ni}_x[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6-\mu-(\text{pz})_3-\{\text{Fe}(\text{CN})_5\}_3]_y$, em diferentes potenciais. Adaptado de Toma *et al.*[39].

Recentemente, Matsuse *et al.*[42] prepararam filmes finos electrocrômicos de acetato de rutênio contendo oligotiofenos sobre eletrodos de *ITO* que exibem electrocromismo de três cores na região do infravermelho próximo e *UV-vis* associadas aos estados de oxidação $[\text{Ru}_3\text{O}]^{6+}$, $[\text{Ru}_3\text{O}]^{7+}$ e $[\text{Ru}_3\text{O}]^{8+}$ (*) (Figura 6). Os autores combinaram as propriedades electrocrômicas do cluster com a possibilidade da formação de filmes por eletropolimerização oxidativa dos oligotiofenos. A facilidade de preparo, o electrocromismo e a estabilidade mecânica frente à essas mudanças de estados redox são as vantagens dos presentes materiais. A notável característica de se observar electrocromismo no infravermelho próximo é atribuída ao comportamento *on/off* dos complexos baseados em Ru_3O , em função da transição interna nessa região do espectro para os complexos de valência mista Ru_3O^{6+} e Ru_3O^{8+} . [42]

* Ru_3O^{n+} outra forma de expressar os estados de oxidação do cluster, onde n = somatório do estado de oxidação do rutênio – estado de oxidação da ponte μ_3 -oxo.

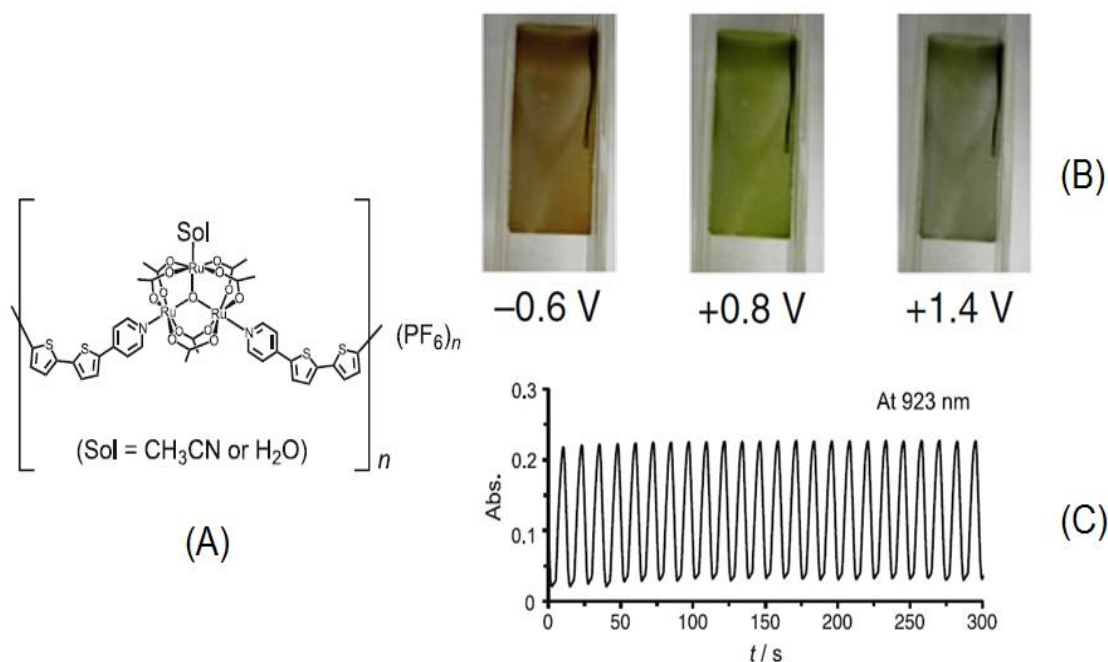


Figura 6: Estrutura do cluster de acetato de rutênio contendo oligotiofeno (A), (B) fotografias dos filmes em diferentes potenciais e (C) variação da absorção medida em 923 nm, de um filme sobre *ITO*, com variação do potencial entre $-0,60$ V ($[\text{Ru}_3\text{O}]^{6+}$) e $0,80$ V ($[\text{Ru}_3\text{O}]^{7+}$). Adaptado de Matsuse *et al.*[42].

1.2.2 Os ligantes

Os ligantes podem influenciar nas propriedades dos complexos e podem conferir novas características aos mesmos, como habilidade de formar filmes, polímeros, oligômeros e também, conferir certo grau de anfifilicidade.

Moléculas anfifílicas despertam interesse por possuírem a capacidade de se auto-organizar em água para formar vários conjuntos moleculares bem definidos, tais como micelas, vesículas e bicamadas.[7], [43], [44] Esses diferentes conjuntos são formados devido às moléculas anfifílicas, que por conterem em sua estrutura tanto partes hidrofóbicas e hidrofílicas (e ambas as partes estarem ligadas por ligações covalentes), são capazes de formar diferentes tipos de interação em uma mesma molécula. A parte hidrofílica interage com a água por meio de interações do tipo dipolo-dipolo ou dipolo-dipolo induzido, e a

parte hidrofóbica interage com moléculas vizinhas por meio de interações fracas (forças de dispersão de London) – chamada de interação hidrofóbica.[7], [43]

A parte hidrofílica, formada por átomos ricos em elétrons, também podem interagir com um centro metálico (ácido de Lewis), conferindo ao complexo formado uma característica anfifílica. Os ligantes estudados nessa tese contém cauda apolar e porção hidrofílica, que contem um átomo N doador, uma unidade cromofórica, a qual influencia a propriedade eletrônica do átomo N coordenante.

Dentre os cromóforos estudados na literatura, um que desperta bastante interesse é o grupo Azo.[45]–[47] Compostos Azo pertencem a uma classe de compostos muito utilizada, tendo sua principal aplicação voltada para a indústria de corantes, com ênfase em pigmentos para roupas, plásticos, cosméticos, farmacêuticos, pintura e impressão; conferindo cor que pode variar do amarelo ao vermelho vivo.[48] Além disso, por possuírem foto-isomerização reversível [49]–[51], os materiais baseados nesses compostos podem ser de interesse tecnológico principalmente para as áreas relacionadas a eletrônica [52]–[73].

O azobenzeno possui uma cor amarela intensa que decorre de sua estrutura eletrônica π -conjugada, que envolve os seus dois átomos de nitrogênio e os dois anéis benzênicos, e dá origem a um espectro eletrônico com três bandas.[51], [74] A primeira delas, na região de 230 nm, chamada de banda *E*, refere-se à transição eletrônica π (ligante) \rightarrow π^* (antiligante) do anel benzênico.[51] A segunda banda é de maior intensidade, conhecida como banda *K* corresponde a transição permitida por simetria entre os orbitais azo e anéis aromáticos, localizada em 314 nm para o *trans*-azobenzeno ($\epsilon_{\max} \approx 17000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e em 280 nm para o *cis*-azobenzeno ($\epsilon_{\max} \approx 5100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).[49], [74] A atribuição da banda *K* pode ser considerada como $n \rightarrow \pi^*$, como também pode ser $\pi \rightarrow \pi^*$ [51], uma vez que existe uma deslocalização eletrônica sobre a ligação N=N. A terceira banda em torno de 440 nm – banda *R*, cuja intensidade é bastante inferior às demais, está relacionada a uma transição proibida por simetria entre os orbitais azo n (não ligante) $\rightarrow \pi^*$ ($\epsilon_{\max} \approx 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o isômero *trans* e $\epsilon_{\max} \approx 1500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o *cis*).[51]

A substituição de um benzeno por uma piridina permite a ligação do grupo fenilazo a complexos metálicos. A azopiridina apresenta um caráter σ -doador e π -

aceitador [75], que estabiliza o estado de oxidação mais baixo nos complexos; todo o seu sistema π -conjugado pode mediar processos de transferência de elétrons ou de energia intermoleculares.

Outro grupo de ligantes que desperta interesse são os ligantes do tipo feniletinil, pelo seu sistema π extremamente conjugado. Complexos metálicos com alquinil chamam a atenção devido ao sistema π do grupo $C\equiv C$ facilitar a deslocalização entre o metal e o ligante. Tais complexos podem ter aplicações em óptica não linear, como materiais condutores ou cromóforos.[76]–[79] Complexos de Ru(II) com ligantes derivados de feniletinil têm se mostrado altamente eficientes em óptica não linear.[79] Em um estudo Oppelt *et al.* [80] exploraram os efeitos do feniletinil como substituinte em ligantes bipyridínicos na posição 5,5'. Os autores relataram que tal substituição pode influenciar a mistura de orbitais, podendo controlar a degenerescência de orbitais no estado excitado. Esta estratégia sintética pode levar a uma nova reatividade e características de luminescência com potenciais para sistemas optoeletrônicos e fotocatalíticos.[80]

O espectro eletrônico de compostos derivados de feniletinil apresentam duas bandas finas na região do ultravioleta. Essas bandas são análogas às observadas nos compostos fenilazo. A banda que possui energia mais elevada deve-se as transições $\pi\rightarrow\pi^*$ localizadas nos anéis benzênicos, característica observada na banda *E* dos azobenzenos. A banda de mais baixa energia é atribuída, também como uma banda $\pi\rightarrow\pi^*$, mas com característica de transferência de carga da unidade $C\equiv C$ para os anéis aromáticos, análoga a banda *K* dos azobenzenos.

1.2.3 Nanopartículas Magnéticas

Nanopartículas são sistemas formados por partículas da ordem de nanômetros (10^{-9} m), por encontrarem-se nessa escala de tamanho, esses materiais podem encontrar-se abaixo ou com dimensões críticas, isto é, dimensões nas quais os materiais exibem características ou propriedades físico-

químicas diferentes das observadas na escala macroscópica, originando novas aplicações ou agregando novas funções.[81] Essas propriedades dependem fortemente do tamanho, morfologia, estrutura cristalina e recobrimento superficial.[81] As principais características das nanopartículas magnéticas (*NPMs*) que as tornam potencialmente interessantes para aplicações tecnológicas são: a formação de monodomínios magnéticos, a existência de grande área superficial em relação ao volume e a possibilidade de recobri-las com diferentes ligantes.[82], [83]

As *NPMs* mais representativas são as ferritas, magnetita (Fe_3O_4) e magmita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que tem despertado um grande interesse pelos campos da medicina e farmácia, devido à sua biocompatibilidade e sua biodegradabilidade.[82] A magnetita é um óxido de ferro misto, apresentando estrutura de espinélio invertido, com íons O^{2-} de empacotamento cúbico, os íons maiores Fe^{2+} nos interstícios octaédricos, a metade dos íons Fe^{3+} em sítios octaédricos e a metade restante em posições tetraédricas.[82]–[84] A magnetização do Fe_3O_4 surge do acoplamento antiferromagnético entre os íons de Fe^{3+} , deixando os momentos magnéticos dos íons de Fe^{2+} como responsáveis pela magnetização da célula unitária.[82], [83]

A síntese de nanopartículas magnéticas é um processo complexo devido à sua natureza coloidal, e muitas vezes é desafiador encontrar condições experimentais que produzam uma população de partículas magnéticas monodispersas. A síntese de *NPMs* pode ser realizada por diversos métodos químicos ou físicos, como síntese por decomposição térmica, reações hidrotermais, microemulsão e coprecipitação.[82], [83]

As *NPMs* podem ser aplicadas em diferentes áreas como biotecnologia, ciências biomédicas, dispositivos baseados em ferrofluidos, catálise, análises de imagem por ressonância magnética nuclear (*RNM*) e armazenamento de dados.[8], [82], [83] Os maiores obstáculos para a aplicação das *NPMs* em grande escala estão geralmente relacionados à relação superfície/volume desses sistemas, que leva a problemas de estabilidade ao longo do tempo. As *NPMs* tendem a formar estruturas aglomeradas e, se não possuírem uma camada protetora (sistemas *core/shell*), apresentam tendência à oxidação.[82], [83]

Em geral as aplicações biomédicas das *NPMs* compreendem as que envolvem aplicações *in vivo* que podem ser classificadas em terapêuticas (hipertermia e carreamento de drogas) e diagnósticas (imagens de RNM) e aplicações *in vitro* que compreendem essencialmente as diagnósticas (separação/seleção celular).[82], [83]

Dentre as aplicações tecnológicas, o armazenamento de dados é a mais importante. Os computadores processam as informações de acordo com a álgebra booleana.[5] Nesse contexto, as informações salvas em dispositivos de memória não voláteis (como o disco rígido) são binárias. A tecnologia atual de discos rígidos é baseada em filmes finos magnéticos constituídos de ligas de CoCrPt (que podem incluir Ta e B) com estrutura de grãos nanométricos. Devido à estrutura granular, há um comportamento similar ao apresentado por um sistema de *NPMs*.[83]

Atualmente as *NPMs* são consideradas umas das soluções para se obter dispositivos com densidades de gravação mais elevadas.[83], [85] Nesse contexto, cada *NPM* é considerada como uma unidade magnética isolada e define um bit de informação de acordo com a orientação de sua magnetização.[83] A implementação dessa abordagem, passa pelo desafio da construção de um sistema de *NPMs* de tamanho reduzido e uniforme, além de distribuição planar com ordem de longo alcance, de preferência com geometria de distribuição circular, uma vez que a tecnologia atual é baseada em discos móveis.[83] A construção desses sistemas de *NPMs* pode se dar por, pelo menos duas rotas: a primeira é baseada na litografia, que apresenta a vantagem de ser uma técnica já estabelecida na indústria. Contudo, os elevados custos limitam a produção. A segunda abordagem é baseada nos princípios da química supramolecular, onde as *NPMs* constituintes da mídia magnética são obtidas via sistemas auto-organizáveis, como esferas autoarranjadas. As vantagens dessa abordagem são a redução de custos e a maior facilidade em obter estruturas com tamanhos inferiores aos obtidos pelos métodos litográficos. Porém, nessa abordagem, a ordem de longo alcance é mais difícil de ser obtida. Ainda, existem conceitos onde se empregam uma combinação das duas abordagens, como litografia baseada em “nanocarimbos” (*nanoimprinting*).[83]

1.3 FILMES FINOS

Filmes finos são líquidos ou sólidos em que uma das dimensões é muito pequena quando comparada com as outras duas dimensões. Alguns autores[86] classificam como:

Filme espesso: espessura do filme $> 1 \mu\text{m}$

Filme fino: espessura do filme $< 1 \mu\text{m}$

Embora exista essa classificação ela varia conforme a área, sendo que filmes finos depositados eletroquimicamente possuem espessuras de alguns micrometros e filmes auto-organizados possuem dimensões moleculares.

Os egípcios, 5000 anos atrás, já produziam filmes finos de ouro, com cerca de 300 nm de espessura, por meios mecânico-químicos. Tais filmes são o primeiro registro de filmes finos inorgânicos e possuíam função apenas decorativa. Com a invenção das bombas a vácuo, surgiram novos métodos de deposição como, por exemplo, a deposição de vapor químico (*CVD*) de filmes metálicos, cujo primeiro registro data de 1649. A galvanoplastia surgiu com o desenvolvimento da bateria eletroquímica de Volta, em 1800.[86], [87]

Atualmente, filmes finos podem ser obtidos por diferentes métodos de deposição e / ou crescimento, como as deposições por vapor químico (*CVD*) [88], [89], por camadas atômicas (*ALD*) [90], [91], epitaxial por feixe molecular (*MBE*) [92], [93], eletrodeposição e evaporação [86], [87], [94]. Muitas dessas técnicas estão bem estabelecidas na academia e indústria, contudo muitos destes métodos requerem condições de ambiente controlado e equipamentos sofisticados. Diante das dificuldades destes métodos, a automontagem surge como uma alternativa por ser um processo no qual um sistema desordenado de nanoestruturas forma uma entidade organizada a longo alcance, como consequência de interações específicas entre os próprios componentes, mas sem direcionamento externo [11], [95]. A automontagem surgiu como um método na tecnologia de superfície e interface com um grande potencial para a fabricação de estruturas em nanoescala [11], [96].

Na história há registros do uso do fenômeno de automontagem e auto-organização desde os mesopotâmios (~1800 a. C.), que já depositavam monocamadas de ácidos graxos sobre a água para fins de adivinhação e previsões do futuro através da observação dos padrões formados do óleo sobre a água. Além disso, monocamadas de óleo também eram usadas para acalmar as águas agitadas para os marinheiros e mergulhadores. Esse mesmo efeito calmante do óleo sobre as ondas foi publicado mais tarde por Benjamin Franklin, em 1774. Acredita-se que a frase “derramar óleo sobre água conturbada” que hoje significa “um efeito calmante frente às situações”, data o século VII. Outro exemplo é a arte milenar do suminagashi (“*tinta flutuante*”), que surgiu no Japão por volta do século 12. O suminagashi é o processo de marmorização do papel, com água e tinta para transformá-lo em algo vibrante e colorido. Esse é um exemplo de uso artístico da manipulação de monocamadas que leva a de belos padrões de desenhos.[94]

No final do século XIX e início do XX, os experimentos do Lord Rayleigh [97] e o desenvolvimento do protótipo da (agora conhecida como) cuba de Langmuir por Agnes Pockels, levaram ao início da produção de filmes finos pela técnica Langmuir-Blodgett (*LB*).[43], [94] Essa técnica recebeu esse nome devido à notoriedade dos trabalhos de Langmuir [98], [99] a partir da década de 1920 e principalmente pela possibilidade de transferência de monocamadas de moléculas anfifílicas da interface água-ar para um substrato sólido, desenvolvido por Katharine Burr Blodgett [100].

Em 1946, iniciaram-se os estudos sobre o crescimento de monocamadas orgânicas auto-organizadas (*SAM*), através da adsorção espontânea de surfactantes diretamente sobre substratos metálicos. *SAMs* são arranjos moleculares altamente organizados formados espontaneamente por quimiossorção e auto-organização na superfície de substratos adequados. Observa-se uma forte ligação covalente das camadas orgânicas ao substrato.[5], [43], [94], [101]

Recentemente, nanofilmes funcionais fabricados a partir da automontagem de nanoestruturas, seja por meio da técnica de *LB* ou *SAM*, vêm ganhando destaque devido a uma grande variedade de aplicações, tais como unidades de alto desempenho de exibição [102], [103], células solares [104], sensores

químicos [105], capacitores e transistores [106], e componentes essenciais em dispositivos de microeletrônica [107].

1.4 FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

No início do século XX, Irving Langmuir deu um grande impulso nos estudos de filmes finos de moléculas anfifílicas sobre a superfície da água, essa técnica ganhou mais notoriedade quando Katharine Burr Blodgett, desenvolveu a técnica de transferência desses filmes da interface água-ar para um substrato. As contribuições de ambos foram de tamanha relevância que a técnica ficou conhecida como Langmuir-Blodgett ou *LB*. [43], [87], [95]

Essa foi a primeira técnica a obter materiais com elevada organização estrutural em escala molecular e atualmente, com a demanda por materiais com propriedades interfaciais, a tecnologia *LB* mostra-se como uma ferramenta bastante útil. [43], [108], [109]

O embasamento teórico da técnica *LB* foi desenvolvido para moléculas anfifílicas. Essas moléculas podem se organizar na interface líquido – ar como uma forma de minimizar a sua energia livre. Assim, na interface ocorre a formação de uma camada constituída por uma única camada de moléculas, que ficou conhecida por monocamada de Langmuir ou camada monomolecular (Figura 7). [5], [43], [95], [110] Contudo, atualmente são empregados diferentes materiais desde ácidos graxos e até nanopartículas. [111]–[116]

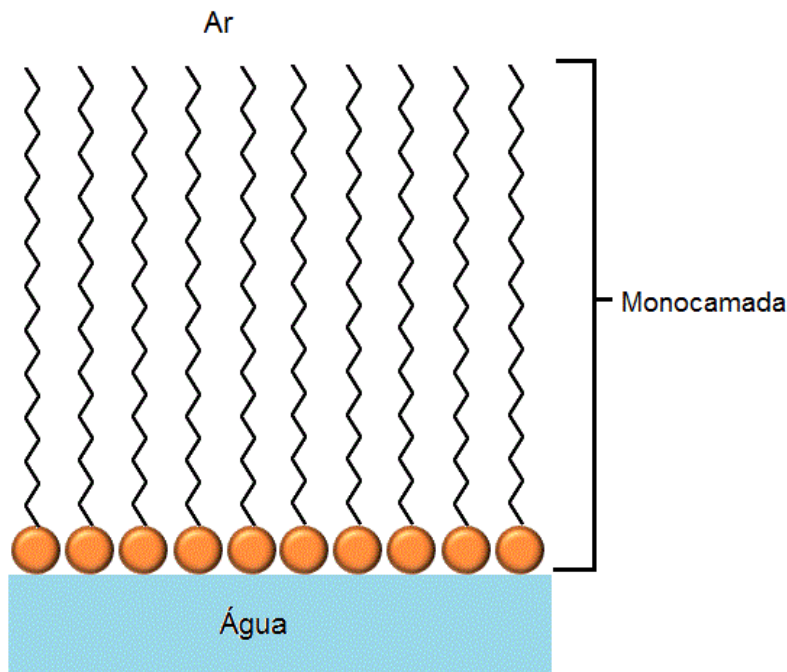


Figura 7: Esquema de uma monocamada formada na interface água-ar. Os círculos laranja representam a parte hidrofílica da molécula e as linhas pretas a parte hidrofóbica.

Na obtenção de filmes monomoleculares emprega-se um equipamento conhecido como cuba de Langmuir (Figura 8). A cuba é composta por um recipiente feito de material inerte, para evitar a acumulação de resíduos e contaminações, onde é colocada a subfase, normalmente água ultrapura, pode-se também utilizar subfases contendo íons dissolvidos, soluções com pH definido, nanotubos, nanopartículas, entre outras. Sobre a subfase é espalhada a solução do material de interesse. Com o auxílio de barreiras móveis, que tem a função de reduzir a área ocupada pelas moléculas, a monocamada é comprimida levando à formação do filme.[43], [95], [110] Devido à sensibilidade da técnica, qualquer tipo de partícula pode atrapalhar a organização da monocamada. Sendo assim, é necessário alto grau de pureza e limpeza, tanto de reagentes quanto de equipamentos, para que se obtenham filmes com controle em nível molecular.[110]

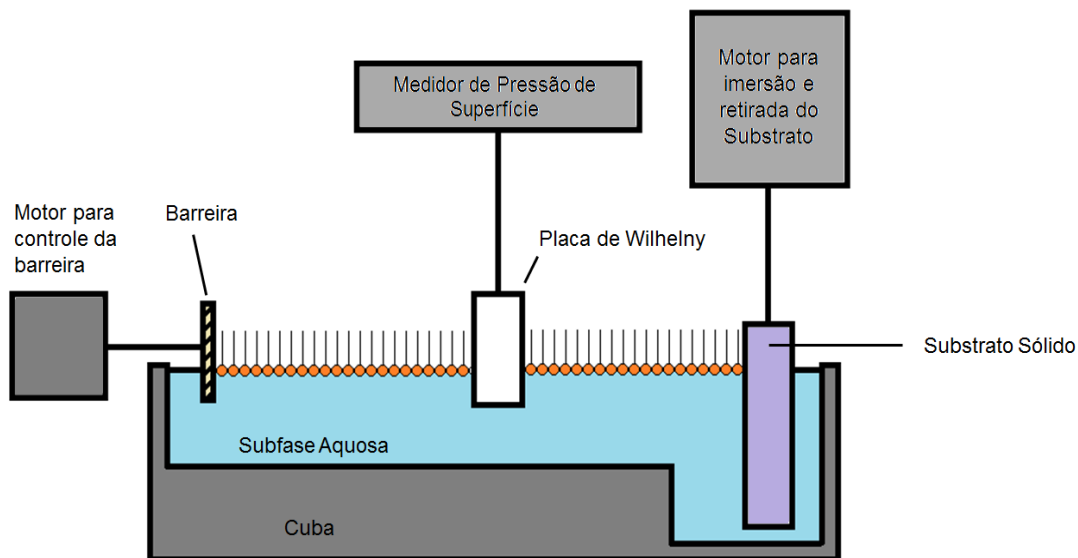


Figura 8: Esquema da Cuba de Langmuir e acessórios utilizados para a fabricação de filmes de Langmuir e LB.

No experimento de formação do filme, o composto de interesse que constituirá o filme é dissolvido num solvente adequado (volátil e imiscível na subfase) e essa solução é espalhada delicadamente sobre a superfície da subfase aquosa. As moléculas, assim dispersas presentes na interface líquido-ar, começam a ser comprimidas pelas barreiras móveis e são forçadas a formar um arranjo regular. Esse processo pode ser acompanhado pela isoterma da pressão de superfície *versus* a área (Π -A) (Figura 9). A pressão de superfície (Π) é definida pela equação 1:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (\text{Equação 1})$$

onde γ_0 refere-se a tensão superficial do líquido puro e γ a tensão superficial do líquido na presença do filme.[43]

As isotermas Π -A (Figura 9) são constituídas por regiões, as quais são relacionadas ao tipo de interação presentes nos estados físicos de agregação. A primeira região observada em uma isoterma é a que corresponde a fase gasosa, onde as moléculas encontram-se distantes umas das outras e interagem preferencialmente com o ar, assim não existe interação que cause aumento na pressão de superfície (Π), mantendo-se essa em zero, Figura 9 I. A movimentação da barreira, no sentido de diminuir a área, leva a um aumento nas

interações entre as moléculas, tendo assim uma condição similar a fase líquida (Figura 9 II). Com aumento contínuo da pressão, as moléculas são levadas a um arranjo regular, similar ao estado sólido ou de líquidos condensados (Figura 9III). Se a monocamada for comprimida além do ponto de máxima compactação, o arranjo regular bidimensional é colapsado. Esse ponto do gráfico é caracterizado por uma descontinuidade da pressão de superfície (Figura 9IV).[43], [110], [117]

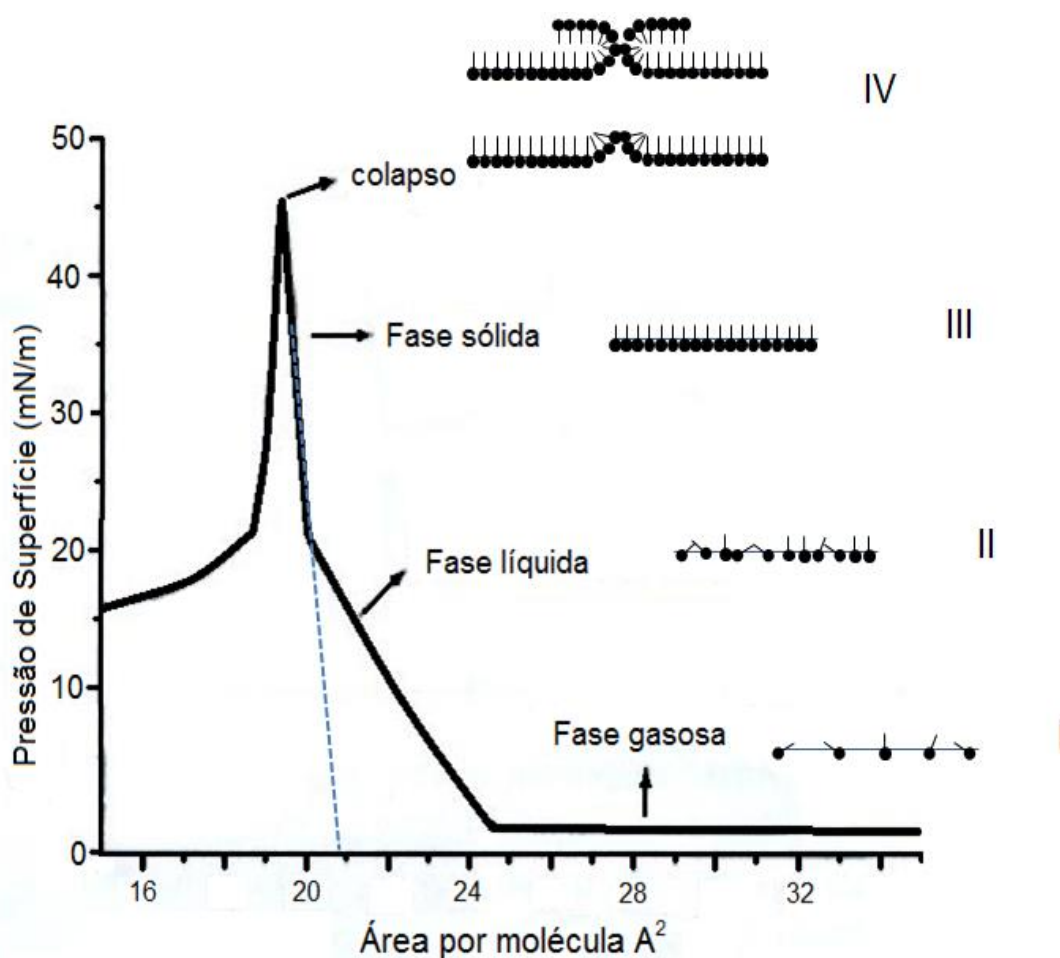


Figura 9: Isoterma II-A com as regiões características bem definidas, com representações esquemáticas da interação das moléculas em cada região. I-IV representam as regiões da isoterma, para facilitar a correlação com o texto. A linha tracejada azul representa a reta tangente que é utilizada para a obtenção da área por molécula.

A transferência da monocamada formada sobre a subfase para um substrato sólido pode ser feita em qualquer valor de pressão de superfície. Contudo, se o objetivo é obter filmes bem organizados e compactos, a

transferência é realizada na pressão de superfície do estado sólido.[43], [95], [110]

Outra informação que se pode obter das isotermas Π - A é a área por molécula, que representa uma projeção da área que uma molécula ocupa no filme de Langmuir ou na fase sólida. A área é obtida traçando-se uma reta tangente a região condensada até o eixo da área molecular [95](Figura 9).

Após a formação do filme de Langmuir sobre a subfase, em uma pressão antes do colapso, com as moléculas comprimidas em seu arranjo mais compacto, inicia-se a transferência desses filmes de Langmuir para substratos sólidos, através da imersão do substrato limpo na monocamada superficial, obtendo-se assim os filmes de Langmuir-Blodgett (*LB*). Para a produção de estruturas com sucessivas camadas, o substrato é imerso e retirado na subfase seguidas vezes.

Um ponto crucial para a deposição é a aderência da monocamada ao substrato sólido. O substrato pode ser hidrofóbico (repulsa a água) ou hidrofílico (atrai a água). As deposições, na sua maioria, são efetuadas em substratos hidrofílicos (vidro e quartzo), mas essa superfície pode se tornar hidrofílica através de tratamentos na superfície do substrato.[118], [119]

Em um substrato hidrofílico, a transferência da primeira monocamada ocorre pela parte polar da molécula. No caso de um substrato hidrofóbico, observa-se o contrário, onde a deposição da primeira monocamada será pela parte apolar da molécula (Figura 10).

Dependendo de como as monocamadas são depositadas, os filmes podem ser classificados em X, Y ou Z (Figura 11). Quando as deposições ocorrem apenas na descida do substrato na subfase, o filme LB é chamado do tipo X. Filmes do tipo Z ocorrem quando as deposições se dão apenas na subida do substrato da subfase. Os filmes do tipo Y são gerados por sucessivas deposições que ocorrem tanto na imersão quanto na retirada do substrato (Figura 11).[95], [108], [118]

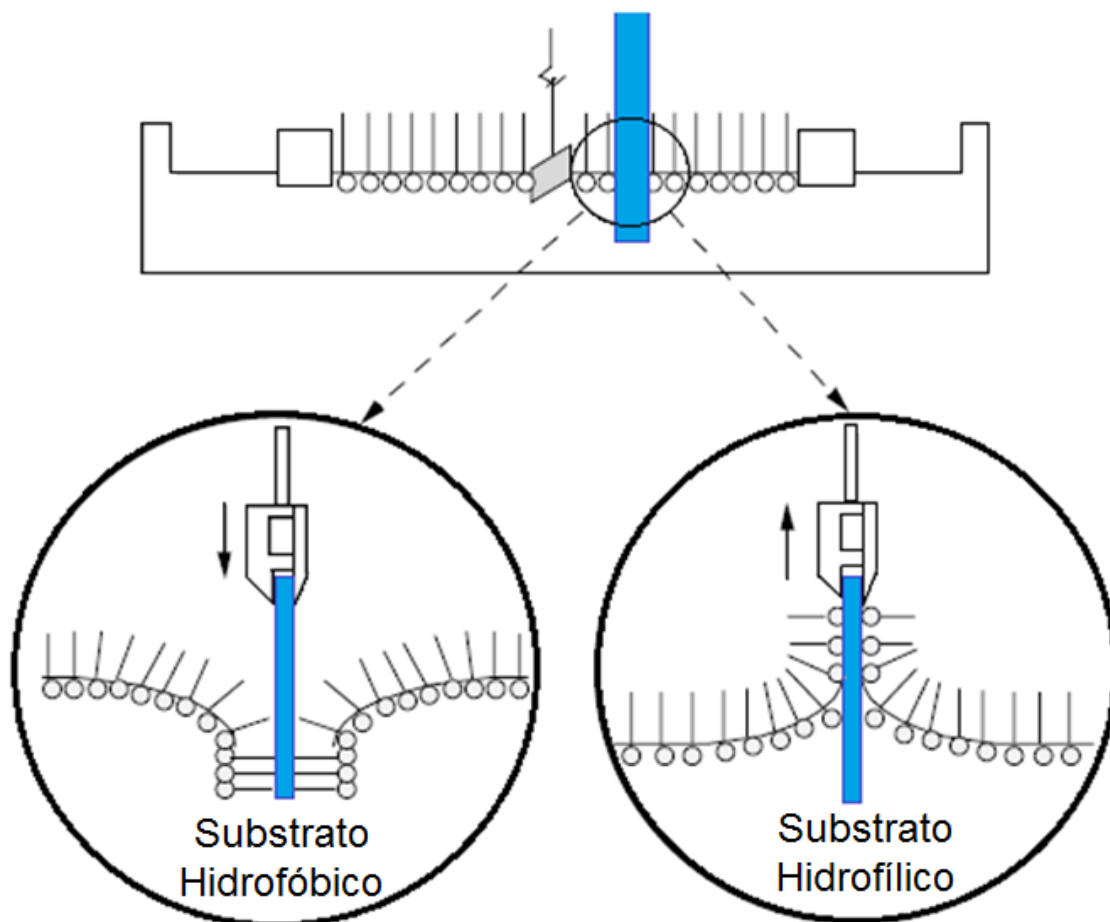


Figura 10: Ilustração da deposição das camadas iniciais de um filme LB para substratos hidrofóbicos e hidrofílicos. Adaptado de Girard-Egrotet *al.*[118]

Com a deposição de mais de uma monocamada sobre o substrato, as moléculas se organizam de maneira que a superfície do filme mude de hidrofílica para hidrofóbica com o aumento do número de camadas. Isso ocorre quando há transferência da subfase e uma monocamada é retida com sua cauda hidrofóbica voltada para o exterior, tornando a superfície hidrofóbica. Na deposição seguinte, a cabeça hidrofílica ficará voltada para o exterior e a superfície se torna novamente hidrofílica (Figura 11).[118], [119]

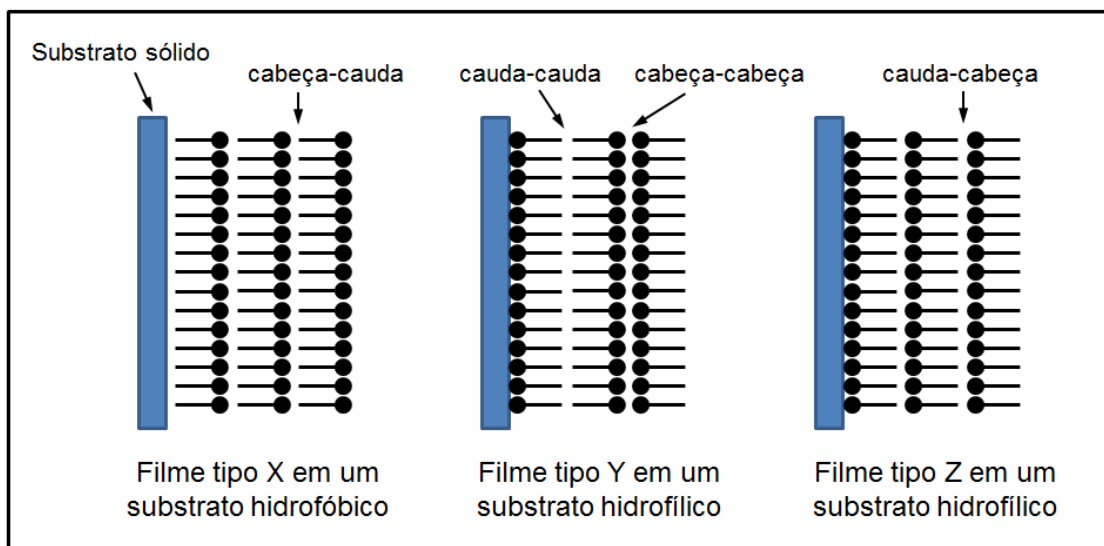


Figura 11: Possíveis tipos de filmes *LB*.

