



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Complexos anfílicos de rutênio e seus filmes Langmuir-
Blodgett.**

DENIZE MARIA HOFFMEISTER

Herbert Winnischofer

Orientador

CURITIBA

2015

DENIZE MARIA HOFFMEISTER

**Complexos anfifílicos de rutênio e seus filmes Langmuir-
Blodgett.**

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor em Química,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Herbert Winnischofer

CURITIBA

2015

H711c Hoffmeister, Denize Maria
Complexos anfílicos de rutênio e seus filmes Langmuir-Blodgett/ Denize Maria Hoffmeister. – Curitiba, 2015.
129 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. 117-129.

1. Agentes tensoativos. 2. Filmes finos. 3. Rutênio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Winnischofer, Herbert. III. Título.

CDD: 668.1

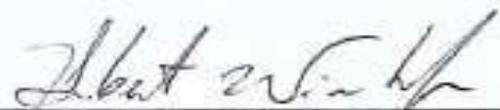
TERMO DE APROVAÇÃO

COMPLEXOS ANFIFÍLICOS DE RUTÊNIO E SEUS FILMES LANGMUIR-BLODGETT

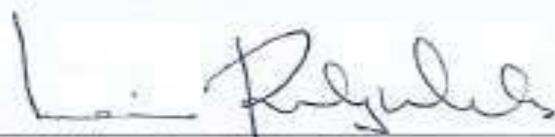
por

DENIZE MARIA HOFFMEISTER

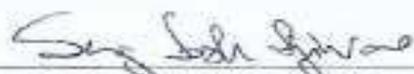
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



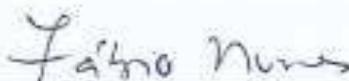
Prof. Dr. Herbert Winnischer
Orientador
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química – UNESP



Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujitwara
Dep. de Química – UEPG



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



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 22 de maio de 2015.

Dedico este trabalho:

Aos meus pais Milton e Romilda, meus irmãos Leandro e Eduardo, pelo imenso apoio, amor, respeito, confiança, sacrifício, exemplo de trabalho, humildade e honestidade.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Doutor Herbert Winnischofer, pela sua capacidade de orientação neste trabalho, oportunidade, ensinamentos e pela liberdade proporcionada, fundamental para meu amadurecimento científico.

Aos meus queridos e amados pais e irmãos que me apoiaram em todos os momentos desse caminhar, pela ajuda sincera, pela paciência e pelo incentivo constante nas dificuldades e nas realizações. À minha querida sobrinha Manuela pelos momentos de alegrias.

Ao Prof. Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo e ao Dr. Eduard Westphal por fornecer os ligantes utilizados neste trabalho.

Aos professores membros da banca de defesa Profs. Drs. Marian R. Davolos, Sérgio T. Fujiwara, Fabio S. Nunes e Marcio V. Miyata pelas discussões e contribuições.

Aos amigos do Laboratório de Inorgânica Aplicada que sempre tiveram boa vontade para me ajudar quando foi preciso e, pela amizade e disponibilidade sempre que precisei. Aos laboratórios utilizados para realizações das análises, assim como os que a fizeram.

À querida amiga Jaqueline Pazinato, que tive a alegria de conhecer ao longo desse trabalho. Pela sua ajuda na realização desse trabalho e pela sua paciência que mesmo estando longe na etapa final do trabalho continuou me ajudando em todos os aspectos.

Ao Lab. de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos e Prof. Ivo e Serbena pela disponibilidade de infra-estrutura e colaboração nas análises.

Às minhas amigas que mesmo longe continuam o apoio e a amizade, pois verdadeiras amizades persistem mesmo com longas distâncias.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química pelo apoio institucional. À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

As demais pessoas, que de alguma forma colaboraram para realização desse trabalho.

OBRIGADA!

“Um dia você vai acordar e não haverá mais tempo para fazer as coisas que você sempre quis. Faça-as agora.”

Paulo Coelho

RESUMO

Compostos de coordenação abrangem um amplo campo de atuação, principalmente por proporcionarem características como, estabilidade dos íons metálicos e à flexibilidade de estados de oxidação, obtendo-se materiais com diversas propriedades eletrônicas, ópticas e biológicas. A modulação dos sistemas supramoleculares foi realizada pela preparação de filmes anfifílicos de rutênio pela técnica de Langmuir-Blodgett. Neste trabalho são descritas as caracterizações de complexos derivados de η^6 -arenorutênio(II) e 2,2'-bisbipiridinarutênio com os ligantes de cadeia longa 4-((4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxidiazol}piridina, 2-((4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxidiazol-2-il}piridina e 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina. Os ligantes têm uma porção alifática que assegura a auto-organização em filmes finos e uma porção aromática com nitrogênio piridínico coordenante. Foram empregadas técnicas de caracterização estrutural (ESI-MS, RMN de ^1H e FTIR), caracterização eletrônica (espectroscopias Raman e UV-vis), voltametria cíclica e espectroeletróquímica UV-vis. Os resultados das análises sugeriram a existência de complexos mono- e biscoordenados para os complexos derivados de rutênio. Os ligantes de cadeia longa apresentaram banda de absorção no UV e exibiram caráter π -aceitador. Como decorrência, a estabilização dos complexos de rutênio em menor estado de oxidação foi observada por meio do deslocamento do potencial redox para valores mais positivos. As características anfifílicas desses complexos permitiram a construção das estruturas supramoleculares através da técnica de Langmuir-Blodgett. O tipo de empacotamento nos filmes influencia as propriedades condutoras e eletroquímicas. O mecanismo de condução desses filmes foi caracterizado e os resultados indicam um processo controlado por transporte redox (*hopping*) envolvendo os sítios de rutênio e mediados por orbitais π dos ligantes.

Acredita-se que o ligante livre nos filmes híbridos fornece o orbital π , que melhora o desempenho eletroquímico desses filmes finos. Os compostos de rutênio bipiridina absorvem intensamente a luz visível devido a transição MLCT e a espécie excitada é capaz de oxidar espécies, como o sulfito. Essa reação foi explorada num sistema contendo filmes finos de complexos anfifílicos de bipiridina

rutênio. O dispositivo (prova de conceito) gerou fotocorrente na presença de sulfito sem a aplicação de potencial externo.

ABSTRACT

Coordination compounds have widespread applications, particularly due to their stability and accessible higher oxidation states, generating materials with desired electronic, optical, and bioactive properties. The modulation of supramolecular systems was performed by preparing thin films by the Langmuir-Blodgett technique. This work aims the synthesis and characterization of η^6 -areneruthenium(II) and 2,2'-bisbipyridineruthenium(II) complexes with long chain amphiphilic ligands 4-((4-dodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole)pyridine, 2-((4-dodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl)pyridine and 4-(4'-dodecyloxyphenylazo)pyridine. The amphiphilic ligands ensures self-assembly monolayers in the liquid-air interface, which were transferred to solid substrates. Structural characterization was performed by ESI-MS, $^1\text{H-NMR}$, and FTIR, and the electronic structure and the electrochemical properties were investigated by Raman and UV-vis spectroscopies, cyclic voltammetry and UV-vis spectral electrochemistry. The results revealed the mono- and bis-coordination of the ligands to the ruthenium complexes. The long chain ligands exhibit absorption band in the UV and present a π -acceptor character. As a result, ruthenium complexes are stabilized in the lower oxidation states. The amphiphilic properties of the complexes allows the achievement of supramolecular structures through the Langmuir-Blodgett techniques. The molecular assembly roles the conduction and the electrochemical properties. The electron transport in the films was characterized and the results revealed a redox (hopping) mechanism involving the ruthenium sites and the π -orbitals of the ligands.

We believe that the free ligands in the hybrid films provides accessible π orbitals, which improves the electrochemical performance of these films. The ruthenium bipyridine compounds strongly absorb in the visible region due to MLCT bands and the excited species have the ability to oxidize sulfite. This reaction was investigated in thin film based device. The device (proof of concept) generates photocurrent in the presence of sulfite without external bias potential.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CL – transição centrada no ligante

CM – transição centrada no metal

DMSO – dimetilsulfóxido

DRIFT – Espectroscopia no Infravermelho por reflectância difusa

E_L – parâmetro eletroquímico dos ligantes

$E_{1/2}$ – potencial de meia onda, calculado através da relação $(E_{pa} + E_{pc})/2$

E_{pa} - potencial de pico anódico

E_{pc} - potencial de pico catódico

EPH – eletrodo padrão de hidrogênio

ESI-MS – Espectrometria de Massa por ionização eletrospray -
“Electrosprayionizationmassspectrometry”

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - “Fourier
transforminfraredspectroscopy

FTO – óxido de estanho dopado com flúor - “fluorinedopedtin oxide”

IL – transição interna do ligante

I_{pa} – corrente potencial anódico

ITO – óxido de índio dopado com estanho – “indium tin oxide”

LB – Langmuir-Blodgett

LMCT - transferência de carga do ligante para o metal

MLCT – transferência de carga do metal para o ligante

PBT - polibitiofeno

RMN de ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

THF – tetrahidrofurano

TMS – tetrametilsilano

TBA – perclorato de tetrabutylamônio

UV – ultravioleta

UV-vis – ultravioleta-visível

ϵ - coeficiente de absorvidade molar

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

π - deformação do ângulo fora do plano (FTIR e Raman) ou simetria do orbital envolvido numa transição eletrônica

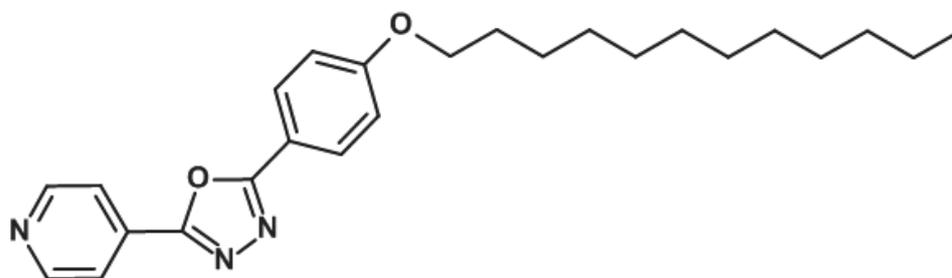
δ - deslocamento químico (RMN) ou deformação do ângulo no plano (FTIR e Raman)

ν - estiramento (FTIR e Raman)

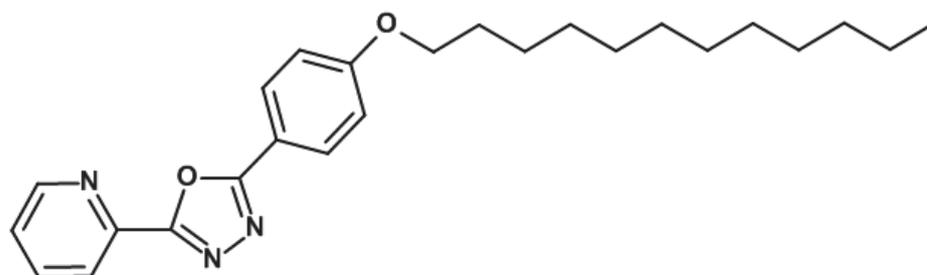
α – polarizabilidade eletrônica

ΔE_p – separação entre os potenciais de pico catódico e anódico

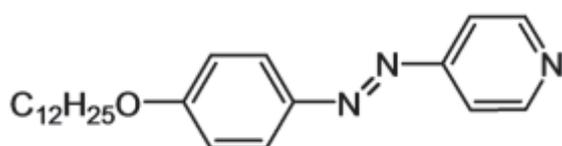
ESTRUTURAS



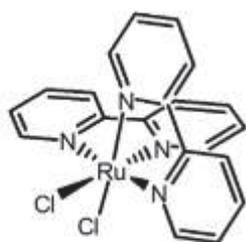
(L1): 4-((4-dodecylphenoxy)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)piridina



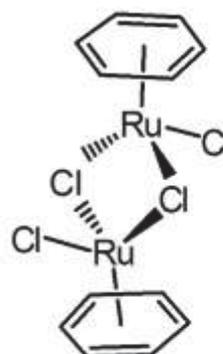
(L2): 2-((4-dodecylphenoxy)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)piridina.



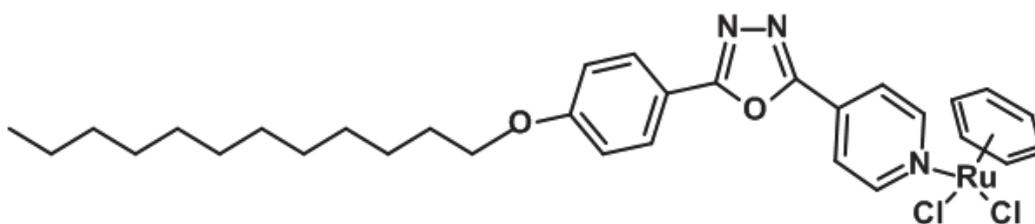
(Lazo): 4-(4'-dodecylphenoxy)azopyridina ou Ligante Azo



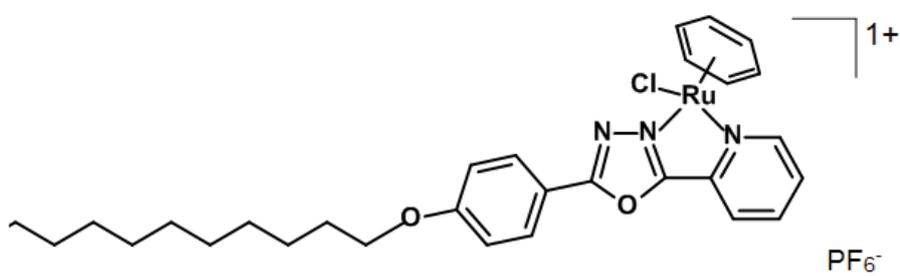
[Ru(bipy)₂Cl₂]



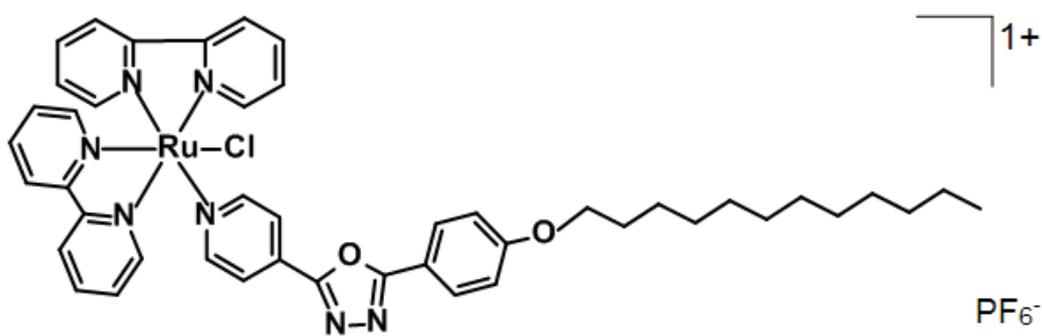
[({\eta}^6-areno)ClRu]₂Cl₂]



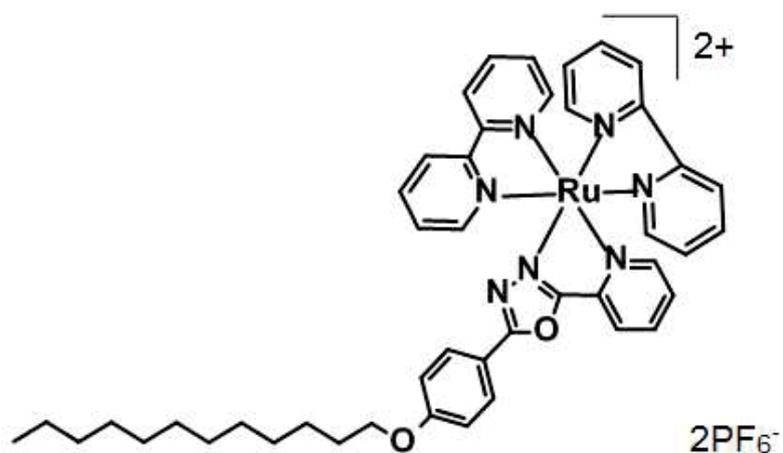
(RuArL1):[(η^6 -C₆H₆)(L1)RuCl₂]



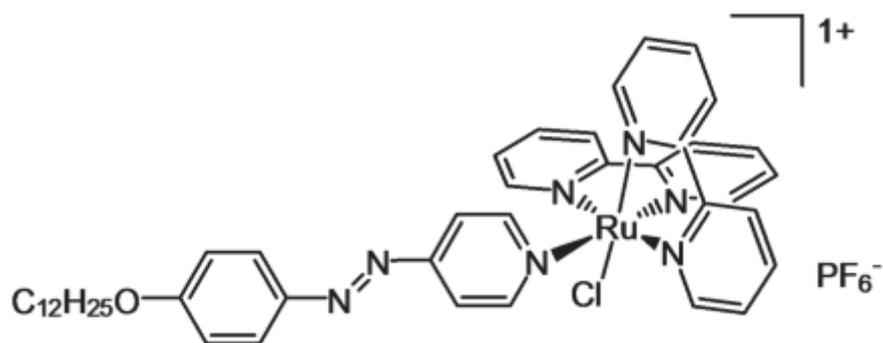
(RuArL2): [(η^6 -C₆H₆)(L2)RuCl]



(RubpyL1): [Ru(bipy)₂(L1)(Cl)]PF₆



(RubpyL2): $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})]2\text{PF}_6$



(RubpyLazo): $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Lazo})(\text{Cl})]\text{PF}_6$

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de orbitais moleculares simplificados para complexos polipiridínicos de Ru(II), mostrando as transições do tipo TCML (transição de transferência de carga metal-ligante), CM (centrada no metal) e CL (centrada no ligante).	6
Figura 2. Reação atualmente utilizada para a formação do $[(\eta^6\text{-areno})\text{CIRu}]_2\text{Cl}_2$. 8	8
Figura 3. Estrutura da molécula 4,4'-(azobenzeno).	9
Figura 4. Estrutura de uma molécula anfifílica, constituída por uma parte hidrofílica (cabeça polar) e outra parte apolar hidrofóbica.	12
Figura 5. (A) Esquema da cuba de Langmuir e acessórios utilizados na fabricação de filmes de Langmuir e LB. (B) Foto da cuba de LB utilizada para elaboração dos filmes.	15
Figura 6. Compressão do filme de Langmuir na superfície aquosa: (A) Fase onde as moléculas são inicialmente dispersas; (B) fase inicial de compressão barreira móvel até alcançarem estado orientado; (C) formação arranjo regular. Adaptado da ref. ¹⁴⁴	16
Figura 7. Esquema de uma isoterma π -A de ácidos graxos e fosfolipídios. A forma geral dessas isotermas depende principalmente da temperatura da subfase e do comprimento da cadeia de hidrocarboneto. Adaptado da ref. ¹⁴⁵	17
Figura 8. Ilustração da deposição das camadas iniciais de um filme LB para substratos hidrofóbicos e hidrofílicos. ¹⁴⁵	20
Figura 9. Ilustração deposição de sucessivas monocamadas de filmes de Langmuir em um substrato hidrofóbico.	20
Figura 10. Fluxograma ilustrativo para síntese do precursor $[(\eta^6\text{-areno})\text{CIRu}]_2\text{Cl}_2$	26
Figura 11. Fluxograma ilustrativo para síntese do precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$	27

Figura 12. Fluxogramas ilustrativo para sínteses dos complexos RuAr1 e RuAr2.	29
Figura 13. Fluxogramas ilustrativo para sínteses dos complexos RubpyL1 e RubpyL2.....	31
Figura 14. Espectro ESI-MS M ⁺ da amostra de RuArL1. Seta indica a estrutura atribuída ao pico de maior intensidade. Nesse caso corresponde ao ligante L1H ⁺	39
Figura 15. Espectro ESI-MS M ⁺ da amostra RuArL2, Seta indica a estrutura atribuída ao pico de maior intensidade. Nesse caso corresponde ao íon [RuC ₃₁ N ₃ O ₂ H ₃₉ Cl] ⁺	40
Figura 16. Espectro ESI-MS M ⁺ da amostra RubpyL1, Seta indica a estrutura atribuída ao pico de maior intensidade. Nesse caso corresponde ao íon [RuC ₄₅ N ₇ O ₂ H ₄₉ Cl] ⁺	41
Figura 17. Espectro ESI-MS M ⁺ da amostra RubpyL2, Seta indica a estrutura atribuída ao pico de maior intensidade. Nesse caso corresponde ao íon [RuC ₄₅ N ₇ O ₂ H ₄₉] ²⁺	42
Figura 18. Estrutura do complexo RuArL1 e o espectro de RMN de ¹ H, em CDCl ₃	44
Figura 19. Estrutura do complexo RuArL2 e do espectro de RMN de ¹ H, em CDCl ₃	45
Figura 20. Estrutura e espectro de RMN de ¹ H do complexo RubpyL1, em CDCl ₃	48
Figura 21. Estrutura e espectro de RMN de ¹ H do complexo RubpyL2, em CDCl ₃	49
Figura 22. Espectros de infravermelho dos ligantes L1 e L2.....	51
Figura 23. Espectros de infravermelho do precursor [(η ⁶ -areno)ClRu] ₂ Cl ₂ , complexo RuArL1 e RuArL2.....	52

Figura 24. Espectros de infravermelho do precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$, complexos RuipyL1 e RubpyL2.....	53
Figura 25. Espectros UV-Vis dos precursores $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$. DMSO e CHCl_3 foram utilizados respectivamente.	55
Figura 26. Espectros eletrônicos do L1 e do complexo RuArL1 em CHCl_3	56
Figura 27. Espectros eletrônicos do L2 e do complexo RuArL2 em CHCl_3	57
Figura 28. Espectros eletrônicos do L1 e do complexo RubpyL1 em CHCl_3	58
Figura 29. Espectros eletrônicos do L2 e do complexo RubpyL2 em CHCl_3	59
Figura 30. (A) Voltamogramas cíclico registrados em solução de RubpyL1 em CH_2Cl_2 , $v = 5, 10, 20, 50$ e $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (B) Gráfico de I_{pa} versus $v^{1/2}$. Figura inserida: VC do precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ sobreposto ao de RubpyL1, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	62
Figura 31. Espectroeletróquímica UV-Vis do complexo RubpyL1, obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , aplicando potenciais na faixa de 1,04 a 1,63V (vs EPH).....	66
Figura 32. Estudo variação velocidade do ligante livre L1, $v =$ (preta) 25, (vermelha) 50 e (azul) $100 \text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$	69
Figura 33. Esquemas das estruturas e mapas de potencial eletrostático dos ligantes (a-b) L1 e (d-e) L2. (c) Estrutura gerada para o íon estearato.	70
Figura 34. Esquemas das estruturas gerados por mecânica molecular para os complexos (a) RuArL1, (b) RuArL2, (c) RubpyL1 e (d) RubpyL2.	70
Figura 35. Isoterma π versus A do ligante livre L1 e do complexo RuArL1, $v = 100 \text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$	71
Figura 36. Isoterma π versus A do ligante livre L2 e do complexo RuArL2, $v = 100 \text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$	72
Figura 37. Esquema da transição que ocorre em $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ na curva π versus A do ligante livre L2.	73

Figura 38. Isoterma π versus A do ligante livre L1 e do complexo RubpyL1, $v = 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.	74
Figura 39. Esquema de deposição de filmes de Langmuir-Blodgett sobre um substrato hidrofílico. A superfície é imergida - (A), e emergida - (B) tornando o substrato hidrofóbico depois da deposição da primeira camada, e fica novamente hidrofílica depois da segunda camada - (C). Adaptado da ref ¹⁸⁸ .	76
Figura 40. Curva da deposição do filme RuArL2 em um substrato sólido.	76
Figura 41. Representação esquemática da formação de agregados -J e/ou -H entre dímeros dos complexos anfifílicos de rutênio presentes nos filmes LB. No agregado -H as moléculas estão face-a-face e no agregado -J as moléculas estão dispostas lado-a-lado. Adaptado da ref. ¹⁹⁴ .	79
Figura 42. Espectro UV-vis do ligante L1, em solução (linha em preto) e do filme LB (linha vermelha).	80
Figura 43. Espectro UV-vis do ligante L2, em solução (linha em preto) e do filme LB (linha vermelha).	81
Figura 44. Espectro UV-vis do Lazo, em solução (linha em preto) e do filme LB (linha vermelha).	81
Figura 45. Espectro UV-vis do complexo RuArL1, em solução (linha em preto) e do filme LB (linha vermelha).	82
Figura 46. Espectro UV-vis do complexo RuArL2, em solução (linha em preto) e do filme LB (linha vermelha).	83
Figura 47. Espectro UV-vis do RubpyL1, em solução (linha em preto) e do filme LB (linha vermelha).	84
Figura 48. Espectro UV-vis do RubpyLazo, em solução (linha em preto) e do filme LB (linha vermelha).	85
Figura 49. Espectros Raman de filmes LB de 20 camadas de RuArL1 depositados em substrato de Au, utilizando laser em 514 nm e 633 nm.	87

Figura 50. Espectros Raman de filmes LB de 20 camadas de RuArL2 depositados em substrato de Au, utilizando laser em 514 nm e 633 nm.....	88
Figura 51. Espectro Raman do filme de 20 camadas de RubpyL1 depositado sobre Au. $\lambda = 633$ nm.	89
Figura 52. Representação esquemática da interação entre o feixe de infravermelho com a amostra na técnica de espectroscopia de reflectância especular a 80° . O feixe incidente rasante diminui a contribuição do substrato. O feixe pode ser polarizado e assim fornecer informações sobre a orientação das espécies imobilizadas.	91
Figura 53. Espectros de reflectância difusa (DRIFT) do pó e de reflectância especular a 80° de L1. Os espectros dos filmes foram registrados em polarizações paralela (P-), perpendicular (S-), em relação a normal, e sem polarização. As bandas do espectro DRIFT estão voltadas para baixo e as bandas dos espectros do filme estão voltadas para cima para facilitar a comparação.....	93
Figura 54. Espectros de reflectância difusa (DRIFT) do pó e de reflectância especular a 80° de L2. Os espectros dos filmes foram registrados em polarizações paralela (P-), perpendicular (S-), em relação a normal, e sem polarização. As bandas do espectro DRIFT estão voltadas para baixo e as bandas dos espectros do filme estão voltadas para cima para facilitar a comparação.....	94
Figura 55. Espectros de reflectância difusa (DRIFT) do pó e de reflectância especular a 80° de RuArL1. Os espectros dos filmes foram registrados em polarizações paralela (P-), perpendicular (S-), em relação a normal, e sem polarização. As bandas do espectro DRIFT estão voltadas para baixo e as bandas dos espectros do filme estão voltadas para cima para facilitar a comparação.....	95
Figura 56. Espectros de reflectância difusa (DRIFT) do pó e de reflectância especular a 80° de RuArL2. Os espectros dos filmes foram registrados em polarizações paralela (P-), perpendicular (S-), em relação a normal, e sem polarização. As bandas do espectro DRIFT estão voltadas para baixo e as bandas dos espectros do filme estão voltadas para cima para facilitar a comparação.....	96

Figura 57. Espectros de reflectância difusa (DRIFT) do pó e de reflectância especular a 80° de RubpyL1. Os espectros dos filmes foram registrados em polarizações paralela (P-), perpendicular (S-), em relação a normal, e sem polarização. As bandas do espectro DRIFT estão voltadas para baixo e as bandas dos espectros do filme estão voltadas para cima para facilitar a comparação.....	97
Figura 58. Voltamogramas cíclicos de filmes de RubpyL1 preparados por diferentes números de deposições. $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$	99
Figura 59. (A) Gráfico de intensidade de corrente de pico anódico vs velocidade de varredura nos filmes de RubpyL1. (B) Gráfico da concentração eletroquímica de superfície (Γ) em uma função da cobertura superficial esperada.....	101
Figura 60. Estrutura idealizada de alguns filmes LB consistindo do ligante e do complexo RubpyLazo. (A) uma única monocamada de RubpyLazo (RLazo), (B) monocamada de RLazo depositado sobre uma monocamada de Lazo (LazoRLazo), e (C) monocamada de RLazo depositado em cinco monocamadas de Lazo (Lazo ₅ RLazo).....	103
Figura 61. Caracterização eletroquímica dos filmes LB. (A) Voltamogramas cíclicos (VC) do filme LazoRLazo, $v = 5, 20, 50, \text{ e } 100 \text{ mV.s}^{-1}$. (B) Cronoamperometria (CA) do filme Lazo ₉ RLazo; $\eta = E - E_{1/2} = 0,20, 0,16, 0,12, 0,08, \text{ e } 0,04 \text{ V}$. $E_{1/2} = 1,01 \text{ V}$. (C) Voltamogramas cíclicos (VC) do filme Lazo ₉ RLazo, $v = 5, 20, 50, \text{ e } 100 \text{ mV.s}^{-1}$. (D) Gráfico de Tafel para filme Lazo ₉ RLazo construído com os dados extraídos da CA.	105
Figura 62. Caracterização eletroquímica dos filmes LB. (A) Voltamograma cíclico (VC) do filme LazoRL1: uma monocamada de Lazo recoberta por uma monocamada de RubpyL1, $v = 5, 20, 50, \text{ e } 100 \text{ mV.s}^{-1}$. (B) Cronoamperometria (CA) do filme LazoRL1; $\eta = E - E_{1/2} = 0,20, 0,16, 0,12, 0,08, \text{ e } 0,04 \text{ V}$. $E_{1/2} = 1,02 \text{ V}$. (C) Gráfico de Tafel para filme LazoRL1 construído com os dados extraídos da CA.	106
Figura 63. Esquema representativo do dispositivo montado com camadas de filme RubpyL1.....	111

Figura 64. Gráfico de fotocorrente do filme de contendo 20 camadas do complexo RubpyL1 sobre ITO em solução eletrolítica de KNO_3 sem aplicação de potencial.	112
Figura 65. Representação esquemática dos níveis de energia dos materiais utilizados no dispositivo.....	113
Figura 66. Gráfico de fotocorrente dos filmes de PBT (linha preta), PBT contendo 20 camadas do complexo RubpyL1 (linha vermelha), sobre ITO em solução eletrolítica de KNO_3 em diferentes potenciais (0 até 1 V). A faixa de janela dos potenciais é a faixa que é observado o processo redox do complexo RubpyL1..	114

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^1H para	46
Tabela 2. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^1H para	50
Tabela 3. Dados eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos dos filmes de RubpyL1.....	99
Tabela 4. Dados eletroquímicos extraídos da VC e CA para os filmes LB gerados dos ligante Lazo e complexo RLazo.....	105
Tabela 5. Dados eletroquímicos extraídos da VC e CA para os filmes LB de Lazo e RL1.....	107

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Química Supramolecular e Nanotecnologia Molecular	1
1.2. Complexos de Rutênio	3
1.2.1. Complexos de Rutênio Polipiridínicos	3
1.2.2. Complexos derivados de Areno-Rutênio	7
1.3. Ligantes derivados de fenil-azo e feniloxadiazo	9
1.4. Ligantes anfifílicos	11
1.5. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	13
1.5.1. Concepção e caracterização de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	14
1.6. Proposta de estudo	21
2. OBJETIVOS	23
2.1. Objetivos específicos	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Reagentes e Solventes	25
3.2. Sínteses	26
3.2.1. Complexo precursor $[(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$	26
3.2.2. Complexo precursor cis- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	27
3.2.3. Coordenação do precursor $[(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ aos ligantes: 4- $\{(4\text{-dodeciloifenil})\text{-}1,3,4\text{-oxidiazol}\}$ piridina, (L1), e 2- $\{(4\text{-dodeciloifenil})\text{-}1,3,4\text{-oxidiazol-}2\text{-il}\}$ piridina, (L2).	28
3.2.4. Coordenação da unidade $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}^+$ aos ligantes: 4- $\{(4\text{-dodeciloifenil})\text{-}1,3,4\text{-oxidiazol}\}$ piridina, (L1), e 2- $\{(4\text{-dodeciloifenil})\text{-}1,3,4\text{-oxidiazol-}2\text{-il}\}$ piridina, (L2).	29
3.3. Técnicas de caracterização	31
3.4. Deposição dos filmes	33
3.5. Produção filmes para estudos eletroquímicos e caracterização do mecanismo de transferência de carga.	36
4. Caracterização estrutural	37
4.1. Espectrometria de Massa (ESI-MS)	38
4.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	42

4.3. Espectroscopia vibracional no Infravermelho	50
4.4. Espectroscopia Eletrônica UV-Visível	53
5. Propriedades eletroquímicas	60
5.1. Voltametria cíclica em solução.....	60
5.2. Espectroeletroquímica UV-Vísivel.....	64
6. Produção de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett dos ligantes e complexos estudados.....	67
6.1. Filmes de Langmuir.....	67
6.2. Filmes de Langmuir – Blodgett (LB).....	74
7. Caracterização dos filmes de Langmuir-Blodgett.....	77
7.1. Espectroscopia Eletrônica UV-Visível	77
7.2. Espectroscopia Raman	85
7.3. Espectroscopia de reflectância especular no Infravermelho	90
7.4. Caracterização eletroquímica dos filmes LB de complexos derivados de bipyridina rutênio.....	97
7.5. Desenho e concepção de um dispositivo conversor de luz em corrente: Sensor fotoeletroquímico.	109
8. Considerações Finais	115
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Química Supramolecular e Nanotecnologia Molecular

A nanotecnologia é um campo importante entre as ciências e tecnologia. Inicialmente a nanotecnologia foi marcada através da palestra apresentada pelo físico Richard Feynman em 1959, nomeada como "There's plenty of room at the bottom" ("Há muito espaço lá embaixo"), no encontro anual da American Physical Society¹. Nessa palestra o físico Feynman, antecipou a utilização e produção de materiais com dimensões nanométricas, através do desenvolvimento e construção de objetos com dimensões atômicas. O primeiro artigo publicado no campo da nanotecnologia, em 1981, seguindo as ideias de Feynman, foi divulgado por Eric Drexler,² que propôs a manipulação atômica através da construção de nanomáquinas inteligentes que foram preparadas átomo por átomo, cujos fenômenos são dominados por efeitos quânticos.^{3,4}

A nanotecnologia envolve várias linhas de pesquisa sendo considerada assim uma área multidisciplinar. Dentre essas linhas de pesquisa destaca-se a Nanotecnologia Molecular, que utiliza uma abordagem química, através da exploração de átomos, íons e moléculas em unidades de construção, ou seja, na construção de estruturas mais complexas, chamado de nanossistemas. A nanotecnologia molecular utiliza uma estratégia de constituição desses nanossistemas de baixo para cima, conhecida como *bottom-up*, e explora essas nanoestruturas a partir do controle e auto-organização das unidades obtidas pela

química supramolecular. A idealização dessas unidades moleculares de construção através de suas agregações podem exercer funções básicas como reconhecimento molecular, transporte químico e transformação.⁵⁻⁶

Devido a essas funções, a ciência supramolecular é inspirada em sistemas biológicos, que atribui à capacidade de reconhecimento molecular a determinados sítios organizados, responsáveis pelas transformações químicas. Nos sistemas biológicos, as transformações químicas acontecem pelo encadeamento de biomoléculas, de forma sequencial, na maioria das vezes pelo arranjo de membranas ou estruturas protéicas. Um exemplo é a cadeia fotossintética, que permite o acoplamento de vários sítios, ajustando a quantidade de reações paralelas e transformando assim, energia solar em energia química, por meio de um conjunto complexo de transformações nos centros reacionais.^{7,8}

As estratégias dos princípios da Química Supramolecular e a da Nanotecnologia Molecular se assemelham. Esses princípios da química supramolecular deve-se a Lehn, Nobel de Química em 1987.⁹ O termo supramolecular significa “além da molécula” e a Química Supramolecular visa explorar propriedades e funções que não se restringem a unidade molecular, mas ao conjunto de interações que formam o arranjo molecular ou material. A química supramolecular é a ciência centrada na agregação de espécies moleculares, responsáveis por obter uma propriedade ou função específica.⁷

Assim como na nanotecnologia molecular, a química supramolecular utiliza como estratégia de construção a *bottom-up*. Essa estratégia requer a manipulação das unidades em escala nanométrica e está diretamente associada a idéia de self-assembly (automontagem). A automontagem é a agregação espontânea de duas ou mais moléculas de modo a criar uma estrutura supramolecular, composta por ligações não covalentes (tais como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, etc.), levando a estruturas complexas altamente organizadas. A automontagem pode envolver unidades simples que se associam de maneira pouco orientada, ou pode envolver unidades modulares, concebidas em conformações definidas que irão induzir a automontagem de uma estrutura altamente complexa e específica. A arquitetura supramolecular preserva a identidade das unidades de construção, inspirados em sistema de automontagem. A arquitetura proporciona o surgimento de novas propriedades, geradas a partir da sinergia entre as unidades.^{7,10,11}

Um exemplo de construção de estruturas supramoleculares foi descrito por Bolink *et al.*¹², que utilizaram a técnica de LB para produção de dispositivos emissores de luz através de diferentes arquiteturas e controle de deposição de camadas de complexos de rutênio e irídio, demonstrando que os ajustes de cores da luminescência desses dispositivos variaram de acordo com o tipo de empilhamento e da espessura do filme depositado.

Além das interações intermoleculares clássicas, podem ser observadas outras interações, como a ligação de coordenação, que permite a obtenção de diversas geometrias e está relacionada a propriedades ópticas, eletroquímicas e catalíticas. Desse modo, a química de coordenação vem ganhando importância crescente no campo da química supramolecular. Os complexos de rutênio são promissores nessa área, pois possuem propriedades que podem ser exploradas, como processos redox, fotoquímicos e catalíticos^{7,13}. Complexos de rutênio com ligantes polipiridínicos, como a 2,2'-bipiridina, possuem propriedades fotoquímicas e eletroquímicas e são muito estáveis sendo largamente empregados (ver cap. 1.2.1.).^{7,13} E ainda, os complexos de arenorutênio apresentam características cinéticas de interesse e vêm sendo explorados em diversos estudos de catálise e atividade biológica (ver cap. 1.2.2.).¹⁴⁻³⁵

1.2. Complexos de Rutênio

1.2.1. Complexos de Rutênio Polipiridínicos

O desenvolvimento da química do rutênio se deu principalmente devido as pesquisas desenvolvidas por Taube³⁶, investigando os mecanismos das reações inorgânicas e o papel da retroligação nos complexos de metais de transição.

No final da década de 60, foram reportados os primeiros complexos esquematizados e preparados em laboratório, bem como estudados por meio de

técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Henry Taube tornou-se conhecido na área científica pela notável teoria e explicação de processos de transferência de elétrons em complexos químicos de esfera externa (onde não ocorre a formação de uma ligação química no complexo ativado, gerando uma espécie intermediária) e esfera interna (em que um ligante une o doador e o aceitador), colaborando com o desenvolvimento na área de transferência eletrônica.^{37,38}

Em 1969, Creutz e Taube³⁹ divulgaram o primeiro exemplo de transferência eletrônica de esfera interna em um complexo binuclear de valência mista, $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\mu\text{-pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, (pz = pirazina)⁴⁰. A transferência eletrônica entre os sítios metálicos resulta numa banda de absorção na região do infravermelho.

Esses estudos de complexos de valência mista levaram a exploração de moléculas de dois ou mais centros metálicos ligados através de alguma comunicação eletrônica entre esses metais (ligação metal-metal do tipo doador-receptor), essa conexão ocorre por meio de um ligante-ponte. Esses complexos são classificados de acordo com a intensidade da interação eletrônica entre os centros metálicos doadores e aceptadores. Robin e Day⁴¹ propuseram três categorias de sistemas de valência mista: Classe I: Ocorre quando há uma interação fraca entre os centros metálicos e o complexo demonstra propriedades dos centros isolados. Classe II: Um acoplamento eletrônico fraco ocorre e perturba os centros redox, podendo demonstrar propriedades dos centros individuais. Classe III: O acoplamento eletrônico é muito forte entre os centros metálicos e novas propriedades surgem.⁴²⁻⁴⁴

A transferência de elétrons pode ocorrer de duas maneiras diferentes entre um ligante ponte nos complexos, através de um mecanismo de tunelamento ressonante ou pelo processo de *hopping*. Quando um elétron é transferido por meio da barreira que separa os dois centros metálicos ocorre o processo de tunelamento ressonante. O segundo caso, mecanismo de *hopping*, a transferência de elétron ocorre quando o orbital do ligante ponte de baixa energia é preenchido com um elétron do redutor ou, no caso de um oxidante, com uma vacância, e a carga se difunde ou é transferida pelo ligante ponte. Um exemplo de mecanismo de *hopping* foi observado em estudos com complexo binuclear de Cr(II) e Co(III) separados pelo ligante fumarato (ligante ponte entre os metais). A transferência eletrônica ocorre quando o elétron do ligante fumarato passa entre

os dois centros metálicos, seguida da redução do oxidante pela espécie radicalar. A presença de um orbital π^* acessível no ligante ponte favorece o mecanismo de *hopping*.^{45,46}

Posteriormente aos estudos sobre transferência de elétrons em complexos, iniciou-se um crescente desenvolvimento em rotas sintéticas de complexos de Ru(II) e Ru(III), promovendo um maior estudo das propriedades desses complexos e facilitando a obtenção dessas espécies.

Na década de 70, deu-se início a diversos estudos de complexos de rutênio envolvendo fundamentos da fotoquímica, sendo publicados diversos trabalhos por Ford *et al.*^{47,48}, desencadeando uma série de estudos na área da fotoquímica inorgânica tanto em termos fundamentais quanto em suas aplicações. Além disso, a presença de complexos de rutênio tem crescido em vários outros ramos da química. Os complexos polipiridínicos de Ru(II) se destacam em diversas áreas como fotofísica⁴⁹, fotocatalise⁵⁰, eletroquímica⁵¹, e na transferência de energia e de elétrons⁵².

A motivação no desenvolvimento dos estudos de complexos de rutênio polipiridínicos têm sido devido as diversas propriedades que esses complexos possuem, como, propriedades redox reversíveis, estabilidade química, reatividade, elevada absorção nas regiões do visível e do ultravioleta e longo tempo de vida no estado excitado.^{51, 53-54}

Nos complexos polipiridínicos de rutênio, os ligantes polipiridínicos apresentam orbitais σ -doadores situados nos átomos de nitrogênio e orbitais π -receptores deslocalizados nos anéis aromáticos, e o Ru(II) possui configuração eletrônica d^6 de spin baixo. Os espectros eletrônicos possuem variadas transições, como mostrado na Figura 1. A transição envolvendo os orbitais $\pi^*_L \leftarrow \pi_M$ corresponde à transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT). A transição $\sigma^*_M \leftarrow \pi_M$ é centrada no metal (CM) e a transição $\pi^*_L \leftarrow \pi_L$ é centrada no ligante (CL). A energia de excitação das transições (CM, MLCT e CL) dependem de algumas características, como, força do campo ligante, propriedades redox (ligantes e metal) e propriedades intrínsecas dos ligantes.⁵⁴

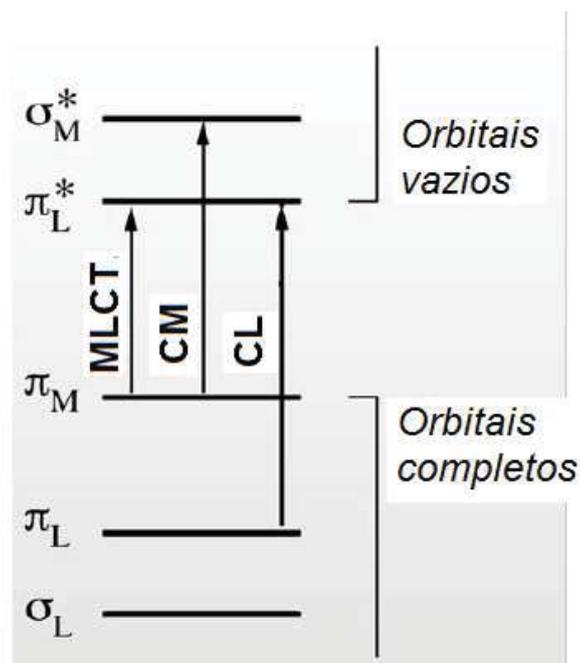


Figura 1. Diagrama de orbitais moleculares simplificados para complexos polipiridínicos de Ru(II), mostrando as transições do tipo MLCT (transição de transferência de carga metal-ligante), CM (centrada no metal) e CL (centrada no ligante).⁵⁴

Um complexo polipiridínico de rutênio bastante utilizado é o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Esse exibe luminescência intensa e uma alta estabilidade a luz. Esse complexo é estudado para a compreensão da inter-relação entre a composição da esfera de coordenação e a estrutura eletrônica no estado excitado.^{51, 55-56} O $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ possui propriedades interessantes na formação de filmes, como boa homogeneidade, aderência e comunicação com a superfície do eletrodo.⁵⁷⁻⁶² Em virtude dessas características esses complexos são explorados em eletrocatalise⁶³ e dispositivos eletroluminescentes.^{64,65}

Uma ampla variedade de estruturas desses complexos polipiridínicos é encontrada e suas propriedades dependem dos grupos substituintes do ligante polipiridínico. Uma variação dessas estruturas é o complexo precursor diclorobisbipiridina rutênio(II) $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$. A substituição dos ligantes cloro quando coordenados ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ torna o complexo lábil na presença de solventes apropriados. Essa labilidade permite a substituição desses ligantes Cl por diferentes ligantes substituintes, permitindo a obtenção de novos compostos, que levam a produção de novas características.⁶⁶

A utilização de sistemas de transferência de elétrons para conversão de luz vem sendo bastante explorada nas últimas duas décadas, levando ao desenvolvimento de novos dispositivos com o intuito de diminuir os custos e ampliar a aplicabilidade para conversão de energia.^{67,68} Um dos trabalhos pioneiros nessa área foi o de Michael Grätzel.⁶⁹ As células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) produzidas por Grätzel são formadas por um material semicondutor (eletrodo de dióxido de titânio, TiO₂), depositado em um substrato condutor de dióxido de estanho (SnO₂) e, corante sensibilizador, normalmente um complexo polipiridínico de rutênio (II).⁷⁰

Outro exemplo de aplicação de conversão de energia solar em energia elétrica foi demonstrado por Onozawa, Komatsuzaki e colaboradores⁷¹, que utilizaram novos complexos polipiridínicos de Ru(II) como sensibilizadores de células solares e caracterizaram suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas. Taniguchi e colaboradores⁷² utilizaram complexos derivados de [Ru(bpy)₃]²⁺ com diferentes polímeros para formação de filmes finos. Esses autores realizaram estudos com filmes para conversão de luz, em que observaram resposta rápida de fotocorrente na presença de uma solução eletrolítica contendo um doador de elétrons.

1.2.2. Complexos derivados de Areno-Rutênio

Outro grupo de complexos de rutênio que vem despertando amplo interesse é o dos complexos derivados η^6 -areno. Esses complexos possuem alta reatividade e são aplicados em catálise⁷³, arranjos supramoleculares⁷⁴, atividade antiviral¹⁵ e antitumoral^{14,20}. Diversos trabalhos são voltados para compostos organometálicos e/ou que utilizam substituições no anel aromático.^{73, 74,75}

Os complexos de η^6 -arenorutênio(II) foram propostos em 1957 por Fisher e Böttcher.⁷⁵ Primeiramente o complexo bis- η^6 -arenorutênio(II) foi sintetizado a

partir de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, benzeno, AlBr_3 e alumínio como redutor. Anos depois, Bennet e Matheson⁷⁶ desenvolveram uma nova rota, aumentando o rendimento. Atualmente o método de síntese baseia-se nessa rota e utiliza a reação de redução do RuCl_3 por um ciclodieno (Figura 2). A reação leva a formação de um dímero que é estável, mas reage com uma grande variedade de ligantes.⁷⁷

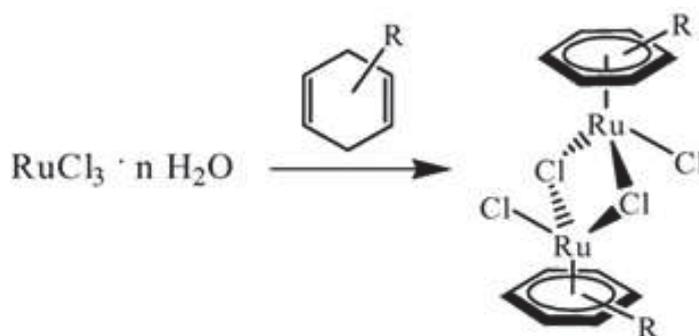


Figura 2. Reação atualmente utilizada para a formação do $[(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$.

A unidade $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}-\text{Cl}]$ confere interessantes propriedades. A rica funcionalidade da unidade $\eta^6\text{-arenorutênio}$ reside na característica da ligação areno-Ru (σ -doadora e π -aceitadora) que confere relativa labilidade a ligação oposta e facilita a substituição por ligantes de interesse sendo crucial para síntese e atividade catalítica.⁷⁸ Além disso, a presença do ligante aromático estabiliza e protege o centro metálico, prevenindo sua oxidação a Ru(III). Com a substituição dos sítios de coordenação opostos ao ligante areno, podem-se ajustar as propriedades desses complexos.⁷⁹⁻⁸¹

Compostos com ligantes arenos têm sido sintetizados e suas atividades antitumoral investigadas. O ligante areno é utilizado em transporte de drogas por meio da membrana celular, devido ao caráter hidrofóbico do anel benzênico. Esses complexos de arenorutênio podem inibir vários tipos de enzimas e por isso são explorados como fármacos anticancerígenos.^{82,83}

Vários trabalhos vêm sendo realizados na modificação das estruturas de complexos arenorutênio de maneira a modular ou criar sinergismo entre as partes. Singh e colaboradores⁸⁴ mostraram que as propriedades desses complexos dependem da escolha do ligante. Eles propuseram um sensor

colorimétrico de íons Li^+ em água. Por serem importantes em processos bioquímicos, foram selecionados ligantes derivados de 2,3-di-hidroxipiridina os quais agem como receptores específicos para detecção dos íons de Li^+/Na^+ .

