

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELIZANGELA CAVAZZINI CESCA

COMPLEXOS ANFIFÍLICOS DE RUTÊNIO, SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO,  
APLICAÇÃO COMO FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

CURITIBA

2020

ELIZANGELA CAVAZZINI CESCA

COMPLEXOS ANFIFÍLICOS DE RUTÊNIO, SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO,  
APLICAÇÃO COMO FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Herbert Winnischofer

Coorientador: Prof. Dr. Eduard Westphal

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

C421c Cesca, Elizangela Cavazzini  
Complexos anfífilos de rutênio, síntese, caracterização, aplicação como filmes de  
Langmuir e Langmuir-Blodgett [recurso eletrônico] / Elizangela Cavazzini Cesca. – Curitiba,  
2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-  
Graduação em Química, 2020.

Orientador: Herbert Winnischofer.

Coorientador: Eduard Westphal.

1. Rutênio. 2. Moléculas. 3. Química supramolecular. 4. Filmes finos. I. Universidade  
Federal do Paraná. II. Winnischofer, Herbert. III. Westphal, Eduard. IV. Título.

CDD: 547.1226

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ELIZANGELA CAVAZZINI CESCA** intitulada: **COMPLEXOS ANFIFÍLICOS DE RUTÊNIO, SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, APLICAÇÃO COMO FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT**, sob orientação da Profa. Dra. HERBERT WINNISCHOFER, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Setembro de 2020.

  
HERBERT WINNISCHOFER  
Presidente da Banca Examinadora

  
KAREN WOHRATH  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

  
RENATA DANIELLE ADATI  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

  
GIOVANA GIOPPO NUNES  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

  
TATIANA RENATA GOMES SIMÕES  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



## AGRADECIMENTOS

À Deus

Ao meu orientador, Professor Dr. Herbert Winnischofer pela liberdade proporcionada durante o doutorado.

Ao meu coorientador, Professor Dr. Eduard Westphal pelo auxílio na síntese dos ligantes, pelos resultados de POM e todo apoio.

Aos meus pais Rita Cavazzini e José Antonio Cesca, por me incentivarem e acreditarem em mim e a tia Lúcia pelo apoio e força. Aos meus irmãos Adriana, Marcelo e Rodrigo. Aos meus sobrinhos Davi e João que são luz em meio a escuridão.

Ao Professor Dr. Fábio Souza Nunes pela correção dos relatórios anuais do doutorado, pelo aceite e contribuições acrescentadas na banca de qualificação de doutorado. As Professoras Dr<sup>a</sup>. Renata Danielle Adati e Tatiana Renata Gomes Simões pelo aceite da banca de qualificação de Doutorado e pelas contribuições acrescentadas.

Ao Professor Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior e IFSC-USP-São Carlos, Grupo de Polímeros Bernhard Gross pelos experimentos de BAM e PM-IRRAS. A técnica Dr<sup>a</sup>. Débora Balogh pelo treinamento nos equipamentos.

Ao Professor Dr. Koiti Araki e ao Instituto de Química da USP- SP pelos experimentos de CHN. Ao técnico Alceu por fazer os experimentos de CHN. A Dr<sup>a</sup>. Daniela Zambelli Mezalira por ter feito os experimentos de DSC. Ao Dr. Renan Borsoi Campos pelo auxílio nos cálculos teóricos.

A Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Costa pela amizade e pelos experimentos de RMN de <sup>1</sup>H realizados na Bioquímica-UFPR. Ao Denis Augusto Turchetti e ao laboratório LAPS-UFPR pela disponibilidade de uso do equipamento de luminescência. Ao Tiago José dos Santos pelos experimentos de ESI-MS.

Ao CEBIME-UFSC e técnicos pelos experimentos de HRMS. A UTFPR por disponibilizar espaço e insumos para a síntese dos ligantes e por disponibilizar o equipamento de fluorescência.

A todos os amigos que me apoiaram.

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

*“Se você quiser descobrir os segredos do Universo, pense em termos de energia,  
frequência e vibração”*

***Nikola Tesla***

*“A curiosidade é mais importante do que o conhecimento”*

***Albert Einstein***

## RESUMO

Ligantes anfífilos do tipo 1,3,4-naftooxadiazol e do tipo acilhidrazona e seus respectivos complexos de rutênio bisbipiridina foram sintetizados e caracterizados por CHN, ESI-MS, RMN de  $^1\text{H}$ , FTIR, Raman, UV-Vis, voltametria cíclica e fluorescência. Também foram sintetizados e caracterizados por essas técnicas complexos com ligantes derivados de 1,3,4-oxadiazol, um cluster trinuclear de rutênio (**Ru<sub>3</sub>Oiso1**) e um bisbipiridina rutênio **RuDiso1**. Os resultados demonstram sucesso nas sínteses dos compostos. Posteriormente desenvolvemos um estudo dos compostos na cuba de Langmuir-Blodgett, identificando a isoterma e área por molécula típica de cada composto, testes de estabilidade e ciclos de compressão e descompressão dos filmes, além de caracterizar os filmes de Langmuir por BAM e PM-IRRAS. A partir da identificação da melhor condição, depositamos os compostos em diferentes substratos e caracterizamos os filmes de Langmuir-Blodgett por UV-Vis, IRRAS, Raman, voltametria cíclica e fluorescência. Identificamos que um dos ligantes derivados de 1,3,4-naftooxadiazol apresenta comportamento de cristal líquido. O cluster de rutênio apresentou fluorescência em solução e em filme LB, atribuído a um cruzamento entre sistemas do estado tripleto do ligante **iso1** coordenado ao rutênio. Estudamos derivados de azopiridina anfífilos frente a isomerização pela ação de uma lâmpada UV, por RMN de  $^1\text{H}$  e infravermelho em solução. Caracterizamos os azo-compostos na forma de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett pelas mesmas técnicas mencionadas acima. Desenvolvemos um estudo de comutação por fotoisomerização *trans/cis* e tratamento térmico dos compostos azopiridínicos em filmes LB. Os resultados obtidos por UV-Vis e IRRAS demonstram a possibilidade de aplicar esses filmes como dispositivos de memória para armazenamento de dados.

Palavras-chave: 1,3,4-oxadiazol. Acilhidrazonas. Azo-compostos. Rutênio. Filmes Langmuir-Blodgett.

## ABSTRACT

Amphiphiles of 1,3,4- naphthooxadiazole and acylhydrazone and their respective ruthenium bispyridine complexes were synthesized and characterized by CHN, ESI-MS,  $^1\text{H}$  NMR, FTIR, Raman, UV-Vis, cyclic voltammetry and fluorescence. A trinuclear ruthenium cluster (**Ru<sub>3</sub>Oiso1**) and ruthenium bisbipyridine **RuDiso1** with 1,3,4-oxadiazole were also synthesized and characterized by these techniques. The results demonstrate success in the synthesis of the compounds. Subsequently, we developed studies with Langmuir trough, identifying the isotherms and area per molecule for each compound, in addition to stability tests, compression and decompression cycles and characterizing the Langmuir films by BAM and PM-IRRAS. We deposit the compounds on different substrates and characterize the Langmuir-Blodgett films by UV-Vis, IRRAS, Raman, cyclic voltammetry and fluorescence. The 1,3,4-naphthooxadiazole derivatives exhibit a liquid crystal behavior. The ruthenium cluster showed fluorescence in solution and in LB film, attributed to a crossing between systems of the triplet state of the **iso1** ligand coordinated with ruthenium. We studied amphiphilic azopyridine derivatives against isomerization by the action of a UV lamp, by  $^1\text{H}$  NMR and infrared in solution. We characterize the azo-compounds as Langmuir and Langmuir-Blodgett films using the same techniques mentioned above. We developed a study of switching by *trans/cis* photoisomerization and heat treatment of azopyridine compounds in LB films. The results obtained by UV-Vis and IRRAS demonstrate the possibility of applying these films as memory devices for data storage.

Key-words: 1,3,4-oxadiazole. Acylhydrazones. Azo compounds. Ruthenium. Langmuir-Blodgett films.

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - (A) Representação da Cuba de Langmuir (Nima Technology Lta), modelo 311D. (B) Isoterma modelo do filme de Langmuir do ácido esteárico puro.....30
- FIGURA 2 - (A) Representação dos tipos de filmes Langmuir-Blodgett, tipo X, tipo Y e tipo Z. (B) Representação do desdobramento das energias de transição na formação dos agregados: tipo H- e tipo J- em filmes LB. (transição de absorção= linha preta, transição decaimento radiativo = linha azul, transição proibida =linhas vermelhas diagonais). Estado de energia do monômero e dos agregados:  $S_0$  (menor energia),  $S_1$  (estado excitado),  $S_{1+}$  e  $S_{1-}$  (estados excitados desdobrados).....32
- FIGURA 3 - (A) Foto de Microscópio de ângulo de Brewster (BAM), fonte: autora. (B) Isoterma de filme de Langmuir de brometo de dioctadecildimetilamonio (DODMA) e (C) Micrografia obtida por BAM do composto DODMA na pressão de superfície representado pela seta da figura 3B. Adaptadas da fonte: Stuart (1996).....36
- FIGURA 4 - (A) Ilustração componente s-polarizada e (B) Ilustração componente p-polarizada, adaptadas da fonte: Griffiths (2007),  $E_s$  e  $E_p$ = Campo elétrico, s e p-polarizado,  $n_1$  e  $n_2$ = índice de refração do meio. (C) Representação de uma estrutura alifática orientada sobre uma superfície, adaptada da fonte: Tolstoy (2003),  $\alpha$ = orientação do esqueleto molecular carbônico,  $\beta$ = orientação do momento de dipolo de transição do  $\nu_s\text{CH}_2 \sim 2850$  paralelo ao plano do esqueleto carbônico,  $\gamma$ = orientação do momento de dipolo de transição do  $\nu_{as}\text{CH}_2 \sim 2920$  perpendicular ao esqueleto carbônico.....38
- FIGURA 5 - Foto de Espectrofotômetro de Absorção e Reflexão de Infravermelho, com Polarização Modulada (PM-IRRAS), fonte: autora.....39
- FIGURA 6 - A) Representação da estrutura de um cluster de acetato trinuclear de rutênio  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{L}_3]$  (L=ligante), core de um cluster. B) Voltamograma cíclico do composto  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{BPE}]^+$  em acetonitrila.....40
- FIGURA 7 - Diagrama qualitativo de orbitais moleculares de cluster de rutênio com simetria  $D_{3h}$  e  $C_{2v}$ , elaborado por Alexiou e Toma.....42
- FIGURA 8 - Diagrama de Jablonski modificado.  $S_0$  (estado fundamental),  $S_1$  (estado excitado singleto),  $T_1$  (estado excitado tripleto).  $\lambda\nu$ = energia do fóton. ZnTPP = tetrafenilporfirina de zinco,  $\text{Ru}_3\text{O}$  = cluster de rutênio.  $F_A$  (emissão de estado singleto),  $F_B$  (emissão de estado tripleto)..... 43
- FIGURA 9 - Representação da estrutura dos complexos: A)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . B)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2]$ ..... 44
- FIGURA 10 - Estrutura do anel aromático 1, 3,4-oxadiazol..... 47
- FIGURA 11 - Estrutura do grupo funcional hidrazona.....48
- FIGURA 12 - Isomerização do azobenzeno *trans* (E) e *cis* (Z).....50

FIGURA 13 - Rota de síntese usada para obter o composto final <b>NFT1</b> .....	53
FIGURA 14 - Rota de síntese usada para obter o composto final <b>NFT2</b> .....	55
FIGURA 15 - Rota da síntese usada para obter o composto <b>ACH1</b> .....	56
FIGURA 16 - Rota da síntese usada para obter o composto <b>ACH2</b> .....	57
FIGURA 17 - Espectro ESI-MS do íon <b>[Ru<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>2</sub>(iso1)]<sup>+</sup></b> .....	67
FIGURA 18 - Espectro ESI-MS (experimental) do pico expandido, centrado em m/z 1240,1125 do íon <b>[Ru<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>2</sub>(iso1)]<sup>+</sup></b> .....	67
FIGURA 19 - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (200 MHz) do complexo <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> em CDCl <sub>3</sub> , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.....	68
FIGURA 20 - Espectro de RMN do <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> em CDCl <sub>3</sub> com 0,1% de tetrametilsilano (TMS) como padrão interno a 50,6 MHz. Linha preta do <sup>13</sup> C. Linha vermelha do experimento de DEPT 135.....	69
FIGURA 21 - A) Espectro eletrônico em diclorometano do <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> (linha azul), do <b>iso1</b> (linha vermelha) e precursor (linha preta). Inserida foto da solução. B) Estrutura otimizada do <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> .....	70
FIGURA 22 - Cluster <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> : (A) Isoterma ( <i>II-A</i> ). (B) Ciclos de compressão descompressão ( <i>II-A</i> ). (C) Curva de estabilidade de pressão de superfície e área por molécula versus tempo. (D) Espectro eletrônico da solução do cluster, em diclorometano (linha vermelha), do filme Langmuir-Blodgett (linha preta) e estrutura idealizada do cluster inserida.....	72
FIGURA 23 - (A) Isoterma ( <i>II-A</i> ) do <b>iso1</b> . (B) Isoterma ( <i>II-A</i> ) do <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> . Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante <b>iso1</b> e do complexo <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....	74
FIGURA 24 - Espectros PM-IRRAS do filme de Langmuir no estado condensado: <b>iso1</b> (linha preta) na pressão de 35 mN m <sup>-1</sup> , e do <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> (linha vermelha) na pressão de 20 mN m <sup>-1</sup> . Acima estruturas dos compostos <b>iso1</b> e <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> simulando a orientação sobre a subfase aquosa.....	78
FIGURA 25 - Espectros FTIR do <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> . (A) Espectro do pó por reflectância difusa. Espectros do filme LB obtidos por IRRAS: (B) polarização em 90°, (C) Sem polarização, (D) polarização em 0°. Estrutura do simulando orientação da molécula sobre o substrato de ouro.....	79
FIGURA 26 - (A) Espectros Raman do <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> : em pó (linha vermelha) e do filme LB sobre ouro (linha preta) com laser de 532 nm. (B) Micrografia do filme LB de 20 monocamadas do <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> sobre ouro.....	81
FIGURA 27 - Espectros de emissão, em solução de diclorometano (linha preta) e filme LB de 20 monocamadas (linha azul): (A) <b>iso1</b> λ <sub>excitação</sub> = 306 nm. (B) <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> λ <sub>excitação</sub> = 380 nm. Filmes depositados tipo-Y, de 20 monocamadas....	82
FIGURA 28 - Espectros de emissão. (A) <b>iso1</b> λ <sub>ex</sub> = 306 nm em clorofórmio, a temperatura ambiente, variando a concentração de 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> (linha azul), 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> (linha vermelha), 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> (linha preta), a 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> (linha rosa). (B)	

<b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> na concentração de 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> com 20 µL de <b>iso1</b> (10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ) excitado em diferentes comprimentos de onda, conforme legenda da figura.....	83
FIGURA 29 - Voltamograma cíclico do <b>Ru<sub>3</sub>Oiso1</b> : (A) Em acetonitrila (1 mmol L <sup>-1</sup> ), eletrólito TBAClO <sub>4</sub> (1 mmol L <sup>-1</sup> ), velocidade de 100 mV s <sup>-1</sup> (figura inserida VC do processo II e III em janela restrita). (B) Filme LB de 20 monocamadas, em água 0,5 M de KNO <sub>3</sub> a velocidade de 100 mV s <sup>-1</sup> .....	85
FIGURA 30 - Espectro Q-TOF/MS (APPI) do ligante <b>NFT1</b> .....	87
FIGURA 31 - Espectro Q-TOF/MS (APPI) do ligante <b>NFT2</b> .....	87
FIGURA 32 - Espectro Q-TOF/MS (APPI) do ligante <b>ACH1</b> .....	88
FIGURA 33 - Espectro Q-TOF/MS (APPI) do ligante <b>ACH2</b> .....	89
FIGURA 34 - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do ligante <b>NFT1</b> em CDCl <sub>3</sub> , com 0,1% de TMS.....	90
FIGURA 35 - Espectro de RMN <sup>13</sup> C (50,6 MHz) do <b>NFT1</b> em CDCl <sub>3</sub> com 0,1% de TMS.....	91
FIGURA 36 - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do ligante <b>NFT2</b> em CDCl <sub>3</sub> , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.....	92
FIGURA 37 - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do ligante <b>ACH1</b> em CDCl <sub>3</sub> , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.....	93
FIGURA 38 - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do ligante <b>ACH2</b> em CDCl <sub>3</sub> , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.....	94
FIGURA 39 - (A) Espectros eletrônicos em diclorometano. (A) <b>NFT1</b> e <b>NFT2</b> . (B) <b>ACH1</b> e <b>ACH2</b> .....	95
FIGURA 40 - Espectro eletrônico dos ligantes em diclorometano (linha preta), após adicionar ácido clorídrico (linha vermelha) e base trietilamina (linha azul). (A) <b>ACH1</b> e (B) <b>ACH2</b> . Inserido estruturas otimizadas do <b>ACH1</b> e <b>ACH2</b> , mapa eletrostático dos compostos com escala de cor: região azul (carga positiva), região vermelha (carga negativa), região verde (carga intermediária).....	96
FIGURA 41 - (A) Espectro eletrônico do <b>ACH1</b> em diferentes solventes. (B) Espectro eletrônico do <b>ACH1</b> em acetonitrila a temperatura ambiente, com aquecimento e resfriamento.....	98
FIGURA 42 - Esquema explicativo sobre organização das moléculas no: cristal, cristal líquido e líquido. Representação do alinhamento das moléculas em relação a normal de cristais líquido de mesofase: Nemático (N), Esmética A (SmA) e Esmética C (SmC).....	98
FIGURA 43 - (A) DSC aquecimento e resfriamento do 1° ciclo do <b>NFT1</b> . (B), (C), (D) Texturas do <b>NFT1</b> no processo de resfriamento observados por um microscópio de luz polarizada em diferentes ângulos.....	100



FIGURA 44 - (A) DSC aquecimento e resfriamento do 1° e 2° ciclo do **NFT2**. (B), (C), (D) Texturas do **NFT2** no processo de resfriamento observados por um microscópio de luz polarizada em diferentes regiões do filme.....101