Tao, Sinsermsuksakul e Yang [113] empregaram a técnica de *LB* para a obtenção de materiais plasmônicos, gerados a partir de nanocubos de Ag. O controle oferecido pela técnica possibilitou o ajuste da resposta observada ao longo de todo o espectro visível. Segundo os autores, a técnica *LB* pode auxiliar na obtenção de materiais com propriedades “*subwavelength*”, isto é materiais que exibem fenômenos ópticos extraordinários, como efeito SERS (*surface-enhanced Raman scattering*) e transmissão de luz através de filmes opticamente espessos, e pode ser implementado em áreas macroscópicas com relativa facilidade, proporcionando um meio prático de integração em arquiteturas de dispositivos atuais.[113]

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consistiu no estudo de síntese de unidades de construção anfífilas contendo complexos trinucleares de rutênio, preparação de seus filmes Langmuir-Blodgett e caracterização das propriedades estruturais, redox e ópticas, visando a confecção de dispositivos de eletrônica molecular.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar os complexos trinucleares de acetato de rutênio contendo os ligantes anfífilos (E)-4-(4-dodeciloifenilazo)piridina (**L1**), (E)-3,4,5-trisdodeciloibenzoato de 4-(4-piridildiazenil)fenila (**L2**) e 4-[2-(4-dodecaoxifenil)etil]piridina (**L3**).
- ✓ Caracterizar os sistemas sintetizados em solução ou na forma de pó por técnicas: espectrometria de massa (*ESI-MS*), espectroscopia por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H -RMN), espectroscopias eletrônica na região do ultravioleta-visível (*UV-vis*), vibracional na região do infravermelho (*FTIR*) e por voltametria cíclica.
- ✓ Desenvolver estudos sistemáticos utilizando uma cuba de Langmuir na deposição e caracterização de filmes de Langmuir-Blodgett (*LB*) mono- e multicamadas.
- ✓ Caracterizar os filmes finos *LB* por técnicas de espectroscopia de reflectância a 80° no infravermelho, espectroscopia eletrônica *UV-vis* e medidas eletroquímicas de varredura de potencial (*VC*).
- ✓ Explorar os filmes *LB* gerados na confecção de dispositivos de eletrônica molecular.
- ✓ Explorar as propriedades magneto condutoras de filmes híbridos formados por nanopartículas magnéticas (*NPMs*) e os complexos de rutênio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico, sem tratamentos prévios. O diclorometano empregado em soluções eletrolíticas foi tratado com cloreto de cálcio, destilado na presença de hidreto de cálcio e utilizado imediatamente após a coleta. A água ultrapura empregada nos experimentos na cuba *LB* foi obtida em sistema Millipore® Milli-Q system ($R = 18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), transportada em balão de vidro e utilizada imediatamente após coletada.

Os ligantes **L1**, **L2** e **L3** foram cedidos pelo Prof. Dr. Eduard Westphal (UTFPR) e Prof. Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo (UFSC). A amostra de nanopartículas magnéticas recobertas com ácido esteárico, denominada **NPMe**, foi cedida pelo Dr. Sérgio Toma (IQ-USP).

3.2 SÍNTESES

3.2.1 Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$

Para as sínteses dos precursores adaptaram-se metodologias descritas na literatura. [13], [120]

(a) Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)[13]$

Em um balão de 125 mL foram colocados para reagir 1,00 g de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4,82 mmol) com 1,20 g de $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ anidro (14,46 mmol), em uma mistura de 25 mL de etanol e 25 mL de ácido acético glacial, sob refluxo por 4 horas. Deixou-se a solução resultante em repouso por uma noite para que o excesso de $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ sedimentasse. Após a separação do resíduo por filtração, o sobrenadante foi submetido à evaporação rotativa até a formação de um óleo. Esse óleo foi ressuspendido em 25 mL de metanol e novamente submetido à evaporação rotativa até a secagem. Esse procedimento foi repetido três vezes e

finalmente o sólido foi solubilizado em 9 mL de metanol e foram adicionados 40 mL de acetona para a precipitação do complexo. O sólido verde assim obtido foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco sob vácuo em dessecador contendo CaCl_2 . Obteve-se 0,820 g de complexo. Nessa etapa não se calculou o rendimento, pois o produto final estava contaminado com $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$. Na Figura 12 está esquematizada a reação de formação do cluster.

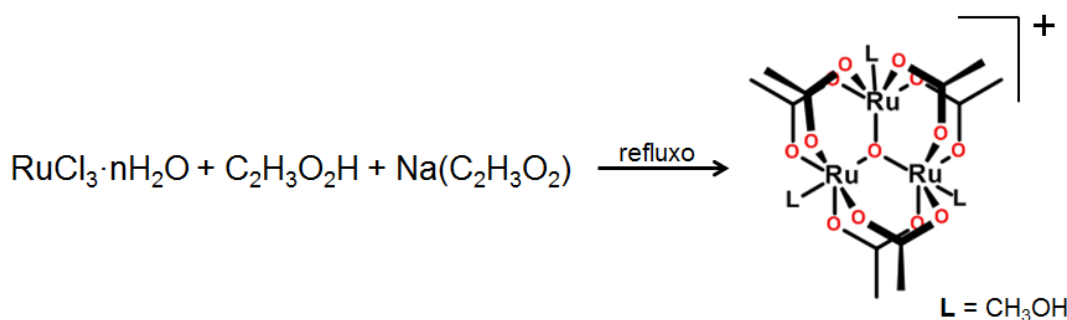


Figura 12: Esquema de síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$. Representa a síntese do item 3.2.1 (a).

(b) Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_3][120]$

Em um balão de 50 mL, fez-se reagir 300 mg de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ (3,62 mmol) com 1,3 mL de piridina (0,016 mol) em 19 mL de metanol sob refluxo por 5 minutos. Em seguida, a solução foi resfriada em banho de gelo, adicionou-se lentamente e sob agitação, 1,3 mL de solução 65% de N_2H_4 . Após 15 minutos de agitação foram adicionadas mais duas gotas de solução de N_2H_4 . Nessa etapa ocorre a precipitação de um sólido verde que foi isolado por filtração, lavado com pequenas porções de água, metanol e éter etílico e seco sob vácuo em dessecador contendo CaCl_2 . Obteve-se 196 mg do produto (rendimento de 59%). Esta etapa está representada na Figura 13 (1).

(c) Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6[120]$

Em um balão de três bocas de 50 mL, preparou-se uma solução com 196 mg de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_3]$ (0,215 mmol) em 15 mL de benzeno e 5 mL de metanol, que foi desaerado com argônio por aproximadamente 20 minutos. Em seguida, borbulhou-se $\text{CO}(\text{g})$ (gerado pela reação de H_2SO_4 concentrado com HCO_2H) por cerca de uma hora; a reação foi monitorada por espectroscopia *UV-vis*. A solução foi evaporada no rotoevaporador até aproximadamente 2/3 do

volume inicial e deixada no freezer por duas horas. Obteve-se um sólido azul escuro que foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco sob vácuo em dessecador contendo CaCl_2 . Obteve-se 134 mg de produto. O filtrado obtido na etapa anterior foi deixado no freezer por cinco dias. Durante esse período ocorreu a precipitação do sólido azul que foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco sob vácuo em dessecador contendo CaCl_2 . Os espectros eletrônicos dessas duas frações foram idênticos e, desse modo, elas foram reunidas obtendo-se um total de 142 mg de produto (rendimento total de 70%). Esta síntese está representada na Figura 13 (2).

(d) Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ [120]

Em um balão de 125 mL foram dissolvidos 142 mg $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CO})]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (0,15 mmol) em 14 mL de diclorometano. Adicionou-se lentamente e sob agitação, 3 mL de uma solução $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de Br_2 em diclorometano. Agitou-se a solução final por mais 10 minutos e evaporou-se no rotoevaporador até a secagem completa. O resíduo foi ressuspensionado em 12 mL de metanol e aquecido sob refluxo por 30 minutos. Preparou-se uma solução por meio da dissolução de 130 mg de NH_4PF_6 (0,8 mmol) em 2 mL de metanol que foi adicionada à solução resultante do refluxo; a solução total foi resfriada a 0°C , quando ocorreu a precipitação de um sólido azul escuro. O produto foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco em dessecador contendo CaCl_2 . Obteve-se 133 mg de produto (rendimento de 88%). Na Figura 13 (3) está a representação da síntese descrita acima.

3.2.2 Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$

O precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ utilizado nas sínteses foi sintetizado e purificado previamente pelo grupo, seguindo o procedimento descrito na literatura. [121]

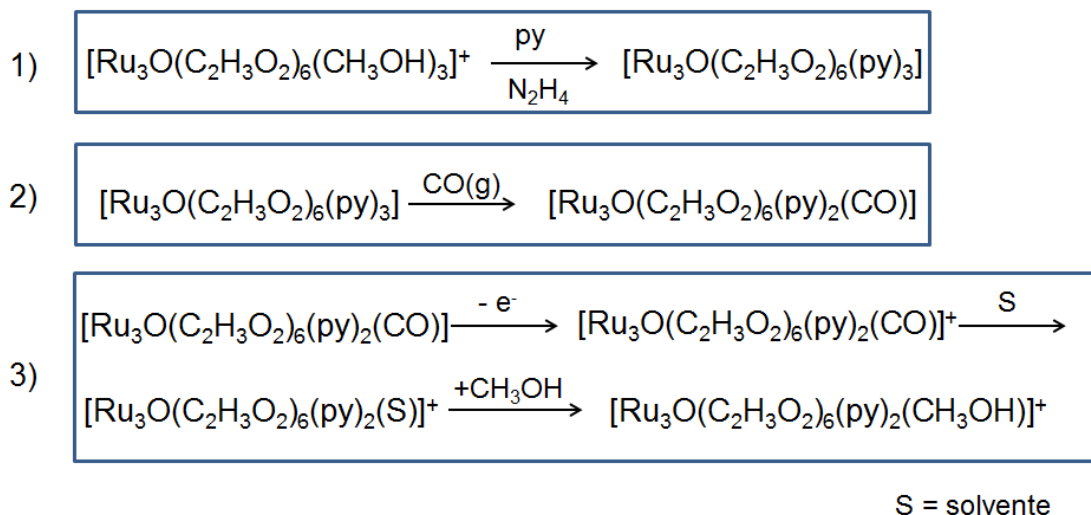


Figura 13: Esquema de reações da síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$, partindo-se do $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$. Em 1) está representada a síntese do item 3.2.1 (b); em 2) a síntese 3.2.1 (c) e em 3) a síntese 3.2.1 (d).

3.2.3 Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L1})]\text{PF}_6$ (complexo **1a**)

Em um balão de 125 mL reagiu-se uma solução preparada com 40 mg de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ (39,6 μmol) em 17 mL de diclorometano com uma solução de 56 mg do ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (**L1**) (136 μmol) em 30 mL de diclorometano. A solução resultante foi aquecida sob refluxo por 24 horas, ao abrigo da luz. Então se adicionou solução de NH_4PF_6 (20 mg, 123 μmol) em etanol (10 mL) e o sistema foi aquecido sob refluxo por 1 hora. A solução foi então evaporada no rotoevaporador até a secagem completa. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel utilizando uma mistura de hexano: acetona (9:1) como eluente para a remoção do excesso de ligante e outras impurezas. O produto de interesse foi eluído em diclorometano. A solução foi evaporada e o sólido obtido foi seco em dessecador contendo CaCl_2 . Obteve-se 22 mg de produto (rendimento de 41%).

3.2.4 Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\text{L1})]\text{PF}_6$ (complexo **1b**)

O complexo **1b** foi sintetizado de maneira análoga ao complexo **1a**, em que se utilizou o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ como precursor. Obteve-se 24 mg de produto (rendimento de 46%).

3.2.5 Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{L1})_3]\text{PF}_6$ (complexo 2)

Em um balão de 125 mL fez-se reagir uma solução preparada com 100 mg de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{OH})$ (0,121 mmol) em 20 mL de diclorometano com uma solução de 220 mg do ligante 4-(4-dodeciloifenilazo)piridina (**L1**) (0,6 mmol) em 50 mL de diclorometano. A solução resultante foi aquecida sob refluxo por 24 horas, ao abrigo da luz. A solução foi então evaporada no rotoevaporador até a secagem completa. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel utilizando uma mistura de hexano: acetona (9:1) como eluente para a remoção do excesso de ligante e outras impurezas, e o produto de interesse foi eluído em diclorometano. A solução foi evaporada e o sólido obtido foi seco em dessecador contendo CaCl_2 . Obteve-se 75 mg de produto (rendimento de 32%).

3.2.6 Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L2})]\text{PF}_6$ (complexo 3)

Em um balão de 125 mL fez-se reagir uma solução preparada com 40 mg de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ (39,6 μmol) em 20 mL de diclorometano com uma solução de 339 mg do ligante (E)-3,4,5-trisdodeciloibenzoato de 4-(4-piridildiazenil)fenila (**L2**) (396 μmol) em 50 mL de diclorometano. A solução resultante foi aquecida sob refluxo por 24 horas, ao abrigo da luz. Então se adicionou solução de NH_4PF_6 (20 mg, 123 μmol) em etanol (10 mL) e o sistema foi aquecido sob refluxo por 1 hora. A solução foi então evaporada no rotoevaporador até a secagem completa. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel utilizando uma mistura de hexano: acetona (9:1) como eluente para a remoção do excesso de ligante e outras impurezas, e o produto de interesse foi eluído em diclorometano. A solução foi evaporada e o sólido obtido foi seco em dessecador contendo CaCl_2 . Obteve-se 32 mg de produto (rendimento de 44%).

3.2.7 Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\mathbf{L2})_3]\text{PF}_6$ (complexo 4)

Em um balão de 150 mL fez-se reagir uma solução preparada com 123 mg de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{OH})$ (0,148 mmol) em 20 mL de diclorometano com uma solução de 765 mg do ligante (E)-3,4,5-trisdodeciloibenzoato de 4-(4-piridildiazenil)fenila (**L2**) (0,89 mmol) em 80 mL de diclorometano, a solução resultante foi refluxada por 24 horas, ao abrigo da luz. A solução foi então rotoevaporada até a secagem completa. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel utilizando uma mistura de hexano: acetona (9:1) como eluente para a remoção do excesso de ligante e outras impurezas, e o produto de interesse foi eluído em diclorometano. A solução foi evaporada e o sólido obtido foi seco em dessecador contendo CaCl_2 .

3.2.8 Síntese de nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ recobertas com ácido oleico (**NPMo**)

As nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ recobertas com ácido oleico foram sintetizadas seguindo metodologia de decomposição solvotérmica de complexos trinucleares de acetato de ferro(III), esse método foi descrito pelo nosso grupo de pesquisa.[84] Essa amostra foi nomeada de **NPMo**.

3.2.8.1 Síntese do complexo trinuclear de acetato de ferro(III)

A síntese do complexo trinuclear de acetato de ferro(III) está descrita na literatura[122]. Resumidamente, proporções equimolares de cloreto de ferro(III) e hidróxido de amônio são misturadas em um béquer sob agitação. Em seguida, um sólido vermelho-alaranjado característico de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ forma-se, este foi filtrado, lavado e seco em dessecador contendo CaCl_2 . O sólido foi então suspenso numa mistura de ácido acético/água (1:1) e a solução agitada até ficar completamente dissolvida. A solução foi rotoevaporado até a secagem completa, e o $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ obtido foi recristalizado em ácido acético.

3.2.8.2 Síntese das **NPMo** por decomposição decomposição solvotérmica de complexos trinucleares de acetato de ferro(III)

Adicionou-se num balão de três bocas, 1,44 g de acetato de ferro (III), 1,19 mL de ácido oléico, 1,93 mL de oleilamina e 30 mL de benziléter. Sob vácuo, o sistema foi aquecido a 80 °C por 30 min para remoção de água e ácido acético. Sob atmosfera de nitrogênio, o sistema foi então aquecido até 200 °C. Foram adicionados 2,1 g de 1,2-dodecanodiol e deixado nessa temperatura por 30 min. Em seguida, o sistema foi aquecido até refluxo por mais 30 min. Após resfriamento, as **NPMo** foram precipitadas com etanol e separadas por centrifugação. Para evitar a floculação as NPMo foram mantidas sob uma camada de ácido oleico

3.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Os compostos **L1**, **L2**, **L3**, **1a**, **1b**, **2** e **3** são solúveis em solventes apolares, 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 de *FTO*, ouro (depositado sobre *FTO*), alumínio e silício. Os substratos utilizados para a deposição dos filmes foram tratados previamente antes do uso. O tratamento consistiu em lavagens sucessivas dos substratos com isopropanol e clorofórmio, 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.

Experimentos de isotermas pressão-área (*IT-A*) para os complexos e ligantes foram realizados em equipamento Nima Tech. Mod. 311D, espalhando-se sobre a subfase aquosa um volume conhecido (50 – 100 μL) de solução 0,5 ou 1,0 mg mL^{-1} do composto de interesse, utilizando uma microseringa (Hamilton). Tempo de evaporação do solvente de 5 minutos ou até que a pressão de superfície iguala-se a zero. Curvas *IT-A* foram geradas em diferentes velocidades de compressão (25, 50 e 100 mN m^{-1}). Os filmes *LB* foram obtidos utilizando as seguintes condições: 50 μL de solução 0,5 ou 1,0 mg mL^{-1} foram espalhados sobre a subfase aquosa, velocidade de compressão da barreira = 100 $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ e velocidade de deposição = 10 mm min^{-1} . O número de camadas (deposições sucessivas) foi variado entre 1 e 100, com a primeira deposição realizada a partir da imersão do substrato na subfase aquosa.

Nos estudos envolvendo as nanopartículas magnéticas utilizaram-se duas amostras a **NPMo** e a **NPMe**, e aplicaram-se as mesmas condições para ambas. Na obtenção das curvas *IT-A* para as *NP*, foram empregadas soluções 5,0 mg mL^{-1} , sendo essas curvas geradas em diferentes velocidades de compressão (25, 50 e 100 mN m^{-1}). Na deposição dos filmes *LB* das *NP* foram utilizadas as seguintes condições: 50 μL de solução 5,0 mg mL^{-1} foram espalhados sobre a subfase aquosa, velocidade de compressão da barreira = 100 $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ e velocidade de deposição = 10 mm min^{-1} . O número de camadas (deposições sucessivas) foi

variado entre 1 e 3, com a primeira deposição realizada a partir da retirada do substrato na subfase aquosa. Os filmes de *NPMs* obtidos foram utilizados para a construção de filmes híbridos, para isso os filmes *LB* de *NPMs* foram mergulhados, por 24 horas, em uma solução etanólica de **L1**, em uma tentativa de substituir o ácido oleico ou esteárico por **L1**, ou para incorporação de **L1** ao filme. Após essa etapa, os filmes foram lavados com etanol para a remoção do excesso de **L1** e secos ao ar. Por fim, depositou-se uma monocamada de **1b**, seguindo as condições de 50 μL de solução 0,5 mg mL^{-1} e velocidade da barreira de 100 $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ para a deposição deste complexo, sobre o filme previamente preparado de **NPM/L1**, obtendo assim os filmes híbridos **NPMo/L1/1b** e **NPMe/L1/1b**.

3.4 CARACTERIZAÇÕES

Um espectrofotômetro Bruker Vertex 70 foi utilizado para a aquisição dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros no modo de reflectância difusa (*DRIFT*) foram obtidos com acessório Easy – Diff (Pike Technologies) com resolução de 4 cm^{-1} , dos materiais na forma de pó dispersos em KBr. Os espectros dos filmes *LB* (amostras de 18 monocamadas) depositados sobre substratos de ouro foram registrados com o auxílio do acessório de reflectância especular A518 / Q no ângulo de 80° e resolução de 8 cm^{-1} . Os espectros polarizados foram coletados em ângulos de 0 e 90°, utilizando um polarizador modelo F-350, cristais ópticos KRS-5 (TlBr / TlI) e um suporte giratório modelo A-110.

Espectros *UV-vis* das soluções foram obtidos em espectrofotômetro Agilent 8453, na região de 190 a 1100 nm, utilizando células de quartzo com caminho óptico de 1 cm (Hellma).

Os experimentos de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (*RMN*) de ^1H foram registrados em espectrômetro Bruker DPX 200, operando a 4,7 Tesla. Os espectros de $^1\text{H-NMR}$ (200,13 MHz) foram atribuídos utilizando tetrametilsilano (*TMS*) como referência a 303 K.

Os espectros de massa (*ESI-MS*) foram obtidos em um espectrômetro Thermo Fisher Scientific Inc. LTQ XL Linear IonTrap Mass Spectrometer. A concentração aproximada das amostras foi de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ e fluxo da seringa de infusão de aproximadamente $5 \mu\text{L min}^{-1}$.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizadas num potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo CompactStat. As medidas foram conduzidas utilizando uma célula de três eletrodos. Nas medidas em solvente orgânico foram utilizados: um eletrodo de platina (ALS), com diâmetro de 3 mm, como eletrodo de trabalho; um fio helicoidal de platina como contra eletrodo; e um eletrodo de $\text{Ag/Ag}^+|\text{AgNO}_3$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN como referência; solução de TBAClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi usada como eletrólito suporte. As medidas eletroquímicas dos filmes *LB* foram conduzidas em meio aquoso. Foram empregados filmes depositados sobre *FTO* ou *ITO* como eletrodo de trabalho, uma agulha de inox como contra-eletrodo e eletrodo de referência $\text{Ag/AgCl}|\text{KCl}$ 3 mol L^{-1} (ALS) e solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como solução eletrolítica.

Os experimentos de espectroeletroquímica *UV-vis* foram realizados empregando-se um potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo CompactStat acoplado ao espectrofotômetro HP Agilent 8453. Nos experimentos, foi utilizada uma célula eletroquímica ALS SEC-C de camada delgada com uma grade de platina como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo de $\text{Ag/Ag}^+|\text{AgNO}_3$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN como referência e solução de TBAClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diclorometano como eletrólito suporte. Para os experimentos envolvendo filmes depositados sobre *ITO* empregou-se uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, um fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo de referência $\text{Ag/AgCl}|\text{KCl}$ 3 mol L^{-1} (ALS). Solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como solução eletrolítica.

A distribuição de tamanho das nanopartículas foi realizada pela técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (*DLS*) em equipamento Microtrac[®] Nanotrac 150, de soluções de *NPM* em hexano, considerando o índice de refração da magnetita e do hexano, e a viscosidade do hexano.

As medidas de *AFM* foram obtidas em microscópio de força atômica, modelo Pico SPM 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. Esses experimentos foram realizados no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, IQ – USP, pelo Dr. Marcelo Nakamura.

Nos experimentos com campo magnético foram empregados um magneto de fonte bipolar (1,2 T) e um teslameter Phyne. Esses experimentos foram realizados no Laboratório do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos, DF - UFPR.

As modelagens das estruturas foram realizadas no programa MarvinSketch 15.9.21, 2015, ChemAxon (<http://www.chemaxon.com>).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OS COMPLEXOS

A cor verde exibida pelos complexos **1a**, **1b**, **2**, **3** e **4** se distingue da cor amarela dos ligantes livre **L1** e **L2**, o que facilitou a separação em coluna cromatográfica. Os compostos são solúveis em clorofórmio e diclorometano, em contraste com os precursores $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$. Embora a separação cromatográfica seja facilitada, não foi obtido sucesso na síntese do composto **4**, pois durante a sua caracterização estrutural e eletrônica não se observaram as características de um composto derivado de acetato de rutênio.

4.1.1 Caracterizações Estruturais

Os compostos de acetato de rutênio apresentam um núcleo central triangular, cujos vértices são ocupados por sítios de rutênio unidos entre si por seis pontes de acetato periféricas e por um oxigênio central (Figura 14). A caracterização estrutural desses compostos tem sido amplamente estudada por *RMN*, difração de raios X, e mais recentemente pela técnica de espectrometria de massas *ESI-MS* que tem se mostrado uma ferramenta bastante útil para a elucidação estrutural.[28], [123]–[128]

Os íons de complexos trinucleares de rutênio são detectados na espectrometria de massas como um conjunto de íons isotopoméricos, cujo padrão isotópico observado resulta, em partes, da presença dos sete isótopos de rutênio ^{96}Ru (5,54%), ^{98}Ru (1,87%), ^{99}Ru (12,76%), ^{100}Ru (12,60%), ^{101}Ru (17,06%), ^{102}Ru (31,55%) e ^{104}Ru (18,62%) cuja ocorrência natural é apresentada entre parênteses [129]. Geralmente, as reações de dissociação em fase gasosa envolvem a perda dos ligantes (**L** - Figura 14) e a preservação da estrutura do

núcleo $[Ru_3O]$. Tais reações são dependentes da força da ligação Ru-L e podem ser correlacionadas com os parâmetros eletroquímicos de Lever.[126]

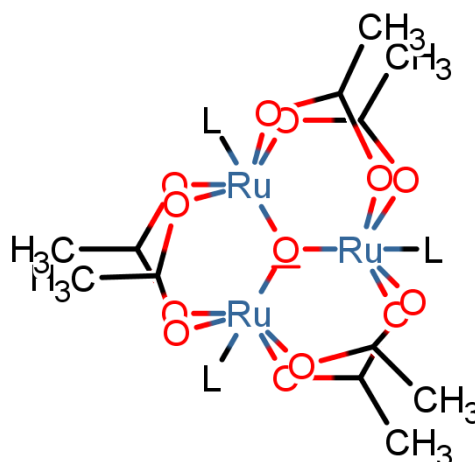


Figura 14: Estrutura esquemática do $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_6L_3]$, L = ligante.

Os experimentos de espectrometria de massas *ESI-MS*, no modo positivo apontam para a obtenção de complexos catiônicos com carga 1+.

No espectro de massas do complexo **1a** (Figura 15) foi observada a presença do íon molecular centrado em $m/z M^+ = 1199,10$, atribuído à espécie $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_6(py)_2(L1)]^+$ ($[Ru_3C_{45}H_{61}O_{14}N_5]^+$), com distribuição isotópica coerente com a presença de três sítios de rutênio (Figura 16). Nota-se também a presença de outros picos com distribuição isotópica característica de rutênio (expansões no apêndice I) com o pico centrado em $m/z 1121,26$ corresponde a dissociação de um ligante piridina e dando origem a espécie $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_6(py)(L1)]^+$. A dissociação de **L1** leva a observação de um pico em $m/z 832,23$, atribuído a espécie $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_6(py)_2]^+$. O pico em $m/z = 772,16$ indica a dissociação de uma piridina e a coordenação de uma molécula de água, atribuído a espécie $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_6(py)H_2O]^+$. A perda do ligante piridina também foi observada em $m/z = 753,25$, por meio da presença do pico referente à espécie $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_6(py)]^+$ e ainda a perda de um ligante ponte acetato pôde ser observada em $m/z = 694,36$ atribuído a espécie $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_5(py)]^+$. O pico centrado em $m/z 1231,08$ foi atribuído ao agregado formado pela interação entre o complexo **1a** e uma molécula de metanol (CH_3OH), devido à presença de um pico com m/z acrescido em 32 unidades de massa ao encontrado para o íon

molecular. Na Figura 17 estão representadas as estruturas propostas para os fragmentos atribuídos aos picos observados no espectro de massas de **1a** através da dissociação dos ligantes com suas respectivas relações m/z.

Nos espectros de massas do composto **1b** [130], [131] observou-se a presença predominante de um pico centrado em m/z 1228,17 com distribuição característica de rutênio, atribuído a presença do íon molecular, a espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\text{L1})]^+$ ($[\text{Ru}_3\text{C}_{47}\text{H}_{65}\text{O}_{14}\text{N}_5]^+$). Nos espectros do composto **2** [130], [131] o pico do íon molecular ($[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{L1})_3]^+$) foi observado como sendo o pico de maior intensidade centrado em 1776,57 também com distribuição isotópica característica de rutênio.

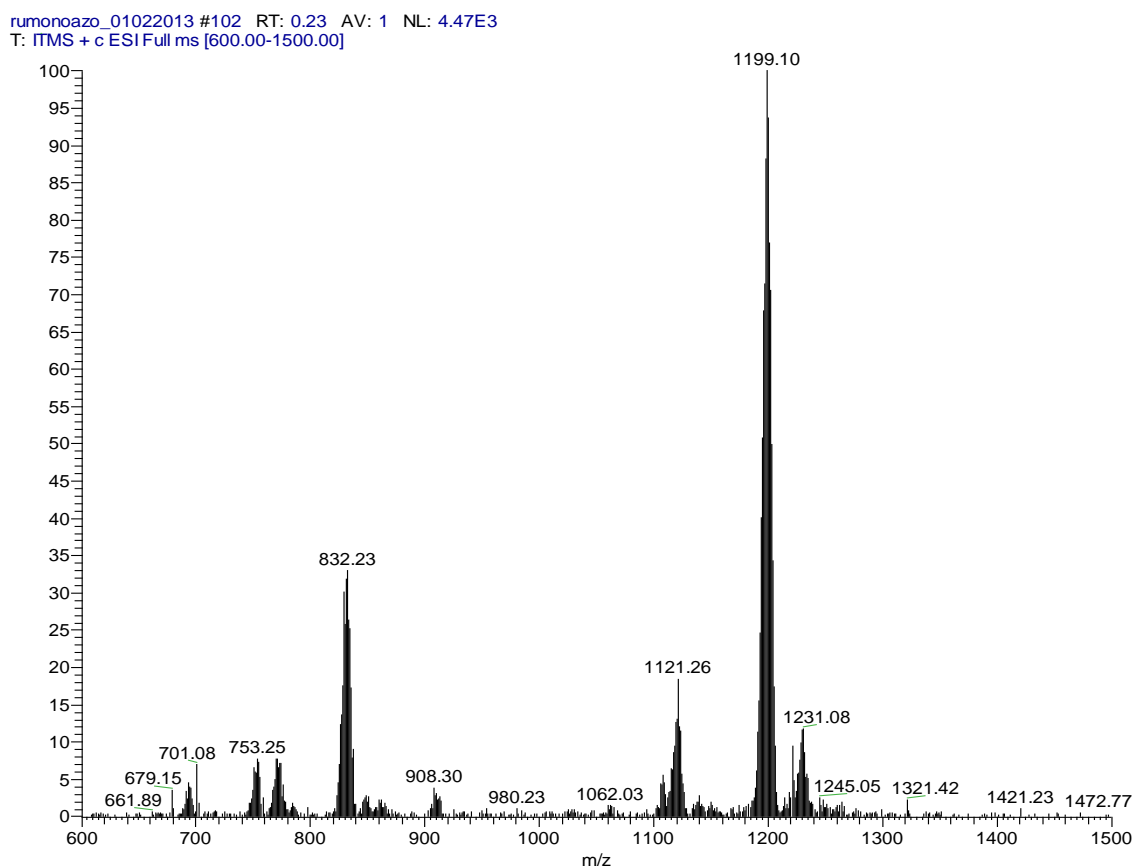


Figura 15: Espectro de massas *ESI-MS (full scan)*, obtido em modo positivo, do complexo **1a**.

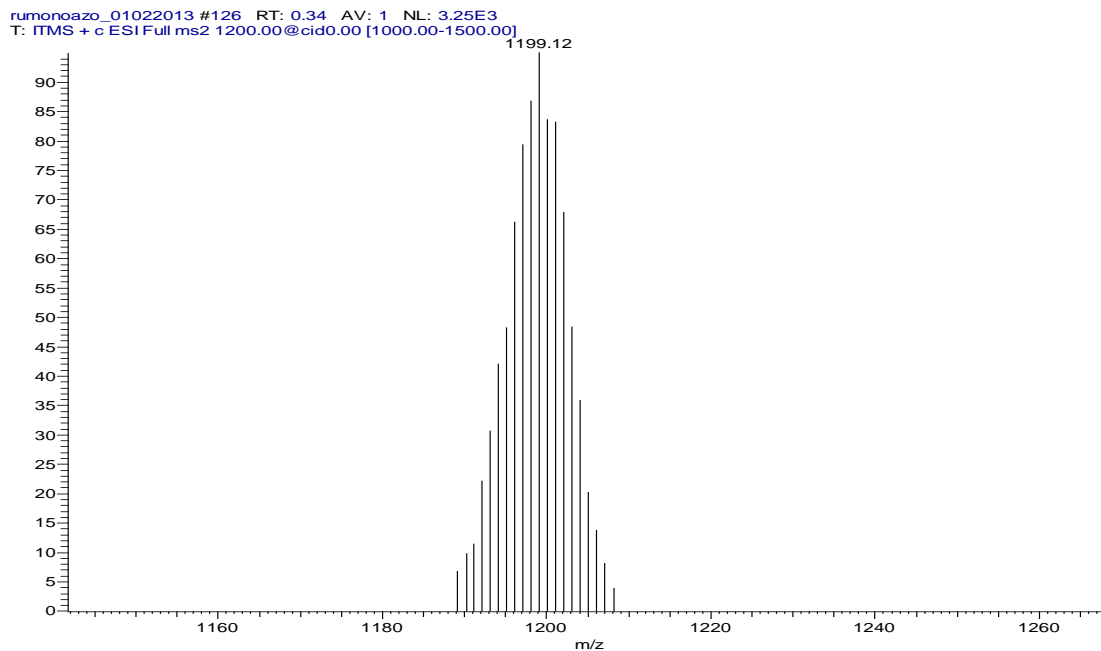


Figura 16: Expansão do espectro de massas do complexo **1a**, evidenciando o conjunto de picos isotópicos centrados em m/z 1199.

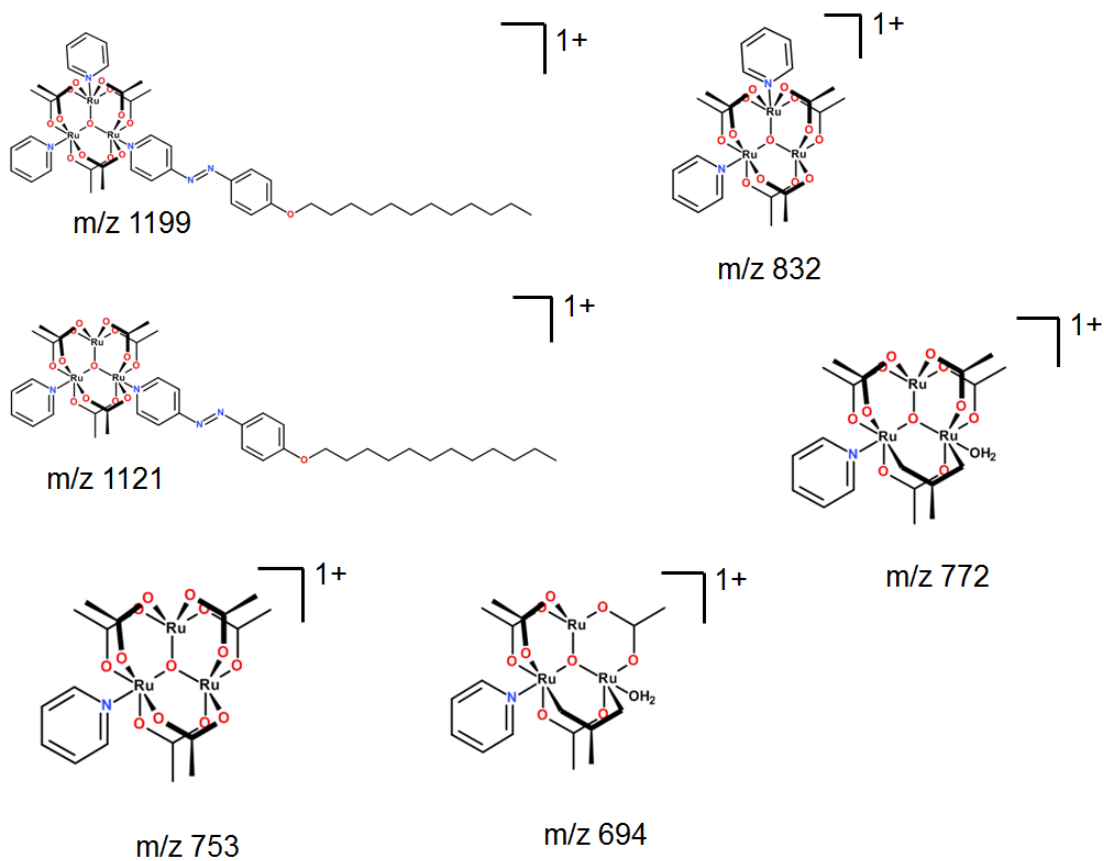


Figura 17: Estruturas propostas para os fragmentos com distribuição isotópica de rutênio observados no espectro de massas de **1a**, com suas respectivas relações m/z .