Essa diversidade de montagens de sistemas supramoleculares se baseia apenas na escolha adequada dos ligantes.

1.3. Ligantes derivados de fenil-azo e feniloxadiazo

Compostos azo, especialmente aqueles que têm o grupo fenil-azo, devido a sua estrutura, possuem uma ampla variedade de aplicações. Esse grupo vem sendo empregado na construção de blocos de sistemas supramoleculares, em complexos metálicos luminescentes, e para concepção de sistema de auto-montagem supramolecular.⁸⁵

Os derivados de fenil-azo (Figura 3), têm uma estrutura composta de dois átomos de nitrogênio ativos e um sistema π -conjugado, que permite um transporte intermolecular de elétrons e a ocorrência de processos de transferência eletrônica.⁸⁶ Os dois átomos de nitrogênio e dois anéis de benzeno originam transições eletrônicas do tipo: $\text{fen}(\pi^*) \leftarrow \text{fen}(\pi)$, $\text{fen}(\pi^*) \leftarrow \text{azo}(\pi)$, e $\text{fen}(\pi^*) \leftarrow \text{azo}(n)$.⁸⁷ As duas últimas transições são observadas numa faixa da região do visível.

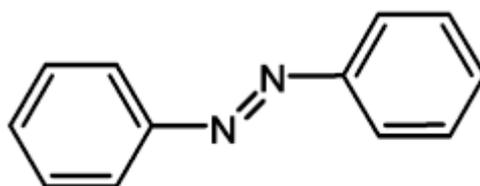


Figura 3. Estrutura da molécula 4,4'-(azobenzeno).

Os derivados de azobenzeno são eficientes na fotoisomerização por ultravioleta, apresentando uma isomeria *cis-trans* nos ligantes fenil-azo decorrente da dupla ligação entre os átomos de nitrogênio. A conversão da configuração *trans*, mais estável, na configuração *cis*, de maior energia, ocorre por meio de irradiação de luz ultravioleta. Na aplicação de uma energia na forma de calor faz com que o isômero *cis*-azo-aromático seja revertido no isômero *trans*.⁸⁸⁻⁹⁰

A substituição do grupo benzeno pela piridina desses grupos possibilita que aconteça a ligação do grupo fenilazo a complexos metálicos. Esse ligante azopiridina exibe caráter σ -doador e π -aceitador, sendo que o caráter π -aceitador é mais evidente e ocorre através do orbital π^* do azo.⁹¹ Consequentemente, ligantes deste tipo são capazes de estabilizar a ligação com íons metálicos nos seus estados de oxidação mais baixos. O sistema π -conjugado nesse ligante participados processos de transferência de energia e de elétrons.⁹²

Sua rica estrutura eletrônica permite uma grande variedade de aplicações, como na produção de dispositivos optoeletrônicos⁹³, cristais líquidos^{94,95}, displays^{96,97}, armazenamento de dados^{98,99}, dispositivos ópticos não-lineares^{100,101}.

Outro grupo, similar ao azo-benzeno, com uma grande variedade de aplicação é o oxadiazol. Os oxadiazóis são compostos com estrutura heterocíclica de cinco membros, sendo dois átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio. Eles podem ser considerados derivados do furano, diferenciando pela substituição dos dois grupos metileno (CH=) por dois nitrogênios tipo piridina (-N=). São descritos na literatura quatro diferentes isômeros de oxadiazol: 1,2,4-oxadiazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol e 1,2,5-oxadiazol. No entanto, os isômeros mais estudados e encontrados na literatura são: 1,3,4-oxadiazol e 1,2,4-oxadiazol.^{102,103}

O derivado 1,3,4-oxadiazol é uma molécula com estrutura ciclicamente conjugada e termicamente estável, e apresenta vários tipos de atividades biológicas,¹⁰⁴ como, anticancerígena¹⁰⁵, anti-inflamatória¹⁰⁶, herbicidas¹⁰⁷, assim como em outras áreas, como, na produção de diodos orgânicos emissores de luz¹⁰⁸, polímeros e na ciência dos materiais,¹⁰⁹ dependendo do substituinte presente na molécula.

Como mencionado a troca de ligantes em um complexo de rutênio, proporciona diferenças nas propriedades desses compostos. A substituição do ligante depende do seu caráter removedor de densidade eletrônica. Estudos realizados por Sizova *et al.*¹¹⁰ demonstraram diferença de estabilidade em complexos de *cis*-[Ru(2,2'-bpy)₂(L)(Cl)]⁺ (L = 4-aminopiridina (NH₂py), 4-metilpiridina (Mepy), piridina (py), 4,4'-bipiridina (bipy) e 4-cianopiridina (CNpy)). Os autores observaram que o valor do E_{1/2} (Ru^{3+/2+}) aumenta de 0,87-1,05V de acordo com a série L = NH₂py, Mepy, py, bipy e CNpy, ou seja, com o aumento do caráter π-aceitador dos substituintes. O ligante derivado de oxadiazol possui um caráter π-aceitador forte em termos comparativos a outros ligantes, com um valor superior ao do N-piridínico da 2,2'-bipiridina e do ligante fenil-azo.¹¹¹ Isso revela um maior poder removedor de densidade eletrônica do resíduo oxadiazolpiridina em relação ao resíduo azo.

O presente estudo se voltou para complexos contendo ligantes anfifílicos que podem ou não atuar como ligantes ponte através dos grupos fenilazo e feniloxadiazol.¹¹²⁻¹¹⁴ A possibilidade de ancorar esses ligantes a complexos de areno-rutênio e rutênio bisbipiridina possibilitam gerar novos complexos neutros ou carregados, com propriedades anfifílicas e eletrônicas de interesse. Além disso, estes ligantes podem introduzir funcionalidades adicionais para a esfera de coordenação em volta do centro metálico, resultando em sistemas para diferentes aplicações¹¹⁵⁻¹¹⁶

1.4. Ligantes anfifílicos

Ligantes piridínicos de cadeia longa conferem caráter anfifílico que são propensos a auto-organização devido às interações hidrofóbicas entre as cadeias. As moléculas anfifílicas clássicas, Figura 4, baseiam-se em uma parte hidrofílica polar (iônica ou não-iônica) de maior interação com a água ou outro solvente polar, conhecida como “cabeça polar”, e uma longa cauda carbônica hidrofóbica,

denominada de “cauda apolar”. Devido às características desses ligantes de cadeia longa na interface líquido-ar, essas moléculas tendem a se associar espontaneamente através das interações hidrofóbicas constituindo estruturas mais complexas com arranjos e organizações definidas. Exemplos incluem a formação de moléculas anfifílicas em micelas, monocamadas e bicamadas na forma de vesículas.^{117,118}

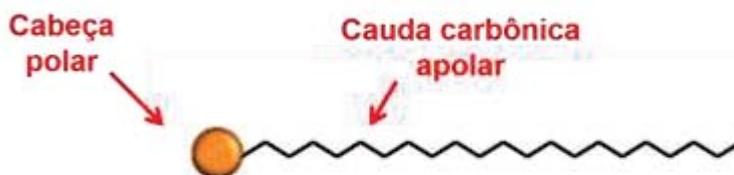


Figura 4. Estrutura de uma molécula anfifílica, constituída por uma parte hidrofílica (cabeça polar) e outra parte apolar hidrofóbica.

Essas estruturas anfifílicas são usualmente empregadas para a produção de filmes finos. Um método utilizado para a fabricação e controle desses filmes finos e que se têm mostrado promissora é a técnica de Langmuir-Blodgett. Nessa técnica as moléculas tradicionalmente utilizadas são as anfifílicas, como mencionado anteriormente, onde essas moléculas oferecem um equilíbrio entre um grupo polar (possibilita um espalhamento eficiente na superfície líquido-ar) e a parte hidrofóbica, que impede a dissolução da cadeia na subfase aquosa.¹¹⁹ Desse modo, ligantes piridínicos de cadeia longa podem ser explorados para conferir caráter anfifílico a complexos inorgânicos, permitindo a fabricação de filmes finos contendo centros metálicos.

1.5. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

A necessidade de arranjo estrutural, aquisição de propriedades em escala molecular e estruturas organizadas impulsionaram o desenvolvimento de métodos de produção de filmes ultrafinos.¹²⁰

A fabricação de filmes finos se deu no início do século XX por Langmuir e mais tarde por Blodgett, o que deu origem ao nome de técnica de Langmuir-Blodgett (LB).^{120,121} Entretanto, estudos anteriores já indicavam a obtenção de filmes, como o observado por Benjamim Franklin, em 1774, que notou que o óleo se difundia como um filme ao ser espalhado em um tanque de água. Em 1870, uma série de experiências quantitativas foi realizada por Lorde Rayleigh com óleo em água. Ele conseguiu calcular a espessura do filme de óleo formado sobre a superfície da água, através da medida da área ocupada por certo volume de óleo. Posteriormente, Agnes Pockels, desenvolveu um equipamento com a capacidade de aferir a área desses filmes de óleo com exatidão. O surgimento da cuba de Langmuir foi impulsionado pelo desenvolvimento desse equipamento. Somente a partir de 1930, que os primeiros estudos surgiram e foram aprofundados.^{122,123}

A produção dos filmes sobre a superfície da água (conhecido como monocamada) foi inicialmente desenvolvido por Langmuir e sua assistente de pesquisa Katharine Blodgett, sendo que essa técnica é até os tempos de hoje utilizada para estudo de fenômenos de superfície. Blodgett aperfeiçoou a técnica, que ficou conhecido como filme de Langmuir-Blodgett (LB), através da transferência de monocamadas de ácidos graxos da superfície da água para um substrato sólido. Em seguida, Blodgett conseguiu a transferência para um substrato sólido com sucessivas deposições de monocamadas, formando filmes LB de multicamadas.¹²⁴ Podemos dizer então, que a formação da monocamada na superfície da água é chamada de filme de Langmuir, já quando esse filme de Langmuir é transferido ao substrato sólido passa a ser chamado de filme de Langmuir-Blodgett.

A técnica de Langmuir-Blodgett (LB)¹²⁵ permite a produção de filmes com uma alta organização estrutural, um grande grau de orientação, e a aquisição de filmes nanoestruturados, assim como controle na espessura dos filmes produzidos. Devido a essas características é considerada uma técnica extremamente promissora.^{126,127} Desta maneira, essa técnica pode ser aplicada na confecção de vários tipos de filmes em diferentes aplicações, como, na fabricação de dispositivos eletrônicos¹²⁸⁻¹³¹, que necessita de uma alta organização molecular para um melhor desempenho, além de aplicações como sensores químicos e biológicos¹³²⁻¹³⁵, células fotovoltaicas^{127, 136-137}, entre outros.¹³⁸⁻¹⁴⁰

1.5.1. Concepção e caracterização de filmes de Langmuir e Langmuir- Blodgett

Filmes de Langmuir são formados pelo espalhamento de moléculas em uma interface gás-líquido, ou mais conhecido como interface ar-água. As moléculas habitualmente utilizadas para a produção dos filmes são as moléculas anfifílicas. Essas moléculas são constituídas por uma parte hidrofóbica, que diminuem a solubilidade na água (subfase aquosa) formada de cadeias alifáticas, e uma parte hidrofílica que facilita a propagação do filme na superfície aquosa em consequência de uma maior interação com a água. Como dito anteriormente, os filmes LB dessas moléculas possuem um alto grau de organização e são formados pela transferência dos filmes de Langmuir para substratos sólidos.¹⁴¹

Para fabricação dos filmes de Langmuir emprega-se um equipamento chamado de Cuba de Langmuir (Figura 5), que é formada por um recipiente feito com material hidrofóbico, como o Teflon (poli(tetrafluoroetileno)), que contém a subfase líquida (geralmente água ultra pura).

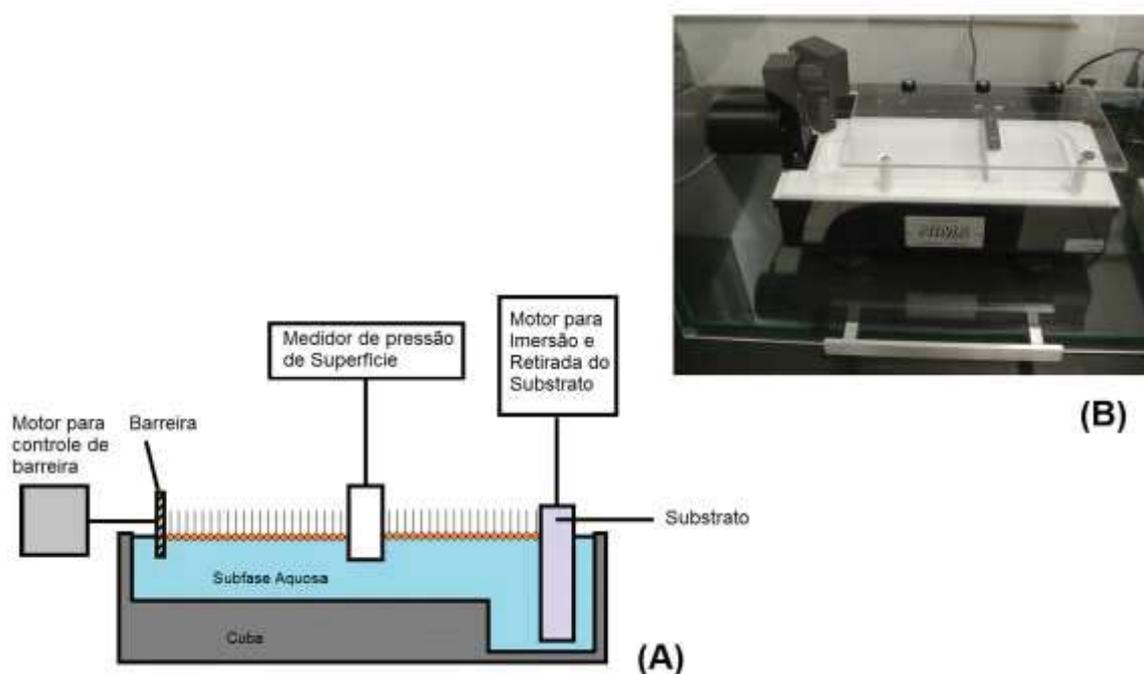


Figura 5. (A) Esquema da cuba de Langmuir e acessórios utilizados na fabricação de filmes de Langmuir e LB. **(B)** Foto da cuba de LB utilizada para elaboração dos filmes.

Esse método necessita de alguns cuidados para a obtenção de resultados reprodutíveis e uma boa transferência das camadas ao substrato, como utilização de subfase pura, limpeza do substrato, dos componentes do equipamento e do ambiente.

A água é normalmente utilizada como subfase. Utiliza-se normalmente água deionizada. Isso se deve ao método ser extremamente sensível a contaminantes presentes na água. O solvente utilizado para dispersão do material estudado, geralmente é orgânico, insolúvel na subfase aquosa e volátil. Além disso, possuem elevado grau de pureza para que não ocorra contaminação durante a dispersão do material estudado.

Em relação ao substrato, uma limpeza prévia deve ser realizada para que a superfície do substrato seja isenta de contaminantes. Dependendo do tratamento realizado durante a limpeza, a superfície pode se tornar hidrofóbica ou hidrofílica, e isso influenciará no modo de deposição do filme. As deposições em substratos hidrofílicos são as mais comuns, sendo empregados substratos como o vidro e quartzo. Diversos substratos podem ainda ser utilizados, como, óxido de estanho,

alumina, e mica, sendo que a técnica LB exhibe uma grande versatilidade ao tipo de substrato empregado.^{142,143}

Para a formação do filme, uma solução contendo o material de interesse em um solvente apolar é espalhada com uma microseringa sobre a subfase aquosa. A solução se espalha pela subfase e o solvente evapora em pouco tempo. As moléculas se orientam na interface e ao ser comprimidas pelas barreiras móveis são reorganizadas na superfície da água, formando um arranjo regular (Figura 6).¹⁴⁴

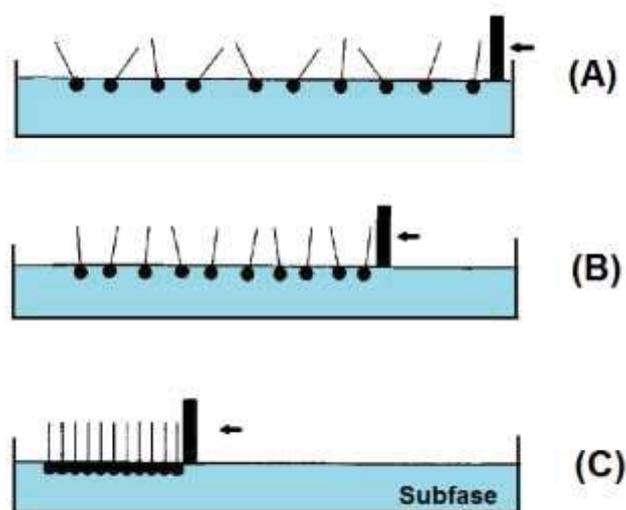


Figura 6. Compressão do filme de Langmuir na superfície aquosa: (A) Fase onde as moléculas são inicialmente dispersas; (B) fase inicial de compressão barreira móvel alcançarem estado orientado; (C) formação arranjo regular. Adaptado da ref.¹⁴⁴

A partir da variação da posição da barreira pode-se medir a pressão de superfície (π). Essa pressão é representada pela diferença na tensão superficial na ausência e na presença do filme, conforme a equação 1:

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

onde, γ_0 : tensão superficial da subfase pura e γ : tensão superficial da subfase na presença da monocamada.¹⁴¹

A pressão e a área superficial do filme variam de acordo com a compressão da barreira móvel da cuba decorrente da organização das moléculas espalhadas na subfase. A representação gráfica da medida de pressão de superfície em função da área por molécula (A) nos filmes de monocamada na subfase é conhecido como isoterma de Langmuir. As isotermas indicam a homogeneidade das monocamadas na subfase, além de uma idealização sobre o ordenamento e o empacotamento das moléculas nos filmes.¹⁴⁴

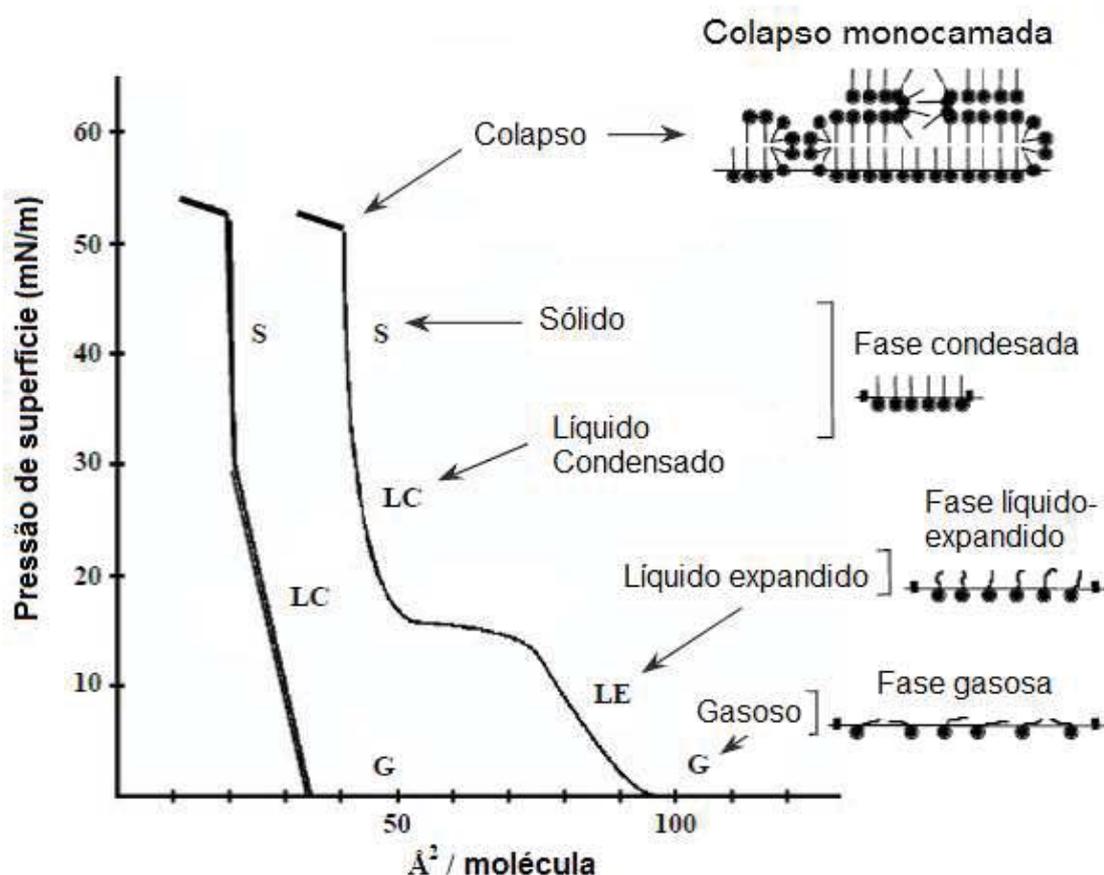


Figura 7. Esquema de uma isoterma π -A de ácidos graxos e fosfolípidios. A forma geral dessas isotermas depende principalmente da temperatura da subfase e do comprimento da cadeia de hidrocarboneto. Adaptado da ref. ¹⁴⁵

Nas isotermas de Langmuir pode ocorrer a formação de três fases durante a compressão da barreira, como ilustrado na Figura 7, que são: a fase gasosa, onde as interações intermoleculares quase não ocorrem; a fase líquido-expandida, em que as moléculas começam a se organizar e ocorre uma maior

interação entre as moléculas mais próxima umas das outras; e a fase condensada, onde as moléculas encontram-se arranjadas de forma organizada (moléculas são forçadas a formar um arranjo regular) formando assim, um filme com uma espessura monomolecular. Se a compressão continuar após a formação do filme (arranjo regular) ocorrerá o desordenamento da monocamada, conhecido como “colapso”, que é observado na isoterma (Figura 7) pela queda abrupta na pressão de superfície acima da fase condensada do filme.

A forma das isotermas $\pi - A$ dependem da temperatura, tamanho e estruturas das moléculas e, a partir da interpretação, obtêm-se informações sobre as mudanças de organização das estruturas na interfase, ou seja, as transições de fases (gasoso, líquido-expandido, líquido-condensado, sólido), a organização das moléculas e a estabilidade da monocamada na interface ar-água. Cuidados nas medidas de isotermas podem assegurar a reprodutibilidades dessas curvas. A irreprodutibilidade das isotermas pode ocorrer devido a problemas experimentais, tais como, impurezas na cuba e/ou na subfase, solubilidade das moléculas, volatilidade do solvente, etc.¹⁴⁵⁻¹⁴⁸

A partir do gráfico da isoterma pode-se obter a área molecular média, que é a área máxima da dispersão da molécula no filme. Ao traçar uma linha na região da fase condensada da isoterma $\pi - A$, a intersecção da extrapolação perpendicularmente no eixo x (eixo das abscissas) fornecerá a área máxima da molécula em uma monocamada de Langmuir, ou seja, a área ocupada pela molécula.¹⁴⁹

Com a formação do filme sobre a subfase, pouco antes do colapso, com as moléculas comprimidas, inicia-se a transferência de filmes de Langmuir-Blodgett (LB) para substratos sólidos, através da deposição desses filmes pela imersão do substrato limpo na monocamada superficial. Para a produção de estruturas com sucessivas camadas, o substrato é imerso e retirado na subfase seguidas vezes.

No método de deposição, a transferência do filme de Langmuir para o substrato depende da aderência da monocamada ao substrato sólido. O substrato pode ser hidrofóbico (repulsão da água) ou hidrofílico (atração pela água), formando diferentes superfícies. 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.

Em um substrato hidrofóbico, a transferência da primeira monocamada ocorre pela parte apolar da molécula. No caso de um substrato hidrofílico, observa-se o contrário, onde a deposição da primeira monocamada será pela parte polar da molécula (Figura 8). Com a deposição de mais de uma monocamada sobre o substrato, as moléculas se organizam de maneira que a superfície do filme mude de hidrofóbica para hidrofílica a medida que as camadas são depositadas. Consequentemente, quando uma superfície hidrofóbica é imersa e coberta com uma monocamada, está se torna hidrofílica. Dessa forma, quando é retirada da subfase, uma segunda monocamada é depositada, tornando a superfície novamente hidrofóbica (Figura 9).¹⁵⁰ Essa representação é a observada na produção dos filmes que são apresentados nesse trabalho, onde os substratos utilizados para a produção dos filmes são tratados de forma que sua superfície seja hidrofóbica e a deposição ocorra de maneira ilustrada na figura 9.

Várias aplicações têm sido sugeridas para os filmes LB, como por exemplo, na produção de sensores químicos^{151,152}, quase sempre explorando suas características de filmes ultrafinos e com controle da arquitetura molecular, através da facilidade do planejamento das propriedades finais dos filmes obtidos.^{120,151}

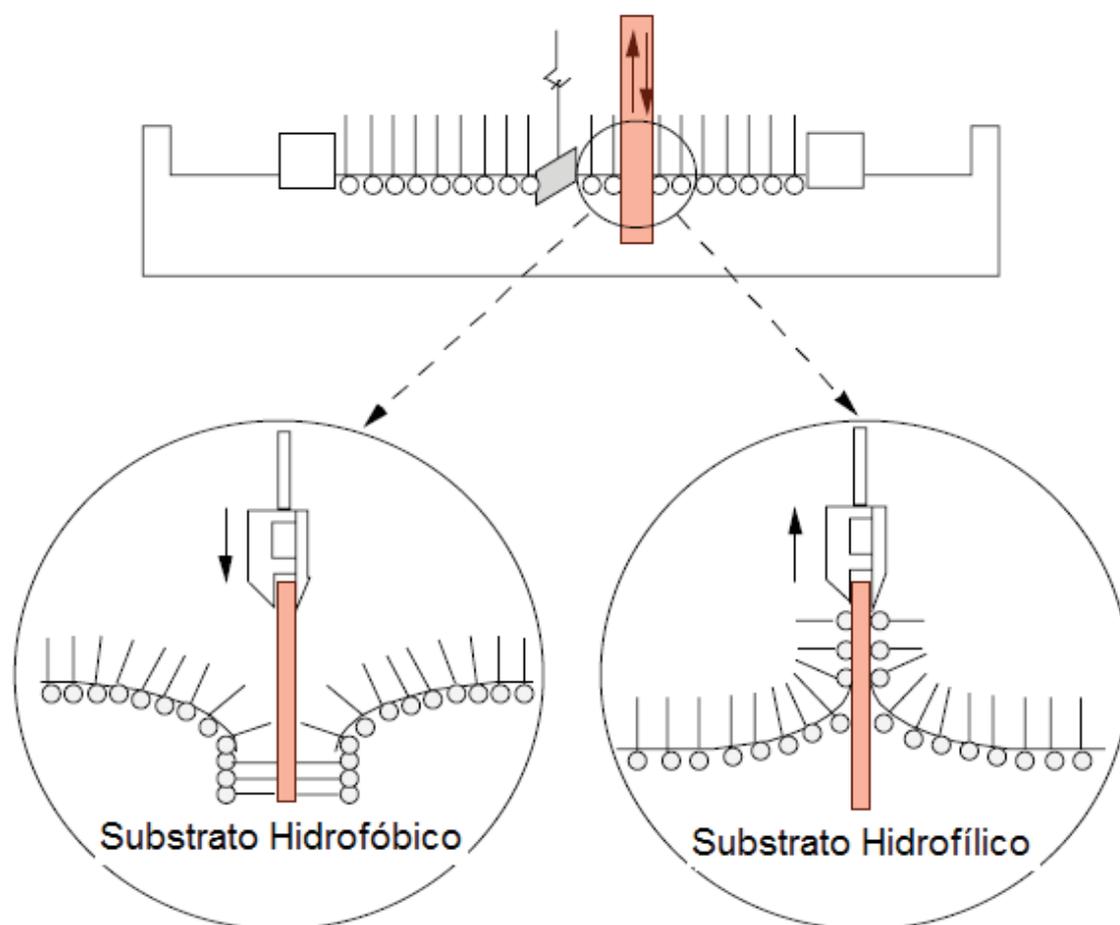


Figura 8. Ilustração da deposição das camadas iniciais de um filme LB para substratos hidrofóbicos e hidrofílicos.¹⁴⁵

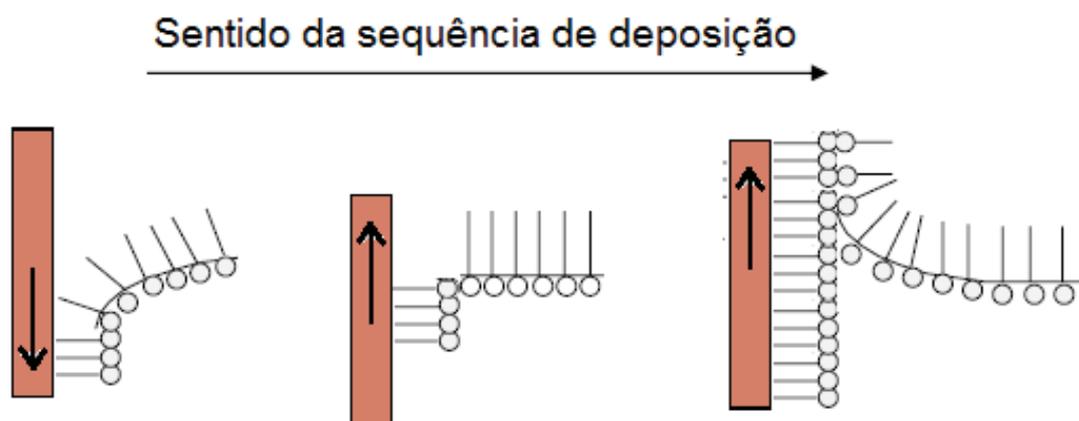


Figura 9. Ilustração deposição de sucessivas monocamadas de filmes de Langmuir em um substrato hidrofóbico.

1.6. Proposta de estudo

A química supramolecular envolve a formação de conjuntos organizados espacialmente de duas ou mais entidades moleculares através de ligações químicas. Há uma variedade de produtos químicos que podem ser combinados para gerar um número infinito de conjuntos e materiais supramoleculares, exibindo interessantes propriedades catalíticas, eletroquímicas, propriedades de reconhecimento e fotoeletroquímicas.⁵⁷ As estruturas supramoleculares de complexos metálicos estão atraindo interesse considerável devido às suas propriedades químicas.¹⁵³ A técnica de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) fornece uma maneira aprimorada para a fabricação de conjuntos moleculares de complexos metálicos de uma forma controlada, sendo utilizada para a montagem dos filmes finos funcionais de complexos de coordenação para introduzir novas propriedades que esses complexos não apresentam na forma isolada antes dessa montagem.

Analisando as propriedades dos complexos de arenorutênio e polipiridínicos de rutênio mencionadas anteriormente, e dos ligantes anfífilicos, foi selecionado como tema de estudo novos complexos contendo unidades de bisbipiridina e arenorutênio coordenados aos ligantes de cadeia longa contendo porções aromáticas e alifáticas, 4-{{(4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxidiazol}piridina, e 2-{{(4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxidiazol-2-il}piridina. Esses ligantes anfífilicos exibem geometria linear e angular sendo propensos a auto-organização devido às interações hidrofóbicas. Tais propriedades foram exploradas em filmes LB. Além do resíduo piridínico, há o resíduo coordenante oxadiazol que pode se unir formando ligantes quelados ou em ponte. Os grupos oxadiazol e fenil-azo possuem características π -aceitadoras, ou seja, removem densidade eletrônica que fornece uma maior estabilização ao metal em que está ligado.

A possibilidade de ancorar esses ligantes aos complexos de rutênio pode gerar complexos neutros ou carregados. Além disso, estes ligantes podem introduzir funcionalidades adicionais para a esfera de coordenação em volta do centro metálico, resultando em materiais com diferentes aplicações.

Nesse sentido, técnicas para caracterização das propriedades desses materiais como medidas de voltametria cíclica, espectroscopia FTIR, Raman, UV-vis, espectroeletrólítica Uv-vis, espectrometria de massa, espectroscopia RMN de ^1H , foram selecionadas para avaliar a coordenação desses ligantes aos complexos, produzir filmes finos e analisar a organização, conformação e influência eletroquímica dos complexos.

Com esses estudos, conhecimentos relevantes foram adquiridos, que permitirão, num futuro, planejar e conceber novos sistemas voltados para aplicações em sensores, sistemas conversores de luz e atividade biológica.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

O objetivo geral dessa tese de doutorado consistiu no desenvolvimento de filmes finos auto-organizados contendo unidades de coordenação com propriedades óticas e eletroquímicas. Para tanto, unidades de construção constituídos por complexos anfifílicos de 2,2'-bipiridinarutênio(II) e η^6 -arenorutênio(II), capazes de auto-organizar na interface ar-água, foram desenhados e concebidos. Como objetivo também foi focado o entendimento das propriedades eletrônicas e eletroquímicas dessas unidades, da deposição pela técnica de Langmuir-Blodgett, da morfologia dos filmes auto-organizados e das propriedades eletrônicas e eletroquímicas desses filmes.

2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar os complexos precursores $[(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$;
- Sintetizar os complexos $[(\eta^6\text{-areno})(\mathbf{L1})\text{RuCl}_2]$, $[(\eta^6\text{-areno})(\mathbf{L2})\text{RuCl}]$, $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mathbf{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mathbf{L2})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mathbf{Lazo})](\text{PF}_6)_2$ utilizando os ligantes L1 e L2 (figura 8). (L1 = 4-{(4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxidiazol}piridina, L2 =

2-{{(4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxidiazol-2-il}}piridina e Lazo = 4-{{(4-dodeciloifenilazo)piridina);

- Caracterizar os complexos por espectrometria de massa (ESI-MS), espectroscopia RMN de ^1H , espectroscopia FTIR, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-vis, voltametria cíclica e espectroeletroquímica UV-vis;
- Desenvolver estudos sistemáticos utilizando uma cuba de Langmuir-Blodgett na caracterização dos sistemas sintetizados e na deposição de filmes auto-organizados sobre diferentes substratos (Si, quartzo, ITO, FTO e ouro).
- Caracterizar o arranjo molecular dos filmes pelas técnicas de espectroscopia de reflectância especular no infravermelho, Raman e UV-vis.
- Caracterizar o mecanismo de transporte de carga nos filmes LB por medidas eletroquímicas.
- Explorar propriedades fotoeletroquímicas dos filmes por medidas eletroquímicas acopladas a uma fonte simuladora da radiação solar.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes e Solventes

Todos os reagentes e solventes empregados possuem grau analítico, eles foram adquiridos a partir de fontes comerciais (Merck, Sigma-Aldrich, Fluka, e Acros) e utilizados sem tratamento prévio, exceto o diclorometano utilizado na voltametria cíclica e na espectroeletrólise UV-Vis, que foi tratado com cloreto de cálcio (CaCl_2) e destilado com hidreto de cálcio (CaH_2), e utilizado imediatamente. A água deionizada empregada nos experimentos na cuba LB foi obtida em sistema Millipore®Milli-Q system ($R = 18,3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), transportada em balão de vidro e utilizada imediatamente.

Os ligantes, L1, L2 e Lazo foram cedidos pelo Dr. Eduard Westphale Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo (UFSC). O complexo RubpyLazo foi sintetizado pela aluna Jaqueline Pazinato, que constituiu parte da sua dissertação de mestrado defendida no grupo. Esse complexo foi empregado na deposição de filmes e os resultados analisados e comparados aos sistemas foco dessa tese.

3.2. Sínteses

3.2.1. Complexo precursor $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2]$

O precursor $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2]$ foi sintetizado adaptando procedimentos já descritos nas referências^{76, 154-155}. Esse precursor foi preparado através da dissolução de 0,85 mg (4,1 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de etanol a temperatura ambiente em um balão de 100 mL. Então, adicionou-se 3 mL de 1,3-ciclohexadieno (0,03 mmol). A mistura foi deixada sob refluxo a 80 °C por 4 horas. Por fim, o produto de cor castanho foi isolado por filtração, lavado com etanol e seco sob vácuo em dessecador contendo sílica gel e CaCl_2 anidro. Rendimento obtido foi de 45%. (Esquema da síntese representado na Figura 10).

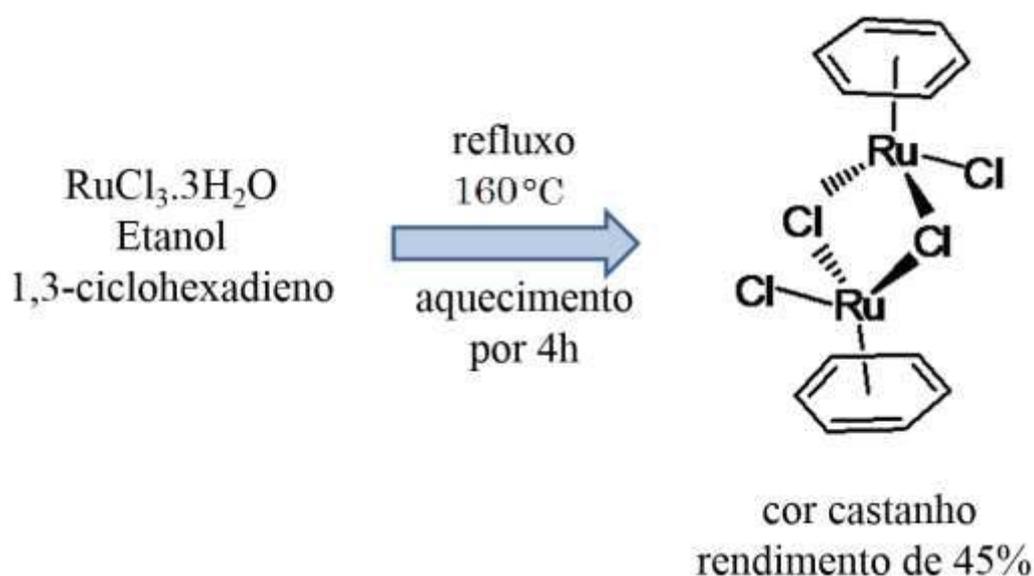


Figura 10. Esquema ilustrativo para síntese do precursor $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2]$.

3.2.2. Complexo precursor cis -[Ru(bpy)₂Cl₂ · 2H₂O]

O precursor cis -[Ru(bpy)₂Cl₂ · 2H₂O] foi sintetizado adaptando procedimento já descritos nas referências ¹⁵⁶⁻¹⁵⁷. O precursor foi preparado em um balão de 100 mL a partir da dissolução de 2,5 g (9,56 mmol) de RuCl₃·3H₂O, 3 g (9,60 mmol) de 2,2-bipiridina e 2,75 g (64,86 mmol) de LiCl em 15mL de *N,N*-dimetilformamida sob refluxo a uma temperatura de aproximadamente 160°C por 7 horas. Após esse período a solução foi esfriada a temperatura ambiente. Foram adicionados 50 mL de éter etílico para forçar a precipitação do produto. A mistura foi deixada em repouso por 12 h a 0 °C. O produto de cor roxo escuro foi filtrado, lavado 3 vezes com uma porção de 25 mL de água, seguido por 3 porções de 25 mL de éter etílico e seco em dessecador com CaCl₂ anidro. Obteve-se rendimento de 68%. (Esquema da síntese representado na Figura 11).

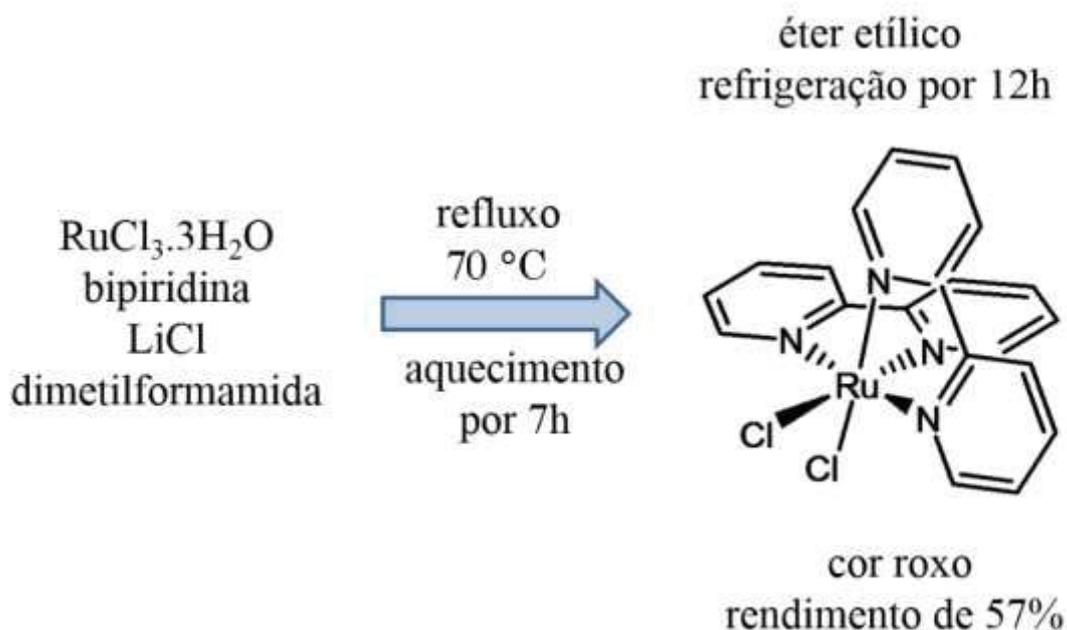


Figura 11. Esquema ilustrativo para síntese do precursor [Ru(bipy)₂Cl₂].

3.2.3. Coordenação do precursor $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2$ aos ligantes: 4- $\{(4\text{-dodeciloifenil})\text{-1,3,4-oxidiazol}\}$ piridina, (L1), e 2- $\{(4\text{-dodeciloifenil})\text{-1,3,4-oxidiazol-2-il}\}$ piridina, (L2).

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2\text{L1}]$, L1 = 4- $\{(4\text{-dodeciloifenil})\text{-1,3,4-oxidiazol}\}$ piridina, (RuArL1): Foram adicionados 0,1 g (0,4 mmol) do precursor $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2]$ e 0,815 g (0,2 mmol) do ligante L1 em 20 mL de tetrahidrofurano (THF) em um balão de 100 mL, o qual foi mantido sob refluxo a uma temperatura de 70 °C por 6 horas. Após isso, foram adicionados 10 mL de etanol para forçar a precipitação do produto que foi mantido sob refrigeração por 12 h, obtendo-se um produto de coloração verde escura. Por fim, o precipitado foi lavado com uma mistura etanol:THF (1:1), seco ao ar e sob vácuo. O rendimento obtido para o complexo RuArL1 foi de 34 %. Análise elementar (CHN): $\text{RuC}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_{39}\text{Cl}_2$, experimental (calculado): (MM= 657,6 g.mol⁻¹) %C: 36,7 (56,6), %H: 3,8(6,4) e %N: 2,6 (5,9).

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClL2}]\text{PF}_6$, L2 = 2- $\{(4\text{-dodeciloifenil})\text{-1,3,4-oxidiazol-2-il}\}$ piridina, (RuArL2): 0,1 g (0,4 mmol) de precursor foi dissolvido em 20 mL de metanol em um balão de 100 mL. Em seguida, uma solução contendo 0,163 g (0,8 mmol) de L2 em 10 mL de metanol foi adicionada lentamente ao meio reacional. A solução foi agitada por 18h com aquecimento brando e protegida da luz. Após isso, o volume da solução foi reduzido a aproximadamente 1mL por rotoevaporação e NH_4PF_6 foi adicionado em excesso. A mistura foi mantida sob refrigeração por 24h. Por fim, o precipitado formado foi filtrado e lavado com éter e metanol e seco ao ar e sob vácuo. O produto foi purificado através da lavagem da amostra com THF e diclorometano, posteriormente filtrado e seco a vácuo, a fim de remover o excesso de ligante e precursor da amostra. O rendimento obtido para o complexo RuArL2 foi de 78 %. (CHN) $\text{RuC}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_{39}\text{ClPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, experimental (calculado): (MM= 622,2 g.mol⁻¹) %C: 45,3 (47,4), %H: 5,0 (5,3) e %N: 5,8 (5,3).

Pelas análises de CHN, há excesso de rutênio proveniente da contaminação de precursor no produto para o complexo RuArL1. Esse excesso de rutênio foi desconsiderado no cálculo dos rendimentos e, portanto os valores apresentados são superestimados.

Os esquemas das sínteses dos complexos RuArL1 e RuArL2 estão esquematizados na Figura 12.

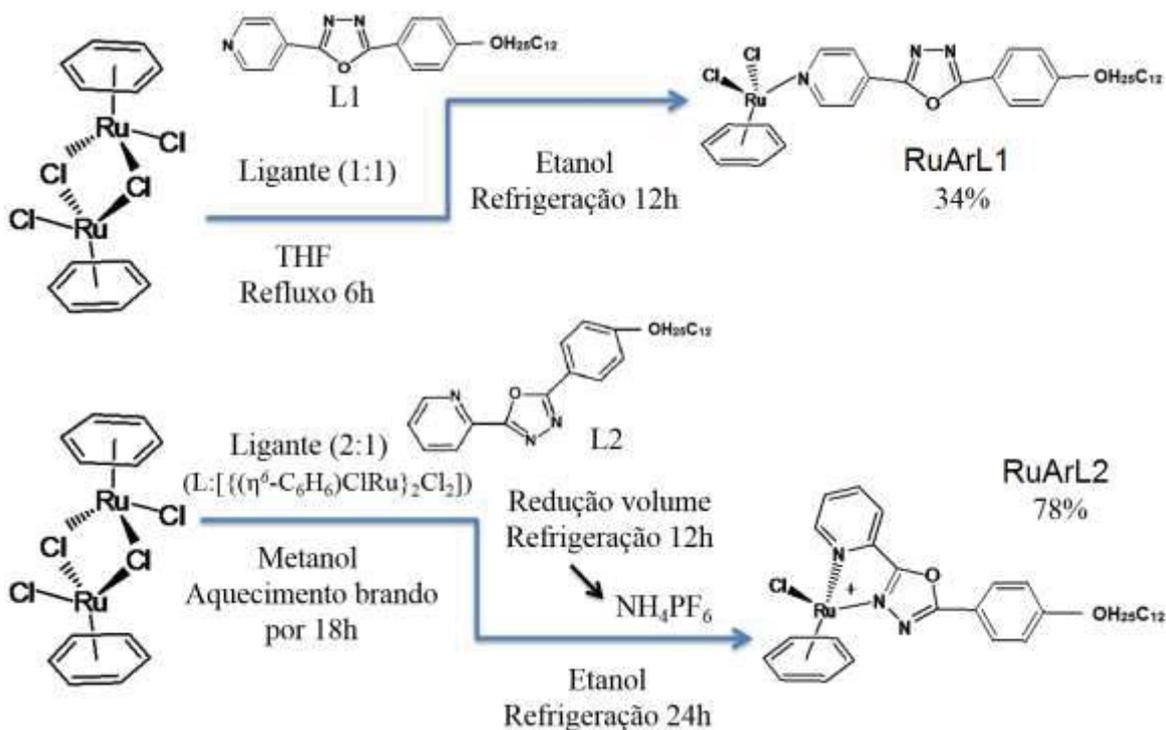


Figura 12. Esquemas ilustrativos para sínteses dos complexos RuAr1 e RuAr2.

3.2.4. Coordenação da unidade $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}^+$ aos ligantes: 4-((4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxidiazol)piridina, (L1), e 2-((4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxidiazol-2-il)piridina, (L2).

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{ClL1}]\text{PF}_6$, L1 = 4-((4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxidiazol)piridina (RubpyL1): 0,1 g (0,2 mmol) do precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ foi misturado com 0,035 g (0,21 mmol) de AgNO_3 em uma solução de 30 mL água/etanol (1:1 v/v) em um balão de 100 mL, que foi aquecido sob refluxo a uma temperatura de 110 °C por 30 min em atmosfera de argônio para remover um íon cloreto da esfera de coordenação do rutênio. Após resfriar a temperatura

ambiente, a mistura foi filtrada e o filtrado separado para próxima etapa. O resíduo contendo cloreto de prata foi descartado.

O filtrado foi transferido imediatamente para um balão contendo 0,084 g (0,21 mmol) do ligante L1 e o sistema foi aquecido sob refluxo por mais 2 h. Posteriormente, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e uma solução aquosa de NH_4PF_6 em excesso foi adicionada para a precipitação do produto de coloração castanho escuro. O solvente foi removido por meio de evaporação rotativa até secagem total e o sólido foi seco sob vácuo. Esquema mostrado na Figura 13. O complexo foi purificado através da lavagem dos compostos com etanol e acetonitrila para remoção do excesso de precursor e de ligantes contidos nas amostras. O rendimento obtido foi de 49%. Análise elementar (CHN): $\text{RuC}_{45}\text{N}_7\text{O}_2\text{H}_{49}\text{ClPF}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, experimental (calculado): (MM= 1145,54 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) %C: 46,08 (47,18), %H: 4,53 (4,31) e %N: 7,85 (8,55).