FIGURA 45 - Dados de: Isoterma  $\Pi$ —A (A) **NFT1**, (E) **NFT2**. Ciclos de compressão e descompressão  $\Pi$ —A (B) **NFT1**, (F) **NFT2**. Curva de estabilidade de pressão de superfície e área por molécula versus tempo (C) **NFT1**, (G) **NFT2**. Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha vermelha), do filme LB (linha preta) e estrutura idealizada inserida (D) **NFT1**. Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha preta), do filme LB a pressão de 12 mN m<sup>-1</sup> (linha azul) e 17 mN m<sup>-1</sup> (linha rosa), estrutura idealizada inserida (H) **NFT2**.....103

FIGURA 46 - Dados de: Isoterma  $\Pi$ —A (A) **ACH1**, (E) **ACH2**. Ciclos de compressão e descompressão  $\Pi$ —A (B) **ACH1**, (F) **ACH2**. Curva de estabilidade de pressão de superfície e área por molécula versus tempo (C) **ACH1**, (G) **ACH2**. Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha vermelha), do filme LB (linha preta) e estrutura idealizada inserida (D) **ACH1**. Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha preta), do filme LB a pressão de 10 mN m<sup>-1</sup> (linha azul) e 15 mN m<sup>-1</sup> (linha rosa), estrutura idealizada inserida (H) **ACH2**.....105

FIGURA 47 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **NFT1** na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....107

FIGURA 48 - A) Mapa eletrostático do **NFT2** e esquema ilustrativo do comportamento do filme de Langmuir do **NFT2** sobre a água. Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **NFT2** na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....108

FIGURA 49 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **ACH1** na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....110

FIGURA 50 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **ACH2** na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....111

FIGURA 51 - Espectros PM-IRRAS do filme de Langmuir **NFT1** na pressão de 29 mN m<sup>-1</sup>, com estrutura inserida.....112

FIGURA 52 - Espectros PM-IRRAS do filme de Langmuir do **NFT2**: (linha preta) na pressão de 12 mN m<sup>-1</sup>, (linha vermelha) na pressão de 17 mN m<sup>-1</sup>.....113

FIGURA 53 - (A) Espectros de FTIR de transmitância do pó do **NFT1** e do **NFT2**. Espectros de IRRAS dos filmes LB de 20 monocamadas do **NFT1** e do **NFT2**, (B) polarização perpendicular a normal, (C) sem polarizar, (D) polarização paralela a normal.....114

FIGURA 54 - (A) Espectros de FTIR de transmitância do pó do **ACH1** e do **ACH2**. Espectros de IRRAS dos filmes LB de 20 monocamadas do **ACH1** e do **ACH2**, (B) polarização perpendicular a normal, (C) sem polarizar, (D) polarização paralela a normal.....116



FIGURA 55 - Esquerda: Espectros Raman normalizados do ligante **ACH1**, (A) com laser de 532 nm e (B) com laser de 633 nm. Direita: Espectros Raman do ligante **ACH2** com laser de 532 nm (linha verde) e 633 nm (linha vermelha).....117

FIGURA 56 - Espectros de emissão em solução de diclorometano obtidos na UTFPR, slit=5:5 e step = 0,2 nm. (A) Espectro do **NFT1**,  $\lambda_{excitação}$ = 333 nm. (B) Espectro do **NFT2**,  $\lambda_{excitação}$ = 323 nm.....116

FIGURA 57 - Espectros do filme LB do **NFT1**: (A) Espectro de excitação do filme tipo-Y com  $\lambda_{emissão}$ = 430 nm. (B) Espectro de emissão do filme tipo-Y com  $\lambda_{excitação}$ = 284, 332 e 349 nm. (C) Espectro de excitação do filme tipo-X com  $\lambda_{emissão}$ =440 nm. (D) Espectro de emissão do filme tipo-X com  $\lambda_{excitação}$ = 349 nm. \* banda harmônica do  $\lambda$  utilizado para excitar o filme.....119

FIGURA 58 - Espectro eletrônico do filme LB do **NFT1**: tipo-Y linha bordo e tipo-X linha azul. Foto inserida do filme LB do **NFT1** tipo-Y e do tipo-X, sobre  $\lambda_{excitação}$ = 349 nm.....119

FIGURA 59 - Espectro de emissão em diclorometano com slit=10:10: (A) **ACH1** linha preta  $\lambda_{excitação}$ = 270 nm, linha azul  $\lambda_{excitação}$ = 350 nm. (B) **ACH2** linha vermelha  $\lambda_{excitação}$ = 285 nm, linha verde  $\lambda_{excitação}$ = 350 nm. \* banda harmônica do  $\lambda$  utilizado para excitar o filme.....120

FIGURA 60 - Voltamogramas cíclicos dos ligantes em diclorometano, obtidos a partir de uma solução de 1 mmol L<sup>-1</sup>. (A) **ACH1** em velocidades (10, 20, 50, 150 mV s<sup>-1</sup>). (B) **ACH2** em velocidades (5, 10, 20, 50, 100 mV s<sup>-1</sup>).....121

FIGURA 61 - Espectro ESI-MS do complexo **RuNFT1**.....122

FIGURA 62 - Espectro Q-TOF/MS (APPI) do complexo **RuNFT2**.....123

FIGURA 63 - Espectro ESI-MS do complexo **RuNFT2**. A) Experimental do pico expandido, centrado em m/z 866,23. B) Calculado, centrado em m/z 871,06 do íon [Ru(bpy)<sub>2</sub>**NFT2**]<sup>+</sup>.....123

FIGURA 64 - Espectro Q-TOF/MS (APPI) do complexo **RuACH1**.....124

FIGURA 65 - Espectro Q-TOF/MS (APPI) do complexo **RuACH2**.....125

FIGURA 66 - Espectro ESI-MS do íon [Ru(bpy)<sub>2</sub>**Diso1**]<sup>2+</sup>.....126

FIGURA 67 - Espectro ESI-MS (experimental) do pico expandido, centrado em m/z 574,7495 do íon [Ru(bpy)<sub>2</sub>**Diso1**]<sup>2+</sup>.....126

FIGURA 68 - Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo **RuNFT1** em CDCl<sub>3</sub>, com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.....127

FIGURA 69 - Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo **RuNFT2** em CDCl<sub>3</sub>, com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.....128

FIGURA 70 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do complexo <b>RuACH1</b> em $\text{CDCl}_3$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.....	129
FIGURA 71 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do complexo <b>RuACH2</b> em $\text{CDCl}_3$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.....	129
FIGURA 72 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do complexo <b>RuDiso1</b> em $\text{CDCl}_3$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.....	131
FIGURA 73 - Espectros eletrônicos em diclorometano, complexo, ligante e precursor: (A) <b>RuNFT1</b> , <b>NFT1</b> e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ . (B) <b>RuNFT2</b> , <b>NFT2</b> e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ .....	132
FIGURA 74 - Espectros eletrônicos em diclorometano, complexo, ligante e precursor: (A) <b>RuACH1</b> , <b>ACH1</b> e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ . (B) <b>RuACH2</b> , <b>ACH2</b> e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ .....	132
FIGURA 75 - Espectros eletrônicos em diclorometano, complexo <b>RuDiso1</b> , ligante <b>Diso1</b> e precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ .....	133
FIGURA 76 - Dados de: Isoterma $\Pi$ -A (A) <b>RuNFT1</b> (E) <b>RuACH1</b> . Ciclos de compressão e descompressão $\Pi$ -A (B) <b>RuNFT1</b> , (F) <b>RuACH1</b> . Curva de estabilidade de $\Pi$ -A versus tempo (C) <b>RuNFT1</b> , (G) <b>RuACH1</b> . Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha vermelha), do filme LB (linha preta) e estrutura idealizada inserida (D) <b>RuNFT1</b> , (H) <b>RuACH1</b> .....	135
FIGURA 77 - Dados de: Isoterma $\Pi$ -A (A) <b>Diso1</b> (E) <b>RuDiso1</b> . Ciclos de compressão e descompressão $\Pi$ -A (B) <b>Diso1</b> , (F) <b>RuDiso1</b> . Curva de estabilidade de $\Pi$ -A versus tempo (C) <b>Diso1</b> , (G) <b>RuDiso1</b> . Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha vermelha), do filme LB (linha preta) e estrutura idealizada inserida (D) <b>Diso1</b> , (H) <b>RuDiso1</b> .....	137
FIGURA 78 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do complexo <b>RuNFT1</b> na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....	138
FIGURA 79 - A) Esquema ilustrativo de um filme monocamada no estado sólido, que começa a colapsar com o contínuo aumento de pressão de superfície. Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do complexo <b>Diso1</b> na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....	139
FIGURA 80 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do complexo <b>RuDiso1</b> na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....	140
FIGURA 81 - Espectros PM-IRRAS do filme de Langmuir no estado condensado: <b>NFT1</b> (linha preta) na pressão de $29 \text{ mN m}^{-1}$ , e do <b>RuNFT1</b> (linha vermelha) na pressão de $21 \text{ mN m}^{-1}$ .....	141
FIGURA 82 - Espectros PM-IRRAS do filme de Langmuir no estado condensado: <b>Diso1</b> (linha preta) e do <b>RuDiso1</b> (linha vermelha) ambos na pressão de superfície de $20 \text{ mN m}^{-1}$ .....	142

FIGURA 83 – Espectros de infravermelho em pastilhas de KBr. (A) Ligante **NFT1** e do complexo **RuNFT1**. (B) Ligante **NFT2** e do complexo **RuNFT2**.....143

FIGURA 84 – Espectros de infravermelho em pastilhas de KBr. Ligante **ACH1** e do complexo **RuACH1** a esquerda. Ligante **ACH2** e do complexo **RuACH2** a direita.....144

FIGURA 85 – (A) Espectros de FTIR de transmitância do pó do **RuNFT1** e do **RuACH1**. Espectros de IRRAS dos filmes LB de 20 monocamadas do **RuNFT1** e do **RuACH1**, (B) polarização perpendicular a normal, (C) sem polarizar, (D) polarização paralela a normal.....146

FIGURA 86 - Espectro FTIR do **Diso1** (a esquerda), transmitância do pó. Espectro do filme LB obtido por reflectância especular a 80°, com polarização 90° em relação à normal. Espectro FTIR do **RuDiso1** (a direita), transmitância do pó. Espectro do filme LB com polarização 90° em relação à normal.....147

FIGURA 87 - Espectros Raman com laser de 532 nm (linha preta) e laser de 633 nm (linha vermelha). (A) Complexo **RuNFT1**. (B) Complexo **RuNFT2**.....148

FIGURA 88 - Espectros Raman do pó com laser de 532 nm. Esquerda: complexo **RuACH1**, Direita: complexo **RuDiso1**.....149

FIGURA 89 - (A) Espectro de excitação do **RuNFT1**,  $\lambda_{\text{emissão}} = 515$  nm. (B) Espectro de emissão do **RuNFT1**,  $\lambda_{\text{excitação}} = 349$  nm. Espectros em solução de diclorometano obtidos na UTFPR, slit=5:5 e step = 0,2 nm.....150

FIGURA 90 - Espectro do filme LB tipo-Y do **RuNFT1**: (A) Espectro de excitação com  $\lambda_{\text{emissão}} = 505$  nm. (B) Espectro de emissão do filme com  $\lambda_{\text{excitação}} = 344$  nm. \* banda harmônica do  $\lambda$  utilizado para excitar o filme.....151

FIGURA 91 - Voltamogramas cíclicos do complexo **RuNFT1**: (A) Em diclorometano na concentração de 1 mmol L<sup>-1</sup> nas velocidades de 5, 10, 20, 50, 100 mV s<sup>-1</sup>. (B) Filme LB de 20 monocamadas em solução aquosa 0,5 M de KNO<sub>3</sub> nas velocidades de 100 mV s<sup>-1</sup>.....153

FIGURA 92 - Voltamogramas cíclicos do complexo **RuNFT2** em diclorometano, na concentração de 1 mmol L<sup>-1</sup>, nas velocidades de 5, 10, 20, 50, 100 mV s<sup>-1</sup>.....154

FIGURA 93 - Voltamogramas cíclicos do complexo **RuACH1**: (A) Obtidos em diclorometano nas velocidades de 20 e 50 (linha cheia); 150, 200 e 250 mV s<sup>-1</sup> (linha pontilhada). (B) Obtidos do filme LB de 20 monocamadas em solução aquosa 0,5 M de KNO<sub>3</sub> nas velocidades de 10, 20, 50 e 100 mV s<sup>-1</sup>.....155

FIGURA 94 - Voltamogramas cíclicos do complexo **RuACH2** em diclorometano, na concentração de 1 mmol L<sup>-1</sup>, nas velocidades de 5, 10, 20, 50, 100 mV s<sup>-1</sup>...156

FIGURA 95 - Voltamogramas cíclicos do complexo **RuDiso1**: (A) Solução de 1 mmol L<sup>-1</sup> em acetonitrila, a velocidades (5, 10, 20, 50, 100 mV s<sup>-1</sup>) espectros do 2º ciclo. (B) Solução de 1 mmol L<sup>-1</sup> em diclorometano, na velocidade de 100 mV s<sup>-1</sup> (1º ciclo linha preta, 2º ciclo linha vermelha).....157

FIGURA 96 – Esquema com sugestão de reação do complexo <b>RuDiso1</b> durante o experimento de voltametria cíclica em diclorometano.....	158
FIGURA 97 - Dados de: Isoterma $\Pi$ —A (A) <b>azo2</b> , (E) <b>L4</b> e (I) <b>RuL4</b> . Ciclos de compressão e descompressão $\Pi$ —A (B) <b>azo2</b> , (F) <b>L4</b> e (J) <b>RuL4</b> . Curva de estabilidade de pressão de superfície e área por molécula versus tempo (C) <b>azo2</b> , (G) <b>L4</b> e (L) <b>RuL4</b> . Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha vermelha), do filme LB (linha preta) e estrutura idealizada inserida (D) <b>azo2</b> , (H) <b>L4</b> e (M) <b>RuL4</b> .....	161
FIGURA 98 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante <b>azo1</b> na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....	162
FIGURA 99 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante <b>azo2</b> na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....	163
FIGURA 100 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante <b>L4</b> na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....	165
FIGURA 101 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante <b>RuL4</b> na subfase aquosa da cuba de Langmuir.....	166
FIGURA 102 - Espectros PM-IRRAS do filme de Langmuir no estado condensado: <b>azo1</b> (linha azul) na pressão de 25 mN m <sup>-1</sup> , <b>azo2</b> (linha verde) na pressão de 20 mN m <sup>-1</sup> , <b>L4</b> (linha vermelha) na pressão de 17 mN m <sup>-1</sup> e do <b>RuL4</b> (linha preta) na pressão de 25 mN m <sup>-1</sup> .....	167
FIGURA 103 - (A) Espectros de FTIR de transmitância do pó do <b>azo2</b> . Espectros de IRRAS dos filmes LB de 20 monocamadas do <b>azo2</b> , (B) polarização perpendicular a normal, (C) sem polarizar, (D) polarização paralela a normal....	168
FIGURA 104 - (A) Espectros de FTIR de transmitância do pó do <b>L4</b> e do <b>RuL4</b> . Espectros de IRRAS dos filmes LB de 20 monocamadas do <b>L4</b> e do <b>RuL4</b> , (B) polarização perpendicular a normal, (C) sem polarizar, (D) polarização paralela a normal.....	170
FIGURA 105 - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (600 MHz) de <b>L4</b> em CDCl <sub>3</sub> , (1) antes da irradiação (2) após a irradiação. Os quadros vermelhos correspondentes aos H que aparecem após a isomerização da amostra com luz UV; as setas indicam os sinais que correspondem aos isômeros <i>cis</i> .....	171
FIGURA 106 - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (600 MHz) de <b>RuL4</b> em CDCl <sub>3</sub> , (1) antes da irradiação (2) após a irradiação. Os quadros vermelhos correspondentes aos H que aparecem após a isomerização da amostra com luz UV; as setas indicam os sinais que correspondem aos isômeros <i>cis</i> .....	172
FIGURA 107 - Espectro de FTIR do <b>L4</b> em solução de DMSO-d <sub>6</sub> /CHCl <sub>3</sub> : isômero <i>trans</i> antes (linha laranja), e após a irradiação por uma lâmpada UV ( $\lambda_{\text{máx}} = 365$ nm) <i>cis</i> (linha verde) .....	173

FIGURA 108 - Espectro de IRRAS do filme LB do **L4** utilizando polarizador a 90° durante a coleta dos espectros: sem tratamento (linha preta); após tratamento térmico a 55°C por 1 hora e depois iluminado pela lâmpada UV com polarizador linear por mais 1 hora (linha azul); com tratamento térmico a 55°C (linha vermelha). Representação do aparato experimental montado para iluminar o filme com lâmpada UV usando polarizador linear entre a lâmpada e o filme.....176

FIGURA 109 - Espectro IRRAS do **L4**: sem tratamento (linha preta), com tratamento térmico a 55°C (linha vermelha,) com tratamento térmico a 140°C (linha azul). (B) Foto do filme LB do **L4** sem e com tratamento térmico. (C) Esquema representativo das monocamadas empilhadas do filme de **L4** obtido pela técnica de Langmuir-Blodgett.....179

FIGURA 110 - Recorte do espectro IRRAS do **RuL4**: sem tratamento (linha preta), com tratamento térmico a 55°C (linha vermelha,) com tratamento térmico a 140°C (linha azul) .....180

FIGURA 111 - Espectro UV-Vis do filme LB: sem tratamento (linha preta), com tratamento térmico a 55°C (linha vermelha), com tratamento térmico a 140°C (linha azul). (A) **L4**. (B) **RuL4**.....182