No espectro de massas *ESI-MS* do complexo **3** (Figura 18) foi identificada a presença predominante de um pico centrado em m/z 1688,04, com distribuição isotópica coerente com a presença de três sítios de rutênio, que foi atribuído à presença do íon molecular (M^+) que equivale a espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L}2)]^+$ ($[\text{Ru}_3\text{C}_{76}\text{H}_{113}\text{O}_{18}\text{N}_{13}]^+$).

A presença do íon molecular em todos os espectros de massas mostra que os clusters apresentam-se estáveis em fase gasosa, o que possibilitou a identificação dos mesmos como espécies carregadas positivamente sugerindo sucesso na obtenção dos complexos no estado de oxidação $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}$.

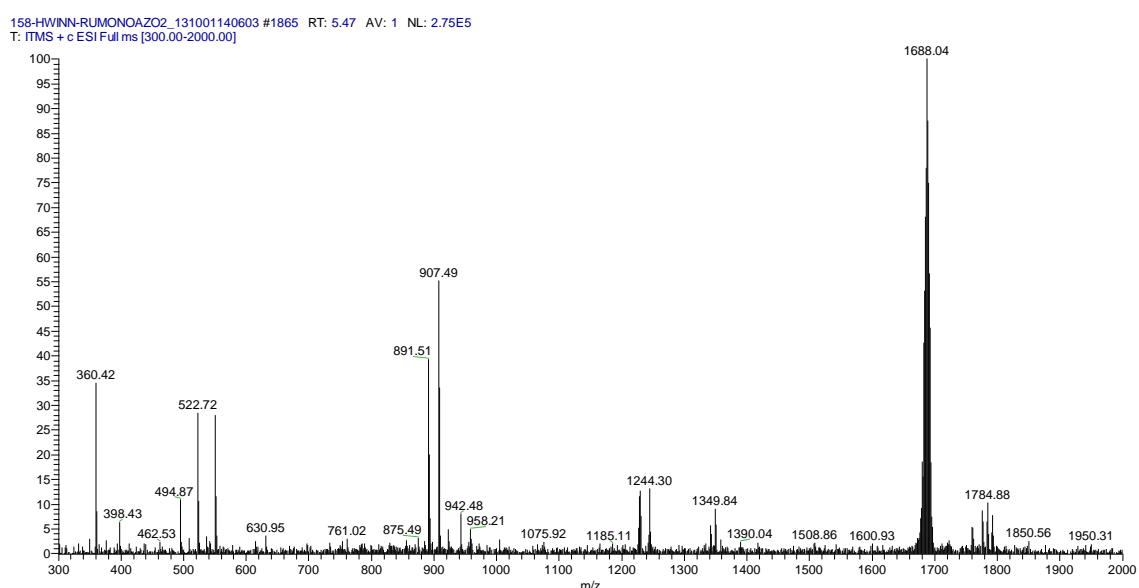


Figura 18: Espectro de massas *ESI-MS* (*full scan*), obtido em modo positivo, do complexo **3**.

Além da espectrometria de massas, outra técnica muito utilizada na caracterização estrutural dos clusters de acetato de rutênio é a Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (*RMN*). Nos complexos simétricos de fórmula $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{L}_3]^+$ (onde L = ligante N-heterocíclico), o espectro de $^1\text{H-RMN}$ consiste em sinais distribuídos em três regiões: 0,2–0,8, 5,8–6,6 e 2,4–5,2 ppm. O sinal na região de 2,4–5,2 ppm é atribuído aos hidrogênios das metilas dos ligantes acetato; o sinal em 0,2–0,8 ppm aos hidrogênios alfa (H_α) e em 5,8–6,6 ppm aos hidrogênios beta (H_β) dos ligantes N-heterocíclicos.[17], [120], [132] Ao se comparar esses deslocamentos químicos (δ) com os observados para os ligantes livres (acetato – 2,1 e H dos ligantes N-heterocíclicos, por exemplo,

piridina H_α – 8,6, H_β – 7,2 e H_γ – 7,6 ppm [133]), percebe-se que os sinais relacionados com os ligantes acetato estão deslocados para maiores valores de deslocamentos químicos, enquanto que os sinais relacionados com os hidrogênios dos ligantes N-heterocíclicos são deslocados para menores valores de deslocamentos químicos. Os valores dos deslocamentos químicos nesses complexos são influenciados por contribuições eletrônicas e magnéticas; principalmente a anisotropia paramagnética e os efeitos dos substituintes no ligante L.[132]

Nos complexos de acetato de rutênio $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_6L_3]^+$, cada íon de rutênio apresenta-se no estado de oxidação III ($4d^5$) e o complexo, portanto, apresentaria três elétrons desemparelhados. Porém, a estrutura triangular mantida pelas pontes oxo e acetato favorece um acoplamento orbital e a deslocalização dos elétrons, e desta forma, o complexo apresenta apenas um elétron desemparelhado.[17]

A anisotropia paramagnética decorre da presença desse elétron desemparelhado na unidade $[Ru_3O]$. O efeito da anisotropia paramagnética envolve a interação dipolar através do espaço e depende da orientação dos núcleos e do centro paramagnético, e explica os deslocamentos químicos (δ) dos H_α dos N-heterocíclicos para menores valores e dos H das metilas do acetato para maiores.[17], [132]

Nos complexos menos simétricos, como $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_6L_2L']^+$, a equivalência é removida e são observados dois sinais na região referente aos hidrogênios do acetato, com relação de intensidades 1:2, indicando a presença de diferentes ambientes químicos.[17], [132]

Nos espectros dos complexos neutros de fórmula geral $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_6L_3]$, em que formalmente tem-se um sítio de rutênio(II) e dois sítios de rutênio(III), a redução de um dos sítios de rutênio resulta numa mudança no espectro devido a remoção da anisotropia paramagnética. Nesse caso, os deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios do acetatos são observados por volta de 2 ppm e dos H_α , H_β e H_γ (dos ligantes N-heterocíclicos) são observados na região de 9 ppm, mostrando que os deslocamentos químicos também são muito sensíveis ao

estado de oxidação do complexo. Assim, é possível atribuir o estado de oxidação da unidade $[Ru_3O]$ através dos espectros de *RMN*. [17], [132]

A Figura 19 apresenta o espectro de 1H -*RMN* do complexo **1a** obtido em solução de $CDCl_3$. As integrais foram calculadas utilizando o sinal dos átomos de hidrogênio do éter (H_5 - Figura 19) como referência, pois este se apresentou em uma região limpa do espectro, facilitando a sua identificação e integração.

As atribuições dos deslocamentos dos núcleos de hidrogênio foram baseadas nos deslocamentos químicos dos ligantes livres e por comparação aos dos complexos análogos descritos na literatura. [17], [120], [132]

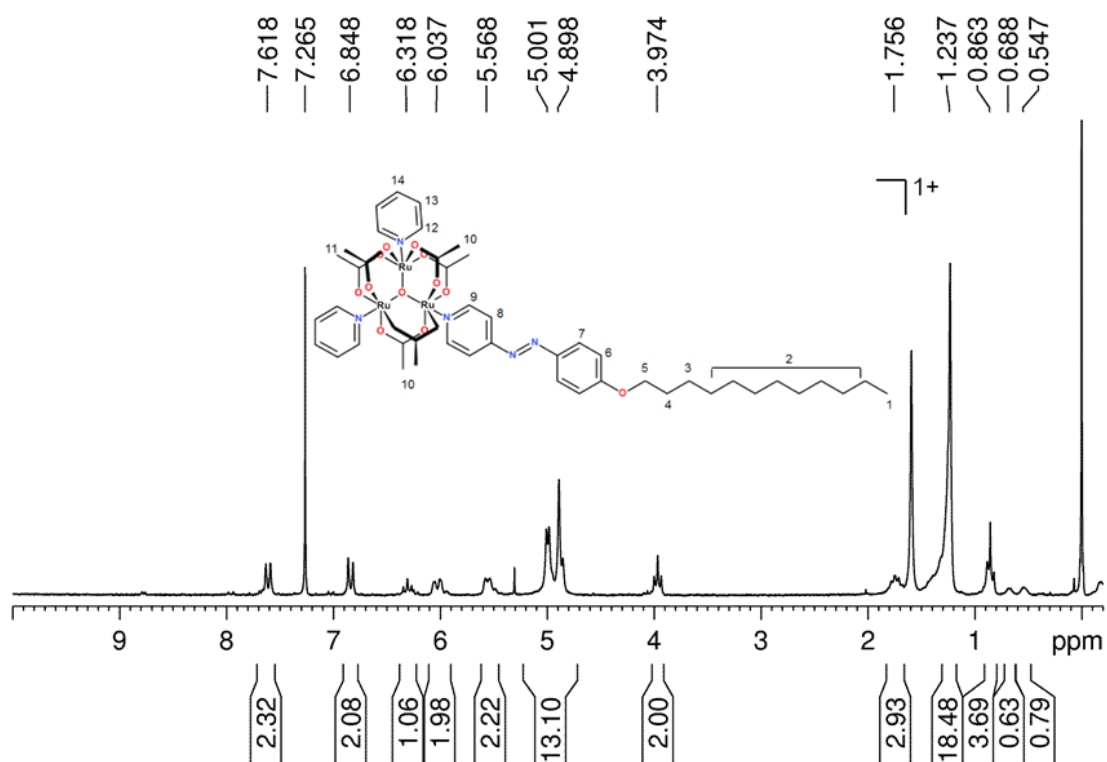


Figura 19: Espectro 1H -*RMN* de **1a** em $CDCl_3$. Inserir estrutura esquemática do complexo **1a** com os átomos de hidrogênios numerados.

Ao se analisar o espectro de **1a** destacam-se o sinal em 0,69 ppm que foi atribuído aos hidrogênios alfa ($H_\alpha - H_9$) de **L1**, indicando a coordenação de **L1** ao cluster, devido ao grande deslocamento observado em relação ao ligante livre. Além disso, a ausência de sinal em 8,78 ppm que corresponde a esses hidrogênios no ligante livre sugere que a amostra não possui contaminação de **L1** livre. O deslocamento observado para os H_α de **L1** corrobora os resultados de

espectrometria de massas, que sugerem a obtenção de complexos monocatiônicos, onde os três sítios de rutênio possuem carga 3+. Outros sinais que se destacam foram os encontrados em 4,89 e 5,00 ppm que correspondem aos hidrogênios das metilas dos ligantes acetato, indicando que esses ligantes estão em ambientes químicos diferentes, fato que corrobora a coordenação de **L1** ao cluster. Os sinais referentes aos H₆ e H₇ (Figura 19 e Tabela 1) apresentam-se pouco deslocados em comparação ao ligante livre, mostrando que o efeito da anisotropia paramagnética diminui com a distância. A presença de sinais referentes à cadeia longa sugere que o ligante não sofreu alterações estruturais durante a síntese do complexo.

Um comportamento semelhante foi observado nos complexos **1b** e **2** (Tabela 1 e espectros no Apêndice II). No caso do complexo **2**, destaca-se o sinal em 4,13 ppm, que foi atribuído aos hidrogênios dos acetatos, nesse composto esse sinal aparece como um sinal único, devido à simetria de **2**, que apresenta três ligantes **L1** na sua esfera de coordenação.

O espectro de ¹H-RMN de **3** está apresentado na Figura 20. Na Tabela 2 é mostrada a atribuição completa dos sinais. De modo análogo ao observado no espectro de **1a**, no espectro de **3** destacam-se os sinais referentes aos H_α (H₉) em 1,01 ppm, que indicam a coordenação de **L2** ao cluster, e também a ausência de sinal em 8,82 ppm, que aponta sucesso na purificação de **3**. O conjunto de sinais aponta ainda para a obtenção de um composto com unidade [Ru^{III}Ru^{III}Ru^{III}O].

Tabela 1: Valores dos deslocamentos químicos δ (ppm) de $^1\text{H-RMN}$ para o ligante **L1** e os complexos **1a**, **1b** e **2**, obtidos em CDCl_3 .

Hidrogênio	L1	1a	1b	2
H ₁	0,87 (3H)	0,86	0,86	0,88
H ₂	1,20-1,40 (16 H)	1,19-1,45	1,19-1,45	1,26-1,57
H ₃	1,47 (2H)	θ	θ	θ
H ₄	1,82 (2H)	1,76	1,76	θ
H ₅	4,05 (2H)	3,97	3,97	3,98
H ₆	7,96 (2H)	7,61	7,64	7,33
H ₇	7,02 (2H)	6,85	6,86	7,12
H ₈	7,72 (2H)	6,04	θ	5,57
H ₉	8,78 (2H)	0,69	0,25	
H ₁₀		4,89	4,52	4,13 [#]
H ₁₁		5,00	4,84	
H ₁₂		0,54	θ	
H ₁₃		5,57	5,82	
H ₁₄		6,31	2,71 [*]	

(*) Refere-se ao grupo CH_3 do ligante 4-picolina. (#) Possui um único deslocamento químico para H₁₀ e H₁₁ devido a simetria do complexo. θ – sinais encobertos ou que encontram-se com difícil atribuição.

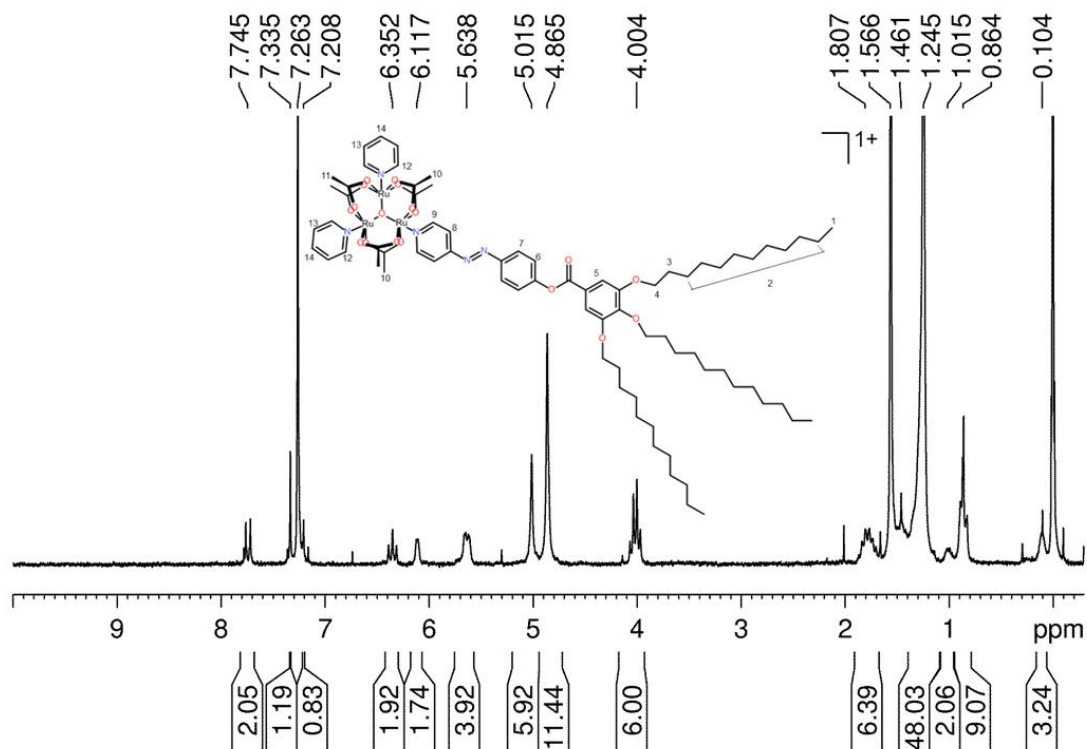


Figura 20: Espectro $^1\text{H-RMN}$ de **3** em CDCl_3 . Inserida estrutura esquemática do complexo **3** com os átomos de hidrogênios numerados.

Os resultados da espectroscopia vibracional no infravermelho serão discutidos em termos de modos de simetria localizados nos grupos ao invés de se utilizar os modos normais de vibração, devido à complexidade das moléculas. A atribuição inequívoca das vibrações dos ligantes **L1**, **L2**, pic e py não é trivial, devido aos modos vibracionais apresentarem frequências muito próximas, dificultando a distinção das bandas. As atribuições tentativas foram feitas em comparação aos espectros dos ligantes livres, complexos precursores e dos complexos similares descritos na literatura.[17], [133]–[136]

Na Figura 21 estão apresentados os espectros vibracionais do ligante **L1**, do complexo precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ e dos complexos **1a**, **1b** e **2**.

Tabela 2: Valores dos deslocamentos químicos δ (ppm) de ^1H para o ligante **L2** e o complexo **3**, obtidos em CDCl_3 .

Hidrogênio	L2	3
H ₁	0,88 (9H)	0,86 (9,07 H)
H ₂	1,18-1,39 (48H)	1,24 (48,03 H)
H ₃	1,84 (6H)	1,80 (6,39 H)
H ₄	4,07 (6H)	4,00 (6,00 H)
H ₅	7,42 (2H)	7,33 (1,19 H)
H ₆	8,06 (2H)	7,74 (2,05 H)
H ₇	7,40 (2H)	7,20 (0,83 H)
H ₈	7,72 (2H)	6,11 (1,74 H)
H ₉	8,82 (2H)	1,01 (2,06 H)
H ₁₀		4,86 (11,44 H)
H ₁₁		5,01 (5,92 H)
H ₁₂		0,10 (3,24 H)
H ₁₃		5,63 (3,92 H)
H ₁₄		6,35 (1,92 H)

No espectro de **L1** (Figura 21A) ressaltam as bandas relacionadas aos modos de estiramento dos grupos CH_2 alifáticos (νCH) bastante intensas em 2918 e 2847 cm^{-1} , devido à cadeia de doze carbonos. A banda referente a νCH aromáticos aparecem bem menos intensas em 3026 cm^{-1} . Na região de 1600 a 1400 cm^{-1} são encontradas bandas atribuídas a νCC e νCN referentes aos anéis

aromáticos. Em 1252 e 1018 cm^{-1} são atribuídas bandas associadas ao grupo feniléter (νCOC).

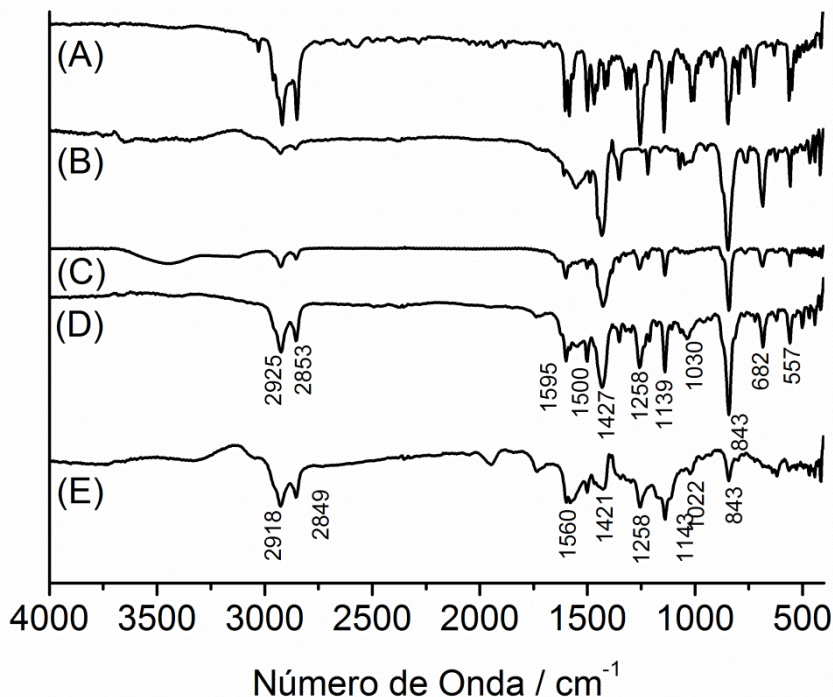


Figura 21: Espectros de infravermelho (A) **L1**, (B) precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$, (C) complexo **1a**, (D) complexo **1b** e (E) complexo **2**.

Com a coordenação de **L1** aos clusters de acetato de rutênio, observa-se que ocorre uma mudança no perfil, intensidade e pequenos deslocamentos de algumas bandas comparando o ligante livre, o precursor de acetato de rutênio e o espectro registrado para os complexos **1a**, **1b** e **2**, o que sugere sucesso na obtenção das estruturas idealizadas.

Os espectros de **1a** e **1b** (Figura 21C e D) são semelhantes, e são observadas bandas em 2925 e 2853 cm^{-1} dos estiramentos νCH . Os modos relacionados aos ligantes acetato (νCOO) são observados em 1500 e 1427 cm^{-1} . Estas bandas apresentam-se alargadas devido a essa região do espectro possuir muitos modos com frequências próximas. Os estiramentos referentes ao grupo feniléter (νCOC) estão em 1258 e 1030 cm^{-1} . Em 843 e 557 cm^{-1} são atribuídas bandas referentes a presença do contra-íon PF_6^- .

O complexo **2** (Figura 21E) por sua vez apresenta bandas em 2918 e 2849 atribuídas a νCH . Na região de 1600 a 1400 são observadas bandas νCO , νCC e νCN , em 1258 e 1022 cm^{-1} às bandas do feniléter e do contra-íon PF_6^- em 843 cm^{-1} .

O ligante **L2** (Figura 22) apresenta um espectro bastante semelhante a **L1**. As bandas em 2918 e 2850 cm^{-1} relacionadas com νCH das cadeias alifáticas. Em 1730 cm^{-1} é observado o estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ do éster. Os modos referentes aos anéis aromáticos são observados na região de 1600 a 1400 cm^{-1} e a banda do feniléter em 1209 cm^{-1} .

No complexo **3** também são observadas as bandas relativas aos estiramentos νCH em 2923 e 2852 cm^{-1} , o estiramento do éster em 1737 cm^{-1} e outros modos relacionados ao ligante **L2**. Além dessas bandas foram observadas em 1431 cm^{-1} , o estiramento νCOO relacionado com os ligantes acetato e, em 840 e 557 cm^{-1} , o contra-íon PF_6^- .

O estiramento $\text{N}=\text{N}$ não é observado nos espectros de infravermelho, devido aos modos de estiramento da molécula na conformação *trans* ser proibida no infravermelho. Esse estiramento é normalmente observado na espectroscopia Raman, na região de 1570 cm^{-1} . [133]

As técnicas de caracterização estrutural sugerem sucesso na obtenção das estruturas idealizadas para os complexos, sendo que esses apresentam-se na forma catiônica com carga 1+, com os rutênios no estado formal de oxidação 3+.

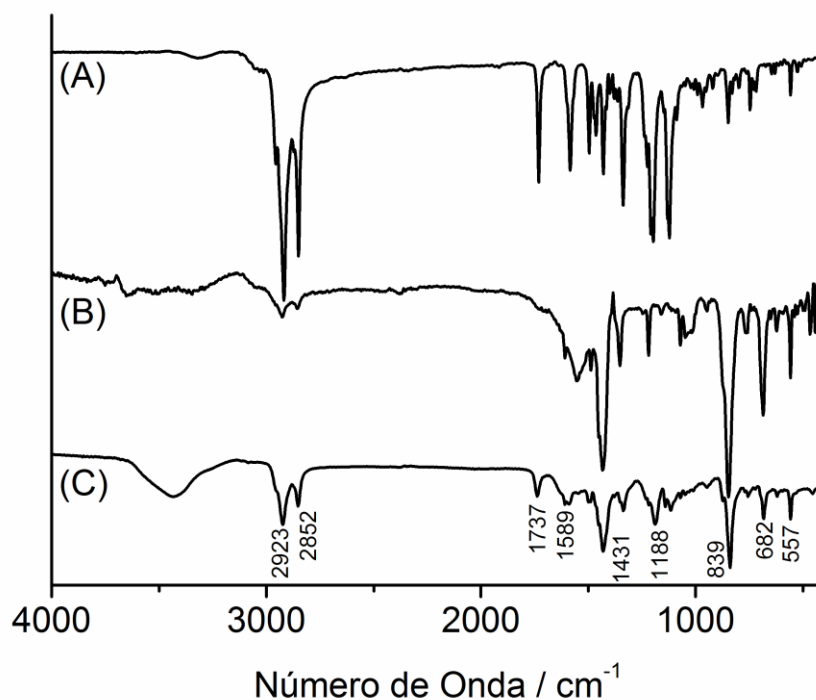


Figura 22: Espectros de infravermelho (A) **L2**, (B) precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ e (C) complexo **3**.

4.1.2 Caracterizações Eletrônicas e Eletroquímicas

A caracterização das propriedades eletrônicas dos ligantes e dos complexos foi realizada por meio da espectroscopia na região no ultravioleta-visível em solução.

Os espectros eletrônicos *UV-vis* dos ligantes **L1** e **L2** (Figura 23) exibem perfil característico de compostos derivados de azobenzeno.[51], [74]

O espectro *UV-vis* de **L1** (Figura 23 A e Tabela 3) exhibe as bandas *K* ($\lambda_{\text{max}} = 358\text{nm}$) e *R* ($\lambda_{\text{max}} = 432\text{ nm}$), características do grupo fenilazo [74]. A banda *K* pode ser decomposta em duas gaussianas, com máximos de absorção em 358 e 315 nm. A banda *K* envolve a transferência de carga do grupo azo para orbitais π^* , por isso essa banda é larga e intensa como uma banda *CT*, diferente das bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ mais estreitas, localizadas em anéis aromáticos. A banda de baixa

intensidade em 432 nm foi atribuída a transição $n \rightarrow \pi^*$ (banda R). A banda *K* pode ser decomposta em duas, provavelmente, por haver dois estados π^* .

No espectro *UV-vis* de **L2** (Figura 23B e Tabela 3) as bandas *K* e *R* são observadas em 320 e 445 nm, respectivamente. A banda *K* também pode ser decomposta em duas, apresentando uma banda de menor intensidade deslocada para o *UV*.

Em ambos os ligantes, a banda *K* encontra-se com um deslocamento batocrômico em relação ao azobenzeno (banda *K* em 314 nm [51]). O maior deslocamento da banda observado para **L1** ($\Delta\lambda = 43$ nm) quando comparado com **L2** ($\Delta\lambda = 6$ nm) deve-se ao maior efeito mesomérico (+M) do grupo éter em relação ao éster.[74] O efeito mesomérico ou efeito de ressonância é utilizado de forma qualitativa, e descreve as propriedades dos substituintes de liberação (+M) ou atração (-M) de elétrons, baseando-se em estruturas ressonantes.[137] O grupo éter, por ter caráter +M, intensifica a densidade eletrônica sobre o grupo fenila, o que deve provocar a diminuição de energia (deslocamento batocrômico) da transição *K*.

Os espectros eletrônicos dos complexos **1a,b** e **3** são mostrados na Figura 24A, B e C respectivamente, e seus máximos de absorção estão reunidos na Tabela 3. As atribuições foram feitas com base nos experimentos de espectroeletróquímica (discutidos mais a frente) e em dados da literatura para complexos análogos.[16], [17], [22], [121], [138], [139]

Os complexos **1a** e **b** apresentam uma banda intensa e larga na região de 380 nm que pode ser decomposta em três componentes. A primeira gaussiana com máximo em 318 e 302 nm para **1a** e **1b**, respectivamente, foi atribuída às transições *MLCT*, dos rutênios para os ligantes piridina.[139] A gaussiana central com máximos em 370 e 357 nm, para **1a** e **1b**, foi atribuída como *K* do ligante **L1**. A banda de menor energia, em 414 e 405 nm para **1a** e **1b** respectivamente, foi atribuída a transições *MLCT* dos rutênios para o ligante **L1**. Na região de 700 nm é observada uma outra banda larga que foi atribuída à transições internas do cluster (*ICCT*), a decomposição dessa banda apresenta três componentes que correspondem as transições de 1 a 3 mostradas no diagrama de orbitais moleculares da Figura 4.

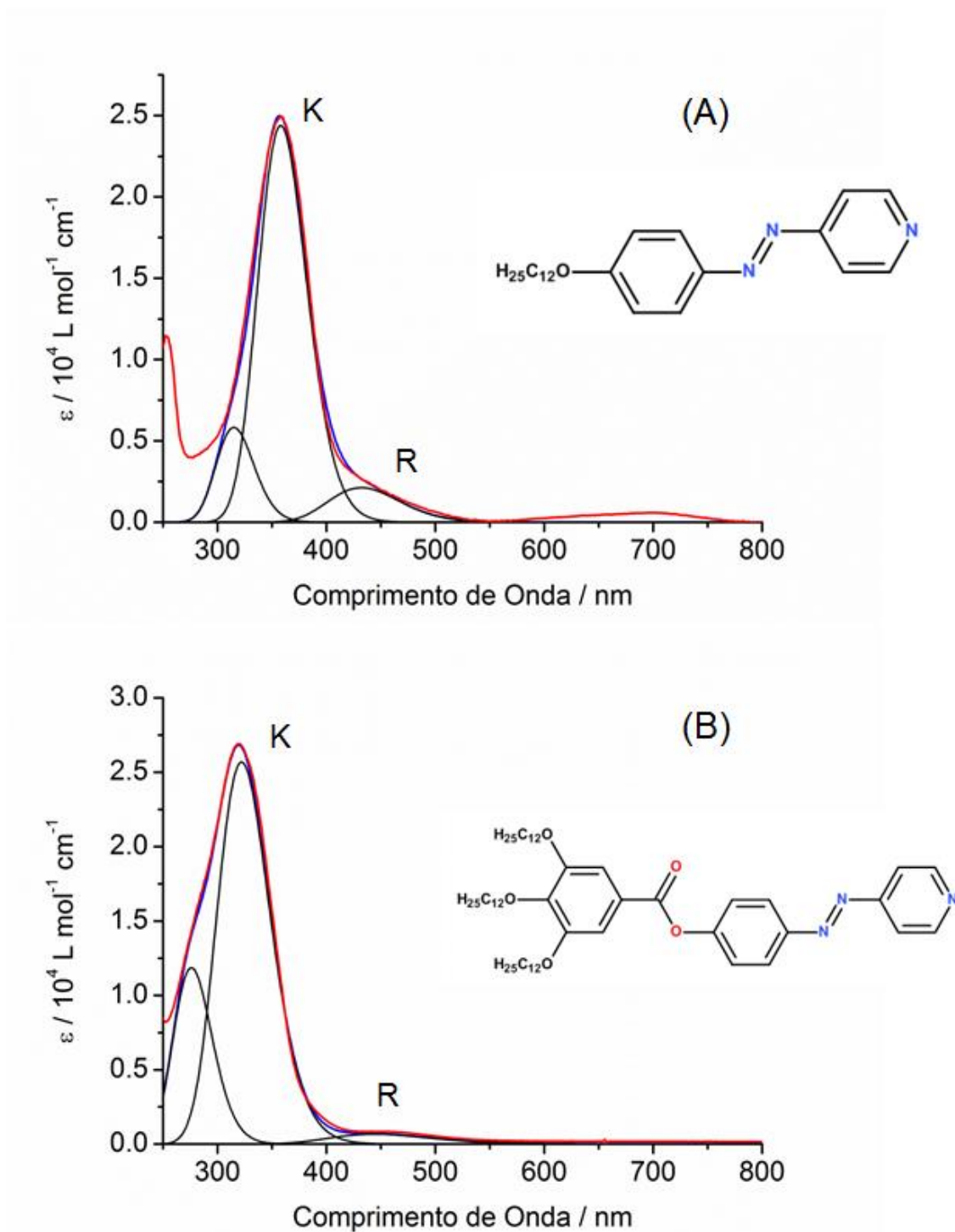


Figura 23: Espectros experimentais *UV-vis* (linha vermelha) dos ligantes (A) **L1** e (B) **L2** e decomposições desses por curvas gaussianas (curvas pretas) e o somatório dessas curvas em azul.

A transição $e'' \rightarrow a''_2$ (1) foi observada com máximo em 701 e 704 nm, para **1a** e **1b** respectivamente, e a banda em 620 nm foi atribuída como sendo a

transição $a'_1 \rightarrow a''_2(2)$. Em 519 nm, para ambos os complexos, é observada uma banda que foi atribuída à transição $e'_1 \rightarrow a''_2$ (3), que nesse caso possui intensidade comparável a banda em 620 nm. Para os complexos **1a** e **1b**, que não pertencem à simetria D_{3h} , a transição $e'_1 \rightarrow a''_2$ é permitida [120].

O complexo **3** apresenta um espectro eletrônico com o mesmo perfil obtido para os complexos **1** e isso se deve, a **3** possuir uma estrutura semelhante a **1a** e **1b**. No espectro de **3** observa-se a presença de uma banda em 276 nm, que foi atribuída como uma banda $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes N-heterocíclicos.[121] As demais bandas possuem a mesma atribuição descrita para os complexos **1**. Nota-se que as bandas $MLCT$ $Ru(d\pi) \rightarrow \pi^*(azo)$ sofrem pequeno deslocamento em função da substituição do ligante **L1** (414 nm para **1a**) por **L2** (422 nm para **3**), mas ainda a transição $MLCT$ para **1a** de maior energia. Isso indica um caráter π -aceitador superior de **L1** em relação a **L2**, apesar dos efeitos mesoméricos nos ligantes discutidos anteriormente. Na banda $ICCT$ não foi observado nenhum deslocamento entre os complexos **1** e **3**.

Tabela 3: Dados de espectroscopia eletrônica UV-vis para os complexos **L1**, **L2**, **1a**, **1b** e **3**.

Composto	λ / nm						
L1	358 (K) ^a			430 (R) ^a			
Decomposição	315	358		432			
L2	320 (K) ^a			449 (R) ^a			
Decomposição	276	322		445			
1a	383			695 (ICCT) ^a			
Decomposição	318 (MLCT ₁) ^a	370 (K) ^a	414 (MLCT ₂) ^a	519	620	701	
1b	384			695 (ICCT) ^a			
Decomposição	302 (MLCT ₁) ^a	357 (K) ^a	405 (MLCT ₂) ^a	519	621	704	
3	276 ($\pi \rightarrow \pi^*$) ^a	334			695 (ICCT) ^a		
Decomposição	-	305 (MLCT ₁) ^a	346 (K) ^a	422 (MLCT ₂) ^a	519	621	704

^a K = banda dos ligantes Azo, R = banda dos ligantes Azo, MLCT 1 = transferência de carga do cluster para o ligante piridina, MLCT 2 = transferência de carga do cluster para o ligante Azo, ICCT = transferência de carga intra-cluster, $\pi \rightarrow \pi^*$ = transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante piridina.

Os voltamogramas cíclicos dos ligantes **L1** e **L2** são mostrados na Figura 25. O comportamento eletroquímico dos ligantes consiste em um processo reversível, com potenciais de meia onda, $E_{1/2}$ em -0,96 V para **L1** e $E_{1/2} = -0,88$ V (vs SHE) para **L2**. Esse processo pode ser atribuído a redução monoelétrica do ligante $(\text{Ph-N})_2^{0/1}$ [140]. O valor mais negativo da redução encontrada para **L1** indica que nesse caso o nível π^* é superior em energia que para **L2**, o que também não é explicado pelo efeito mesomérico (+M) do grupo feniléter.