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L2}](\text{PF}_6)_2$, L2 = 2-{(4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxidiazol-2-il}piridina(RubpyL2): As condições experimentais foram idênticas às descritas para a síntese do complexo RubpyL1. Esquema mostrado na Figura 13. O rendimento foi de 33%. Análise elementar (CHN): $\text{RuC}_{45}\text{N}_7\text{O}_2\text{H}_{49}(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, experimental (calculado): (MM= 1146,96 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) %C: 46,81 (47,08), %H: 4,53 (4,31) e %N: 7,91 (8,55).

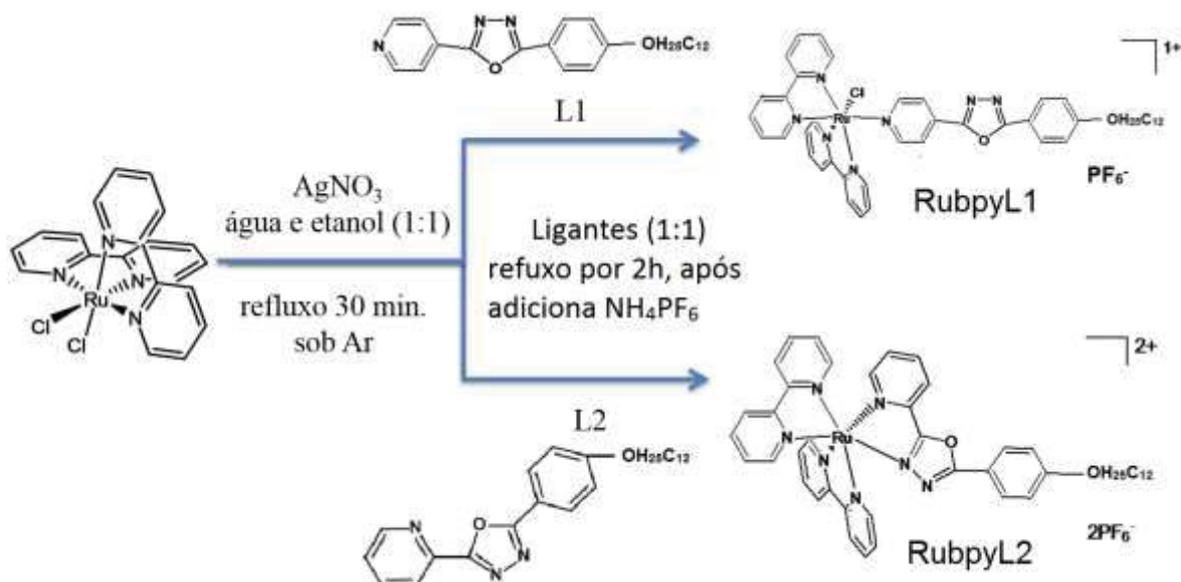


Figura 13. Esquemas ilustrativos para sínteses dos complexos RubpyL1 e RubpyL2.

3.3. Deposição dos filmes

Curvas π -A foram registradas para os ligantes livre e complexos em equipamento Nima Technology Mod. 311D. As curvas π -A foram obtidas em várias velocidades de compressão de barreira. Uma massa de 1 mg das amostras foi dispersa em 5 mL de clorofórmio e espalhada sobre uma subfase com água deionizada com uma microseringa, temperatura na cuba de Langmuir de 21°C , com as seguintes condições:

1. L1: volume espalhado na subfase = $50 \mu\text{L}$ de concentração $0,26 \text{ mg.mL}^{-1}$;
2. L2: mesma condição de L1;
3. RuArL1: $50 \mu\text{L}$, $0,22 \text{ mg.mL}^{-1}$;
4. RuArL2: $100 \mu\text{L}$, $0,22 \text{ mg.mL}^{-1}$;
5. RubpyL1: $100 \mu\text{L}$, $0,22 \text{ mg.mL}^{-1}$;
6. RubpyL2: $100 \mu\text{L}$, $0,50 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Na deposição foram empregados substratos de FTO (Fluorinated Tin Oxide), ouro (depositado sobre FTO) e quartzo, cedidos pelo Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen (Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos).

Independente do substrato utilizado, a superfície foi sempre limpa antes da deposição dos filmes por lavagens sucessivas com isopropanol, clorofórmio e isopropanol, para remoção de pó e gordura.

A partir das curvas π -A foram determinadas as condições para deposição dos filmes LB. A temperatura na cuba de Langmuir era de 21 °C. Os procedimentos foram realizados seguindo as seguintes condições:

1. L1: 100 μL de uma solução 0,26 mg.mL^{-1} foram espalhados delicadamente sobre a superfície da subfase com auxílio de uma microseringa. A pressão máxima da barreira foi de 35 mN/m , velocidade de deslocamento da barreira de 100 $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ e velocidade de deslocamento do substrato de 10 mm.min^{-1} ;

2. L2: mesma condição de L1;

3. Lazo: 50 μL de solução 0,50 mg.mL^{-1} foram espalhados delicadamente sobre a superfície da subfase. A pressão máxima da barreira foi de 25 mN/m , velocidade de deslocamento da barreira de 100 $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ e velocidade de deslocamento do substrato de 10 mm.min^{-1} ;

4. RuArL1: 350 μL de solução 0,22 mg.mL^{-1} foram espalhados delicadamente sobre a superfície da subfase. A pressão máxima da barreira foi de 35 mN/m , velocidade de deslocamento da barreira de 100 $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ e velocidade de deslocamento do substrato de 10 mm.min^{-1} ;

5. RuArL2: 350 μL de solução 0,22 mg.mL^{-1} foram espalhados delicadamente sobre a superfície da subfase. A pressão máxima da barreira foi de 30 mN/m , velocidade de deslocamento da barreira de 100 $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ e velocidade de deslocamento do substrato de 10 mm.min^{-1} ;

6. RubpyL1: 200 μL de solução 0,22 mg.mL^{-1} foram espalhados delicadamente sobre a superfície da subfase. A pressão máxima da barreira foi de 30 mN/m , velocidade de deslocamento da barreira de 100 $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ e velocidade de deslocamento do substrato de 10 mm.min^{-1} ;

7. RubpyL2: 200 μL de solução 0,50 mg.mL^{-1} foram espalhados delicadamente sobre a superfície da subfase. A pressão máxima da barreira foi de 15 mN/m , velocidade de deslocamento da barreira de 100 $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ e velocidade de deslocamento do substrato de 10 $\text{mm}.\text{min}^{-1}$;

8. RubpyLazo: 50 μL de solução 0,50 mg.mL^{-1} foram espalhados delicadamente sobre a superfície da subfase. A pressão máxima da barreira foi de 25 mN/m , velocidade de deslocamento da barreira de 100 $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ e velocidade de deslocamento do substrato de 10 $\text{mm}.\text{min}^{-1}$;

3.4. Técnicas de caracterização

Os espectros de FTIR na região de MIR (4000-400 cm^{-1}) foram obtidos em equipamento Bruker Vertex 70 dos materiais na forma de pó dispersos em KBr com concentração de 1% (1 mg de amostra para 100 mg de KBr), por reflectância difusa, modo (DRIFT) usando acessório Pike Tec. Easi Diff, e dos filmes depositados sobre ouro por reflectância especular a 80°, com acessório PMA 50, e luz polarizada, utilizando um polarizador modelo F-350 MIR, contendo cristal óptico KRS-5 (TlBr-TlI) e um suporte giratório A-110. A resolução nominal das medidas foi de 4 cm^{-1} .

Os espectros Raman foram obtidos dos pós e dos filmes depositados sobre FTO e ouro em espectrômetro Raman Renishaw Imaging Microprobe System 3000, $\lambda = 514\text{nm}$ e 633 nm, na faixa de 2000 a 180 cm^{-1} utilizando lente objetiva de 50x, com resolução de 1,58 cm^{-1} .

Os espectros UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV 2401 PC, na faixa de 190 a 900 nm, utilizando cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm, a partir de soluções em clorofórmio (exceto para o complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$], que foi obtido em dimetilsulfóxido (DMSO)). Os valores de absorvidade molar (ϵ) foram calculados segundo a lei de Lambert- Beer, através de cinco a dez medidas consecutivas de absorbância no

comprimento de onda referente a um máximo de banda, para soluções em diferentes concentrações. Os valores de absorvância foram plotados contra os valores de concentração correspondentes. A curva obtida foi ajustada para uma reta através de uma regressão linear e o valor de ϵ foi obtido como o coeficiente angular da reta ajustada. Espectros UV-Vis dos ligantes foram obtidos em diclorometano.

Os espectros de massa (ESI-MS) foram obtidos em um espectrômetro Thermo Fischer Scientific Inc. LTQ XL Linear Ion Trap Mass Spectrometer. A concentração aproximada das amostras foi de $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e fluxo da seringa de infusão de aproximadamente $5 \mu\text{L.min}^{-1}$. Na amostra RuArL1 foi adicionado ácido acético 1%.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H foram realizados em espectrômetro Bruker DPX 200 MHz. O solvente empregado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3) contendo 0,1% de tetrametilsilano (TMS) como referência. Análises elementares de CHN foram realizadas na central analítica do IQ-USP.

Os voltamogramas cíclicos dos complexos em solução foram registrados utilizando um potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo Compact Stat. Foi empregada uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos. O eletrodo de trabalho empregado foi de disco de platina com diâmetro de 3 mm. Um fio de platina foi utilizado como contra-eletrodo e o eletrodo de referência Ag/Ag^+ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_3CN . Foi utilizada como solução eletrolítica de perclorato de tetrabutílamônio (TBA) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em diclorometano e concentrações aproximadas de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ das amostras. Os valores de $E_{1/2}$ foram calculados segundo a relação $(E_{pc} + E_{pa})/2$ e todos os potenciais apresentados foram convertidos para valores vs EPH (Eletrodo Padrão de Hidrogênio), somando 0,530 V ao valor experimental. Esse valor somado foi determinado experimentalmente a partir do potencial registrado para o par ferroceno/ferrocínio. Os voltamogramas cíclicos dos filmes LB depositados sobre FTO foram registrados no mesmo equipamento, porém utilizando solução eletrolítica aquosa de nitrato de potássio (KNO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de referência de $\text{Ag/AgCl} \mid \text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$. Os potenciais apresentados foram

convertidos para valores vs EPH, somando 0,222 V ao valor experimental. Esse valor somado foi determinado experimentalmente e utilizando como padrão ferrocianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$).

Os experimentos de espectroeletroquímica UV-Vis foram realizados utilizando potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo Compact Stat acoplado ao espectrofotômetro HP Agilent 8453 e uma célula eletroquímica ALS SEC-C de camada delgada com grade de platina como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e como eletrodo de referência $Ag/Ag^+ | AgNO_3$ 0,01 mol.L⁻¹, solução de TBAClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte e concentração da amostra de $2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. Antes de cada medida, o potencial referente à medida foi aplicado por pelo menos 30 segundos para garantir a condição de equilíbrio eletroquímico.

Os experimentos de fotoeletroquímica foram realizados em cela eletroquímica de 2 eletrodos, utilizando um Pico amperímetro Keithley modelo 6487 acoplado a uma fonte de luz (simulador solar) Thermo Oriel Instruments modelo 66902, constituído de lâmpadas de Hg-Xe e Hg. O eletrodo de trabalho empregado foi uma placa de ITO recoberto com filme LB da amostra sobre um filme de polibitiofeno (PBT). Um eletrodo de FTO foi utilizado como contra-eletrodo. À solução eletrolítica de KNO_3 0,5 mol.L⁻¹ foi adicionado Na_2SO_3 1×10^{-3} mol.L⁻¹ como espécie doadora de elétrons. As medidas foram realizadas aplicando um potencial de 0 até 1V. A cada 60 segundos a fonte de luz foi ligada e desligada, por um período de 7 minutos.

O filme de PBT foi depositado por eletrodeposição usando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, o ITO, previamente limpo em uma sequência de banhos ultra-sônicos: 15 minutos em acetona, 15 minutos em álcool isopropílico e 15 minutos em água deionizada, foi utilizado como eletrodo de trabalho, Pt como contra eletrodo e Ag como eletrodo de pseudo-referência, no modo galvanostático a uma densidade de corrente aplicada de 1 mA/cm². O eletrólito utilizado foi de $LiClO_4$ 0,1 mol.L⁻¹ e 2,2'-bitiofeno 0.05 mol.L⁻¹ em carbonato de propileno. Os filmes foram negativamente polarizados a 0.2 V por 60 segundos e foram secos em vácuo a 60°C por 1 hora.

3.5. Produção filmes para estudos eletroquímicos e caracterização do mecanismo de transferência de carga.

Foram preparados filmes LB seguindo as condições descritas no item 3.4, constituídos por:

1. RL1: uma monocamada do complexo RubpyL1;
2. RL1₉: 9 camadas de RubpyL1;
3. RLazo: uma monocamada do complexo RubpyLazo;

Filmes híbridos constituídos por uma camada orgânica do ligante livre Lazo e sobre essa camada uma monocamada depositada do complexo RubpyL1. Os filmes híbridos gerados foram:

4. LazoRL1: uma monocamada de Lazo recoberta por uma monocamada de RubpyL1;
5. L₉RL1: 9 camadas de Lazo recoberta com uma monocamada de RubpyL1;
6. LazoRLazo: uma monocamada do ligante Lazo recoberto de uma monocamada de complexo RLazo;
7. Lazo₂RLazo: 2 monocamadas de ligante Lazo recoberto de uma monocamada de complexo RLazo;
8. Lazo₃RLazo: 3 monocamadas de ligante Lazo recoberto de uma monocamada de complexo RLazo;
9. Lazo₅RLazo: 5 monocamadas de ligante Lazo recoberto de uma monocamada de complexo RLazo;
10. Lazo₉RLazo: 9 monocamadas de ligante Lazo recoberto de uma monocamada de complexo RLazo.

Capítulo 4

4. Caracterização estrutural

Esse capítulo descreve e discute os resultados da caracterização estrutural dos compostos. Estudos foram conduzidos para comprovar a obtenção dos complexos e estudar as propriedades eletrônicas e eletroquímicas desses compostos a fim de obter uma melhor compreensão sobre esses sistemas.

As sínteses dos complexos foram bem sucedidas. Entretanto, nos complexos derivados de arenorutênio tivemos dificuldades na purificação, devido à baixa solubilidade desses em vários solventes e a adsorção irreversível na sílica da coluna cromatográfica, o que impossibilitou a purificação por essa via. Decidimos efetuar lavagens exaustivas da amostra com THF e diclorometano, de modo a remover o excesso de ligante e de precursor do produto.

No complexo RuArL1, que não possui carga assim como o complexo precursor $[\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2]$, esse procedimento de lavagem da amostra removeu apenas parcialmente o excesso de precursor, conforme indicou o resultado de CHN. No entanto, esse procedimento foi muito mais eficiente para o composto RuArL2, como pode ser evidenciado pelo resultado de CHN. Isso ocorreu provavelmente devido ao fato do complexo RuArL2 ser catiônico e seu sal de PF_6^- possuir característica distinta do complexo precursor neutro $[\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2]$ na mistura de solventes.

Diferente do comportamento dos complexos de arenorutênio, os complexos derivados de Rubipy exibiram alta solubilidade em diversos solventes como clorofórmio, diclorometano e acetonitrila. No entanto, apesar de bastante solúveis, esses complexos também adsorvem irreversivelmente na sílica da coluna

cromatográfica. Assim, a purificação foi planejada também por meio de sucessivas lavagens da amostra com excesso de etanol, obtendo sucesso na remoção do precursor de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ do produto. O sucesso na purificação foi comprovado pelo resultado de análise elementar CHN tanto para o complexo RubpyL1 quanto para RubpyL2.

Nas sínteses dos complexos RubpyL1 e RubpyL2 foi utilizada mesma quantidade de nitrato de prata para remoção de apenas um ligante cloreto no precursor. Isso foi decidido devido ao fato do planejamento prever inicialmente a monocoordenação dos ligantes L1 e L2 ao resíduo de Rubipy. No entanto, pela análise de CHN e todas as outras a serem discutidas nessa tese, foi evidenciada a saída de dois íons cloreto e a biscoordenação de L2, tanto para o complexo RubpyL2 quanto RuArL2. Esse resultado pode ser explicado pelo comportamento quelante do grupo orto-oxadiazolpiridina que consegue remover o segundo íon cloreto. As tentativas de reação sem a adição de nitrato de prata ao precursor não foram bem sucedidas. Apesar do grupo N-oxadiazol ter caráter coordenante, a obtenção de complexos ponte (dois sítios de rutênio coordenados ao mesmo ligante) não foi alcançada.

4.1. Espectrometria de Massa (ESI-MS)

A espectrometria de massa é uma técnica analítica que pode fornecer informações qualitativas (estrutura) e quantitativas (massa ou concentração molecular) das moléculas de analito, após a sua conversão para íons. A espectrometria de massa com ionização por eletrospray (ESI-MS) é capaz de fornecer informações sobre especiação para uma ampla gama de substâncias químicas, biológicas e ambientais, incluindo complexos metálicos.

O eletrospray é um processo de transferência de íons pré-existentes num analito ao passar para a fase gasosa. As moléculas de interesse são introduzidas

na fonte de ionização do espectrômetro de massa, onde são ionizados. Esses íons percorrem o analisador de massa e chegam a diferentes partes do detector, de acordo com a sua proporção de massa/carga (m/z), onde os sinais são gerados. Esses sinais são expressos graficamente como um espectro de massa mostrando a abundância relativa dos sinais de acordo com a sua proporção de m/z . O processo de ionização, geralmente, leva à formação de espécies monocarregadas, resultando em picos m/z que se relacionam diretamente com as espécies ou seus adutos.¹⁵⁸⁻¹⁵⁹

O espectro de massa (modo positivo) do complexo RuArL1 (dissolvido em diclorometano) apresentou sinal mais intenso em $m/z = 408,37$, que corresponde a massa do ligante livre protonado, e não foi observado o pico na região esperada para o íon molecular do complexo ($[\text{RuC}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_{39}\text{Cl}_2]^+$) ($M = 657,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Esse pico mais intenso pode ser proveniente da presença de ligantes livre como contaminante da amostra, ou produto da fragmentação do complexo em fase gasosa. O resultado foi o mesmo com e sem a adição de ácido acético na amostra injetada (Figura 14).

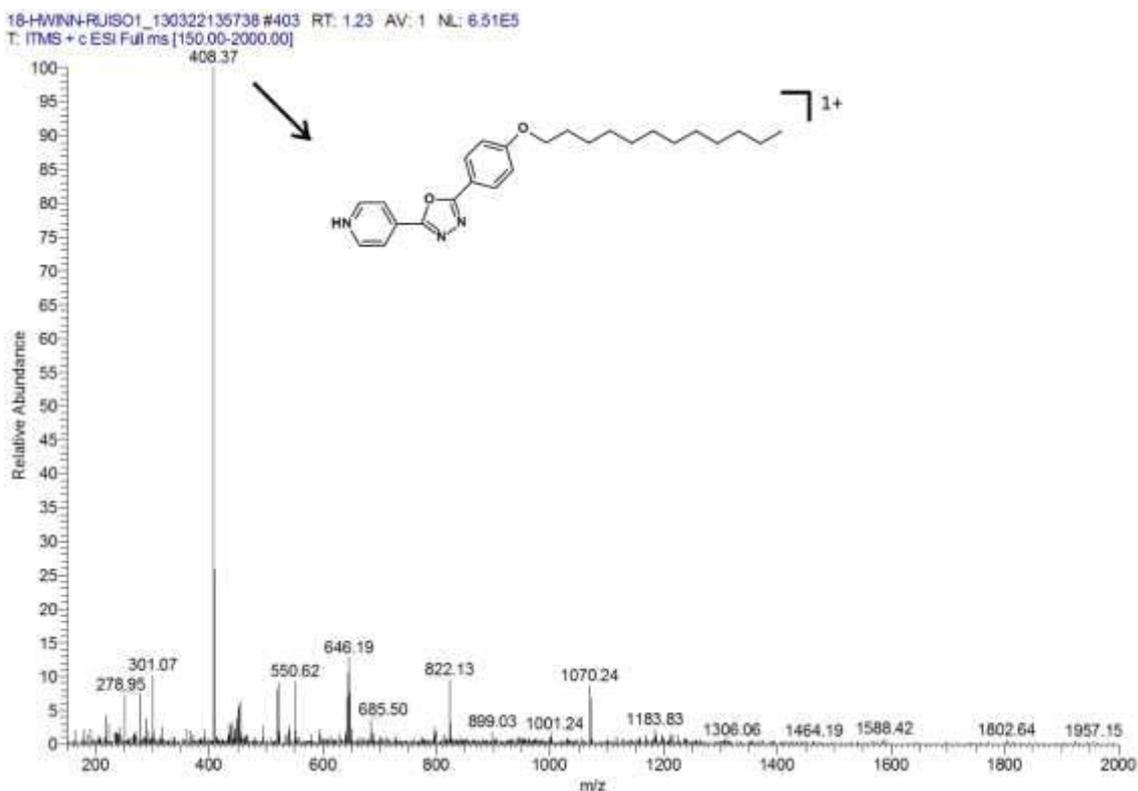


Figura 14. Espectro ESI-MS M^+ da amostra de RuArL1. Seta indica a estrutura atribuída ao pico de maior intensidade. Nesse caso corresponde ao ligante $L1H^+$.

Comportamento bem diferente foi observado no espectro do complexo RuArL2 (Figura 15), onde foi observado o pico mais intenso referente ao íon molecular $[\text{RuC}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_{39}\text{Cl}_1]^+$ (MM = 622,2 g.mol⁻¹), em m/z 622,33, com distribuição isotópica característica de uma espécie contendo um átomo de rutênio. Nesse caso não foi realizada a adição de ácido. O resultado indicou que o complexo possui estabilidade em fase gasosa e evidenciou a biscoordenação do ligante L2 ao íon de rutênio.

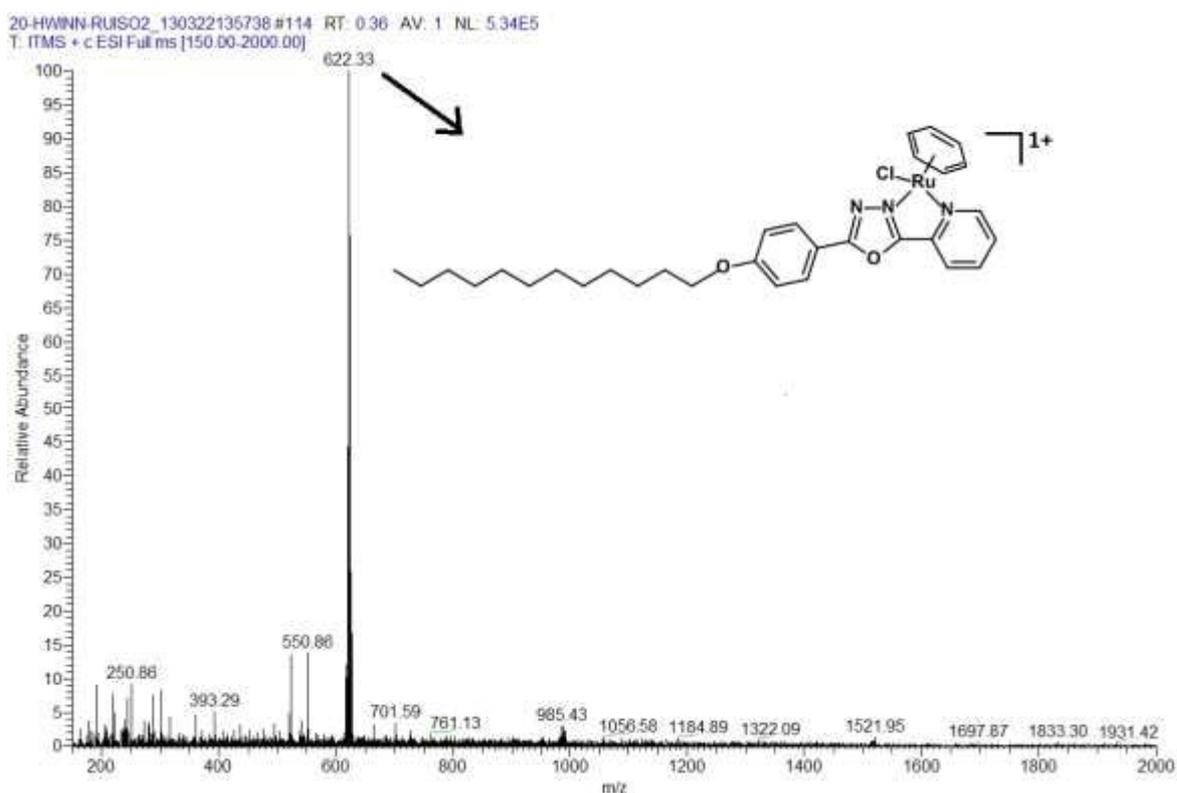


Figura 15. Espectro ESI-MS M⁺ da amostra RuArL2, Seta indica a estrutura atribuída ao pico de maior intensidade. Nesse caso corresponde ao íon $[\text{RuC}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_{39}\text{Cl}_1]^+$.

Os complexos RubpyL1 e RubpyL2 possuem cargas, assim como RuArL2, e nos dois casos foram observados picos mais intensos coerentes com o íon molecular. Para o complexo RubpyL1, $[\text{RuC}_{45}\text{N}_7\text{O}_2\text{H}_{49}\text{Cl}_1]^+$ (MM = 856,46 g.mol⁻¹) foi observado pico em m/z = 855,23 (Figura 16) e para o complexo RubpyL2, o pico do íon molecular $[\text{RuC}_{45}\text{N}_7\text{O}_2\text{H}_{49}]^{2+}$ (MM = 821,01 g.mol⁻¹) foi observado em

$m/z = 410,60$ (Figura 17), ambos com a distribuição isotópica típica para espécie contendo um átomo de rutênio. No último caso, o valor de m/z revela que o complexo RubpyL2 possui carga $2+$, corroborando a estrutura quelada da ligação entre L2 e o resíduo $\text{Ru}(\text{bipy})_2$. Os resultados de ESI-MS revelaram sucesso na obtenção dos complexos propostos RuArL2, RubpyL1 e RubpyL2.

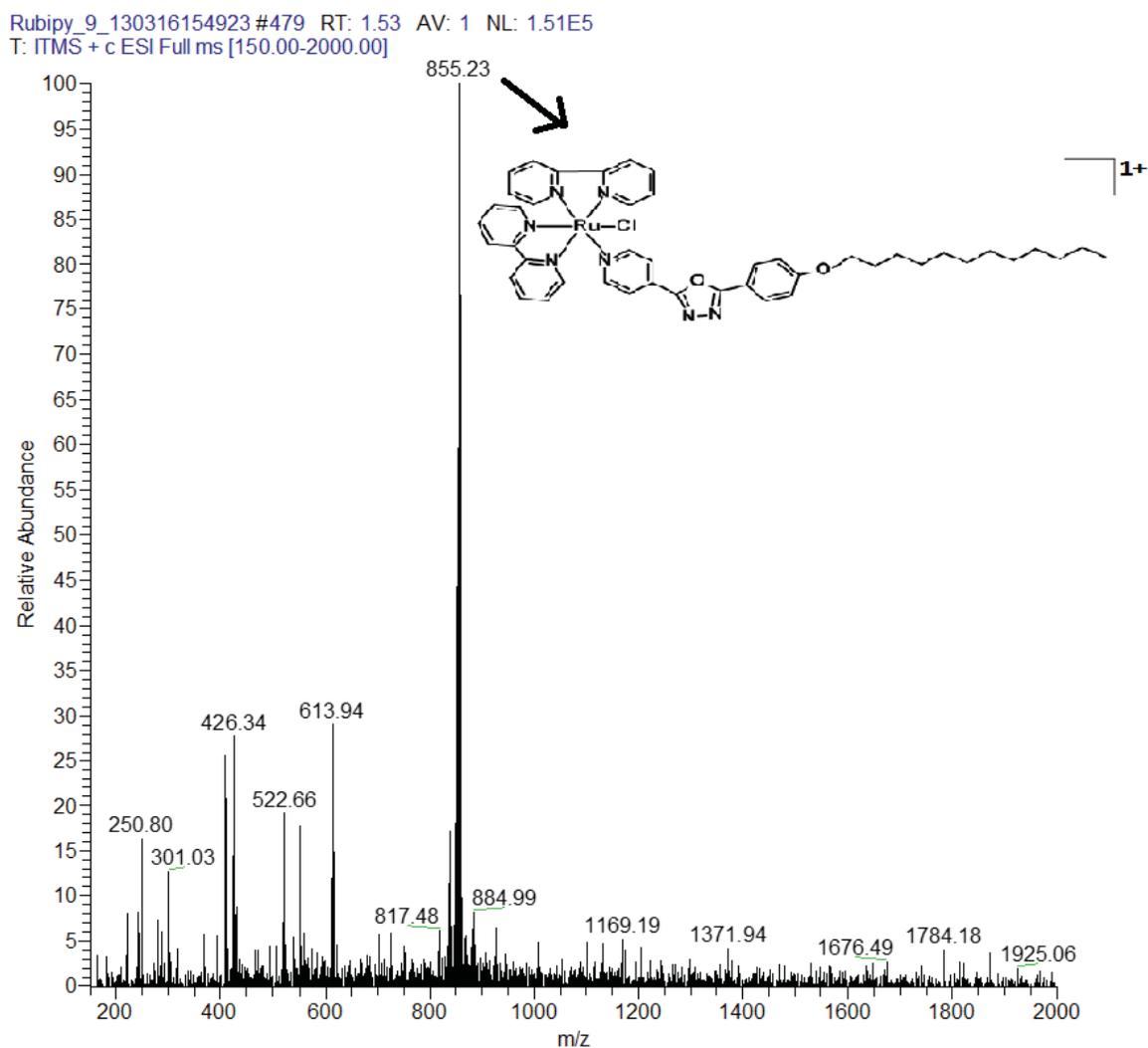


Figura 16. Espectro ESI-MS M^+ da amostra RubpyL1, Seta indica a estrutura atribuída ao pico de maior intensidade. Nesse caso corresponde ao íon $[\text{RuC}_{45}\text{N}_7\text{O}_2\text{H}_{49}\text{Cl}]^+$.

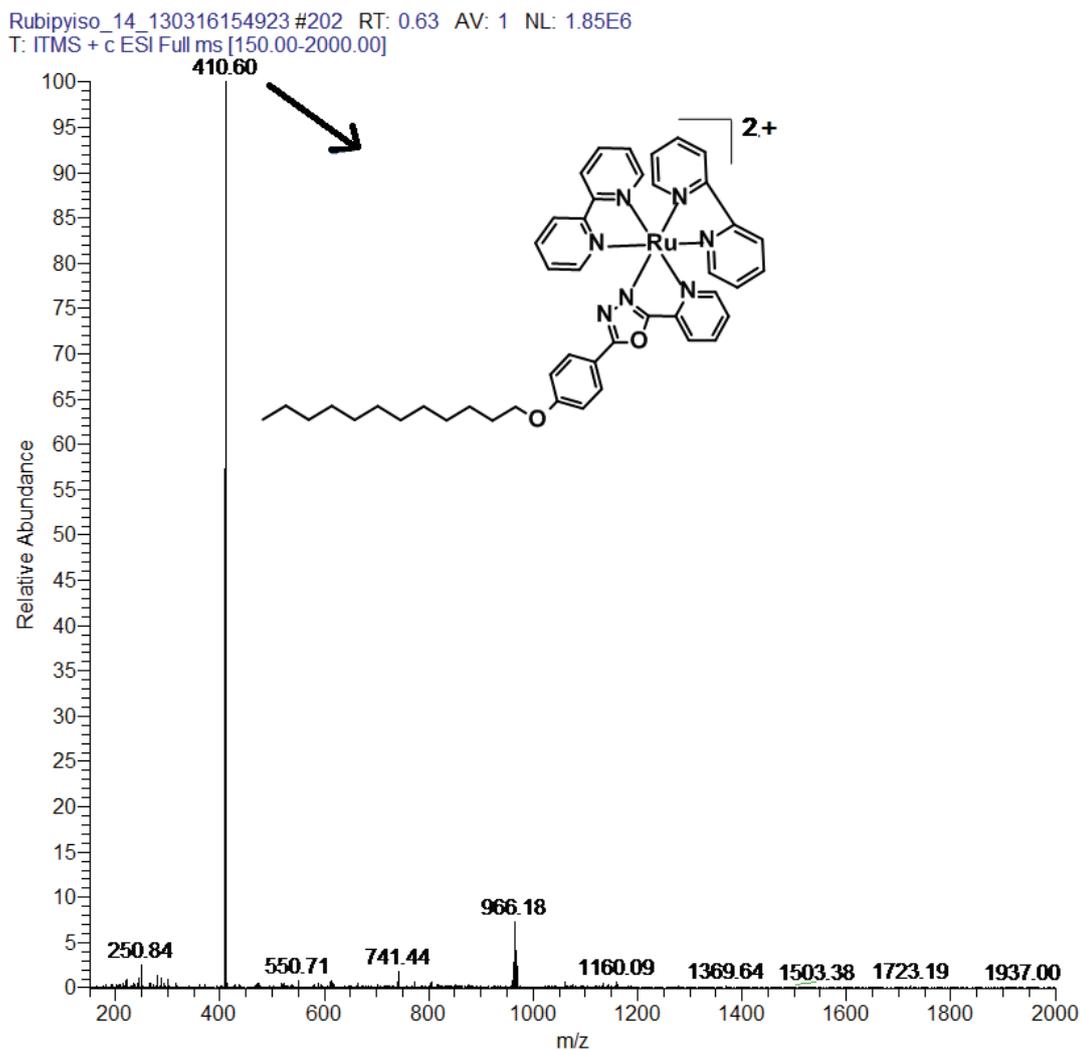


Figura 17. Espectro ESI-MS M^+ da amostra RubpyL2, Seta indica a estrutura atribuída ao pico de maior intensidade. Nesse caso corresponde ao íon $[RuC_{45}N_7O_2H_{49}]^{2+}$.

4.2. Ressonância Magnética Nuclear de 1H

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica empregada para a identificação estrutural de moléculas.¹⁶⁰ O fenômeno de ressonância magnética nuclear ocorre quando a irradiação de energia interage

com os spins nucleares na presença de um campo magnético. A absorção de energia é um processo quantizado e ocorre quando há ressonância da radiação incidente e a diferença de energia entre dois estados. Os principais parâmetros obtidos nos espectros de RMN são o deslocamento químico (δ) e a constante de acoplamento spin-spin (J). Os acoplamentos spin-spin são resultantes das interações magnéticas entre núcleos ativos ao longo das ligações covalentes, que são medidos através da separação entre as linhas dos espectros. Os deslocamentos químicos estão associados aos fatores de blindagem magnética do núcleo. Se o deslocamento ocorrer para menores valores, mais protegido (blindado) estará o núcleo. Dependendo do ambiente químico nem todos os núcleos apresentam a mesma ressonância em um determinado campo magnético, ao aplicar uma frequência constante.^{161,162} No caso dos resultados apresentados, o parâmetro que levamos em consideração é o deslocamento químico, sendo esse o único parâmetro que importou para as análises dos espectros.

Observando o comportamento dos compostos aromáticos na espectroscopia de RMN-¹H, esses possuem uma alta susceptibilidade, pois são capazes de induzir campos magnéticos significativos a ponto de interferir nas frequências de ressonância de átomos ligados ao anel aromático. A corrente do anel aromático nesse caso, provoca efeitos de proteção e desproteção nos núcleos, influenciando assim nos valores dos deslocamentos químicos.¹⁶³

Nos gráficos a seguir são atribuídos os deslocamentos químicos dos complexos de rutênio. Nas figuras 18 e 19 são mostrados os espectros contendo as atribuições e as estruturas dos complexos RuArL1 e RuArL2 com os átomos de hidrogênio numerados. Na tabela 1 são apresentados novamente os valores de deslocamentos químicos e suas respectivas atribuições.

As atribuições dos sinais de ¹H foram feitas comparando os sinais experimentais com valores de deslocamento químico de complexos similares descritos na literatura e dos valores experimentais dos ligantes livres.

Nos espectros de RMN-¹H mostrados nas Figuras 18 e 19 são observados sinais característicos da presença de L1 e L2, com pequenas variações de deslocamentos químicos. Para o complexo RuArL1(Figura 18) os sinais mais importantes são referentes aos prótons H_{9,9'} e H₁₀. No complexo, os sinais de H_{9,9'} sofrem influência do efeito indutivo dos dois íons Cl⁻ da esfera de coordenação do

rutênio, estando esses menos blindados ($\delta=9,32$ ppm) em relação ao ligante livre L1 ($\delta=8,82$ ppm). O deslocamento do sinal de hidrogênio do anel benzênico H₁₀ é a evidência mais forte da coordenação de L1 ao rutênio.¹⁶⁴ Com a coordenação, H₁₀ se torna mais blindado devido a remoção de um Cl⁻, deslocando de $\delta=5,95$ ppm no precursor $[\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2]$ para $\delta=5,7$ ppm para RuArL1. Esse resultado de RMN-¹H é a primeira e mais forte evidência que nós obtivemos sucesso na síntese do complexo RuArL1, já que os dados de CHN e ESI-MS não permitiram qualquer atribuição.

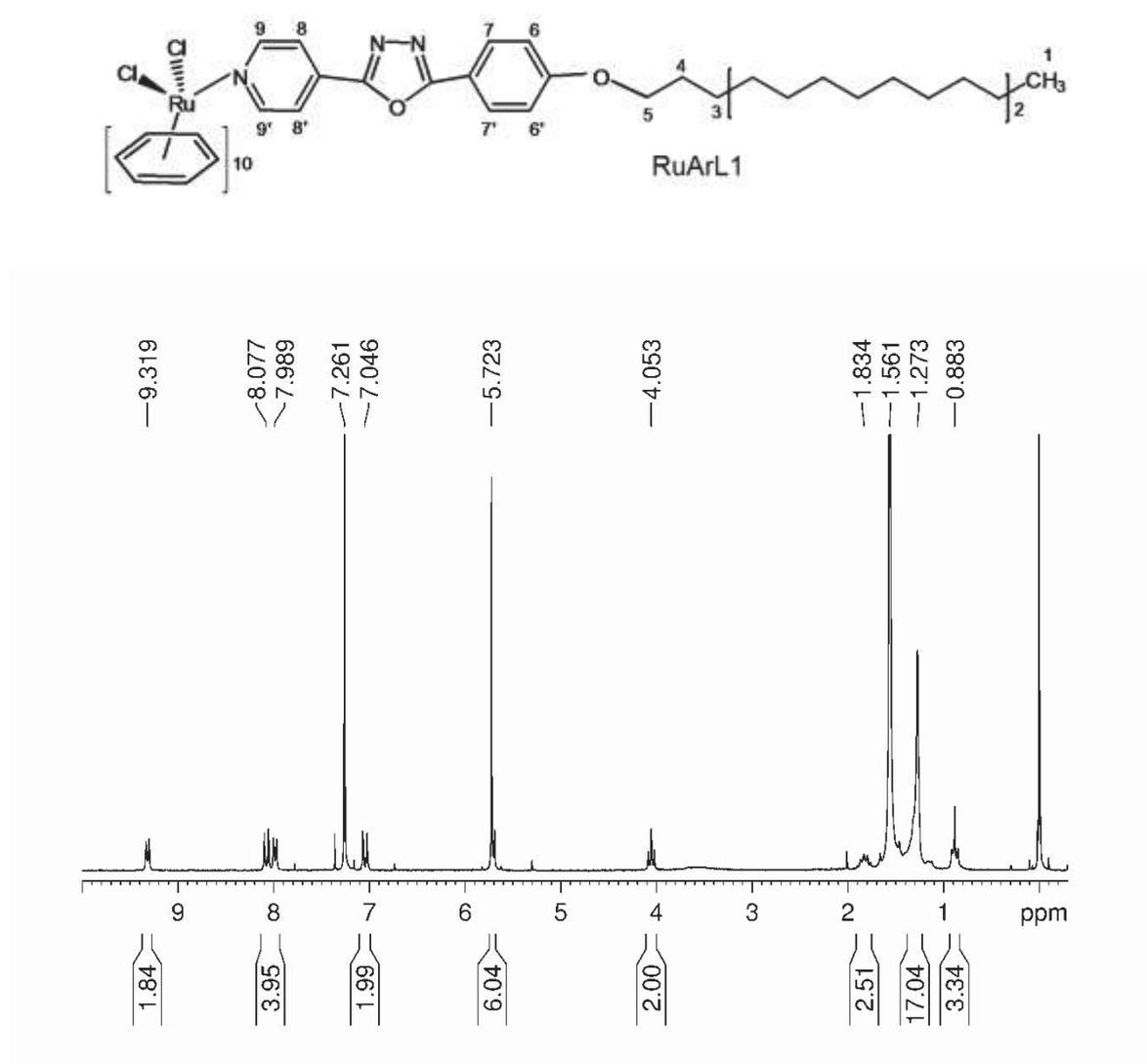


Figura 18. Estrutura do complexo RuArL1e o espectro de RMN de ¹H, em CDCl₃.

No caso do complexo RuArL2 (Figura 19), efeitos similares foram observados. H_{9,9'} foi observado em $\delta=9,38$ ppm, menos blindado que no complexo

Tabela 1. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^1H para os compostos derivados de arenorutênio.

RuArL1		RuArL2	
δ (ppm)	H	δ (ppm)	H
0.88	(3H) H ₁	0.88 –	(m) H ₁₋₄
1.27	(16H) H ₂	1.28	---
1.56	(2H) H ₃	---	---
1.83	(2H) H ₄	---	(2H) H ₅
4.05	(2H) H ₅	---	(6H) H ₁₀
5.72	(6H) H ₁₀	4.07	(2H) H _{6,6'}
7.05	(2H) H _{6,6'}	6.12	(1H) H ₉
7.99	(2H) H _{8,8'}	7.06	(4H) H _{7, 7',8,8'}
8.08	(2H) H _{7,7'}	7.72	(1H) H _{9'}
9.32	(2H) H _{9,9'}	8.08	
		9.38	

m = multiplete

Nos complexos RubpyL1 e RubpyL2 (Figura 20 e Figura 21) foram observados os sinais característicos dos ligantes L1 e L2 e um grande número de sinais sobrepostos na região de 7 a 9 ppm, cujas multiplicidades e valores de integração não puderam ser analisados de maneira segura. Esses sinais sobrepostos ocorrem, porque os hidrogênios dos anéis bipyridínicos não possuem equivalência magnética e sofrem efeito de corrente de anel.^{51,165} Assim, os sinais referentes aos prótons dos anéis bipyridínicos são definidos principalmente por esse efeito e os átomos de hidrogênio identificados como 10-11-12-13 (Figuras 20 e 21) exercem influência no hidrogênio 14 do outro anel bipyridínico. Da mesma

maneira, os átomos de hidrogênio do anel identificados como 14-15-16-17 (Figuras 20 e 21) exercem influência de corrente de anel no hidrogênio 10'. Além da corrente de anel, os sinais de H₁₄ e H₁₀ também sofrem influência do efeito indutivo do ligante Cl⁻. O sinal do átomo de hidrogênio H_{9,9'} é o mais importante na análise da coordenação dos ligantes L_{1,2} ao resíduo de Ru(bipy)₂. No caso do complexo RubpyL1 os prótons H_{9,9'} e H_{14'} sofrem efeito indutivo do ligante Cl⁻, possivelmente deixando esses prótons mais blindados em relação aos ligantes livres, assim como o observado para os complexos de areno. Os valores não puderam ser confirmados devido as sobreposições dos sinais nessa região do espectro. No caso do complexo RubpyL2, efeitos similares podem ser atribuídos. Os sinais referentes ao H_{9,9'} e H_{14'} sofrem influência dos prótons dos anéis bipyridínicos.¹⁶⁵⁻¹⁶⁶

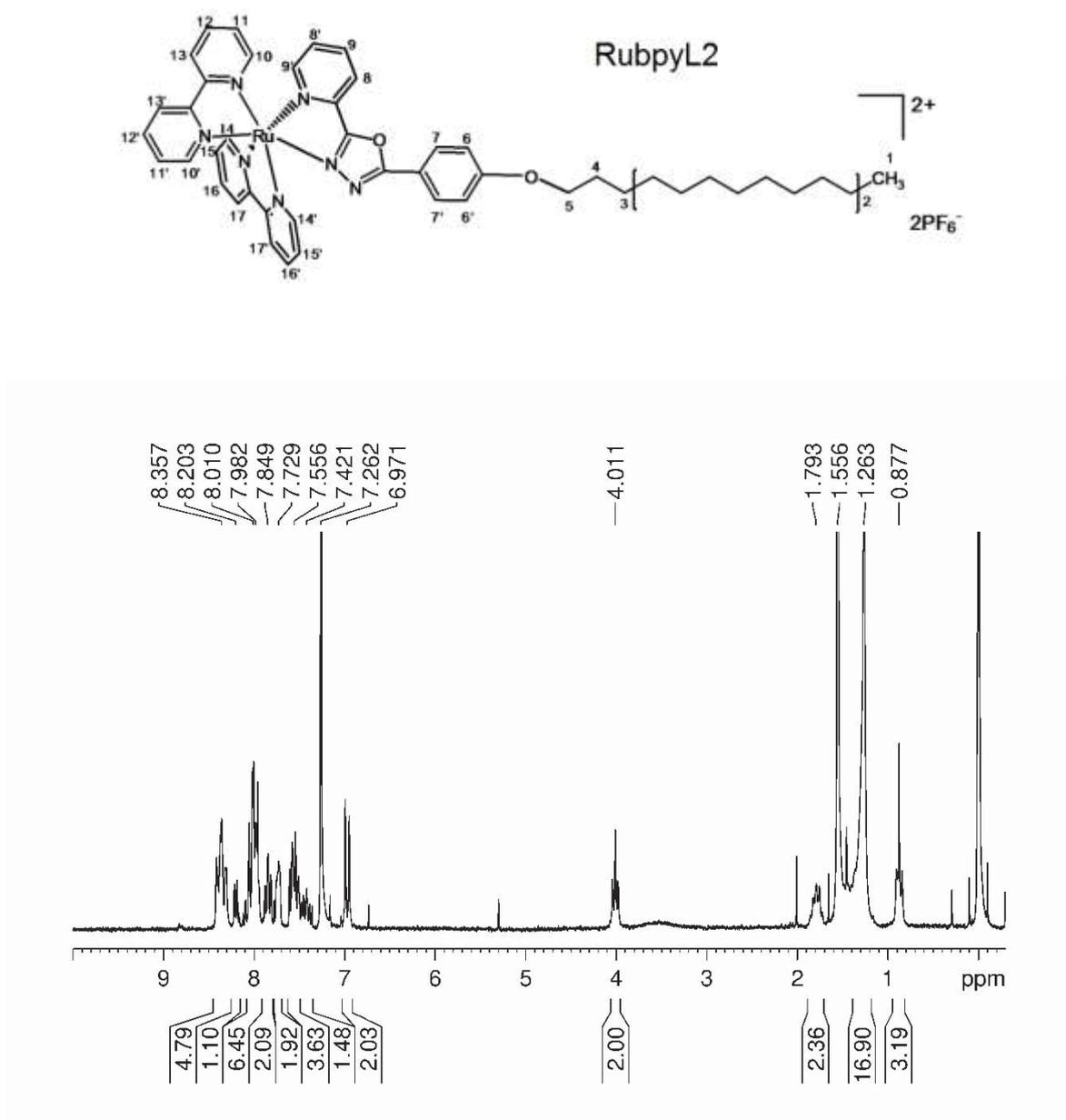


Figura 21. Estrutura e espectro de RMN de ^1H do complexo RubpyL2, em CDCl_3 .

Tabela 2. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^1H para os compostos derivados do $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$.

RubpyL1		RubpyL2	
δ (ppm)	H	δ (ppm)	H
0.87	(3H) H ₁	0.88	(3H) H ₁
1.26	(16H) H ₂	1.26	(16H) H ₂
1.55	(2H) H ₃	1.56	(2H) H ₃
1.79	(2H) H ₄	1.79	(2H) H ₄
4.05	(2H) H ₅	4.01	(2H) H ₅
6.94	(2H) H _{6,6'}	6.97	(2H) H _{6,6'}
7.00 – 9.14	(m) H _{7 - 17'}	7.00 – 8.9	(m) H _{7 - 17'}

m = multipletos

4.3. Espectroscopia vibracional no Infravermelho

Nesse item discutiremos os resultados obtidos no modo reflectância difusa do material na forma de pó. Apesar de que cada banda presente no espectro de FTIR é melhor descrita por modos normais de vibração, devido à complexidade das moléculas, a discussão será feita somente em termos de modos de simetria localizados nos grupos.

Os ligantes livres L1 e L2 (Figura 22), por serem isômeros exibiram espectros FTIR praticamente coincidentes. Ambos exibiram bandas em 2925 e 2850 cm^{-1} características de estiramento dos grupos CH_2 alifáticos (ν_{CH}) bastante

intensas, devido a cadeia de doze carbonos. A banda referente a ν_{CH} aromáticos aparecem bem menos intensas em 3041 cm^{-1} . A banda em 1610 cm^{-1} é atribuída ν_{CC} dos anéis aromáticos. Na região de 1500 a 1400 cm^{-1} são encontradas bandas ν_{CO} e ν_{CN} referentes aos anéis *N,O*-heterocíclicos e 1255 e 1020 cm^{-1} são atribuídas bandas associadas ao grupo feniléter (ν_{COC}). Os ligantes ainda exibem bandas em 1172 (δ_{CH}), 825 (π_{CH}), 733 (γ_{CH}) e 700 cm^{-1} (π_{CC}).