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- azo1** – 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina
- azo2** – 2-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina
- BAM – Microscopia de Ângulo de Brewster
- bpy – bipyridina
- Diso1** – 2, 6-bisdodeciloxifeniloxadiazoilpiridina
- DMSO – dimetilsulfóxido
- DSSCs – (*dye sensitized solar cell*), célula solar sensibilizada por corantes
- $E_{1/2}$  – potencial de meia onda
- EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio
- $E_L$  – parâmetro eletroquímico dos ligantes
- ESI-MS – espectroscopia de massa por ionização eletrospray
- F – força
- FTIR – espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
- FTO – (Fluorine-doped Tin-Oxide), Óxido de Titânio dopado com Flúor
- G – fase gasosa
- ICCT – Transição de carga intra cluster
- iso1** – 2-(4-dodeciloxifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol
- IR – Infravermelho
- IRRAS – (Infrared Reflexion Absortion Spectroscopy), Espectroscopia de Absorção e Reflexão de Infravermelho
- L4** – (*E*)-4-(4-piridildiazenil)fenil 3,4,5-trisdodeciloxibenzoato
- LB – Langmuir-Blodgett
- LE – fase líquido expandido
- LC – fase líquido condensado
- M – monômeros
- $M^+$  – íon molecular
- m/z – razão massa carga
- MLCT – transferência de carga do metal para o ligante
- $n$  – índice de refração
- OLEDs – (*Organic Light-Emitting Diode*), Diodo Orgânico Emissor de Luz

PM-IRRAS – (*Polarized Modulation- Infrared Reflexion Absortion Spectroscopy*),  
Espectroscopia de Absorção e Reflexão de Infravermelho com Polarização  
Modulada

POM - (*Polarized Optical Microscopy*), Microscopia óptica com luz polarizada

RMN de  $^1\text{H}$  – espectroscopia por ressonância magnética nuclear de hidrogênio

**RuACH1** –  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{ACH1Cl}]^+(\text{PF}_6^-)$

**RuACH2** –  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{ACH2}]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$

**RuDiso1** –  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Diso1}]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$

**RuL4** –  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L4Cl}]^+(\text{PF}_6^-)$

**RuNFT1** –  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{NFT1Cl}]^+(\text{PF}_6^-)$

**RuNFT2** –  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{NFT2}]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$

**Ru<sub>3</sub>Oiso1** –  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{iso1})]\text{PF}_6$

$S_0$  – estado singleto no estado fundamental

$S_1, S_2, \dots, S_n$  – estados singletos excitados

$T_0$  – estado tripleto de menor energia

$T_1, T_2, \dots, T_n$  – estados tripletos excitados

TBAClO<sub>4</sub> – perclorato de tetrabutilamônio

TMS – tetrametilsilano

UV-Vis – ultravioleta-visível

VC – voltametria cíclica

e – elétron

$\epsilon$  – coeficiente de absorvidade molar

$\lambda$  – comprimento de onda

$\delta$  – deslocamento químico

$\phi$  – rendimento quântico

$\nu$  – estiramento (FTIR e Raman)

$\Gamma A$  – Pressão de superfície por área por molécula

$\Gamma$  – Pressão de superfície

$\gamma$  – tensão superficial

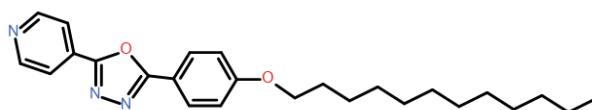
$\pi$  – orbital pi

$\pi^*$  – orbital pi anti-ligante

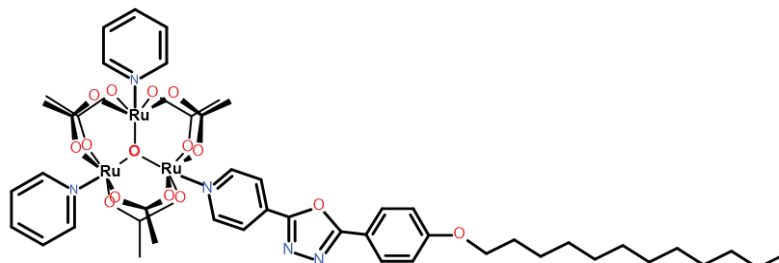
$\sigma$  – orbital sigma

$\sigma^*$  – orbital sigma antiligante

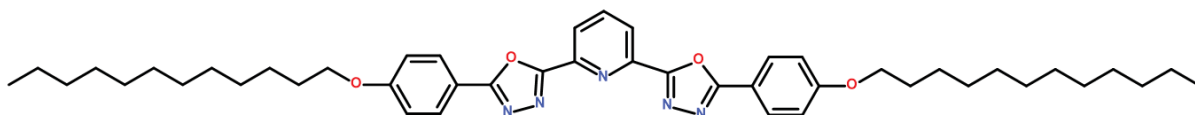
## ESTRUTURAS DAS MOLÉCULAS ESTUDADAS



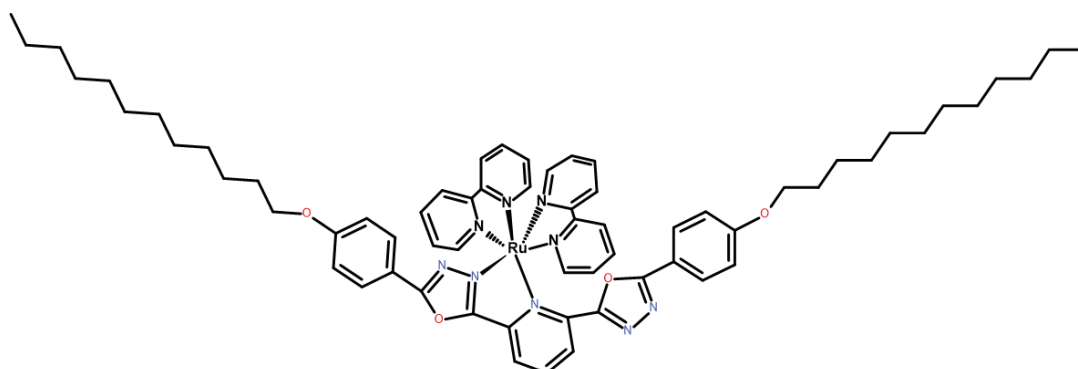
2-(4-dodeciloifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol = (**iso1**)



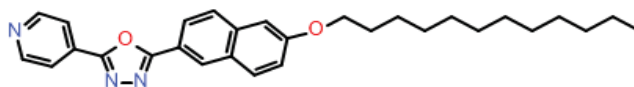
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{iso1})]^+(\text{PF}_6^-) = (\text{Ru}_3\text{Oiso1})$



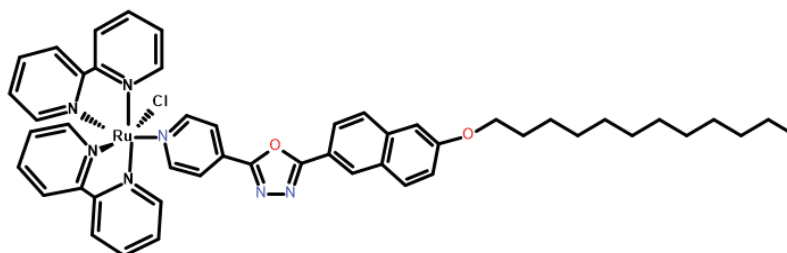
2,6-bis[5-(4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxadiazol-2]piridina = (**Diso1**)



$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Diso1})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2 = (\text{RuDiso1})$

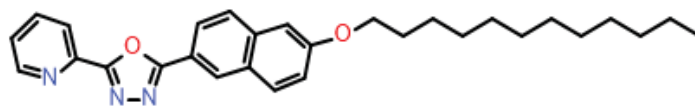


2-(6-dodeciloxi-2-naftil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol = (**NFT1**)

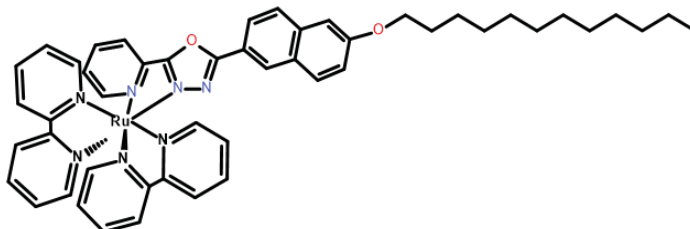


$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NFT1})\text{Cl}]^+(\text{PF}_6^-) = (\text{RuNFT1})$

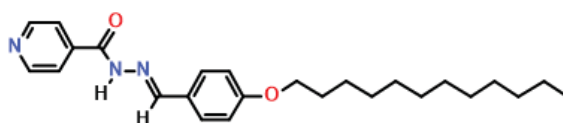




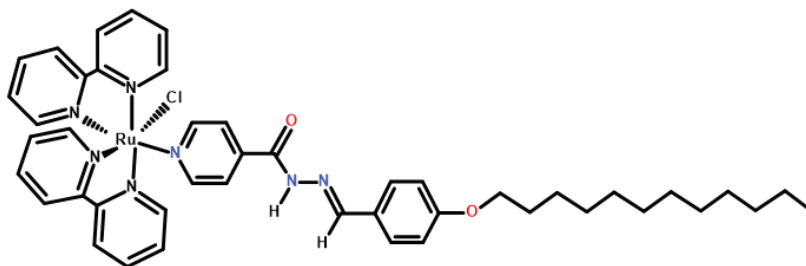
2-(6-dodeciloxy-2-naftil)-5-(2-piridil)-1,3,4-oxadiazol = **(NFT2)**



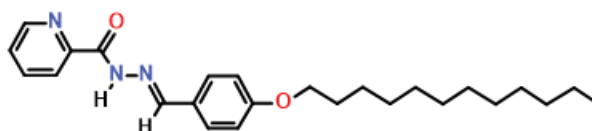
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NFT2})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2 = \text{(RuNFT2)}$



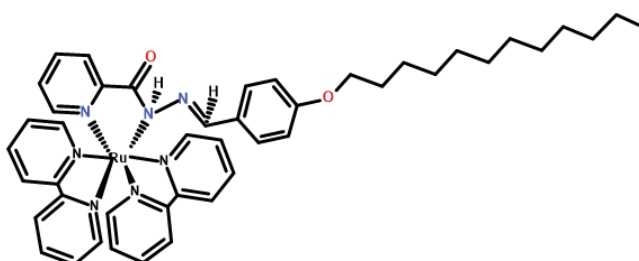
*N'*-4-(4-dodeciloxybenzilideno)isonicotinohidrazida = **(ACH1)**



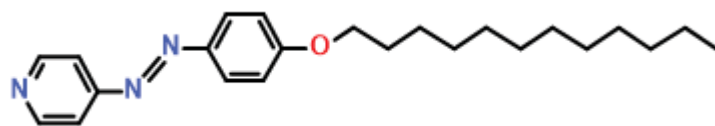
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ACH1})\text{Cl}]^+(\text{PF}_6^-) = \text{(RuACH1)}$



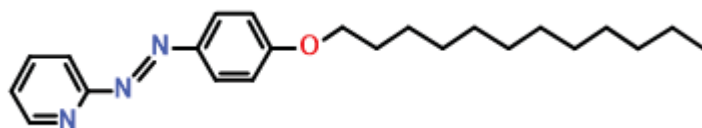
*N'*-4-(4-dodeciloxybenzilideno)picolinohidrazida = **(ACH2)**



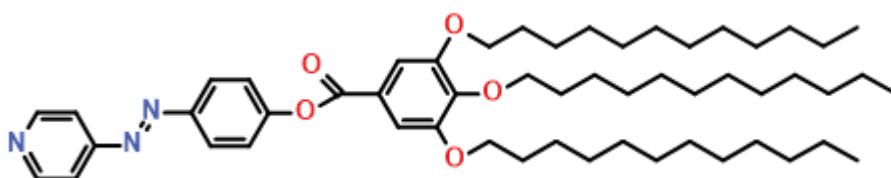
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ACH2})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2 = \text{(RuACH2)}$



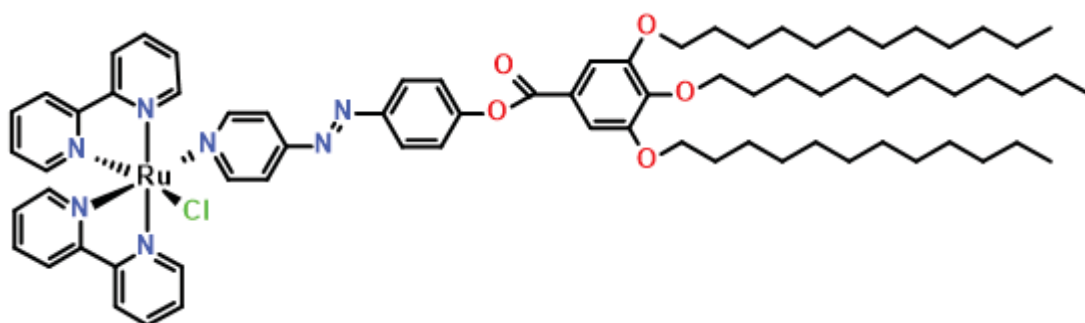
4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina = (**azo1**)



2-(4'-dodeciloifenilazo)piridina = (**azo2**)



(*E*)-4-(4-piridildiazenil)fenil 3,4,5-trisdodeciloibenzoato = (**L4**)



[Ru(bpy)<sub>2</sub>(L4)Cl]<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) = (**RuL4**)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
1.1 CONTEXTO E PROBLEMA .....	25
1.2 OBJETIVOS .....	26
1.2.1 Objetivo Geral .....	26
1.2.2 Objetivos Específicos .....	27
1.3 JUSTIFICATIVA .....	28
<b>2 REVISÃO TEÓRICO-EMPÍRICA</b> .....	<b>29</b>
2.1 FILMES PRODUZIDOS NA CUBA DE LANGMUIR .....	29
2.2 MICROSCOPIA DE ÂNGULO DE BREWSTER (BAM).....	35
2.3 ESPECTROSCOPIA IRRAS .....	36
2.4 CLUSTER TRINUCLEAR DE RUTÊNIO .....	39
2.5 COMPLEXOS DERIVADOS DE RUTÊNIO BIPYRIDINA.....	43
2.6 LIGANTES <i>N</i> -HETEROCÍCLICOS .....	46
2.6.1 Compostos derivados de 1,3,4-oxadiazol.....	47
2.6.2 Compostos derivados de acilhidrazonas .....	48
2.6.3 Compostos derivados de azobenzeno .....	50
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>52</b>
3.1 SÍNTESE .....	52
3.1.1 Síntese dos ligantes .....	52
3.1.2 Síntese dos complexos .....	57
3.2 FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT .....	60
3.3 CARACTERIZAÇÕES .....	62
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>66</b>
4.1 CLUSTER DE RUTÊNIO.....	66
4.1.1 Análise de CHN e espectrometria de massas .....	66
4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear .....	67
4.1.3 Espectroscopia eletrônica UV-Vis .....	70
4.1.4 Cuba de Langmuir e UV-Vis dos filmes Langmuir-Blodgett.....	71
4.1.5 Microscopia do ângulo de Brewster (BAM) .....	72
4.1.6 Espectroscopia de PM-IRRAS do filme de Langmuir .....	76
4.1.7 Espectroscopia no infravermelho do pó e IRRAS do filme LB.....	78
4.1.8 Espectroscopia Raman do pó e filme LB.....	80

4.1.9 Espectroscopia de fluorescência: solução e filme LB.....	81
4.1.10 Voltametria Cíclica em solução e filme LB .....	83
4.2 LIGANTES DERIVADOS DE 1,3,4-NAFTOOXADIAZOL E ACILHIDRAZONAS	86
4.2.1 Análise de CHN e espectrometria de massas .....	86
4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear .....	89
4.2.3 Espectroscopia eletrônica UV-Vis .....	94
4.2.4 Investigação de comportamento líquido cristalino do <b>NFT1</b> e <b>NFT2</b> .....	98
4.2.5 Cuba de Langmuir e UV-Vis dos filmes Langmuir-Blodgett.....	101
4.2.6 Microscopia do ângulo de Brewster (BAM) .....	106
4.2.7 Espectroscopia de PM-IRRAS do filme de Langmuir .....	111
4.2.8 Espectroscopia no infravermelho do pó e IRRAS do filme LB.....	113
4.2.9 Espectroscopia Raman do pó .....	116
4.2.10 Espectroscopia de fluorescência: solução e filme LB.....	117
4.2.11 Voltametria cíclica em solução e filme LB .....	120
4.3 COMPLEXOS BISBIPYRIDÍNICOS DE RUTÊNIO DERIVADOS DE 1,3,4- NAFTOOXADIAZOL, ACILHIDRAZONAS E 1,3,4-OXADIAZOL .....	122
4.3.1 Análise de CHN e espectrometria de massas .....	122
4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear .....	126
4.3.3 Espectroscopia eletrônica UV-Vis .....	131
4.3.4 Cuba de Langmuir e UV-Vis dos filmes Langmuir-Blodgett.....	133
4.3.5 Microscopia do ângulo de Brewster (BAM) .....	138
4.3.6 Espectroscopia de PM-IRRAS do filme de Langmuir .....	141
4.3.7 Espectroscopia no infravermelho do pó e IRRAS do filme LB.....	142
4.3.8 Espectroscopia Raman do pó .....	147
4.3.9 Espectroscopia de fluorescência: solução e filme LB.....	149
4.3.10 Voltametria cíclica em solução e filme LB .....	152
4.4 LIGANTES E COMPLEXO DERIVADO DE AZOBENZENO .....	159
4.4.1 Cuba de Langmuir e UV-Vis dos filmes Langmuir-Blodgett.....	159
4.4.2 Microscopia do ângulo de Brewster (BAM) .....	161
4.4.3 Espectroscopia de PM-IRRAS do filme de Langmuir .....	166
4.4.4 Espectroscopia no infravermelho do pó e IRRAS do filme LB.....	168
4.4.5 Isomerização em solução .....	170
4.4.5.1 Isomerização em solução por RMN de <sup>1</sup> H.....	170
4.4.5.2 Isomerização em solução por FTIR.....	172

4.4.6 Comutação molecular dos filmes LB .....	173
4.4.6.1 Comutação dos filmes LB do L4 induzido por luz UV, observados por IRRAS .....	174
4.4.6.2 Comutação dos filmes LB do L4 e RuL4 induzidos por calor, observados por IRRAS .....	176
4.4.6.3 Comutação dos filmes LB do L4 e RuL4 induzidos por calor, observados por UV-Vis .....	181
4.4.6.4 Filmes LB do L4 como dispositivo de memória molecular .....	183
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>185</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>188</b>
<b>APÊNDICE 1 .....</b>	<b>203</b>
<b>APÊNDICE 2 .....</b>	<b>211</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 CONTEXTO E PROBLEMA

Cada vez mais se busca alternativas e técnicas que possibilitem o controle de compostos em nível molecular. A química supramolecular é um conceito generalista para a interação e auto-organização das moléculas (Lehn; J.M., 1995), que abrange as interações intermoleculares, gerando características específicas para o material produzido. Alguns compostos apresentam organização intrínseca das moléculas, como por exemplo, os cristais líquidos que se auto-orientam. Lehn (1995) reconhece que a química supramolecular engloba a química de coordenação, mas na grande maioria dos sistemas chamados de arranjos supramoleculares, as moléculas são organizadas/orientadas a partir de equipamentos e técnicas que permitem maior controle da orientação molecular.