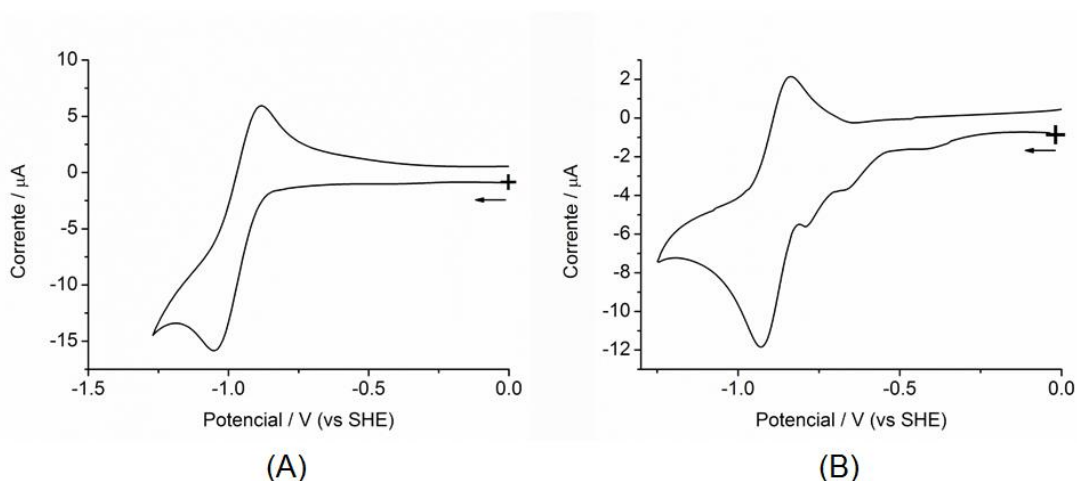


Figura 25: Voltamogramas cíclicos dos ligantes **L1** (A) e **L2** (B), em solução de TBAClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em diclorometano, velocidade de 100 mV s⁻¹.

Na Figura 26 é mostrado o voltamograma cíclico de **1a**. Neste voltamograma são observados três processos de oxirredução, entre -1,2 e 1,5 V (vs SHE), que são separados por aproximadamente 1 V, com $E_{1/2}$ em 1,30, 0,16 e -0,84 V, identificados como I, II e III na Figura 26, respectivamente.

O processo I ($E_{1/2} = 1,30$ V) foi atribuído ao par redox $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L1})]^{2+/+}$. O processo II ($E_{1/2} = 0,16$ V) corresponde ao par $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L1})]^{+/0}$ e a onda com $E_{1/2} = -0,84$ V (III) pode ser associada tanto ao par $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L1})]^{0/-1}$ quanto à redução do ligante.

A separação entre os picos anódico e catódico é de ~0,08 V para os processos I e II, enquanto que para III a separação é de 0,150 V. Além disso, observou-se também que, após alguns ciclos, ocorre o aparecimento de ondas com características de espécies adsorvidas e essas se originam, provavelmente,

pela clivagem do complexo, corroborando participação da redução da porção orgânica nesse processo redox.

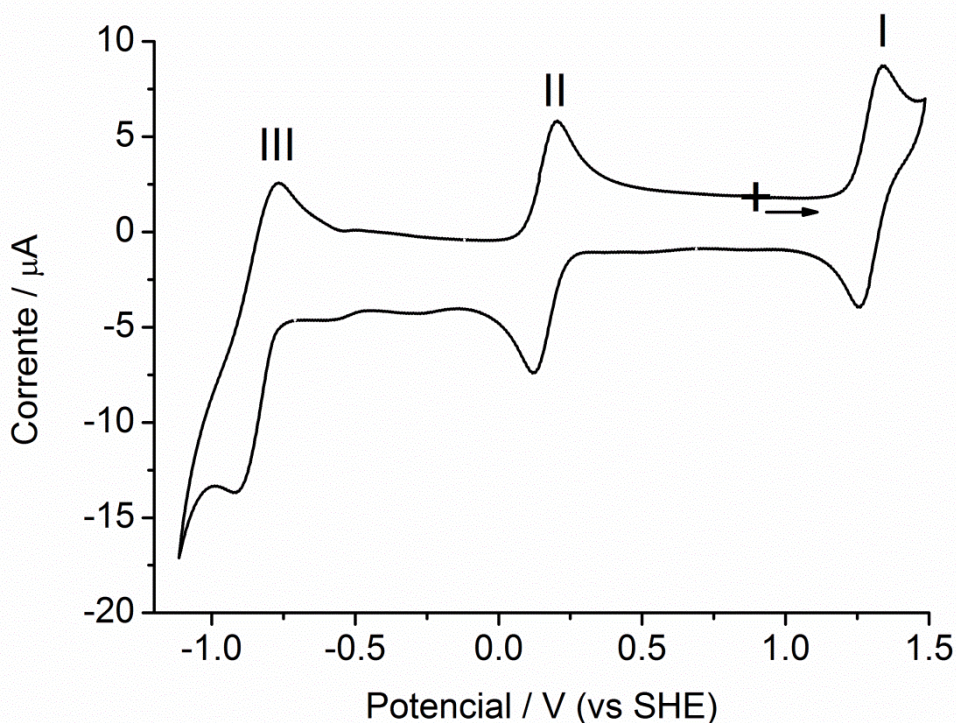


Figura 26: Voltamograma cíclico do complexo **1a**, em solução de TBAClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em diclorometano, velocidade 100 mV s⁻¹, os processos redox foram identificados por I-III para facilitar a citação no texto.

O voltamograma do complexo **3** em solução de TBAClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em diclorometano é apresentado na Figura 27. Assim como observado para **1a**, o voltamograma apresenta três processos separados por ~1 V.

O processo I com potencial de meia onda em 1,24 V (*vs SHE*) foi atribuído ao par $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L}2)]^{2+/+}$, a onda em $E_{1/2} = 0,10$ V foi atribuída ao par redox $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{L}2)]^{+/0}$. Da mesma forma que ocorre com **1a**, o processo III ($E_{1/2} = -0,82$ V) pode ser tanto atribuído como um processo localizado no cluster quanto como com o ligante **L2**. Além dos processos I-III, é observado um processo em 0,40 V que foi atribuído a alguma impureza que é formada na primeira varredura, pois em outras varreduras (Figura 27 inserido) este processo desaparece. A separação entre os picos anódico e catódico é de 0,05 V para I, 0,10 V em II, enquanto que para III a separação é de 0,140 V. Também é

observada a formação de ondas típicas de espécies adsorvidas, após alguns ciclos de varredura em torno da onda III.

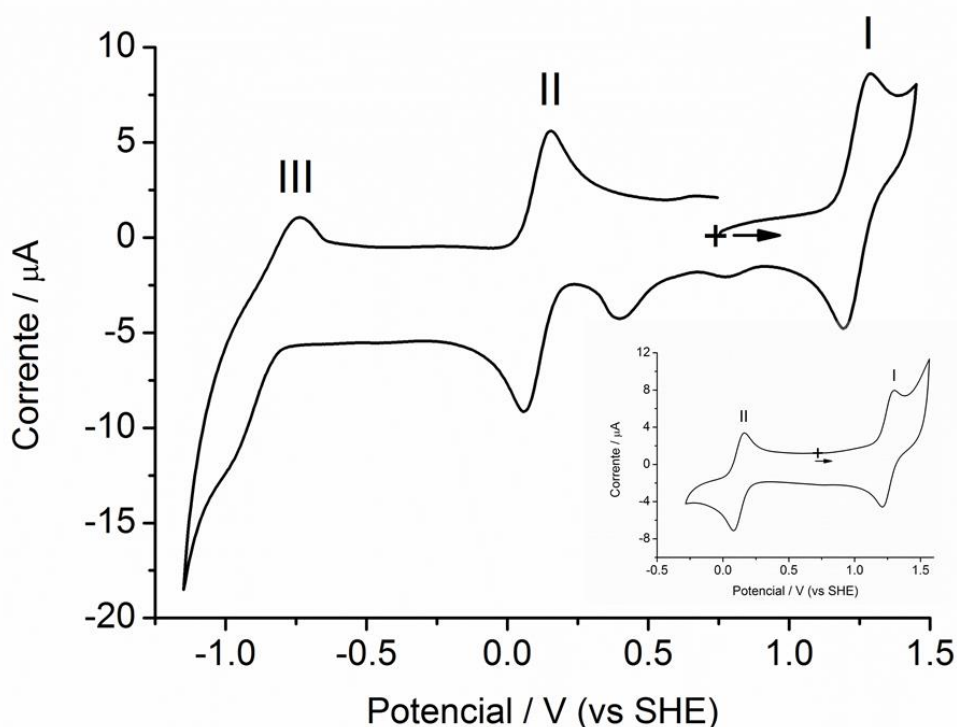


Figura 27: Voltamograma cíclico do complexo **3**, em solução de TBAClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em diclorometano, velocidade 100 mV s⁻¹, os processos redox foram identificados por I-III para facilitar a citação no texto. Inserido um voltamograma cíclico do complexo **3**, obtido nas mesmas condições evidenciando os processos I e II, mesmo sentido de varredura.

Comparando os valores de $E_{1/2}$ dos pares $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\mathbf{L1})]^{+/0}$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\mathbf{L2})]^{+/0}$ com valor de $E_{1/2}$ do par $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_3]^{+/0}$ [138] ($E_{1/2} = 0,150$ V), percebe-se que o ligante **L1** desloca esse valor em +0,01 V mostrando que ele possui uma característica π -aceitadora maior que a piridina não substituída, ou seja, **L1** estabiliza os complexos com estado de oxidação mais baixo. Contrapondo-se, o valor de $E_{1/2}$ do par $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\mathbf{L2})]^{+/0}$ está deslocado em -0,05 V indicando que **L2** é menos π -aceitador que a piridina não substituída. Novamente, esses dados não são explicados por um simples efeito mesomérico do grupo substituinte na fenila. Provavelmente, o efeito sentido sobre o cluster de rutênio é resultado da combinação dos efeitos sobrepostos dos grupos piridil, azo e fenila substituída, que não parece ser uma tendência linear.

Os perfis espectroeletróquímicos *UV-vis* dos complexos **1a** e **3** foram estudados em solução de diclorometano, e são mostrados nas Figura 28 e Figura 29, respectivamente. Na Figura 28, os processos redox I, II e III (Figura 26) estão mostrados em gráficos separados e ilustram as mudanças espectrais correspondentes. O mesmo está ilustrado na Figura 29, onde os processos I, II e III (Figura 27) mostram as mudanças espectrais separadas.

Durante a aplicação de potenciais entre 1,23 a 1,53 V (correspondendo ao processo I na Figura 26 e espectro eletrônico Figura 28 (I)) as variações espectrais mostradas podem ser atribuídas ao processo formal de oxidação da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1/+2}$ ($\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}$ para $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}$) em +1,30 V e são caracterizadas pelo desdobramento da banda *ICCT*, em 695 nm, em duas outras bandas uma em 570 e outra em 730 nm.

Durante a oxidação do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\mathbf{L1})]^+$ ocorre a retirada do elétron desemparelhado do orbital a_2' , passando esse a ser o *LUMO* no cluster $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}$. A banda em 570 nm é atribuída às transições $e' \rightarrow a_2''$ e $a_1' \rightarrow a_2''$, sendo assim essas bandas sofrem um deslocamento hipsocrômico, sugerindo que a perda de um elétron estabiliza os orbitais e' (interação metal-metal) e a_1' (localizado nos rutênios – não ligante) mais que o orbital antiligante a_2'' (Ru-O-Ru). A transição $e'' \rightarrow a_2''$ sofre um deslocamento batocrômico, essa transição envolve um orbital não-ligante (e'') para o orbital antiligante a_2'' . O decréscimo na energia dessa transição sugere que a energia do nível e'' é muito menos afetada pela oxidação do cluster para 2+ que o nível a_2'' . O processo de oxidação também afeta a banda centrada em 383 nm, que corresponde as bandas *MLCT* e *K* do ligante **L1**. A medida que o elétron responsável pelas transições de transferência de carga é removido, ocorre um decréscimo na banda em 405 nm, deixando a banda em 350-370 nm mais evidente, que corresponde a banda *K* de **L1**. [17], [120], [121], [139]

A primeira redução do cluster corresponde ao processo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\mathbf{L1})]^{+0}$ em 0,160 V (vs SHE) e resulta em um deslocamento batocrômico das bandas *ICCT* de 695 para 950 nm (Figura 28II). A adição de um elétron ao nível a_2' , leva ao aumento de energia dos níveis eletrônicos ocupados do cluster, levando ao deslocamento dessa transição para o vermelho. Do mesmo modo, a transição *MLCT* também sofre um deslocamento batocrômico, de 410

para 590 nm, por consequência a banda em 382 nm sofre um decréscimo na intensidade e se torna mais fina.[17], [120], [121]

No processo III ocorre um alargamento e um deslocamento da banda *ICCT* de 950 para 938 nm (Figura 28III), ocorrem mudanças entre 400 e 700 nm e a banda centrada em 368 nm diminui de intensidade. A banda *K* e *MLCT* tornam-se menos intensas devido, provavelmente, a redução do ligante **L1**; contudo, outras pequenas mudanças são consistentes com a redução do complexo. Devido a onda redox do processo III possuir intensidade similar aos processos I e II (Figura 26), indicando que se tratam de processos monoelétrônicos, o processo redox III deve envolver um orbital deslocalizado entre o centro do complexo e o ligante **L1**. [17], [121]

Para o complexo **3** (Figura 29), as mudanças espectrais apresentadas nos processos I e II, possuem perfil similar ao observado para o complexo **1** e as mesmas atribuições são válidas, devido a similaridade observada entre as variações espectrais. Com a aplicação de potenciais referentes ao processo III na voltametria (Figura 27) as mudanças espectrais foram separadas em dois conjuntos para facilitar a discussão (Figura 29 IIIa e b). Durante o processo identificado como IIIa na Figura 29, é observado o surgimento de uma banda em 550 nm e a diminuição da banda em 328 nm. Essas mudanças espectrais são atribuídas ao processo de redução do ligante **L2**. As mudanças do processo IIIb (Figura 29) são similares às observados para o processo III da Figura 28, indicando que no caso do complexo **3**, existe uma menor sobreposição dos processos de redução do ligante **L2** e do cluster.

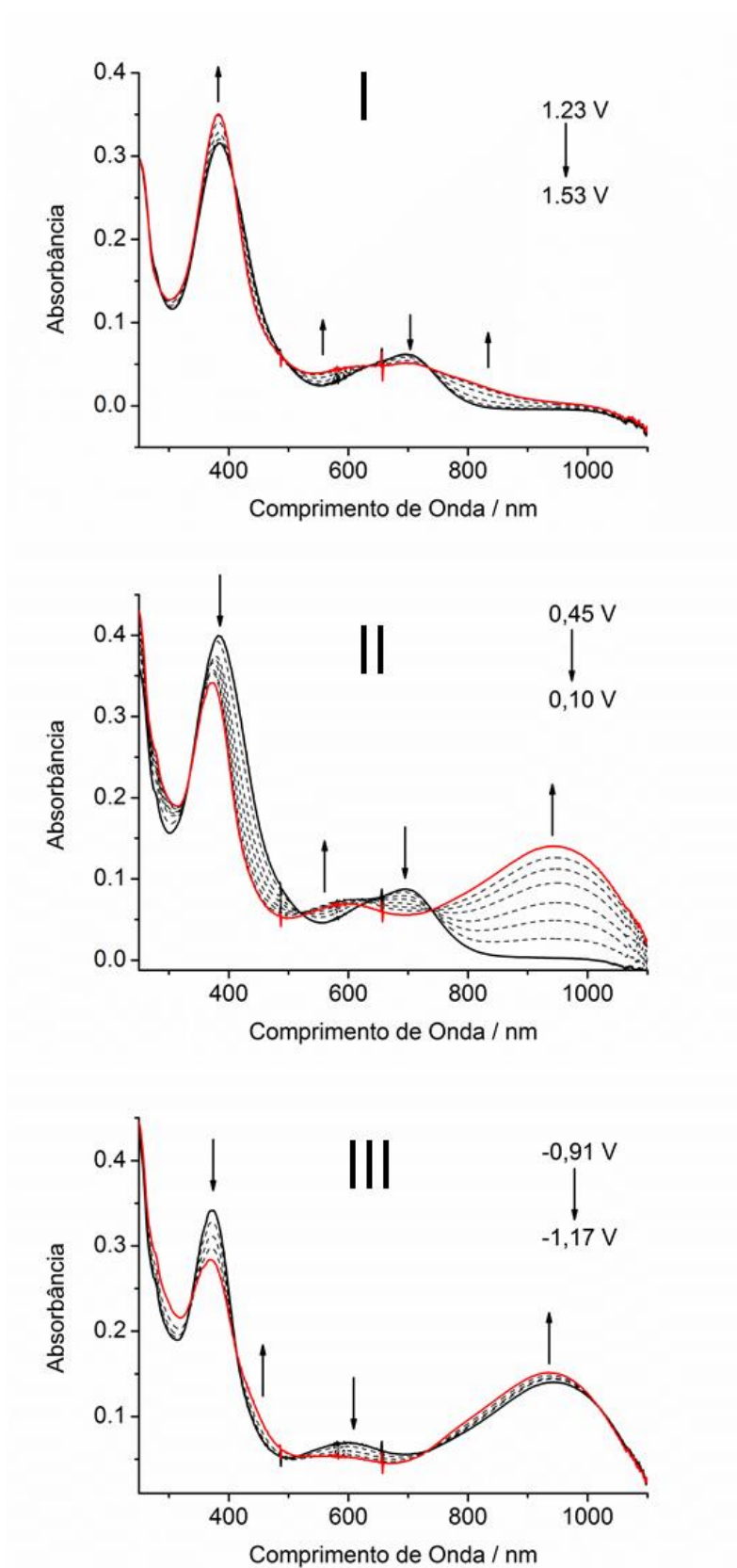


Figura 28: Espectroeletróquímica em solução do complexo **1a**, em (I) o processo de oxidação e em (II) e (III) os processos de redução. A linha vermelha indica o final do processo. I-III estão relacionados com os processos indicados no voltamograma cíclico (Figura 26).

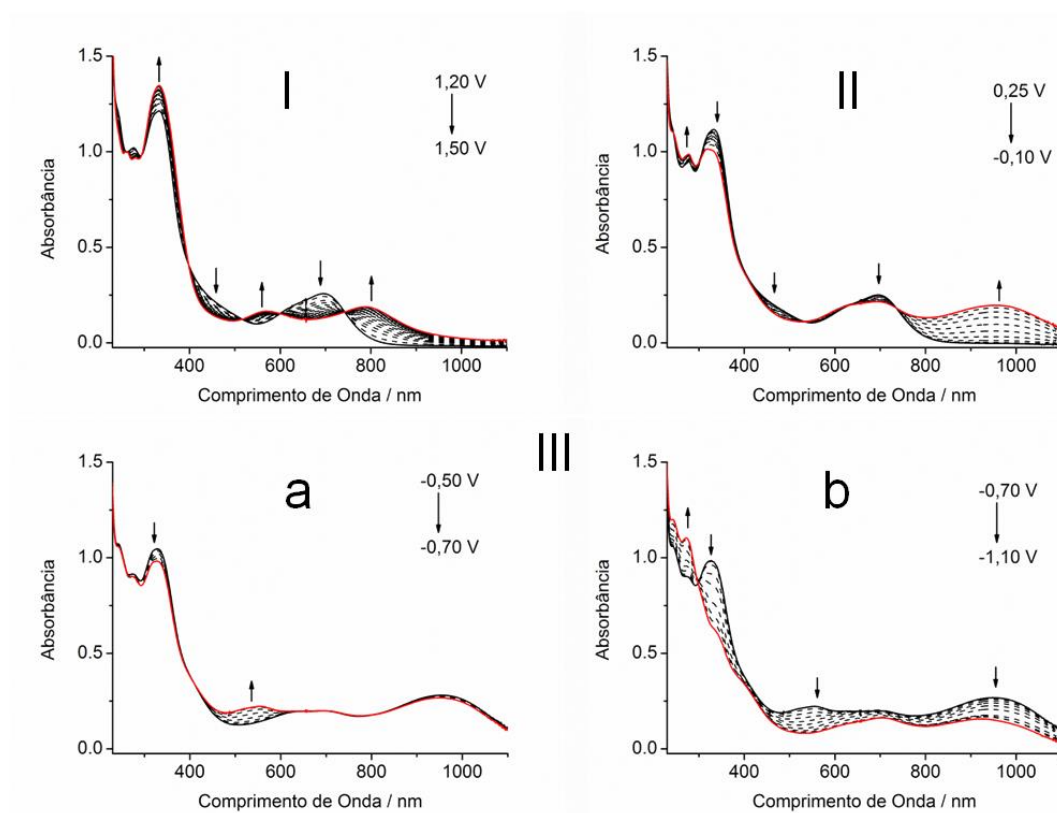


Figura 29: Espectroeletróquímica em solução do complexo **3**, em (I) o processo de oxidação e em (II) e (III) os processos de redução. I-III estão relacionados com os processos indicados no voltamograma cíclico (Figura 27).

4.2 OS FILMES

4.2.1 Isotermas de Langmuir

A busca pelo controle das organizações moleculares se intensificou nas últimas décadas, muito em função da evolução dos estudos e o desenvolvimento de estruturas e arquiteturas supramoleculares e nanomateriais.[141], [142] O controle dessa estruturas permite a otimização das propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas. A obtenção e o desenvolvimento de nanomateriais estruturados e organizados sobre superfícies podem ser obtidos pela técnica de Langmuir e Langmuir-Blodgett (*LB*) (Vide Introdução - Item 1.4), que permitem o estudo e a transferência de monocamadas para substratos sólidos.

Visando examinar essas propriedades organizacionais das estruturas dos ligantes e complexos, foram realizados estudos das monocamadas através das isotermas de Langmuir (curvas *II-A*).

Na Figura 30A está apresentada a isoterma *II-A* do ligante **L1**, essa apresenta as regiões bem definidas. Com o movimento da barreira observa-se um aumento na pressão de superfície na região de 125 \AA^2 , essa elevação pode ser atribuída a fase líquido-expandida, ou seja, aponta para o início das interações intermoleculares. Quando a pressão atinge cerca de 5 mN m^{-1} ocorre uma mudança na inflexão da curva, essa mudança indica que esta ocorrendo uma reorientação das moléculas sobre a subfase. Provavelmente essa reorientação esta relacionada com o fato de **L1** possuir vários átomos que podem interagir com a subfase, ou seja, em pressões baixas, as moléculas podem assumir conformação inclinadas na interface líquido-ar. Com a compressão, a molécula provavelmente se reorienta e passa a interagir somente pelo átomo de nitrogênio da piridina, passando a ficar mais em pé (Figura 31A). O colapso da monocamada foi observado em 35 mN m^{-1} , que é um valor menor que o observado para ácidos carboxílicos de cadeia longa (50 mN m^{-1} para o ácido esteárico – por exemplo [143]), mas que indica que as monocamadas são estáveis. O valor obtido para a área por molécula, $A = 66 \text{ \AA}^2$, é duas vezes maior que ácidos carboxílicos de

cadeia hidrofóbica longa, tal como o ácido araquídico, cuja área é de 35 \AA^2 . Essa diferença é justificada quando comparamos a estrutura do ácido araquídico com **L1**; o ácido possui uma estrutura linear (Figura 31C) enquanto **L1** possui um ângulo na posição do éter, (Figura 31A), que em adição ao caráter hidrofílico do grupo azo e do oxigênio do éter no meio da cadeia, pode dificultar o empacotamento do filme na interface líquido-ar.

O ligante **L2** (Figura 30B) assim como **L1**, apresenta isotermas definidas, com um $A = 104 \text{ \AA}^2$, valor este quase que duas vezes maior que o ligante **L1**. O maior valor de área por molécula pode indicar que as moléculas de **L2** podem interagir com a água por um número maior de pontos, devido a presença do éster, além de **L2** apresentar um volume maior devido às três cadeias C12 (Figura 31D), que juntos dificultam o empacotamento na interface. O perfil apresentado por **L3** (Figura 30B) é similar ao obtido para **L2**. A área por molécula obtida para **L3** é de 60 \AA^2 , área menor que a obtida para **L1**, provavelmente por **L3** (Figura 31B) possuir uma estrutura mais linear que **L1** e não apresentar grupo hidrofílico na posição entre as fenilas, o que deve, provavelmente, favorecer a compactação no filme interfacial.

A coordenação de **L1** ao complexo de rutênio modifica a forma da isoterma Π - A , como mostrado na Figura 30D para **1b**. O complexo **1a** exibe comportamento bastante semelhante a **1b**. Observa-se um aumento na pressão de superfície desde 600 \AA^2 , com início da fase líquida que se estende até cerca de 250 \AA^2 , onde ocorre uma mudança na inclinação da curva com o início da fase sólida e área molecular de $A = 204 \text{ \AA}^2$.

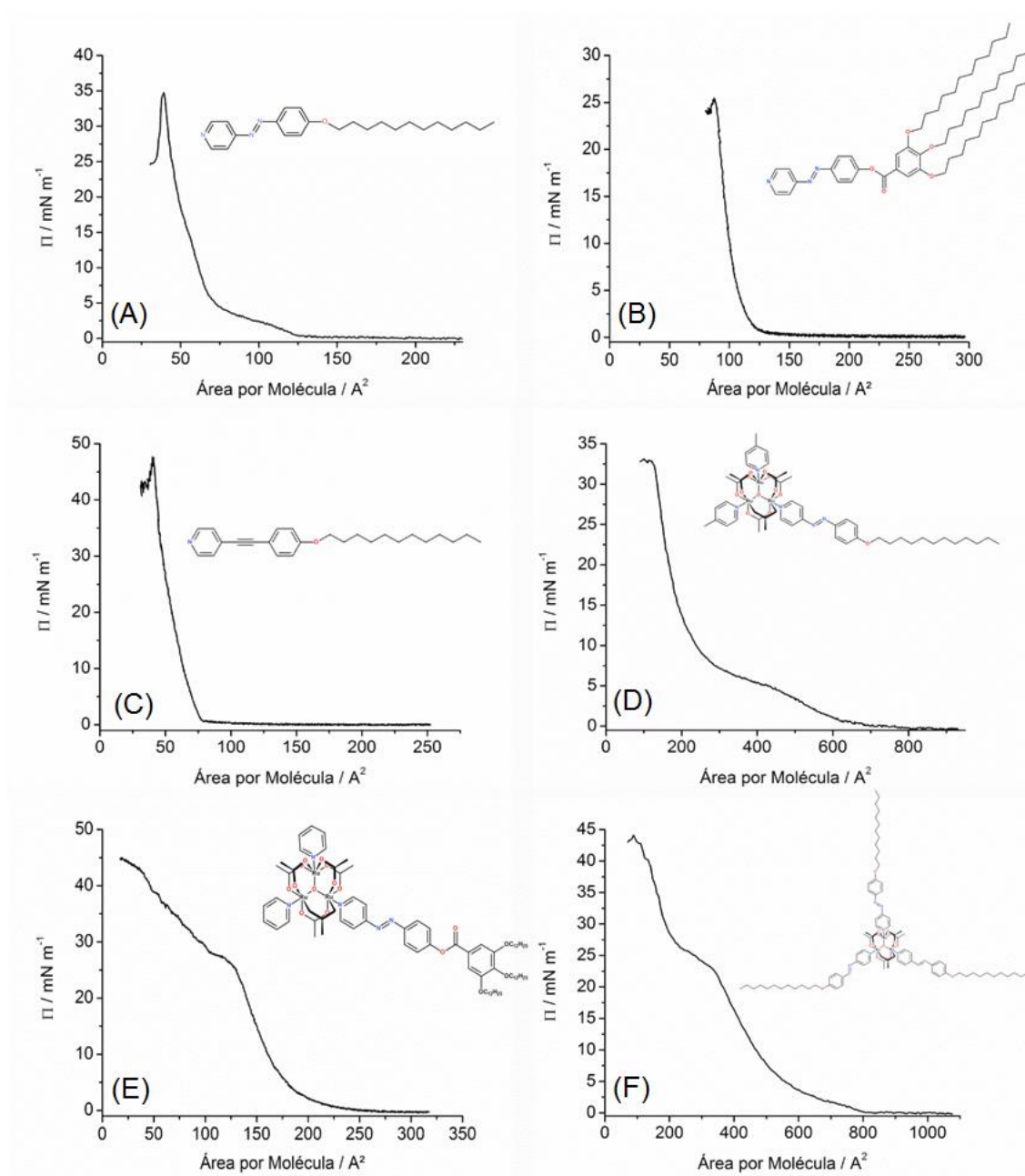


Figura 30: Isotermas Π -A de (A) **L1**, (B) **L2**, (C) **L3**, (D) complexo **1b**, (E) complexo **3** e (F) complexo **2**, velocidade da barreira de $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Estruturas idealizadas dos compostos inseridas

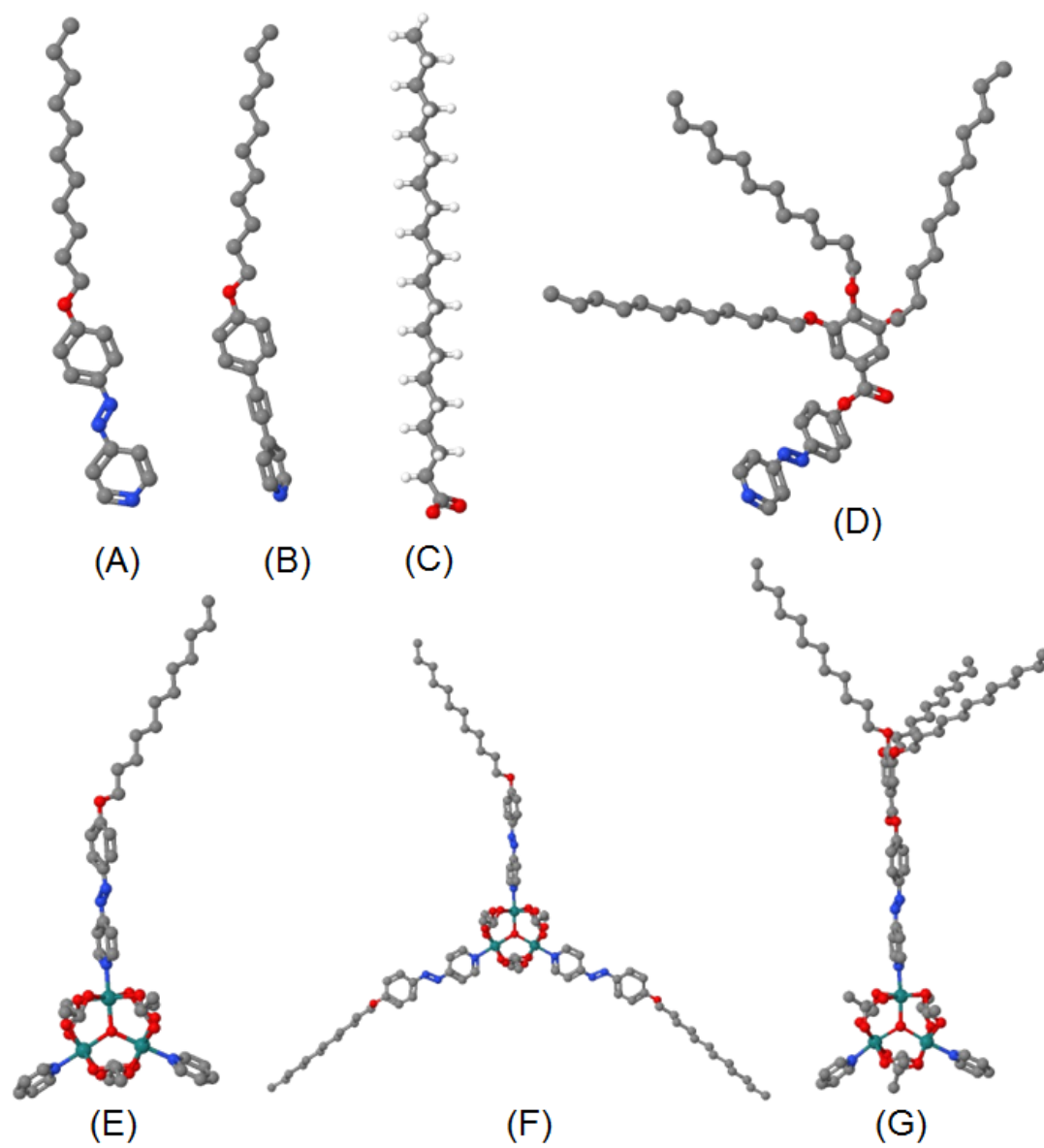


Figura 31: Estruturas obtidas por cálculos de mecânica molecular para **L1** em (A), **L3** (B), íon araquidato (C), **L2** (D), **1a** em (E), **2** em (F) e **3** em (G).

Embora **1a** e **b** (

Figura 31 E) se comportem como moléculas anfifílicas, o fato de não existir um ponto exposto, que permita a interação entre a molécula e a subfase, deve dificultar a orientação dessas na interface líquido-ar. Isso pode explicar o alto valor de área por molécula e a existência de interações intermoleculares em 600 \AA^2 . No entanto, a monocamada formada na interface líquido-ar é muito estável e o colapso ocorre em pressões acima de 30 mN m^{-1} , que é próximo do valor obtido para **L1**.

Na isoterma *II-A* do complexo **2** o início do aumento de pressão ocorre em cerca de 800 \AA^2 (Figura 30F) com a fase líquida. A estrutura de **2** deve ser a razão para esta alteração no início da região líquida: as moléculas provavelmente adquirem posições planas ou próximas de planas na interface líquido-ar, devido a carga do complexo estar envolta por ligantes hidrofóbicos e elas possuem três cadeias orgânicas apontando para os vértices de um triângulo, possibilitando interações entre moléculas vizinhas a longas distâncias (Figura 31F). Em 340 \AA^2 , ocorre uma transição de fase que modifica a inclinação da isoterma e indica que as moléculas se reorganizaram em um novo arranjo, provavelmente em pé. A área molecular mensurada é de 253 \AA^2 , que é perto da área molecular obtido para **1b**. O colapso ocorre a 35 mN m^{-1} .

As isotermas de **3** (Figura 30E) possuem um perfil semelhante ao observado para os ligantes, com regiões bem definidas. Embora **3** (Figura 31G) possua uma estrutura semelhante a **1b**, não foram observadas interações em áreas elevadas e **3** possui uma área por molécula de $A = 180 \text{ \AA}^2$, menor que **1b** e **2**. Isso provavelmente se deve ao grande volume do ligante **L2**, o que pode forçar uma orientação preferencial do complexo na interface, favorecendo a compactação. O colapso foi observado em 27 mN m^{-1} , valor próximo a **L2**, em que o colapso ocorre em 26 mN m^{-1} .

Com base nos resultados *II-A*, escolheu-se depositar filmes de **L1**, **1b** e **2** a uma pressão de superfície 25 mN m^{-1} , **L2** e **3** a 20 mN m^{-1} e **L3** a 35 mN m^{-1} .

4.2.2 Caracterizações dos Filmes

4.2.2.1 Espectroscopia Eletrônica UV-Vis

A técnica de espectroscopia eletrônica *UV-vis* pode ser empregada em filmes finos para acompanhar o crescimento dos mesmos e para fornecer informações sobre as interações intermoleculares, ou seja pode sugerir a formação de agregados. A espectroscopia eletrônica é explorada na investigação de agregados de moléculas em solução [144]–[147] e filmes [148], [149].

O agregado se forma em soluções concentradas ou em matrizes sólidas quando as moléculas interagem umas com as outras no seu estado fundamental. Na espectroscopia é possível evidenciar a formação desses agregados através do deslocamento dos máximos de absorção (em relação ao espectro do monômero), devido ao forte acoplamento entre os cromóforos que se encontram alinhado em uma determinada direção.

A energia dos estados eletrônicos nos agregados depende da orientação e do ângulo entre os dipolos de transição dos cromóforos, influenciando as posições das bandas dos espectros de absorção.[147], [150] O momento de dipolo de transição indica a direção de polarização e determina como o sistema interage com o campo elétrico da radiação incidente, enquanto que o quadrado da sua magnitude está associado a força da interação com a luz devido a distribuição de carga no sistema.[144]

Os arranjos altamente ordenados formados em uma matriz sólida são conhecidos por apresentar propriedades eletrônicas características, ou seja, aqueles que correspondem aos agregados do tipo H- ou J-.[144], [147], [151] Em ambos os casos, os dipolos de transição se orientam paralelamente e ocorre um desdobramento dos níveis de energia, ou seja, a interação dos dois momentos de dipolo de transição M_1 e M_2 (interação entre os monômeros) produz um desdobramento energético do estado excitado em dois componentes, como mostrado na Figura 32. Os dipolos M_1 e M_2 são formados pela soma e/ou a diferença de vetores m_+ e m_- , polarizados perpendiculares uns aos outros. No

caso de um alinhamento lado-a-lado dos cromóforos, a absorção e emissão a partir do estado m^- é proibido porque o momento de transição resultante é igual a zero ($m^- = M_1 - M_2 = 0$). Somente o estado $m^+ = M_1 + M_2$ pode ser preenchido, pela absorção de luz, ou despovoado por fluorescência.[150], [151] Se a distância entre os cromóforos for grande, o estado m^+ terá uma energia menor do que o estado excitado do monômero (Figura 32). Como resultado, observa-se um deslocamento batocrômico da banda no espectro *UV-vis*, o que caracteriza a existência de agregados J-. Para distâncias curtas (interação face-a-face), o estado m^+ permitido possui uma energia superior ao estado m^- e ao monômero, levando ao deslocamento hipsocrômico na banda de absorção (agregados H-). Esses agregados não apresentam fluorescência devido a um processo de conversão interna rápido do estado m^+ para o estado m^- não emissor. Se os cromóforos estão inclinados um em relação ao outro, os dois estados m^+ e m^- são permitidos. Nesse caso, observa-se o aparecimento de duas bandas de absorção no espectro. A razão entre as intensidades dessas bandas depende do ângulo de inclinação entre os cromóforos.