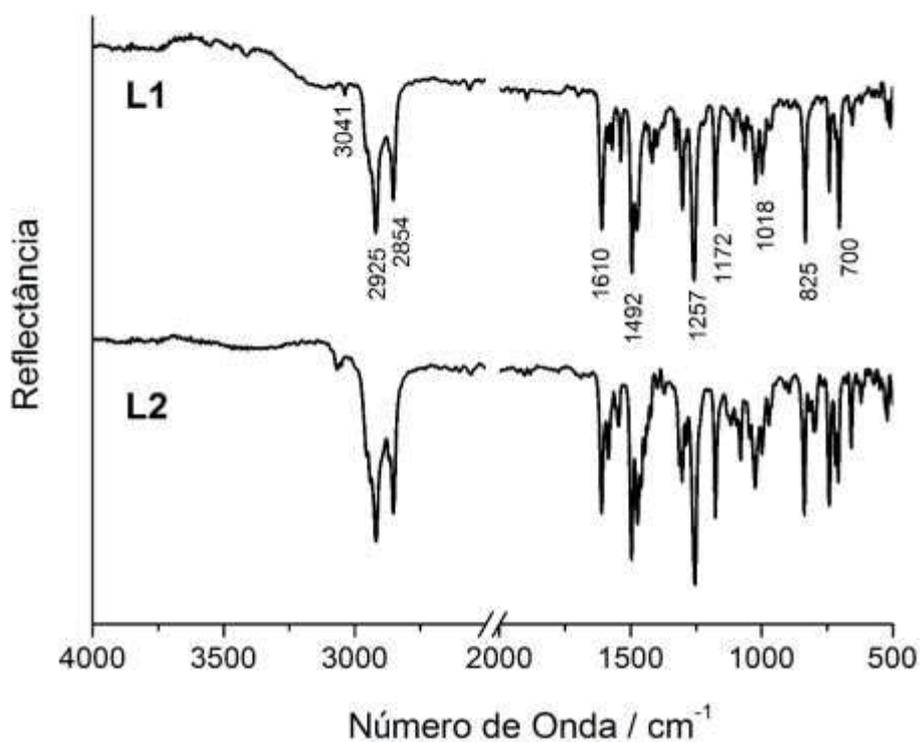


Figura 22. Espectros de infravermelho dos ligantes L1 e L2.

A coordenação dos ligantes L1 e L2 a unidade arenorutênio (Figura 23) leva a pequenas alterações nas frequências das bandas dos ligantes e o surgimento de bandas associadas a unidade $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_x$. Os espectros dos complexos RuArL1 e RuArL2 apresentam as mesmas bandas (ν_{CH}) aromáticos em 3050 cm^{-1} (porém com maior intensidade relativa devido a presença do anel benzênico do arenorutênio) e alifáticos em 2925 e 2850 cm^{-1} . A banda ν_{CC} exibe pequeno deslocamento para 1606 cm^{-1} e outras bandas entre 1500 a 1400 (ν_{CO} , ν_{CN}), 1257 (ν_{COC}), 1173 (δ_{CH}), 846 cm^{-1} (π_{CH}) sofrem pequenas alterações de intensidade. No espectro de RuArL2 ainda é observada banda intensa em 842

cm^{-1} devido ao contra íon PF_6^- . Pode-se observar que as intensidades das bandas em 3050 e 1430 cm^{-1} referentes a unidade arenorutênio são elevadas na amostra RuArL1, indicando seu excesso, e está de acordo em o resultado de CHN.

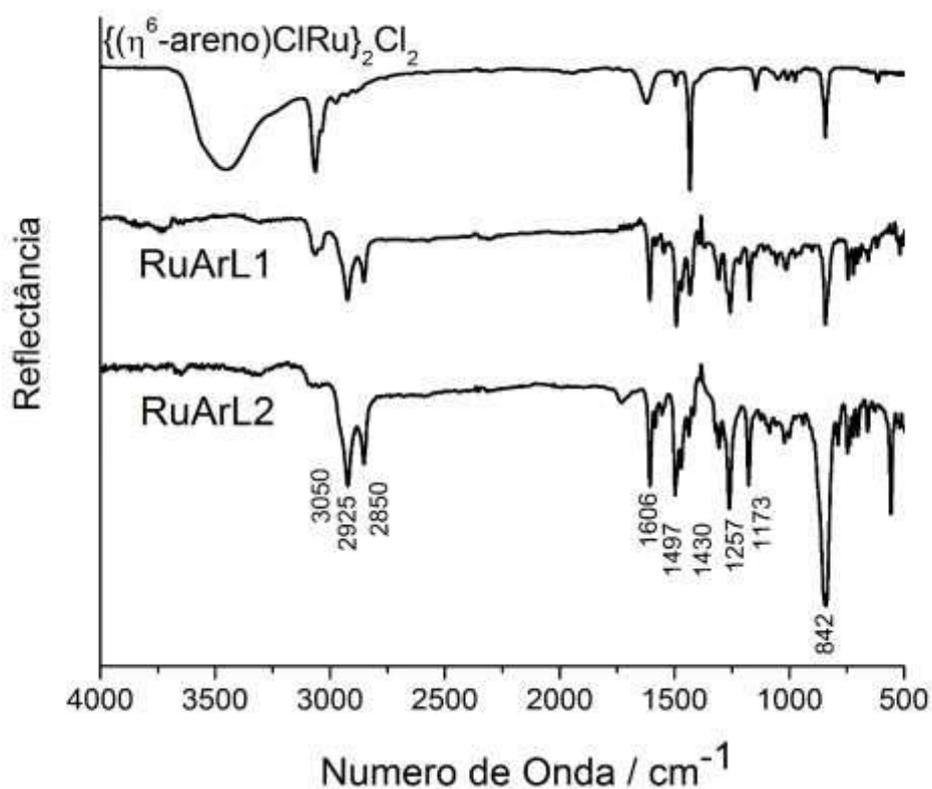


Figura 23. Espectros de infravermelho do precursor $\{(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2$, complexo RuArL1 e RuArL2.

Na Figura 24 são mostrados espectros do precursor de $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$ e dos complexos Rubipy1 e Rubipy2 a fim de comparação. Os complexos Rubipy1 e RubipyL2 exibem bandas em 2930, 2855 cm^{-1} (ν_{CH}) intensas e bandas pouco intensas em 3060 cm^{-1} devido aos ν_{CH} aromáticos presentes na bipyridina e L1,2. A banda em 1612 cm^{-1} ν_{CN} foi atribuída ao grupo bipyridina, que sofre mudança de perfil em relação ao precursor e provavelmente possui contribuição de ν_{CC} , ν_{CN} e ν_{CO} dos anéis aromáticos de L1,2. Outras bandas em 1495 (ν_{CC}), 1260 (ν_{COC}), 1178 (δ_{CH}), 758 (π_{CH}) e 551 cm^{-1} (π_{CC}) também são observadas. A banda em 840 cm^{-1} intensa e larga foi atribuída a presença do contra-íon PF_6^- , que possui

intensidade relativa maior em RubpyL2, coerente com a estequiometria desse composto.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹

Os dados de infravermelho obtidos demonstram a formação dos complexos idealizados. Nos espectros desses complexos observam-se a presença de bandas associadas aos ligantes e as unidades de rutênio (areno ou bisbipiridina) indicando a formação dos produtos propostos. Esses resultados suportam os obtidos anteriormente de massa (ESI-MS M^+) e RMN de 1H .

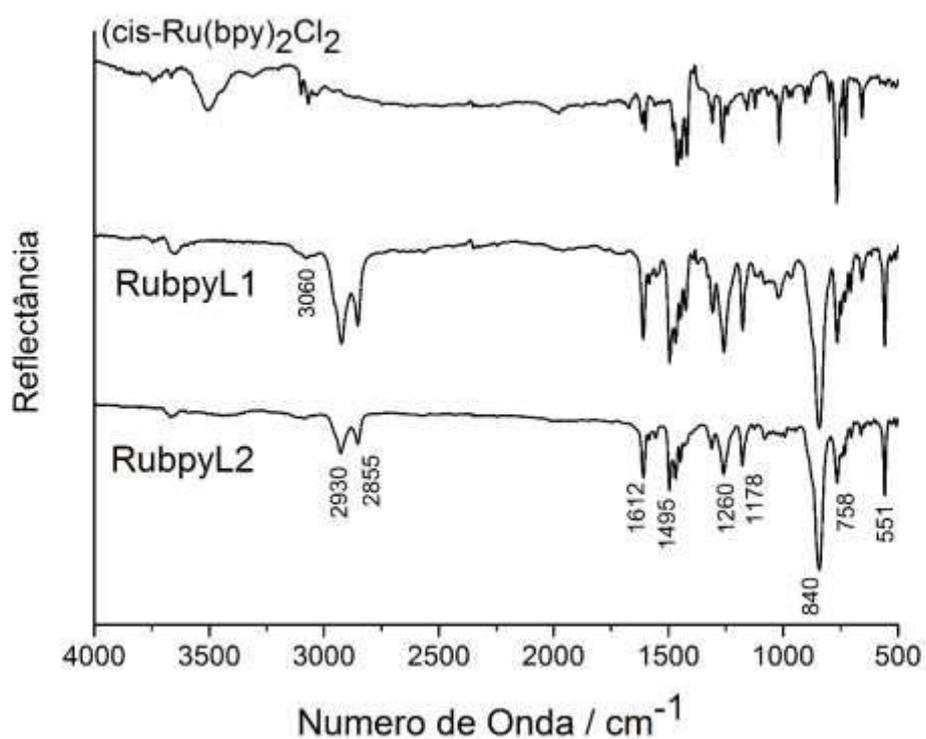


Figura 24. Espectros de infravermelho do precursor [Ru(bipy)₂Cl₂], complexos RuipyL1 e RubpyL2.

4.4. Espectroscopia Eletrônica UV-Visível

A espectrofotometria no ultravioleta–visível também é chamada de espectroscopia eletrônica pois se baseia em fenômenos de transições eletrônicas provocadas pela absorção da luz. Com a análise dos espectros UV-Vis se obtém informações acerca da estrutura eletrônica das moléculas. Especificamente, para complexos inorgânicos é uma técnica muito importante, pois nesses sistemas as transições d-d, internas dos ligantes (IL), transferência de carga ligante-metal (LMCT) e metal-ligante (MLCT) ocorrem na região espectral analisada. Transições d-d são muito pouco intensas e nos complexos de rutênio investigados essas são encobertas pelas outras transições.

Transições de transferências de carga metal-ligante (MLCT) caracterizam-se por uma ligação π nos complexos de rutênio com ligantes insaturados e ocorre devido à transferência de densidade eletrônica dos orbitais $d\pi$ do metal para um orbital π^* nos ligantes. A transição de transferência de carga ligante-metal (LMCT) ocorre devido às transferências de densidade eletrônica dos orbitais dos ligantes para os orbitais de energias mais apropriadas no metal. O coeficiente de absorvidade molar do máximo é tipicamente da ordem de $10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Por sua vez, as transições internas do ligante (IL) são geralmente provenientes das transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, que os ligantes livres de coordenação apresentam em seus espectros eletrônicos.¹⁷⁰

O espectro do precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (Figura 25) apresenta duas bandas no UV e uma banda larga no visível. A primeira banda de alta intensidade na região do UV aparece em 300 nm atribuída a transições $\pi-\pi^*$, e a outra em 380 nm foi atribuída a transição MLCT2 ($\pi^* \leftarrow \text{Ru}d\pi$). Além de uma banda no visível em 556 nm, atribuída à transição MLCT1.¹⁷¹ Ainda na Figura 25 está representado o espectro eletrônico do precursor $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2]$, onde são observadas as bandas entre 348 e 408 nm referentes a transições MLCT ($\text{C}_6\text{H}_6\pi^* \leftarrow \text{Ru}d\pi$) e em 612 nm atribuída a LMCT ($\text{Ru}\sigma^* \leftarrow \text{Cl}\pi$).¹⁷²

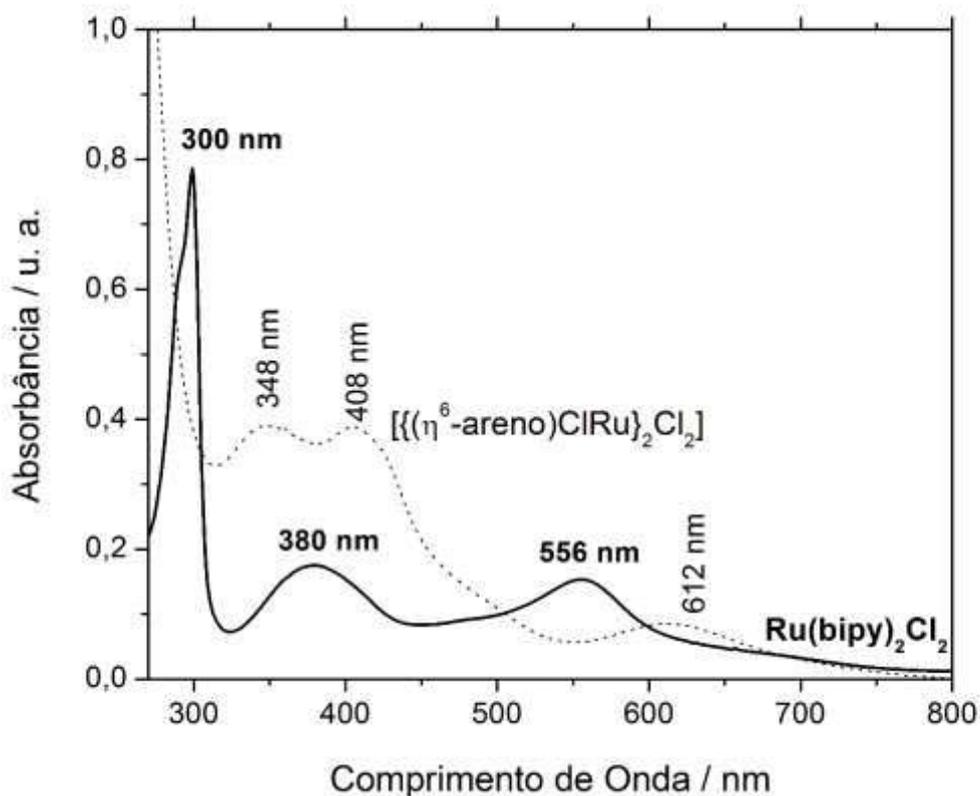


Figura 25. Espectros UV-Vis dos precursores $[(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$. DMSO e CHCl_3 foram utilizados respectivamente.

Na Figura 26 estão ilustrados os espectros do L1 e do complexo RuArL1. No espectro UV-Vis do ligante L1 nota-se apenas uma banda em 307 nm, atribuída como uma banda de transição $\pi\text{-}\pi^*$ do grupo oxadiazol. A absorvidade molar (ϵ) de $24320 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ é típica de uma transição $\pi\text{-}\pi^*$.

Ainda na Figura 26 observa-se o espectro com complexo RuArL1. Com a formação do complexo ocorre um deslocamento na banda, $\pi\text{-}\pi^*$ para 337 nm e diminuição da sua intensidade. O valor do ϵ em 337 nm é $12897 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Esse deslocamento para o vermelho é justificada por alteração nas energias dos orbitais de simetria π de L1, onde o orbital π^* sofre uma estabilização em relação ao ligante livre. Como consequência, a diferença entre $\pi\text{-}\pi^*$ se torna menor no complexo. A banda larga em 445 nm foi atribuída a transições de transferência de carga metal-ligante, MLCT ($\text{L1}\pi^*\leftarrow\text{Ru}d\pi$) e, ($\text{C}_6\text{H}_6\pi^*\leftarrow\text{Ru}d\pi$).

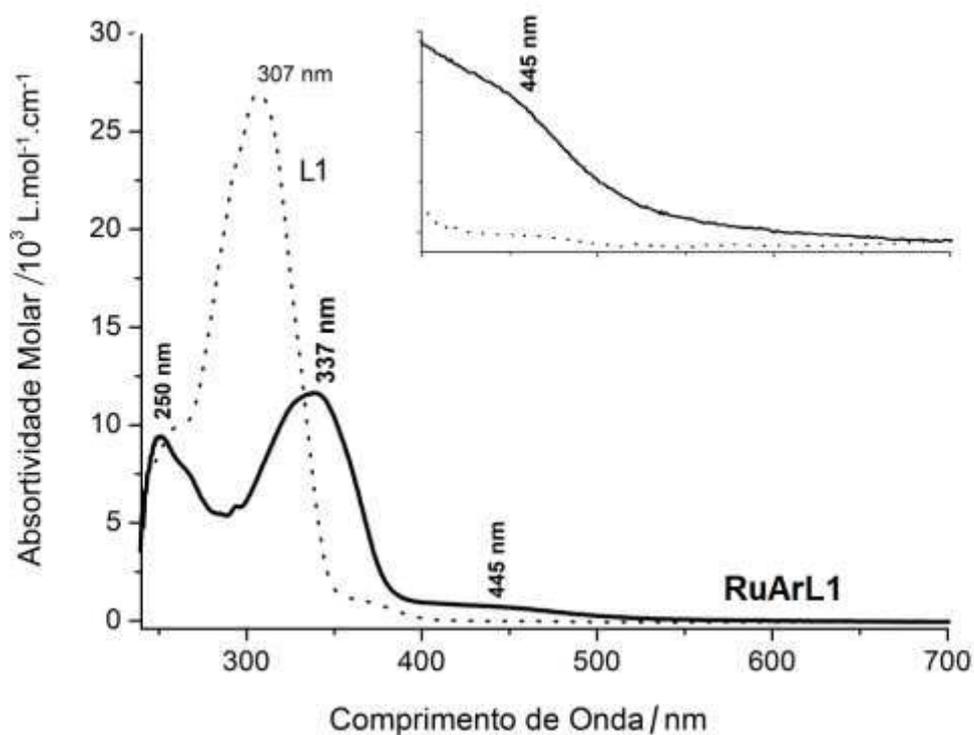


Figura 26. Espectros eletrônicos do L1 e do complexo RuArL1 em CHCl_3 .

O espectro UV-vis de L2 (Figura 27) é praticamente coincidente ao de L1, com banda em 306 nm referente a transição $\pi-\pi^*$ do grupo oxadiazol. A absorptividade molar (ϵ) de $28045 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dessa banda é um pouco superior a de L1. O espectro do complexo RuArL2 exibe banda $\pi-\pi^*$ do ligante L2 deslocada para 332 nm e também diminuição de intensidade ($\epsilon = 6872 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Nesse caso, a banda MLCT em 454 nm é mais fina e mais deslocada para o vermelho que no complexo RuArL1 e a banda em 603 nm foi atribuída a LMCT ($\text{Ru } \sigma^* \leftarrow \text{Cl} \pi$). Observa-se que a banda $\pi-\pi^*$ é menos deslocada para o vermelho, enquanto a MLCT é mais deslocadas para o vermelho no complexo RuArL2. Isso pode ser justificado pela ligação quelada do ligante *N*-piridil-oxadiazol, que removeu o ligante σ -doador Cl^- . Assim, dois efeitos são responsáveis pelas alterações nas transições: 1. O íon Ru(II) se liga a dois nitrogênios do ligante π -aceitador. 2. O íon de Ru(II) se torna mais deficiente de elétrons devido a remoção do cloreto. Como consequência, localizado no ligante piridiloxadiazol a

energia do orbital π^* não é tão estabilizada quanto no complexo RuArL1, ou seja, tem menos contribuição do íon cloro.¹⁷³⁻¹⁷⁴

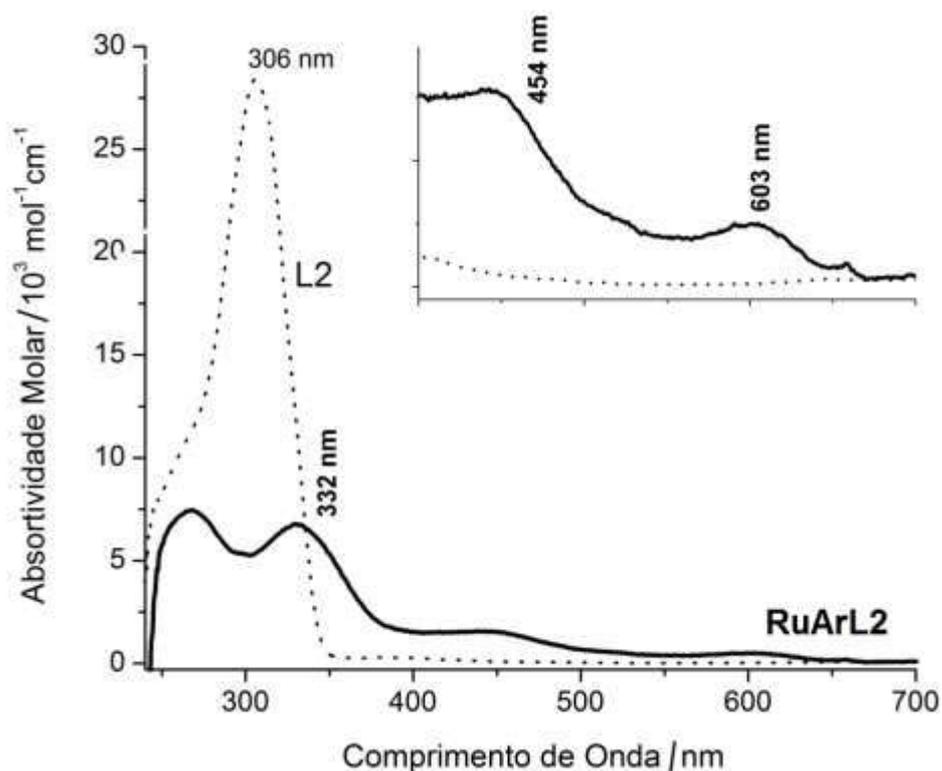


Figura 27. Espectros eletrônicos do L2 e do complexo RuArL2 em CHCl_3 .

A Figura 28 mostra o espectro do complexo RubpyL1, onde se observa a banda de transição interna $\pi-\pi^*$ do ligante bipyridina em 292 nm e a banda $\pi-\pi^*$ do grupo oxadiazol deslocada para o vermelho, com ombro em 320 nm. Ainda são observadas pelo menos duas bandas largas MLCT em 388 e 443 nm que podem ser do metal tanto para o ligante bipy quanto para L1. Em analogia ao espectro do complexo análogo RubpyLazo¹⁷⁵, em que as atribuições puderam ser feitas com base em dados de espectroeletróquímica, pode-se atribuir a banda de menor energia à transição MLCT ($L1\pi^* \leftarrow \text{Rud}\pi$) e a segunda a MLCT1 ($\text{bipy}\pi^* \leftarrow \text{Rud}\pi$). A banda MLCT2 ($\text{bipy}\pi^* \leftarrow \text{Rud}\pi$) fica encoberta pela banda $\pi-\pi^*$ do grupo oxadiazol. No entanto, não temos mais evidências para assegurar essa atribuição.

No complexo RubpyL2 (Figura 29) a banda $\pi-\pi^*$ encontra-se em 286nm, o ombro em 338 nm deve possuir contribuição de $\pi-\pi^*$ do grupo oxadiazol e MLCT2 ($\text{bipy } \pi^* \leftarrow \text{Rud}\pi$), e as duas bandas 415 e 447 nm devem estar associadas a transições MLCT ($\text{L2}\pi^* \leftarrow \text{Rud}\pi$) e MLCT1 ($\text{bipy } \pi^* \leftarrow \text{Rud}\pi$). É possível a comparação entre os espectros dos complexos RuArL2 e RubpyL2. Nos dois casos a banda MLCT ($\text{L2}\pi^* \leftarrow \text{Rud}\pi$) é deslocada para o vermelho e é mais fina se comparada a RuArL1 e RubpyL1, respectivamente. Nos complexos derivados de L2, a banda $\pi-\pi^*$ do grupo oxadiazol deve ter mesmo comportamento e no espectro da Figura 29 essa deve estar entre as bandas $\pi-\pi^*$ da bipy e MLCT2.

Em todos os casos observa-se que com a coordenação de um íon positivo ao precursor, ocorre uma diminuição das bandas atribuídas como transições $\pi-\pi^*$.

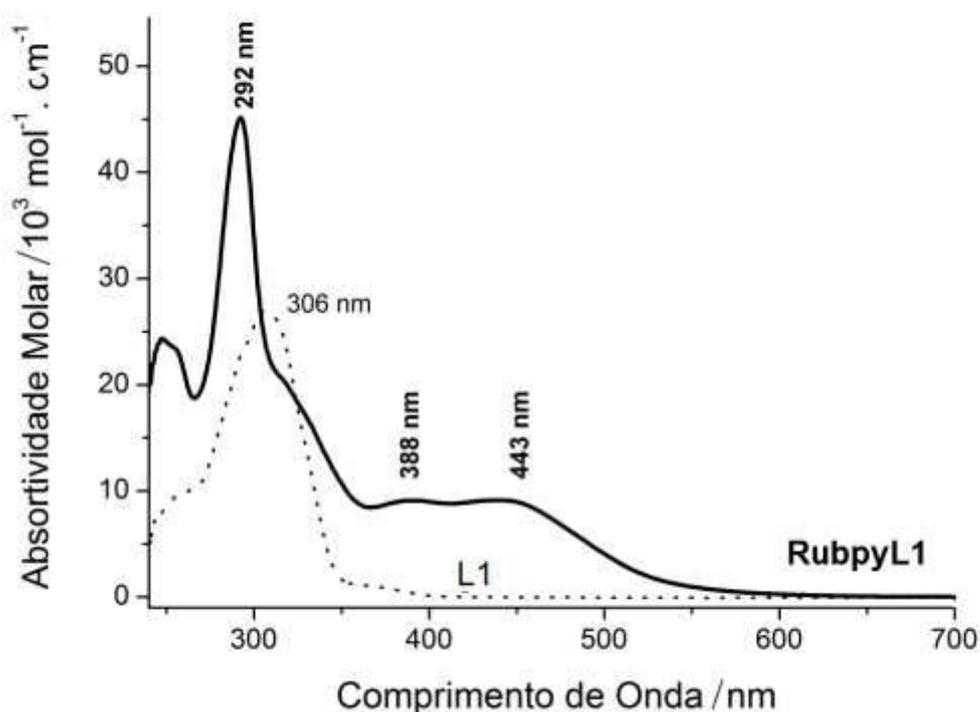


Figura 28. Espectros eletrônicos do L1 e do complexo RubpyL1 em CHCl_3 .

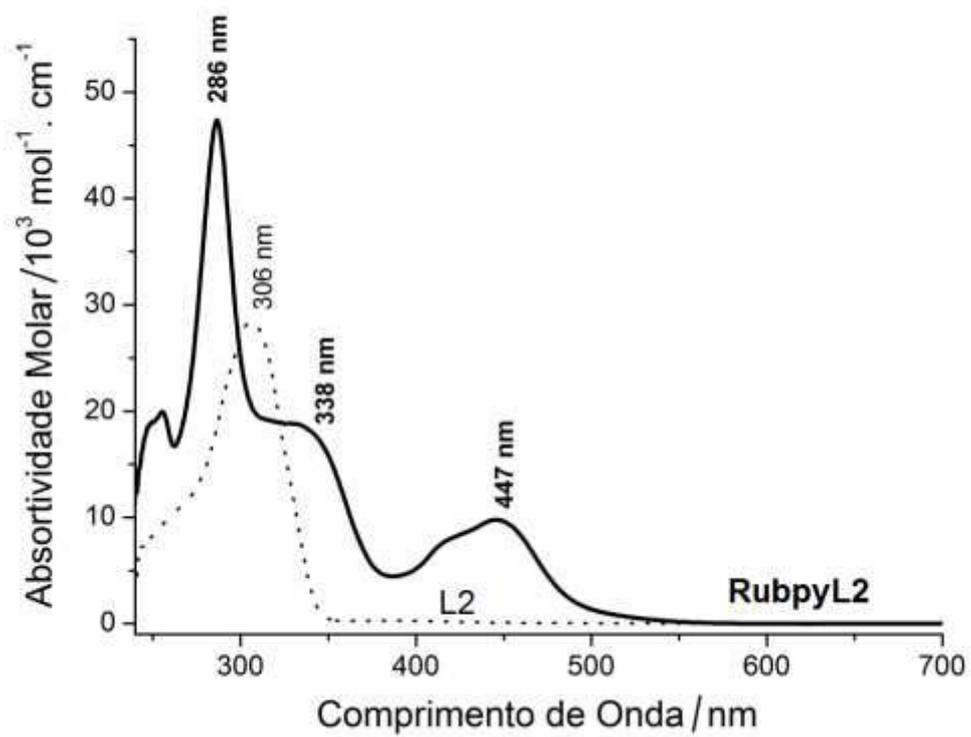


Figura 29. Espectros eletrônicos do L2 e do complexo RubpyL2 em CHCl_3 .

Capítulo 5

5. Propriedades eletroquímicas

5.1. Voltametria cíclica em solução

A voltametria é uma técnica que se fundamenta nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. As especificações dos eletrodos utilizados na realização do experimento estão descritos no capítulo 3.^{176,177}

A caracterização eletroquímica dos complexos foi restrita ao complexo RubpyL1. Os compostos derivados do arenorutênio não apresentaram resposta eletroquímica na faixa do eletrólito trabalhado, possivelmente devido à baixa solubilidade em diclorometano e outros solventes (acetonitrila, dmf, dmsO), impedindo que se atingisse concentração mínima para observação de sinais, ou porque o potencial redox é mais positivo que o potencial superior da janela de trabalho da solução eletrolítica. Tanto o anel benzênico quanto o ligante N-piridiloxadiazol são ligantes π -aceitadores que estabilizam rutênio em baixo estado de oxidação e, assim deslocará o potencial do par Ru(III/II) para valores superiores ao limite superior da janela de trabalho.

Os voltamogramas cíclicos realizados com os ligantes L1 e L2 também não apresentaram processo na faixa de potencial empregado. No voltamograma cíclico do precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ foi observado um único processo reversível em $E_{1/2} = 0,61 \text{ V}$ (vs EPH) referente ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$, coerente ao descrito na literatura¹¹¹. Assim como o precursor, o complexo RubpyL1 (Figura 30) exibiu um processo reversível em $E_{1/2} = 1,14 \text{ V}$, atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$.

A separação entre os pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}) foi de $\sim 60 \text{ mV}$ (Figura 30A), o que revela um processo reversível para o par $\text{Ru}(\text{III/II})$. O gráfico de I_{pa} versus $v^{1/2}$ (Figura 30B) é linear na faixa estudada, corroborando a reversibilidade e controle difusional na reação redox.

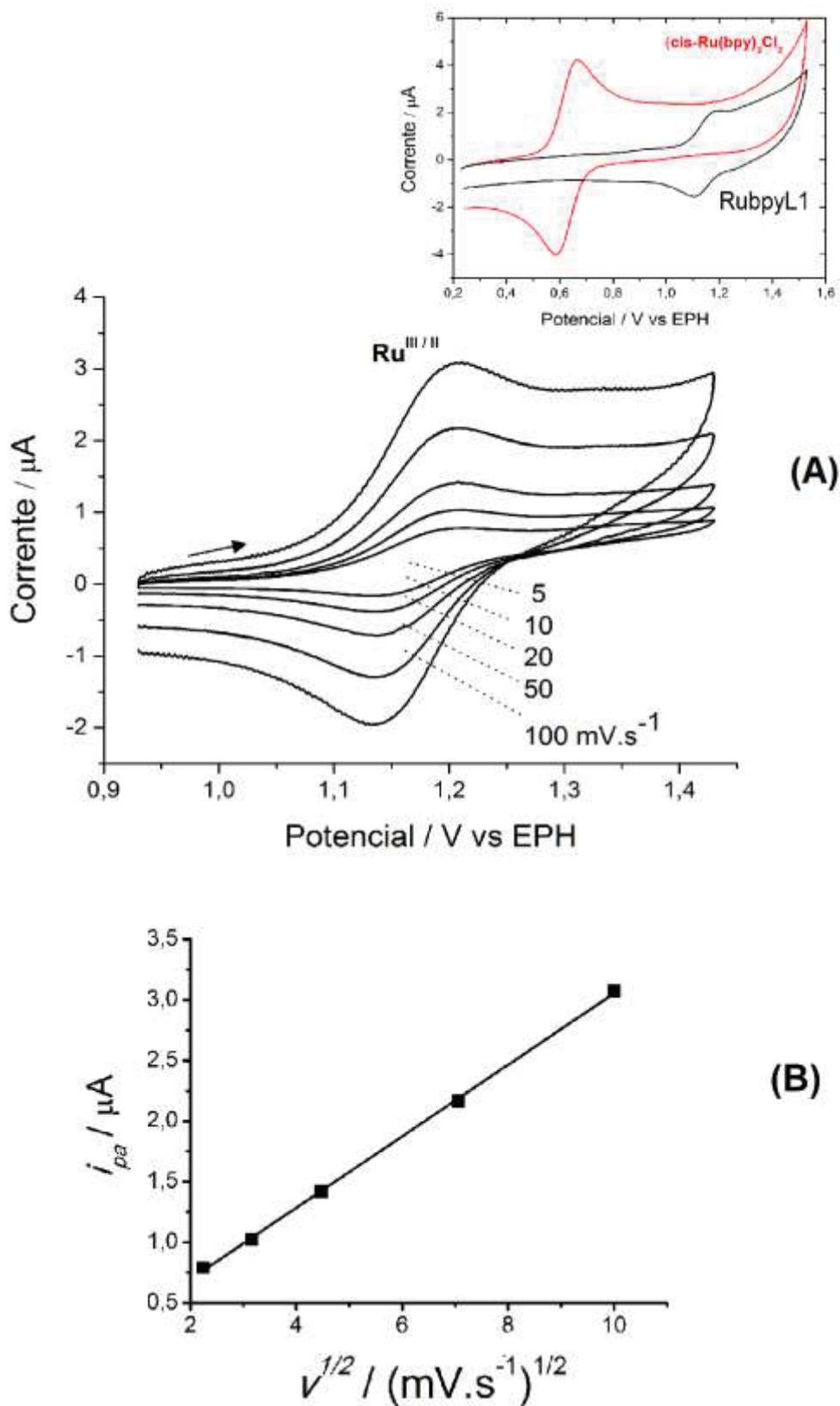


Figura 30. (A) Voltamogramas cíclico registrados em solução de RubpyL1 em CH_2Cl_2 , $v = 5, 10, 20, 50$ e $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, como eletrólito solução de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TBA. **(B)** Gráfico de i_{pa} versus $v^{1/2}$. Figura inserida: VC do precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ sobreposto ao de RubpyL1, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

O valor experimental para o par Ru(III/II) no complexo RubpyL1 encontra-se deslocado +0,53 V em relação ao precursor [Ru(bipy)₂Cl₂]. O efeito da substituição do Cl⁻ provoca um deslocamento do potencial redox para valores mais positivos. O íon cloreto possui caráter doador σ e π que estabiliza o rutênio de alto estado de oxidação. Por outro lado, ligantes π aceitadores, como é o caso do ligante N-heterocíclico L1, estabilizam o metal em baixo estado de oxidação, Ru(II).^{61, 178} Nesse caso existe uma direta relação entre potencial redox de um dado metal num complexo e a natureza química das espécies que compõem a esfera de coordenação. Lever¹¹¹ introduziu um conceito de parametrização eletroquímica de potenciais redox em complexos metálicos. Nessa abordagem, os parâmetros eletroquímicos dos ligantes, $E_L(L)$, são definidos empiricamente para cada ligante e dependem do metal, do estado de spine estereoquímica. Os parâmetros eletroquímicos $E_L(L)$ são aditivos em relação a cada substituinte e a somatória dos parâmetros irá determinar o valor do potencial redox E^0 . Especificamente para complexo de rutênio é possível acessar os parâmetros para diversos ligantes comuns.¹⁷⁹

A fim de caracterizar o ligante L1, seu parâmetro E_L foi determinado considerando o valor $E_{1/2}$ experimental, através da equação 3, onde os parâmetros $E_L(Cl) = -0,24$ V e $E_L(2,2'$ -bipy) = 0,25 V foram acessados na referência.¹¹¹

$$E^0 = E_{1/2} = E_L(L1) + E_L(Cl) + 4E_L(bipy) \quad (\text{Equação 3})$$

$$1,14V = E_L(L1) - 0,24 + 4(0,25)$$

$$E_L(L1) = 0,38V$$

O parâmetro $E_L = 0,38$ V revela um forte caráter π -aceitador, coerente com o esperado para um ligante N-heterocíclico *para*-substituído. Em termos quantitativos, o caráter π -aceitador de L1 é superior ao da 2,2'-bipiridina e do ligante Lazo (4-dodecilo xofenilazopiridina, $E_L=0,314$ V).¹⁸⁰ Nesse último caso, o maior poder removedor do grupo oxadiazol é coerente, uma vez que esse grupo corresponde ao grupo azo em estado de oxidação superior.

O complexo RubpyL2 também não apresentou processo na janela de trabalho do solvente. Isso foi atribuído a coordenação por dois átomos de

nitrogênio (piridínico e oxadiazolínico) do ligante ao sítio de rutênio(II), que resulta num deslocando de potencial do par Ru(III/II) para valores superiores ao limite superior da janela de trabalho.

Utilizando a mesma metodologia de parametrização, o valor de E^0 para RubpyL2 foi estimado, considerando o mesmo valor de parâmetro E_L de L1 para L2, mas como a ligação é quelada, foi empregado coeficiente 2 na equação. Nesse caso a equação ficou:

$$E^0 = E_{1/2} = 2E_L(L1) + 4E_L(bipy)$$

$$E_{1/2} = 2(0,38) + 4(0,25) = 1,76V$$

Foi obtido um valor de $E_{1/2} = 1,76 V$, suportando a hipótese que o valor do potencial do par Ru(III/II) é mais positivo que o limite superior da janela de trabalho da solução eletrolítica.

5.2. Espectroeletróquímica UV-Vísivel

A técnica de espectroeletróquímica UV-Vis combina a espectroscopia UV-vis e medidas eletroquímicas, destacando-se pela riqueza de informações que podem ser extraídas do sistema. Nesse experimento, os espectros UV-vis são registrados em diferentes potenciais aplicados na condição de equilíbrio. Assim, a alteração espectral é acompanhada na mudança de estado redox da amostra. Essa técnica auxilia a melhor compreensão tanto do espectro eletrônico quanto das propriedades eletroquímicas do sistema estudado. Em particular, os complexos de Rubipy apresentam forte absorção na região do UV-visível e processo redox reversível, tornando-os ótimos sistemas de estudo por essa técnica.¹⁸¹

O espectro do complexo RubpyL1, Ru(II), possui bandas em 290 nm (bipy, π - π^*), 325 nm (oxadiazolina π - π^* ,) e 447 nm (MLCT: bipy $\pi^* \leftarrow \text{Ru}d\pi$ e L1 $\pi^* \leftarrow \text{Ru}d\pi$) (Figura 31). Com a aplicação de potenciais na faixa de 1,04 a 1,63 V foi observado uma diminuição de intensidade na banda em $\lambda_{\text{máx}} = 447$ nm, coerente com a extinção dessa transição MLCT devido a oxidação de Ru(II) para Ru(III). Apesar da diminuição dessa transição MLCT, não se conseguiu observar o total desaparecimento dessa banda, como seria o esperado. Para tentar observar esse fenômeno foi realizada a aplicação do potencial máximo (1,63 V) por mais alguns minutos para tentar observar esse desaparecimento, porém mesmo assim, não foi observado o total desaparecimento dessa banda. Na região de 325 nm, observa-se que a banda π - π^* de L1 sofre um deslocamento batocrômico, levando $\lambda_{\text{máx}}$ para 340nm. Com a oxidação do íon de rutênio, há um aumento da carga no metal, perturbando os orbitais π de L1, que leva a uma diminuição na energia de transição. Mesmo efeito foi observado para o complexo RubpyLazo¹⁷⁵ e é análogo ao verificado no deslocamento para maiores comprimentos de onda da banda π - π^* da bipy, que resulta no desdobramento nos máximos em 290 e 317 nm (Figura 31). Um ponto isobéstico definido em 383nm indica presença de um equilíbrio simples nesse processo redox.¹⁸²

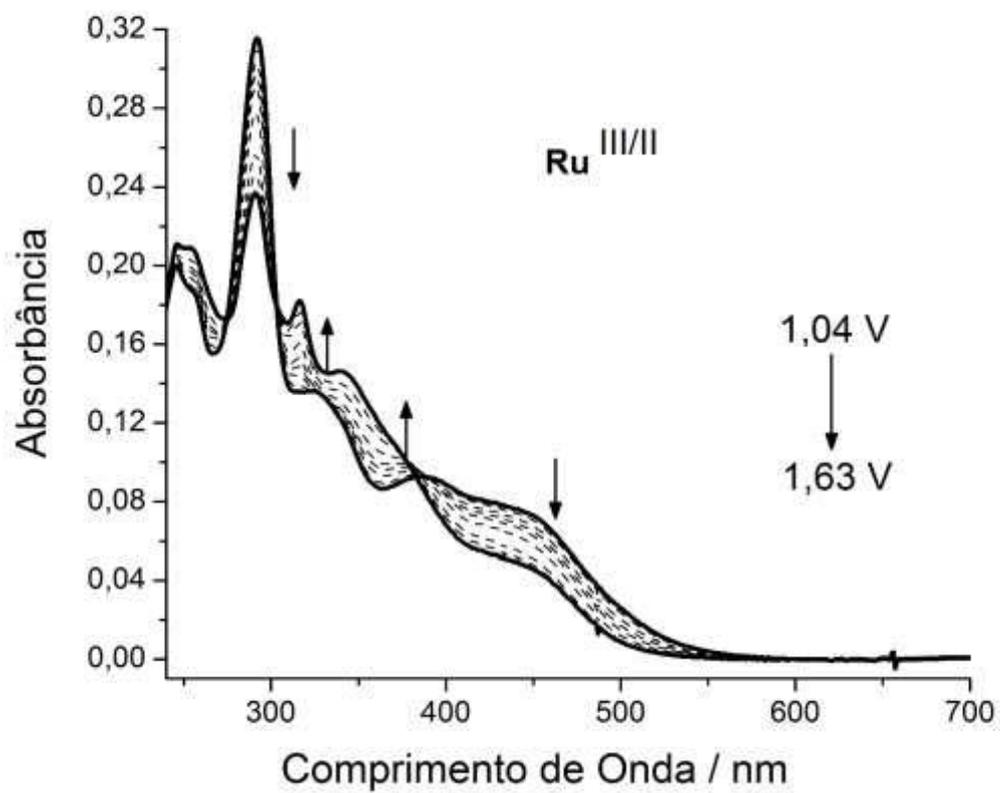


Figura 31. Espectroeletróquímica UV-Vis do complexo RubpyL1, obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , aplicando potenciais na faixa de 1,04 a 1,63V (vs EPH).

Capítulo 6

6. Produção de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett dos ligantes e complexos estudados

6.1. Filmes de Langmuir

Com a evolução de arquiteturas supramoleculares e nanomateriais, a busca pelo controle das organizações moleculares se intensificaram nas últimas décadas.^{183,184} Esse controle visa, principalmente, a otimização das propriedades óticas, magnéticas e eletrônicas. A obtenção e o desenvolvimento de nanomaterias estruturados e organizados sobre superfícies podem ser obtidos pela técnica de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB), que permitem o estudo e a transferência de monocamadas para substratos sólidos.^{185,186}

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

Para todos os compostos foram estudadas as influências das velocidades da barreira sobre as curvas π -A. A velocidade de barreira pode alterar o formato da curva e interferir na reprodutibilidade. Se a velocidade da barreira for muito alta, a molécula em estudo pode não possuir tempo suficiente para se orientar de maneira adequada a permitir o máximo empacotamento e o resultado de área molecular fica comprometido.

A velocidade de compressão das monocamadas dos compostos estudados foi variada entre os valores de 25 e 100 $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. Para o ligante livre L1 (Figura 32) não foram observadas alterações significativas e elas foram reproduzíveis nessas condições. O resultado indicou o comportamento anfifílico desse ligante que forma uma monocamada na interface líquido-ar. Desse modo, pode-se inferir que L1 deve se orientar com o nitrogênio voltado para água e a cadeia alifática para o ar (Figura 33a,b). É interessante notar que apenas a cadeia alifática de 12 carbonos não é suficiente para garantir auto-organização na interface. Isso foi constatado ao fazer experimento com dodecilamina que não forneceu isotermas estáveis e reproduzíveis. O fato de L1 se auto-organizar e fornecer resultados reproduzíveis de monocamadas deve-se ao fato de que além da cadeia alifática, há a presença do grupo feniloxadiazolpiridina, que contribui para interações intermoleculares fracas entre as cadeias. De fato, o comprimento das moléculas L1 e L2 é maior que do ácido esteárico (Figura 33c), anfifílico bastante estudado por LB.

A isoterma π -A de L1 (Figura 35) apresenta as fases gasosa, líquido-expandido e líquido-condensado, apesar de que a separação entre as duas últimas regiões não é bem definida, identificada por apenas uma leve mudança na inclinação de pressão em 30 mN m^{-1} . A pressão de superfície máxima foi de 45 mN m^{-1} quando ocorre o colapso. Isso indica que as monocamadas são bastante estáveis, em comparação com sistemas similares, como por exemplo, para o ácido esteárico, que possui uma pressão de superfície típica de 50 mN m^{-1} e uma área.molécula⁻¹ de 20 \AA^2 .¹⁸⁷ No entanto, o valor encontrado de área média ocupada pela molécula do L1 é $A = 64 \text{ \AA}^2$, muito superior à área do ácido esteárico e ao diâmetro que pode se estimar dessa molécula.

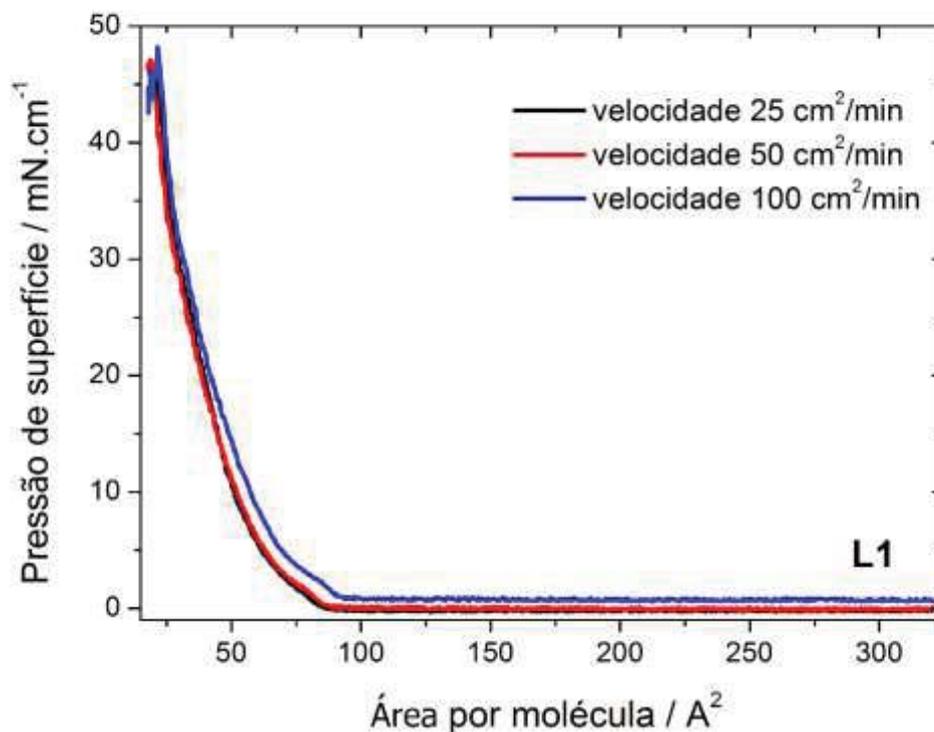


Figura 32. Estudo variação velocidade do ligante livre L1, $v =$ (preta) 25, (vermelha) 50 e (azul) $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

Cálculos teóricos de otimização de geometria tanto para os ligantes livres quanto para os complexos fornecerão maior suporte no entendimento do empacotamento das monocamadas. Tais estudos não foram concluídos a tempo e aqui nos basearemos a discussão qualitativa apenas em estruturas geradas por modelagem de mecânica molecular. Na Figura 33a é mostrada a estrutura gerada para L1. A posição do nitrogênio para baixo foi escolhida para ilustrar a orientação da molécula na interface líquido-ar. A estrutura mostrada na Figura 33b corresponde a um mapa de potencial eletrostático o qual indica maior densidade eletrônica nos átomos de nitrogênio piridínicos e oxadiazolínicos. A figura ilustra que a molécula não é linear em função do anel oxadiazolínico. Além disso, as interações atrativas entre as moléculas vizinhas correspondem a interações hidrofóbicas entre cadeias alifáticas e empilhamento π (stacking π) dos grupos aromáticos. Esse último garante um eficiente empacotamento em uma única direção, enquanto as cadeias alifáticas conseguem se compactar nas duas direções. Assim, é de se esperar que a geometria de L1 não permite um

empacotamento eficiente entre moléculas vizinhas (Figura 33a,b). Provavelmente por essa razão, a área molecular de L1 é muito superior à de surfactantes comuns, como a do ácido esteárico (Figura 33c).