A cuba de Langmuir é um equipamento que possibilita a deposição de filmes finos, sendo uma das técnicas que possibilita estudar a interação das moléculas em nível molecular. São estudados filmes finos na interface líquido/ar e filmes transferidos para substratos (Roberts; Gareth Gwyn (1990). Essa técnica possibilita o estudo de interações de diferentes compostos: moléculas polares, apolares ou anfifílicas (Naidek et al., 2014; Pazinato et al., 2015); moléculas orgânicas e inorgânicas; nanopartículas de metais com moléculas orgânica e/ou inorgânica (TAO et al., 2007); alótropos de carbono com moléculas orgânica/inorgânica (LIU et al., 2009; Miloševi et al., 2020); estudo e simulação da interação de medicamentos com sistemas biológicos (Carlos José Leopoldo Constantino, 1999; Felipe José Pavinatto, 2010); construção de dispositivos a partir de diferentes compostos de um mesmo metal ou de metais diferentes (Bolink et al., 2010). O equipamento permite utilizar diferentes condições experimentais para a transferência das moléculas da subfase aquosa para substratos. Todas essas possibilidades podem resultar em novos materiais, ou novas características devido às condições e compostos escolhidos (Roberts; Gareth Gwyn (1990).

O desenvolvimento da arquitetura de sistemas moleculares depende da criatividade e aplicação a que se destina o material de interesse, sendo

necessário que os dispositivos apresentem sinais mensuráveis por meio elétrico, óptico ou químico (Feringa, 2001).

Compostos anfifílicos orgânicos ou inorgânicos (Bolink et al., 2010; Inglot et al., 2009; Reiche et al., 1997) possibilitam a produção de filmes auto-organizados. Dentre os compostos inorgânicos, observamos a grande versatilidade dos derivados de rutênio, como por exemplo, os clusters trinucleares (Naidek et al., 2014) e os complexos bisbipiridínico de rutênio (Cesca et al., 2020; Winnischofer et al., 2020), que apresentam facilidade de coordenação a ligantes anfifílicos. Ariga et al. publicaram um artigo em que demonstram a grande versatilidade e variedade de compostos que podem ser estudados na cuba de Langmuir (Ariga et al., 2013).

Compostos de rutênio foram muito estudados na área de química de coordenação no último século (Lever, 1990; Sullivan et al., 1978; Taube, 1952), pois podem ser aplicados em catálise homogênea (Webster; B., 1969) e heterogênea (Adams, 2010), apresentam atividade biológica (Anderson et al., 2015; Rein et al., 2004) são usados como agentes antitumorais (Clarke, 2003), como sensores luminescentes (Zhang et al., 2011), aplicados em células fotoeletroquímicas de alto desempenho (Kato et al., 2007; Seok et al., 2007; Siegers, 2007; Young et al., 2007). O grande interesse em compostos de rutênio se deve às características eletrônicas, ao processo reversível de oxi-redução e reações de transferência de elétrons (Mondal et al., 2000; Nazeeruddin e Grätzel, 2001; e Ridd, K. 1981).

Desenvolvemos um estudo de síntese e caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos anfifílicos, com o intuito de estudá-los e produzir filmes pela técnica Langmuir-Blodgett com potencial aplicação em dispositivos.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi desenvolver a síntese e caracterização de ligantes anfifílicos do tipo 1,3,4- naftooxadiazol e acilhidrazona e posteriormente coordená-los por substituição a um complexo metálico de rutênio bisbipiridina, além da síntese e caracterização de um cluster trinuclear de rutênio com um

ligante anfífilo do tipo 1,3,4-oxadiazol. Investigar os compostos na interface líquido-ar na cuba de Langmuir, e caracterizá-los por técnicas acopladas a cuba de Langmuir, posteriormente produzir filmes Langmuir-Blodgett e os caracterizar por diferentes técnicas. Desenvolver um estudo de isomerização em solução de compostos derivados de azobenzeno, posteriormente estudá-los na cuba de Langmuir e produzir filmes LB, testando-os como dispositivos de comutação molecular induzido por calor.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar novos ligantes anfífilos derivados de 1,3,4-oxadiazol e de hidrazonas.
- Sintetizar novo cluster de acetato de rutênio com o ligante derivados de 1,3,4-oxadiazol.
- Sintetizar complexos de rutênio bisbipiridina com ligantes do tipo naftooxadiazol, acilhidrazona e oxadiazol.
  - Caracterizar os compostos por:
    - Espectrometria de massas (ESI-MS)
    - Espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN
    - Análise Elementar (CHN)
    - Espectroscopia FTIR nas regiões de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$
    - Espectroscopia Raman utilizando laser em 532 e 633 nm
    - Espectroscopia UV-Vis
    - Espectroscopia de luminescência
    - Voltametria cíclica
  - Estudar a estabilidade dos compostos na cuba de Langmuir.
  - Caracterizar os filmes de Langmuir por técnicas acopladas a cuba de Langmuir como BAM (Microscopia de Ângulo de Brewster e PM-IRRAS (Espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho com polarização modulada por transformada de Fourier).
- Caracterizar os filmes LB por técnicas espectroscópicas: UV-Vis, IRRAS, Raman, fluorescência; eletroquímica por voltametria cíclica e microscopia óptica.
- Explorar os filmes gerados em dispositivos.



### 1.3 JUSTIFICATIVA

Compostos anfílicos possibilitam a transferência de filmes finos para substratos sólidos pela técnica Langmuir-Blodgett. Esta técnica favorece a produção de filmes altamente organizados, possibilitando a automontagem de compostos para testá-los como dispositivos ou sensores.

## 2 REVISÃO TEÓRICO-EMPÍRICA

A técnica Langmuir-Blodgett demonstra ser muito versátil para o estudo e produção de filmes finos, sejam eles sobre a subfase aquosa ou sobre diferentes substratos, ou para construir sistemas supramoleculares.

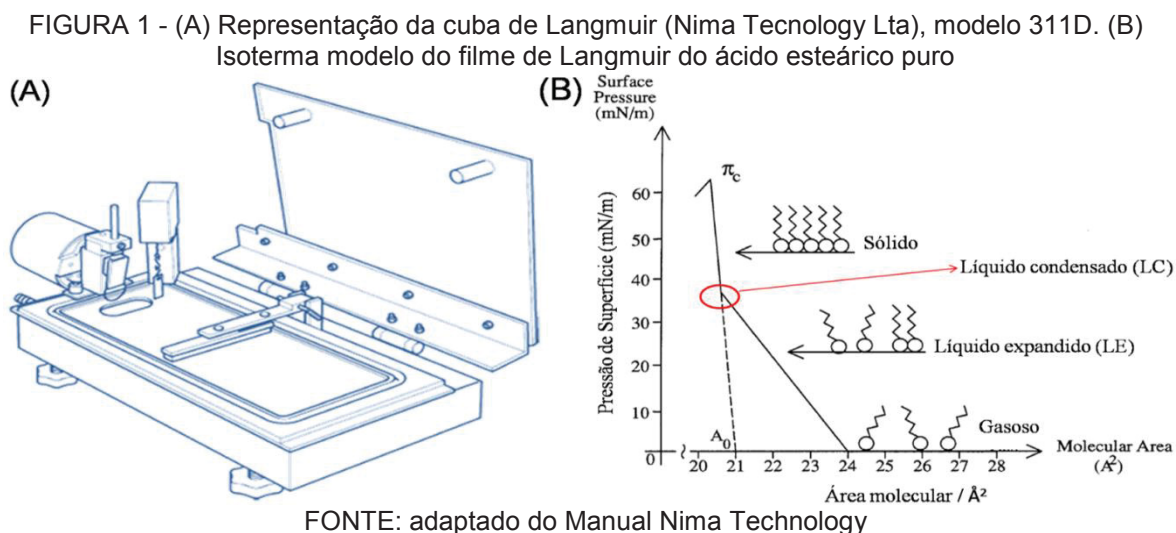
Dentre os diversos compostos que podem ser estudados na cuba de Langmuir, abordaremos alguns que apresentam características específicas e de interesse na área de materiais como: complexos e clusters de rutênio, compostos derivados de 1,3,4-oxadiazol, acilhidrazonas e derivados de azobenzeno.

### 2.1 FILMES PRODUZIDOS NA CUBA DE LANGMUIR

Os filmes produzidos na cuba de Langmuir são denominados por: filme de Langmuir quando as moléculas estão sobre a subfase aquosa e filme Langmuir-Blodgett (LB) quando as moléculas são transferidas da subfase aquosa para um substrato. Em alguns casos é possível substituir a subfase aquosa por uma subfase orgânica, porém a volatilidade do solvente pode interferir nas medidas. Estes filmes apresentam essas duas classificações (filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett), pois embora a molécula do estudo seja a mesma, quando os filmes estão na interface água/ar além das interações intermoleculares, podem ocorrer diferentes orientações da estrutura da molécula sobre a água. As moléculas orgânico/inorgânicas são solubilizadas em um solvente apolar/volátil/imiscível e dispersas sobre uma interface ar-água de um equipamento chamado cuba de Langmuir FIGURA 1A, sendo chamados de filmes de Langmuir.

O comportamento da molécula que revelam as interações intermoleculares pode ser acompanhado por diferentes gráficos que se utilizam da medida de pressão de superfície ( $\Pi$ ), por exemplo, isoterma de área por molécula por pressão de superfície, ciclos de compressão e descompressão, tempo por pressão de superfície por área molecular. Essa medida é calculada subtraindo a tensão superficial da água limpa  $73 \text{ mN m}^{-1}$  (a  $20^\circ\text{C}$ ) pela tensão superficial exercida pelas moléculas na interface da água com o ar. A tensão superficial ( $\gamma$ ) é a medida de forças de coesão entre as moléculas da água, que na interface com o ar exercem uma força ( $F$ ) paralela à superfície, apresentando

apenas interações laterais na interface. Para medir essa força na cuba de Langmuir usa-se a placa de Wilhelmy, que é um pedaço de papel filtro de tamanho determinado, conectado a uma balança de quartzo de alta precisão (mais comum e barata), outra opção é usar uma placa de platina como sensor (Barnes, 2005; Roberts e Gareth Gwyn, 1990).



Por meio das isotermas de pressão-área, representadas pela isoterma do ácido esteárico na FIGURA 1B, são obtidas informações sobre o comportamento da molécula analisada. Para melhor explicar a interação das moléculas sobre a subfase aquosa, faz-se uma analogia da interação das moléculas, com os estados físicos da matéria (FIGURA 1B), observados na isoterma pela variação de pressão superficial. No início da compressão da barreira as moléculas não interagem entre si, não sendo observado aumento da pressão de superfície, então se diz que as moléculas estão na região gasosa. Com o contínuo fechamento da barreira diminui o espaço e as moléculas passam a interagir entre si, ocorrendo um aumento de pressão de superfície, essa região é chamada de líquido expandido (LE). A compressão contínua possibilita que as moléculas se organizem como um filme sobre a subfase aquosa, esse ponto é chamado de região de líquido condensado (LC), que corresponde ao ponto de inflexão da curva da isoterma do ácido esteárico (FIGURA 1B). A partir desse ponto a isoterma apresenta um perfil mais vertical, que indica que as moléculas organizadas em filme estão empacotando cada vez mais, ou seja, está diminuindo o espaço entre as moléculas ou mesmo ocorrendo interações químicas, essa parte da isoterma é chamada de região sólida. Esse empacotamento prossegue

com contínuo aumento de pressão até que ocorre o colapso do filme, onde o material é expelido da interface ar-água (Barnes, 2005; Roberts e Gareth Gwyn, 1990).

As isotermas (pressão de superfície x área por molécula) podem fornecer informações de empacotamento das moléculas na formação do filme: a área por molécula caso o filme seja estável, informações sobre as diferentes interações das moléculas e verificação da presença de fases distintas durante a formação do filme (Barnes, 2005). A área por molécula pode ser obtida traçando uma reta sobre a curva da isoterma da região sólida até a região de LC, prosseguindo até o eixo x do gráfico de pressão de superfície por área por molécula (linha pontilhada FIGURA 1B). Para obter essas informações é necessário conhecer a massa molar e a concentração do composto de interesse e inseri-los no software da cuba antes do início do experimento (Roberts e Gareth Gwyn, 1990). A região de LC é tida como a pressão ideal para estudo de estabilidade do filme de Langmuir e para a produção dos filmes Langmuir-Blodgett. Essa técnica de deposição de filmes Langmuir-Blodgett é explorada há cerca de um século (Langmuir, 1917).

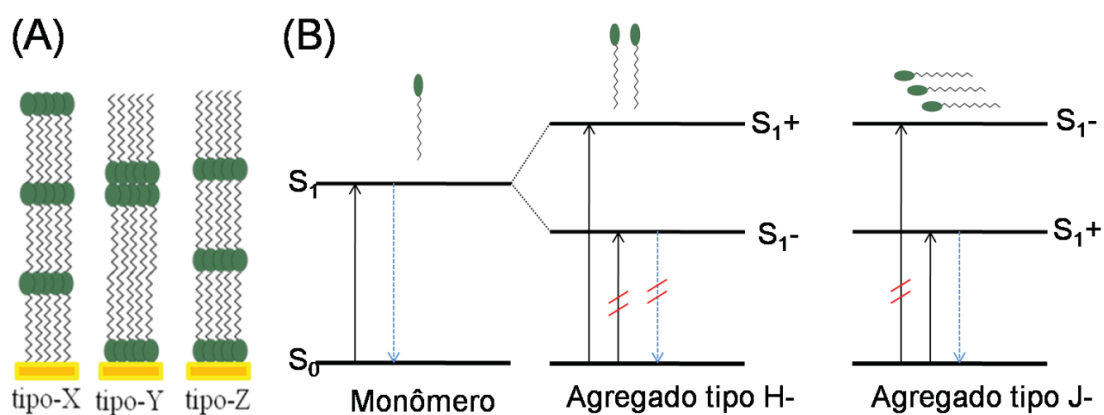
O filme de Langmuir muitas vezes é tratado como uma monocamada do material, porém estudos mais sofisticados realizados por BAM (microscopia de ângulo de Brewster), por exemplo, revelam que o filme de Langmuir, pode ser uma monocamada ou multicamadas alto organizadas do composto em análise (Roberts e Gareth Gwyn, 1990).

Quando transferimos o filme de Langmuir para o substrato sólido, é possível obter um filme LB semelhante ao filme de Langmuir e com a mesma organização. A partir de um dado obtido da cuba de Langmuir chamado de taxa de transferência, conseguimos calcular quanto do filme de Langmuir foi transferido para o substrato, este procedimento é descrito no manual do equipamento, porém essa informação não esclarece se o filme de Langmuir é mono ou multicamadas. Medidas experimentais possibilitam quantificar a concentração do composto no filme LB, no entanto entre duas camadas depositadas pode ocorrer a interpenetração de moléculas do composto depositado, devido às interações moleculares. Este problema também é chamado de interdigitação, que é a reentrância de moléculas na “monocamada”, resultando que a concentração do composto no filme LB é superior ao que seria esperado teoricamente pela deposição (Roberts; Gareth Gwyn, 1990).

O desenvolvimento da técnica Langmuir-Blodgett permitiu depositar sucessivas camadas, possibilitando a automontagem de filmes com características planejadas (Barnes, 2005). Diversos materiais podem ser depositados nos substratos, tais como moléculas anfifílicas (Naidek et al., 2014; Pazinato et al., 2015), nanotubos de carbono (LIU et al., 2009), nanopartículas de metais de transição (TAO et al., 2007) dentre outros, abrindo a possibilidade para uma variedade de aplicações.

Os filmes LB podem gerar estruturas de compostos anfifílicos com diferentes organizações ou interações entre as camadas. Durante a etapa de transferência dos filmes de Langmuir para um substrato, podem ser obtidos filmes do tipo X, tipo Y e tipo Z (FIGURA 2A). Os filmes do tipo X são obtidos quando o substrato se movimenta em apenas uma direção, mas devido à escolha ou tratamento do substrato a parte apolar, hidrofóbica ou cauda, irá interagir com o substrato na primeira camada. O filme tipo Y é o mais comum, pois o substrato se movimenta imergindo e emergindo sucessivamente durante a deposição das camadas, e o filme terá uma interação entre as partes polares (cabeça com cabeça) e as partes apolares (cauda com cauda). No filme tipo Z o substrato se movimenta somente em uma direção e a parte polar, hidrofílica ou cabeça, irá interagir com o substrato na primeira camada (Barnes, 2005). Também é possível obter filmes LB tipo XY (Felippe José Pavinatto, 2010) e tipo YZ (Wu et al., 2007), onde as camadas são depositadas de diferentes modos conforme explicado acima.

FIGURA 2 - (A) Representação dos tipos de filmes Langmuir-Blodgett, tipo X, tipo Y e tipo Z. (B) Representação do desdobramento das energias de transição na formação dos agregados: tipo H- e tipo J- em filmes LB. (transição de absorção = linha preta, transição de decaimento radiativo (fluorescência) = linha azul, transição proibida = linhas vermelhas diagonais). Estado de energia do monômero e dos agregados:  $S_0$  (menor energia),  $S_1$  (estado excitado),  $S_{1+}$  e  $S_{1-}$  (estados excitados desdobrados)



Na formação dos filmes de Langmuir e/ou após transferência para substrato sólido, devido à organização molecular e empacotamento das monocamadas pode formar agregados moleculares. Os agregados possuem propriedades distintas das espécies isoladas, resultado das interações eletrônicas entre os cromóforos. Os agregados podem ser do tipo J- (lado-a-lado), ou do tipo H-(face-a-face) (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011). Entender como se formam esses agregados e qual a sua influência nas propriedades dos filmes é de fundamental importância (Maiti et al., 1998).