Em resumo, os agregados J- são formados com as moléculas monoméricas dispostas em um arranjo tal que o momento de transição dos monômeros estão paralelos e o ângulo entre o momento de transição e a linha que une os centros moleculares é zero. A intensidade da transição de maior energia é suprimida e é observado um deslocamento batocrômico das bandas. No agregado H- o arranjo formado possui momento de transição perpendicular ao centro que os une. Dessa forma, a transição de maior energia é bastante intensa e a de menor é suprimida. Assim, a interação do tipo H- (hipsocrômico) leva a um deslocamento para menores comprimentos de onda dos máximos das bandas em relação à molécula isolada (Figura 32).

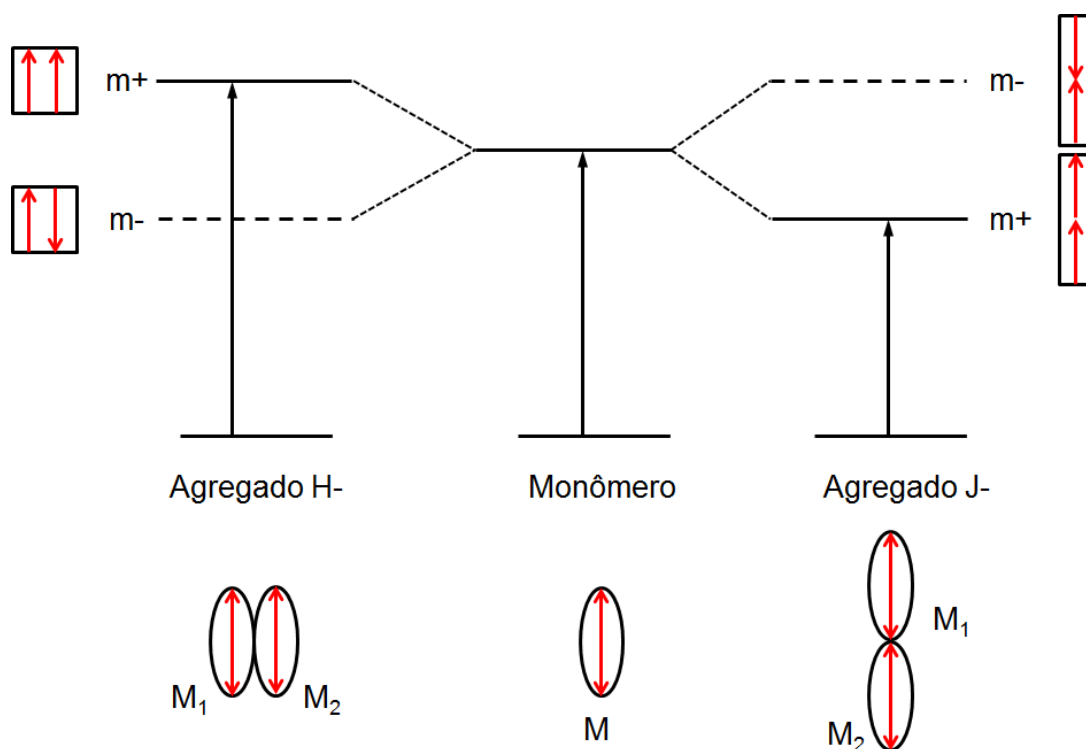


Figura 32: Representação esquemática da formação de agregados J- e/ou H- entre dímeros.

O espectro eletrônico *UV-vis* do ligante **L1** [149] em solução exibe três bandas características [51], [74]: *E* (λ_{\max} abaixo de 250 nm), *K* ($\lambda_{\max} = 356$ nm) e *R* ($\lambda_{\max} = 454$ nm). No filme multicamadas de **L1**, a banda *K* sofre um forte deslocamento hipsocrômico para 291 nm e o ombro em 314 nm (Figura 33A), indicando uma grande interação do tipo H-, como no esquema da Figura 33A. Bandas de baixa intensidade surgiram em 540 nm; elas provavelmente se referem a agregados J- que surgiram no filme multicamada do ligante **L1** (Figura 33D).

L2 em solução exibe as bandas características, de forma semelhante a **L1**, *E* (λ_{\max} abaixo de 250 nm), *K* ($\lambda_{\max} = 319$ nm) e *R* ($\lambda_{\max} = 450$ nm), contudo no filme multicamadas é observado comportamento oposto: a banda *K* sofre um deslocamento batocrômico para 330 nm com um ombro em 375 nm, indicando a formação de agregados J-, como na Figura 33E.

O comportamento observado em **L2** provavelmente deve-se a diferença na estrutura quando comparado com **L1**. **L1** apresenta uma estrutura mais linear que **L2**, o que favorece proximidade lateral dos grupamentos aromáticos (cromóforos), assim possibilitando interação face-a-face. **L2**, no entanto, possui uma estrutura

torcida com três cadeias hidrofóbicas, que dificulta a proximidade dos grupo azo cromóforos, o que leva a um favorecimento das interação lado-a-lado.

O ligante **L3** em solução exibe duas bandas finas sobrepostas com máximos em 305 e 317 nm, (Figura 33C) que são atribuídas a bandas $\pi \rightarrow \pi^*$. Os espectros dos filmes de **L3** apresentam um conjunto de três bandas 287, 295 e 306 nm indicando agregação do tipo H, semelhante ao observado para **L1**. Esse resultado é coerente com a proposta de estruturação dos filmes mostrado na Figura 33.

Em solução, os complexos **1b** e **3** apresentam dois conjuntos de bandas características, um abaixo de 400 nm que contém as bandas *MLCT* e a *K* do ligante e outro na região de 700 nm referente as bandas *ICCT*.

Nos espectros dos filmes dos complexos **1b** e **3** (Figura 34) observa-se um comportamento semelhante ao exibido por **L1**. Para o filme de **1b** é observado um deslocamento hipsocrômico ($\Delta\lambda = 8$ nm) na banda em 370 nm, e nas bandas *ICCT* um deslocamento batocrômico ($\Delta\lambda = 6$ nm); o que indica a presença de agregados tanto do tipo J quanto H para os diferentes centros cromóforos da molécula. No filme de **3** assim como em **1b**, é observado nas bandas *K* e *MLCT* um deslocamento hipsocrômico ($\Delta\lambda = 17$ nm) e o surgimento de um ombro, e nas bandas *ICCT* um deslocamento batocrômico ($\Delta\lambda = 15$ nm); o que indica a presença de agregados tanto do tipo J quanto H.

A presença de ambos os tipos de agregados deve-se a estrutura dos complexos e dos arranjos ordenados nos filmes. Por possuírem uma cabeça polar constituída de um cluster volumoso e uma cauda hidrofóbica fina e linear, as deposições de sucessivas camadas pode levar à formação de vacâncias na monocamada, que outras moléculas podem preencher (Figura 35). Além disso, o empilhamentos tipo cabeça-cabeça e cauda-cauda também podem ocorrer, o que leva a formação de pontos preferenciais de crescimento do filme, o que culmina em um filme multicamadas que consiste em uma distribuição regular de agregados ao invés de planos de camadas sobrepostas.

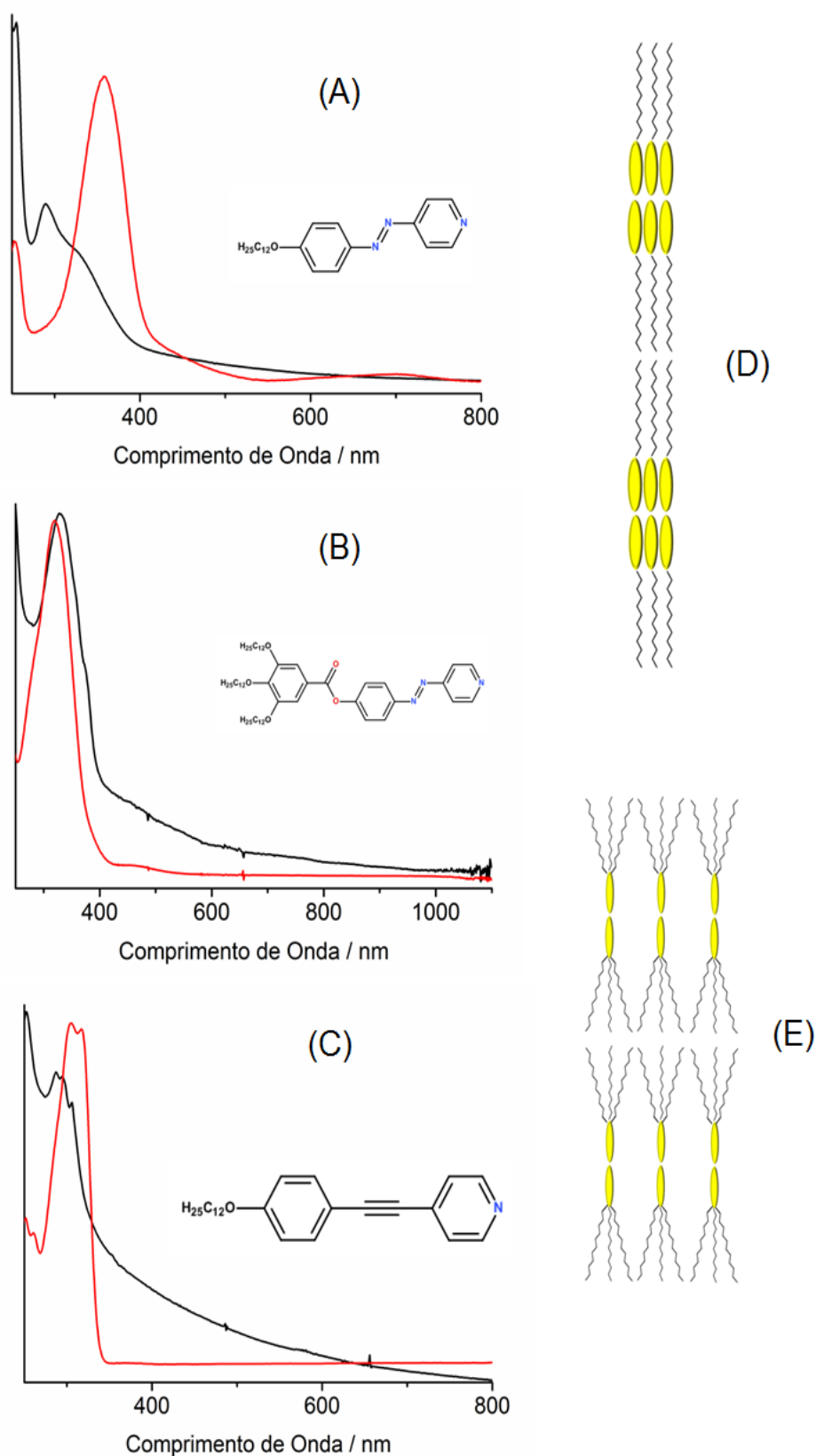


Figura 33: Espectro *UV-vis* em (A) do ligante **L1** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo (linha preta) e solução (vermelha); (B) do ligante **L2** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo (linha preta) e solução (vermelha); (C) do ligante **L3** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo (linha preta) e solução (vermelha). Em (D) e (E) estão representações esquemáticas de filmes monocamadas de **L1** e **L3** (D) e **L2** (E).

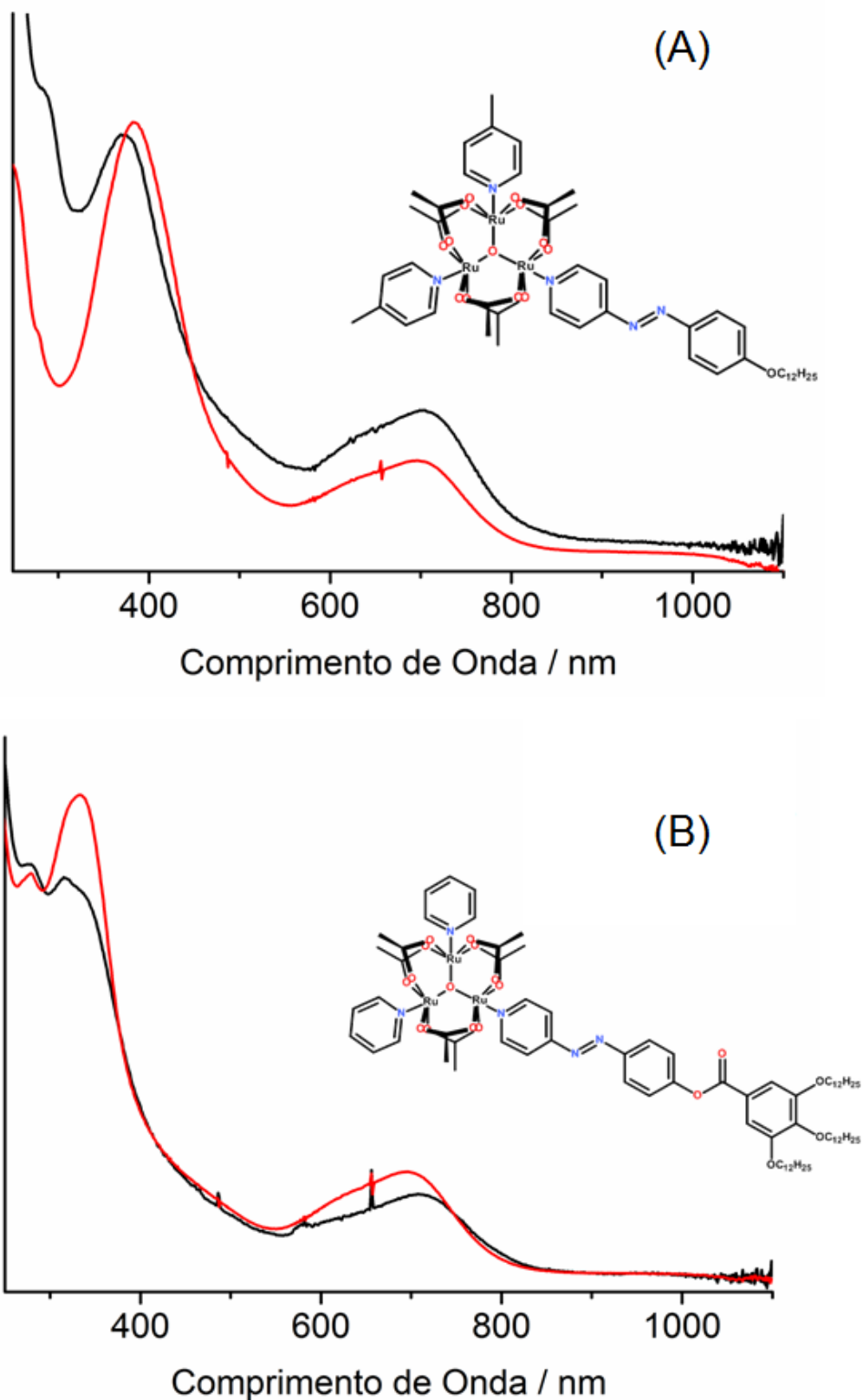


Figura 34: Espectro *UV-vis* em (A) do complexo **1b** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo (linha preta) e solução (vermelho) e (B) do complexo **3** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo (linha preta) e solução (vermelho).

Com base no modelo proposto na Figura 35, pode-se perceber que os ligantes nos complexos podem interagir face-a-face levando a agregados do tipo H-, enquanto a interação preferencial entre os clusters de rutênio se dá lado-a-lado, gerando agregados J-.

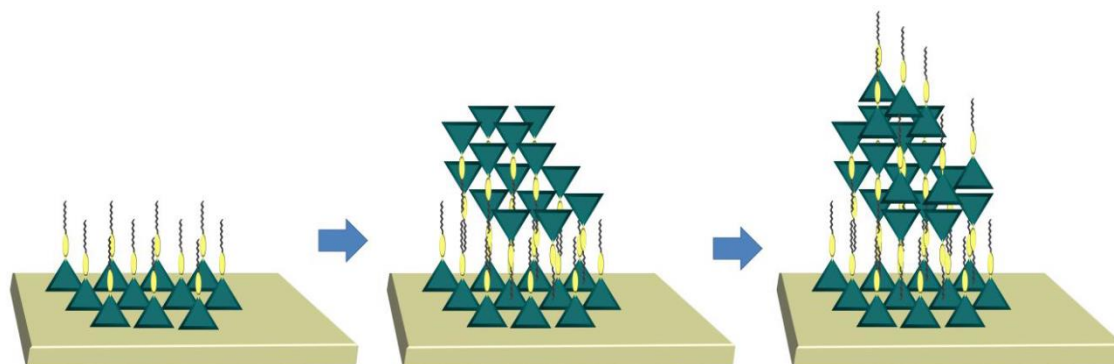


Figura 35: Esquema proposto para a deposição do complexo **1** (a ou b). A grande área molecular do complexo cria cavidades que outra molécula pode preencher, empilhamento cabeça-cabeça e cauda-cauda podem ocorrer. Como consequência, perde-se a regularidade na deposição das camadas, e deposita-se um número maior de moléculas que o esperado.

4.2.2.2 Espectroscopia de Reflectância a 80° no Infravermelho

A espectroscopia vibracional é uma das técnicas de caracterização mais poderosas para a caracterização de filmes finos.[152] Dentre os diversos modos de aquisição de espectros, a espectroscopia de reflectância a 80° no infravermelho é a uma das mais interessantes, pois pode fornecer informações da composição e orientação dos filmes.[152]–[157] Esta técnica foi desenvolvida para o estudo de monocamada e monocamada adsorvidas em superfícies metálicas. Essa técnica de absorção e reflexão utiliza um feixe de luz a um ângulo de 80° em relação a normal, o que faz com que ocorra a minimização das contribuições do substrato, como ilustrado na Figura 36. Essa apresenta vantagens sobre as demais técnicas de infravermelho, pois não necessita da utilização de substratos transparentes no infravermelho, não é influenciada pelo índice de refração do substrato, oferece um alto número de informações e é não destrutiva.[152], [156] No entanto, para que se obtenha relações sinal/ ruído altas são necessárias superfícies reflexivas de boa qualidade. Normalmente se utiliza substratos

metálicos, que em alguns casos, levam à obtenção de espectros similares aos espectros de transmissão, que pode facilitar a interpretação dos dados.[152], [156], [157] Também existe a possibilidade de se utilizar polarização do feixe, que aumenta o potencial da técnica por fornecer informações sobre a organização do filme.[156] A interpretação dos resultados é realizada pela análise das intensidades e formatos das bandas.

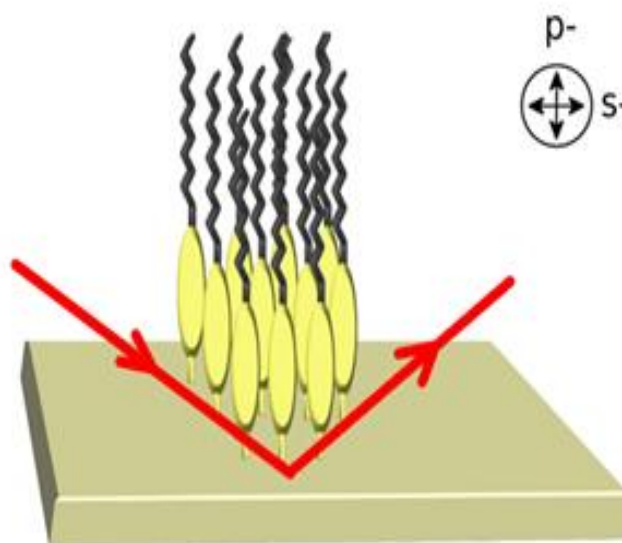


Figura 36: Representação esquemática da interação entre o feixe de infravermelho com a amostra na técnica de espectroscopia de reflectância especular a 80°. Inserido as direções de polarização, p- paralelo e s- perpendicular a normal.

A Figura 37A mostra a comparação dos espectros de FTIR de **L1** em filmes (B-D) com o espectro do pó (A). O espectro do filme de **L1** apresentou um perfil bastante similar ao obtido para o composto na forma de pó (Figura 37A), com bandas intensas referentes aos modos de estiramento CH e ao estiramento da ligação éter. Utilizando polarização perpendicular (Figura 37D), ocorre a extinção do espectro. Porém, quando polarizado paralelamente (Figura 37C), ocorre a intensificação de todos os modos de vibração nesta direção, especialmente o modo atribuído ao éter. Portanto, essa ligação deve estar orientada próxima ao plano normal, o que revela que existe uma organização molecular onde a molécula de **L1** possui as cadeias alifáticas orientadas no (ou próxima ao) plano normal, como ilustrado na Figura 37E. Além disso, foram observados pequenos

deslocamentos batocrômicos nas bandas de estiramento CH da ordem de 8 cm^{-1} , provavelmente relacionados a interações hidrofóbicas entre as cadeias alifáticas que estão orientadas no filme. Deste modo, as vibrações na ligação CH das cadeias alifáticas são perturbadas, causando uma diminuição na frequência de estiramentos.

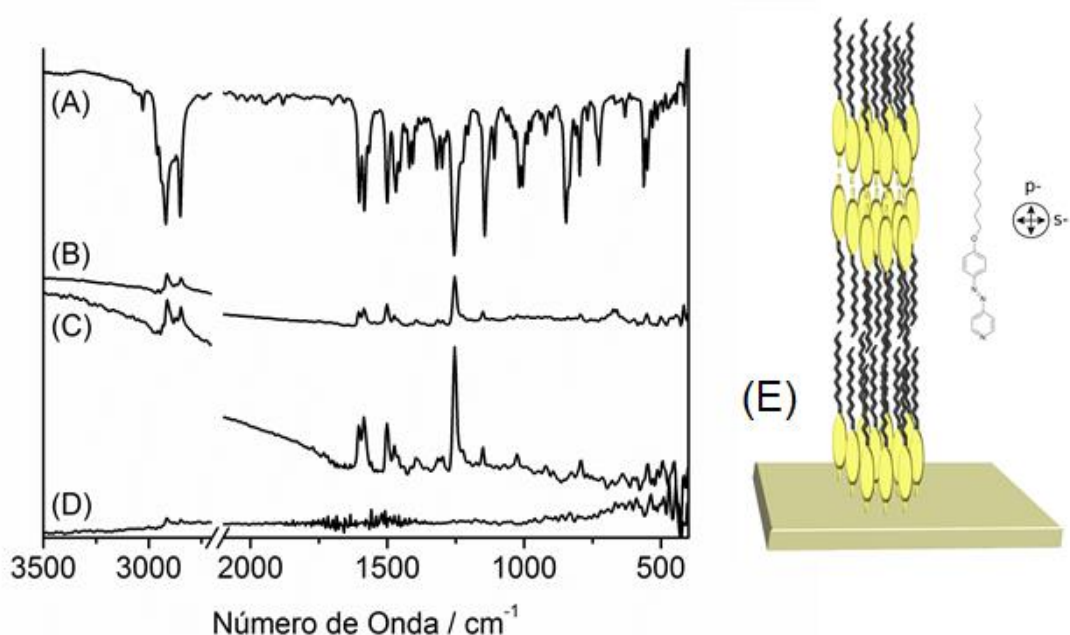


Figura 37: Espectro de FTIR de **L1** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação. Em (E) um esquema de um empacotamento denso de monocamadas no filme de **L1**.

O filme de **L2** também apresentou um espectro bastante similar ao obtido para o composto na forma de pó, Figura 38, com bandas intensas referentes aos modos de estiramento das ligações éster e éter, bem como da ligação CH. Em contraste com **L1**, quando se utiliza a polarização perpendicular em **L2**, ocorre a intensificação dos modos atribuídos ao éster e principalmente a modos relacionados ao éter. Sendo assim, nesse filme as cadeias alifáticas devem estar mais próximas do plano da superfície e não ao plano normal, isso provavelmente se deve a estrutura de **L2**, que por possuir um número maior de grupos hidrofílicos que permitem a interação com o substrato, pode levar a molécula a se depositar paralelamente a superfície do substrato.

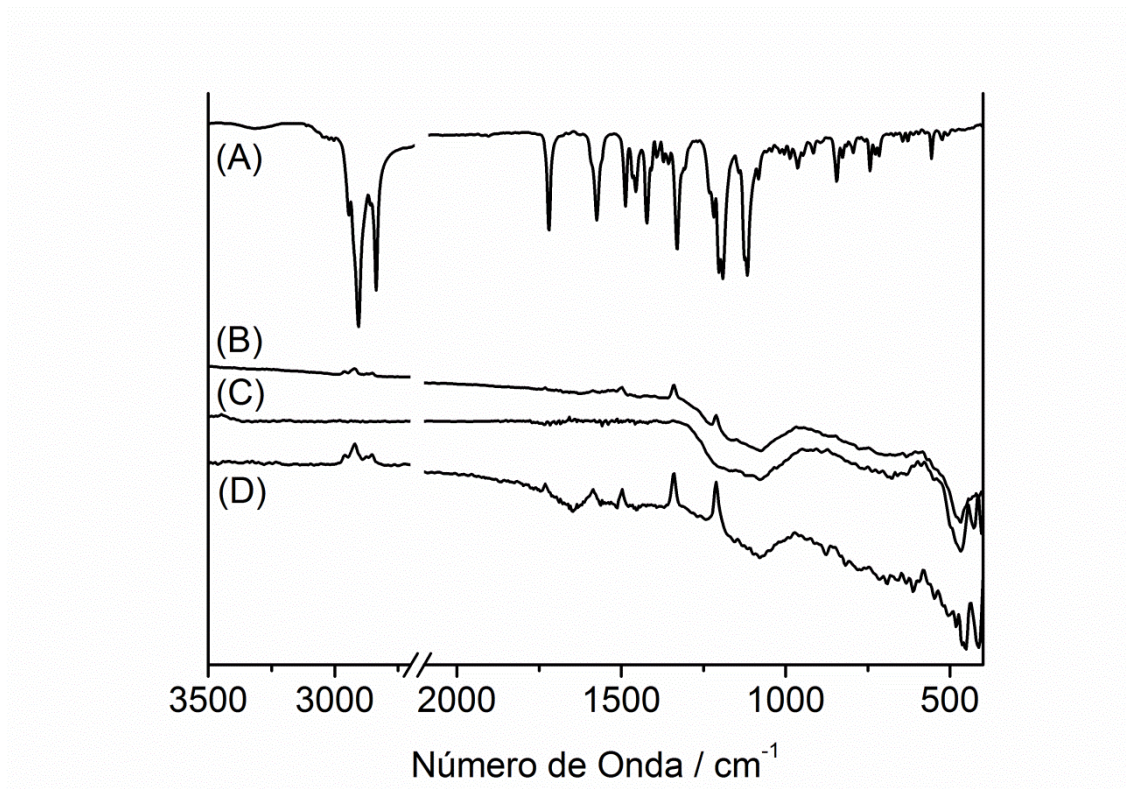


Figura 38: Espectro de FTIR de **L2** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação.

O filme de **L3** assim como os outros ligantes, apresenta um espectro bastante similar ao obtido para o composto na forma de pó, Figura 39, onde se destacam as bandas referentes às ligações $C\equiv C$ e éter, assim como as referentes aos anéis e as ligações CH. Do mesmo modo que o observado em **L1**, quando se utiliza polarização paralela ocorre a intensificação de todos os modos, mas principalmente os referentes às ligações $C\equiv C$ e éter, o que indica que a molécula deve possuir orientação similar a de **L1**.

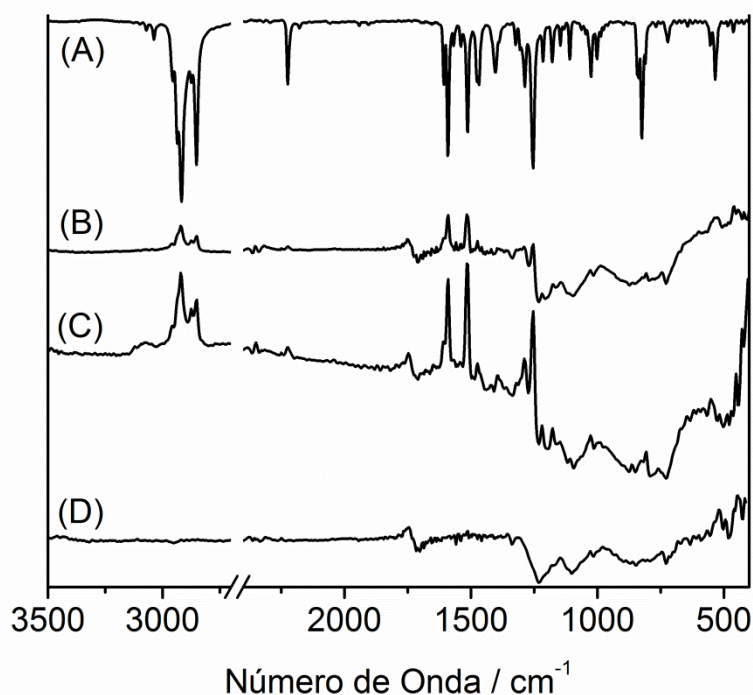


Figura 39: Espectro de FTIR de **L3** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação.

O espectro do filme **1b** (Figura 40) exhibe as bandas associadas aos νCO e νCC , com intensidade relativa maior do que os associados aos νCH . Os filmes de **2** (Figura 41) diferentemente do **1b** exhibe os modos νCH mais intensos que os associados com νCO e νCC . A princípio, este tipo de informação poderia indicar a relação cluster/**L1** nos compostos, porém esse comportamento não foi observado no pó, onde as bandas referentes aos νCH em **2** apresentam intensidade similar quando comparados aos νCO e νCC . Isso sugere que existe uma diferença no tipo de empacotamento das moléculas nos filmes. No caso de **1b**, percebe-se uma grande similaridade entre os espectros do pó e do filme, sem nenhuma banda se sobressaindo. Já em **2**, é possível observar que no espectro do filme ocorreu o afinamento das bandas que originalmente encontravam-se bastante alargadas no espectro de pó, sugerindo que no filme há menos interações entre moléculas vizinhas (Figura 41).

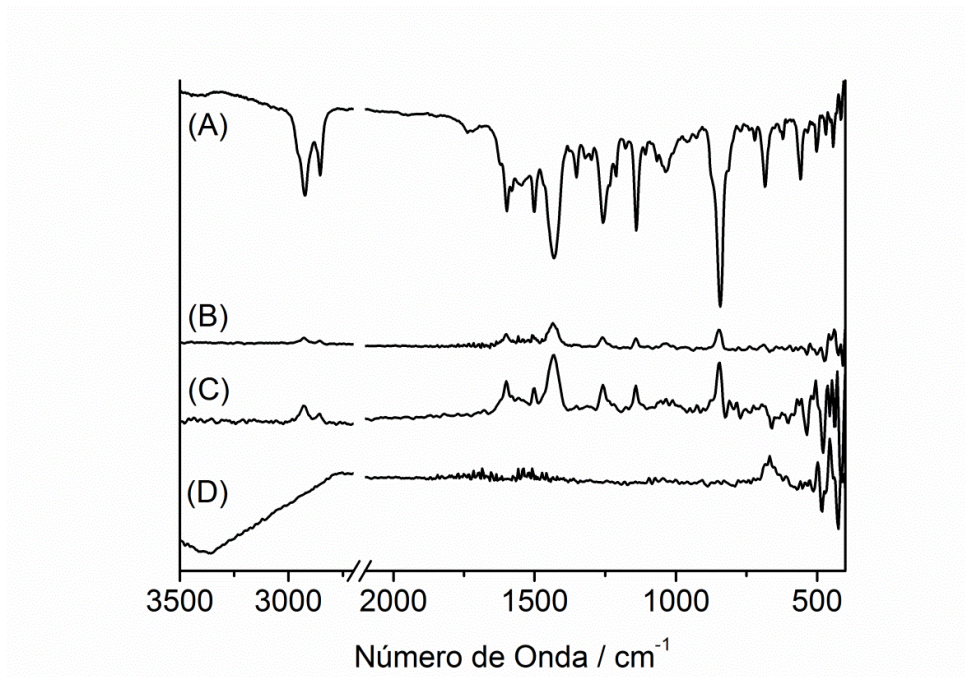


Figura 40: Espectro de FTIR de **1b** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação.

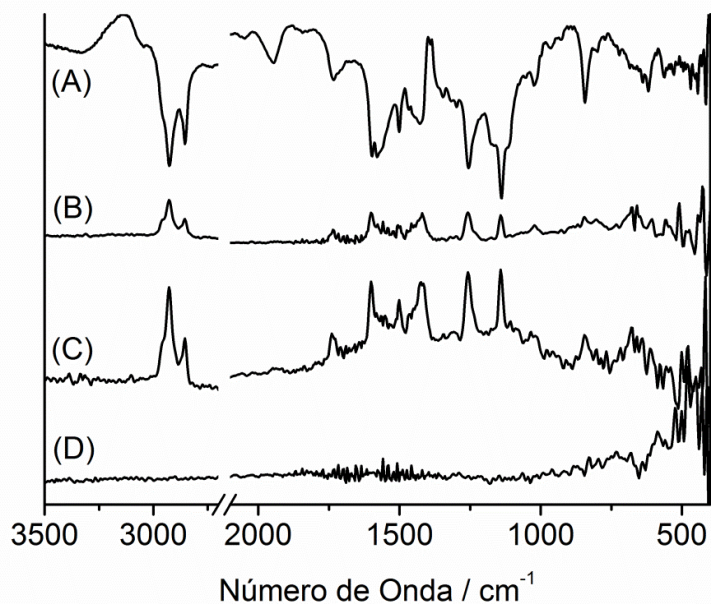


Figura 41: Espectro de FTIR de **2** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação.

O complexo **3** possui um espectro que exibe bandas características do acetato de rutênio e do ligante **L2** (Figura 42). Assim como observados para **1b** e **2**, não ocorre nenhuma grande intensificação com a polarização. Contudo, diferente do observado para os outros complexos, o composto **3** exibe intensificação do espectro com a utilização de polarização perpendicular, indicando que o complexo deve se orientar de forma similar a observada para **L2**.

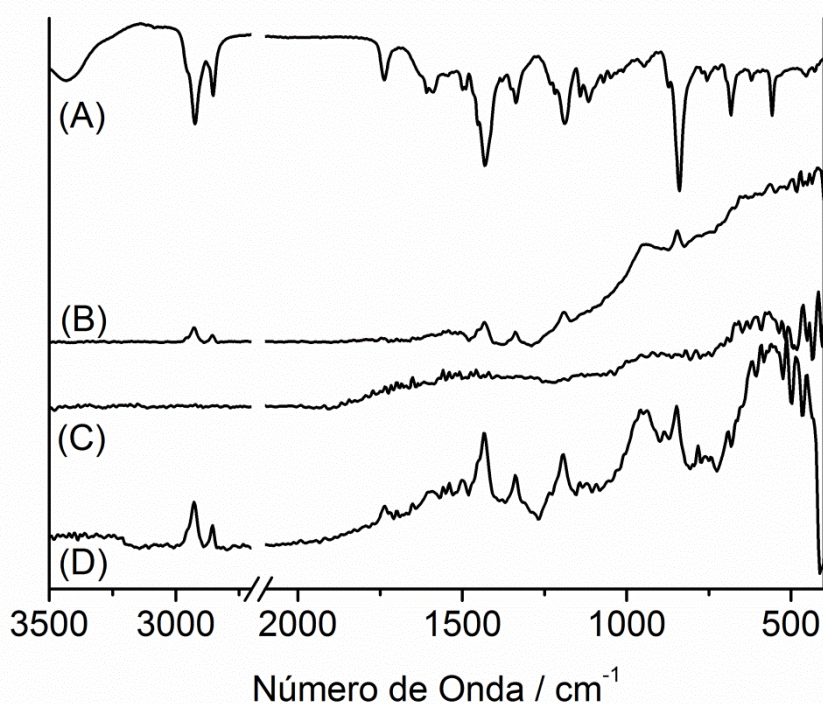


Figura 42: Espectro de FTIR de **3** em (A) obtido por refletância difusa do pó e (B-D) obtido por refletância especular a 80° do filme. Os espectros dos filmes foram obtidos com diferentes polarizações em (B) sem polarização, (C) paralelo (p-) e em (D) perpendicular (s-). As bandas em (A) estão voltadas para baixo e em (B-D) para cima somente para facilitar a visualização e comparação.