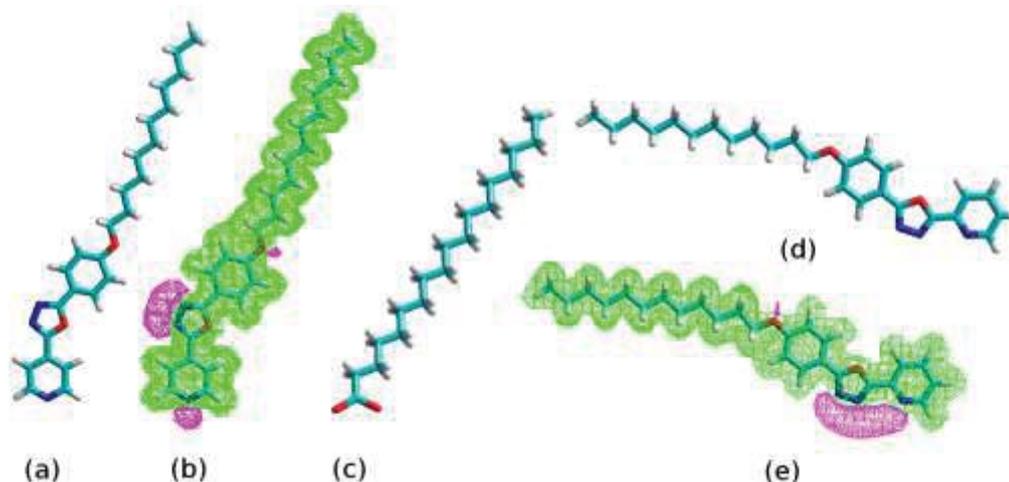


Figura 33. Esquemas das estruturas e mapas de potencial eletrostático dos ligantes (a-b) L1 e (d-e) L2. (c) Estrutura gerada para o íon estearato.

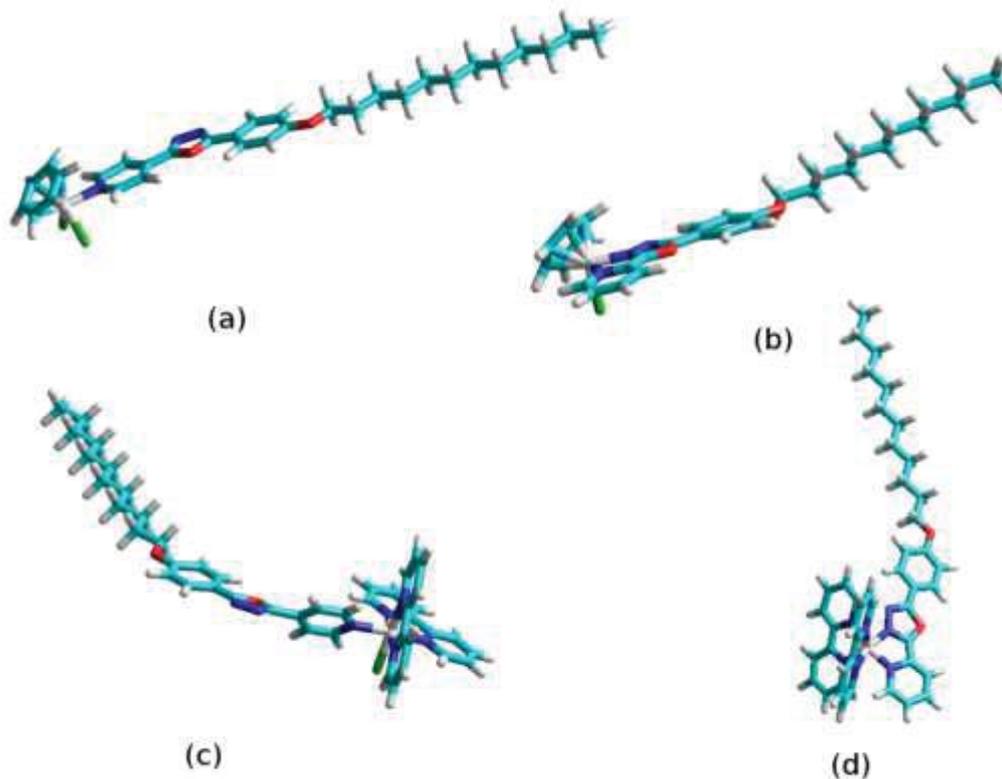


Figura 34. Esquemas das estruturas gerados por mecânica molecular para os complexos (a) RuArL1, (b) RuArL2, (c) RubpyL1 e (d) RubpyL2.

A Figura 35 mostra também a curva π -A do complexo RuArL1 que exibe uma leve mudança na inclinação próximo à 20 mN m^{-1} , que pode ser interpretada como uma transição de fase, líquido expandido para líquido condensado e colapso em 42 mN.m^{-1} , que indica que o filme do complexo também é bastante estável. O valor de $\text{área.molécula}^{-1}$ é de 133 \AA^2 , quase o dobro da área de L1 livre, o que revela a contribuição do resíduo de areno-rutênio na área molecular. Na Figura 34a é mostrada a estrutura gerada para o complexo RuArL1. Nesse caso, a interação com a interface líquida deve ser pelos sítios dos ligantes cloretos, de modo a maximizar o contato da parte hidrofílica e voltar os grupos hidrofóbicos para o ar. Como resultado, observa-se que a cadeia do ligante L1 fica bastante deitada o que deve contribuir para um empacotamento ineficiente e alto valor de área molecular. Nota-se que apesar desse complexo ser neutro, a ausência de carga na molécula não prejudica a auto-organização na interface líquido-ar, pois foram obtidas curvas bastante reproduzíveis e altos valores de pressão antes do colapso.

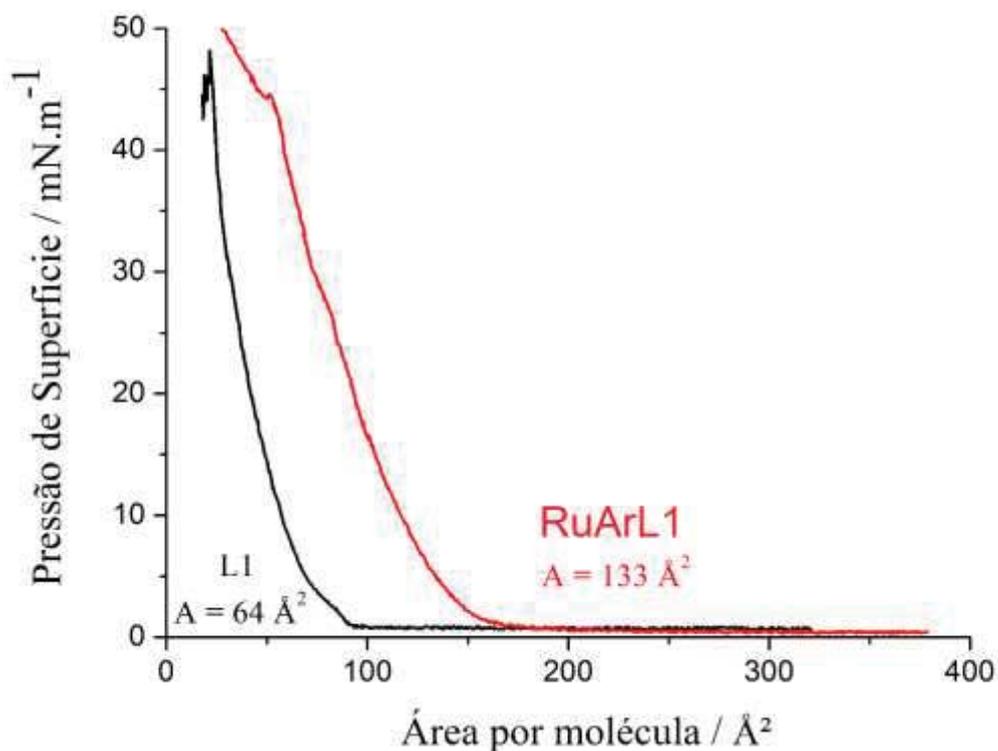


Figura 35. Isoterma π versus A do ligante livre L1 e do complexo RuArL1, $v = 100 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$.

O ligante L2 (Figura 36) exibiu um comportamento diferente do ligante L1 nas curvas π -A. Nesse caso, foi observada clara mudança de fase por volta de 20 mN.m^{-1} , que leva a um plateau. Em pressões mais elevadas, a pressão volta a subir e o filme colapsa acima de 40 mN.m^{-1} . A presença do plateau indica que a geometria de L2 permite mais de uma configuração possível de arranjo na monocamada. Com base na estrutura mostrada Figura 33d, nós propomos que inicialmente as moléculas de L2 interagem com a superfície da água pelo resíduo mais polar, ou seja, pelo nitrogênio piridínico e oxadiazolínico deixando a cadeia de 12 carbonos deitada na interface. À medida que se exerce uma pressão com a barreira, as moléculas são forçadas a ocupar uma área menor e nesse momento ocorre uma transição para uma configuração onde as cadeias assumem uma orientação mais levantada, isto é, após a região do plateau, a orientação de L2 na interface é similar à de L1. Na Figura 37 é mostrado um esquema da nossa proposição. O valor de área média ocupada pela molécula do L2 é de 83 \AA^2 , próxima ao valor encontrado para L1, reforçando que na região líquido-condensada L2 possui conformação similar à de L1.

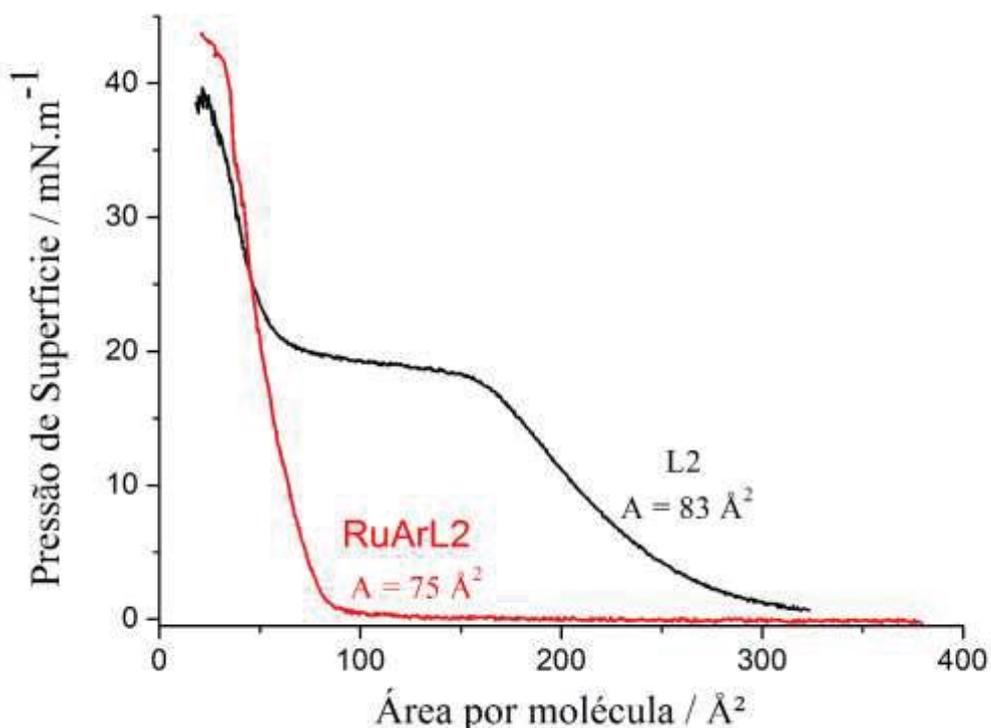


Figura 36. Isoterma π versus A do ligante livre L2 e do complexo RuArL2, $v = 100 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$.

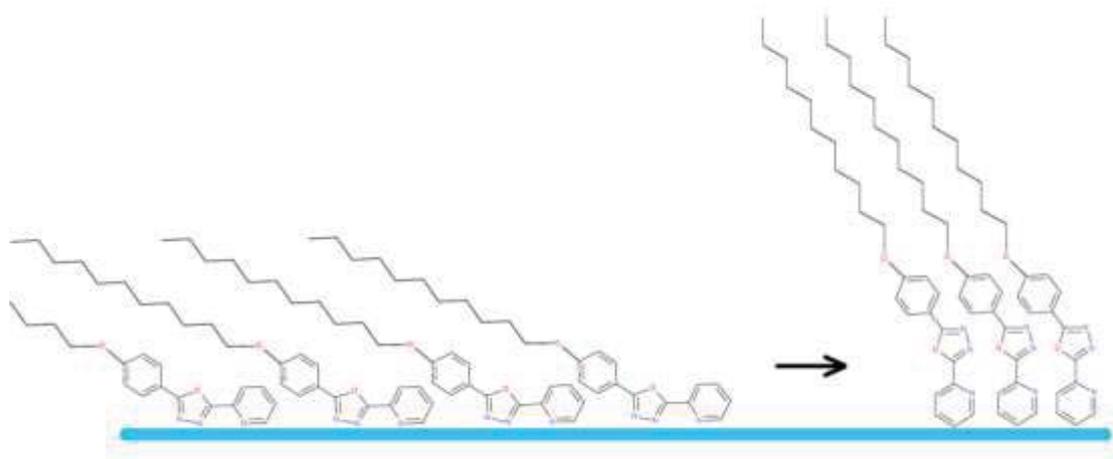


Figura 37. Esquema da transição que ocorre em $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ na curva π versus A do ligante livre L2.

Ainda na Figura 36 é mostrada a curva π - A do complexo RuArL2 que não apresentou plateau. O valor de área molecular de RuArL2 é $A = 75 \text{ \AA}^2$, menor que para L2 livre e RuArL1. A ligação quelada nesse complexo deixa apenas um ligante cloreto exposto, que corresponde ao sítio hidrofílico da molécula. A orientação mostrada na Figura 34b deve ser a mais estável e explica a não existência de transição de fase nessa monocamada. Porém, os esquemas das estruturas de RuArL1 e RuArL2 mostrados na Figura 34 não fornecem uma visão clara que justifique a menor valor de área molecular de RuArL2.

A curva π - A do complexo RubpyL1 é bastante similar à do complexo RuArL1, porém obteve-se colapso em $35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e a área molecular foi de $A = 176 \text{ \AA}^2$ (Figura 38) revelando influência do grupo mais volumoso $\text{Ru}(\text{bipy})_2$ na área ocupada. No entanto, somente o diâmetro do grupo $\text{Ru}(\text{bipy})_2$ não justifica esse incremento no valor de área em relação ao complexo RuArL1. Na Figura 34c é mostrado desenho que tenta justificar o fenômeno observado. No caso do complexo RubpyL1, não é somente o tamanho do grupo polar, mas a orientação na interface é que irá influenciar na área ocupada. Apesar do sítio de rutênio possuir uma carga, o sítio está envolto por ligantes bipyridina hidrofóbicos. Para maximizar a interação hidrofóbica com a subfase, o ligante cloreto deve se voltar para a superfície (Figura 34c) e, desse modo, a cadeia alifática fica bastante deitada (Figura 34c), o que deve ser responsável pelo alto valor de área molecular.

A presença do ligante cloro possui papel crucial na orientação e auto-organização molecular na interface líquido-ar. No complexo RubpyL2 (Figura 34d), pelo fato do ligante poder se coordenar pelos dois sítios de nitrogênio e remover todos os íons cloretos da esfera de coordenação, o sítio de rutênio é totalmente envolto por uma capa orgânica hidrofóbica. Apesar do complexo possuir carga 2+ e essa residir na extremidade da molécula, essa molécula parece não ser capaz de se orientar de maneira eficiente na interface. Essa deve ser a explicação porque não foi possível obter curvas π -A estáveis e reprodutivas para esse complexo. Por essa razão, não foi possível obter filmes LB do complexo RubpyL2.

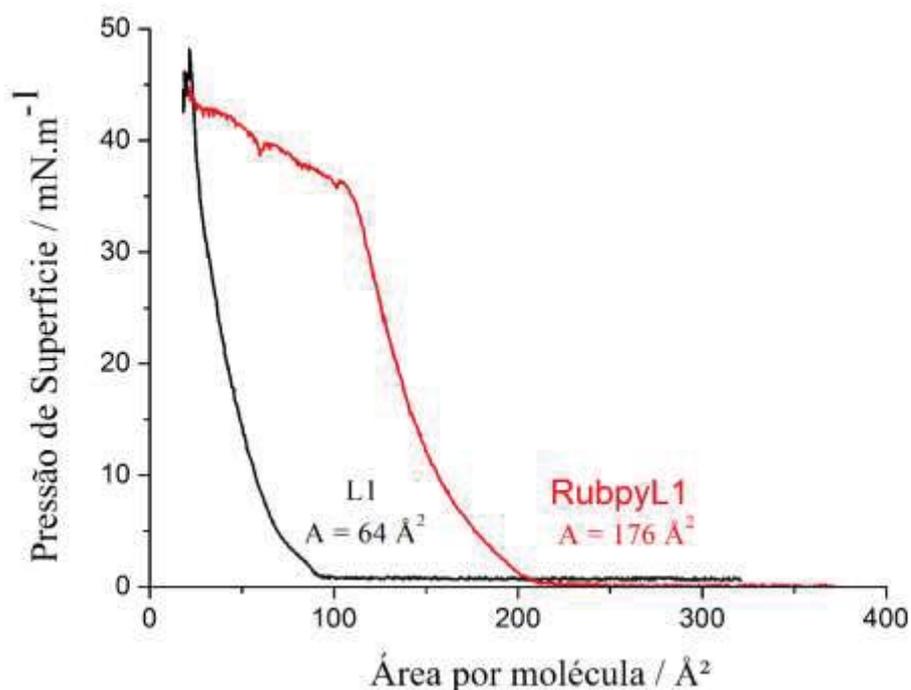


Figura 38. Isoterma π versus A do ligante livre L1 e do complexo RubpyL1, $v = 100 \text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$.

6.2. Filmes de Langmuir – Blodgett (LB)

Na deposição de filmes LB (Capítulo 3, item 3.4.) foi escolhida uma pressão de barreira próxima do colapso, variando entre 25 e 35 mN m⁻¹, dependendo do composto utilizado, de modo que se obtivesse um empacotamento eficiente nos filmes. Conforme a natureza da superfície do substrato (hidrofílica ou hidrofóbica), e o tipo de material empregado para formar a monocamada, filmes de diferentes tipos podem ser obtidos, levando a formação de filmes LB com diferentes organizações estruturais, sendo esses classificados de 3 formas diferentes, chamadas deposição do tipo X, Y ou Z como ilustrado na Figura 39a. O tipo Y ocorre quando a deposição é realizada pela imersão e posterior emersão do substrato, no tipo Z a deposição se dá apenas na retirada do substrato e o tipo X é feita na imersão do substrato, ou seja, os filmes do tipo-Y as moléculas são depositadas de maneira cauda-cauda, de tipo-X pela cabeça-cauda e do tipo-Z através da cauda-cabeça.^{120, 188}

O sentido de deposição da primeira monocamada dos filmes estudados foi de baixo para cima (Figura 39b), ou seja, uma deposição do tipo Y. Esse sentido de deposição foi o que forneceu os melhores resultados. Uma vez que a superfície dos substratos foi tratada com álcool isopropílico por último, a superfície deve possuir característica hidrofílica, coerente com o modelo de transferência pela parte hidrofílica da molécula (Figura 39b).

As deposições dos filmes foram acompanhadas por curvas de posição do dipper *versus* área. A Figura 40 ilustra a curva de deposição do filme RuArL2, observa-se que depois de alcançada a pressão de barreira de 35 mN m⁻¹ o filme passa a ser transferido para o substrato e que essa deposição ocorre de forma regular a medida que o número de camadas aumenta. O mesmo comportamento é observado para os filmes dos ligantes L1 e L2 e para os complexos RuArL1 e RubpyL1.

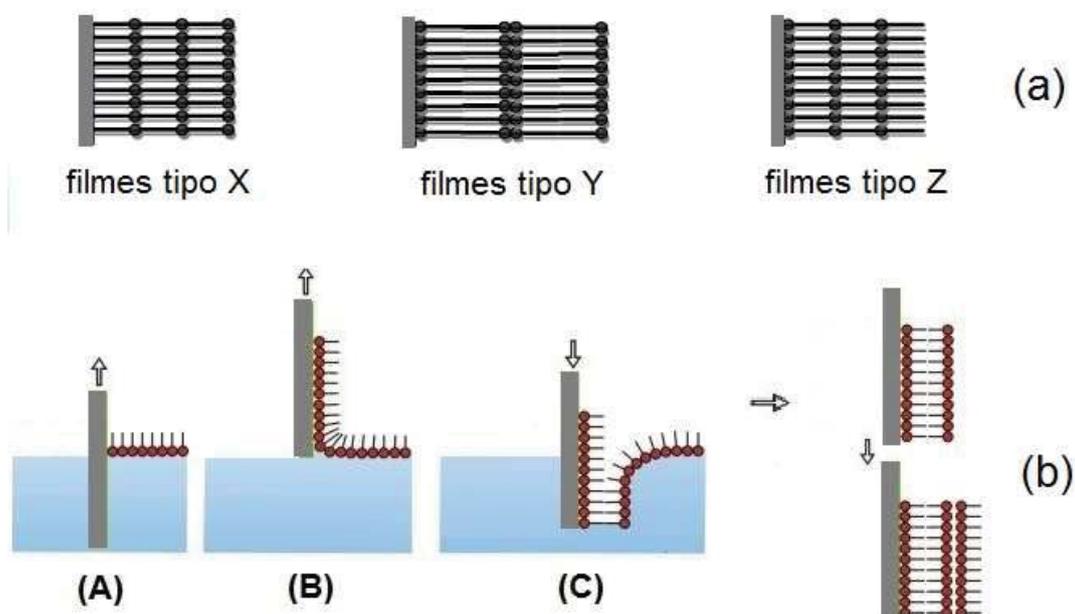


Figura 39. (a) Tipos de filmes (Y, X e Z) obtidos pelo método de Langmuir-Blodgett. Esquema de deposição de filmes de Langmuir-Blodgett sobre um substrato hidrofílico. (b) A superfície é imersa - (A), e emergida - (B) tornando o substrato hidrofóbico depois da deposição da primeira camada, e fica novamente hidrofílica depois da segunda camada - (C). Adaptado das ref. ¹⁸⁹⁻¹⁹⁰

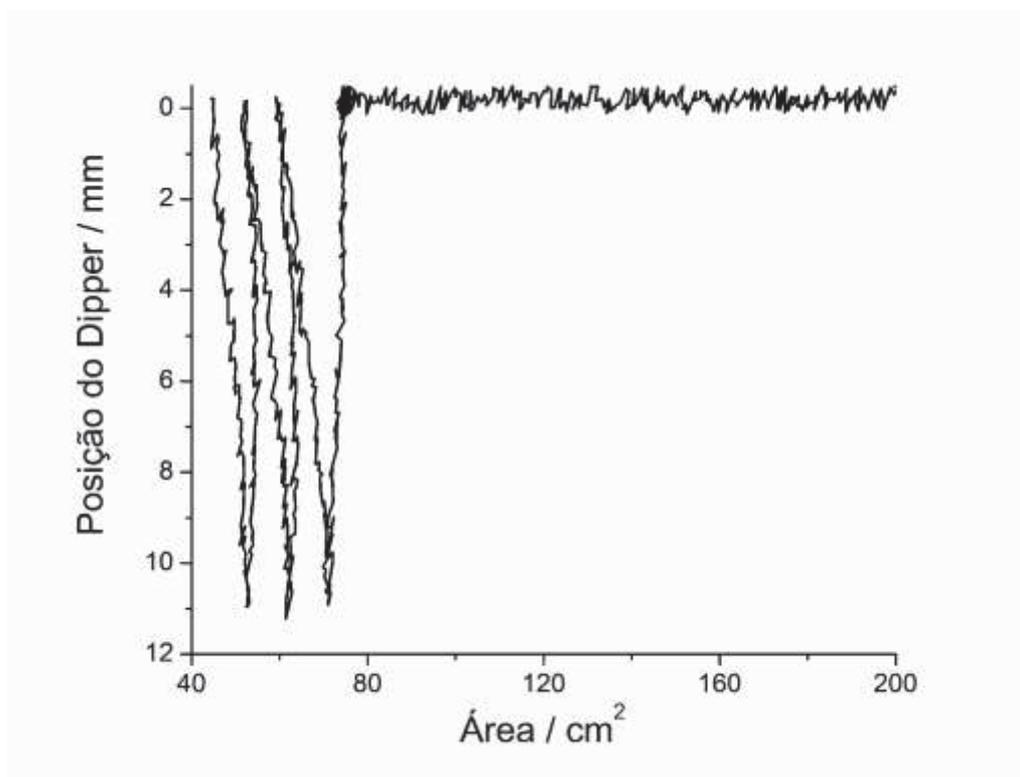


Figura 40. Curva da deposição do filme RuArL2 em um substrato sólido.

Capítulo 7

7. Caracterização dos filmes de Langmuir-Blodgett

7.1. Espectroscopia Eletrônica UV-Visível

A formação de espécies agregadas nos filmes LB pode ser caracterizada por técnicas espectroscópicas, como espectroscopia de absorção no UV-Vis, através de alterações observadas, como diminuição da intensidade de absorção, alargamento, surgimento de novas bandas e elevação da linha base, em relação aos espectros das espécies monoméricas presentes em soluções diluídas.^{191,192}

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 dependem da orientação e do ângulo entre os dipolos eletrônicos dos cromóforos, isso, influencia as intensidades relativas das bandas dos espectros de absorção.¹⁹³ 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.

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.¹⁹⁴ Em ambos casos, os dipolos eletrônicos se orientam paralelamente e ocorre um desdobramento dos níveis de energia, ou seja, a interação dos dois momentos de dipolo transição M_1 e M_2 (interação entre os monômeros) produz um desdobramento energético do estado excitado em dois componentes, como mostrado na Figura 41. 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.¹⁹⁵

Se a distância entre os cromóforos for grande, o estado m_+ terá uma energia menor do que o estado excitado do monômero (Figura 41), resultando na formação 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 se observa o aparecimento de duas bandas de absorção no espectro. A razão entre as intensidades dessas bandas depende do ângulo de inclinação entre os cromóforos.

De maneira simplificada podemos dizer que no agregado -H, os cromóforos interagem face-a-face, de modo que 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. No agregado -J, os cromóforos ficam dispostos lado-a-lado (Figura 41), a intensidade da transição de maior energia é diminuída e é observado um deslocamento batocrômico das bandas.¹⁷⁵

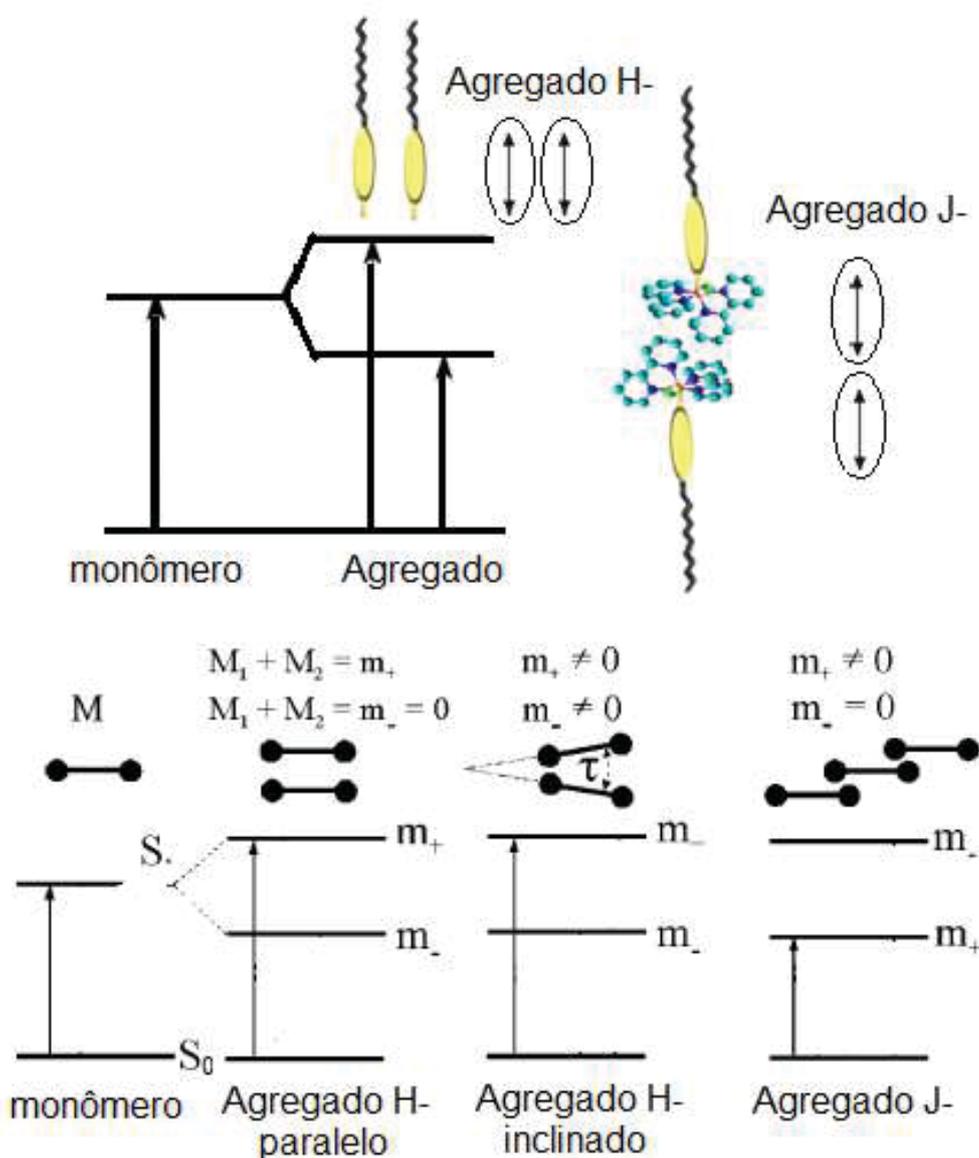


Figura 41. Representação esquemática da formação de agregados -J e/ou -H entre dímeros dos complexos anfífilos de rutênio presentes nos filmes LB. No agregado -H as moléculas estão face-a-face e no agregado -J as moléculas estão dispostas lado-a-lado. Adaptado da ref.¹⁹⁵

Nas Figura 42 e Figura 43 são mostrados os espectros registrados em solução e filmes com 20 camadas depositados sobre quartzo dos ligantes L1 e L2 livres, nos quais foram observados deslocamentos hipsocrômicos nos máximos de absorção das bandas $\pi-\pi^*$ em comparação aos espectros obtidos em solução. L1 em solução exibe máximo da banda $\pi-\pi^*$ em 306 nm, enquanto no filme LB o máximo encontra-se em 292 nm ($\Delta\lambda = 14$ nm). Para L2, o $\Delta\lambda$ foi de 21 nm. Esse resultado indica que a interação predominante nesses filmes é o de agregados do tipo -H. Nos filmes dos dois ligantes, as bandas são bastante assimétricas e

exibem também ombros deslocados para maiores comprimentos de onda. Isso sugere que também existam agregados do tipo -J, porém menos abundantes que do tipo -H.

Os deslocamentos observados nos espectros de L1 e L2 não são tão evidentes como no caso do ligante Lazo (Figura 44). Nesse caso, o filme exhibe a banda $\pi-\pi^*$ (K) deslocada para 291 nm ($\Delta\lambda = 65$ nm) e um ombro em 314 nm, o que revela uma forte interação do tipo -H.¹⁷⁵

Como o tipo de interação predominante é do tipo -H, esse resultado indica que os filmes LB dos ligantes são constituídos de moléculas auto-organizadas que encontram-se alinhadas e paralelas entre si, mantendo a disposição dos grupos oxadiazol (cromóforos) face-a-face, como mostrado no esquema da Figura 41.

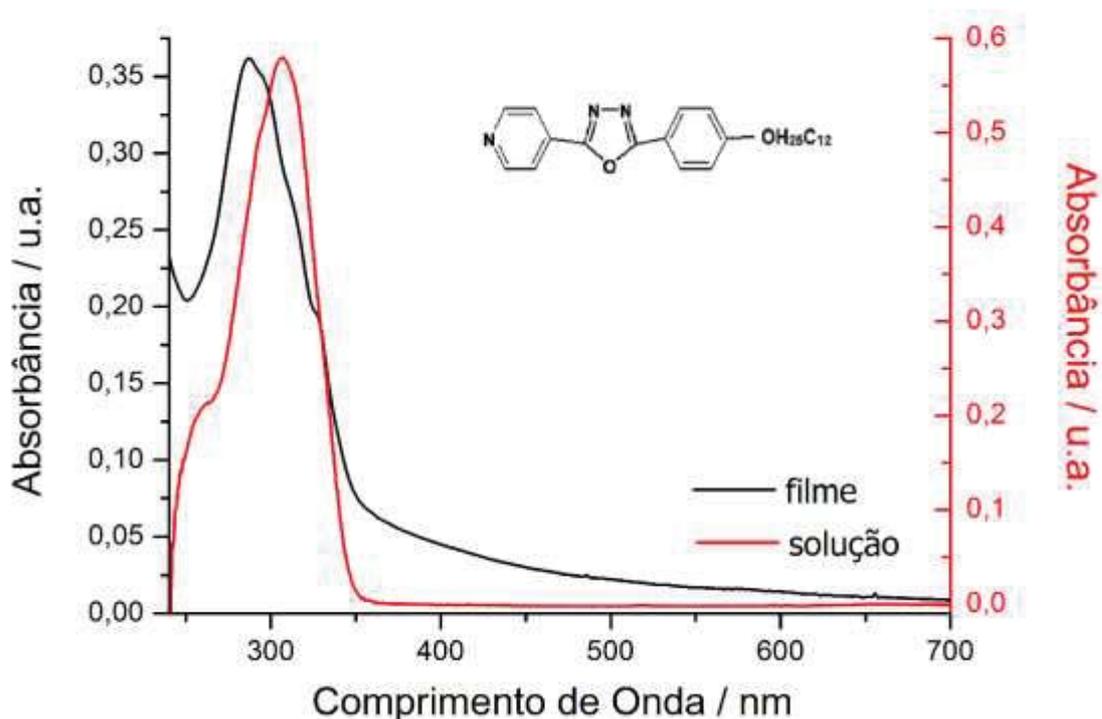


Figura 42. Espectro UV-vis do ligante L1, em solução na concentração de 3×10^{-5} mol.L⁻¹ (linha vermelho) e de 20 camadas do filme LB (linha em preto).

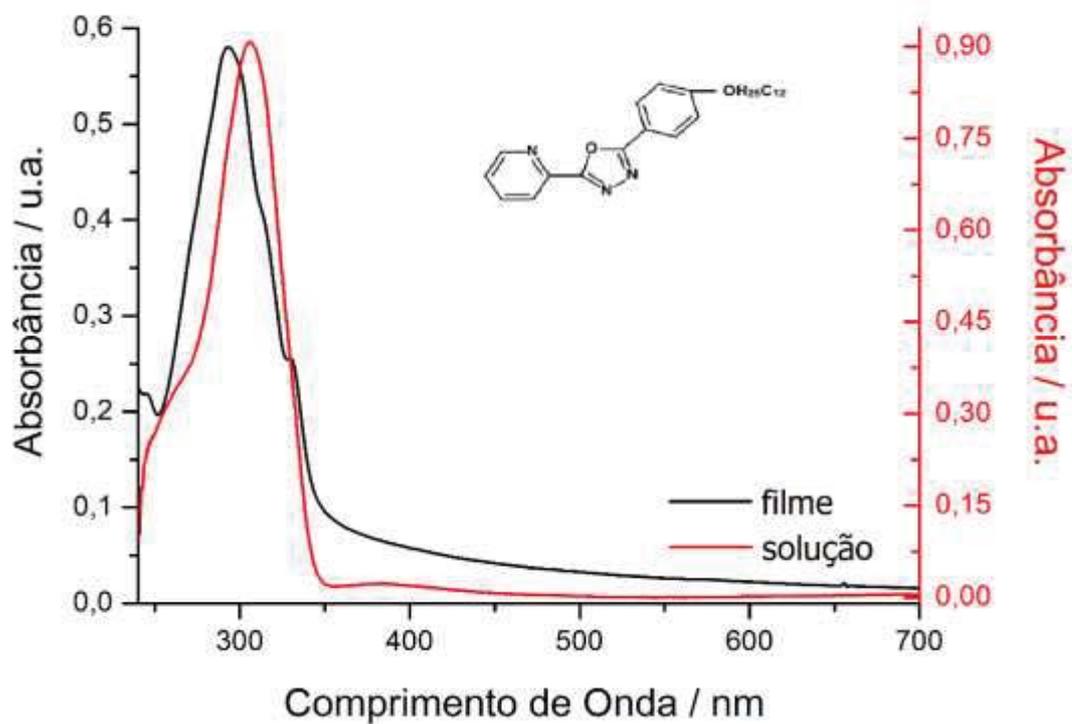


Figura 43. Espectro UV-vis do ligante L2, em solução na concentração de 3×10^{-5} mol.L⁻¹ (linha vermelha) e de 20 camadas do filme LB (linha em preto).

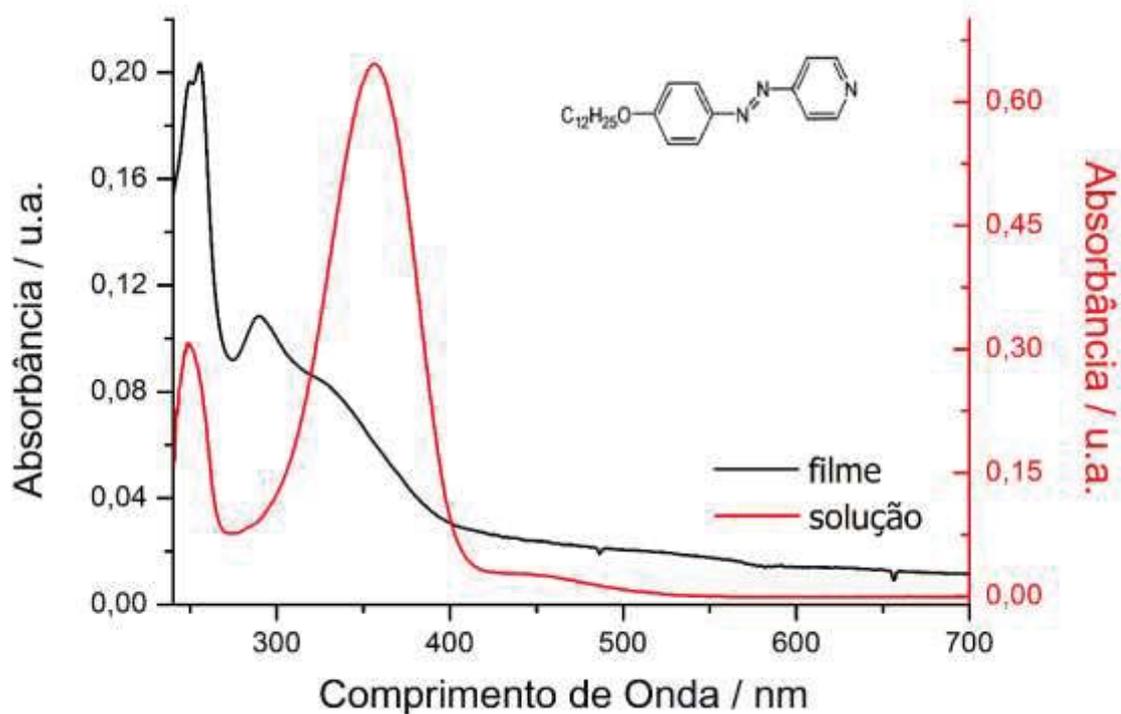


Figura 44. Espectro UV-vis do Lazo, em solução em solução na concentração de $2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (linha vermelha) e de 20 camadas do filme LB (linha em preto).

Assim como os ligantes livres, o complexo RuArL1 exibe mesmo comportamento nos filmes (Figura 45), onde se observa um deslocamento hipsocrômico nos máximos de absorção das bandas $\pi-\pi^*$ em relação aos espectros da solução. O RuArL1 em solução exibe máximo da banda $\pi-\pi^*$ em 337 nm, enquanto no filme LB o máximo encontra-se em 287 nm, um $\Delta\lambda = 50$ nm, superior ao observado para L1 livre, sugerindo um acoplamento entre os grupos oxadiazol superior no filme do complexo que do ligante livre. O deslocamento da banda para menores comprimentos de onda indica a formação de um agregado – H. A banda MLCT não é evidente no espectro do filme devido à baixa intensidade e, provavelmente, ao espalhamento no filme.

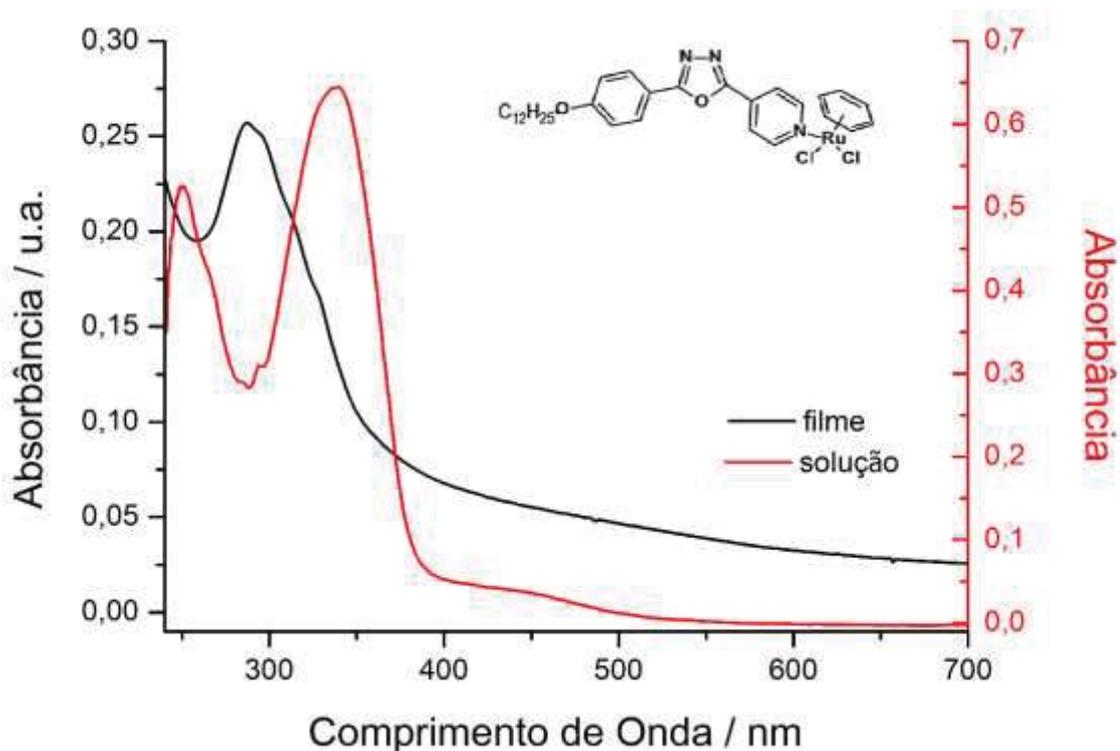


Figura 45. Espectro UV-vis do complexo RuArL1, em solução na concentração de 5×10^{-5} mol.L⁻¹ (linha vermelha) e de 20 camadas do filme LB (linha em preto).

No espectro do complexo RuArL2 (Figura 46) não foi observado deslocamento significativo na banda $\pi-\pi^*$ do ligante oxadiazol, indicando interação fraca entre os cromóforos. No entanto pode-se observar deslocamento mais significativo na banda LMCT ($\text{Ru } \sigma^* \leftarrow \text{Cl} \pi$), com deslocamento batocrômico

de 43 nm. Esse resultado indica a presença de interações do tipo -J entre os grupos arenorutênio. Esquema de interação similar é mostrado na Figura 41.

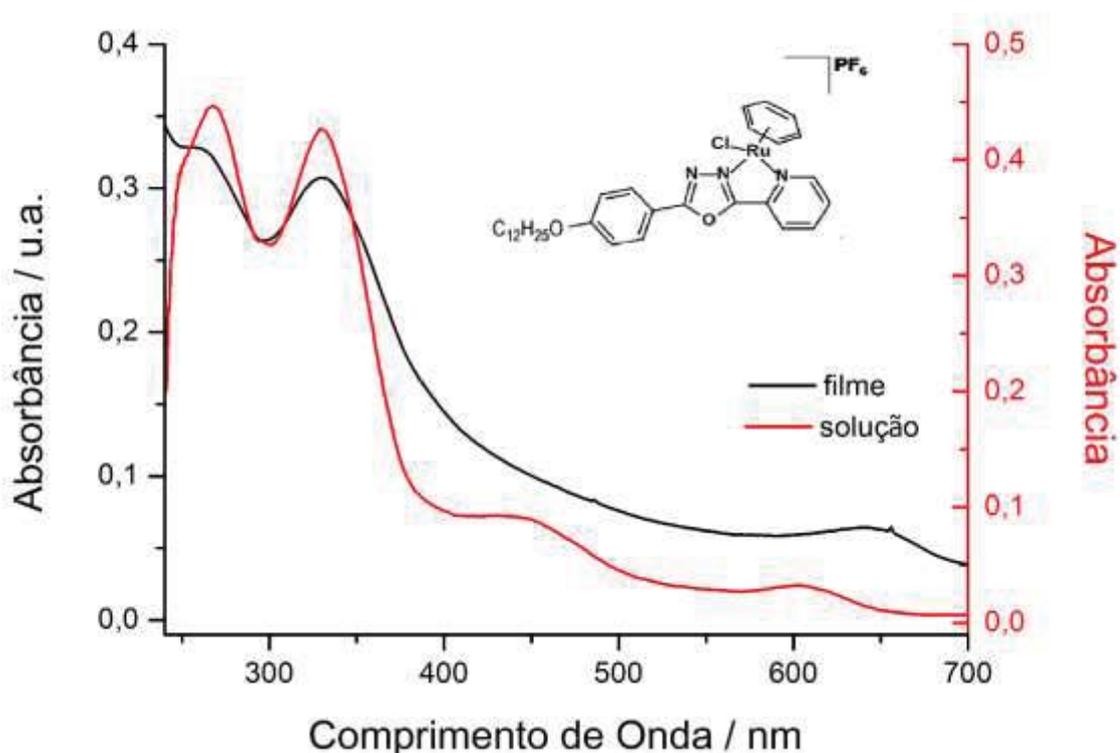


Figura 46. Espectro UV-vis do complexo RuArL2, em solução na concentração de 5×10^{-5} mol.L⁻¹ (linha vermelha) e de 20 camadas do filme LB (linha em preto).

No filme do complexo RubpyL1 (Figura 47) não foi observado deslocamento significativo na banda $\pi-\pi^*$ do ligante oxadiazol, mas foram observados pequenos deslocamentos batocrômicos ($\Delta\lambda = \sim 4$ nm) nas bandas $\pi-\pi^*$ (bipy) e MLCT, indicando a formação de agregados do tipo -J entre os grupos Ru(bipy)₂, como mostrado no esquema da Figura 41. Nós atribuímos esse efeito a grande área molecular desse complexo que mantém afastados os grupos oxadiazol de uma cadeia à outra. Deste modo, a interação entre os momentos de dipolo da transição $\pi-\pi^*$ do oxadiazol é muito fraca e não são observados deslocamentos. Por outro lado, devido ao empilhamento ordenado das moléculas no filme multi-camadas, os grupos Ru(bipy)₂ ficam próximos formando agregados -J conforme esquema da Figura 41.

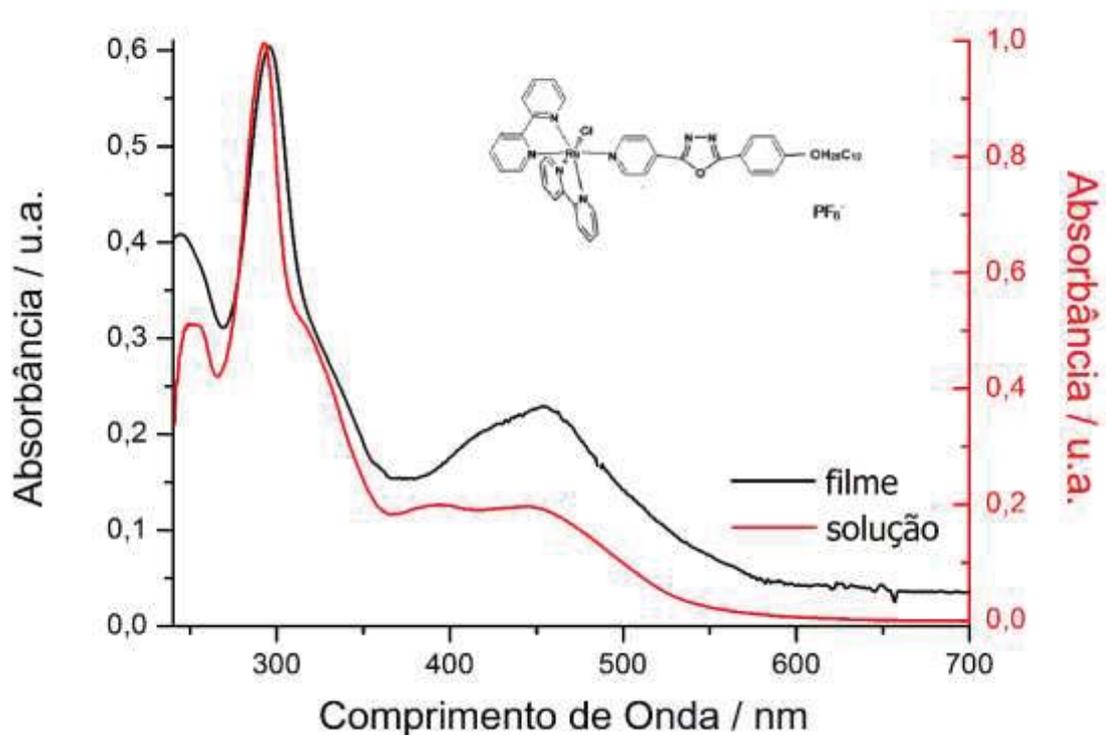


Figura 47. Espectro UV-vis do RubpyL1, em solução na concentração de $3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (linha vermelha) e de 20 camadas do filme LB (linha em preto).