Os agregados conferem algumas peculiaridades aos filmes, por exemplo, o deslocamento das bandas de absorção dos filmes comparativamente ao espectro da molécula em solução (Maiti et al., 1998). Quando os deslocamentos das bandas das transições eletrônicas são para menores comprimentos de onda, ou hipsocrômico são agregados do tipo H-. Quando os deslocamentos das bandas são para maiores comprimentos de onda, ou batocrômico são agregados do tipo J- (FIGURA 2B), em alguns casos não é possível especificar o tipo de agregado (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011). O tipo de agregado também influencia na emissão de fluorescência, apresentando uma dependência direta com o tipo de agregados majoritariamente formados, de modo que somente agregados do tipo J- apresentam fluorescência (Maiti et al., 1998).

Os agregados são detectados espectroscopicamente devido à interação molecular dos momentos de dipolo de transição dos monômeros (M) formando um "dímero". A partir da interação entre dois momentos de dipolo de transição (M1 e M2) ocorre um desdobramento de energia do estado excitado, aqui denominados  $S_{1+}$  e  $S_{1-}$  onde um estado será a soma dos dipolos e outro a diferença (FIGURA 2B) (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011).

Quando as moléculas estão paralelas em relação à normal, a subtração dos momentos de dipolo de transição dos monômeros será igual a 0, portanto a absorção e emissão do estado  $S_{-}$  é proibida. Somente o estado  $S_{+}$  pode ser preenchido por absorção de luz, como ocorre um aumento de energia da transição do dímero (soma dos dipolos) em relação ao monômero, observamos o deslocamento da banda de absorção para o azul (maior energia), portanto atribuído ao agregado tipo H- (FIGURA 2B), que recebe este nome por causa do

deslocamento hipsocrômico (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011).

Quando as moléculas estão deslocalizadas (ambas perpendiculares em relação à normal) o estado S+ será permitido e a energia de transição será menor do que o monômero, portanto observamos o deslocamento da banda de absorção para o vermelho, atribuído ao agregado tipo J-. A subtração dos momentos de dipolo de transição S- será proibida para esse tipo de interação (FIGURA 2B). Vale ressaltar que experimentalmente, de modo geral não são observados agregados puros, além do que é possível formar “dímeros” onde as moléculas estão inclinadas em relação à normal (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011).

Algumas cubas de Langmuir permitem acoplar outros equipamentos, que são importantes na caracterização (Ferreira et al., 2005) dos tipos de agregados formados nos filmes. Exemplos incluem o acoplamento de espectrômetros de infravermelho, UV-Vis, microscópios de fluorescência e microscópio de ângulo de Brewster (Roberts e Gareth Gwyn, 1990). Desta forma o estudo permite a caracterização no momento em que ocorre a interação entre as moléculas na formação dos agregados.

Na FIGURA 2B estão representados os tipos de agregados formados, porém nos filmes multicamadas LB na grande maioria dos casos são observados os dois tipos de agregados, que poderão ser identificados e atribuídos por diferentes técnicas de espectroscopia como: UV-Vis, infravermelho, Raman e fluorescência. Ao compararmos os resultados atribuídos aos “monômeros” e aos filmes LB, também é possível identificar por estas técnicas, se ocorre interações de hidrogênio, se os modos vibracionais dos filmes são os mesmos observados no material em pó e qual a orientação preferencial das moléculas em relação ao substrato.

Essas técnicas de caracterização podem fornecer informações valiosas em uma possível aplicação dos compostos na forma de filmes. Dependendo do tratamento das amostras por: aquecimento, resfriamento, radiação eletromagnética ou tratamento com magnetização, é possível associar os resultados com mudanças de orientação das moléculas, do estado de oxidação, isomerização, *annealing* (mudança conformacional provocada pelo aquecimento),



formação de ligações químicas, dentre outros (Tolstoy et al., 2003; Tsankov et al., 2002).

## 2.2 MICROSCOPIA DE ÂNGULO DE BREWSTER (BAM)

O microscópio de ângulo de Brewster (BAM) é um equipamento acoplado a uma cuba de Langmuir, que auxilia na interpretação do ordenamento das moléculas nos filmes de Langmuir, de modo que as imagens são coletadas na interface água/ar no ângulo de Brewster, somente na polarização p (Daear et al., 2017).

O equipamento usado para gerar as imagens de um filme de uma monocamada na interface ar/água, utiliza um laser, um polarizador para que o feixe incidente seja dividido nas componentes s (do alemão *senkrecht*, que significa perpendicular) e p-polarizada (do alemão *parallel*, que significa paralelo). A componente s- tem o campo elétrico orientado perpendicular a normal, e a componente p- tem o campo elétrico orientado paralelo a normal, também possui uma lente ultra-objetiva, um detector e uma câmera de CCD (dispositivo de carga acoplada) onde as imagens são coletadas com alta resolução (FIGURA 3A) (Daear et al., 2017).

O ângulo de Brewster é determinado pela lei de Snell, e depende do índice de refração dos meios em que a luz viaja. O ar tem um índice de refração  $n \sim 1$ , enquanto a água tem um índice de refração  $n \sim 1,33$  e o ângulo em que não irá ocorrer reflexão é obtido por  $\tan \alpha = n_2 / n_1$  (Daear et al., 2017; Stuart e Wegh, 1996).

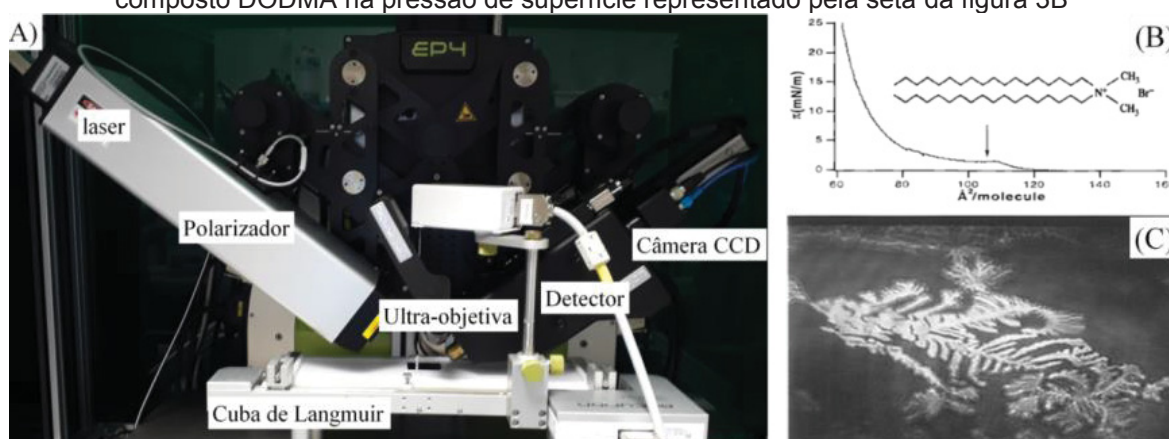
Ao manter o feixe do laser no ângulo de Brewster em  $53^\circ$  toda a luz será refratada pela água, e nas imagens será observado um fundo preto. Após a deposição das moléculas sobre a água, observa-se reflexão nas imagens, representados por pontos brancos ou uma camada de moléculas, que podem se organizar como um filme homogêneo (monocamada) ou um filme heterogêneo com regiões de multicamadas coexistindo com regiões homogêneas ou agregados moleculares (FIGURA 3C). Assim é possível observar a morfologia dos filmes de Langmuir e os domínios, regiões de fase condensada que podem ser de diferentes formas, dependendo das características das moléculas (Daear et al., 2017; Roldán-carmona et al., 2012; Stuart e Wegh, 1996; Vollhardt, 2018).



O empacotamento molecular da monocamada depende do comprimento da cauda hidrofóbica de hidrocarbonetos, da cabeça polar da estrutura e dos efeitos de interação eletrostática (Daear et al., 2017). Estas variáveis influenciam a morfologia dos filmes de Langmuir (Vollhardt, 2018).

Como os softwares dos equipamentos do BAM e da cuba de Langmuir são acoplados, é possível saber a pressão de superfície da monocamada no momento em que foram geradas as imagens. Esta informação permite uma melhor interpretação das imagens obtidas quanto ao comportamento do filme à medida que a barreira é deslocada e o filme comprimido, associando as imagens obtidas com a pressão de superfície das isotermas (FIGURA 3B) dos filmes (Daear et al., 2017; Roldán-carmona et al., 2012; Stuart e Wegh, 1996; Vollhardt, 2018).

FIGURA 3 - (A) Foto do Microscópio de ângulo de Brewster (BAM). (B) Isoterma de filme de Langmuir de brometo de dioctadecildimetilamonio (DODMA) e (C) Micrografia obtida por BAM do composto DODMA na pressão de superfície representado pela seta da figura 3B



FONTE: A) autora. B e C) Adaptadas de Stuart; Wegh (1996)

### 2.3 ESPECTROSCOPIA IRRAS

A Espectroscopia de Absorção e Reflexão de Infravermelho (IRRAS) é uma técnica que estuda compostos adsorvidos sobre uma superfície em dois meios diferentes, meios com índices de refração diferentes. Por exemplo, superfície aquosa na interface com o ar acoplada a cuba de Langmuir; ou superfície metálica e ar acoplado ao equipamento de FTIR. Para que sejam observadas vibrações no espectro de espectroscopia IRRAS é necessário que o campo elétrico interaja com o momento de dipolo de transição da amostra.

Para melhor compreender a influência da luz com as amostras por IRRAS, Huang descreveu a interação de um campo eletromagnético com um cristal isotrópico, decompondo o raio incidente em duas componentes, longitudinal e transversal (Trasferetti e Davanzo, 2001). A partir dessa organização óptica dos equipamentos de IRRAS e aplicação de um campo magnético, a radiação IR incidente é separada em duas componentes plano polarizadas. i) A componente s-polarizada tem o vetor campo elétrico ( $E_s$ ) orientado perpendicular à normal, e deste modo não interage com a amostra, pois não é dependente do ângulo de incidência e sempre ficará no plano da superfície. ii) A componente p-polarizada tem o vetor campo elétrico ( $E_p$ ) orientado paralelo à normal, podendo ser modulado com um polarizador variando os ângulos de  $0^\circ$  a  $90^\circ$  (FIGURA 4).

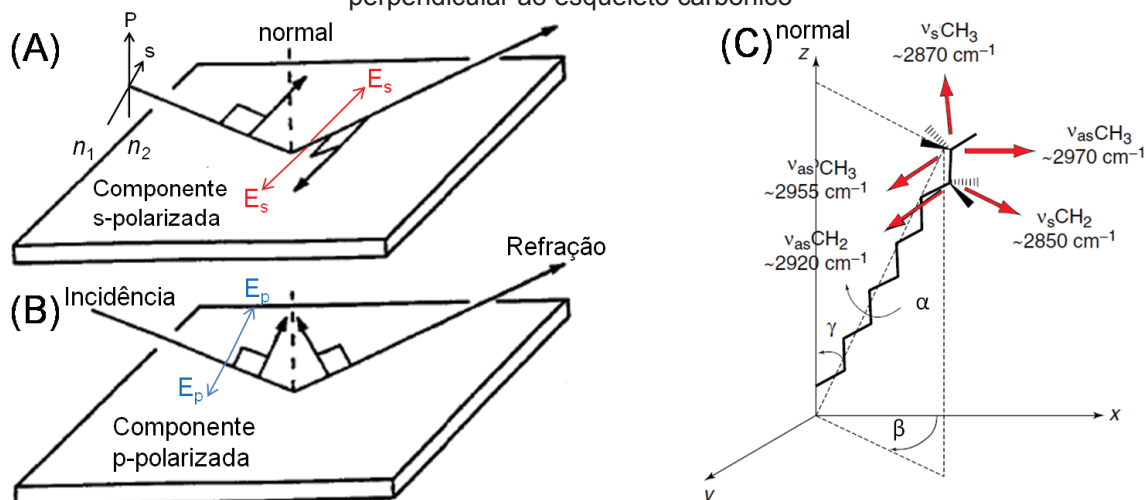
Os estudos de filmes finos de diferentes compostos depositados sobre diferentes substratos para análise por IRRAS encontrou condições experimentais que são dependentes do substrato. Por exemplo, para compostos depositados sobre ouro, quando o ângulo de incidência do feixe de infravermelho está em uma inclinação de  $80^\circ$  em relação à normal, tem-se que esse feixe pode ser decomposto em dois componentes ortogonais, de modo que em um dos casos a absorção será mínima para a componente s-polarizada (Griffiths e Haseth, 2007; Tolstoy et al., 2003).

Pela regra de seleção de superfície para IRRAS somente a componente p-polarizada do feixe incidente exibirá bandas de vibração, que ao interagir o campo elétrico com o momento de dipolo de transição da amostra promove excitação por ressonância. Com a polarização linear da luz em p, o campo elétrico ( $E_p$ ) poderá ser distribuído em  $360^\circ$ . Então com o uso de um polarizador, é possível verificar se as amostras terão uma absorção preferencial, dependendo da orientação molecular. Isto poderá ser verificado ao variar o ângulo do campo elétrico que resultará na variação de intensidade das bandas nos espectros IRRAS dependendo do ângulo incidente.

Os polarizadores lineares utilizados em equipamentos IRRAS, geralmente são de KRS-5 (Brometo de Tálcio) ou ZnSe e são construídos pela deposição holográfica de fios metálicos em uma das faces do cristal, onde o campo elétrico ( $E_p$ ) incidente induz uma corrente elétrica nos fios que permite a modulação do campo elétrico sobre a amostra (como um espelho refletor) em ângulos de  $0^\circ$  a  $90^\circ$  (Griffiths e Haseth, 2007).

Para que a condição óptica descrita acima seja verdadeira para IRRAS de filmes finos, a espessura do filme tem que ser menor que o comprimento de onda do feixe infravermelho. Em geral uma única monocamada tem a espessura de aproximadamente 0,5 nm. Nós trabalhamos com filmes LB de 20 monocamadas e a condição é satisfeita. Para um filme espesso, com espessura igual ou maior que o comprimento de onda da radiação incidência de IR, é observado franjas de interferência (Griffiths e Haseth, 2007) e as regras de seleção de IRRAS já não podem ser aplicadas.

FIGURA 4 - (A) Ilustração componente s-polarizada e (B) Ilustração componente p-polarizada.  $E_s$  e  $E_p$  = Campo elétrico s e p-polarizado,  $n_1$  e  $n_2$  = índice de refração do meio. (C) Representação de uma estrutura alifática orientada sobre uma superfície,  $\alpha$  = orientação do esqueleto molecular carbônico,  $\beta$  = orientação do momento de dipolo de transição do  $\nu_s\text{CH}_2 \sim 2850$  paralelo ao plano do esqueleto carbônico,  $\gamma$  = orientação do momento de dipolo de transição do  $\nu_{as}\text{CH}_2 \sim 2920$  perpendicular ao esqueleto carbônico



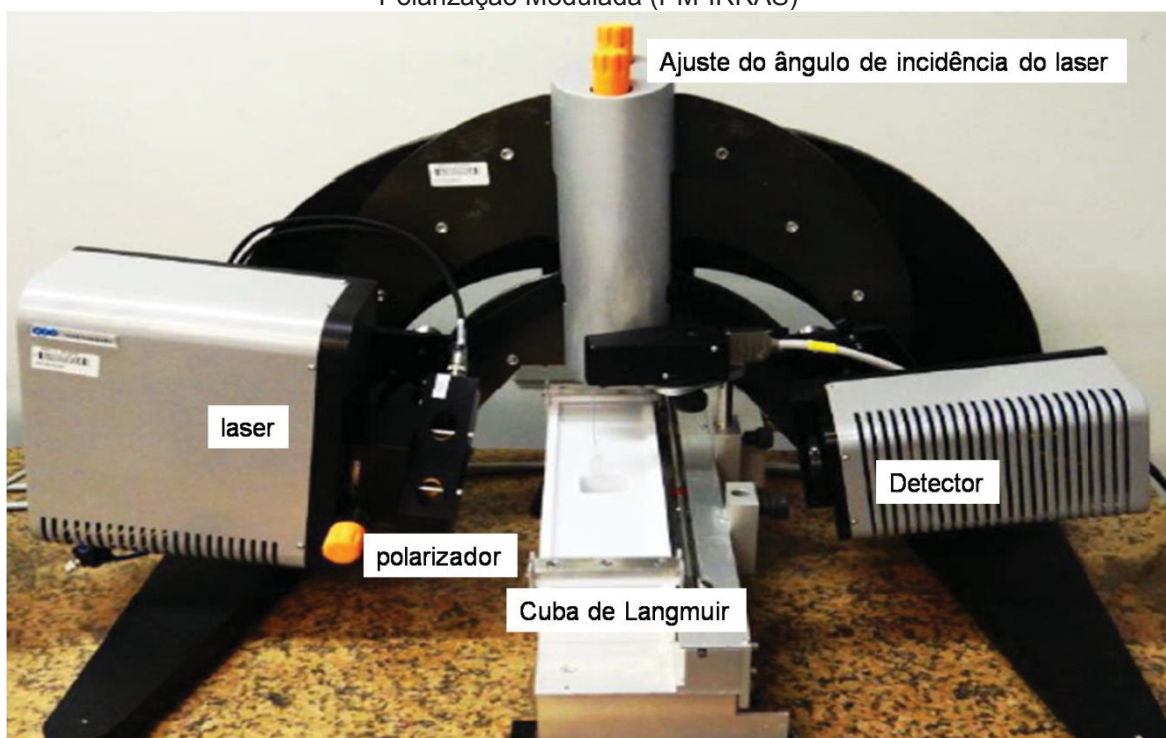
FONTE: A e B) Adaptadas de Griffiths e Haseth (2007). C) Adaptada de Tolstoy et al. (2003)

A PM-IRRAS (Espectroscopia de Absorção e Reflexão de Infravermelho, com Polarização Modulada) quando acoplado à cuba de Langmuir apresenta semelhante construção do equipamento, porém neste caso para minimizar os efeitos de absorção do  $\text{CO}_2$  e da água, as duas componentes s e p-polarizada são continuamente moduladas e detectadas em frequências diferentes pelo detector, para deste modo possibilitar a subtração destes interferentes do espectro do filme de Langmuir da molécula de interesse. O espectro final de IR da monocamada sobre a subfase aquosa corresponde à diferença entre os espectros s-polarizado e p-polarizado (Griffiths e Haseth, 2007).