4.2.2.3 Caracterização Eletroquímica

Os processos eletroquímicos dos filmes *LB* dos complexos foram investigados por meio de voltametria cíclica, em solução aquosa. O filme do complexo **1b** (Figura 43A) exibe um processo em 0,08 V (vs *SHE*) atribuído ao

par $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\text{L1})]^{+/0}$ (C^+/C^0). A resposta voltamétrica do filme do complexo **1** (**1a** ou **1b**) é bastante estável e se mantém inalterada por mais de 100 ciclos. Em contraste, o filme do complexo **2** (Figura 44) apresenta uma onda larga e pouco definida, durante o primeiro ciclo. Contudo após 250 ciclos, a resposta se estabiliza e os picos de corrente apresentam-se mais definidos.

Na Figura 43A são mostrados os voltamogramas de **1b** de filmes obtidos por diferentes números de deposições, de uma única monocamada a 18 monocamadas. Nos filmes, a intensidade de corrente de pico aumenta linearmente com velocidade de varredura (Figura 43B). Esse comportamento é característico de um processo limitado pela transferência de carga e não pelo transporte de massa.[158] Ao se analisar os valores de pico de potencial, nota-se que o potencial de pico anódico e, mais drasticamente, o potencial do pico catódico se deslocam para valores mais positivos conforme aumenta o número de monocamadas. Como consequência, o valor de potencial de meia onda se desloca para valores positivos com o aumento no número de deposições.

Na Figura 43C, o valor de $E_{1/2}$ de diferentes filmes foi plotado em função do número de camadas. Na mesma figura ainda é mostrada a relação entre a separação entre os picos anódico e catódico (ΔE) e o número de camadas. A separação entre os picos anódico e catódico é um fator cinético relacionado com a resistividade, por exemplo, à resistência relacionada ao *hopping* entre os centros de trirutênio dentro do filme. Com o aumento no número de camadas, a espessura da difusão de cargas aumenta, resultando em um aumento de ΔE . Contudo, $E_{1/2}$ é um fator termodinâmico e seu deslocamento está relacionado à perturbação eletrônica nos centros redox de trirutênio dentro do material. Este fenômeno pode ser explicado pela influência que o eletrodo exerce sobre esses centros; a presença da superfície metálica deve estabilizar os centros redox de mais baixo estado de oxidação. Esse efeito é mais evidente nos filmes mais finos, onde a maior parte dos sítios redox está próxima da interface do eletrodo. Assim, os centros de trirutênio no filme com poucas camadas não constituem um filme com espécies isoladas, mas eles são influenciados pela densidade eletrônica do eletrodo. O valor de $E_{1/2}$ dos filmes com o aumento no número de monocamadas se aproxima do valor de $E_{1/2}$ encontrado para o complexo em solução. Isso indica

que nos filmes espessos, o ambiente ao redor dos sítios redox é mais similar a solvatação da espécie em solução.

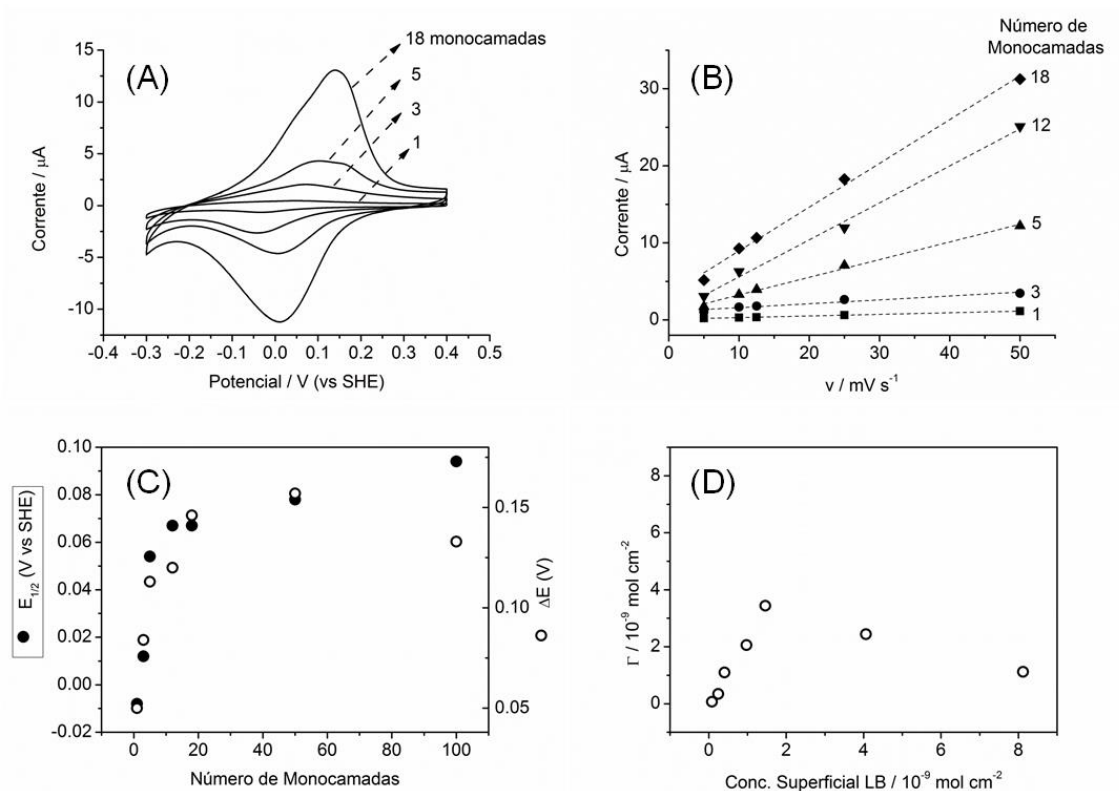


Figura 43: Caracterização eletroquímica dos filmes do complexo **1b**. (A) Voltamogramas cíclicos (VC) de filmes de **1b** com diferentes espessuras. Legenda no gráfico. Velocidade de varredura = 10 mV s^{-1} , solução aquosa de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. (B) Relações de corrente e velocidade de varredura obtida nos experimentos de VC. (C) Valores médios de $E_{1/2}$ (●) e ΔE (○) obtidos dos dados de VC em função do número de camadas. (D) Concentração superficial eletroquímica (Γ) em função da concentração superficial LB esperada.

Na Figura 43D é mostrada relação entre a concentração superficial eletroquímica (Γ) e o recobrimento da superfície. Γ foi calculado usando a área sob o pico faradaico nos voltamogramas cíclicos e o recobrimento da superfície foi estimado utilizando a área molecular obtida nas curvas Γ -A. Observa-se uma relação linear para os filmes de até 18 camadas, porém a inclinação (coeficiente angular) da reta é maior que o esperado. Esta observação pode ser atribuída ao tipo de empacotamento desses filmes. Como já discutido, devido à grande área molecular, esses filmes contém vacâncias que moléculas da camada superior podem preencher (Figura 35). Como consequência, um número maior de

moléculas são depositadas em cada camada *LB*, o que reflete na maior inclinação observada no gráfico Γ versus recobrimento da superfície (Figura 43D).

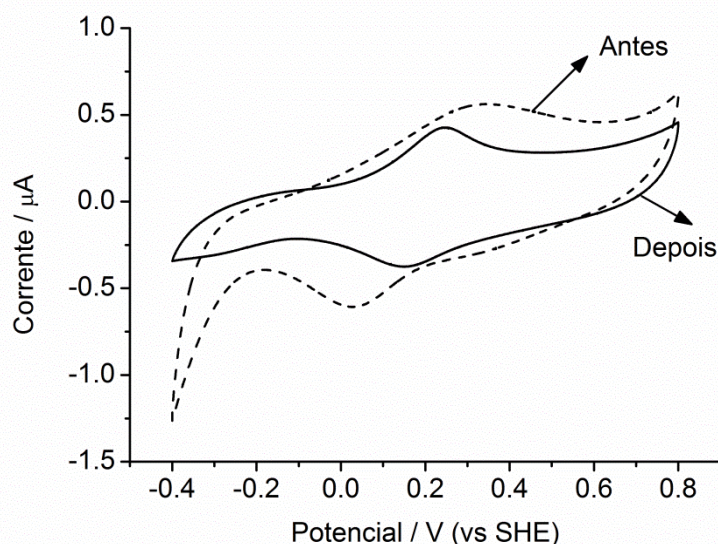


Figura 44: Voltamogramas cíclicos de filme do complexo **2** com 18 camadas. O primeiro ciclo em tracejado e após 250 ciclos em linha cheia. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} , solução aquosa KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Para os filmes mais espessos, com 50 e 100 camadas, foram observados valores de Γ menores que o esperado teoricamente. Contudo, nos espectros de absorção na região do visível dos filmes obtidos sobre eletrodos transparentes de *FTO* (Figura 45) observou-se que a absorção aumenta nos filmes de 50 e 100 camadas, indicando que o baixo valor de Γ não se deve a ineficiência na deposição das moléculas nos filmes, mas a presença de sítios de rutênio que são inertes (não participam do processo redox) nos filmes espessos.

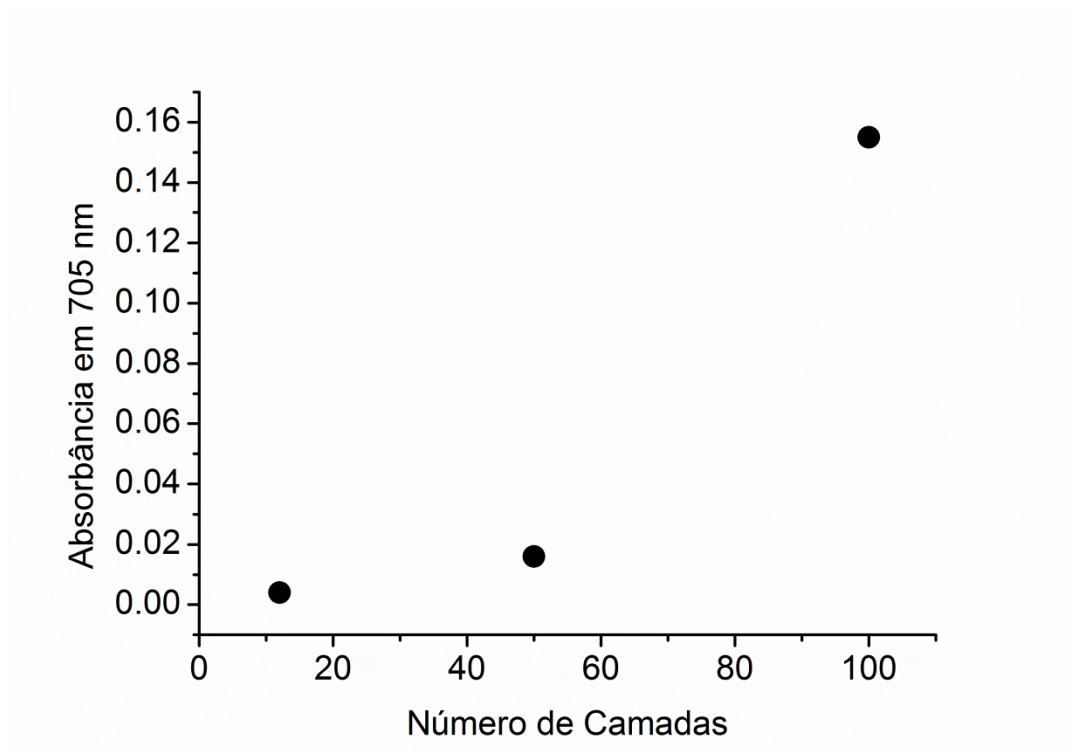


Figura 45: Absorção em 705 nm em função do número de camadas do complexo **1b** depositados sobre eletrodo transparente de *FTO*.

4.2.3 Proposta de Dispositivo de Chaveamento no *NIR*

O eletrocromismo é uma propriedade característica de alguns materiais que apresentam mudanças das propriedades ópticas reversivelmente, devido à aplicação de um estímulo elétrico, seja corrente ou potencial.[159]–[161] Um grande número de materiais tem a propriedade de alterar a sua cor quando um potencial é aplicado ou uma corrente é passada através deles. Contudo os mais interessantes, do ponto de vista tecnológico, são os que apresentam essa mudança de cor reversivelmente quando o potencial é removido ou quando a polaridade do potencial ou corrente é invertida. Uma característica comum deste tipo de material, diferentemente dos cristais-líquidos usados em visores é que, uma vez que estes materiais se tornam coloridos, a voltagem aplicada pode ser desligada e a cor conservada, tornando o dispositivo eletrocromico mais eficiente em energia.[160], [161]

Dispositivos eletrocromicos têm despertado um grande interesse devido as suas potenciais aplicações em tecnologias de entretenimento, principalmente por se mostrarem com uma alternativa às tecnologias já existentes, *LCD*, *LEDs* e outras.[159]–[161]

Embora grande maioria dos estudos com materiais eletrocromicos busque mudanças na região do *UV*-visível [159], [161], recentemente alguns estudos [161]–[166] têm se voltado às propriedades eletrocromicos de complexos de metais de transição na região do infravermelho próximo (*NIR*) (normalmente, 800 - 2.000 nm). A região *NIR* é de especial importância porque nela está contida a 'janela das telecomunicações' - nessa região as fibras ópticas de sílica são mais transparentes e portanto utilizados para a propagação de sinais – na região de 1300 a 1500 nm. Materiais que exibem eletrocromismo nesta região são, portanto, de interesse para comutação electro-óptica, em que um sinal elétrico (um potencial redox aplicado) é usado para efetuar a modulação da transmissão de luz.

Complexos de metais de transição que mostram mudanças no espectro eletrônico na região do *NIR* em processos redox, em diferentes estados de oxidação, estão atraindo interesse crescente como corantes eletrocromicos no *NIR* para comutação electro-óptica.[164], [167] Complexos de rutênio com ligantes dioxolenos e derivados de trifenilenos mostram mudanças na região de 1000 - 1300 nm e vêm sendo apontados como bons candidatos a dispositivos.[162], [165], [168]–[170] Os filmes do complexo de rutênio com o ligante trifenileno mostram-se estáveis ao longo de ciclos comutação redox, com 20 segundos de duração cada ciclo, por cerca de um dia.[171]

Os complexos de acetato de rutênio apresentam mudanças espectrais interessantes, Toma e colaboradores [39] reportaram o primeiro exemplo de emprego eletrocromico de filmes de complexos trinucleares de acetato de rutênio. Os autores descreveram a imobilização dos complexos de rutênio em um análogo do azul da Prússia. Recentemente, Matsuse *et al.* [42] apresentaram um dispositivo baseado em metalopolímeros de acetato de rutênio que possuem eletrocromismo de três cores associados com as espécies $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]^+$, e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]^0$. O filme exibe resposta de mudança ótica em 5 segundos para o par $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]^{+/0}$ (monitorado em 923 nm) e 80% de

conversão, já para o par $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]^{+2+}$ o tempo de resposta é de 15 segundos.

A avaliação de um sistema eletrocromico é realizada por meio de parâmetros, sendo que três são os mais relevantes: eficiência eletrocromica, contraste (ou variação de transmitância, $\Delta\%T$) e tempo de resposta. A eficiência eletrocromica (η), com unidade em $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ e relacionada a um determinado comprimento de onda (λ), é definida como a variação de absorvância (ΔA) quando certa carga elétrica (Q) é fornecida por unidade de área. Embora η seja uma medida do desempenho do material eletrocromico, esta deve ser analisada juntamente com a variação de contraste apresentada ($\Delta\%T$), pois é possível encontrar materiais com valor alto de eficiência eletrocromica, mas que apresentam baixos valores de contraste. O tempo de resposta eletrocromico (τ) é o tempo necessário para que o material mude de cor. Para a maioria dos materiais, este tempo está na ordem de segundos. Infelizmente, não há um critério específico para se determinar τ , sendo que este pode ser definido pela variação total da transmitância (ou absorvância) ou por uma fração desta (normalmente 2/3 da variação total do contraste óptico).[159]

A estabilidade do material eletrocromico é outra característica que pode ser avaliada, embora idealmente não deva ocorrer desgaste quando submetido a vários ciclos de alteração de cores. Geralmente, a degradação está associada aos processos redox irreversíveis que ocorrem quando o material é submetido a potenciais mais elevados ou quando íons são inseridos na matriz do material irreversivelmente.[159], [161]

Complexos de acetato de rutênio possuem uma grande alteração espectral na região do infravermelho próximo no processo redox 0/1+, como pode ser observado nos experimentos de espectroeletroquímica *UV-vis* (Figura 28). Para se explorar essa propriedade, foi construído um dispositivo eletrocromico baseado em filmes *LB* de 15 camadas depositado em eletrodo transparente de *ITO*. Essa espessura foi escolhida porque se mostra adequada para a detecção por um espectrofotômetro comum e ainda assim possui uma resposta eletrocromica rápida e estável.

Os experimentos foram realizados colocando-se o filme de **1b** depositado sobre *ITO* em uma célula de quartzo de 1 cm contendo solução eletrolítica aquosa. Na Figura 46 é mostrada a variação na transmitância em 580, 695 e 950 nm com a variação do potencial aplicado de -0,20 V para 0,20 V. Observou-se que a maior variação espectral assim como o menor tempo de resposta ocorre no comprimento de onda de 950 nm, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Variação espectral e tempo de resposta referente aos experimentos mostrados na Figura 46.

λ / nm	580	695	950
Variação transmitância	0,54	0,18	5,81
Tempo de resposta* / s	3,0	2,5	2,0

* Considerando 100% da conversão.

Monitorando-se a banda em 950 nm (Figura 47), o dispositivo leva ~1 s para converter mais de 90% da intensidade de absorbância. Essa resposta é muito mais rápida que a observada em filmes poliméricos de cluster de rutênio reportados na literatura [42]. A estabilidade do sistema se mostra bastante promissora, pois a perda de intensidade de absorbância é desprezível após 30 min e cem ciclos. Essa estabilidade foi atribuída às características hidrofóbicas do ligante **L1** que deve prevenir a lixiviação do filme para a solução aquosa.

No caso de dispositivos de chaveamento no *NIR* não são obtidos os parâmetros electrocrômicos, pois em muitos casos estes são muito pequenos quando comparados com os valores na região do visível. Além disso, para que ocorra o chaveamento é necessário apenas que o material possua variação na absorção, não importando a grandeza desta.

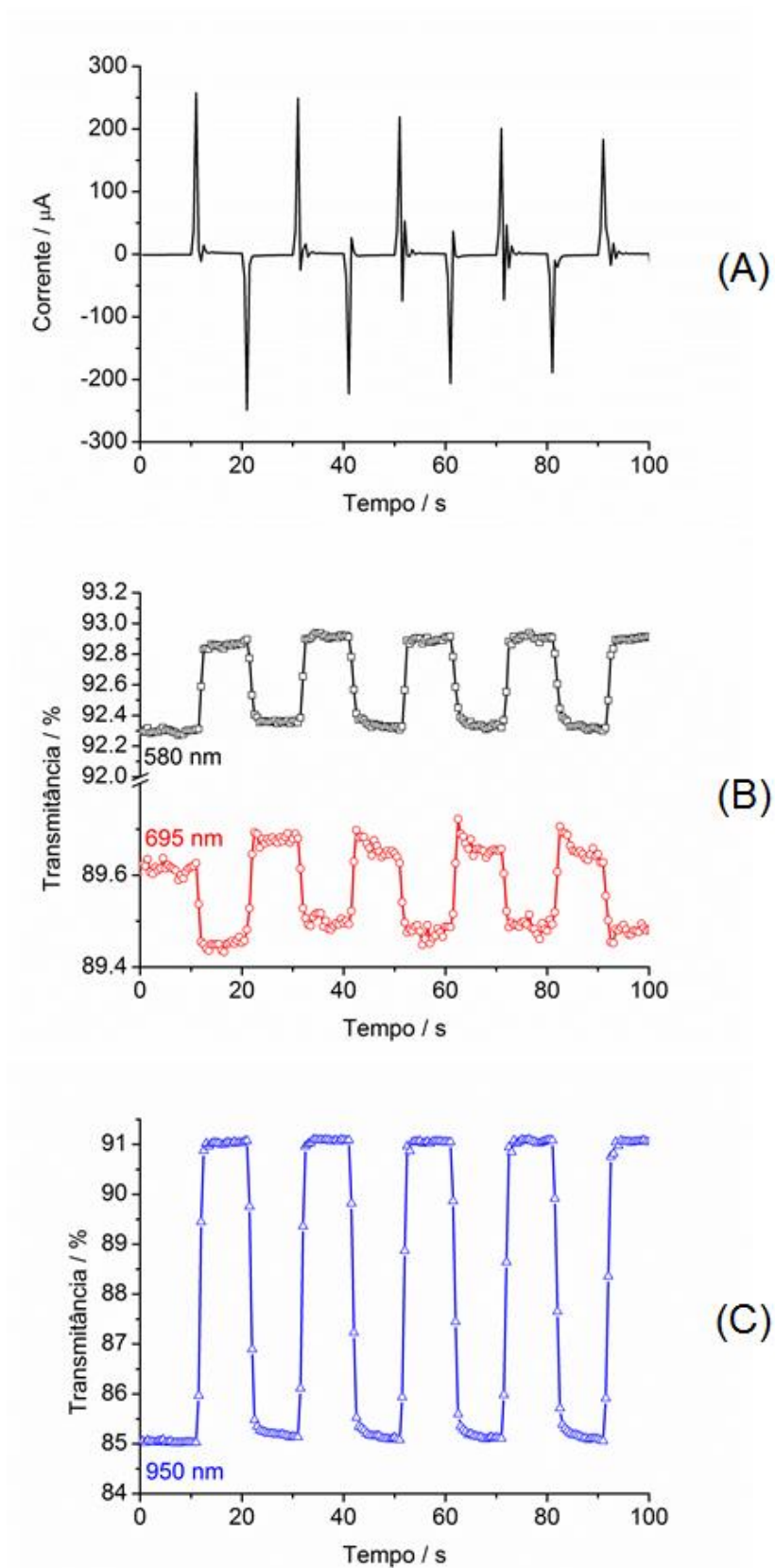


Figura 46: Ciclo cronoamperométrico (A) e a respectiva variação da transmitância do dispositivo constituído de um filme de **1b** (15 monocamadas sobre *ITO*) em 580 e 695 nm (B) e 950 nm (C). São mostrados apenas os primeiros 100 segundos.

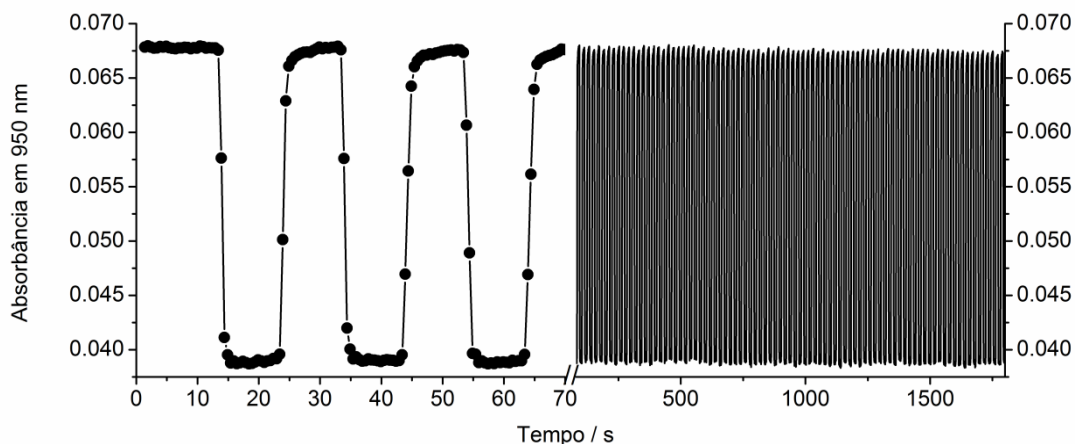


Figura 47: Variação espectral medida em 950 nm para um filme de 15 monocamadas de 1b em ITO, com variação do potencial entre - 0,20 e 0,20 V.

4.2.4 Filmes Híbridos de Nanopartículas Magnéticas e Clusters de Acetato de Rutênio

Materiais que possuem propriedades magnéticas e ópticas e que podem ser aplicados em sensores, dispositivos de armazenamento magnético e nanoeletrônica vêm sendo intensamente investigados.[83], [85], [172] Dentre esses, filmes magnéticos, que são fabricados por nanopartículas magnéticas (*NPMs*), são promissores para a utilização em dispositivos de alta velocidade e elevada capacidade de armazenamento de informação.[83], [85], [172]–[174] Assim, torna-se cada vez mais importante para explorar métodos / técnicas para obtenção de filmes magnéticos constituídos por monocamadas, estudar suas propriedades coletivas e as aplicações em potencial.[172]–[174]

Liu *et al.* [85] prepararam monocamadas de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 estabilizadas com ácido oleico, com tamanhos entre 90 – 150 nm, por meio da técnica de *LB*. As imagens de microscopia de força atômica (*AFM*) mostraram que os filmes são compostos por um arranjo compacto de partículas de Fe_3O_4 . Segundo os autores, esse fato aliado a utilização de substratos de vidro, tornam esse sistema promissor para aplicações industriais.

Lyons e colaboradores [175]–[177] vem estudando o efeito da aplicação de campo magnético sobre reações eletroquímicas. Os efeitos do campo magnético sobre reações eletroquímicas podem ser divididos em três categorias: relacionadas com o transporte de massa, depósitos de morfologia e cinética do eletrodo.

Os filmes de **1a** possuem centros paramagnéticos na unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ e mostram propriedades condutoras interessantes, como o transporte de carga que ocorre via mecanismo de *hopping* entre sítios paramagnéticos e, provavelmente, orbitais π^* acessíveis localizados nos grupos fenilazo [149]. Nesses filmes, também é observada uma pequena separação entre os picos anódico e catódico nas monocamadas. Diante desses fatos, despertou-se o interesse sobre a influência da aplicação de campo magnético sobre as propriedades de condução desses filmes.

Com o objetivo de se explorar as propriedades magneto condutoras dos filmes, foram idealizados filmes híbridos contendo cluster de rutênio e nanopartículas (*NPM*) de magnetita ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$).

Duas amostras de *NPMs* foram utilizadas, uma recoberta com ácido oleico denominada de **NPMo**, que foi sintetizada pelo grupo e outra recoberta com ácido esteárico, denominada **NPMe**, foi cedida pelo Dr. Sérgio Toma (IQ-USP).

Na Figura 48 estão apresentadas as isotermas *II-A* obtidas para as nanopartículas magnéticas **NPMo** e **NPMe**. Percebe-se que não existe um ponto de colapso definido tanto para **NPMo** quanto para **NPMe**, contudo foi observado visualmente que ocorre rompimento da monocamada na interface, devido à formação de estrias visuais sobre a superfície da água, quando a pressão de superfície atinge $\sim 20 \text{ mN m}^{-1}$. Assim, as deposições dos filmes foram realizadas a pressão de 15 mN m^{-1} . A não observação de uma região definida para o colapso na curva *II-A* foi atribuída à ausência de anfifilicidade (cabeça-cauda) e forma esférica das nanopartículas, que deve facilitar o empilhamento umas sobre as outras, sem causar mudanças bruscas na tensão superficial.

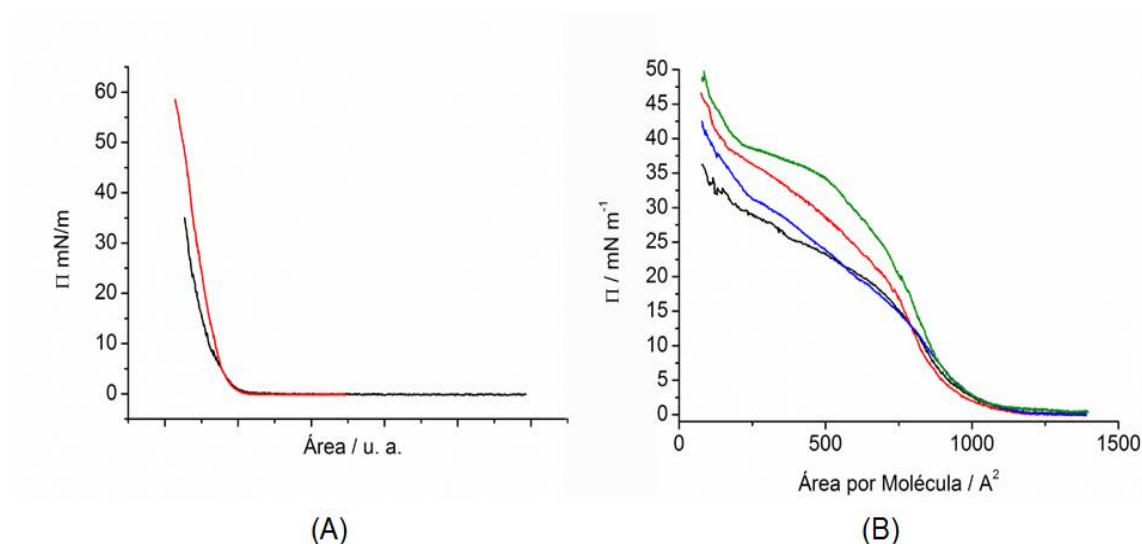


Figura 48: Isothermas Π -A de (A) **NPMo**, obtidas com velocidade da barreira de $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ com diferentes volumes, 50 (linha preta) e 100 μL (linha vermelha) de solução 5 mg mL^{-1} . (B) **NPMe**; obtidas com 50 μL de solução 5 mg mL^{-1} em diferentes velocidades de compressão: 100 (preto e vermelho), 50 (azul) e $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ (verde).

Durante a transferência dessas monocamadas para o substrato sólido, percebeu-se que a deposição da primeira monocamada na direção de imersão do substrato na subfase (Figura 49A) era desfavorecida, levando a formação de filmes não uniformes e com agregados grandes, como os que podem ser observados na imagem de microscopia óptica da Figura 49C. Filmes mais uniformes foram obtidos através da deposição da primeira monocamada pela emersão do substrato (Figura 49B e D). Assim os filmes de nanopartículas foram depositados com a primeira monocamada no sentido de baixo para cima (Figura 49B).

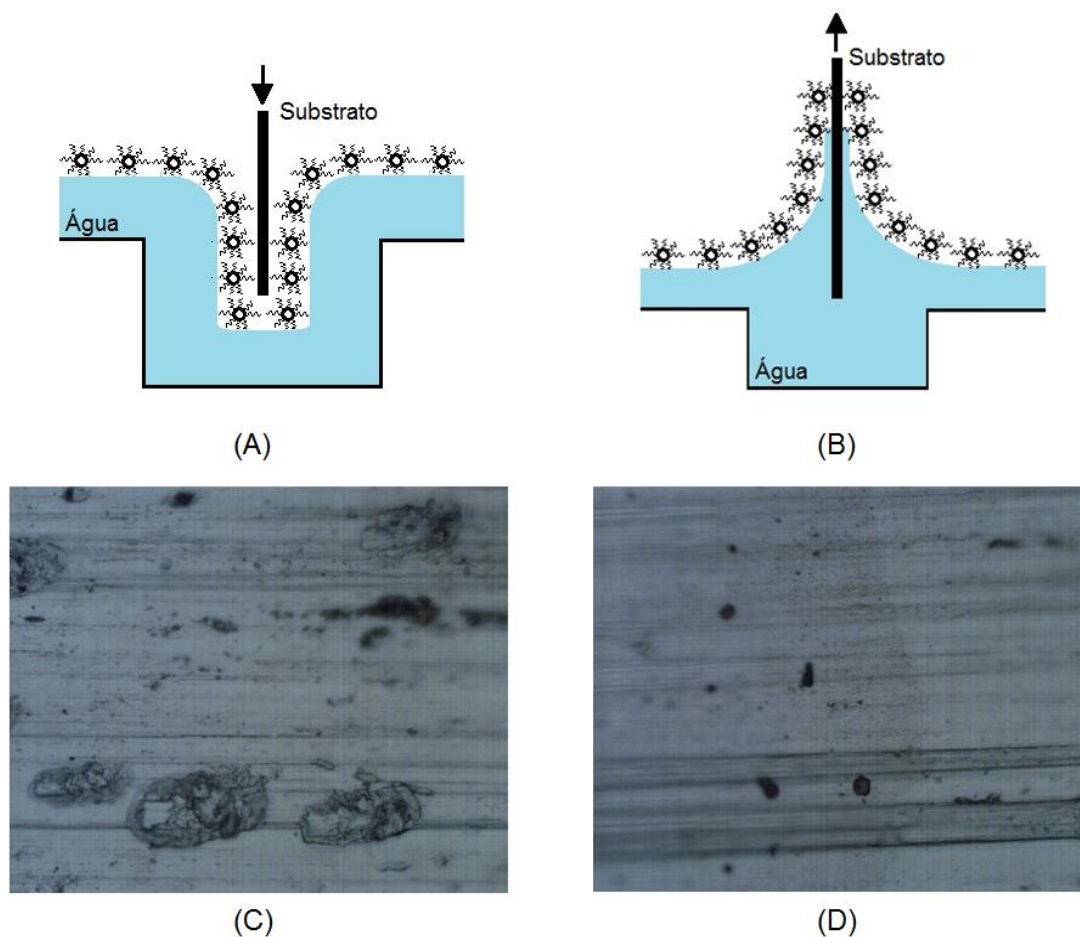


Figura 49: Esquema das deposições das nanopartículas substrato sendo imerso (A) ou emerso (B). Imagens dos filmes de monocamadas de *NPM* sobre substrato de alumínio, obtidos pela imersão do substrato (C) e pela retirada do substrato (D). As duas imagens possuem a mesma resolução.

Os filmes de *NPM* foram mergulhados em solução etanólica do ligante **L1** por 24 horas para eventual substituição do ácido de recobrimento por **L1** ou sua incorporação irreversível. A incorporação de **L1** visou melhora nas propriedades condutoras dos filmes. Posteriormente, foi depositada uma monocamada do complexo **1b**, como mostrado na Figura 50. As amostras geradas foram nomeadas de **NPo/L1/1b** e **NPe/L1/1b**, para as *NP* recobertas com ácido oleico e esteárico, respectivamente.

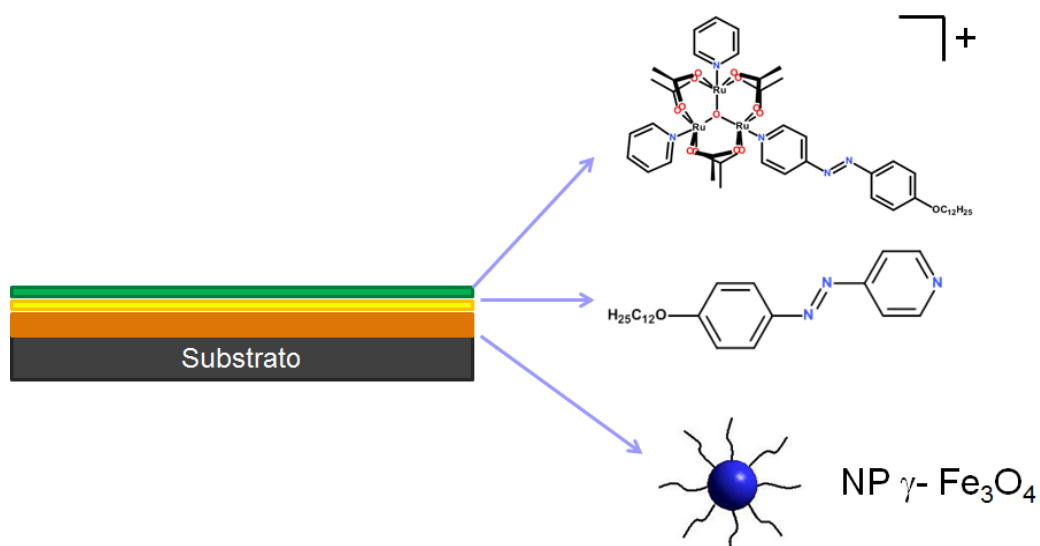


Figura 50: Representação esquemática dos filmes híbridos gerados.