Os deslocamentos observados nos espectros de RubpyL1 não são tão evidentes como no caso do RubpyLazo (Figura 48). Nesse caso, o filme exibe a banda $\pi-\pi^*$ e MLCT deslocada para maiores comprimentos de onda ($\Delta\lambda = \sim 5$ e 10 nm), enquanto a banda $\pi-\pi^*$ (K) permaneceu na mesma posição, indicando a formação de agregados do tipo -J entre os grupos $\text{Ru}(\text{bipy})_2$, como mostrado no esquema da Figura 41.

Esse deslocamento mais significativo no caso do complexo RubpyLazo pode ser atribuído a uma maior interação entre os momentos de dipolo da transição MLCT entre o grupo fenil-azo em relação ao grupo oxadiazol.

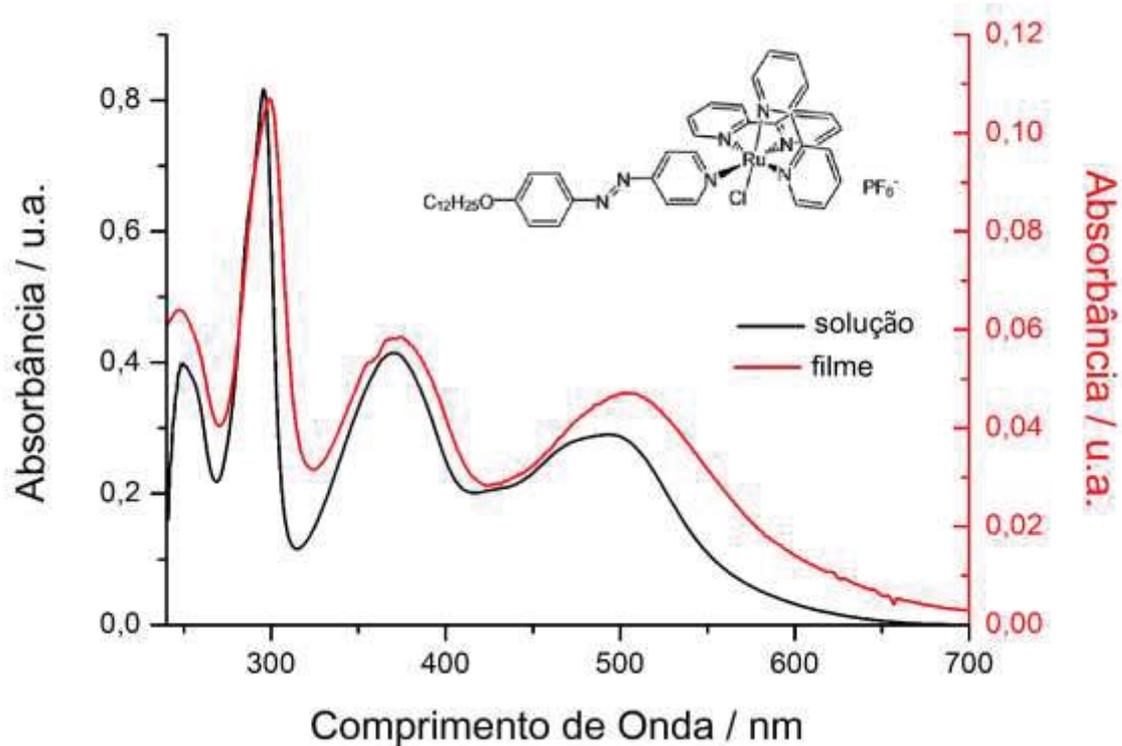


Figura 48. Espectro UV-vis do RubpyLazo, em solução na concentração de $0,1 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (linha em preto) e do filme L B (linha vermelha).

7.2. Espectroscopia Raman

As técnicas vibracionais são de vital importância na caracterização estrutural dos filmes auto-organizados. O efeito Raman envolve a interação do campo elétrico da radiação eletromagnética com a nuvem eletrônica da molécula. Usualmente utiliza-se radiação monocromática na região do visível ou ultravioleta, o que corresponde a frequências altas, condição na qual apenas os elétrons respondem à excitação. A resposta dos elétrons se manifesta através da polarizabilidade eletrônica, α . De fato, o campo elétrico oscilante induz um momento de dipolo na molécula, que em seguida espalha o fóton. Esse momento

de dipolo induzido pode ser decomposto em um componente que oscila com a mesma frequência do campo elétrico e em outros componentes cujas frequências são moduladas pelas frequências vibracionais da molécula.

Podemos considerar a polarizabilidade como uma medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico. Assim, valores elevados de α são encontrados em moléculas contendo átomos pesados e ligações covalentes pouco polarizadas. A intensidade do sinal Raman depende do valor de tensor polarizabilidade daquele modo vibracional.¹⁹⁶

Quando a radiação excitante se situa na região de uma banda de absorção intensa, ocorre o efeito Raman ressonante e as bandas vibracionais tornam-se bastante intensificadas. A razão é que para essa excitação, o fóton incidente leva o sistema a um estado de energia intermediário que fica próximo a estados vibracionais do nível eletrônico excitado, resultando em um forte acoplamento entre os estados vibrônicos, produzindo a intensificação do sinal. Os modos vibracionais intensificados são os que envolvem os grupos que participam na transição eletrônica, isto é, os cromóforos.¹⁸⁰

Os filmes LB de L1 e L2 não apresentaram sinais observáveis na espectroscopia Raman, provavelmente devido à baixa quantidade de amostra depositada nos filmes e baixa seção de choque dos materiais. Por outro lado, os filmes dos complexos exibiram sinais bastante intensos, sugerindo que não se trata de espalhamento comum, mas de efeito Raman ressonante.

Na Figura 49 estão os espectros do filme de RuArL1, nos quais foram obtidos utilizando radiação incidente em $\lambda = 514$ e 633 nm (conforme dados obtidos na Figura 26). No espectro obtido com $\lambda = 514$ nm são observadas bandas em 1615 , 1210 , 1015 e 750 cm^{-1} , que são modos referentes aos grupos C=C e C-N do ligante L1. O conjunto de bandas observados nos espectros corresponde a modos associados ao grupo oxadiazol, que corresponde a parte aromática do ligante L1. Deste modo, essa intensificação pode ser devido a efeito de intensificação por pré-ressonância em função da coincidência entre a frequência do laser e a cauda da banda MLCT do complexo (Figura 49 – inserida), indicando que existe forte comunicação entre o caroço Ru e a parte aromática do L1.

A fim de investigar o efeito ressonante, repetimos as medidas com laser em 633 nm, região de transições LMCT. Quando observamos o espectro em $\lambda = 633$ nm, além dessas bandas relativas ao oxadiazol, outras bandas de baixa frequência são observadas, além da banda $\nu_{\text{Ru-N}}$ em 600 cm^{-1} . O fato do laser em 633 nm estar próxima da banda LMCT, modos vibracionais envolvendo o resíduo arenorutênio foram intensificados permitindo sua melhor visualização.

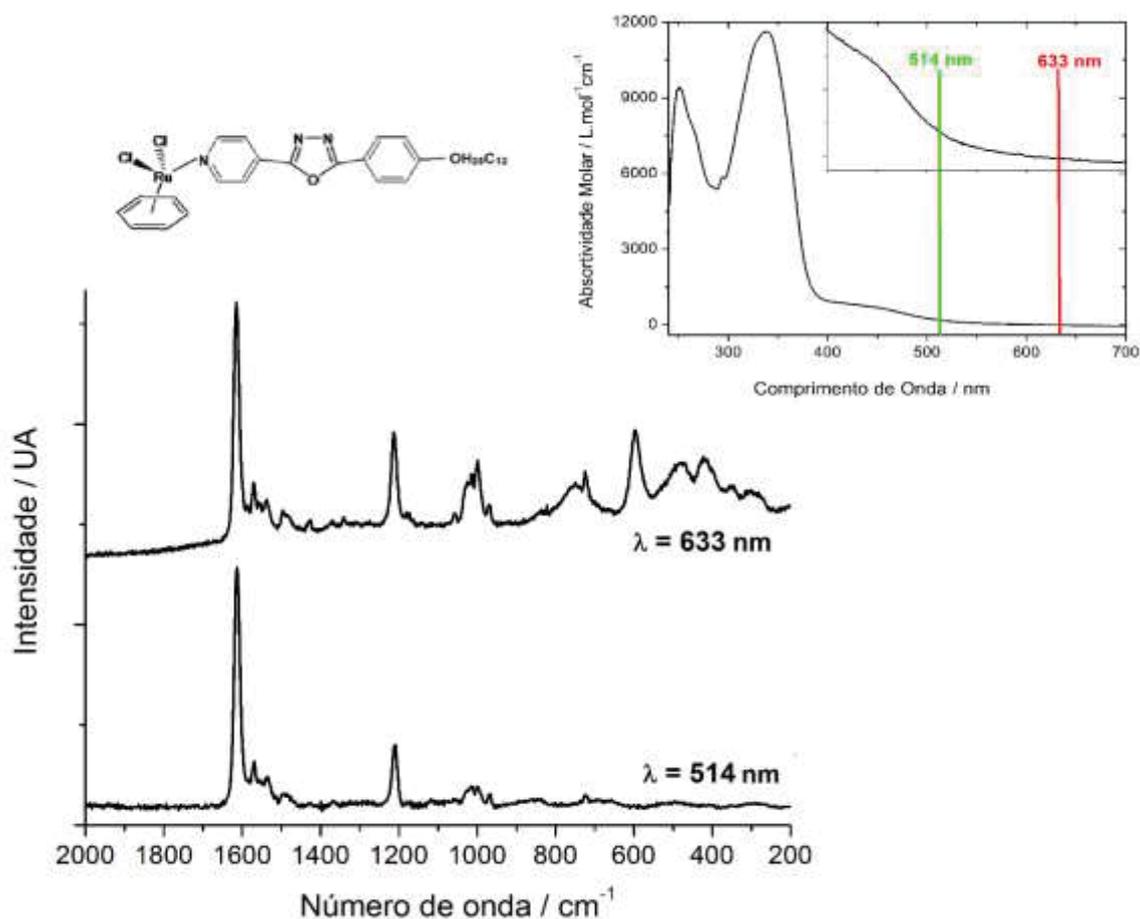


Figura 49. Espectros Raman de filmes LB de 20 camadas de RuArL1 depositados em substrato de Au, utilizando laser em 514 nm e 633 nm.

Os espectros Raman do filme de RuArL2 (Figura 50) em 514 nm, nota-se efeito similar ao observado para o complexo RuArL1, onde se observa apenas bandas na região de 1610 e 1520 cm^{-1} , associadas a porção oxadiazol, porém a intensidade relativa das bandas é diferente. Isso se deve provavelmente a ligação quelada nesse, onde a banda de transferência de carga MLCT envolve

diretamente o anel oxadiazol no complexo RuArL2. Com laser em 633 nm, observamos bandas melhor resolvidas, principalmente abaixo de 800 cm^{-1} , destacando a banda muito intensa em 270 cm^{-1} , atribuída ao estiramento Ru-Cl. O fato de essa banda aparecer com uma intensidade excessivamente elevada se deve provavelmente ao excesso de precursor arenorutênio como contaminante nessa amostra.

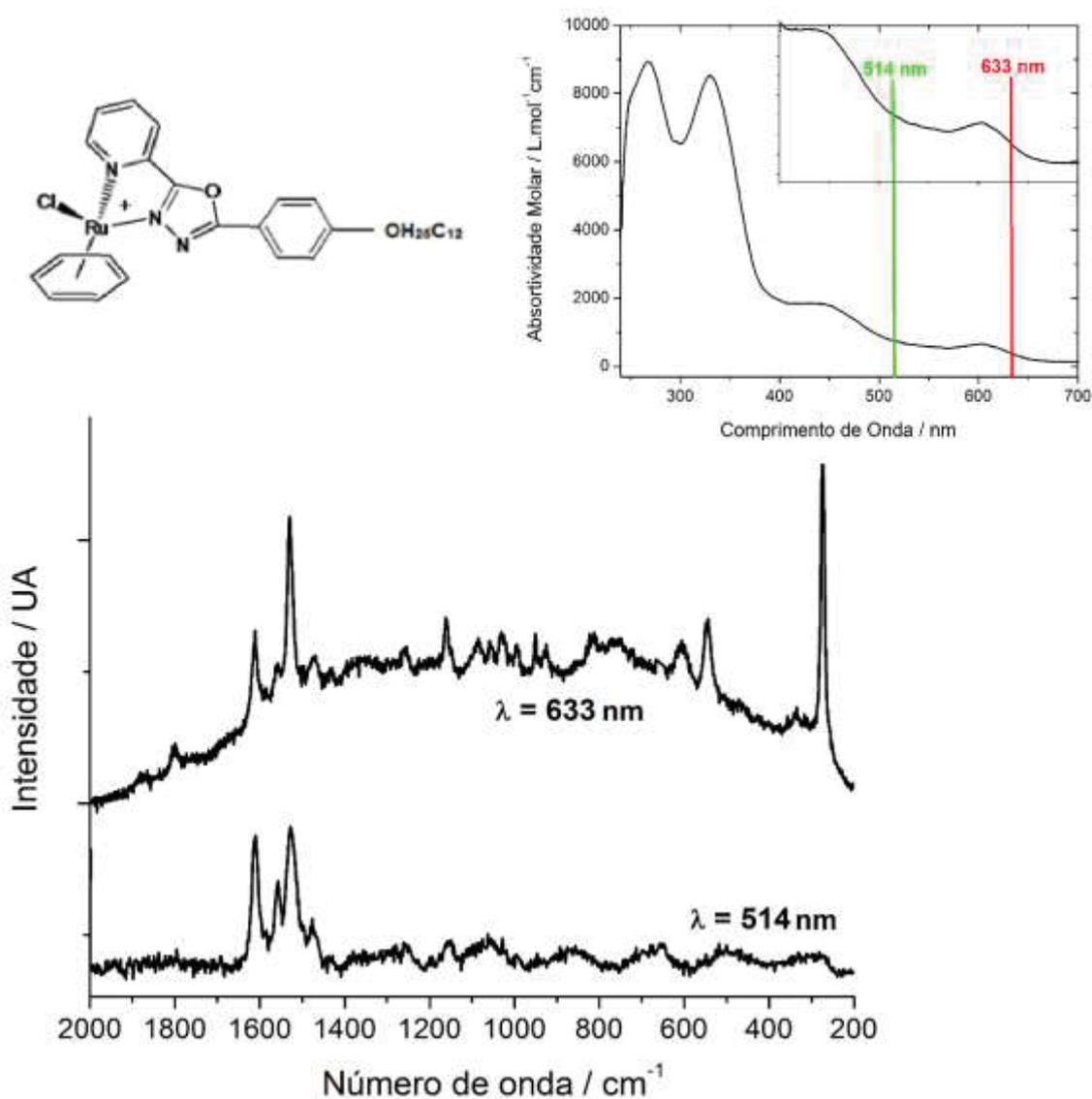


Figura 50. Espectros Raman de filmes LB de 20 camadas de RuArL2 depositados em substrato de Au, utilizando laser em 514 nm e 633 nm.

Espectro do filme de RubpyL1 não pode ser registrado utilizando o laser em 514 nm devido à alta fluorescência durante a aquisição, assim como dos pós de RubpyL1 e RubpyL2 dispersos em BaSO₄. Somente utilizando o laser em 633 nm foi possível observar sinais Raman no filme de RubpyL1. A Figura 51 apresenta o espectro obtido onde foram observadas bandas referentes aos grupos C-N e C=C, do grupo oxadiazol em 1612, 1484, 1215 cm⁻¹, e perfil bastante similar ao do filme de RuArL1. Nota-se também a banda do estiramento do feniléter ν_{C-O-C} em 1260 cm⁻¹ e ν_{Ru-N} em 592 cm⁻¹.

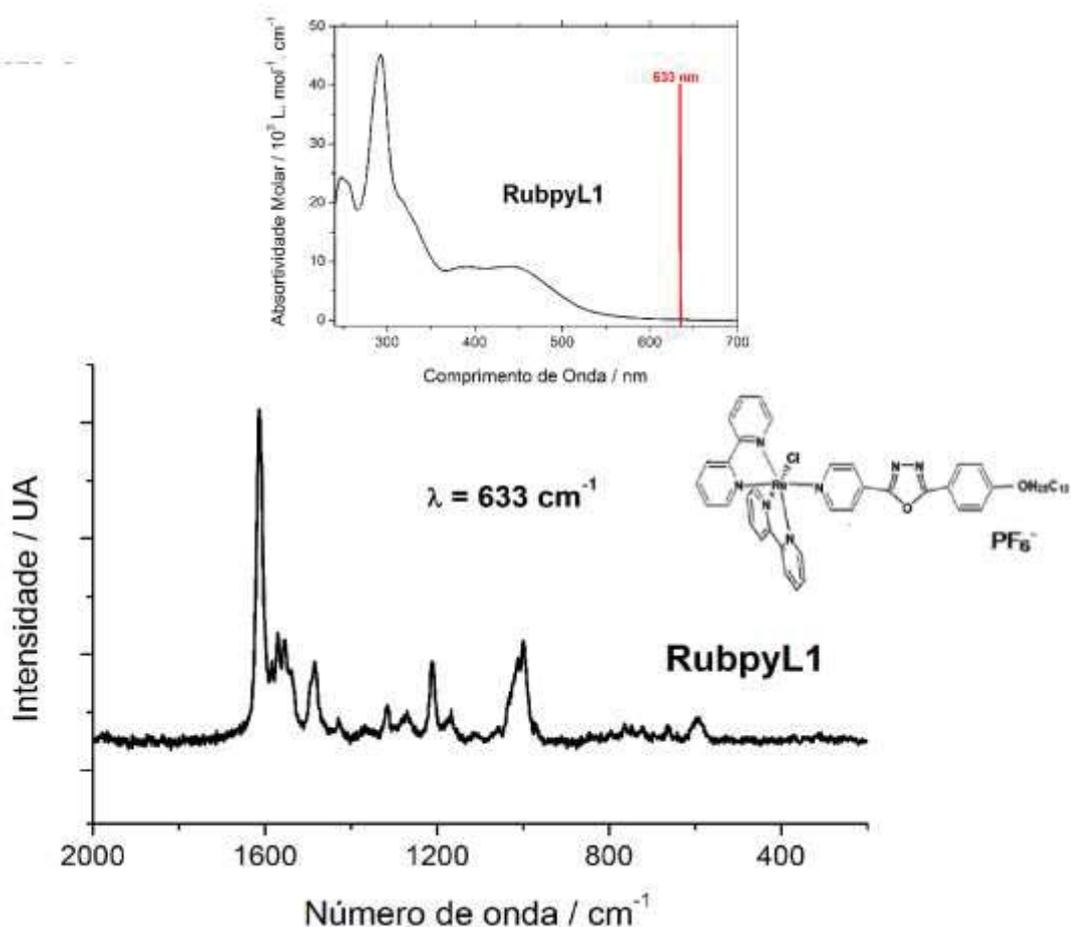


Figura 51. Espectro Raman do filme de 20 camadas de RubpyL1 depositado sobre Au. $\lambda = 633$ nm.

7.3. Espectroscopia de reflectância especular no Infravermelho

A aquisição de sinais de FTIR em filmes de poucas camadas depende do estabelecimento de um campo eletromagnético local por meio da exposição a um feixe de radiação. A intensidade desse sinal é resultado da interação entre o campo elétrico e a amostra, que é governado pelas funções de resposta óptica (ou dielétrica) do material. A aquisição do sinal também depende da propriedade óptica do substrato; quanto mais reflexiva for a sua superfície, maior intensidade de sinal será coletada. Desse modo, substratos metálicos são os preferidos e esses, em certas circunstâncias, geram espectros equivalentes aos espectros de transmissão do material, o que facilita a interpretação espectral.^{197,198}

A espectroscopia de reflectância a 80° no infravermelho é considerada uma das técnicas mais interessantes devido ao alto número de informações que apresenta e o fato de ser não-destrutiva. 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 52.^{197,198-200} A superfície reflexiva utilizada para nossas amostras foram substratos de ouro (depositados sobre placas de FTO).

Nos experimentos realizados, os espectros foram registrados em duas polarizações; em paralelo (denominado de p-) e em perpendicular (denominado s-) em relação à normal, assim como o registro dos espectros sem polarização. Com a utilização de um polarizador é possível controlar a direção do campo elétrico da luz que incide na amostra, possibilitando assim realizar o estudo da orientação estrutural de filmes imobilizados por meio da interação da luz polarizada em diferentes ângulos com os modos normais de vibração dos componentes presentes na amostra.

Considerando espécies fixas na estrutura de um filme, a interação com a radiação polarizada com modos vibracionais dependerá da orientação do momento de dipolo oscilante com respeito ao campo elétrico oscilante. Se o momento de dipolo oscilante do grupo a ser analisado coincide com a orientação da polarização(paralela, por exemplo) ocorre o aumento de absorção no espectro;

se a polarização mudar para perpendicular (rotação de 90°) ocorre a extinção da absorção, o que é revelada pela ausência de banda no infravermelho.²⁰¹

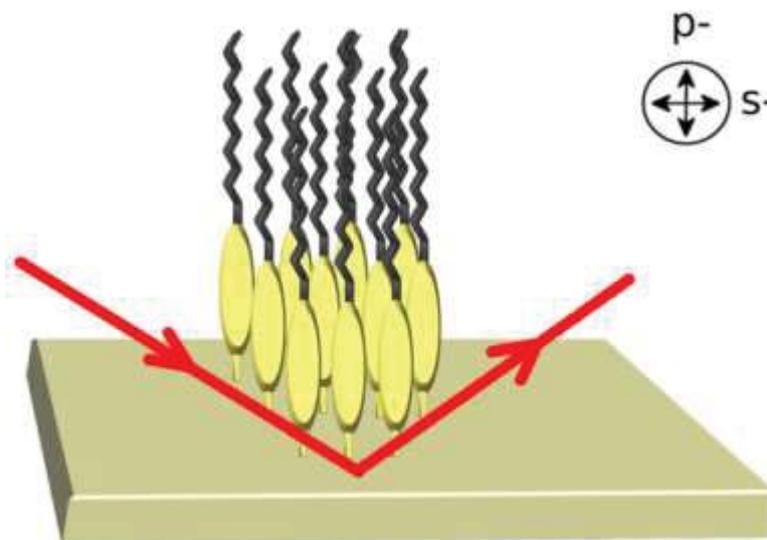


Figura 52. Representação esquemática da interação entre o feixe de infravermelho com a amostra na técnica de espectroscopia de reflectância especular a 80° . O feixe incidente rasante diminui a contribuição do substrato. O feixe pode ser polarizado o que fornece informações sobre a orientação das espécies imobilizadas.

Os espectros de FTIR dos filmes de L1, L2, RuArL1, RuArL2 e RubpyL1 (Figura 53, Figura 54, Figura 55, Figura 56 e Figura 57) estão mostrados e comparados aos espectros dos compostos na forma de pó obtidos por reflectância difusa (DRIFT). No Capítulo 4, seção 4.3, foram apresentados e discutidos os espectros das amostras na forma de pó. Nessa seção podem ser encontrados os valores de número de onda das principais bandas. Na presente seção iremos analisar apenas as intensidades relativas em relação ao pó. Deslocamentos e formatos de bandas observados nos espectros dos filmes foram muito pouco significativos, muitas vezes dentro da escala da resolução da medida. Nos gráficos mostrados, as bandas dos espectros de DRIFT estão voltadas para baixo e nos espectros dos filmes estão voltadas para cima para facilitar a comparação entre elas.

Na Figura 53 e Figura 54 estão apresentados os espectros dos filmes de L1 e L2. As bandas observadas nos espectros dos filmes são as mesmas do pó. No entanto, foi observado que os sinais são mais intensos com a polarização em

s-, sendo que nessa curva (Figura 53) a intensidade relativa da banda em 1255 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico do $\nu_{\text{C-O-C}}$ é maior, que comparando as intensidades da banda em 1255 cm^{-1} com a vizinha 1174 cm^{-1} referente a deformação angular no plano do $\delta_{\text{C-H}}$ obteve-se razões iguais a 1,32 e 3,01 para DRIFT do pó e reflectância do filme, respectivamente, o que corresponde a uma intensificação de 2,3 vezes. Isso indica que a orientação do grupo feniléter está na direção da polarização s-, isto é, mais próxima do plano da superfície do substrato. Com base nesses resultados, nós atribuímos que a orientação das moléculas de L1 no filme de LB é próxima ao plano substrato, diferente do que se poderia esperar ao considerar a orientação na interface líquido-ar mostrado na Figura 33a. Na monocamada de Langmuir, nós atribuímos que L1 orienta o N-piridínico voltado para água, fazendo com que a cauda hidrofóbica se volte para cima. No entanto, esse não é a única cabeça hidrofílica, na Figura 33b verifica-se que os nitrogênios oxadiazolínicos também são sítios hidrofílicos. Na monocamada de Langmuir, devido à pressão de barreira, aquela orientação de pé deve ser a favorecida, onde o valor de área molecular é condizente com essa orientação. Essa atribuição foi feita pelo valor de A para L1 ser da mesma magnitude de Lazo. Porém, no filme depositado sobre a superfície sólida, a pressão de barreira é removida e a primeira monocamada deve relaxar para uma orientação mais estável. Nesse caso, L1 poderia adotar a orientação deitada, deixando a cauda hidrofóbica mais próxima do plano da superfície e explicaria a intensificação do espectro s-polarizado da Figura 53. É importante ressaltar que o filme de Lazo exibe sinais mais intensos no espectro FTIR p-polarizado, comportamento contrário a L1.

O filme de L2 (Figura 54) exibe comportamento equivalente a L1, com sinais mais intensos no espectro s-polarizado, em especial a banda $\nu_{\text{C-O-C}}$, a qual sofre uma intensificação relativa a banda vizinha ($\delta_{\text{C-H}}$) de 1,5 vezes em relação ao pó.

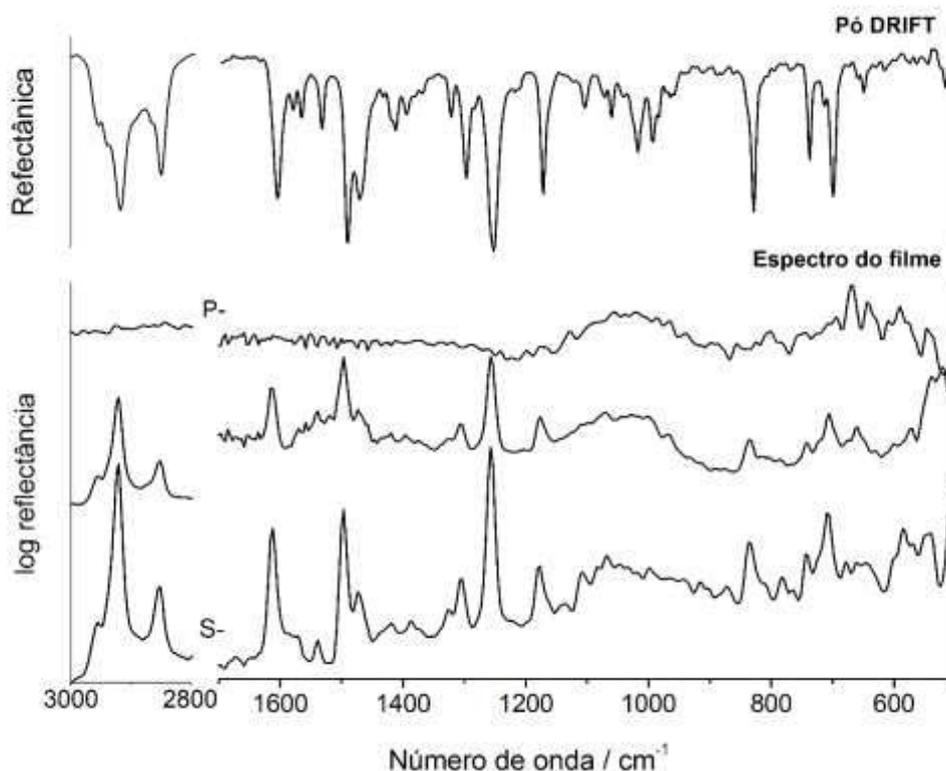


Figura 53. Espectros de reflectância difusa (DRIFT) do pó e de reflectância especular a 80° de L1. Os espectros dos filmes foram registrados em polarizações paralela (P-), perpendicular (S-), em relação a normal, e sem polarização. As bandas do espectro DRIFT estão voltadas para baixo e as bandas dos espectros do filme estão voltadas para cima para facilitar a comparação.

Assim como os filmes dos ligantes livres, os filmes dos complexos RuArL1 (Figura 55), RuArL2 (Figura 56) e RubpyL1 (Figura 57) exibiram sinais mais intensos no espectro s-polarizado, mesmo no caso do filme de RuArL2 (Figura 56) em que a intensidade dos espectros foi em geral muito baixa. Esse resultado indica que em todos os casos, a orientação preferencial é a que contém as caudas hidrofóbicas próximas ao plano da superfície do substrato. No caso desses complexos, essa orientação era a esperada considerando as estruturas geradas e mostradas na Figura 34.

Assim como nos filmes de L1 e L2, nos filmes dos complexos se destacam as bandas ν_{C-O-C} . Fazendo a mesma análise da razão nas intensidades da banda em 1255 cm^{-1} e 1174 cm^{-1} foram obtidas intensificações de 1,87, 1,78, e 1,62 vezes nos filmes de RuArL1, RuArL2 e RubpyL1, respectivamente.

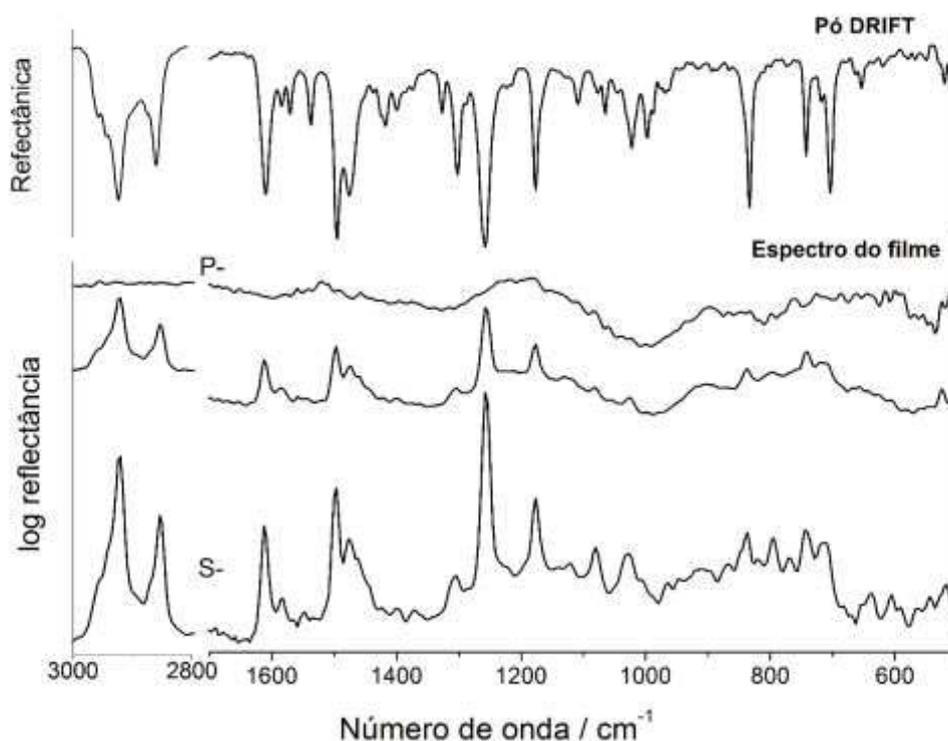


Figura 54. Espectros de reflectância difusa (DRIFT) do pó e de reflectância especular a de 80° de L2. Os espectros dos filmes foram registrados em polarizações paralela (P-), perpendicular (S-), em relação a normal, e sem polarização. As bandas do espectro DRIFT estão voltadas para baixo e as bandas dos espectros do filme estão voltadas para cima para facilitar a comparação.

No caso do complexo RubpyL2 não foi possível obter isotermas π -A reproduzíveis e, conseqüentemente, condições para deposições de filmes LB. Porém, mesmo assim, escolhendo uma pressão de barreira ao acaso, pode-se gerar filmes sobre substratos que, pela observação visual (mudança de cor), verificou-se a deposição do material sobre a superfície. Interessante ressaltar que mesmo em filmes com considerável intensidade de cor (indicando significativa concentração superficial) não foram observados sinais de FTIR em nenhuma polarização. Nós interpretamos esse resultado como indicativo da ausência de organização molecular nos filmes de RubpyL2 gerados dessa maneira. Como as moléculas não têm orientação preferencial, as bandas vibracionais não são intensificadas em nenhuma polarização.

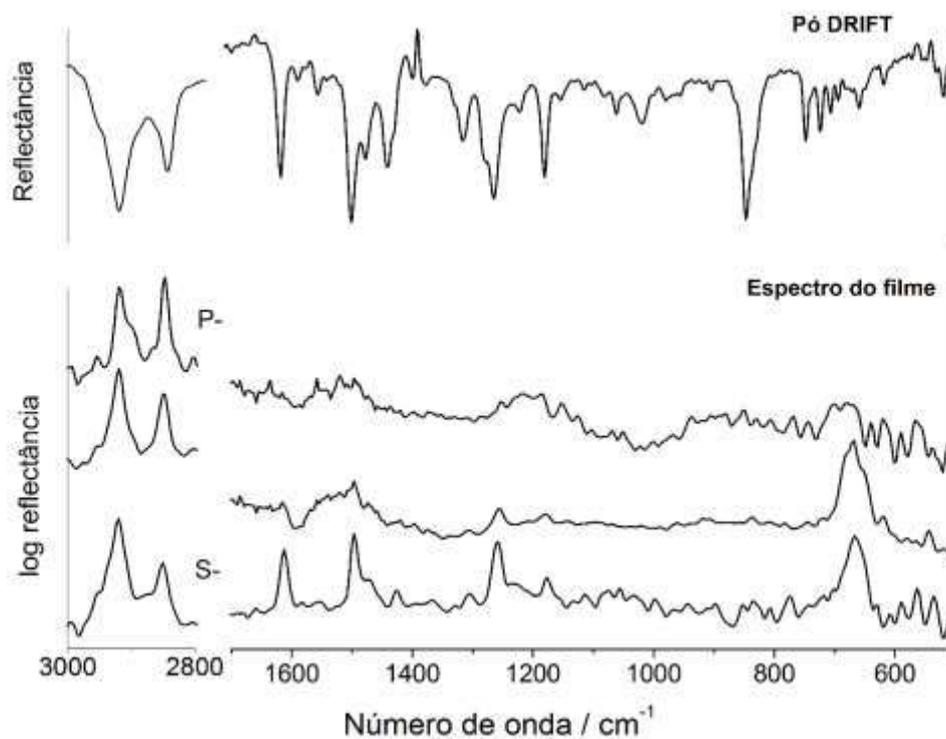


Figura 55. Espectros de reflectância difusa (DRIFT) do pó e de reflectância especular a 80° de RuArL1. Os espectros dos filmes foram registrados em polarizações paralela (P-), perpendicular (S-), em relação a normal, e sem polarização. As bandas do espectro DRIFT estão voltadas para baixo e as bandas dos espectros do filme estão voltadas para cima para facilitar a comparação.

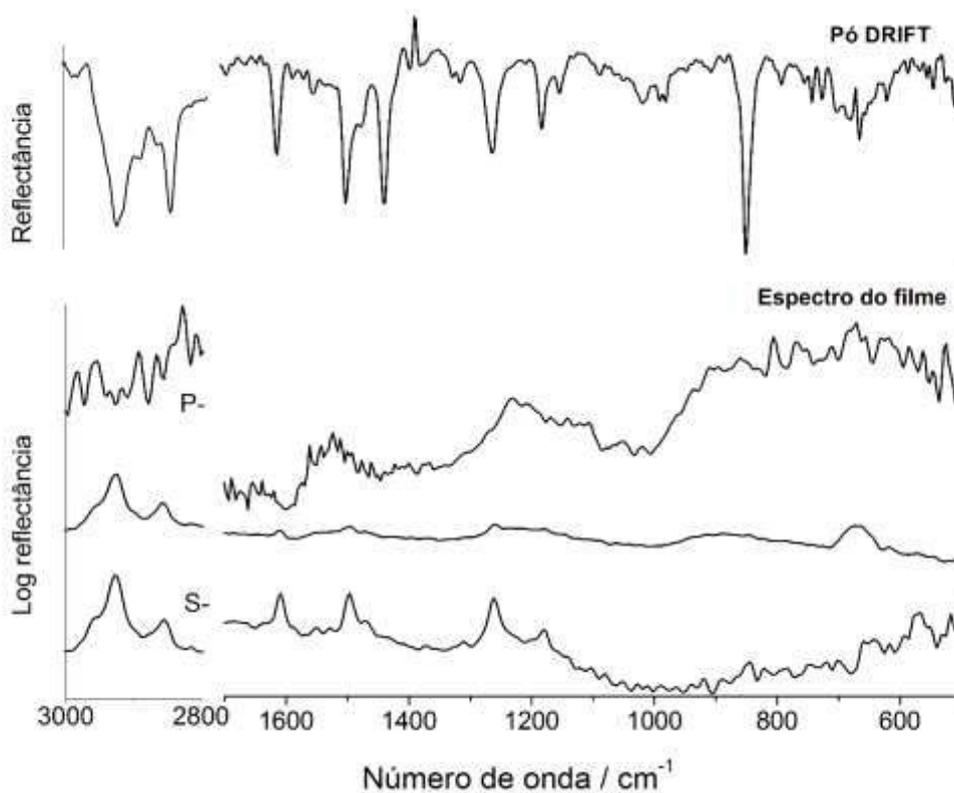


Figura 56. Espectros de reflectância difusa (DRIFT) do pó e de reflectância especular a 80° de RuArL2. Os espectros dos filmes foram registrados em polarizações paralela (P-), perpendicular (S-), em relação a normal, e sem polarização. As bandas do espectro DRIFT estão voltadas para baixo e as bandas dos espectros do filme estão voltadas para cima para facilitar a comparação.

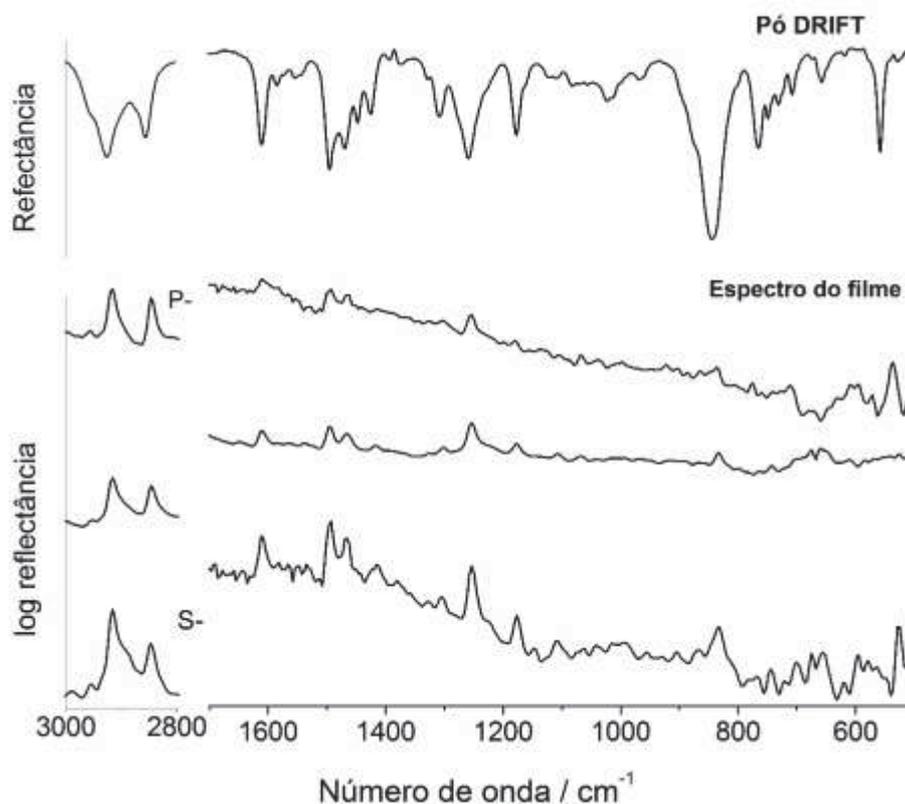


Figura 57. Espectros de reflectância difusa (DRIFT) do pó e de reflectância especular a 80° de RubpyL1. Os espectros dos filmes foram registrados em polarizações paralela (P-), perpendicular (S-), em relação a normal, e sem polarização. As bandas do espectro DRIFT estão voltadas para baixo e as bandas dos espectros do filme estão voltadas para cima para facilitar a comparação.

7.4. Caracterização eletroquímica dos filmes LB de complexos derivados de bipyridina rutênio.

Dos sistemas gerados nessa tese, o filme do complexo RubpyL1 foi selecionado para caracterização eletroquímica, devido ao processo redox reversível se encontrar dentro da janela de trabalho da solução eletrolítica. Além desse, serão discutidos sistemas gerados com o complexo RubpyLazo. Esse

últimos e mostrou bastante comportado e sua análise foi mais facilitada em função do comportamento do ligante Lazo ser melhor conhecido pelo grupo.

O voltamograma cíclico de um filme depositado por uma única monocamada (Figura 58) do complexo RubpyL1 exibe um par com potencial de meia-onda $E_{1/2} = 0,99$ V (vs EPH), valor 150 mV deslocado em relação ao $E_{1/2}$ registrado em solução ($E = 1,14$ V – Figura 30a - Cap. 5). Nós observamos mesmo efeito em filmes constituídos de complexos anfífilicos trinucleares de acetato de rutênio²⁰², onde o $E_{1/2}$ de filmes de poucas camadas encontram-se em valores mais negativos em relação ao seu $E_{1/2}$ em solução. Desse modo, foram realizadas variações no número de deposições de RubpyL1 e os voltamogramas foram registrados (Figura 58). Nessa série de voltamogramas observa-se que os potenciais dos picos anódicos e, principalmente, catódicos se deslocam para valores mais positivos à medida que se aumenta o número de camadas do filme, como pode ser observado na Tabela 3. Como resultado, os $E_{1/2}$ se deslocam para valores positivos quando os filmes tornam-se mais espessos. Portanto, em filmes de poucas camadas, os sítios redox de rutênio possuem um ambiente distinto da solvatação presente nas espécies em solução e provavelmente a superfície condutora do eletrodo deve influenciar, estabilizando as espécies de maior estado de oxidação. Com o aumento do número de camadas, os sítios redox encontram-se mais imersos no material, tendo menos influência da superfície do eletrodo e o ambiente ao redor dos sítios redox se assemelha a solvatação das espécies dispersas em solução.

O aumento da intensidade de corrente no processo com o aumento do número de camada indica que uma maior quantidade de material foi imobilizada na superfície do eletrodo. Esse resultado também sugere que ocorre interação entre as camadas, o que possibilita que o fenômeno de transferência de carga seja efetuado através de processo de *hopping* entre as unidades redox dos filmes.

Outra característica observada com o aumento do número de deposição é a redução da reversibilidade eletroquímica do processo, indicado pelo aumento da separação entre os picos de oxidação e redução. Inicialmente a separação entre os picos é de 30 mV para filme de uma única monocamada e aumenta para 100 mV, quando passa para filmes de 5 monocamadas. Esse resultado indica um

aumento no caráter resistivo do filme, característica que dificulta os processos de transferência de carga no filme.

Tabela 3. Dados eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos dos filmes de RubpyL1.

<i>Filmes</i> <i>RubpyL1</i>	$E_{1/2}$ (V vs SHE)	ΔE (mV)	E_{pa}	E_{pc}	Γ (10^{-10} mol.cm $^{-2}$)
1 deposição	0,995	30	1,01	0,98	0,13
3 deposições	0,995	90	1,04	0,95	0,43
5 deposições	1,01	100	1,06	0,96	1,29
20 deposições	1,04	70	1,07	1,01	2,31

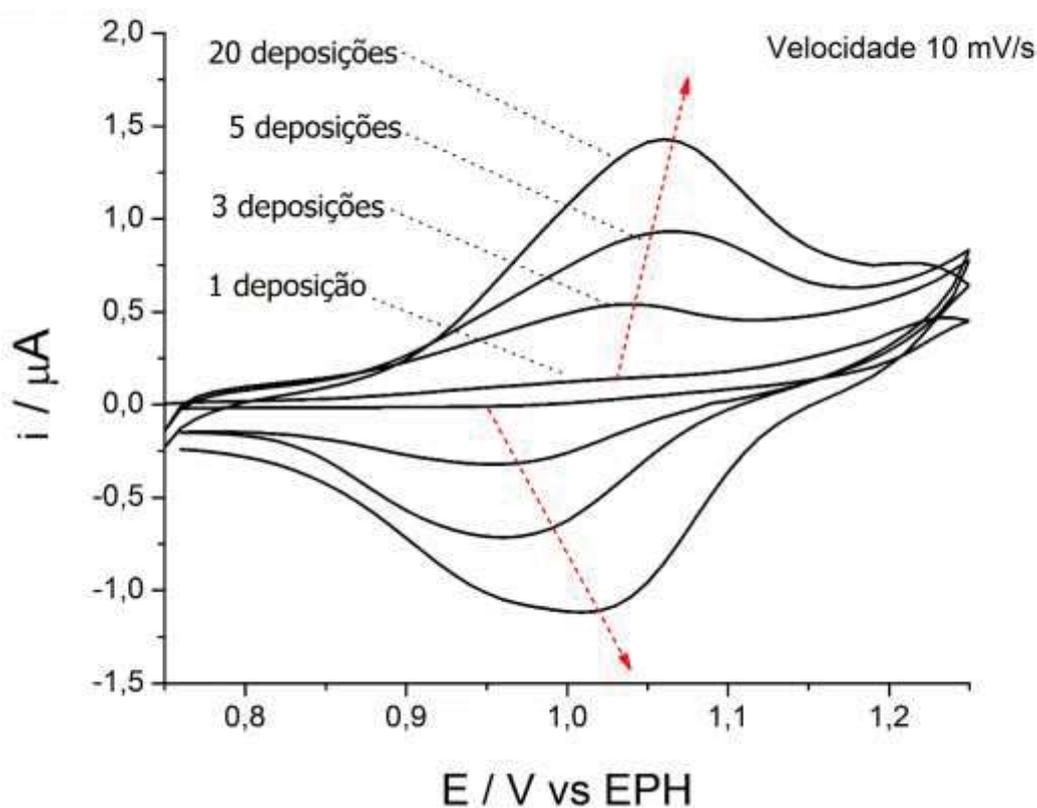


Figura 58. Voltamogramas cíclicos de filmes de RubpyL1 preparados por diferentes números de deposições. $v = 10$ mV.s $^{-1}$. Eletrólito: 0,1 mol.L $^{-1}$ de KNO $_3$.

A variação da corrente de pico com a velocidade é uma análise do modelo de transporte de carga no filme. O processo de transferência de carga entre o eletrodo e uma única espécie imobilizada na superfície do eletrodo ocorre em função do potencial aplicado na interface. Em um sistema ideal, a corrente de pico (i_p) é diretamente proporcional à velocidade de varredura (v).²⁰³ Em filmes espessos, os íons da solução eletrolítica são trocados por meio dos poros do material de modo a existir balanceamento de carga. No caso de sítios redox imobilizados e que a troca de íons (transporte de massa) seja muito eficiente, o fator limitante para o transporte de carga será a percolação, no presente caso elétron *hopping*.

O gráfico de corrente vs velocidade de varredura, Figura 59(A), demonstra que as intensidades de pico aumentam linearmente com a velocidade de varredura, característica de um processo que não é limitado pelo transporte de massa e sim por um processo de transferência de carga.²⁰⁴⁻²⁰⁵

Na Figura 59(B) está ilustrado o gráfico que foi montado a partir da concentração superficial (Γ), através da área integrada abaixo do pico faradaico dos voltamogramas cíclicos, versus a cobertura do filme LB, que foi estimada considerando a área molecular de RubpyL1 obtida das curvas π -A. Aqui observou-se um aumento linear da concentração superficial com o aumento do número de camadas dos filmes até 10 deposições, mas com uma baixa inclinação, muito inferior ao esperado de 45° , observado para filmes de complexos anfífilicos de acetato de rutênio.²⁰² No caso do filme de RubpyL1, o empacotamento é menos denso, provavelmente pela orientação molecular deitada, sugerida pelos resultados de FTIR e diferente das orientações observada para os filmes de acetato de rutênio. Desse modo, a orientação de RubpyL1 não favorece a formação de interstícios atribuída naquele trabalho²⁰² e como resultado, menos material é imobilizado a cada ciclo de deposição por LB. Após 10 monocamadas o incremento diminui e se aproxima de um patamar. Provavelmente, os filmes se tornam muito espessos e a quantidade de sítios de rutênio eletroativos dentro desses filmes passam a ser constante, apesar do aumento do recobrimento do eletrodo.