Para esta técnica, quando o ângulo de inclinação do raio incidente de infravermelho é de  $80^\circ$  a regra de seleção de superfície também é válida. Desta forma é utilizado um polarizador antes da amostra (FIGURA 5).

A principal diferença em relação ao IRRAS de filmes finos é que nos espectros são observadas bandas com intensidade positivas e negativas, que indicam a orientação do momento de dipolo de transição da amostra em relação à superfície da água. Bandas negativas (para baixo) indicam que o momento de dipolo de transição está orientado perpendicular à superfície aquosa. Bandas positivas (para cima) indicam que o momento de dipolo de transição está orientado paralelo a subfase aquosa, isso é válido para ângulo de incidência da radiação menor que o ângulo de Brewster (Griffiths e Haseth, 2007).

FIGURA 5 - Foto de Espectrofotômetro de Absorção e Reflexão de Infravermelho, com Polarização Modulada (PM-IRRAS)



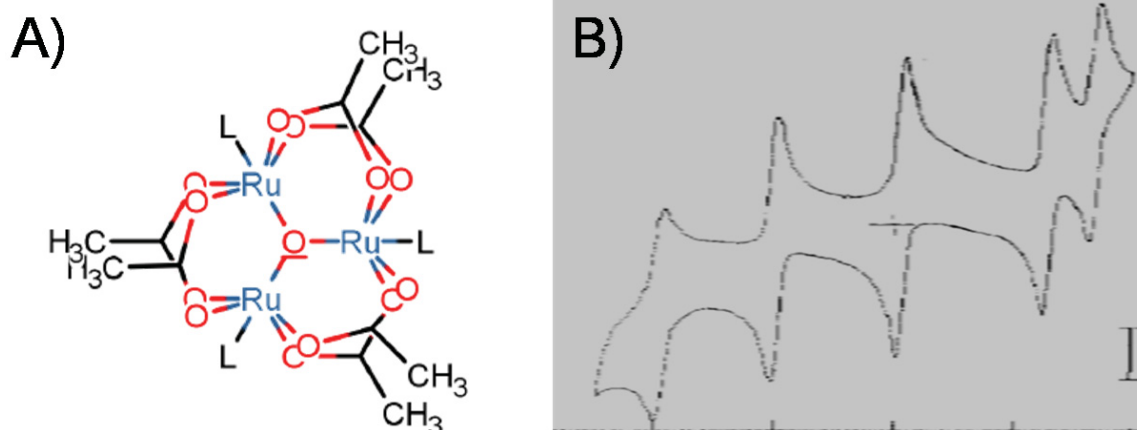
FONTE: autora

## 2.4 CLUSTER TRINUCLEAR DE RUTÊNIO

Os compostos de coordenação são por natureza, semelhantes a sistemas supramoleculares (Venturi et al., 1999), formados por diferentes partes (metais e ligantes) e permanecem unidos fortemente, podendo ser mononucleares ou polinucleares (Nikolaou, 2002).

Os compostos polinucleares de rutênio vêm sendo extensivamente estudados (Au e Wong, 1997). Um exemplo é o acetato de rutênio  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{L}_3]$ , L = ligante e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  = acetato (Ac) estudado desde 1930 (SPENCER, 1974). Uma das rotas sintéticas mais utilizadas para obter esses compostos inicia com a reação para obtenção da parte central do cluster, o *core* (FIGURA 6A), a partir do tricloreto de rutênio com acetato de sódio e ácido acético glacial em etanol. Embora não seja conhecido o mecanismo da reação, a auto-organização resulta na estrutura triangular entre os três rutênios com o oxigênio na posição central, esse é um exemplo de estrutura supramolecular que foi formada por várias unidades menores (Alexiou et al., 2000; Nikolaou, 2002). Clusters trinucleares de rutênio obtidos por diferentes rotas sintéticas e com outros reagentes podem apresentar, interações entre os centros metálicos (COTTON, 1998), dando origem a propriedades fotônicas e magnéticas (SESSOLI et al., 1993). Assim como os complexos de rutênio com bipyridinas, esses complexos polinucleares podem ser utilizados para formar filmes Langmuir-Blodgett, permitindo a construção de sistemas supramoleculares mais complexos (BALZANI et al., 2003; LEHN, 2002).

FIGURA 6 – A) Representação da estrutura de um cluster de acetato trinuclear de rutênio  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{L}_3]$  (L=ligante), *core* de um cluster. B) Voltamograma cíclico do composto  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{BPE}]^+$  em acetonitrila



FONTE: A) Naidek (2015). B) BAUMANN et al. (1978)

Os clusters de rutênio podem ser espécies carregadas ou neutras dependendo do estado de oxidação e dos ligantes coordenados. Esses complexos podem apresentar vários estados de oxidação, motivo pelo qual as



propriedades eletroquímicas são muito exploradas, sendo que o valor de potencial dos processos de oxidação e redução do cluster é dependente da natureza do ligante (aceitador ou doador  $\pi$ ). Uma característica dos clusters é apresentar vários processos eletroquímicos reversíveis com separação entre os processos de aproximadamente 1 V (FIGURA 6B), segundo Alexiou et al. (2000) esse comportamento é característico de uma interação forte entre os rutênios e um sistema com elétron deslocalizado. De modo geral são observados quatro processos de oxi-redução dos centros de rutênio na janela eletroquímica do solvente, que são expressos didaticamente na oxidação por  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}$ ,  $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}$ . E na redução por  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$  (Naidek, 2015).

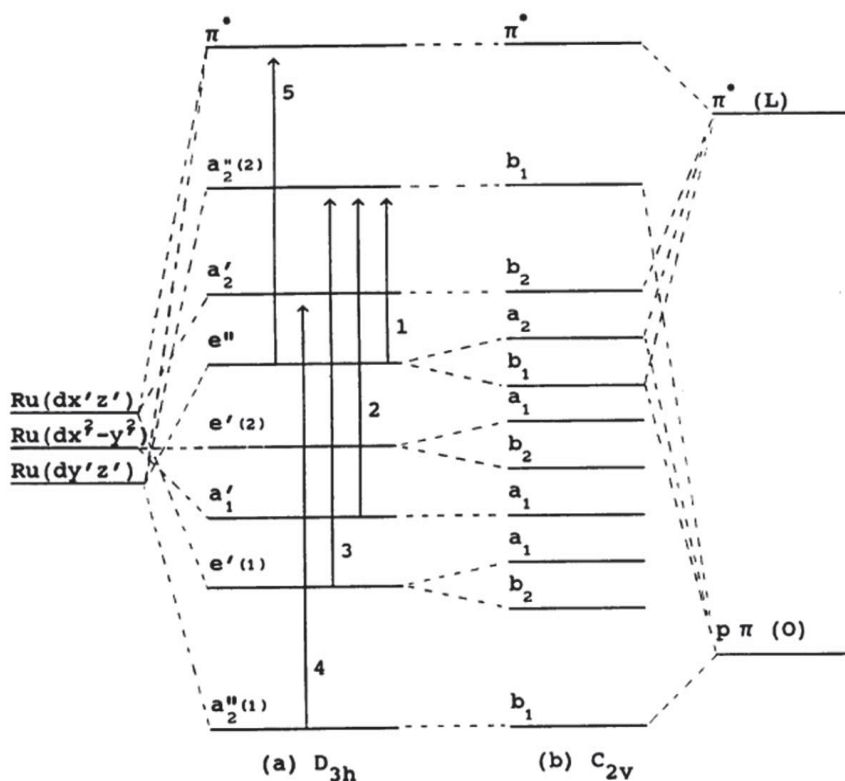
Compostos com mais de um centro metálico, em que os metais apresentam diferentes estados de oxidação e interagem eletronicamente, são chamados de compostos de valência mista. A força de interação eletrônica entre os metais foi classificada por Robin-Day (Rocha e Toma, 2002), e os clusters metálicos de acetato de rutênio são pertencentes a classe III, que classifica os complexos com uma interação eletrônica forte entre os centros metálicos, o acoplamento eletrônico ocorre pelos orbitais  $p\pi$  do oxigênio central e os orbitais  $d\pi$  dos rutênios (Alexiou et al., 2000). A interação eletrônica dos metais é forte e deste modo a molécula passa a ser denominada como um composto de valência média, sendo observadas características eletrônicas diferentes para esse composto das características dos centros metálicos individuais, devido a deslocalização de carga (Rocha e Toma, 2002). A estrutura triangular planar do *core*  $[\text{Ru}_3\text{O}]$ , favorece a sobreposição dos orbitais dos centros metálicos permitindo o acoplamento eletrônico e a deslocalização eletrônica sobre toda a molécula do único elétron desemparelhado, deste modo os centros metálicos Ru têm caráter (II) e (III) Toma (2007).

Outra característica particular dos clusters é seu espectro eletrônico que apresenta bandas em torno de 250 nm relativas a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos ligantes, bandas em torno de 300 a 400 nm relativas à transferência de carga metal ligante (MLCT), uma banda larga próximo a 700 nm característica da transição interna ou ICCT (transição de carga intra-cluster). Ainda é possível observar outras bandas entre 400 e 700 nm conforme os ligantes coordenados, que podem ser atribuídas a bandas internas dos ligantes (Alexiou et al., 2000). Quando os clusters são

oxidados ou reduzidos, o perfil e o número das bandas podem ser modificados, dependendo dos ligantes auxiliares, característica esta explorada em dispositivos eletrônicos (Alexiou et al., 2000) e sonda electrocrômica (Matsuse et al., 2013). Devido as características eletrônicas, essa classe de compostos também é aplicada em catálise heterogênea (Hitrik et al., 2016); Alexiou et al., (2000).

O cluster apresentado nesta tese é denominado como assimétrico, por conter dois ligantes piridina e um ligante diferente (L) do tipo 1,3,4-oxadiazol. A simetria da molécula é denominada como  $C_{2v}$  (para clusters assimétricos), de acordo com os diagramas de orbitais moleculares já descritos na literatura para espécies análogas, levando-se em consideração apenas o *core* da molécula  $[Ru_3O]$ . Essa diminuição de simetria da molécula comparada a cluster contendo os 3 ligantes iguais (simetria  $D_{3h}$ ) causa um desdobramento dos níveis de energia  $e''$  e  $e'$  gerando  $a_2 + b_1$  e  $a_1 + b_2$ , ocasionando um abaixamento dos níveis de energia dos orbitais  $b_1$  e  $b_2$  (Nikolaou, 2002; Toma et al., 2001; Toma, 2007). A FIGURA 7 traz o diagrama qualitativo de orbitais moleculares de cluster de rutênio com simetria  $D_{3h}$  e  $C_{2v}$ , elaborado por Alexiou e Toma (A.D.P. Alexiou, 1993).

FIGURA 7 - Diagrama qualitativo de orbitais moleculares de cluster de rutênio com simetria  $D_{3h}$  e  $C_{2v}$

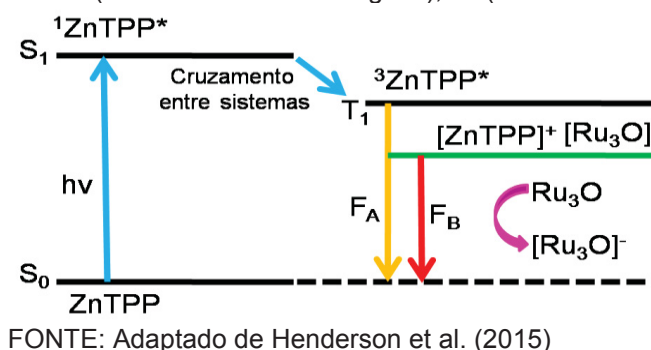


FONTE: Nikolaou (2002), Elaborado por A.D.P. Alexiou, (1993)

As características eletrônicas, além da deposição desses compostos na forma de filmes Langmuir-Blodgett (Naidek et al., 2014), possibilitam a aplicação como dispositivos fotocromicos, ou mesmo obter dispositivos mistos com camadas de compostos orgânicos e inorgânicos (Feld et al., 2012), com o intuito de estudar as reações de transferência de energia e/ou elétrons decorrentes da emissão de fluorescência.

Os clusters trinucleares de rutênio já foram estudados por promoverem a supressão da fluorescência de outros compostos (Henderson et al., 2015), devido ao estado excitado tripleto do cluster, por transferência de energia ou transferência de elétrons no estado excitado (ET), como demonstrado na FIGURA 8. Neste exemplo, a porfirina que é fluorescente no estado singleto, sofre um cruzamento entre sistemas passando a um estado tripleto, porém a fluorescência ( $F_A$ ) é suprimida por transferência de elétrons no estado excitado (ET), da porfirina para o cluster de rutênio, que então reduz o cluster de rutênio e estabiliza o excímero e impede a fluorescência do estado tripleto ( $F_B$ ) (FIGURA 8). Os autores também relatam que as constantes de *quenching* ( $K_q$ ) medidas nesse artigo, sofrem influência dos ligantes auxiliares que intervêm nos níveis de energia total da molécula e no acoplamento eletrônico, ou seja, fatores como o caráter  $\pi$ -aceitador do ligante também influenciam a promoção do *quenching* (Henderson et al., 2015).

FIGURA 8 - Diagrama de Jablonski modificado.  $S_0$  (estado fundamental),  $S_1$  (estado excitado singleto),  $T_1$  (estado excitado tripleto).  $\lambda\nu$ = energia do fóton. ZnTPP = tetrafenilporfirina de zinco,  $Ru_3O$  = cluster de rutênio.  $F_A$  (emissão de estado singleto),  $F_B$  (emissão de estado tripleto)



## 2.5 COMPLEXOS DERIVADOS DE RUTÊNIO BIPYRIDINA

Diversos ligantes foram complexados ao rutênio e seus compostos estudados e aplicados em diferentes áreas. Dentre os ligantes utilizados destacam-se os com: haletos; fósforo; enxofre; hidrogênio, oxigênio ou nitrogênio

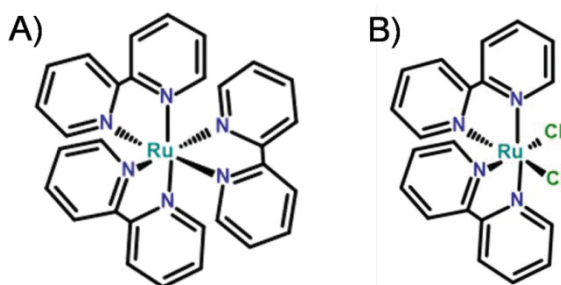


como doadores (Au e Wong, 1997). Dentre os ligantes com nitrogênio doador existem complexos com: bipyridina, fenantrolina, *N*-heterociclos, macrociclos, aminas, nitratos e ligantes que apresentam atividade biológica (Au e Wong, 1997).

A primeira publicação de um complexo de rutênio derivado de 2,2'-bipyridina  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  foi reportado em 1936 por Burstall, onde o autor obteve o produto partindo do tricloreto de rutênio reagindo com o 2,2'-bipyridina (Seddon; Seddon (1984). Outras rotas sintéticas foram testadas para obter o trisbipyridina rutênio (II) (FIGURA 9A), porém a rota sintética que reage o sal de rutênio com a bipyridina demonstrou ter o melhor rendimento, sendo utilizada para produzir complexos semelhantes. O composto  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  foi investigado por ser luminescente, sendo reportado pela primeira vez em 1959 por sofrer *quenching* de fluorescência na presença de outros compostos, por apresentar decomposição fotocatalítica da água e por estudos de transferência eletrônica (Seddon; Seddon (1984). Posteriormente foram sintetizados diferentes compostos, com grupos substituintes nas bipyridinas, que possibilitaram ampliar a região de absorção eletrônica e aumentar a absorvidade molar dos compostos, característica importante para conversão de energia solar em energia elétrica (Seddon; Seddon 1984).

O complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  (FIGURA 9B) é outro composto utilizado como precursor em sínteses de derivados bipyridínicos, devido a labilidade dos cloretos (Sullivan et al., 1978). Esse composto apresenta duas bipyridinas, que são importantes pelo aspecto eletroquímico, pois deslocam o potencial redox do par Ru (III/II) para uma região mais positiva (Lever, 1990). Os cloretos permitem a modulação de diferentes propriedades ao substituir esses ligantes por uma variedade de compostos. Uma particularidade deste composto é apresentar isomeria *cis-trans*, sendo termodinamicamente mais favorável o isômero *cis* (Seddon; Seddon (1984).

FIGURA 9 – Representação da estrutura dos complexos: A)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . B)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2]$



Os complexos de rutênio com ligantes bipyridínicos foram massivamente estudados na década de 1960 (Au e Wong, 1997), sendo conhecidas centenas de derivados que foram sintetizados com objetivo de investigar e aplicar as propriedades fotofísicas e fotoquímicas (Toma, 2003). O desenvolvimento de novos compostos e planejamento da arquitetura supramolecular permitiram cada vez mais entender a química de coordenação desses complexos (Araki e Toma, 2002; Pazinato et al., 2015), que dentro de algumas características apresentam a reversibilidade eletrônica. Esses complexos são largamente estudados em sistemas de transferência de carga e de valência mista (ZWICKEL; CREUTZ, 1971) e apresentam diferentes aplicações industriais como: catalisadores (Adams e Trufan, 2010; Webster, 1969), aplicações luminescentes Zhang et al. (2011) e como drogas anticâncer (Anderson et al., 2015; Rein et al., 2004).

Na década de 1990 Grätzel e colaboradores (Grätzel, 2003; Nazeeruddin et al., 1993) sintetizaram o complexo N3  $[Ru(dcbpy)_2(NCS)_2]$  (dcbpy= dicarboxibipiridina), fazendo a substituição de um hidrogênio no anel das bipyridinas por grupos carboxílicos. O que proporcionou a aplicação dos compostos de rutênio em células solares, ao ancorar esses complexos em semicondutores, tornando os compostos de rutênio bipyridina o interesse de estudo de diversos grupos.