As imagens obtidas por microscopia de força atômica (*AFM*) desses filmes revelam a formação de um filme bastante homogêneo, composto pelas *NPMs*, como mostrado na Figura 51A e B. Medidas de espalhamento dinâmico de luz (*DLS*) apontam que as nanopartículas **NPMe** utilizadas possuem um diâmetro médio de 18 nm, quando dispersas em hexano e em diferentes concentrações. Curiosamente, imagens de *AFM* mostraram estruturas de tamanho de grão da ordem de 170 nm. Isso indica que está ocorrendo algum tipo de agregação das *NPMs* no processo de deposição, provavelmente devido a pressão exercida pela barreira durante a deposição do filme, uma vez que soluções concentradas de *NPMs*, também apresentam tamanho médio de 18 nm.

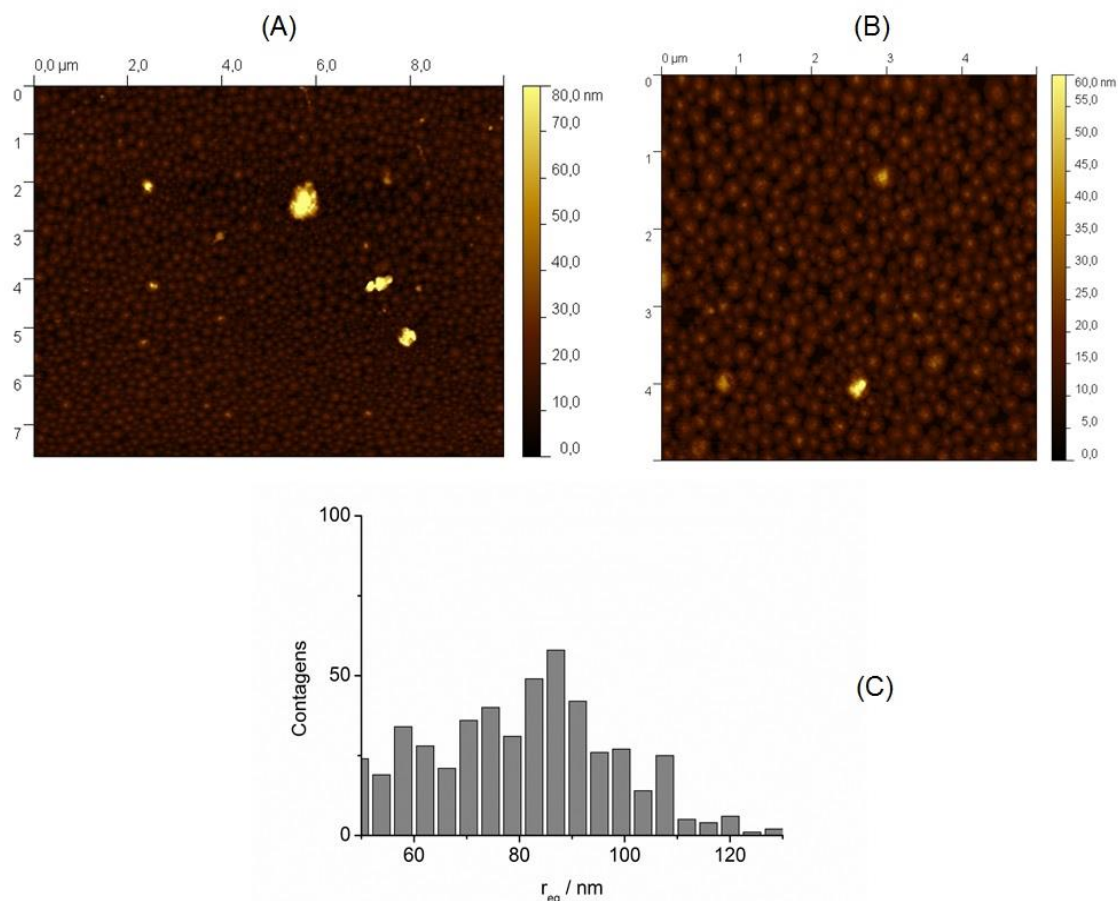


Figura 51: Imagem de *AFM* de contato intermitente do filme **NPe/L1/1b** sob silício (A e B) e histograma com o raio equivalente médio da imagem B.

Com a intenção de se investigar melhor o efeito de agregação das *NPM* nos filmes, sistemas diluídos numa proporção 1 **NPMe**: 100 **L1** foram obtidos. As isotermas dessa mistura apresentou um perfil semelhante ao obtido para **L1** apenas, apresentando a região do colapso bem definida, em 30 mN m^{-1} . As imagens (Figura 52A e B) desses filmes mostram que as *NPMs* foram incorporadas nos filmes na forma de agregados, mas estão mais distantes umas das outras. A distribuição de tamanho indicou um valor médio menor (74 nm - Figura 52C) que o encontrado nos filmes de *NPMs* (Figura 51). Isso indicou que mesmo em razões menores de *NP*/surfactante, a compressão da barreira força a interação entre as *NP* ocorrendo agregação.

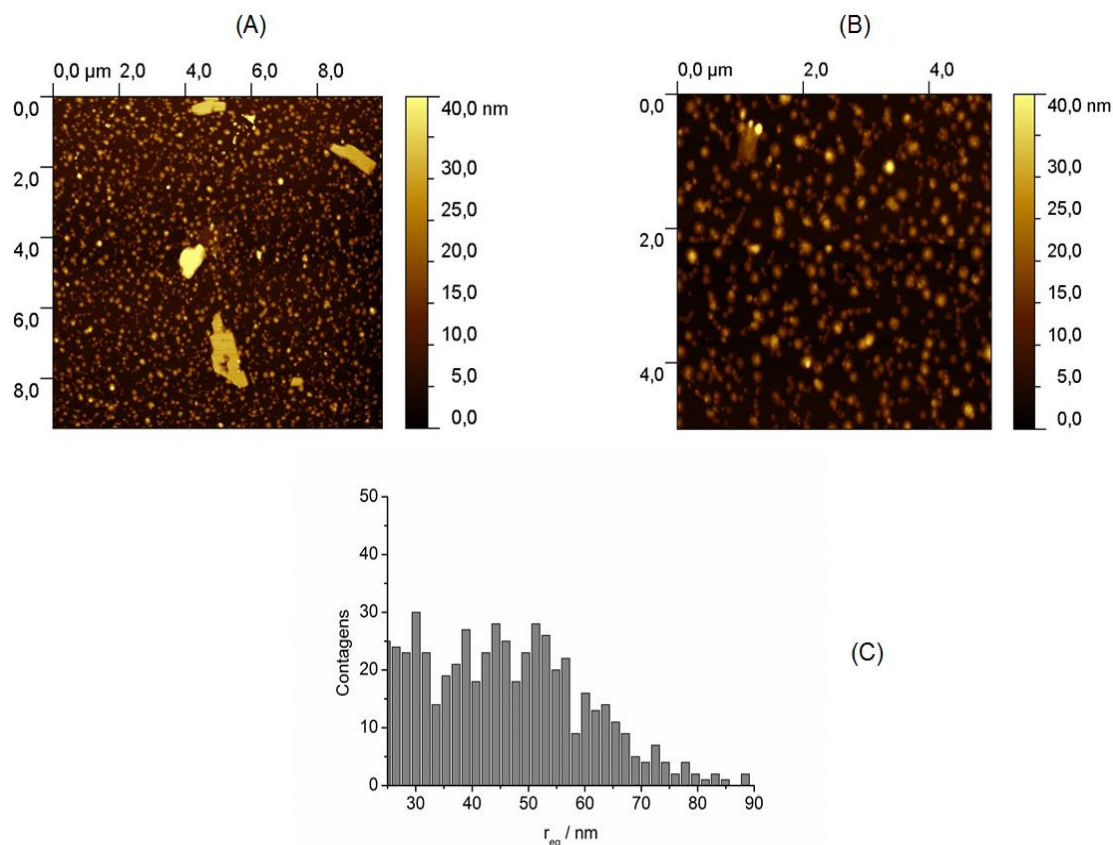


Figura 52: Imagem de *AFM* de contato intermitente do filme de 3 monocamadas **1NPe:100 L1** sob silício (A e B) e histograma com o raio equivalente médio da imagem B.

As propriedades eletroquímicas dos filmes híbridos foram investigadas por meio de voltametria cíclica, em solução aquosa. O primeiro ponto que merece destaque é que a presença do filme de *NPMs* não impede o transporte de carga do eletrodo para o complexo **1b**. O filme **NPMo/L1/1b** (Figura 53 A) exibe um processo em 0,213 V (vs *SHE*) atribuído ao par $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{pic})_2(\text{L1})]^{+/0}$ (**1b⁺/1b⁰**). No voltamograma de **NPMe/L1/1b** (Figura 53 B) é observado um processo em 0,191 V (vs *SHE*) também atribuído ao par **1b⁺/1b⁰**. Observou-se um aumento no valor de $E_{1/2}$ quando comparado com o valor obtido em solução e filmes de uma monocamada de **1b**. Isso se deve provavelmente a algum tipo de efeito da matriz na qual **1b** está inserido, provavelmente a matriz de ácido oléico ou esteárico. A separação entre os picos ΔE de 0,044 e 0,105 V para **NPMo/L1/1b** e **NPMe/L1/1b**, respectivamente, são valores semelhantes aos obtidos para os filmes puros de **1b**, indicando que a *NPM* não interfere no transporte de carga nos filmes mistos.

O valor de Γ para **NPMo/L1/1b** foi de $6,1 \cdot 10^{-11}$ mol cm^{-2} , que é 80% do valor teórico calculado para uma única monocamada. Já para o híbrido **NPMe/L1/1b** o valor obtido foi de $4,8 \cdot 10^{-10}$ mol cm^{-2} , que é cerca de seis vezes maior que o teórico. Essa diferença sugere diferenças na rugosidade entre os filmes, que talvez possa derivar das diferenças entre os ácidos que recobrem as *NPMs*. O ácido oleico possui uma dupla ligação na posição 9 e isso impede mais o entrelaçamento entre as cadeias carbônicas que revestem as NP que o ácido esteárico saturado. Isso pode levar a uma menor rugosidade do filme

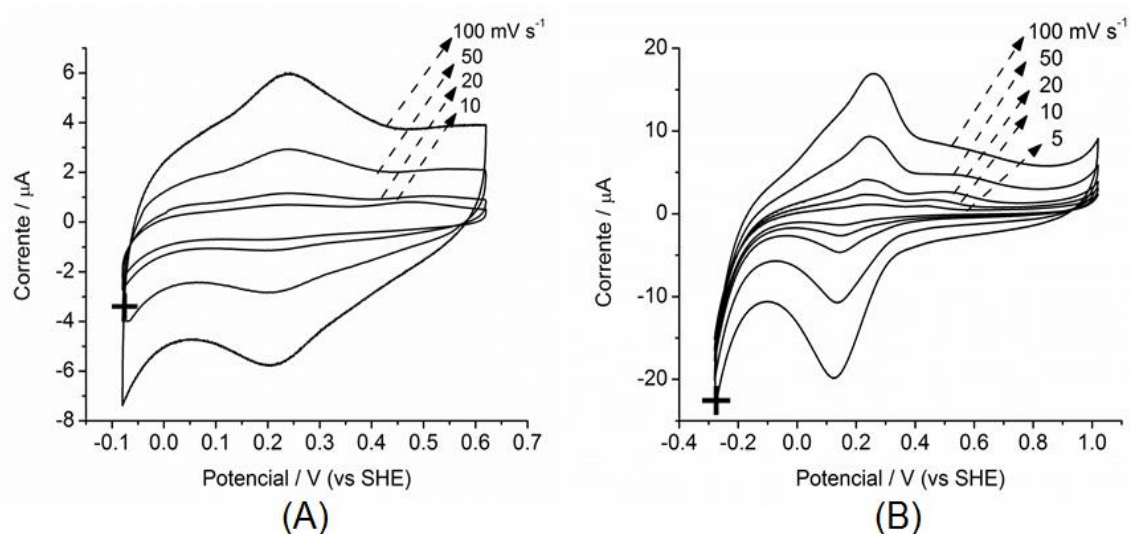


Figura 53: Voltamogramas cíclicos (VC) de filmes híbridos (A) **NPMo/L1/1b** e (B) **NPMe/L1/1b**; em diferentes velocidades de varredura, solução aquosa de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Legenda no gráfico.

Na investigação do efeito da magneticondutância foram montados dispositivos de modo a ajustá-los em função da configuração do equipamento empregado nos experimentos. A montagem do mesmo se deu pela sobreposição dos filmes híbridos que foram utilizados como eletrodos de trabalho, e um contra-eletródo de *ITO*, dispostos face-a-face. Para evitar o curto-circuito entre os eletrodos condutores, uma camada de filme flexível (tipo Parafilm M[®]) foi utilizada como espaçador. O filme espaçador foi recortado e colocado entre o contra-eletródo e o eletródo de trabalho. Como eletrólito foi utilizada uma solução aquosa de KNO_3 . A selagem do dispositivo foi feita passando duas camadas de filme flexível por toda a volta do mesmo.

Os experimentos de cronoamperometria (CA) são mostrados na Figura 54. Na ausência e na presença de campo magnético foi observado um decréscimo na corrente com a aplicação de campo magnético, e esse decréscimo é proporcional ao aumento no valor de campo. Esse fenômeno foi reportado por Lyons e colaboradores [176], [177] que observaram em SAMs de ferrocenilcarboniloxialcanotiol uma diminuição na corrente nos experimentos de voltametria cíclica, quando estes eram realizados na presença de campo magnético. Além disso, os autores demonstraram que a oxidação do ferroceno, presente nos filmes é afetada pela presença de campo magnético. Essa observação foi racionalizada em termos de modificações conformacionais ocorridas no filme, pois durante a oxidação são estabelecidas interações entre as cargas positivas no SAM e os ânions do eletrólito, o que gera efeitos magneto-hidrodinâmicos que afetam a distribuição de contra íons na interface filme/eletrólito prejudicando a resposta eletroquímica.[176], [177]

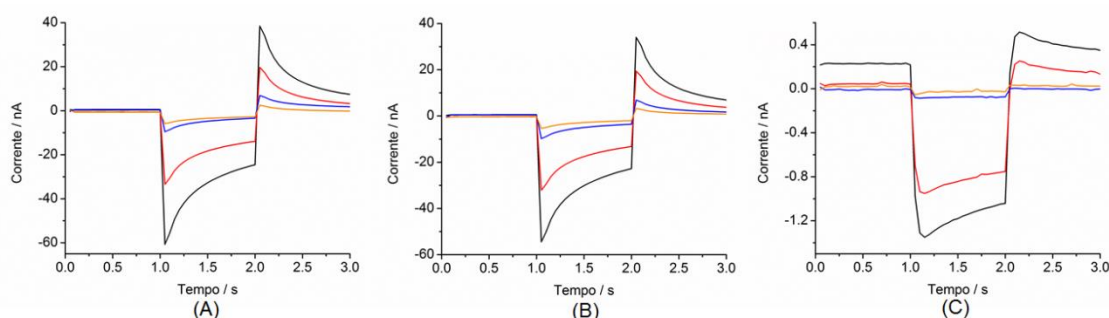


Figura 54: Cromoamperometrias (CA) do filme **NPo/L1/1b**; $\eta = E-E_{1/2} = \pm 0,5$ (preto), $\pm 0,3$ (vermelho), $\pm 0,1$ (azul) e $\pm 0,05$ V (laranja); em diferentes campos magnéticos (A) sem aplicação de campo, (B) 50 mT e (D) 455 mT.

Desse modo, foi verificada a ineficiência do uso de eletrólitos iônicos nesse tipo de experimento. Para a verificação do efeito na condutância, dispositivos sólidos baseados em condutores poliméricos parecem ser uma melhor alternativa, para isso foram gerados dispositivos sólidos como os mostrados na Figura 55 A e B, onde como condutor polimérico foi utilizado o poli(bitiofeno) (PBT) (Figura 55C). As curvas de corrente vs potencial (Figura 55D) obtidas na presença de campo magnético observam-se uma diminuição na resistência, sugerindo que o campo magnético está afetando o dispositivo. Contudo, o efeito mostrou-se

permanente necessitando de mais experimentos para a elucidação do tipo de efeito causado. Porém esse resultado indica que a inserção de um condutor polimérico é um dos caminhos para evidenciar o efeito do campo magnético sobre as propriedades condutoras dos filmes de acetato de rutênio.

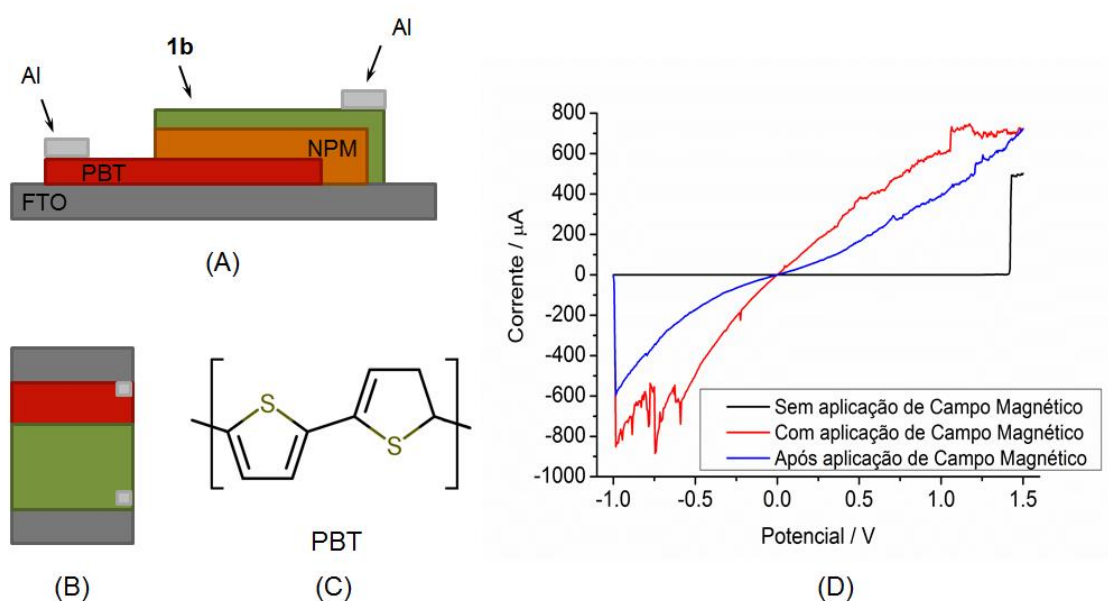


Figura 55: Representação esquemática dos dispositivos sólidos gerados em (A) uma vista lateral e em (B) a vista frontal. A estrutura do condutor polimérico utilizado o polibitiofeno (*PBT*) em (C). Em (D) esta uma curva de corrente vs potencial do dispositivo sem, com e após a aplicação de campo magnético (legenda na figura).

5 CONCLUSÕES

Nesta tese a química dos complexos trinucleares de acetato de rutênio foi expandida através da síntese de novos complexos contendo ligantes anfifílicos, (E)-4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (**L1**) e (E)-3,4,5-trisdodeciloxibenzoato de 4-(4-piridildiazenil)fenila (**L2**). Os resultados de caracterização estrutural indicaram que as estruturas idealizadas foram obtidas.

O caráter mais π -aceitador de **L1** evidenciado nos resultados de *UV-vis* e *VC* refletiu nas propriedades eletrônicas e eletroquímicas dos complexos **1** em comparação ao complexo **3**. Os complexos derivados de **L1** possuem a banda *MLCT* em um menor comprimento de onda, assim como os processos redox são deslocados no sentido de se estabilizar as espécies reduzidas quando comparadas com o complexo derivado de **L2**. Além disso, experimentos de espectroeletroquímica sugerem que no caso do complexo **3**, existe uma menor sobreposição dos processos de redução do ligante **L2** e do cluster.

A coordenação de **L1** e **L2** aos clusters de acetato de rutênio conferiu caráter anfifílico, e esses se mostraram solúveis em clorofórmio e possibilitaram seu estudo na cuba de Langmuir. Os compostos se auto-organizam na interface líquido-ar, onde as curvas *IT-A* e a deposição de filmes *LB* foram reprodutíveis. As isotermas apresentam um perfil de compostos anfifílicos, tanto para os ligantes quanto para os complexos. **L2** apresenta uma área por molécula que é quase duas vezes maior que a observada para **L1**, e isso se deve a presença de três cadeias C12 e de um número maior de pontos hidrofílicos expostos no meio da cadeia que deve favorecer a interação com a subfase aquosa. No entanto, apesar do grande volume de **L2**, seu complexo exibiu curva *IT-A* com comportamento mais próximo de um surfactante comum, do que os complexos derivados de **L1** que exibem interações intermoleculares em área bastante elevadas.

As técnicas de espectroscopia de *UV-vis* e *FTIR* de reflectância especular a 80° revelaram a organização das moléculas nos filmes. A presença das três C12 em **L2** distancia os cromóforos e leva a observação de agregados do tipo J- nos filmes, já para **L1** e **L3** é observada a predominância de agregados do tipo H-, devido a proximidade dos centros cromóforos nos filmes. Nos complexos foram

observados a presença dos dois tipos de agregados, sendo os do tipo J- encontrados entre as unidades de $[\text{Ru}_3\text{O}]$ e os H- entre os ligantes. Embora, a presença de agregados seja revelada pela espectroscopia eletrônica, informações sobre a orientação dos compostos em relação ao substrato foram obtidas por *FTIR* de reflectância especular a 80° . **L1** e **L3** apresentam uma orientação molecular semelhante a observada para compostos anfifílicos simples que, apesar de manter um ângulo de inclinação, a cauda fica mais próxima do plano normal. Nos filmes de **L2** por sua vez, a orientação molecular mantém a cauda hidrofóbica sempre próxima do plano da superfície, provavelmente devido à presença de mais pontos hidrofílicos que facilitam a interação com substrato. O modo de organização dos ligantes se mantém nos filmes dos complexos.

Os filmes dos complexos são eletroquimicamente ativos, apresentando processos de oxidação reversíveis e estáveis, o que os torna atrativos para uso em dispositivos eletrocromáticos. Aliado a isso, os complexos exibem uma grande alteração espectral na região do infravermelho próximo no processo redox $0/1+$. Essas propriedades foram exploradas por meio da proposição de um dispositivo para o chaveamento da região do infravermelho próximo, que se mostrou bastante estável, apresentando perdas desprezíveis na absorvância após 30 minutos e cem ciclos, e ainda apresentou uma conversão $> 90\%$ da absorvância em 1 s. Além da variação espectral, a unidade de $[\text{Ru}_3\text{O}]$ possui um elétron desemparelhado, o que pode ser no futuro explorado em dispositivos de spintrônica, no qual o transporte é influenciado pela aplicação de campos magnéticos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. B. Woodward, "The total synthesis of vitamin B₁₂," *Pure Appl. Chem.*, vol. 33, no. 1, p. 145, Jan. 1973.
- [2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, 1st ed. Wiley-VCH, 1995.
- [3] J.-M. Lehn, "Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives Molecules - Supermolecules - Molecular Devices," *Nobel Lect.*, 1987.
- [4] J. Lehn, "Supramolecular chemistry," *Science (80-.)*, vol. 260, no. 5115, pp. 1762–1763, Jun. 1993.
- [5] J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*. Wiley; 2nd edition (February 9, 2009), 2009.
- [6] A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems: A Chemical Approach to Nanotechnology*, 1st ed. Wiley-Interscience, 1994.
- [7] K. Ariga and T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry — Fundamentals and Applications*. 2006.
- [8] H. Toma, *O Mundo Nanométrico: A Dimensão do Novo Século*. Ed Oficina de Textos, 2004.
- [9] C. Wang, Z. Wang, and X. Zhang, "Amphiphilic building blocks for self-assembly: From amphiphiles to supra-amphiphiles," *Acc. Chem. Res.*, vol. 45, no. 4, pp. 608–618, 2012.
- [10] J.-M. Lehn, "Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 99, no. 8, pp. 4763–4768, 2002.
- [11] K. Ariga, J. P. Hill, M. V Lee, A. Vinu, R. Charvet, and S. Acharya, "Challenges and breakthroughs in recent research on self-assembly," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 1, p. 014109, Jan. 2008.
- [12] A. W. Mond, "CLX.-The acetates of ruthenium," *J. Chem. Soc.*, p. 1247, 1930.
- [13] A. Spencer and G. Wilkinson, "μ₃-Oxo-triruthenium carboxylate complexes," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 14, p. 1570, 1972.
- [14] A. Spencer and G. Wilkinson, "Reactions of μ₃-oxo-triruthenium carboxylates with π-acid ligands," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 8, p. 786, 1974.
- [15] F. A. Cotton and J. G. Norman, "Structural characterization of a basic trinuclear ruthenium acetate," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 6, pp. 411–419, 1972.
- [16] J. A. Baumann, D. J. Salmon, S. T. Wilson, T. J. Meyer, and W. E. Hatfield, "Electronic structure and redox properties of the clusters

- [Ru₃O(CH₃CO₂)₆L₃]ⁿ⁺,” *Inorg. Chem.*, vol. 17, no. 12, pp. 3342–3350, 1978.
- [17] H. E. Toma, K. Araki, A. D. P. Alexiou, S. Nikolaou, and S. Dovidauskas, “Monomeric and extended oxo-centered triruthenium clusters,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 219–221, pp. 187–234, 2001.
- [18] F. A. Cotton, J. G. Norman, A. Spencer, and G. Wilkinson, “Oxotruthenium cluster complexes,” *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.*, no. 16, p. 967, 1971.
- [19] S. D. Glover, J. C. Goeltz, B. J. Lear, and C. P. Kubiak, “Inter- or intramolecular electron transfer between triruthenium clusters: we’ll cross that bridge when we come to it,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, no. 3–4, pp. 331–345, Feb. 2010.
- [20] Z. A. Carneiro, J. C. Biazzotto, A. D. P. Alexiou, and S. Nikolaou, “Nitric oxide photorelease from a trinuclear ruthenium nitrosyl complex and its in vitro cytotoxicity against melanoma cells,” *J. Inorg. Biochem.*, vol. 134, pp. 36–8, May 2014.
- [21] H. X. Zhang, Y. Sasaki, Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa, M. Abe, and K. Uosaki, “Synthesis and properties of the cyano complex of oxo-centered triruthenium core [Ru₃(μ₃-O)(μ-CH₃COO)₆(pyridine)₂(CN)],” *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 3, pp. 1288–1294, 2014.
- [22] H. E. Toma, P. S. Santos, and C. Cipriano, “Electronic and Resonance Raman Spectra of the Hexanuclear Cluster [Ru₃O(O₂CCH₃)₆{(pyrazine)Ru(NH₃)₅}₃ 6+,” *Spectrosc. Lett.*, vol. 21, no. 9–10, pp. 909–918, 1988.
- [23] A. D. P. Alexiou, S. Dovidauskas, and H. E. Toma, “Propriedades e Aplicações de Clusters trinucleares de Carboxilatos de Rutênio,” *Quim. Nova*, vol. 23, no. 6, pp. 785–793, 2000.
- [24] J. A. Baumann, D. J. Salmon, S. T. Wilson, and T. J. Meyer, “Anisotropic mixed-valence systems. Dimers of the delocalized clusters [Ru₃O(CH₃CO₂)₆(L)₃]ⁿ⁺,” *Inorg. Chem.*, vol. 18, no. 9, pp. 2472–2479, Sep. 1979.
- [25] R. C. Rocha and H. E. Toma, “Transferência de Elétrons em Sistemas Inorgânicos de Valência Mista,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 4, pp. 624–638, 2002.
- [26] S. Nikolaou and H. E. Toma, “A convergent approach for the generation of dendrimers containing the [Ru₃O(CH₃COO)₆] electroactive core,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 14, pp. 2266–2271, May 2008.
- [27] S. Nikolaou, S. H. Toma, V. R. de Souza, J. A. Bonacin, K. Araki, and H. E. Toma, “Triangular ruthenium acetate clusters containing the bis(pyridyl)propane ligand and their inclusion chemistry with beta-cyclodextrin,” *Transit. Met. Chem.*, vol. 36, no. 7, pp. 775–783, Oct. 2011.
- [28] S. H. Toma, J. J. Santos, S. Nikolaou, K. Araki, and H. E. Toma, “Direct assembly of a metallodendrimer encompassing seven triruthenium clusters units,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 390, pp. 148–153, Jul. 2012.

- [29] K. Ota, H. Sasaki, T. Matsui, T. Hamaguchi, T. Yamaguchi, T. Ito, H. Kido, and C. P. Kubiak, "Syntheses and Properties of a Series of Oxo-Centered Triruthenium Complexes and Their Bridged Dimers with Isocyanide Ligands at Terminal and Bridging Positions," *Inorg. Chem.*, vol. 38, no. 18, pp. 4070–4078, 1999.
- [30] T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, H. Kido, I. S. Zavarine, T. Richmond, J. Washington, and C. P. Kubiak, "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," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 19, pp. 4625–4632, 1999.
- [31] W. Zhou, Y. Zhang, M. Abe, K. Uosaki, M. Osawa, Y. Sasaki, and S. Ye, "Surface Coordination of Nitric Oxide to a Self-Assembled Monolayer of a Triruthenium Cluster: An in Situ Infrared Spectroscopic Study," *Langmuir*, vol. 24, no. 15, pp. 8027–8035, 2008.
- [32] T. Michi, M. Abe, J. Matsuno, K. Uosaki, and Y. Sasaki, "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," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 80, no. 7, pp. 1368–1376, Jul. 2007.
- [33] H.-X. Zhang, Y. Sasaki, M. Abe, Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa, and K. Uosaki, "Electrochemical and infrared spectroscopic study of the self-assembled monolayer of a cyano-bridged dimeric triruthenium complex on gold surface," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 714–715, pp. 51–55, Feb. 2014.
- [34] W. Zhou, S. Ye, M. Abe, T. Nishida, K. Uosaki, M. Osawa, and Y. Sasaki, "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," *Chem. Eur. J.*, vol. 11, no. 17, pp. 5040–5054, Aug. 2005.
- [35] M. Abe, T. Masuda, T. Kondo, K. Uosaki, and Y. Sasaki, "Photoconversion of a redox-active self-assembled monolayer: in situ probing of photoinduced CO dissociation from a triruthenium cluster center on gold," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 44, no. 3, pp. 416–9, Jan. 2005.
- [36] M. Abe, T. Kondo, K. Uosaki, and Y. Sasaki, "Synthesis and electrochemical characterization of self-assembled monolayers of redox-active oxide-bridged triruthenium(III) clusters on Au(111)," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 473, pp. 93–98, 1999.
- [37] H. E. Toma and M. A. L. Olive, "Spectroelectrochemical and kinetic studies on the interaction of ruthenium-edta with a trinuclear ruthenium acetate cluster containing aminopyrazine ligands," *Polyhedron*, vol. 13, no. 18, pp. 2647–2652, Sep. 1994.
- [38] S. Nikolaou and H. E. Toma, "Synthesis, spectroscopy and electrochemistry of a μ -oxo-triruthenium cluster containing a bridged bis(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) moiety," *Polyhedron*, vol. 20, no. 3–4, pp. 253–259, 2001.

- [39] H. E. Toma, F. M. Matsumoto, and C. Cipriano, "Spectroelectrochemistry of the hexanuclear cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{acetate})_6-\mu\text{-(pyrazine)}_3\text{-}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\}_3]^{n-}$ and of its modified nickel electrode in aqueous solution," *J. Eletroanal. Chem.*, vol. 346, pp. 261–270, 1993.
- [40] M. Abe, S. Ye, T. Kondo, K. Uosaki, and Y. Sasaki, "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*, vol. 67, no. 12, pp. 1162–1164, Dec. 1999.
- [41] W. Zhou, Y. Zhang, M. Abe, K. Uosaki, M. Osawa, Y. Sasaki, and S. Ye, "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*, vol. 24, no. 15, pp. 8027–8035, Aug. 2008.
- [42] R. Matsuse, M. Abe, Y. Tomiyasu, A. Inatomi, H. Yonemura, S. Yamada, and Y. Hisaeda, "Metallopolymer Films Exhibiting Three-Color Electrochromism in the UV/Vis and Near-IR Region: Remarkable Utility of Trimetallic Clusters Bearing Thienyl Pendants and Their Mixed-Valent Charge Transfer Transitions," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 23, no. 1, pp. 136–146, Jan. 2013.
- [43] G. T. Barnes and I. R. Gentle, *Interfacial Science*. Oxford University Press, 2005, 2005.
- [44] J. Hill, L. Shrestha, S. Ishihara, Q. Ji, and K. Ariga, "Self-Assembly: From Amphiphiles to Chromophores and Beyond," *Molecules*, vol. 19, no. 6, pp. 8589–8609, Jun. 2014.
- [45] M. Shimomura and T. Kunitake, "Preparation of Langmuir-Blodgett films of azobenzene amphiphiles as polyion complexes," *Thin Solid Films*, vol. 132, no. 1–4, pp. 243–248, Oct. 1985.
- [46] D. Wang and X. Wang, "Amphiphilic azo polymers: Molecular engineering, self-assembly and photoresponsive properties," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 271–301, Feb. 2013.
- [47] L. M. Blinov, N. V Dubinin, L. V Mikhnev, and S. G. Yudin, "Polar Langmuir-Blodgett Films," *Thin Solid Films*, vol. 120, pp. 161–170, 1984.
- [48] C. C. I. Guaratini and M. V. B. Zanoni, "Corantes têxteis," *Quim. Nova*, vol. 23, no. 1, pp. 71–78, 2000.
- [49] N. Tamai and H. Miyasaka, "Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems," *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 5, pp. 1875–1890, 2000.
- [50] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, and G. Orlandi, "On the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene: S₀, S₁, and T₁," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 10, pp. 3234–3243, 2004.
- [51] J. Griffiths, "II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 1, no. 4, p. 481, 1972.