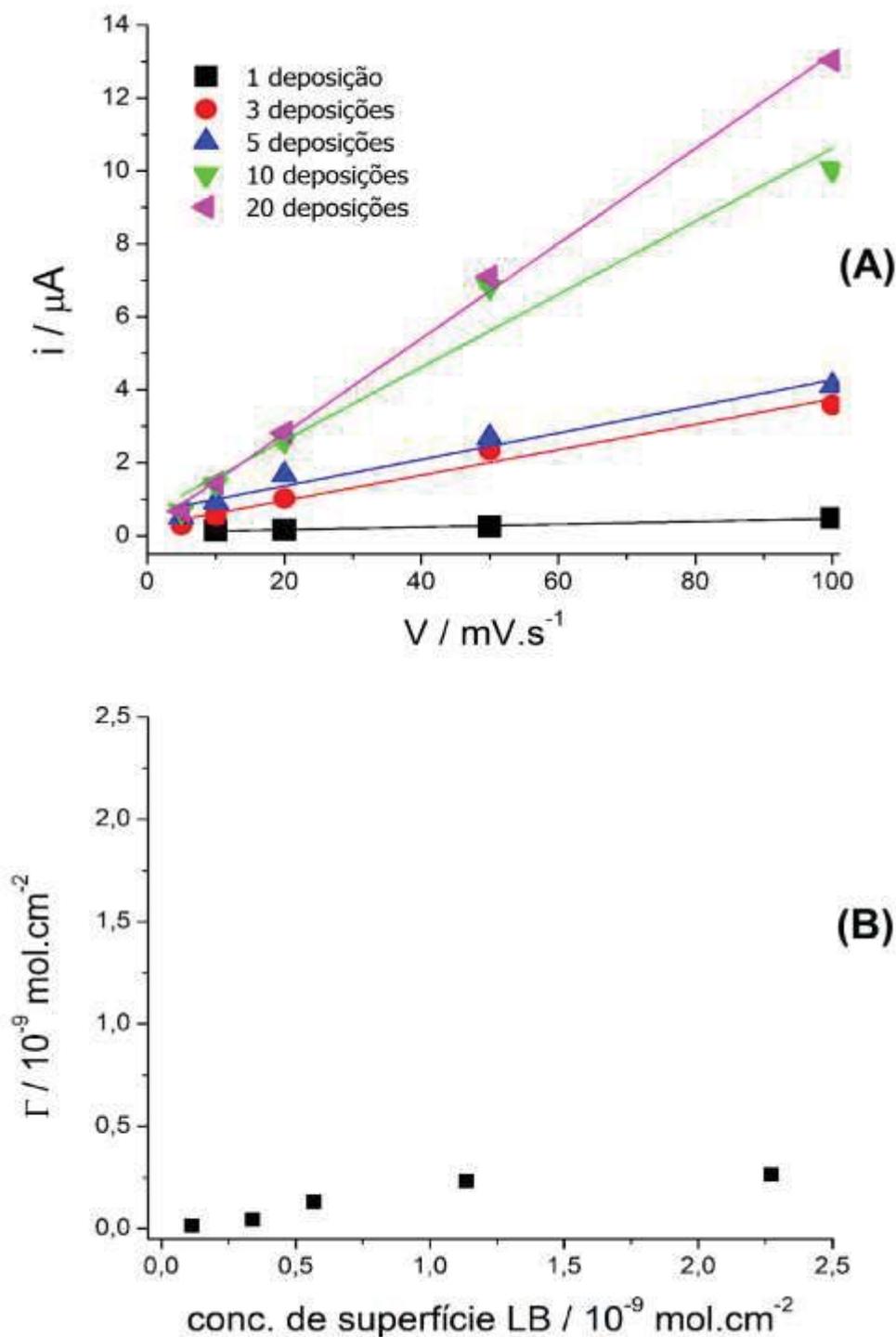


Figura 59. (A) Gráfico de intensidade de corrente de pico anódico vs velocidade de varredura nos filmes de RubpyL1. (B) Gráfico da concentração eletroquímica de superfície (Γ) em uma função da cobertura superficial esperada.

O mecanismo de transporte eletrônico nos filmes LB de RubpyL1 pode ser muito complexo. A fim de melhor compreender esse mecanismo, foram estudados

os filmes RL1, RL1₉, LazoRL1 e L₉RL1. A escolha por Lazo se deu a característica desse ligante se auto-organizar com orientação de pé, isto é, os resultados obtidos por espectroscopia FTIR por reflectância especular a 80° indicaram que a cauda hidrofóbica desse ligante fica próxima do plano normal. Desse modo, o incremento no número de camadas deve fornecer um aumento proporcional na distância de separação entre o eletrodo e o centro redox de rutênio nesses filmes híbridos. Variando essa distância de separação nós podemos obter mais informações mecanísticas sobre a transferência eletrônica entre o eletrodo e o centro redox. Estudos similares com o Lazo e RubpyLazo foram realizados em paralelo a esse trabalho e publicados^{175, 202}.

A escolha de filmes híbridos se deve aos conhecimentos adquiridos pela espectroscopia FTIR dos filmes (Cap. 7, seção 7.3). Os ligantes L1 e L2, assim como os complexos adotam uma conformação onde a cadeia hidrofóbica fica próxima do plano da superfície do substrato. Assim, os filmes multicamadas não devem possuir uma regularidade nas sucessivas deposições e isso deve influenciar no desempenho eletroquímico desses filmes. Por outro lado, o Lazo possui conformação de pé (cadeia hidrofóbica fica próxima ao plano normal), e a deposição deve gerar camadas organizadas nas sucessivas deposições. A Figura 60 ilustra o que nós propomos que ocorre na montagem molecular nos filmes híbridos do Lazo e do complexo RubpyLazo. No caso dos filmes dos complexos, apenas a cadeia hidrofóbica fica próxima do plano da superfície do eletrodo (Figura 60A). Esse arranjo molecular nos filmes de complexo RubpyLazo e RubpyL1 (monocamada e multicamadas) não favoreceu a exposição dos centros redox de rutênio, o que causou um pior desempenho eletroquímico. No entanto, a deposição desses complexos sobre filmes de Lazo devem alterar a conformação dessas espécies eletroativas, expondo mais os sítios de rutênio, como mostrado na Figura 60B,C.

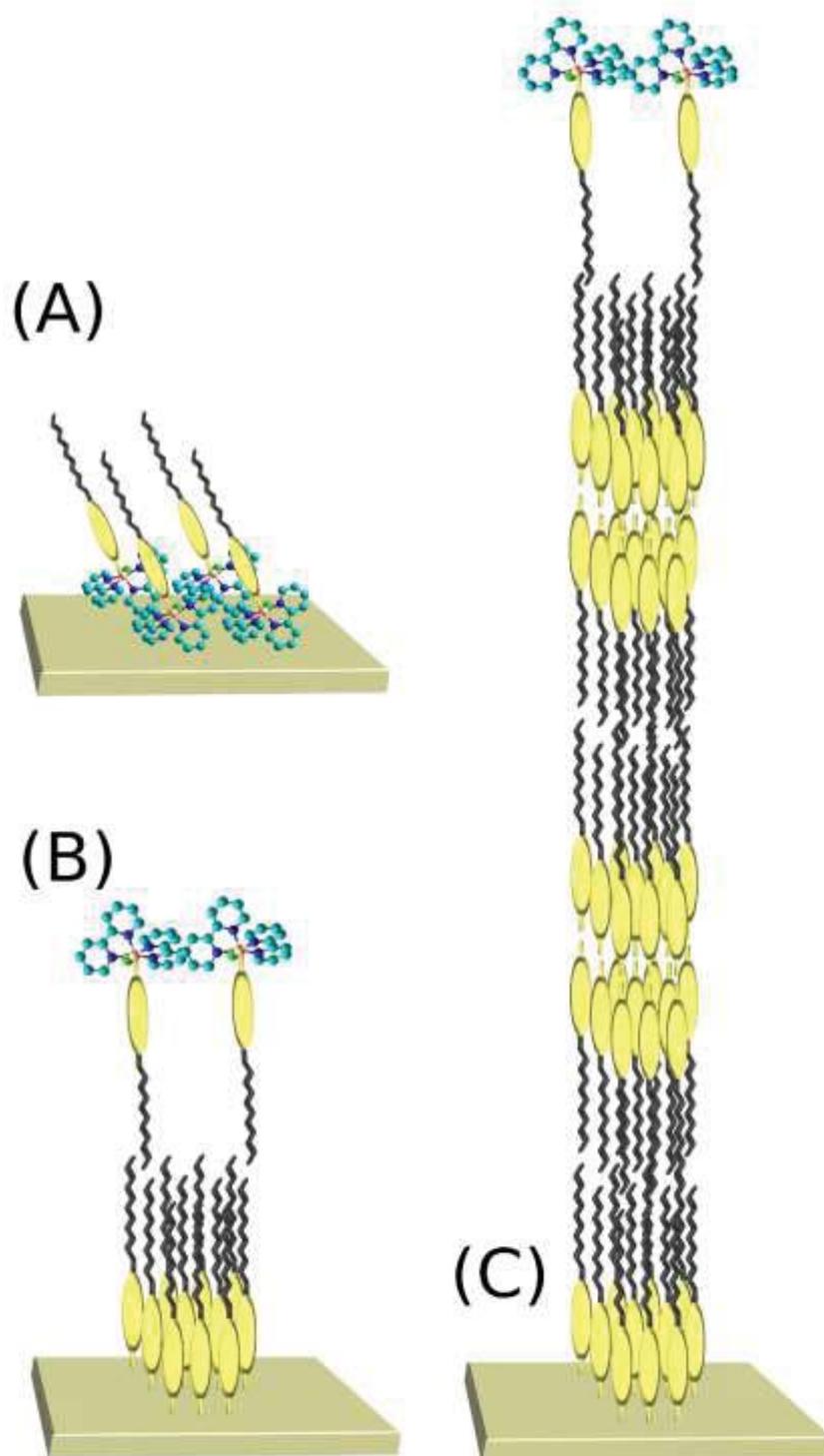


Figura 60. Estrutura idealizada de alguns filmes LB consistindo do ligante e do complexo RubpyLazo. (A) uma única monocamada de RubpyLazo (RLazo), (B) monocamada de RLazo depositado sobre uma monocamada de Lazo (LazoRLazo), e (C) monocamada de RLazo depositado em cinco monocamadas de Lazo (Lazo₅RLazo).

O processo redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ dos filmes LB dos complexos foram investigados por voltametria cíclica. As respostas voltamétricas registradas para os filmes LB do complexo RLazo foram bastante estáveis e não ocorreram alterações durante as sucessivas ciclagens. O voltamograma do filme de uma única monocamada do RLazo apresentou um par redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ em $E_{1/2} = 1,01 \text{ V}$ (Figura 61A), deslocado por -100 mV , em comparação com ao valor de $E_{1/2}$ encontrado em solução. O voltamograma da Figura 61A apresentou picos de corrente em forma de sino com separação de potencial de pico $\Delta E = 35 \text{ mV}$. Os filmes de multicamadas do RLazo, exibiram voltamogramas muito semelhantes: $E_{1/2} = 1,01 \text{ V}$ e ΔE dependente da velocidade de varredura, alcançando $\Delta E = 100 \text{ mV}$ a 100 mV s^{-1} . Esta separação de pico-a-pico foi associada com a resistência à transferência de carga no filmes. Essa elevada resistência provavelmente resultou da orientação das moléculas do complexo na monocamada e nos filmes de multicamadas (Figura 60), que não favorecem a resposta eletroquímica. Por outro lado, a orientação normal do ligante Lazo deve promover uma orientação bem sucedida dos centros de rutênio e um melhor contato com o substrato condutor, melhorando a resposta eletroquímica. De fato, os filmes LazoRLazo para Lazo $\text{\textcircled{R}}$ RLazo proporcionou melhor resposta, como observado na Figura 61C, onde a separação de pico ΔE diminuiu para quase zero.

A Figura 61C mostra o padrão voltamétrico dos filmes de Lazo $\text{\textcircled{R}}$ RLazo, que é muito similar a todos os outros filmes híbridos com menores espessuras da camada orgânica. Nesses casos, os valores de $E_{1/2}$ foram coincidentes aos da monocamada RLazo, $E_{1/2} = 1,01 \text{ V}$ e o valor de ΔE diminuiu, variando de 3 a 6 mV (Tabela 4), e os valores de largura a meia altura (FWHM) se aproximaram de 90 mV, valor típico de um processo monoelétrônico.²⁰³ Confrontando as respostas voltamétricas mostrados na Figura 61 A e C (e para os outros filmes), foi possível supor que as camadas orgânicas de ligante Lazo contribuem para uma transferência eletrônica mais rápida entre o eletrodo e os centros de rutênio. Observa-se que mesmo para a monocamada do RLazo, a resposta eletroquímica é mais pobre do que para o filme LazoRLazo.

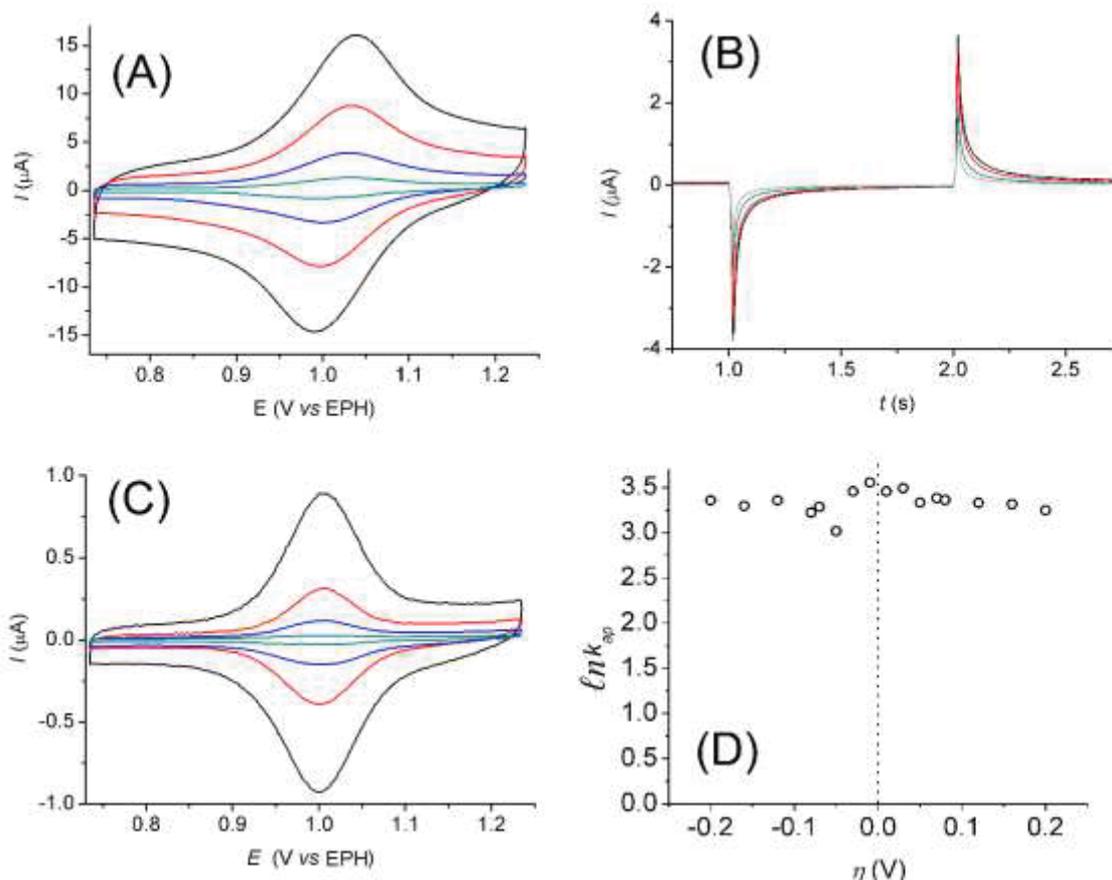


Figura 61. Caracterização eletroquímica dos filmes LB. **(A)** Voltamogramas cíclicos (VC) do filme LazoRLazo, $v = 5, 20, 50,$ e $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **(B)** Cronoamperometria (CA) do filme Lazo₉RLazo; $\eta = E - E_{1/2} = 0,20, 0,16, 0,12, 0,08,$ e $0,04 \text{ V}$. $E_{1/2} = 1,01 \text{ V}$. **(C)** Voltamogramas cíclicos (VC) do filme Lazo₉RLazo, $v = 5, 20, 50,$ e $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **(D)** Gráfico de Tafel para filme Lazo₉RLazo construído com os dados extraídos da CA.

Tabela 4.Dados eletroquímicos extraídos da VC e CA para os filmes LB gerados dos ligante Lazo e complexo RLazo

<i>Filme</i>	$E_{1/2} \text{ (V vs SHE)}$	$\Delta E \text{ (mV)}$	FWHM (mV)	$\ln k_{ap}$
RLazo	1,01	35	120	2,68
LazoRLazo	1,01	5	91	3,56
Lazo ₂ RLazo	1,01	6	90	3,55
Lazo ₃ RLazo	1,00	3	88	3,62
Lazo ₅ RLazo	0,99	7	108	3,25
Lazo ₉ RLazo	1,01	6	89	3,33

Os mesmos estudos realizados com os filmes de RupyLazo foram realizados com filmes do complexo RupyL1 (RL1) utilizando como camadas orgânicas do ligante livre Lazo para a investigação do comportamento de transferência de elétrons desses filmes através da voltametria cíclica (Figura 62A). Da mesma maneira, o valor do $E_{1/2}$ do filme híbrido LazoRL1 está deslocado ~ 100 mV em relação ao observado em solução, $E_{1/2} = 0,99$ V e o valor de ΔE foi menor que dos filmes multicamadas de RL1 apenas (Tabela 5), revelando que o ligante Lazo melhora a resposta eletroquímica (Figura 58 e Figura 62A).

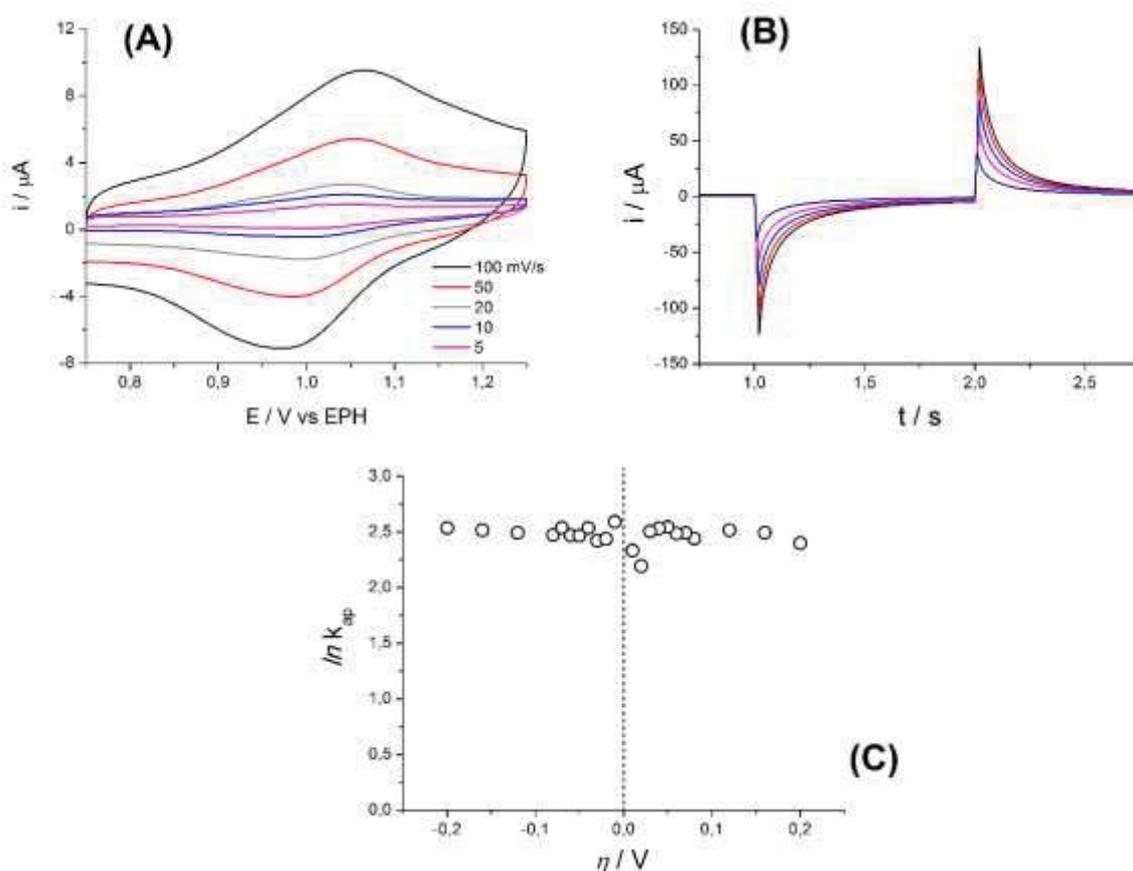


Figura 62. Caracterização eletroquímica dos filmes LB. **(A)** Voltamograma cíclico (VC) do filme LazoRL1: uma monocamada de Lazo recoberta por uma monocamada de RupyL1, $v = 5, 20, 50,$ e $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **(B)** Cronoamperometria (CA) do filme LazoRL1; $\eta = E - E_{1/2} = 0,20, 0,16, 0,12, 0,08,$ e $0,04$ V. $E_{1/2} = 1,02$ V. **(C)** Gráfico de Tafel para filme LazoRL1 construído com os dados extraídos da CA.

Tabela 5. Dados eletroquímicos extraídos da VC e CA para os filmes LB de Lazo e RL1

Filme	$E_{1/2}$ (V vs SHE)	ΔE (mV)	kap	$\ln kap$
RL1	0,99	60	21,02	3,01
RL1₉	1,02	40	6,26	1,83
LazoRL1	1,02	20	11.88	2,47
Lazo₉RL1	1,03	29	8,24	2,08

Os experimentos de cronoamperometria (CA) foram realizados para auxiliar a caracterização do processo de transferência eletrônica e são mostrados nas Figura 61(B) e Figura 62(B). Os experimentos CA combinam uma onda quadrada de amplitude $2\eta(\eta=E-E_{1/2})$ para reduzir e re-oxidar os centros de rutênio. A utilização de sobrepotenciais superiores a 0,2V não foi possível devido a janela de trabalho do solvente. De qualquer forma, esta gama de resultados obtidos foi suficiente para analisar a constante de velocidade aparente de transferência de elétrons ou constante de velocidade cinética aparente (kap). A constante aparente de transferência de elétrons foi obtida a partir dos valores de corrente em cada potencial, $i(E)$, conforme

$$kap = \frac{i(E)}{nFAC}$$

Onde A é a área do eletrodo, F é a constante de Faraday, C é a concentração da solução. A constante de velocidade aparente de transferência de elétrons pode ser obtida a partir de extrapolação da variação linear do gráfico de Tafel em função da diferença do potencial do eletrodo e do potencial de oxidação padrão.²⁰⁶ As reações de transferência de elétrons exibidas apresentam uma cinética de primeira ordem em relação a reação: $Ru^{3+} + e^- \rightarrow Ru^{2+}$.

Foi possível monitorar a taxa através da corrente transitória que fluiu durante o experimento CA. Esse processo observado possui curvas com inclinação que diminuem ao longo do tempo. De acordo com Finklea e

Hanshew²⁰⁷, esse fenômeno pode ocorrer devido a desordem na monocamada que pode propagar as constantes aparentes de transferência de elétrons, ou seja, as espécies redox em uma determinada população reage de modo intrínseco em diferentes taxas,²⁰⁸ considerando que as constantes de velocidade mais rápidas e mais lentas dominam o fluxo de corrente durante tempos curtos e longos, respectivamente. Assim, foi analisada a região quase-linear da curva $\ln(i)$ em função do tempo. Observa-se que na região inicial da curva ocorre a maior inclinação da curva, onde as constantes de velocidade mais rápidas ocorrem (Figura 61(B) e Figura 62(B)). A mudança de inclinação na reta de Tafel para maiores sobrepotenciais é um parâmetro utilizado para descrição das propriedades de um material candidato a um eletrocatalisador.²⁰⁹

As curvas de Tafel são mostrados nas Figura 61(D) e Figura 62(C) que contém os valores k_{ap} para os filmes Lazo₉RLazo e LazoRL1. As curvas obtidas para esses dois filmes, assim como para os demais filmes, não exibiram o modelo padrão característico no formato de "V".^{207,208} Os valores experimentais de k_{ap} variou em torno de $\ln(k_{ap}) = 3,00$ (Tabela 4 e Tabela 5), o que indicou que a constante da taxa de transferência de elétron é indiferente aos sobrepotenciais aplicados. Os valores obtidos para os diferentes filmes foram da mesma ordem de grandeza, revelando que $\ln(k_{ap})$ também é insensível à distância de separação entre os centros dos complexos de rutênio e o eletrodo.

Como os valores de k_{ap} , não variaram como sobrepotencial, pode-se supor que a transferência de elétrons não ocorre diretamente do eletrodo para os centros de rutênio por tunelamento através da ligação (ou mecanismo ressonante) ou por tunelamento pelo espaço (esfera externa), mas sim por um mecanismo de salto, chamado de *hopping*. No mecanismo de *hopping*, um orbital de baixa energia do ligante ponte é preenchido com um elétron do redutor ou com uma vacância do oxidante, e a carga reside ou se difunde por essa ponte. Esse fenômeno deve explicar o porquê dos valores de k_{ap} serem insensíveis ao potencial externo.^{207,210} De fato, a diferença entre o par redox $\text{Ru}^{3+/2+}$ e o orbital de energia acessível que mediou a transferência de elétrons determina o valor de k_{ap} . O mecanismo de *hopping* também é o predominante nos outros filmes estudados, em função de k_{ap} apresentar valores muito similares para os filmes

(Tabela 4 e Tabela 5). O ligante Lazo é responsável por fornecer o orbital acessível.

O filme de uma monocamada RLazo exibiu um valor mais baixo de k_{ap} em relação aos derivados de RubpyLazo (Tabela 4), concordando com os dados extraídos dos voltamogramas cíclicos. Essa menor taxa de transferência de elétrons deve ser resultado do acesso limitado a orbitais, onde o filme RLazo não contém a monocamada do ligante Lazo livre. Além disso, a orientação dos centros redox nos filmes dos complexos apenas não fornece a exposição favorável dos centros. O filme RL1₉ é o que apresentou menor valor de k_{ap} (Tabela 5), corroborando a dependência da taxa de transferência eletrônica com a organização molecular do filme. O valor de k_{ap} para RL1 é pouco superior, mas está dentro da margem $\ln(k_{ap}) \sim 3$.

Nossos resultados contrastam ao que foi relatado^{207-208, 210-211} para filmes SAMs contendo centros redox ligados a alcanotióis. Nesses sistemas o mecanismo de TE foi descrito com tunelamento ressonante através da cadeia orgânica. Porém, nosso sistema fornece condições para um mecanismo diferente por conter grupos conjugados fenil-azo, uma vez que as caracterizações mostram que esses grupos contêm orbitais π acessíveis que favorecem o *hopping*. O mecanismo de *hopping* não é normalmente observado em sistemas fundamentados em compostos polipiridínicos de rutênio, uma vez que os orbitais π do rutênio podem sobrepor-se aos orbitais π^* do ligante bipyridina. Desse modo, os filmes híbridos também contrastam nesse ponto e a presença do grupo fenilazo isolados devem fornecer orbitais acessíveis que participam na percolação de carga pelo filme.

7.5. Desenho e concepção de um dispositivo conversor de luz em corrente: Sensor fotoeletroquímico.

A concepção de espécies supramoleculares a partir de componentes fotoativos pode provocar perturbações nos níveis eletrônicos dos estados fundamentais e excitados, afetando as propriedades redox, transições ópticas e polarizabilidade. De tal modo, diversos processos fotoquímicos e processos eletroquímicos, modulados pela organização dos componentes dentro da arquitetura supramolecular, podem ser explorados como dispositivos fotônicos e no desenvolvimento de sistemas químicos que operam sobre transferências eletrônicas convencionais, como diodos, transistores e resistores. Esses dispositivos supramoleculares fotônicos requerem uma complexa organização de seus componentes no espaço, energia e tempo, de modo a direcionar os sinais gerados, através de transferência de elétrons ou transferência de energia. Vários tipos de dispositivos podem ser imaginados envolvendo a conversão de luz em energia elétrica ou química.²¹²

Devido aos processos de oxidação reversíveis dos complexos de rutênio, esses componentes são de grande interesse em reações de transferência de energia ou de elétrons fotoinduzidos. Esses complexos têm aplicação como cromóforos em células fotoeletroquímicas. O complexo RubpyL1 apresentou um potencial de oxidação bastante positivo, ou seja, a energia do orbital HOMO é baixa. Essa é uma interessante característica pois leva a um aumento da diferença de potencial entre o par redox regenerador (I_2/I_3^-) e conseqüentemente aumento da voltagem da célula fotoeletroquímica.

O complexo RubpyL1 imobilizado no filme LB pode atuar como cromóforo, absorvendo luz na região do visível e gerando a espécie excitada RubpyL1*, mais reativa e que pode oxidar o íon sulfito (que possui $E_{1/2} = 1,03$ V). Essa reação fotoquímica foi explorada para reações de transferência eletrônica heterogênea. A absorção de luz pelo cromóforo resulta na rápida formação do estado excitado de mais baixa energia. Caso o tempo de vida da espécie excitada seja longo o suficiente (uma característica dos complexos de bipyridina rutênio), ocorre a reação de transferência fofotinduzida, onde a espécie excitada é ao mesmo tempo melhor oxidante e redutor que a respectiva espécie no estado fundamental. Os poderes oxidante e redutor são intensificados por um fator correspondente a energia de absorção entre os níveis fundamental e excitado, considerando que a espécie excitada possui caráter redutor por estar em um nível eletrônico de alta

energia e o interstício gerado no orbital de mais baixa energia possui caráter oxidante.²¹³ Deste modo, foi projetado um sistema que ao gerar a espécie excitada através da irradiação de luz, fosse capaz de transferir elétrons da solução eletrolítica, através da espécie doadora de elétrons, o sulfito.

Uma arquitetura foi montada utilizando o complexo RubpyL1 para testes em uma célula fotoeletroquímica. Na Figura 63 está representado um esquema do dispositivo montado, onde sua configuração consiste em um substrato de vidro contendo uma camada de ITO, e sobre esse foram depositadas camadas do complexo pela técnica de LB.

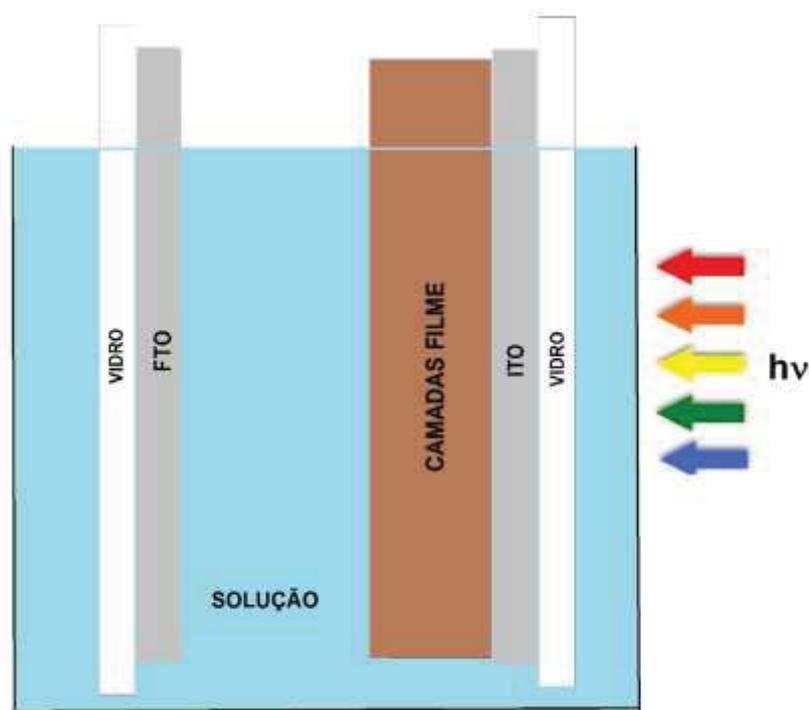


Figura 63. Esquema representativo do dispositivo montado com camadas de filme RubpyL1.

Os experimentos de fotocorrente desses filmes produzidos foram conduzidos com uma fonte de luz policromática. Inicialmente foram feitos os experimentos de fotocorrente em filmes contendo somente o complexo RubpyL1. Foi observado que ao se gerar a espécie excitada pela irradiação de luz, essa é capaz de oxidar o sulfito gerando uma fotocorrente anódica de $0,02 \mu\text{A}$ sem a aplicação de potencial externo (*bias potential*) (Figura 64). A fotooxidação do

sulfito foi atribuída a reação com o complexo RubpyL1*, o qual foi excitado pela sua transição MLCT no visível. A intensidade de fotocorrente desse dispositivo foi muito baixa. Isso ocorreu, provavelmente, pela camada muito fina de filme que, contém uma quantidade muito pequena de centros cromóforos, ou não permite a separação de cargas eficientemente e processos de recombinação estão sendo favorecidos.

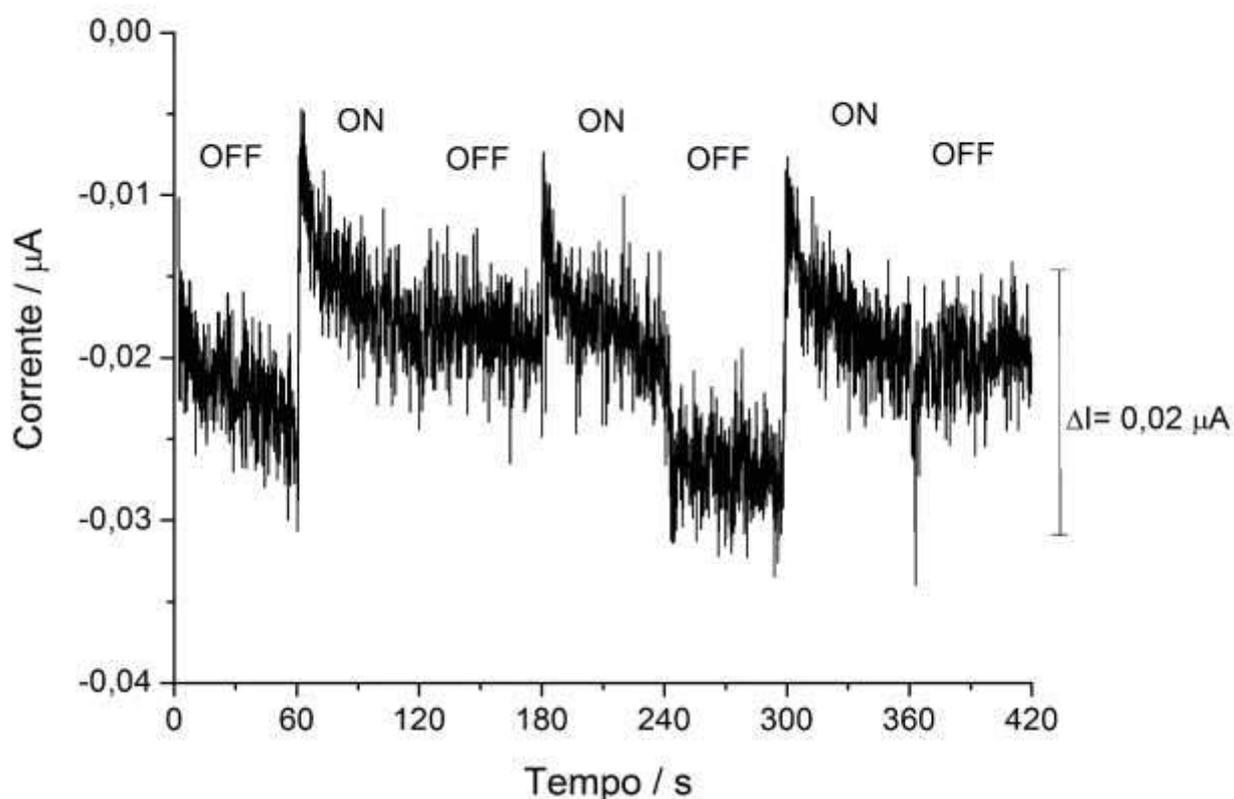


Figura 64. Gráfico de fotocorrente do filme de contendo 20 camadas do complexo RubpyL1 sobre ITO em solução eletrolítica de KNO_3 sem aplicação de potencial.

A fim de aumentar a eficiência do dispositivo, foi proposto utilizar um filme espesso sob a camada de rutênio bipyridina que servisse como um semicondutor e conseqüentemente aumentassem a separação de cargas, aumentando assim a eficiência desse dispositivo. Para isso escolheu-se um polímero PBT (polibitiofeno) que possui uma função trabalho com valor de $-5,3$ eV (HOMO) e $-3,3$ eV (LUMO)²¹⁴, isto é, as energias das bandas são apropriadas para o transporte direcional de cargas (Figura 65).

O processo é iniciado pela fotoexcitação do complexo na sua banda MLCT, gerando a espécie excitada. Com isso, a espécie excitada de rutênio bisbipiridina adquire potencial suficiente para oxidar o sulfito em solução, que por sua vez, reduz o intermediário de rutênio. Esse é capaz de transferir um elétron para a banda de condução do polímero (PBT). Deste modo, foi planejado uma força motriz para a separação de carga direcional.^{214,215}

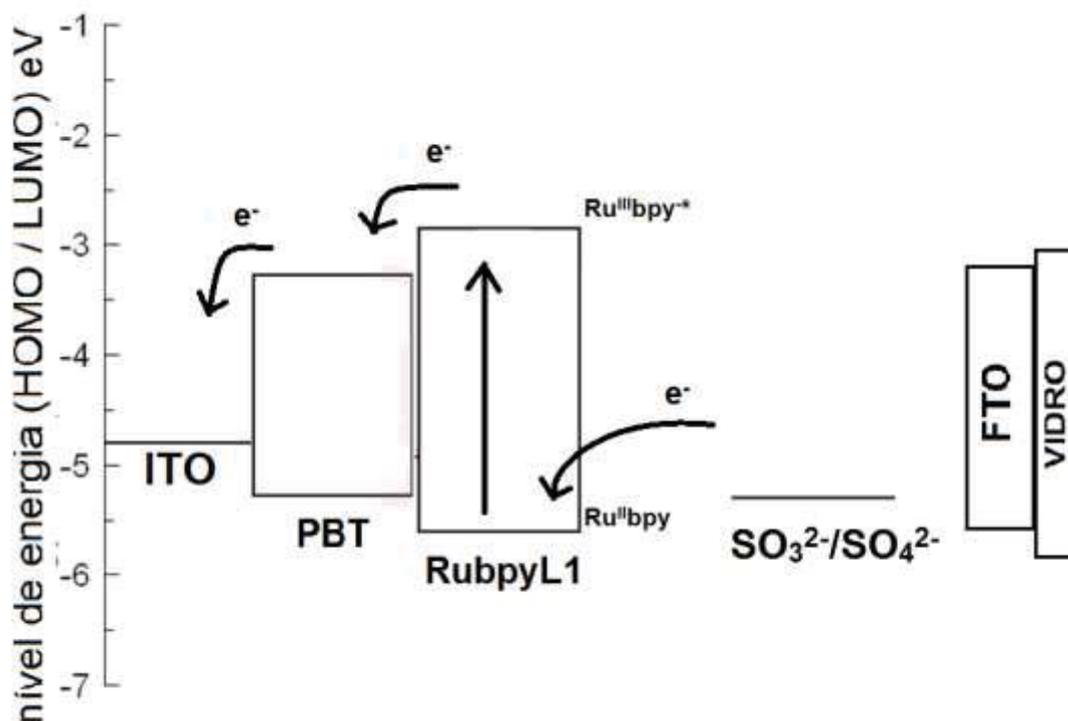


Figura 65. Representação esquemática dos níveis de energia dos filmes utilizados no dispositivo.

De fato, nesse sistema foi obtido um incremento na intensidade da fotocorrente anódica em comparação com o dispositivo anterior. Como pode ser observada na Figura 66 a intensidade da fotocorrente anódica aumenta rapidamente alcançando um patamar quando a célula é irradiada. Pode-se verificar que após a fonte de irradiação ser desligada há uma diminuição da fotocorrente seguido de uma curvatura de caráter difusional perceptível na escala de tempo do experimento, sugerindo efeito da percolação de carga no filme polimérico. A junção PBT/RubpyL1 foi mais eficiente na separação de carga originando uma fotocorrente anódica de 0,14 μA , nas mesmas condições dos dados obtidos na Figura 64. No entanto, observou-se que os diferentes filmes

possuem um comportamento semelhante, com pequena melhora na intensidade de corrente entre os filmes do PBT e com a junção PBT/RubpyL1 (diferença entre as linhas vermelha e preta da Figura 66). Isso indica que o próprio polímero está atuando como cromóforo fotooxidando o sulfito. Portanto, apesar da prova de conceito, a presença do filme de LB não fornece uma melhora significativa a propriedade do próprio polímero. De qualquer forma, a ideia poderia ser explorada para a construção de um sensor, o qual não necessita de fonte de energia (pilhas ou baterias), pois funciona apenas com a luz solar.

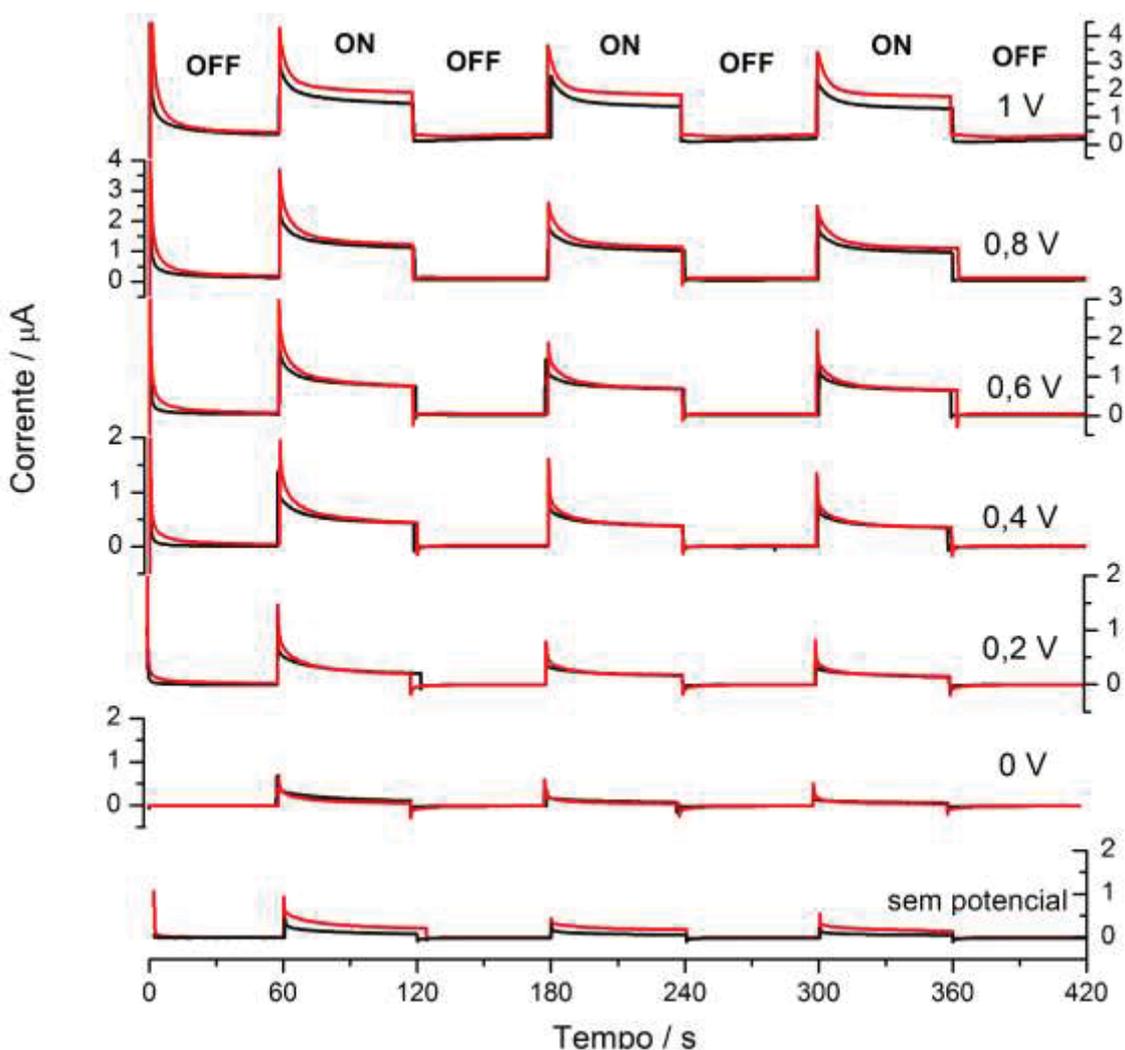


Figura 66. Gráfico de fotocorrente dos filmes de PBT (linha preta), PBT contendo 20 camadas do complexo RubpyL1 (linha vermelha), sobre ITO em solução eletrolítica de KNO_3 em diferentes potenciais (0 até 1 V). A faixa de janela dos potenciais é a faixa que é observado o processo redox do complexo RubpyL1.

Capítulo 8

8. Considerações Finais

Nesse trabalho foi desenvolvido uma rota sintética de derivados de arenorutênio e 2-2'-bisbipiridina contendo ligantes anfífilos 4-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxidiazol-2-il}piridina e 2-{{4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxidiazol-2-il}piridina que possibilitou a obtenção dos mesmos. Os resultados de caracterização estrutural indicaram que as estruturas obtidas são condizentes com as idealizadas. No entanto, os derivados de arenorutênio apresentaram baixa solubilidade além da adsorção irreversível na coluna de sílica, dificultando a purificação. Todas as análises realizadas indicaram que L2 é capaz de se coordenar também pelo nitrogênio oxadiazolpirínico promovendo a substituição do segundo ligante cloreto da esfera de coordenação nos complexos de rutênio.

O caráter anfífilo dos ligantes L1 e L2 é transferido para os complexos finais, os quais foram solúveis em clorofórmio e possibilitaram seu estudo na cuba de Langmuir. Com exceção do complexo RubpyL2, que não possui um sítio hidrofílico exposto, todos os outros compostos se auto-organizaram na interface líquido-ar, onde as curvas π -A e a deposição de filmes LB foram reproduzíveis. As técnicas de espectroscopia de UV-vis e FTIR de reflectância especular a 80° foram as mais adequadas na caracterização da organização molecular dos filmes depositados e revelaram que nos sistemas estudados, a orientação molecular mantém a cauda hidrofóbica sempre próxima do plano da superfície, diferente de anfífilos que, apesar de manter um ângulo de inclinação, a cauda fica mais próxima do plano normal.

Os complexos derivados de arenorutênio não exibiram sinais observáveis na eletroquímica e devido ao forte caráter π -aceitador dos ligantes oxadiazolpiridínicos, apenas o complexo RubpyL1 apresentou sinal, o qual foi

utilizado na caracterização do mecanismo de transferência eletrônica nos filmes LB de poucas camadas.

O mecanismo de transferência eletrônica nesses filmes finos foi atribuído ao mecanismo de *hopping*. Esse mecanismo é incomum em sistemas baseados em compostos polipiridínicos de rutênio, porque os orbitais π do rutênio podem sobrepor-se fortemente com os orbitais π^* do ligante. Acredita-se que a presença de ligantes livres nos filmes híbridos deve fornecer um orbital π acessível que não se sobrepõe ao centro de rutênio. O ligante de 4- (4-dodeciloifenilazo)piridina gerou uma melhor orientação dos centros redox e forneceu um orbital acessível mediando a transferência de carga e melhorando, assim, o desempenho eletroquímico dos filmes finos.

Os compostos de Rubipy absorvem intensamente a luz visível, o que os torna bons candidatos como sensibilizadores fotoquímicos em células solares para conversão de luz solar em energia. Além disso, apresentou processos de oxidação reversíveis que é interessante para o estudo de reações fotoquímicas e processos fotofísicos, como a transferência de energia ou de elétrons fotoinduzidos. No estudo de dispositivos fotoeletroquímicos foi observado que uma onda de fotocorrente foi gerada. A presença do par redox na solução eletrolítica promove um aumento dessa fotocorrente, apesar do resultado não ser o esperado devido a uma baixa eficiência. Apesar dessa baixa eficiência, os filmes modificados podem ser utilizados para detecção de sulfitos, pois esse possui uma oxidação foto-eletrocatalítica.

O trabalho abordou diversos aspectos da química desses filmes de Langmuir-Bodgett, empregando-se diversas técnicas e inferindo modelos teóricos já estabelecidos. A intenção dessa foi gerar uma ponte entre os estudos de caracterização das moléculas em solução com os estudos de processos de interface, dos complexos derivados de rutênio e o planejamento para aplicação desses em filmes e interfaces. Com o melhor entendimento desses sistemas novas aplicações poderão ser planejadas e arquitetadas para, numa etapa futura, colaborar para uma inovação tecnológica.