Mais recentemente o foco dos estudos de derivados de rutênio concentra atenção em desenvolver aplicações para os compostos. Os filmes LB são uma das alternativas para imobilizar os compostos em um substrato sólido, permitindo a organização das moléculas em monocamadas. Podendo resultar em uma maior eficiência de conversão de energia (YANG e FORREST, 2006), pois uma maior organização das moléculas pode melhorar a transferência de energia do cromóforo para o semicondutor. Gratzel *et al.* observaram uma maior durabilidade das células solares produzidas com moléculas anfifílicas, pois são mais resistentes à umidade (Klein et al., 2004), sendo a característica anfifílica ideal para produzir filmes pela técnica Langmuir-Blodgett.

Ao longo dos anos nosso grupo tem estudado complexos de rutênio com ligantes bipyridina (Cesca, 2016; Hoffmeister, 2015; Pazinato, 2014), ligantes areno (Hoffmeister, 2015; Pazinato et al., 2018) e complexos trinucleares de rutênio (Naidek, 2015; Naidek et al., 2014) contendo ligantes de cadeia longa, desenvolvendo a síntese, a caracterização e a produção de filmes LB dos

compostos. Os complexos propostos e sintetizados têm potencial para aplicação em células solares, devido a sua característica anfifílica e ampla absorção do espectro visível, também apresentam características eletroquímicas reversíveis, que possibilitam a aplicação dos compostos como sensores eletroquímicos de íons metálicos e contaminantes (Cesca et al., 2020; Winnischofer et al., 2020).

Compostos de rutênio bipyridina com ligante azobenzeno foram estudados por apresentar isomerização *trans-cis* em solução (Cesca, 2016; Frin e Iha, 2006). As moléculas que apresentam a característica de comutar entre dois estados, por exemplo, *trans-cis* sendo este um processo reversível ou não, apresentam maior potencial de serem aplicadas tecnologicamente se estiverem no estado sólido. As mudanças podem ser induzidas por estímulos químicos por meio de inserção de: moléculas neutras, cátions ou ânions, ou por estímulos físicos: meio óptico, magnético, térmico ou elétrico (Ballardini et al., 2001), possibilitando monitorar a comutação por diferentes técnicas.

## 2.6 LIGANTES N-HETEROCÍCLICOS

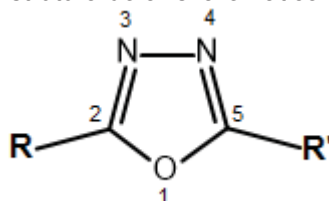
Os ligantes estudados nesta tese de doutorado podem ser denominados de diferentes formas, pois apresentam diversos grupos funcionais na mesma estrutura molecular. Se considerarmos o modo de coordenação comum ao rutênio atribuiria que são ligantes do tipo *N*-heterocíclico, pois apresentam um anel aromático com um heteroátomo (nitrogênio da piridina), além dos átomos de carbono. Ligantes heterocíclicos são importantes em áreas da medicina, biologia e materiais, agregando diferentes propriedades (Westphal, 2013). Os ligantes estudados também apresentam cadeias alifáticas de 12 carbonos, com caráter apolar (hidrofóbico) e uma piridina na outra extremidade com caráter polar (hidrofílico), desta forma podemos chamá-los de ligantes anfifílicos.

Além das semelhanças, esses ligantes apresentam outros grupos funcionais distintos: 1,3,4-oxadiazol, acilhidrazonas e azobenzenos, que lhes conferem características específicas e serão descritos a seguir.

### 2.6.1 Compostos derivados de 1,3,4-oxadiazol

O heterociclo chamado de 1,3,4-oxadiazol é um anel cíclico de 5 membros com oxigênio na posição 1, e dois nitrogênios nas posições 3 e 4 (FIGURA 10). O anel 1,3,4-oxadiazol é conhecido e estudado há quase um século, muito utilizado para a síntese de diversas drogas, corantes e agentes cintilantes (Nesynov e Grekov, 1964). Possui alta estabilidade térmica, porém pode sofrer abertura do anel com agentes redutores, em certas condições.

FIGURA 10 - Estrutura do anel aromático 1,3,4-oxadiazol



A síntese de compostos com o grupo 1,3,4-oxadiazol foi muito explorada pelo grupo de pesquisa em química orgânica do Professor Hugo Gallardo (UFSC) dentre outros pesquisadores. As rotas sintéticas mais utilizadas para a obtenção do anel heterocíclico são a partir de: uma ciclodesidratação utilizando cloreto de tioanila; ou por uma reação de eliminação utilizando tetrazol e catalisadores (Gallardo; Westphal, 2015; e Westphal (2006, 2009, 2013)).

Ligantes que apresentam o anel aromático 1,3,4-oxadiazol, estão sendo utilizados em diversas áreas, apresentam uma intensa luminescência (Horvath et al., 2013) e alto rendimento quântico e podem se coordenar a centros metálicos (Lin et al., 2010), pois atuam como doadores de densidade eletrônica, formando complexos que podem ser utilizados em diferentes áreas da tecnologia como na produção de laser (Trifonov e Ostrovski, 2006), em OLEDs (Deshapande et al., 2015) e dispositivos de fotoconversão de energia (Cesca et al., 2020).

Alguns autores inseriram cadeias alifáticas em compostos derivados desse grupo e por apresentarem comportamento anfifílico (Bauman et al., 2007; Tamura et al., 2004; Yoshida et al., 2006) foram estudados em cuba de Langmuir, possibilitando construção de dispositivos de filmes finos Langmuir-Blodgett (Paun et al., 2016).

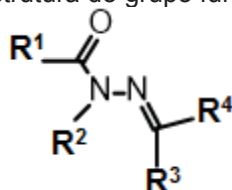
Esta classe de compostos demonstra ser muito sensível a efeitos de substituição dos grupos laterais ao grupo 1,3,4-oxadiazol, ou mesmo ao tamanho

da cadeia alifática terminal, possibilitando um planejamento sintético com o intuito de obter compostos com característica de cristais líquidos (Han et al., 2012; Pedro et al., 2012). Os cristais líquidos podem apresentar diferenças no empacotamento das moléculas na auto-organização, dependendo dos grupos laterais (Westphal et al., 2013). A auto-organização inerente aos cristais líquido e a cuba de Langmuir são formas de se obter filmes finos organizados de derivados desses compostos, quando luminescentes apresentam capacidade de transporte de cargas, podendo ser aplicados como capacitores e transistores (Westphal, 2013).

### 2.6.2 Compostos derivados de acilhidrazona

O grupo funcional acilhidrazonas é formado por uma ligação dupla de um carbono com um nitrogênio, conectado a uma amida (FIGURA 11). Na literatura já é conhecido que algumas moléculas de hidrazonas (bases de Schiff) também apresentam atividade antibacteriana, antitumorais e antibióticas (Despaigne et al., 2010, 2012; Ogunniran et al., 2015). As hidrazonas ainda apresentam potencial aplicação em catálise, sondas luminescentes (devido a ser sensível a traços de íons metálicos) e uso em óptica não linear (Despaigne et al., 2010).

FIGURA 11 - Estrutura do grupo funcional hidrazona



Com o intuito de melhorar a atividade biológica dessas hidrazonas alguns autores sintetizaram novos complexos de Cu(II) e Ga(II) e verificaram um aumento na atividade antitumoral e antitubercular em relação ao ligante livre (Despaigne et al., 2012; Patole et al., 2003). As hidrazonas também se mostraram boas quelantes com ferro e apresentam atividade antiproliferativas em células tumorais (Despaigne et al., 2012). Também foi observado que moléculas derivadas de acilhidrazonas, coordenadas a íons metálicos de cobre formaram nanofibras (Wang et al., (2012). De modo geral esse grupo funcional tem tendência a se coordenar a íons metálicos, devido a possuir heteroátomos em sua estrutura.

Alguns autores relataram que a inclusão de um anel piridínico na estrutura das hidrazonas conferiu maior sensibilidade e seletividade na identificação analítica de íons de metais de transição (Galić et al., 2001). A introdução de diferentes grupos funcionais nas hidrazonas proporciona diferentes propriedades químicas e físicas como, por exemplo, a inclusão de uma cadeia alifática de 12 carbonos torna a molécula anfifílica, possibilitando a aplicação em filmes finos.

Os compostos derivados de acilhidrazonas são capazes de apresentar isomerização alternando a conformação *trans-cis* em solução, induzidas por luz ou variação de temperatura (Cembran et al., 2004; Merino e Ribagorda, 2012), assim como os estilbenos e azobenzenos. Dijken (2015) e colaboradores sintetizaram e estudaram uma série de hidrazonas que apresentam fotoisomerização em solução, tendo-as caracterizado por espectroscopia UV-Vis e por espectroscopia de RMN (Dijken et al., 2015).

O descobrimento de novas moléculas ou classe de compostos que sofrem isomerização, possibilita ampliar a oferta de moléculas para atender as necessidades das aplicações, quanto ao comprimento de onda de absorção dos isômeros *cis* e *trans* e a capacidade de absorvidade molar dos compostos (Dijken et al., 2015). Os fotocomutadores são classificados quanto à estabilidade térmica da isomerização de retorno *cis-trans*, sendo divididos quanto à velocidade de retorno do isômero menos estável, para o termodinamicamente mais estável. Os tipos de comutadores são: tipo T que apresenta um retorno térmico rápido, tipo P retorno térmico lento ou não apresenta retorno térmico (Dijken et al., 2015). Quanto ao retorno ao estado fundamental as hidrazonas podem ser divididas em tipo T, quando induzida por calor e tipo P quando induzida pela luz.

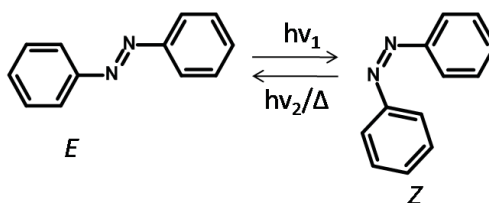
As moléculas derivadas de acilhidrazonas têm potencial aplicação em isomerização, pois além de apresentarem ligações conjugadas que permitem mudanças de conformação, são muito sensíveis ao pH do meio e a outros compostos presentes em solução (Cvrtila et al., 2017). O oxigênio e o nitrogênio com dupla ligação (N=C) podem ser aceptores de hidrogênio e o nitrogênio da amida pode ser doador de hidrogênio. Essas moléculas podem apresentar interesse tecnológico se forem sensíveis a estímulos físicos e/ou químicos, na interface água/ar ou substrato sólido/ar, gerando resultados que permitem a transdução do sinal a um equipamento (Szaciłowski, 2008).

### 2.6.3 Compostos derivados de azobenzeno

O grupo funcional azo refere-se a uma ligação dupla entre dois nitrogênios (N=N) e quando um de seus grupos laterais é um benzeno, são denominados de derivados de azobenzeno (FIGURA 12). Os azobenzenos são corantes com forte absorção no espectro visível, com cores variando do amarelo ao vermelho, tendo como grupo cromóforos o -N=N- (azo), a variação do comprimento de onda de absorção depende dos grupos laterais e são utilizados na indústria como pigmentos. Derivados de azobenzeno também são utilizados em análise química, como indicadores ácido-base, por exemplo, o alaranjado de metila, vermelho de metila e vermelho congo (Westphal, 2006). Esses compostos podem apresentar isomerização ao ser excitado por luz (Cacciapaglia et al., 2003; Riyad et al., 2014; Rodríguez-Redondo et al., 2006). Alguns ligantes coordenados a centros de rutênio também foram estudados (Cesca, 2016; Mahapatra et al., 1986; Mondal et al., 2000), com interesse nas suas propriedades químicas e fotofísicas (Nishihara, 2004; Yutaka et al., 2001).

Os azobenzenos apresentam isomerização *trans-cis* ao serem irradiados por luz UV ou visível (FIGURA 12), também apresentam mudanças de conformação das estruturas quando submetidos a fontes de calor, no retorno da isomerização *cis-trans*, ou por ganho de energia vibracional. A isomerização da molécula ocorre devido à rotação em torno da ligação azo, as propostas de mecanismo se dividem entre a inversão do grupo fenil, quando ambos os grupos estão adjacentes a ligação N=N, permanecendo no mesmo plano após a isomerização. A outra proposta atribui que os grupos fenil terminam em planos diferentes após a isomerização (Cembran et al., 2004; Griffiths, 1972; Kojima et al., 2005; Merino e Ribagorda, 2012).

FIGURA 12 - Isomerização do azobenzeno *trans* (E) e *cis* (Z)



FONTE: Cesca (2016)

O monitoramento da banda  $\pi\text{-}\pi^*$  (banda com maior absortividade molar) e  $n\text{-}\pi^*$  dos ligantes azobenzenos possibilitam monitorar a mudança de



conformação. Quando ocorre a isomerização *trans*→*cis* as bandas  $\pi$ - $\pi^*$  diminuem de intensidade e podem apresentar deslocamento hipsocrômico, quando excitadas por comprimento de onda que coincida com o máximo da banda. As bandas  $n$ - $\pi^*$  aumentam de intensidade quando perceptíveis no espectro, e podem apresentar deslocamento batocrômico. A isomerização de retorno *cis*→*trans* pode ser por relaxamento térmico ou induzido por luz, ao excitar a amostra com luz de comprimento de onda que coincida com o máximo da banda  $n$ - $\pi^*$  (Merino e Ribagorda, 2012).

Explorando as propriedades de isomerização dos azobenzenos, diversos compostos foram sintetizados e extensivamente estudados, para diferentes finalidades, com diferentes características: anfífilas (Cacciapaglia et al., 2003; Garcia-Amorós et al., 2010; Riyad et al., 2014; Rodríguez-Redondo et al., 2006; Seki et al., 1993); cristais líquidos (Fu; Zhao, 2015; Seki et al., 1993; Wua et al., 1999); polímeros (Fu; Zhao, 2015; Hore et al., 1998; Riyad et al., 2014; Seki et al., 1993; Vapaavuori et al., 2018; Wua et al., 1999); compostos iônicos (Bandara; Burdette, 2012; Filippi et al., 2016; Garcia-Amorós et al., 2010); e coordenados a metais de transição (Amar et al., 2015; Cacciapaglia et al., 2003; Deo et al., 2015; Garcia-Amorós et al., 2010; Nishihara, 2004; Yutaka et al., 2002). As mudanças conformacionais podem ser observadas na mudança de índices de refração (Song et al., 1997) e birrefringência (Shimizu et al., 2008).

Derivados de azobenzenos também podem ser utilizados para armazenamento de dados e liberação controlada de fármacos (Archut et al., 1998; Rodríguez-Redondo et al., 2006). Para o sistema de armazenamento de dados é importante que os compostos estejam em estado sólido como, por exemplo, filmes Langmuir-Blodgett, onde o isômero *trans* pode equivaler ao código binário 0, e o isômero *cis* equivaler ao 1 (Jiang et al., 2008; Scott e Bozano, 2007; Vapaavuori et al., 2018).



### 3. METODOLOGIA

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. Para realização dos experimentos de voltametria cíclica, o diclorometano e a acetonitrila utilizados foram previamente destilados na presença de  $\text{CaH}_2$ .

Os ligantes **iso1**, **Diso1**, **azo1**, **azo2**, **L4** utilizados neste trabalho, foram cedidos pelo Prof. Dr. Eduard Westphal (UFSC). O complexo **RuL4** foi sintetizado e caracterizado durante o meu mestrado, (Cesca, 2016).

A água ultrapura empregada nos experimentos na Cuba de Langmuir foi obtida em sistema Millipore®Milli-Q system ( $R = 18,3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), armazenada em balão de vidro e utilizada imediatamente.

#### 3.1 SÍNTESES

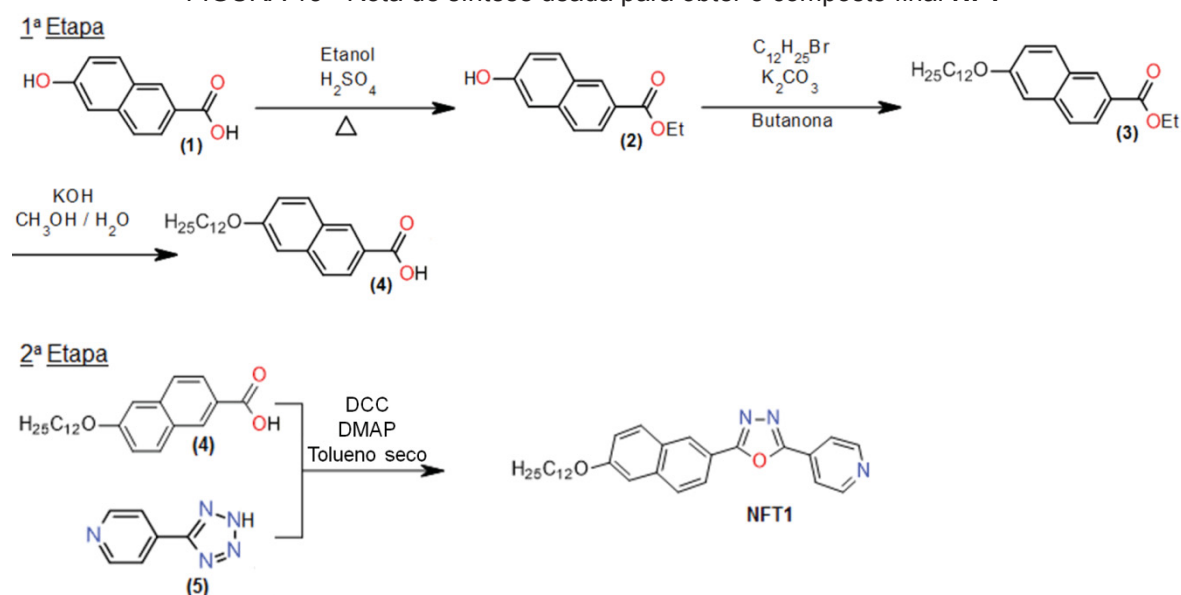
##### 3.1.1 Síntese dos ligantes

Ligante **2-(6-dodeciloxi-2-naftil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol (NFT1)**: Na primeira etapa desta rota de síntese representada na FIGURA 13, foi utilizado 1,50 g (7,98 mmol) do composto **1** (ácido 6-hidroxi-2-naftóico) em 30 mL de álcool etílico (PA) e 0,2 mL de ácido sulfúrico concentrado para uma reação de esterificação. O sistema foi mantido em refluxo e agitação por 18 horas e ao final o solvente foi evaporado. O sólido obtido foi dissolvido em 30 mL de acetato de etila lavado com água destilada (3x de 10 mL) seco com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado, obtendo-se o composto **2**. O composto **2** foi colocado sob refluxo e agitação com 1,49 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (10,6 mmol) e 2,02 g de  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$  (7,98 mmol) em 50 mL de metil-etil-cetona por 18 horas. Posteriormente, a mistura foi filtrada para retirar o carbonato e o solvente foi evaporado, obtendo-se no final o composto **3**, resultante da reação de alquilação. Para gerar o composto **4** foi realizada uma reação de hidrólise do éster, onde foi pesado 0,642 g de KOH solubilizado em 20 mL de água destilada e adicionado mais 40 mL de etanol ao intermediário **3**, mantendo em refluxo e agitação a  $60^\circ\text{C}$  por 3 horas. Posteriormente, parte do solvente foi evaporado. Ao frasco reacional foram então adicionados 80 mL de água destilada e sob forte agitação, o pH foi ajustado até a faixa de 1-3 empregando ácido clorídrico, resultando em um precipitado que foi

separado por filtração e lavado com água destilada para retirar o excesso de ácido clorídrico. Para garantir a pureza desta etapa foi realizada a recristalização em etanol/água a quente, formando cristais brancos. O ponto de fusão deste composto também foi medido, a análise foi realizada em um microscópio óptico com luz polarizada, acoplado com uma chapa com controle de temperatura (realizado na UTFPR), demonstrando o comportamento líquido cristalino do composto, que apresentou transições de fase em 124, 156 e 170°C.