- [52] R. Kirby, R. G. Sabat, J.-M. Nunzi, and O. Lebel, "Disperse and disordered: a mexylaminotriazine-substituted azobenzene derivative with superior glass and surface relief grating formation," *J. Mater. Chem. C*, pp. 841–847, 2014.
- [53] F. Khan, S.-H. Baek, and J. H. Kim, "Influence of Ag doping on structural, optical, and photoluminescence properties of nanostructured AZO films by sol-gel technique," *J. Alloys Compd.*, vol. 584, pp. 190–194, 2014.
- [54] M. R. Karim, M. R. K. Sheikh, R. Yahya, N. M. Salleh, A. D. Azzahari, A. Hassan, and N. M. Sarih, "Thermal, optical and electrochemical study of side chain liquid crystalline polymers bearing azo-benzothiazole chromophore in the mesogen," *J. Polym. Res.*, vol. 20, no. 10, 2013.
- [55] G. Kumar and D. Neckers, "Photochemistry of azobenzene-containing polymers," *Chem. Rev.*, pp. 1915–1925, 1989.
- [56] C. J. Barrett, J. Mamiya, K. G. Yager, and T. Ikeda, "Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials," *Soft Matter*, vol. 3, no. 10, p. 1249, 2007.
- [57] R. V. Solomon, R. Jagadeesan, S. A. Vedha, and P. Venuvanalingam, "A DFT/TDDFT modelling of bithiophene azo chromophores for optoelectronic applications," *Dye. Pigment.*, vol. 100, no. 1, pp. 261–268, 2014.
- [58] M. Alaasar, M. Prehm, and C. Tschierske, "A new room temperature dark conglomerate mesophase formed by bent-core molecules combining 4-iodoresorcinol with azobenzene units," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 94, p. 11062, 2013.
- [59] Y. Norikane, Y. Hirai, and M. Yoshida, "Photoinduced isothermal phase transitions of liquid-crystalline macrocyclic azobenzenes.," *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 47, no. 6, pp. 1770–1772, 2011.
- [60] D. Tanaka, H. Ishiguro, Y. Shimizu, and K. Uchida, "Thermal and photoinduced liquid crystalline phase transitions with a rod-disc alternative change in the molecular shape," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 25065–25071, 2012.
- [61] E. Westphal, I. H. Bechtold, and H. Gallardo, "Synthesis and optical/thermal behavior of new Azo photoisomerizable discotic liquid crystals," *Macromolecules*, vol. 43, no. 3, pp. 1319–1328, 2010.
- [62] D. D. Huang, E. P. Pozhidaev, V. G. Chigrinov, H. L. Cheung, Y. L. Ho, and H. S. Kwok, "Photo-aligned ferroelectric liquid crystal displays based on azo-dye layers," *Displays*, vol. 25, no. 1, pp. 21–29, 2004.
- [63] J. Ma and L. Xuan, "Towards nanoscale molecular switch-based liquid crystal displays," *Displays*, vol. 34, no. 4, pp. 293–300, 2013.
- [64] Y. Geng, D. Gu, and F. Gan, "Application of novel azo metal thin film in optical recording," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 27, no. 2, pp. 193–197, 2004.
- [65] M. R. Luffor, G. Hegde, S. Kumar, C. Tschierske, and V. G. Chigrinov, "Synthesis and characterization of bent-shaped azobenzene monomers: Guest-host effects in liquid crystals with azo dyes for optical image storage

- devices," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 32, no. 1, pp. 176–183, 2009.
- [66] T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, and H. E. Gaub, "Single-molecule optomechanical cycle.," *Science*, vol. 296, no. 5570, pp. 1103–1106, 2002.
- [67] T. Sasaki and J. M. Tour, "Synthesis of a new photoactive nanovehicle: A nanoworm," *Org. Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 897–900, 2008.
- [68] C. L. van Oosten, C. W. M. Bastiaansen, and D. J. Broer, "Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light.," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 677–682, 2009.
- [69] M. Yamada, M. Kondo, J. I. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, and T. Ikeda, "Photomobile polymer materials: Towards light-driven plastic motors," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 27, pp. 4986–4988, 2008.
- [70] E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, R. B. Pansu, J. J. Vachon, P. Tauc, D. Chauvat, C. R. Mendonça, and E. Piovesan, "Two-photon fluorescent holographic rewritable micropatterning," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 29, pp. 8970–8971, 2007.
- [71] A. S. Matharu, S. Jeeva, and P. S. Ramanujam, "Liquid crystals for holographic optical data storage.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 12, pp. 1868–1880, 2007.
- [72] A. Sobolewska, J. Zawada, and S. Bartkiewicz, "Biphotonic photochromic reaction results in an increase in the efficiency of the holographic recording process in an azo polymer," *Langmuir*, vol. 30, no. 1, pp. 17–21, 2014.
- [73] K. Ichimura, S.-K. Oh, and M. Nakagawa, "Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface," *Science (80-.)*, vol. 288, no. 5471, pp. 1624–1626, 2000.
- [74] P. H. Gore and O. H. Wheeler, "Absorption Spectra of Aromatic Azo and Related Compounds. III. Substituted Azobenzenes¹," *J. Org. Chem.*, vol. 26, no. 9, pp. 3295–3298, 1961.
- [75] S. J. Dougan, M. Melchart, A. Habtemariam, S. Parsons, and P. J. Sadler, "Phenylazo-pyridine and phenylazo-pyrazole chlorido ruthenium(II) arene complexes: Arene loss, aquation, and cancer cell cytotoxicity," *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 26, pp. 10882–10894, 2006.
- [76] P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, I. Ledoux, and J. Zyss, "Second-Order Nonlinear Optical Properties of Push - Pull Bis(phenylethynyl)benzenes and Unsymmetric Platinum Bis(phenylacetylide) Complexes," *Chem. Mater.*, vol. 9, pp. 406–408, 1997.
- [77] G. Frapper and M. Kertesz, "Metal oligo-yne polymers: electronic structures of $[-(L)nMC \cdot tpbond \cdot CRC \cdot tpbond \cdot C-]_x$ polymers," *Inorg. Chem.*, vol. 32, no. 5, pp. 732–740, 1993.
- [78] V. S. Lin, S. G. DiMugno, and M. J. Therien, "Highly conjugated, acetylenyl bridged porphyrins: new models for light-harvesting antenna systems.," *Science*, vol. 264, no. 5162, pp. 1105–1111, 1994.

- [79] P. J. West, M. P. Cifuentes, T. Schwich, M. D. Randles, J. P. Morrall, E. Kulasekera, S. Petrie, R. Stranger, and M. G. Humphrey, "Syntheses and spectroscopic, structural, electrochemical, spectroelectrochemical, and theoretical studies of osmium(II) mono- and bis-alkynyl complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 20, pp. 10495–10502, 2012.
- [80] K. Oppelt, D. A. M. Egbe, U. Monkowius, M. List, M. Zabel, N. S. Sariciftci, and G. Knör, "Luminescence and spectroscopic studies of organometallic rhodium and rhenium multichromophore systems carrying polypyridyl acceptor sites and phenylethynyl antenna subunits," *J. Organomet. Chem.*, vol. 696, no. 10, pp. 2252–2258, 2011.
- [81] A. J. G. Zarbin, "Química de (Nano)Materiais," *Quim. Nova*, vol. 30, no. 6, pp. 1469–1479, 2007.
- [82] L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas, and P. Couvreur, "Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 5818–5878, Nov. 2012.
- [83] E. Francisquine, J. Schoenmaker, and J. A. . Souza, "Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações.," in *Química Supramolecular e Nanotecnologia.*, W. A. ; Alves and A. Beatriz, Eds. São Paulo: Atheneu, 2014, p. 269.
- [84] K. P. Naidek, F. Bianconi, T. C. R. da Rocha, D. Zanchet, J. A. Bonacin, M. A. Novak, M. das Graças Fialho Vaz, and H. Winnischofer, "Structure and morphology of spinel MFe_2O_4 ($M=Fe, Co, Ni$) nanoparticles chemically synthesized from heterometallic complexes," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 358, no. 1, pp. 39–46, Jun. 2011.
- [85] C. Liu, Y. Shan, Y. Zhu, and K. Chen, "Magnetic monolayer film of oleic acid-stabilized Fe_3O_4 particles fabricated via Langmuir-Blodgett technique," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 1, pp. 324–327, Nov. 2009.
- [86] A. Wagendristel and Y. Wang, *An Introduction to Physics and Technology of Thin Films*. World Scientific, 1994.
- [87] J. E. Greene, "Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from ~3000 BC to the early 1900s AD," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 1, no. 4, p. 041302, Dec. 2014.
- [88] A. Panneerselvam, M. A. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien, and M. Helliwell, "The Chemical Vapor Deposition of Nickel Phosphide or Selenide Thin Films from a Single Precursor," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 8, pp. 2420–2421, 2008.
- [89] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, J. An, J. W. Suk, B. Han, M. Borysiak, W. Cai, A. Velamakanni, Y. Zhu, L. Fu, E. M. Vogel, E. Voelkl, L. Colombo, and R. S. Ruoff, "Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 11, pp. 4328–4334, 2010.
- [90] S. M. George, "Atomic Layer Deposition: An Overview," *Chem. Rev.*, vol.

- 110, no. 1, pp. 111–131, 2010.
- [91] J. R. Bakke, H. J. Jung, J. T. Tanskanen, R. Sinclair, and S. F. Bent, “Atomic Layer Deposition of CdS Films,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 16, pp. 4669–4678, 2010.
- [92] X. J. Xing, Y. P. Yu, L. M. Xu, S. X. Wu, and S. W. Li, “Magnetic Properties of β -MnO₂ Thin Films Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 39, pp. 15526–15531, 2008.
- [93] B. Fuhrmann, H. S. Leipner, H.-R. Höche, L. Schubert, P. Werner, and U. Gösele, “Ordered Arrays of Silicon Nanowires Produced by Nanosphere Lithography and Molecular Beam Epitaxy,” *Nano Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 2524–2527, 2005.
- [94] J. E. Greene, “Tracing the 4000 year history of organic thin films: From monolayers on liquids to multilayers on solidsa),” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 2, no. 1, p. 011101, Mar. 2015.
- [95] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*. Cambridge University Press, 1996.
- [96] D. Vollhardt, “Interfacial molecular recognition of non-surface-active species at Langmuir monolayers,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 13, no. 1–2, pp. 31–39, 2008.
- [97] Rayleigh, “Surface Tension,” *Nature*, vol. 43, no. 1115, pp. 437–439, 1891.
- [98] I. Langmuir, “The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 3839, no. 9, pp. 1848–1906, 1917.
- [99] I. Langmuir, “Surface chemistry*,” *Nobel Lect.*, 1932.
- [100] K. B. Blodgett, “Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 57, no. 6, pp. 1007–1022, 1935.
- [101] D. Prashar, “Self Assembled Monolayers -A Review,” *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 258–265, 2012.
- [102] P. Liu, L. Liu, Y. Wei, K. Liu, Z. Chen, K. Jiang, Q. Li, and S. Fan, “Fast High-Temperature Response of Carbon Nanotube Film and Its Application as an Incandescent Display,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 35, pp. 3563–3566, Sep. 2009.
- [103] C. O’Dwyer, M. Szachowicz, G. Visimberga, V. Lavayen, S. B. Newcomb, and C. M. S. Torres, “Bottom-up growth of fully transparent contact layers of indium tin oxide nanowires for light-emitting devices,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 239–244, Feb. 2009.
- [104] F. Yang and S. R. Forrest, “Organic Solar Cells Using Transparent SnO₂-F Anodes,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 15, pp. 2018–2022, Aug. 2006.
- [105] D. J. Feld, H.-T. Hsu, A. L. Eckermann, and T. J. Meade, “Trinuclear ruthenium clusters as bivalent electrochemical probes for ligand-receptor

- binding interactions.," *Langmuir*, vol. 28, no. 1, pp. 939–49, Jan. 2012.
- [106] T. Brezesinski, J. Wang, S. H. Tolbert, and B. Dunn, "Ordered mesoporous [alpha]-MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 2, pp. 146–151, Jan. 2010.
- [107] A. Tricoli and S. E. Pratsinis, "Dispersed nanoelectrode devices," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 54–60, Nov. 2009.
- [108] D. K. Schwartz, "Langmuir-Blodgett film structure," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 27, no. 7–8, pp. 245–334, Jan. 1997.
- [109] V. Krishnan, K. Sakakibara, T. Mori, J. P. Hill, and K. Ariga, "Manipulation of thin film assemblies: Recent progress and novel concepts," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 16, no. 6, pp. 459–469, Dec. 2011.
- [110] I. R. Peterson, "Langmuir Blodgett Films," *J. Phys. D*, vol. 23, pp. 379–395, 1990.
- [111] B. O. Dabbousi, C. B. Murray, M. F. Rubner, and M. G. Bawendi, "Langmuir-Blodgett Manipulation of Size-Selected CdSe Nanocrystallites," *Chem. Mater.*, vol. 46, no. 4, pp. 216–219, 1994.
- [112] M. Ferreira, K. Wohnrath, R. M. Torresi, C. J. L. Constantino, R. F. Aroca, O. N. Oliveira, and J. A. Giacometti, "Spectroscopic and Electrochemical Characterization of Polyaniline and a Ruthenium Complex, mer-[RuCl₃(dppb)(py)], in the Form of Langmuir - Blodgett Films," *Langmuir*, vol. 18, no. 2, pp. 540–546, 2002.
- [113] A. Tao, P. Sinsermsuksakul, and P. Yang, "Tunable plasmonic lattices of silver nanocrystals.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 7, pp. 435–40, Jul. 2007.
- [114] F. Kim, S. Kwan, and J. Akana, "Langmuir - Blodgett Nanorod Assembly," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 18, pp. 4360–4361, 2001.
- [115] P. Mahato, S. Saha, S. Choudhury, and A. Das, "Interfacial and Film-Formation Behaviour of Photoactive Ru II -Bipyridyl-Based Metallosurfactants and a Rare Example of a Monolayer-Based Logic-Gate Approach," *Chempluschem*, vol. 77, no. 12, pp. 1096–1105, Dec. 2012.
- [116] K. Ariga, Y. Yamauchi, T. Mori, and J. P. Hill, "25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 45, pp. 6477–6512, Dec. 2013.
- [117] K. Y. C. Lee, "Collapse mechanisms of Langmuir monolayers.," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 59, pp. 771–791, 2008.
- [118] A. P. Girard-Egrot, S. Godoy, and L. J. Blum, "Enzyme association with lipidic Langmuir-Blodgett films: Interests and applications in nanobioscience," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 116, no. 1–3, pp. 205–225, Nov. 2005.
- [119] B. P. Binks, "Insoluble monolayers of weakly ionising low molar mass materials and their deposition to form Langmuir-Blodgett multilayers," *Adv.*

Colloid Interface Sci., vol. 34, pp. 343–432, Jan. 1991.

- [120] J. A. Baumann, D. J. Salmon, S. T. Wilson, T. J. Meyer, and W. E. Hatfield, “Electronic structure and redox properties of the clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3]^{n+}$,” *Inorg. Chem.*, vol. 17, no. 12, pp. 3342–3350, 1978.
- [121] H. E. Toma and C. Cipriano, “Spectroelectrochemistry and cyclic voltammetry of the trinuclear $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{pyrazine})_3]$ cluster,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 263, no. 2, pp. 313–322, May 1989.
- [122] H. Vrabel, T. Hasegawa, E. de Oliveira, and F. S. Nunes, “A new facile high yield preparative route for mixed-trinuclear acetate clusters,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 9, no. 2, pp. 208–211, Feb. 2006.
- [123] S. H. Toma, S. Nikolaou, D. M. Tomazela, M. N. Eberlin, and H. E. Toma, “Synthesis, spectroscopy, tandem mass spectrometry, and electrochemistry of the linearly bridged μ -{trans-1,4-bis[2-(4-pyridyl)ethenyl]-benzene}- $\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2$ cluster,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 357, no. 8, pp. 2253–2260, Jun. 2004.
- [124] H. E. Toma, A. D. P. Alexiou, A. L. B. Formiga, M. Nakamura, S. Dovidauskas, M. N. Eberlin, and D. M. Tomazela, “A nitric oxide releaser based on the μ -oxo-hexaacetate-bis(4-methylpyridine)triruthenium nitrosyl complex,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 358, no. 10, pp. 2891–2899, Jun. 2005.
- [125] H. E. Toma, S. Nikolaou, M. N. Eberlin, and D. M. Tomazela, “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*, vol. 24, no. 6, pp. 731–738, 2005.
- [126] S. H. Toma, A. D. P. Alexiou, H. E. Toma, K. Araki, and M. N. Eberlin, “Can mass dissociation patterns of transition-metal complexes be predicted from electrochemical data?,” *J. Mass Spectrom.*, vol. 44, no. 3, pp. 361–7, Mar. 2009.
- [127] M. Eberlin, D. Tomazela, K. Araki, A. Alexiou, A. Formiga, H. Toma, and S. Nikolaou, “Electrospray ionization tandem mass spectrometry of polymetallic μ -oxo- and carboxylate-bridged $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{L})]^{+}$ complexes: Intrinsic ligand (L) affinities with direct access to steric effects RID G-9755-2011,” *Organometallics*, vol. 25, no. 13, pp. 3245–3250, Jun. 2006.
- [128] S. Nikolaou, D. M. Tomazela, M. N. Eberlin, and H. E. Toma, “Synthesis and characterization of the $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPE})\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ dimer,” *Transit. Met. Chem.*, vol. 33, no. 8, pp. 1059–1065, Nov. 2008.
- [129] Thomas Jefferson National Accelerator Facility - Office of Science Education, “Isotopes of the Element Ruthenium.” [Online]. Available: <http://education.jlab.org/itselemental/iso044.html>. [Accessed: 01-Jan-2015].

- [130] K. P. Naidek, "Estudo de complexos trinucleares de acetato de rutênio e hexaoxitrifenilenotri ferro (III) e seus filmes LB," Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química., 2012.
- [131] K. P. Naidek, D. M. Hoffmeister, J. Pazinato, E. Westphal, H. Gallardo, M. Nakamura, K. Araki, H. E. Toma, and H. Winnischofer, "Ruthenium Acetate Cluster Amphiphiles and Their Langmuir-Blodgett Films for Electrochromic Switching Devices," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2014, no. 7, pp. 1150–1157, Mar. 2014.
- [132] A. D. P. Alexiou and H. E. Toma, "NMR Spectroscopic Correlations for a Series of Triangular μ -Oxoruthenium Acetate Clusters containing Substituted Pyridine Ligands†," *J. Chem. Res.*, no. 9, pp. 338–339, 1997.
- [133] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. Wiley, 2005.
- [134] M. K. Johnson, D. B. Powell, and R. D. Cannon, "Vibrational spectra of carboxylato complexes—III. Trinuclear 'basic' acetates and formates of chromium(III), iron(III) and other transition metals," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 37, no. 11, pp. 995–1006, Jan. 1981.
- [135] M. K. Johnson, R. D. Cannon, and D. B. Powell, "Vibrational spectra of carboxylato complexes—IV. Mixed-metal and mixed-valence oxo-trinuclear complexes," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 38, no. 3, pp. 307–315, Jan. 1982.
- [136] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 6th ed. Wiley-Interscience, 2009.
- [137] T. W. G. Solomons and C. Fryhle, *Química Orgânica*. 2005.
- [138] H. E. Toma, C. J. Cunha, and C. Cipriano, "Redox potentials of trinuclear μ -oxo ruthenium acetate clusters with N-heterocyclic ligands," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 154, no. 1, pp. 63–66, Dec. 1988.
- [139] H. E. Toma and A. D. P. Alexiou, "Synthesis and Characterization of a Dodecanuclear Ruthenium Pyrazine Cluster," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 6, no. 3, pp. 267–270, 1995.
- [140] J. L. Sadler and A. J. Bard, "Electrochemical reduction of aromatic azo compounds," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, no. 8, pp. 1979–1989, Apr. 1968.
- [141] I. Kuzmenko, H. Rapaport, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, I. Weissbuch, M. Lahav, and L. Leiserowitz, "Design and Characterization of Crystalline Thin Film Architectures at the Air-Liquid Interface: Simplicity to Complexity," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 6, pp. 1659–1696, Jun. 2001.
- [142] D. G. Kurth, P. Lehmann, and M. Schutte, "A route to hierarchical materials based on complexes of metallosupramolecular polyelectrolytes and amphiphiles," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 97, no. 11, pp. 5704–5707, May 2000.

- [143] A. Sakai, S. H. Wang, L. O. Péres, and L. Caseli, "Controlling the luminescence properties of poly(p-phenylene vinylene) entrapped in Langmuir and Langmuir–Blodgett films of stearic acid," *Synth. Met.*, vol. 161, no. 15–16, pp. 1753–1759, Aug. 2011.
- [144] N. C. Maiti, S. Mazumdar, and N. Periasamy, "J- and H-Aggregates of Porphyrin–Surfactant Complexes: Time-Resolved Fluorescence and Other Spectroscopic Studies †," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 97, pp. 1528–1538, 1998.
- [145] G. Braga, J. L. Aparicio, B. H. Vilsinski, A. L. Tessaro, A. P. Gerola, N. Hioka, and W. Caetano, "Autoagregação da 5,10,15,20-Tetrakis(4-Metoxifenil)Porfirina (TMPP): Estudos Espectroscópicos e Análises Multivariadas," *Quim. Nova*, vol. 37, no. 4, pp. 648–652, 2014.
- [146] D. L. Akins, H.-R. Zhu, and C. Guo, "Aggregation of Tetraaryl-Substituted Porphyrins in Homogeneous Solution," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 5420–5425, 1996.
- [147] F. Würthner, T. E. Kaiser, and C. R. Saha-Möller, "J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 15, pp. 3376–3410, Apr. 2011.
- [148] S. Chakraborty, P. Debnath, D. Dey, D. Bhattacharjee, and S. A. Hussain, "Formation of fluorescent H-aggregates of a cyanine dye in ultrathin film and its effect on energy transfer," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 293, pp. 57–64, Nov. 2014.
- [149] J. Pazinato, D. M. Hoffmeister, K. P. Naidek, E. Westphal, H. Gallardo, and H. Winnischofer, "Amphiphilic ruthenium bipyridine complex containing long-chain azopyridine group and the mechanism of electron transfer in Langmuir-Blodgett films," *Electrochim. Acta*, vol. 153, pp. 574–582, Jan. 2015.
- [150] S. Varughese, "Non-covalent routes to tune the optical properties of molecular materials," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 18, p. 3499, 2014.
- [151] C. Peyratout and L. Daehne, "Aggregation of thiocyanine derivatives on polyelectrolytes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 13, pp. 3032–3039, Jun. 2002.
- [152] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, and V. A. Skryshevsky, *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. 2003.
- [153] S. A. Francis and A. H. Ellison, "Infrared Spectra of Monolayers on Metal Mirrors," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 49, no. 2, pp. 131–137, 1959.
- [154] R. G. Greenler, "Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques," *J. Chem. Phys.*, vol. 44, no. 1, p. 310, 1966.
- [155] R. Arnold, A. Terfort, and C. Wöll, "Determination of Molecular Orientation in Self-Assembled Monolayers Using IR Absorption Intensities: The Importance of Grinding Effects," *Langmuir*, vol. 17, no. 16, pp. 4980–4989, 2001.

- [156] B. C. Trasferetti and C. U. Davanzo, "Introduction to the specular reflection and reflection-absorption techniques in the infrared: (1) reflection-absorption," *Quim. Nova*, vol. 24, no. 1, pp. 99–104, Feb. 2001.
- [157] R. A. Dluhy, "Quantitative external reflection infrared spectroscopic analysis of insoluble monolayers spread at the air-water interface," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 7, pp. 1373–1379, Mar. 1986.
- [158] R. W. MURRAY, "Chemically Modified Electrodes," in *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, A. J. BARD, Ed. 1984, p. 192.
- [159] R. C. Quintanilha, I. Rocha, R. B. Vichessi, E. Lucht, K. Naidek, H. Winnischofer, M. Vidotti, and Vidotti, "Eletrocromismo: Fundamentos e a Aplicação de Nanomateriais no Desenvolvimento de Eletrodos de Alto Desempenho," *Quim. Nova*, vol. 37, no. 4, pp. 677–688, 2014.
- [160] S. C. De Oliveira, R. M. Torresi, and S. I. Córdoba De Torresi, "Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples," *Quim. Nova*, vol. 23, no. 1, pp. 79–87, 2000.
- [161] R. J. Mortimer, "Electrochromic Materials," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 41, pp. 241–268, 2011.
- [162] M. D. Ward, "Near-infrared electrochromic materials for optical attenuation based on transition-metal coordination complexes," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 9, pp. 778–787, 2005.
- [163] J. D. Zhang, H. A. Yu, X. G. Wu, and Z. Y. Wang, "Towards the improvement of attenuation range and response time of electrochromic polymer-based variable optical attenuators," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 27, pp. 265–268, 2004.
- [164] A. M. McDonagh, S. R. Bayly, D. J. Riley, M. D. Ward, J. A. McCleverty, M. A. Cowin, C. N. Morgan, R. Varrazza, R. V. Penty, and I. H. White, "A variable optical attenuator operating in the near-infrared region based on an electrochromic molybdenum complex," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 10, pp. 2523–2524, 2000.
- [165] M. D. Ward and J. A. McCleverty, "Non-innocent behaviour in mononuclear and polynuclear complexes: consequences for redox and electronic spectroscopic properties," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 3, pp. 275–288, Jan. 2002.
- [166] S. J. Vickers and M. D. Ward, "Facile preparation of a visible- and near-infrared-active electrochromic film by direct deposition of a ruthenium dioxolene complex on an ITO/glass surface," *Electrochem. Commun.*, vol. 7, no. 4, pp. 389–393, Apr. 2005.
- [167] R. J. Mortimer and N. M. Rowley, "Metal Complexes as Dyes for Optical Data Storage and Electrochromic Materials," in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, 2003, pp. 581–619.
- [168] A. M. Barthram, R. L. Cleary, R. Kowallick, and M. D. Ward, "A new redox-tunable near-IR dye based on a trinuclear ruthenium (ii) complex of

- hexahydroxytriphenylene,” *Chem. Commun.*, no. 24, pp. 2695–2696, 1998.
- [169] Y. Qi and Z. Y. Wang, “Dendritic Mixed-Valence Dinuclear Ruthenium Complexes for Optical Attenuation at Telecommunication Wavelengths,” *Macromolecules*, vol. 36, no. 9, pp. 3146–3151, May 2003.
- [170] Y. H. Qi, P. Desjardins, X. S. Meng, and Z. Y. Wang, “Electrochromic ruthenium complex materials for optical attenuation,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 21, no. 1–3, pp. 255–263, Jan. 2003.
- [171] C. S. Grange, A. J. H. M. Meijer, and M. D. Ward, “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 Trans.*, no. 1, pp. 200–11, Jan. 2010.
- [172] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, “Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices,” *Science (80-.)*, vol. 287, no. 5460, pp. 1989–1992, 2000.
- [173] X. Chen, Z. Wang, X. Wang, J. Wan, J. Liu, and Y. Qian, “Single-Source Approach to Cubic FeS₂ Crystallites and Their Optical and Electrochemical Properties,” *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 4, pp. 951–954, 2005.
- [174] H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, and S. Sun, “Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly,” *Nature*, vol. 420, no. November, pp. 395–398, 2002.
- [175] G. Hinds, J. M. D. Coey, and M. E. G. Lyons, “Influence of magnetic forces on electrochemical mass transport,” *Electrochem. commun.*, vol. 3, pp. 215–218, 2001.
- [176] M. E. G. Lyons, R. O’Brien, M. Kinsella, C. Mac Gloinn, G. P. Keeley, and P. N. Scully, “Effect of external magnetic fields on electron transfer and ion pairing dynamics at ferrocenyl alkane thiol SAM/solution interfaces,” *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 11, pp. 1527–1530, 2010.
- [177] M. E. G. Lyons, R. O’Brien, M. Kinsella, C. Mac Gloinn, and P. N. Scully, “Magnetic field effects in ferrocenealkane thiol self assembled monolayer modified electrodes,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 5, pp. 1310–1341, 2010.

APÊNDICE 1

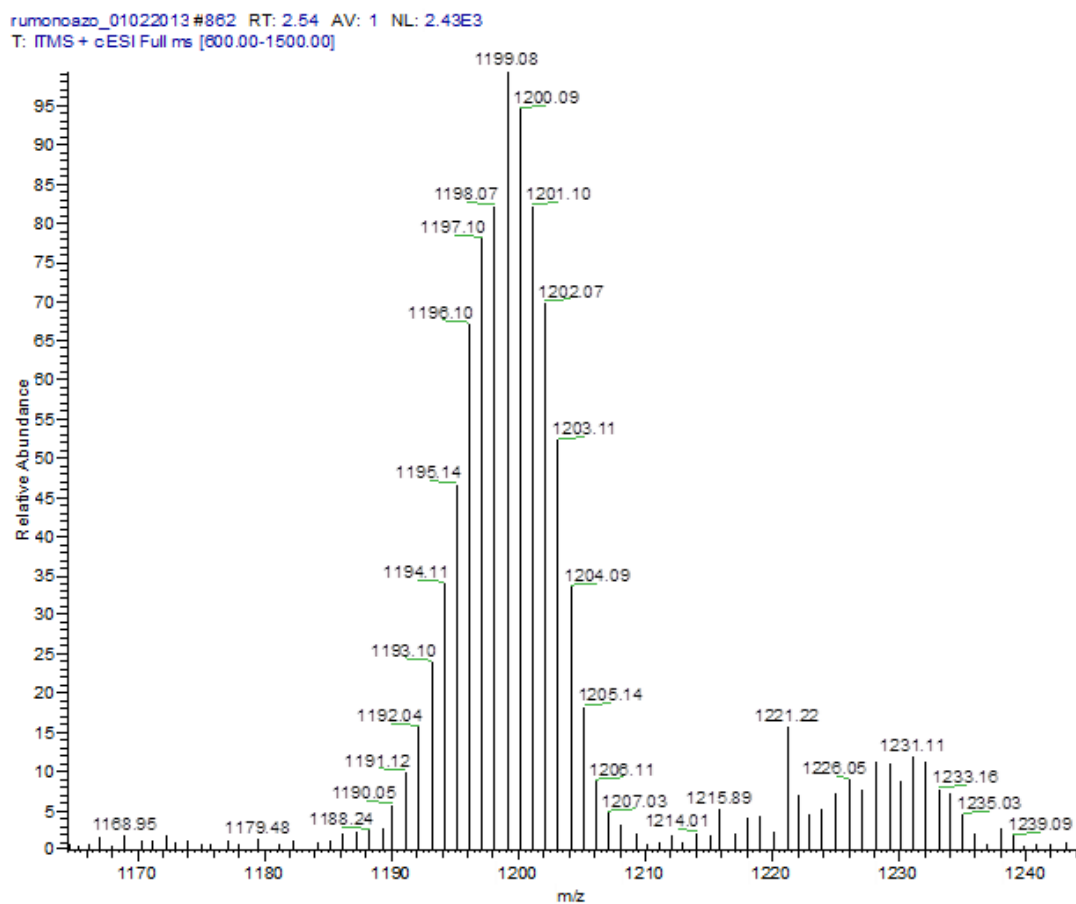
EXPANSÕES DOS ESPECTROS DE ESI-MS DO COMPLEXO **1a**

Figura A: Expansão do espectro de massas do complexo **1a**, evidenciando os conjuntos de picos isotópicos centrados em m/z 1199 e 1231.

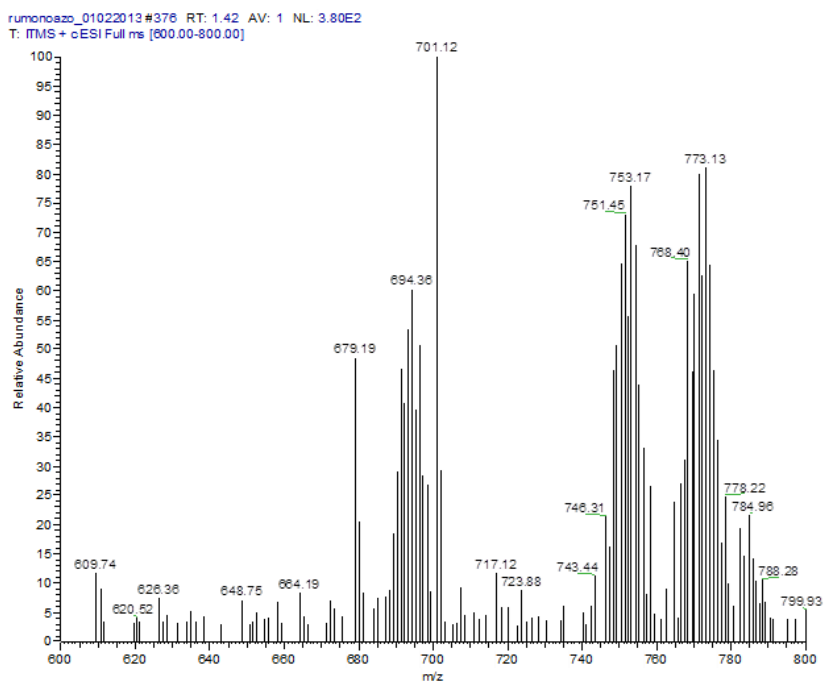


Figura B: Expansão do espectro de massas do complexo **1a**, evidenciando os conjuntos de picos isotópicos centrados em m/z 694, 753 e 773.

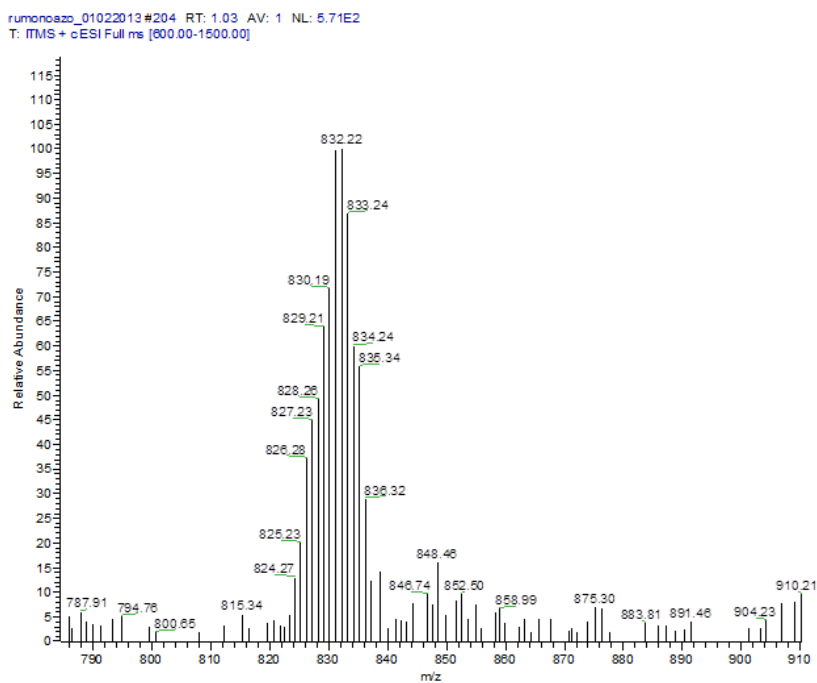


Figura C: Expansão do espectro de massas do complexo **1a**, evidenciando o conjunto de picos isotópicos centrados em m/z 832.

APÊNDICE 2

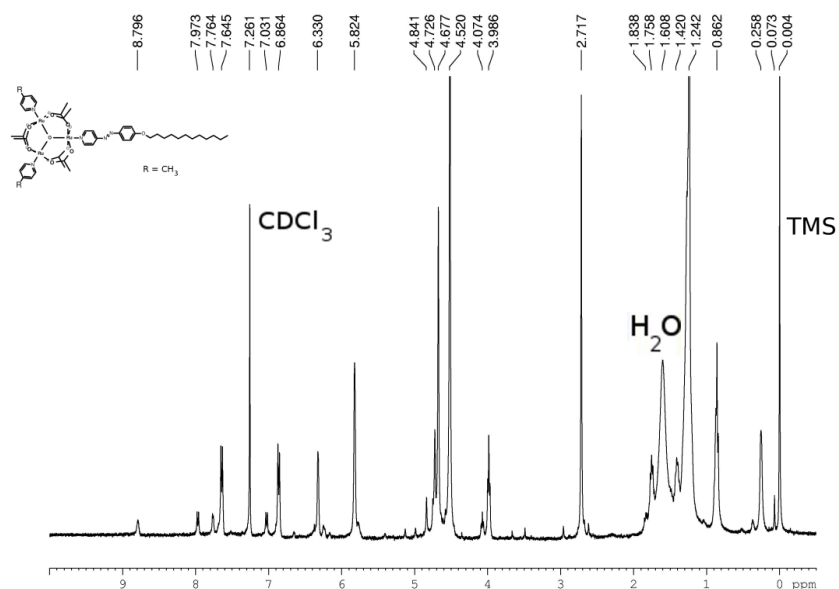
ESPECTROS DE 1H -RMN

Figura D: Espectro 1H -RMN de **1b** em $CDCl_3$. Inserida estrutura esquemática do complexo.

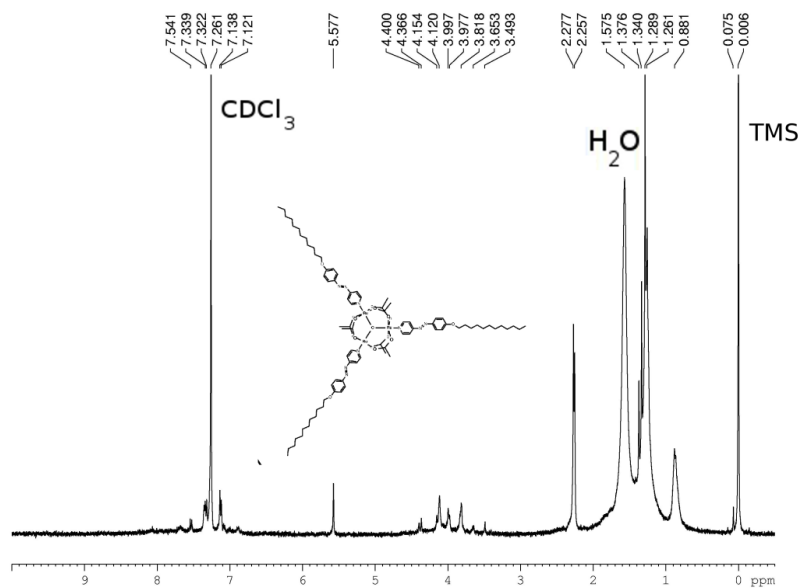


Figura E: Espectro 1H -RMN de **2** em $CDCl_3$. Inserida estrutura esquemática do complexo.