Capítulo 9

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Feynman, R. P., There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science* **1960**, 23, (5), 22-36.
2. Drexler, K. E., Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1981**, 78, (9), 5275-5278.
3. FERNANDES, M. F. M. F., Carlos A. L., Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios). *Química Nova* **2008**, 31, (8), 2205-2213.
4. Araki, K., Estratégia supramolecular para a nanotecnologia. *Química Nova* **2007**, 30, 1484-1490.
5. Toma, S. H. Química Supramolecular e Aplicações Nanotecnológicas de Compostos Polipiridínicos de Rutênio. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
6. TOMA, H. E. A., K., Nanociência e Nanotecnologia - O gigantesco e promissor mundo do muito pequeno. *Ciência Hoje* **2005**, 37, (217), 24-31.
7. Araki, K.; Toma, H. E., Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos. *Química Nova* **2002**, 25, 962-975.
8. Toma, H., Desenvolvimento de supermoléculas-Em rumo à química supramolecular. *Química Nova* **1991**, 14, 189-195.
9. calendar, B., April. *Comptes Rendus Chimie* **2015**, 18, (4), 369-373.
10. Lehn, J. M., Cryptates: inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules. In *Pure and Applied Chemistry*, 1978; Vol. 50, p 871.
11. Brown, C. L.; Jonas, U.; Preece, J. A.; Ringsdorf, H.; Seitz, M.; Stoddart, J. F., Introduction of [2]Catenanes into Langmuir Films and Langmuir-Blodgett Multilayers. A Possible Strategy for Molecular Information Storage Materials. *Langmuir* **1999**, 16, (4), 1924-1930.
12. Bolink, H. J.; Baranoff, E.; Clemente-León, M.; Coronado, E.; Lardiés, N.; López-Muñoz, A.; Repetto, D.; Nazeeruddin, M. K., Dual-Emitting Langmuir-Blodgett Film-Based Organic Light-Emitting Diodes. *Langmuir* **2010**, 26, (13), 11461-11468.
13. Matumoto, M. Y. Desenvolvimento da Química Supramolecular de porfirazinas polimetálicas. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
14. Suss-Fink, G., Arene ruthenium complexes as anticancer agents. *Dalton Transactions* **2010**, 39, (7), 1673-1688.
15. Allardyce, C. S.; Dyson, P. J.; Ellis, D. J.; Salter, P. A.; Scopelliti, R., Synthesis and characterisation of some water soluble ruthenium(II)-arene complexes and an investigation of their antibiotic and antiviral properties. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 668, (1-2), 35-42.
16. Ang, W. H.; Daldini, E.; Juillerat-Jeanneret, L.; Dyson, P. J., Strategy To Tether Organometallic Ruthenium-Arene Anticancer Compounds to Recombinant Human Serum Albumin. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, (22), 9048-9050.

17. Ang, W. H.; Daldini, E.; Scolaro, C.; Scopelliti, R.; Juillerat-Jeannerat, L.; Dyson, P. J., Development of Organometallic Ruthenium–Arene Anticancer Drugs That Resist Hydrolysis. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (22), 9006-9013.
18. Ang, W. H.; DeLuca, A.; Chapuis-Bernasconi, C.; Juillerat-Jeanneret, L.; Lo Bello, M.; Dyson, P. J., Organometallic Ruthenium Inhibitors of Glutathione-S-Transferase P1-1 as Anticancer Drugs. *ChemMedChem* **2007**, 2, (12), 1799-1806.
19. Chen, H.; Parkinson, J. A.; Morris, R. E.; Sadler, P. J., Highly Selective Binding of Organometallic Ruthenium Ethylenediamine Complexes to Nucleic Acids: Novel Recognition Mechanisms. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 125, (1), 173-186.
20. Chen, H.; Parkinson, J. A.; Parsons, S.; Coxall, R. A.; Gould, R. O.; Sadler, P. J., Organometallic Ruthenium(II) Diamine Anticancer Complexes: Arene-Nucleobase Stacking and Stereospecific Hydrogen-Bonding in Guanine Adducts. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (12), 3064-3082.
21. Fernandez, R.; Melchart, M.; Van Der Geer, E.; Wang, F.; Habtemariam, A.; Sadler, P. J., Ruthenium(II) arene anticancer complexes: selective recognition of nucleobases and control of hydrolysis rates. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2003**, 96, (1), 130.
22. Gkionis, K.; Platts, J. A.; Hill, J. G., Insights into DNA Binding of Ruthenium Arene Complexes: Role of Hydrogen Bonding and π Stacking. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, (9), 3893-3902.
23. Gossens, C.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U., DNA Structural Distortions Induced by Ruthenium–Arene Anticancer Compounds. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (33), 10921-10928.
24. Jones, D.; Pratt, L.; Wilkinson, G., 863. [small pi]-Cyclohexadienyl compounds of manganese, rhenium, iron, and ruthenium. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1962**, (0), 4458-4463.
25. Liu, H.-K.; Berners-Price, S. J.; Wang, F.; Parkinson, J. A.; Xu, J.; Bella, J.; Sadler, P. J., Diversity in Guanine-Selective DNA Binding Modes for an Organometallic Ruthenium Arene Complex. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, (48), 8153-8156.
26. Melchart, M.; Habtemariam, A.; Parsons, S.; Sadler, P. J., Chlorido-, aqua-, 9-ethylguanine- and 9-ethyladenine-adducts of cytotoxic ruthenium arene complexes containing O,O-chelating ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2007**, 101, (11–12), 1903-1912.
27. Mendoza-Ferri, M.-G.; Hartinger, C. G.; Eichinger, R. E.; Stolyarova, N.; Severin, K.; Jakupec, M. A.; Nazarov, A. A.; Keppler, B. K., Influence of the Spacer Length on the in Vitro Anticancer Activity of Dinuclear Ruthenium–Arene Compounds. *Organometallics* **2008**, 27, (11), 2405-2407.
28. Novakova, O.; Chen, H.; Vrana, O.; Rodger, A.; Sadler, P. J.; Brabec, V., DNA Interactions of Monofunctional Organometallic Ruthenium(II) Antitumor Complexes in Cell-free Media†. *Biochemistry* **2003**, 42, (39), 11544-11554.
29. Pizarro, A. M.; Melchart, M.; Habtemariam, A.; Salassa, L.; Fabbiani, F. P. A.; Parsons, S.; Sadler, P. J., Controlling the Reactivity of Ruthenium(II) Arene Complexes by Tether Ring-Opening. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, (7), 3310-3319.
30. Ratanaphan, A.; Temboot, P.; Dyson, P. J., In vitro Ruthenation of Human Breast Cancer Suppressor Gene 1 (BRCA1) by the Antimetastasis Compound RAPTA-C and Its Analogue CarboRAPTA-C. *Chemistry & Biodiversity* **2010**, 7, (5), 1290-1302.
31. Wang, F.; Bella, J.; Parkinson, J.; Sadler, P., Competitive reactions of a ruthenium arene anticancer complex with histidine, cytochrome c and an oligonucleotide. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2005**, 10, (2), 147-155.
32. Wang, F.; Habtemariam, A.; van der Geer, E. L.; Deeth, R.; Gould, R.; Parsons, S.; Sadler, P., Synthesis, characterization, and reaction pathways for the formation of a GMP adduct of a cytotoxic thiocyanato ruthenium arene complex. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2009**, 14, (7), 1065-1076.

33. Wang, F.; Weidt, S.; Xu, J.; Mackay, C. L.; Langridge-Smith, P. R. R.; Sadler, P. J., Identification of Clusters from Reactions of Ruthenium Arene Anticancer Complex with Glutathione Using Nanoscale Liquid Chromatography Fourier Transform Ion Cyclotron Mass Spectrometry Combined with ^{18}O -Labeling. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2008**, 19, (4), 544-549.
34. Yan, Y.; Melchart, M.; Habtemariam, A.; Peacock, A. A.; Sadler, P., Catalysis of regioselective reduction of NAD^+ by ruthenium(II) arene complexes under biologically relevant conditions. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2006**, 11, (4), 483-488.
35. Yan, Y. K.; Melchart, M.; Habtemariam, A.; Sadler, P. J., Organometallic chemistry, biology and medicine: ruthenium arene anticancer complexes. *Chemical Communications* **2005**, (38), 4764-4776.
36. Toma, H. E., Henry Taube e sua herança para a Química no Brasil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, 16, 0-0.
37. Espinola, A., Impacto do acordo de cooperação do Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) com a National Academy of Sciences - (NAS). *Química Nova* **2007**, 30, 1402-1406.
38. Parthey, M.; Gluyas, J. B. G.; Fox, M. A.; Low, P. J.; Kaupp, M., Mixed-Valence Ruthenium Complexes Rotating through a Conformational Robin-Day Continuum. *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20, (23), 6895-6908.
39. Creutz, C.; Taube, H., Direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions. *Journal of the American Chemical Society* **1969**, 91, (14), 3988-3989.
40. Lau, V. C.; Berben, L. A.; Long, J. R., [(Cyclen) $_{4}\text{Ru}_{4}(\text{pz})_{4}$] $^{9+}$: A Creutz-Taube Square. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (31), 9042-9043.
41. Robin, M. B.; Day, P., Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Emeléus, H. J.; Sharpe, A. G., Eds. Academic Press: 1968; Vol. 10, pp 247-422.
42. Zubi, A.; Wragg, A.; Turega, S.; Adams, H.; Costa, P. J.; Felix, V.; Thomas, J. A., Modulating the electron-transfer properties of a mixed-valence system through host-guest chemistry. *Chemical Science* **2015**, 6, (2), 1334-1340.
43. Parthey, M.; Kaupp, M., Quantum-chemical insights into mixed-valence systems: within and beyond the Robin-Day scheme. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, (14), 5067-5088.
44. Braun-Sand, S. B.; Wiest, O., Biasing Mixed-Valence Transition Metal Complexes in Search of Bistable Complexes for Molecular Computing. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (36), 9624-9628.
45. Halpern, J.; Orgel, L. E., The theory of electron transfer between metal ions in bridged systems. *Discussions of the Faraday Society* **1960**, 29, (0), 32-41.
46. Taube, H. Livro: ELECTRON TRANSFER BETWEEN METAL COMPLEXES – RETROSPECTIVE. Stanford University, Stanford, 1983.
47. Ford, P. C.; Stuermer, D. H.; McDonald, D. P., Photochemical reaction pathways of pentaammineruthenium(II) complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1969**, 91, (22), 6209-6211.
48. Chaisson, D. A.; Hintze, R. E.; Stuermer, D. H.; Petersen, J. D.; McDonald, D. P.; Ford, P. C., Photochemical reaction pathways of ruthenium(II) complexes. III. Metal-to-ligand charge-transfer excitation of the pentaaminepyridineruthenium(II) cation and related species. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94, (19), 6665-6673.
49. Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A., Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, 84, (0), 85-277.
50. Bossmann, S. H.; Jockusch, S.; Schwarz, P.; Baumeister, B.; Gob, S.; Schnabel, C.; Payawan, J. L.; Pokhrel, M. R.; Worner, M.; Braun, A. M.; Turro, N. J., Ruthenium(ii)-tris-bipyridine/titanium dioxide codoped zeolite Y photocatalysts: II. Photocatalyzed degradation of the model pollutant 2,4-xylidine, evidence for percolation behavior. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2003**, 2, (5), 477-486.

51. Freitas, J. E. B.; Lomonaco, D.; Mele, G.; Mazzetto, S. E., Luminescence quenching of $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ by ruthenium(II) tetraphosphite complexes with different phosphite ligands. *Journal of Luminescence* **2009**, 129, (11), 1260-1265.
52. Veletsky, N. I.; Dementiev, I. A.; Ershov, A. Y.; Nikol'skii, A. B., Photochemistry of bridged symmetrical polypyridyl ruthenium(II) complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1995**, 89, (2), 99-103.
53. Hammarström, L.; Alsins, J.; Börje, A.; Norrby, T.; Zhang, L.; Åkermark, B., Structure and photophysical properties of novel ruthenium(II) complexes containing 6-substituted bipyridines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, 102, (2-3), 139-150.
54. Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V., Livro: Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Balzani, V.; Campagna, S., Eds. Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 280, pp 117-214.
55. Altamirano, M.; Senz, A.; Gsponer, H. E., Luminescence quenching of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) by 2,6-dimethylphenol and 4-bromo-2,6-dimethylphenol in sol-gel-processed silicate thin films. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 270, (2), 364-370.
56. Hamity, M.; Senz, A.; Gsponer, H. E., Luminescence quenching of $Ru(bpy)_3^{2+}$ by nitrophenols in silicate thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, 180, (1-2), 9-14.
57. ARAKI, K.; LIMA, S. D. S.; WINNISCHOFER, H., Thin molecular films of supramolecular porphyrins. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2000**, 72, 27-32.
58. Francis, P. S.; Papettas, D.; Zammit, E. M.; Barnett, N. W., Chemiluminescence reactions with cationic, neutral, and anionic ruthenium(II) complexes containing 2,2'-bipyridine and bathophenanthroline disulfonate ligands. *Talanta* **2010**, 82, (2), 859-862.
59. Yang, X.-J.; Janiak, C.; Heinze, J.; Drepper, F.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Klüfers, P., Heteroleptic 5,5'-disubstituted-2,2'-bipyridine complexes of ruthenium(II): spectral, electrochemical, and structural investigations. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 318, (1-2), 103-116.
60. Maruszewski, K.; Jasiorski, M.; Salamon, M.; Stręk, W., Physicochemical properties of $Ru(bpy)_3^{2+}$ entrapped in silicate bulks and fiber thin films prepared by the sol-gel method. *Chemical Physics Letters* **1999**, 314, (1-2), 83-90.
61. Ji, Z.; Huang*, S. D.; Guadalupe*, A. R., Synthesis, X-ray structures, spectroscopic and electrochemical properties of ruthenium(II) complexes containing 2,2'-bipyrimidine. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, 305, (2), 127-134.
62. Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Bozec, H. L.; Navarro, M., Electrochemistry of cis-diaquo ruthenium(II) complexes with substituted 2,2'-bipyridine ligands in a non-coordinating solvent. Application to the elaboration of corresponding functionalized polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 410, (1), 21-29.
63. Moss, J. A.; Leasure, R. M.; Meyer, T. J., Electrocatalysis in Photochemically Activated Electropolymerized Thin Films. *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, (6), 1052-1058.
64. Mishra, D.; Naskar, S.; Adhikary, B.; Butcher, R. J.; Chattopadhyay, S. K., Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties of some heteroleptic tris-chelates of ruthenium (II) involving 2,2'-bipyridine (bpy) and N-(aryl) pyridine-2-alimine(L): X-ray crystal structures of $[Ru(bpy)(L_2)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ and 3-N(4-tolyl) imidazo [1,5a] pyridinium perchlorate. *Polyhedron* **2005**, 24, (2), 201-208.
65. Li, C.; Hatano, T.; Takeuchi, M.; Shinkai, S., Facile design of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-tris(2,2'-bipyridine)ruthenium (II) composite film suitable for a three-dimensional light-harvesting system. *Tetrahedron* **2004**, 60, (37), 8037-8041.
66. Birchall, J. D.; O'Donoghue, T. D.; Wood, J. R., The nature of $Ru(bipy)_2Cl_2$ in dimethylsulphoxide solutions. *Inorganica Chimica Acta* **1979**, 37, (0), L461-L463.

67. Parisi, M. L.; Maranghi, S.; Basosi, R., The evolution of the dye sensitized solar cells from Grätzel prototype to up-scaled solar applications: A life cycle assessment approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 39, (0), 124-138.
68. Fitra, M.; Daut, I.; Gomesh, N.; Irwanto, M.; Irwan, Y. M., Dye Solar Cell Using Syzigium Oleina Organic Dye. *Energy Procedia* **2013**, 36, (0), 341-348.
69. O'Regan, B.; Gratzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, 353, (6346), 737-740.
70. Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, 4, (2), 145-153.
71. Onozawa-Komatsuzaki, N.; Yanagida, M.; Funaki, T.; Kasuga, K.; Sayama, K.; Sugihara, H., Near-IR dye-sensitized solar cells using a new type of ruthenium complexes having 2,6-bis(quinolin-2-yl)pyridine derivatives. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, 95, (1), 310-314.
72. Taniguchi, T.; Fukasawa, Y.; Miyashita, T., Photoelectrochemical Response of Polymer Langmuir-Blodgett Films Containing Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complex. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, (11), 1920-1924.
73. Sanz, S.; Azua, A.; Peris, E., '(η⁶-arene)Ru(bis-NHC)' complexes for the reduction of CO₂ to formate with hydrogen and by transfer hydrogenation with iPrOH. *Dalton Transactions* **2010**, 39, (27), 6339-6343.
74. Mishra, A.; Ravikumar, S.; Song, Y. H.; Prabhu, N. S.; Kim, H.; Hong, S. H.; Cheon, S.; Noh, J.; Chi, K.-W., A new arene-Ru based supramolecular coordination complex for efficient binding and selective sensing of green fluorescent protein. *Dalton Transactions* **2014**, 43, (16), 6032-6040.
75. Fischer, E. O.; Böttcher, R., Über Aromatenkomplexe von Metallen. Ein Komplex des Ruthenium(II) mit Mesitylen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1957**, 291, (5-6), 305-309.
76. Bennett, M. A.; Matheson, T. W., A simple preparation of bis-arene-ruthenium cationic complexes, including those containing different arenes. *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, 175, (1), 87-93.
77. Hamaker, C. G.; Halbach, D. P., Synthesis, structure, and characterization of some ruthenium arene complexes of N-(arylmethylene)-2-(methylthio)anilines and 2-(methylthio)aniline. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, (3), 846-852.
78. Therrien, B., Functionalised η⁶-arene ruthenium complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, 253, (3-4), 493-519.
79. Tschan, M. J. L.; Therrien, B.; Ludvík, J.; Štěpnička, P.; Süss-Fink, G., Dinuclear hexamethylbenzene ruthenium cations containing η¹:η²-2-(ferrocenyl)ethen-1-yl ligands: Synthesis, structure, electrochemistry. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, 691, (20), 4304-4311.
80. Tschan, M. J. L.; Makoudi, Y.; Chérioux, F.; Palmino, F.; Fabre-Francke, I.; Sadki, S.; Süss-Fink, G., Grafting of Organoruthenium Oligomers on Quartz Substrates: Synthesis, Electrochemistry, Optical Properties, and AFM Investigations. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, (15), 3754-3762.
81. DiCredico, B.; Fabrizi de Biani, F.; Gonsalvi, L.; Guerri, A.; Ienco, A.; Laschi, F.; Peruzzini, M.; Reginato, G.; Rossin, A.; Zanello, P., Cyclopentadienyl Ruthenium(II) Complexes with Bridging Alkynylphosphine Ligands: Synthesis and Electrochemical Studies. *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15, (44), 11985-11998.
82. Morris, R. E.; Aird, R. E.; del Socorro Murdoch, P.; Chen, H.; Cummings, J.; Hughes, N. D.; Parsons, S.; Parkin, A.; Boyd, G.; Jodrell, D. I.; Sadler, P. J., Inhibition of Cancer Cell Growth by Ruthenium(II) Arene Complexes. *Journal of Medicinal Chemistry* **2001**, 44, (22), 3616-3621.
83. Casini, A.; Gabbiani, C.; Sorrentino, F.; Rigobello, M. P.; Bindoli, A.; Geldbach, T. J.; Marrone, A.; Re, N.; Hartinger, C. G.; Dyson, P. J.; Messori, L., Emerging Protein Targets for Anticancer Metallodrugs: Inhibition of Thioredoxin Reductase and Cathepsin B by Antitumor Ruthenium(II)-Arene Compounds. *Journal of Medicinal Chemistry* **2008**, 51, (21), 6773-6781.

84. Singh, A. K.; Pandey, D. S.; Xu, Q.; Braunstein, P., Recent advances in supramolecular and biological aspects of arene ruthenium(II) complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, 270–271, (0), 31-56.
85. Scolaro, C.; Bergamo, A.; Brescacin, L.; Delfino, R.; Cocchietto, M.; Laurenczy, G.; Geldbach, T. J.; Sava, G.; Dyson, P. J., In Vitro and in Vivo Evaluation of Ruthenium(II)–Arene PTA Complexes. *Journal of Medicinal Chemistry* **2005**, 48, (12), 4161-4171.
86. Vock, C. A.; Scolaro, C.; Phillips, A. D.; Scopelliti, R.; Sava, G.; Dyson, P. J., Synthesis, Characterization, and in Vitro Evaluation of Novel Ruthenium(II) η^6 -Arene Imidazole Complexes. *Journal of Medicinal Chemistry* **2006**, 49, (18), 5552-5561.
87. Gore, P. H.; Wheeler, O. H., Absorption Spectra of Aromatic Azo and Related Compounds. III. Substituted Azobenzenes¹. *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, 26, (9), 3295-3298.
88. Kumar, G. S.; Neckers, D. C., Photochemistry of azobenzene-containing polymers. *Chemical Reviews* **1989**, 89, (8), 1915-1925.
89. Irie, M., Photoresponsive polymers. In *New Polymer Materials*, Springer: 1990; pp 27-67.
90. Yam, V. W.-W.; Yang, Y.; Zhang, J.; Chu, B. W.-K.; Zhu, N., Synthesis, Characterization, and Photoisomerization Studies of Azo- and Stilbene-Containing Surfactant Rhenium(I) Complexes. *Organometallics* **2001**, 20, (23), 4911-4918.
91. Dougan, S. J.; Melchart, M.; Habtemariam, A.; Parsons, S.; Sadler, P. J., Phenylazo-pyridine and Phenylazo-pyrazole Chlorido Ruthenium(II) Arene Complexes: Arene Loss, Aquation, and Cancer Cell Cytotoxicity. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (26), 10882-10894.
92. Scolaro, C.; Chaplin, A. B.; Hartinger, C. G.; Bergamo, A.; Cocchietto, M.; Keppler, B. K.; Sava, G.; Dyson, P. J., Tuning the hydrophobicity of ruthenium(ii)-arene (RAPTA) drugs to modify uptake, biomolecular interactions and efficacy. *Dalton Transactions* **2007**, (43), 5065-5072.
93. Solomon, R. V.; Jagadeesan, R.; Vedha, S. A.; Venuvanalingam, P., A DFT/TDDFT modelling of bithiophene azo chromophores for optoelectronic applications. *Dyes and Pigments* **2014**, 100, (0), 261-268.
94. Norikane, Y.; Hirai, Y.; Yoshida, M., Photoinduced isothermal phase transitions of liquid-crystalline macrocyclic azobenzenes. *Chemical Communications* **2011**, 47, (6), 1770-1772.
95. Westphal, E.; Bechtold, I. H.; Gallardo, H., Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals. *Macromolecules* **2010**, 43, (3), 1319-1328.
96. Huang, D. D.; Pozhidaev, E. P.; Chigrinov, V. G.; Cheung, H. L.; Ho, Y. L.; Kwok, H. S., Photo-aligned ferroelectric liquid crystal displays based on azo-dye layers. *Displays* **2004**, 25, (1), 21-29.
97. Ma, J.; Xuan, L., Towards nanoscale molecular switch-based liquid crystal displays. *Displays* **2013**, 34, (4), 293-300.
98. Geng, Y.; Gu, D.; Gan, F., Application of novel azo metal thin film in optical recording. *Optical Materials* **2004**, 27, (2), 193-197.
99. Lutfor, M. R.; Hegde, G.; Kumar, S.; Tschierske, C.; Chigrinov, V. G., Synthesis and characterization of bent-shaped azobenzene monomers: Guest–host effects in liquid crystals with azo dyes for optical image storage devices. *Optical Materials* **2009**, 32, (1), 176-183.
100. Delaire, J. A.; Nakatani, K., Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. *Chemical Reviews* **2000**, 100, (5), 1817-1846.
101. Miniewicz, A.; Girones, J.; Karpinski, P.; Mossety-Leszczak, B.; Galina, H.; Dutkiewicz, M., Photochromic and nonlinear optical properties of azo-functionalized POSS nanoparticles dispersed in nematic liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, 2, (3), 432-440.

102. Nagaraj, C. K. C., Niranjana M.S., Kiran S., 1, 3, 4 OXADIAZOLE: A POTENT DRUG CANDIDATE WITH VARIOUS PHARMACOLOGICAL ACTIVITIES. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* **2011**, 3, (3), 9-16.
103. Rakesh R. Somani, P. Y. S., Oxadiazole: A biologically important heterocycle. *Der Pharma Chemica* **2009**, 1, (1), 130-140.
104. Sharma, L. K.; Kumar, S.; Singh, S.; Singh, R. K. P., Electrochemical synthesis of 5-substituted-2-amino (substituted amino)-1,3,4-oxadiazoles at the platinum electrode. *Russ J Electrochem* **2010**, 46, (1), 34-40.
105. Jha, K. K.; Samad, A.; Kumar, Y.; Shaharyar, M.; Khosa, R. L.; Jain, J.; Kumar, V.; Singh, P., Design, synthesis and biological evaluation of 1,3,4-oxadiazole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2010**, 45, (11), 4963-4967.
106. Ramalingam, T.; Sattur, P. B., Synthesis and anti-inflammatory activity of benzal-3-pentadecylaryloxyalkyl carboxylic acid hydrazides and 2-benzalamino-5-(3'-pentadecylaryloxyalkyl)-1,3,4-oxadiazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry* **1990**, 25, (6), 541-544.
107. Tomi, I. H. R.; Al-Qaisi, A. H. J.; Al-Qaisi, Z. H. J., Synthesis, characterization and effect of bis-1,3,4-oxadiazole rings containing glycine moiety on the activity of some transferase enzymes. *Journal of King Saud University - Science* **2011**, 23, (1), 23-33.
108. Wang, J. F.; Jabbour, G. E.; Mash, E. A.; Anderson, J.; Zhang, Y.; Lee, P. A.; Armstrong, N. R.; Peyghambarian, N.; Kippelen, B., Oxadiazole Metal Complex for Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* **1999**, 11, (15), 1266-1269.
109. Bondock, S.; Adel, S.; Etman, H. A.; Badria, F. A., Synthesis and antitumor evaluation of some new 1,3,4-oxadiazole-based heterocycles. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2012**, 48, (0), 192-199.
110. Sizova, O.; Ershov, A. Y.; Ivanova, N.; Shashko, A.; Kuteikina-Teplyakova, A., Ru (II) chloro-bis (bipyridyl) complexes with substituted pyridine ligands: Interpretation of their electronic absorption spectra. *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2003**, 29, (7), 494-500.
111. Lever, A. B. P., Electrochemical parametrization of metal complex redox potentials, using the ruthenium(III)/ruthenium(II) couple to generate a ligand electrochemical series. *Inorganic Chemistry* **1990**, 29, (6), 1271-1285.
112. M. Barthram, A.; L. Cleary, R.; Kowallick, R.; D. Ward, M., A new redox-tunable near-IR dye based on a trinuclear ruthenium(II) complex of hexahydroxytriphenylene. *Chemical Communications* **1998**, (24), 2695-2696.
113. Barthram, A. M.; Reeves, Z. R.; Jeffery, J. C.; Ward, M. D., Polynuclear osmium-dioxolene complexes: comparison of electrochemical and spectroelectrochemical properties with those of their ruthenium analogues. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, (18), 3162-3169.
114. Grange, C. S.; Meijer, A. J. H. M.; Ward, M. D., Trinuclear ruthenium dioxolene complexes based on the bridging ligand hexahydroxytriphenylene: electrochemistry, spectroscopy, and near-infrared electrochromic behaviour associated with a reversible seven-membered redox chain. *Dalton Transactions* **2010**, 39, (1), 200-211.
115. Smith, G. S.; Therrien, B., Targeted and multifunctional arene ruthenium chemotherapeutics. *Dalton Transactions* **2011**, 40, (41), 10793-10800.
116. Therrien, B., Functionalised η^6 -arene ruthenium complexes. *Chem. Commun.* **2009**, 253, 493-519.
117. Santos, S.; Medronho, B.; Santos, T.; Antunes, F., Livro: Amphiphilic Molecules in Drug Delivery Systems. In *Drug Delivery Systems: Advanced Technologies Potentially Applicable in Personalised Treatment*, Coelho, J., Ed. Springer Netherlands: 2013; Vol. 4, pp 35-85.
118. Deamer, D.; Dworkin, J. P.; Sandford, S. A.; Bernstein, M. P.; Allamandola, L. J., The First Cell Membranes. *Astrobiology* **2002**, 2, (4), 371-381.
119. Watanabe, M.; Kosaka, Y.; Oguchi, K.; Sanui, K.; Ogata, N., Regulation of supermolecular structure of amphiphilic polymers by means of the Langmuir-Blodgett technique. *Macromolecules* **1988**, 21, (10), 2997-3003.

120. Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr., O. N. d., Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. *Química Nova* **2001**, 24, 228-235.
121. Daniel, R. T.; Takashi, Y.; Mark, W. M., Langmuir-Blodgett films of molecular organic materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, 20, (18), 184006.
122. Gaines Jr, G. L., On the history of Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films* **1983**, 99, (1-3), ix-xiii.
123. Miyashita, T., Recent studies on functional ultrathin polymer films prepared by the Langmuir-Blodgett technique. *Progress in Polymer Science* **1993**, 18, (2), 263-294.
124. Petty, M. C., Langmuir-blodgett films. *Endeavour* **1983**, 7, (2), 65-69.
125. Okamoto, K.; Taniguchi, M.; Takahashi, M.; Yamagishi, A., Studies on Energy Transfer from Chiral Polypyridyl Ru(II) to Os(II) Complexes in Cast and Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir* **2001**, 17, (1), 195-201.
126. Hou, Y.; Jaffrezic-Renault, N.; Zhang, A.; Wan, J.; Errachid, A.; Chovelon, J.-M., Study of pure urease Langmuir-Blodgett film and application for biosensor development. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2002**, 86, (2-3), 143-149.
127. Luiz H.C. Mattoso, M. F. e. O. N. O. J., Filmes Langmuir-Blodgett de Polímeros Condutores. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1994**, Abr/Jun, 23-34.
128. Çaycı, D.; Stanciu, S. G.; Çapan, İ.; Erdoğan, M.; Güner, B.; Hristu, R.; Stanciu, G. A., The influence of the surface morphologies of Langmuir Blodgett (LB) thin films of porphyrins on their gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, 158, (1), 62-68.
129. Rikukawa, M.; Nakagawa, M.; Ishida, K.; Abe, H.; Sanui, K.; Ogata, N., Electrical properties of conductive Langmuir-Blodgett films comprised of head-to-tail poly (3-hexylthiophene). *Thin Solid Films* **1996**, 284-285, (0), 636-639.
130. Rikukawa, M.; Nakagawa, M.; Tabuchi, Y.; Sanui, K.; Ogata, N., Self-organization and electrical properties of Head-to-Tail poly(3-hexyithiophene). *Synthetic Metals* **1997**, 84, (1-3), 233-234.
131. Alves, O. L.; Ronconi, C. M.; Galembeck, A., Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. *Química Nova* **2002**, 25, 69-77.
132. Chovelon, J. M.; Gaillard, F.; Wan, K.; Jaffrezic-Renault, N., Influence of the Surface Pressure on the Organization of Mixed Langmuir-Blodgett Films of Octadecylamine and Butyrylcholinesterase. 2. Film Transferred onto Silica Support. *Langmuir* **2000**, 16, (15), 6228-6232.
133. Pillet, L.; Perez, H.; Ruaudel-Teixier, A.; Barraud, A., Immunoglobulin immobilization by the Langmuir-Blodgett method. *Thin Solid Films* **1994**, 244, (1-2), 857-859.
134. Martín-García, B.; Velázquez, M. M.; Pérez-Hernández, J. A.; Hernández-Toro, J., Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of a Maleic Anhydride Derivative: Effect of Subphase Divalent Cations. *Langmuir* **2010**, 26, (18), 14556-14562.
135. Ahamad, N. U.; Al-Amin, M.; Ianoul, A., A Simple Approach to Engineer SERS Substrates and Plasmonic Thin Film. *Journal of Nanoparticles* **2014**, 2014, 9.
136. Ni, Y.; Puthenkovilakom, R. R.; Huo, Q., Synthesis and Supramolecular Self-Assembly Study of a Novel Porphyrin Molecule in Langmuir and Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir* **2004**, 20, (7), 2765-2771.
137. Silva, E. A. d.; Oliveira, V. J. R. d.; Braunger, M. L.; Constantino, C. J. L.; Olivati, C. d. A., Poly(3-octylthiophene)/stearic Acid Langmuir and Langmuir-Blodgett films: Preparation and characterization. *Materials Research* **2014**, 17, 1442-1448.
138. Shimomura, M., Preparation of ultrathin polymer films based on two-dimensional molecular ordering. *Progress in Polymer Science* **1993**, 18, (2), 295-339.
139. Facci, P.; Radicchi, G.; Erokhin, V.; Nicolini, C., On the mobility of Immunoglobulines G in Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films* **1995**, 269, (1-2), 85-89.

140. Sato, H.; Tamura, K.; Yamagishi, A., Luminescent Oxygen Gas Sensors Based on Nanometer-Thick Hybrid Films of Iridium Complexes and Clay Minerals. *Chemosensors* **2014**, 2, (1), 41-55.
141. Ferreira, M.; Caetano, W.; Itri, R.; Tabak, M.; Oliveira Jr., O. N., Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). *Química Nova* **2005**, 28, 502-510.
142. Bykov, V. A., Langmuir-Blodgett films and nanotechnology. *Biosensors and Bioelectronics* **1996**, 11, (9), 923-932.
143. Ulman, A., Livro: PART TWO - LANGMUIR-BLODGETT FILMS. In *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Ulman, A., Ed. Academic Press: San Diego, 1991; pp 101-236.
144. Ducharme, S.; Palto, S. P.; Fridkin, V. M., Livro: Chapter 11 - Ferroelectric polymer langmuir-blodgett films. In *Handbook of Thin Films*, Nalwa, H. S., Ed. Academic Press: Burlington, 2002; pp 545-591.
145. Girard-Egrot, A. P.; Godoy, S.; Blum, L. J., Enzyme association with lipidic Langmuir-Blodgett films: Interests and applications in nanobioscience. *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, 116, (1-3), 205-225.
146. Birdi, K. S.; Vu, D. T., Structures of Collapsed Lipid Monolayers Investigated as Langmuir-Blodgett Films by Atomic Force Microscopy. *Langmuir* **1994**, 10, (3), 623-625.
147. Barraud, A.; Perrot, H.; Billard, V.; Martelet, C.; Therasse, J., Study of immunoglobulin G thin layers obtained by the Langmuir-Blodgett method: application to immunosensors. *Biosensors and Bioelectronics* **1993**, 8, (1), 39-48.
148. Sanit Malik, C. C. T., Thin Film Deposition by Langmuir Blodgett Technique for Gas Sensing Applications. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* **2013**, 3, (3), 235-241.
149. Shaw, D. J., Livro: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* Fourth ed.; Oxford: 1992.
150. Binks, B. P., Insoluble monolayers of weakly ionising low molar mass materials and their deposition to form Langmuir-Blodgett multilayers. *Advances in Colloid and Interface Science* **1991**, 34, (0), 343-432.
151. Rella, R.; Siciliano, P.; Quaranta, F.; Primo, T.; Valli, L.; Schenetti, L.; Mucci, A.; Iarossi, D., Gas sensing measurements and analysis of the optical properties of poly[3-(butylthio)thiophene] Langmuir-Blodgett films. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2000**, 68, (1-3), 203-209.
152. Wohnrath, K.; Santos, P. M. d.; Sandrino, B.; Garcia, J. R.; Batista, A. A.; Oliveira Jr, O. N., A novel binuclear ruthenium complex: spectroscopic and electrochemical characterization, and formation of Langmuir and Langmuir-Blodgett films. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, 1634-1641.
153. Jiao, T.; Xing, R.; Zhang, Q.; Lv, Y.; Zhou, J.; Gao, F., Self-Assembly, Interfacial Nanostructure, and Supramolecular Chirality of the Langmuir-Blodgett Films of Some Schiff Base Derivatives without Alkyl Chain. *Journal of Nanomaterials* **2013**, 2013, 9.
154. Zelonka, R. A.; Baird, M. C., Reactions of benzene complexes of ruthenium(II). *Journal of Organometallic Chemistry* **1972**, 35, (1), C43-C46.
155. Zelonka, R. A.; Baird, M. C., Benzene Complexes of Ruthenium(II). *Canadian Journal of Chemistry* **1972**, 50, (18), 3063-3072.
156. Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J., Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium. *Inorganic Chemistry* **1978**, 17, (12), 3334-3341.
157. Booth, H. S., Livro: *Inorganic Syntheses*. 1° ed. ed.; New York, 1939; Vol. Volume 1.
158. Keith-Roach, M. J., A review of recent trends in electrospray ionisation-mass spectrometry for the analysis of metal-organic ligand complexes. *Analytica Chimica Acta* **2010**, 678, (2), 140-148.
159. Ho C, L. C., Chan M, et al., Electrospray Ionisation Mass Spectrometry: Principles and Clinical Applications. *Clin Biochem Rev.* **2003**, 24, (1), 3-12.
160. Holzgrabe, U., Quantitative NMR spectroscopy in pharmaceutical applications. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2010**, 57, (2), 229-240.

161. Ursini, C. V., Ressonância magnética nuclear de platina-195 em compostos organometálicos. *Química Nova* **1997**, 20, 72-82.
162. Diehl, B., Chapter 1 - Principles in NMR Spectroscopy. In *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis*, Diehl, U. H. W., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 1-41.
163. Giovanni Finoto Caramori, K. T. d. O., AROMATICIDADE – EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO CONCEITO E CRITÉRIOS QUANTITATIVOS. *Química Nova* **2009**, 32, (7), 1871-1884.
164. Carcelli, M.; Bacchi, A.; Pelagatti, P.; Rispoli, G.; Rogolino, D.; Sanchez, T. W.; Sechi, M.; Neamati, N., Ruthenium arene complexes as HIV-1 integrase strand transfer inhibitors. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2013**, 118, (0), 74-82.
165. Parussolo, A. L. A. Conceitos Supramoleculares e Morfologia Interfacial em Células Solares de TiO₂. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo - Instituto de Química, São Paulo, **2013**.
166. Engelmann, F. M.; Losco, P.; Winnischofer, H.; Araki, K.; Toma, H. E., Synthesis, electrochemistry, spectroscopy and photophysical properties of a series of meso-phenylpyridylporphyrins with one to four pyridyl rings coordinated to [Ru(bipy)₂Cl]⁺ groups. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2002**, 06, (01), 33-42.
167. Viswanathamurthi, P.; Karvembu, R.; Tharaneeswaran, V.; Natarajan, K., Ruthenium(II) complexes containing bidentate Schiff bases and triphenylphosphine or triphenylarsine. *Journal Chem Sci* **2005**, 117, (3), 235-238.
168. Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, Livro: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley: 2005.
169. Nakamoto, K., Livro: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6^oed.; Wiley-Interscience: 2009.
170. Oliveira, A. M. D. Síntese, caracterização e estudo de reatividade dos complexos Cis-[Ru(bpy)₂(TU)(H₂O)](PF₆)₂ e Cis-[Ru(bpy)₂(TU)(NO)](PF₆)₃ (onde bpy =2,2' – Bipiridina e TU = Tiouréia). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
171. Wu, J.; Li, H.-Y.; Kang, L.-C.; Li, D.-P.; Xu, Q.-L.; Zhu, Y.-C.; Tao, Y.-M.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z., Ruthenium (II) polypyridyl complexes based on bipyridine and two novel diimine ligands with carrier-transporting unit: synthesis, photoluminescence and redox properties. *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, 695, (17), 2048-2056.
172. Therrien, B.; Saïd-Mohamed, C.; Süß-Fink, G., Mononuclear arene ruthenium complexes containing 5,6-diphenyl-3-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazine as chelating ligand: Synthesis and molecular structure. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361, (9–10), 2601-2608.
173. Singh, K. S.; Kreisel, K. A.; Yap, G. P. A.; Kollipara, M. R., Synthesis of arene ruthenium triazolato complexes by cycloaddition of the corresponding arene ruthenium azido complexes with activated alkynes or with fumaronitrile. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, 691, (16), 3509-3518.
174. Chen, L.; Yang, C.; Li, M.; Qin, J.; Gao, J.; You, H.; Ma, D., Supramolecular Architectures, Photophysics, and Electroluminescence of 1,3,4-Oxadiazole-Based Iridium(III) Complexes: From μ -Dichloro Bridged Dimer to Mononuclear Complexes. *Crystal Growth & Design* **2006**, 7, (1), 39-46.
175. Jaqueline Pazinato, D. M. H., Karine P. Naidek, Eduard Westphal, Hugo Gallardo, Herbert Winnischofer, Amphiphilic ruthenium bipyridine complex containing long-chain azopyridine group and the mechanism of electron transfer in Langmuir-Blodgett films. *Electrochimica Acta* **2015**, 153, 574-582.
176. Pacheco, W. F. S., F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q., Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Rev. Virtual Quim.* **2013**, 5, (4), 516-537.
177. Uslu, B.; Ozkan, S. A., Solid Electrodes in Electroanalytical Chemistry: Present Applications and Prospects for High Throughput Screening of Drug Compounds. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **2007**, 10, (7), 495-513.

178. Eskelinen, E.; Da Costa, P.; Haukka, M., The synthesis and electrochemical behavior of ruthenium(III) bipyridine complexes: $[\text{Ru}(\text{dcbpy})\text{Cl}_4]^-$ (dcbpy=4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine) and $[\text{Ru}(\text{bpy})\text{Cl}_3\text{L}]$ (L=CH₃OH, PPh₃, 4,4'-bpy, CH₃CN). *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 579, (2), 257-265.
179. Rocha, R. C.; Rein, F. N.; Toma, H. E., Electrochemical parametrization of a series of penta- and tetradentate EDTA complexes of ruthenium. *Inorganic Chemistry Communications* **2002**, 5, (10), 891-896.
180. Pazinato, J. Síntese e caracterização de complexos de η^6 -arenorutênio (II) e 2,2'-bisbipiridinarutênio com ligantes baseados em feniletinil-piridina e fenilazo-piridina. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2014**.
181. Winnischofer, H. Interfaces e dispositivos baseados em porfirinas supramoleculares. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, **2004**.
182. Al-Noaimi, M. Z.; Saadeh, H.; Haddad, S. F.; El-Barghouthi, M. I.; El-khateeb, M.; Crutchley, R. J., Syntheses, crystallography and spectroelectrochemical studies of ruthenium azomethine complexes. *Polyhedron* **2007**, 26, (14), 3675-3685.
183. Kurth, D. G.; Lehmann, P.; Schütte, M., A route to hierarchical materials based on complexes of metallosupramolecular polyelectrolytes and amphiphiles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2000**, 97, (11), 5704-5707.
184. Kuzmenko, I.; Rapaport, H.; Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Weissbuch, I.; Lahav, M.; Leiserowitz, L., Design and Characterization of Crystalline Thin Film Architectures at the Air-Liquid Interface: Simplicity to Complexity. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (6), 1659-1696.
185. Camacho, S. A.; Aoki, P. H. B.; Assis, F. F. d.; Pires, A. M.; Oliveira, K. T. d.; Constantino, C. J. L., Supramolecular arrangements of an organometallic forming nanostructured films. *Materials Research* **2014**, 17, 1375-1383.
186. Okamoto, K.; Chithra, P.; Richards, G. J.; Hill, J. P.; Ariga, K., Self-Assembly of Optical Molecules with Supramolecular Concepts. *International Journal of Molecular Sciences* **2009**, 10, (5), 1950-1966.
187. Sakai, A.; Wang, S. H.; Péres, L. O.; Caseli, L., Controlling the luminescence properties of poly(p-phenylene vinylene) entrapped in Langmuir and Langmuir-Blodgett films of stearic acid. *Synthetic Metals* **2011**, 161, (15-16), 1753-1759.
188. Hubbard, A. T., *The Handbook of Surface Imaging and Visualization*. CRC Press: 1995; p 928.
189. Pitt, C. W.; Walpita, L. M., LIGHTGUIDING IN LANGMUIR-BLODGETT FILMS. In *Langmuir-Blodgett Films*, Barlow, W. A., Ed. Elsevier: Oxford, 1980; pp 101-127.
190. Kolasinski, K. W., *Surface science : foundations of catalysis and nanoscience*. Wiley: Chichester [u.a.], 2002.
191. Braga, G.; Aparicio, J. L.; Vilsinski, B. H.; Tessaro, A. L.; Gerola, A. P.; Hioka, N.; Caetano, W., Autoagregação da 5,10,15,20-tetrakis(4-metoxifenil)porfirina (tmpp): estudos espectroscópicos e análises multivariadas. *Química Nova* **2014**, 37, 648-652.
192. Mota, W. D. S. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E FOTOFÍSICA DE FILMES GUEST-HOST: TETRAPIRIDIL PORFIRINA BASE LIVRE E POLIMETILMETACRILATO (H₂TPyP/PMMA). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, **2008**.
193. Varughese, S., Non-covalent routes to tune the optical properties of molecular materials. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, 2, (18), 3499-3516.
194. Maiti, N. C.; Mazumdar, S.; Periasamy, N., J- and H-Aggregates of Porphyrin-Surfactant Complexes: Time-Resolved Fluorescence and Other Spectroscopic Studies†. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, (9), 1528-1538.
195. Peyratout, C.; Daehne, L., Aggregation of thiocyanine derivatives on polyelectrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, (13), 3032-3039.
196. Ando, R. A. Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivado sem Sistemas Conjugados. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, **2005**.

197. Trasferetti, B. C.; Davanzo, C. U., Introdução às técnicas de reflexão especular e de reflexão-absorção no infravermelho: (2) reflexão-absorção. *Química Nova* **2001**, *24*, (1), 99-104.
198. Rajalingam, K.; Hallmann, L.; Strunskus, T.; Bashir, A.; Woll, C.; Tuczek, F., Self-assembled monolayers of benzylmercaptan and para-cyanobenzylmercaptan on gold: surface infrared spectroscopic characterization. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, (17), 4390-4399.
199. Arnold, R.; Terfort, A.; Wöll, C., Determination of Molecular Orientation in Self-Assembled Monolayers Using IR Absorption Intensities: The Importance of Grinding Effects. *Langmuir* **2001**, *17*, (16), 4980-4989.
200. Tagliazucchi, M.; De Leo, L. P. M.; Cadranet, A.; Baraldo, L. M.; Völker, E.; Bonazzola, C.; Calvo, E. J.; Zamlynny, V., PM IRRAS spectroelectrochemistry of layer-by-layer self-assembled polyelectrolyte multilayers. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *649*, (1-2), 110-118.
201. Naidek, K. P.; Vichessi, R.; Soek, R. N.; Hummelgen, I. A.; Vidotti, M.; Winnischofer, H., Polarized vibrational spectra of Prussian Blue films: Spectroscopic evidence of columnar growth. *Vibrational Spectroscopy* **2013**, *64*, (0), 58-61.
202. Naidek, K. P.; Hoffmeister, D. M.; Pazinato, J.; Westphal, E.; Gallardo, H.; Nakamura, M.; Araki, K.; Toma, H. E.; Winnischofer, H., Ruthenium Acetate Cluster Amphiphiles and Their Langmuir-Blodgett Films for Electrochromic Switching Devices. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, (7), 1150-1157.
203. Murray, R. W., Chemically modified electrodes. *Accounts of Chemical Research* **1980**, *13*, (5), 135-141.
204. Murry, R. W., Livro: "Chemically Modified Electrodes" em "Electroanalytical Chemistry - A Series of advances". New York, **1984**; Vol. 13.
205. Laviron, E., Livro: "Voltammetric Methods for the Study of Adsorbed Species" em "Electroanalytical Chemistry". University of Dijon: france, **1982**; Vol. 12.
206. Cannes, C.; Kanoufi, F.; Bard, A. J., Cyclic voltammetry and scanning electrochemical microscopy of ferrocenemethanol at monolayer and bilayer-modified gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *547*, (1), 83-91.
207. Finklea, H. O.; Hanshew, D. D., Electron-transfer kinetics in organized thiol monolayers with attached pentaammine(pyridine)ruthenium redox centers. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, (9), 3173-3181.
208. Li, J.; Schuler, K.; Creager, S. E., A Generalized Equivalent-Circuit Model for Electroactive Monolayers Exhibiting a Fixed Redox Potential and a Distribution of Electron-Transfer Rate Constants I. Square Distributions. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, (12), 4584-4588.
209. Hamilton Varela, G. A. C. e. H. S. J., Reação de geração de oxigênio em eletrodos de Mn₂O₃ suportados em aço inoxidável. *Química Nova* **2000**, *23*, (6), 721-726.
210. CHIDSEY, C. E. D., Free Energy and Temperature Dependence of Electron Transfer at the Metal-Electrolyte Interface. *Science* **1991**, *251*, (4996), 919-922.
211. Chidsey, C. E. D.; Loiacono, D. N., Chemical functionality in self-assembled monolayers: structural and electrochemical properties. *Langmuir* **1990**, *6*, (3), 682-691.
212. Carlos, R. M., A aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência. *Química Nova* **2007**, *30*, (7), 1686-1694.
213. Adams, D. M.; Brus, L.; Chidsey, C. E. D.; Creager, S.; Creutz, C.; Kagan, C. R.; Kamat, P. V.; Lieberman, M.; Lindsay, S.; Marcus, R. A.; Metzger, R. M.; Michel-Beyerle, M. E.; Miller, J. R.; Newton, M. D.; Rolison, D. R.; Sankey, O.; Schanze, K. S.; Yardley, J.; Zhu, X., Charge Transfer on the Nanoscale: Current Status. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, (28), 6668-6697.
214. Tavares, A. C. B.; Serbena, J. P. M.; Hümmelgen, I. A.; Meruvia, M. S., All-organic vertical transistor in an analogous n-semiconductor/metal/p-semiconductor trilayer structure. *Organic Electronics* **2014**, *15*, (3), 738-742.

215. Qiao, Q.; Beck, J.; Lumpkin, R.; Pretko, J.; McLeskey Jr, J. T., A comparison of fluorine tin oxide and indium tin oxide as the transparent electrode for P3OT/TiO₂ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90, (7–8), 1034-1040.