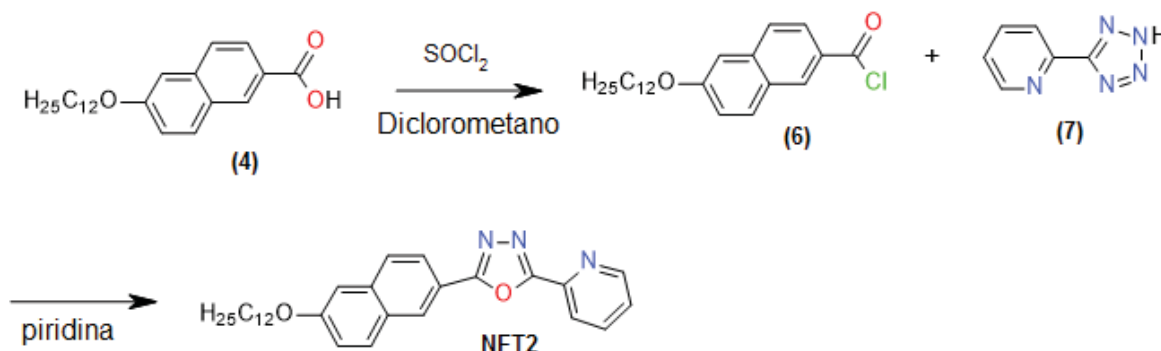
A reação da segunda etapa iniciou com 0,50 g do composto **4** (1,4 mmol), 0,25 g do composto **5** (4-(tetrazol-5-il)-piridina) (1,4 mmol) e 0,0085 g de *N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP) (1,4 mmol) em 30 mL de tolueno sob agitação. Depois foi adicionado 0,349 g de diciclohexilcarbodiimida (DCC) (1,4 mmol) e aquecido a 110°C por 48 horas de reação. Posteriormente água destilada foi adicionada a solução para precipitar um subproduto formado que, posteriormente foi filtrado. Para purificar o composto final, foi feito coluna de separação de sílica gel, utilizando como eluentes diclorometano e acetato de etila. A extração foi acompanhada por cromatografia de camada delgada e revelada em câmara de luz UV. Uma nova recristalização em etanol a quente foi necessária para purificar o composto final **NFT1**. O composto final **NFT1** apresentou rendimento de 46% e temperaturas de transição de fase de: 108 e 119°C, característica de cristal líquido. O composto é solúvel em diclorometano, clorofórmio, acetona, acetonitrila e THF. Esta rota sintética apresentou o melhor rendimento dentre as 3 testadas.

FIGURA 13 - Rota de síntese usada para obter o composto final **NFT1**



Para a obtenção dos ligantes naftooxadiazol foi realizado tentativas por três rotas sintéticas. A primeira rota sintética utilizava o composto **4** (Figura 13), reagindo com cloreto de tioanila ( $\text{SOCl}_2$ ) formando um intermediário para reagir com o tetrazol, com rendimento de cerca de 5%. A segunda rota sintética apresentou o melhor rendimento para o ligante **NFT1** por via DCC e DMAP, embora tenham sido necessárias diferentes etapas de purificação para remover os subprodutos, descrito acima. Na terceira rota sintética o composto **4** foi reagido com a isoniazida, DCC e DMAP obtendo a dihidrazida, a qual deveria resultar no produto final após posterior ciclização com cloreto de tioanila. Entretanto esta rota não apresentou êxito.

Síntese do ligante **2-(6-dodeciloxi-2-naftil)-5-(2-piridil)-1,3,4-oxadiazol (NFT2)**: Para a síntese deste ligante foi utilizado a mesma rota sintética utilizada para seu análogo **NFT1** na primeira etapa da reação (FIGURA 13). Na segunda etapa o composto **6** foi obtido através de uma reação de formação de cloreto de ácido carboxílico (FIGURA 14), onde o composto **4** foi inicialmente solubilizado em 10 mL de diclorometano anidro, com posterior adição de 0,40 mL de cloreto de tioanila ( $\text{SOCl}_2$ ) e 1 gota de dimetilformamida (DMF) anidra. A mistura foi então aquecida até refluxo com agitação por 3 horas. Posteriormente o solvente e o excesso de  $\text{SOCl}_2$  foram evaporados. Para gerar o composto **NFT2** foi reagido o composto **6** com 10 mL de piridina anidra e 0,251 g de 2-(tetrazol-5-il)-piridina (composto **7**) em uma proporção de 1:1,2 dos composto **6** e **7**, sob aquecimento a  $110^\circ\text{C}$  e agitação, por 18 horas. Ao final da reação a solução foi vertida em água e o composto final foi recuperado por extração líquido/líquido com diclorometano e acetato de etila. Posteriormente, foi realizado mais uma extração líquido/líquido da fase orgânica adicionando água destilada em pH 3 à solução. Posteriormente o solvente foi evaporado e o sólido formado foi filtrado em funil de Büchner. Para purificar o composto final, foi feito coluna de separação de sílica gel, utilizando como eluentes diclorometano e acetato de etila. A extração foi acompanhada por cromatografia de camada delgada e revelada em câmara de luz UV. Duas etapas de recristalização em etanol a quente foram necessárias para purificar o composto final. O **NFT2** apresentou rendimento de ~10% e temperatura de fusão de  $144^\circ\text{C}$ . O composto é solúvel em diclorometano, clorofórmio.

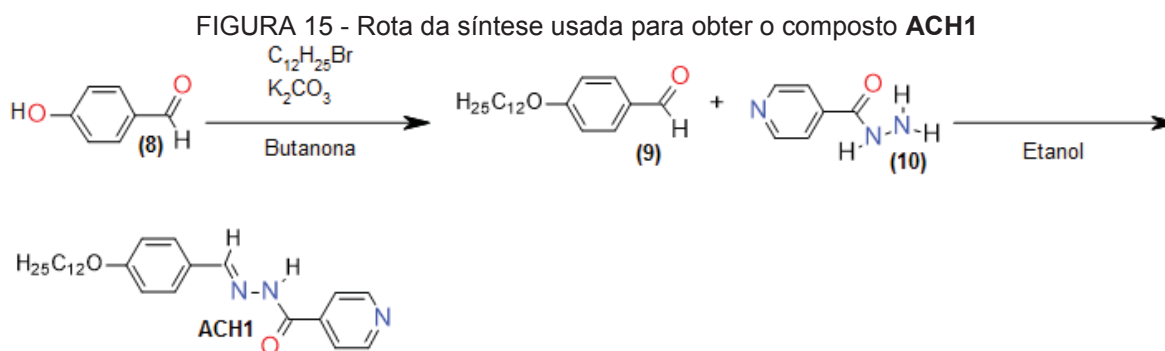
FIGURA 14 - Rota de síntese usada para obter o composto final **NFT2**2ª EtapaLigante **N'-4-(4-dodeciloxibenzilideno)isonicotinohidrazida (ACH1)**:

Para a síntese deste ligante (FIGURA 15) foram utilizados 2,00 g (40 mmol) do composto **8** (4-Hidroxibenzaldeído), 9,696 g (38 mmol) de  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$  e 11,41 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (80 mmol) em 50 mL de metil-etil-cetona por 18 horas. Posteriormente, foi realizada uma filtração para retirada do carbonato de potássio. O solvente foi evaporado e o composto solubilizado em éter etílico e posterior extração líquido-líquido com água destilada com 5% de NaOH. O composto solubilizado em éter foi seco com sulfato de sódio anidro, posteriormente o éter foi evaporado. O sólido caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  confirmou a obtenção do composto **9**.

**Síntese da isoniazida:** Para sintetizar o composto **10**, partiu-se de 3,10 g de ácido isonicotínico em 16 mL de metanol (seco em peneira molecular) com 2 mL de ácido sulfúrico, sob refluxo e aquecimento por 12 horas. Posteriormente foi adicionado a mistura uma solução de bicarbonato de sódio a 20%, até atingir o pH na faixa de 7-8, sob agitação contínua. Em seguida, para recuperar o produto foi feito uma extração líquido/líquido com éter etílico (4x-20 mL). A solução do composto em éter foi seca com sulfato de sódio anidro por 12 horas. Posteriormente o produto foi destilado, obtendo-se um éster anidro de cor amarelada. O produto dessa etapa foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$ . Para obter a isoniazida foi utilizado 1,00 g do éster isonicotinato de metila obtido da reação anterior, em 20 mL de metanol e 1,2 mL de hidrazina hidratada (80%) sob refluxo e agitação em temperatura de  $80^\circ\text{C}$  por 5 horas. O solvente foi evaporado e o sólido lavado com etanol. O composto foi solubilizado em metanol a quente e deixado cristalizar lentamente, o produto foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e foi obtido o ponto de fusão de  $162^\circ\text{C}$ . Os resultados de caracterização desta etapa

estão condizentes com os dados da literatura (Heryanto et al., 2008; Liu et al., 2012; Xia et al., 2015).

Para obter o composto **ACH1**, foi utilizado 1,00 g (3,443 mmol) do composto **9** e 0,472 g (3,443 mmol) do composto **10** em 15 mL de etanol e 2 gotas de ácido acético, sob refluxo e agitação por 5 horas. Ao resfriar a solução foi observado a formação de um precipitado branco, que foi filtrado em funil de Büchner. Para purificar o produto foram realizadas duas etapas de recristalização em etanol a quente. O ponto de fusão do produto **ACH1** foi de 134-144°C, com rendimento de ~50%. O composto é solúvel em DMSO, diclorometano, acetonitrila, metanol e THF

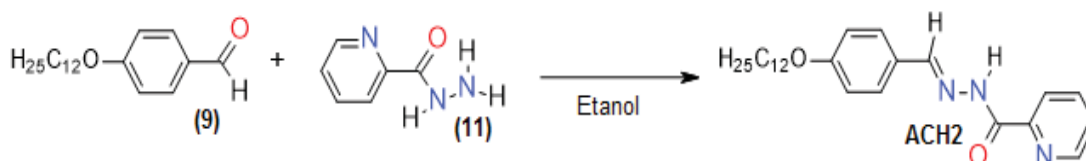


Ligante **N'**-(4-dodeciloxybenzilideno)picolinohidrazida (**ACH2**): Para a síntese deste ligante foi utilizado a mesma rota sintética do seu análogo **ACH1** (FIGURA 15), substituindo o composto **10** pelo seu isômero de posição a picolinohidrazida composto **11** (FIGURA 16).

Síntese da **picolinohidrazida**: Para sintetizar o composto **11**, partiu-se de 3,10 g de ácido picolínico em 16 mL de metanol (seco em peneira molecular), com 2 mL de ácido sulfúrico, sob refluxo e aquecimento por 12 horas. Posteriormente foi adicionado a mistura uma solução de hidróxido de sódio a 20% até atingir o pH 9, sob agitação contínua. Posteriormente foi feita uma extração líquido/líquido com éter etílico (4 vezes de 20 mL). O produto solubilizado em éter foi seco com excesso de sulfato de sódio anidro por 12 horas, sendo em seguida o solvente evaporado. O produto dessa etapa foi caracterizado por RMN de  $^1H$  confirmando a obtenção do éster. Para obter a picolinohidrazida foi utilizado 1,00 g do éster picolinato de metila em 20 mL de metanol e 1,2 mL de hidrazina hidratada (80%), sob refluxo a 80°C e agitação por 12 horas. O solvente foi parcialmente evaporado e a solução foi vertida em água destilada gelada,

formando um precipitado rosa claro, o qual foi filtrado. O sólido resultante foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e ponto de fusão ( $98\text{-}100^\circ\text{C}$ ). Os resultados de caracterização dessa etapa estão condizentes com os dados da literatura (Heryanto et al., 2008; Liu et al., 2012; Xia et al., 2015). Rendimento do produto **ACH2** foi de  $\sim 54\%$ . O composto é solúvel em DMSO, diclorometano, acetona e acetonitrila.

FIGURA 16 - Rota da síntese usada para obter o composto **ACH2**



### 3.1.2 Síntese dos complexos

O precursor  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (bpy=2,2'-bipiridina) utilizado nas sínteses foi sintetizado e purificado previamente pelo grupo, seguindo procedimento descrito por Sullivan et al. (1978). Os ligantes 2-(4-dodeciloxifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol denominado como **iso1** e o 2,6-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2 piridina denominado como **Diso1**, foram sintetizados e cedidos pelo Prof. Dr. Eduard Westphal.

Síntese do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2\text{iso1}]\text{PF}_6$ , **Ru<sub>3</sub>Oiso1**: Foi solubilizado 0,090 g (0,096 mmol) do composto  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CO})]\cdot \text{C}_6\text{H}_6$  em 9 mL de diclorometano e posteriormente borbulhamos  $\text{Cl}_2$  na solução. O sistema para gerar o gás foi montado e utilizamos 20 mL de HCl, gotejados sobre 5,32 g de  $\text{KMnO}_4$ . Na sequência o  $\text{Cl}_2$  foi borbulhado em uma solução de ácido sulfúrico concentrado (agente secante) e depois foi borbulhado na solução do complexo precursor, por 30 minutos. Foi observada uma mudança de coloração da solução inicial de azul royal para verde petróleo. A mistura foi mantida sob agitação, aquecimento e atmosfera de argônio por mais 30 minutos para eliminar o gás  $\text{Cl}_2$  dissolvido que não reagiu. O solvente foi evaporado e o sólido solubilizado em 8 mL de metanol e aquecido sob refluxo e agitação e em atmosfera de argônio por 30 minutos. Após resfriar foi adicionado à solução 0,0782 g de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  solubilizado em 1,2 mL de metanol e colocado no freezer por uma noite. O sólido formado foi filtrado a vácuo e lavado com água e éter etílico,

posteriormente foi seco a vácuo na presença de  $\text{CaCl}_2$ . Atribui-se esse intermediário ao  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ . Em um balão de 100 mL reagiu-se 0,070 g (0,070 mmol) deste intermediário em 30 mL de diclorometano com 0,098 g (0,024 mmol) do ligante **iso1** solubilizado em 40 mL de diclorometano. A mistura foi mantida sob refluxo, agitação e em atmosfera de argônio por 24 horas ao abrigo da luz. Ao resfriar a solução adicionamos 0,036 g de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  solubilizado em 10 mL de etanol e o sistema foi aquecido e agitado por 1 hora. A solução foi evaporada e o sólido seco sob vácuo. Para purificar o composto final foi feita coluna de  $\alpha$ -celulose. Usamos como eluente acetonitrila para retirar o excesso de ligante e benzeno para retirar o excesso de precursor, o produto final foi eluído com diclorometano. Posteriormente o solvente foi evaporado e o sólido foi seco sob vácuo. O composto apresentou rendimento de ~35%. O composto é solúvel em diclorometano, clorofórmio, acetona, acetonitrila e THF.

Complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Diso1}](\text{PF}_6)_2$ , **RuDiso1**: Foi utilizado 0,050 g (0,103 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  e 0,0187 g (0,110 mmol) de  $\text{AgNO}_3$  em 15 mL de água e 15 mL de álcool etílico, sob refluxo e agitação e em atmosfera de argônio por 30 minutos. Em seguida o sistema foi deixado resfriar até temperatura ambiente e filtrado a vácuo para remover o cloreto de prata formado. Posteriormente, foi solubilizado 0,0758 g (0,103 mmol) do ligante **Diso1** em 20 mL de diclorometano a quente e adicionado gota a gota na solução quente e sob agitação do precursor, em atmosfera de argônio por 18 horas. Após resfriar foi adicionado o  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  em excesso (176 mg) e colocado no freezer por uma noite e por fim o precipitado foi filtrado. O sólido foi solubilizado em metanol e filtrado retendo o excesso de ligante que não reagiu. O solvente foi removido por rotaevaporação e o sólido foi seco sob vácuo. O composto apresentou um rendimento de ~72%. O composto é solúvel em diclorometano, clorofórmio, acetona e acetonitrila.

Complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NFT1})\text{Cl}]\text{PF}_6$ , **RuNFT1**: Foi utilizado 0,050 g (0,103 mmol) de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  e 0,0187 g (0,110 mmol) de  $\text{AgNO}_3$  em 20 mL de álcool etílico, sob refluxo e agitação e em atmosfera de argônio por 30 minutos. Em seguida o sistema foi deixado resfriar até temperatura ambiente e filtrado a vácuo para remover o cloreto de prata formado. Posteriormente, foi adicionado 0,047 g (0,103 mmol) do ligante **NFT1** e submetido a refluxo e agitação em atmosfera de argônio por 16 horas. Após resfriar foi adicionado o  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  em excesso (100 mg)



iniciando a precipitação. A solução permaneceu no freezer por uma noite. O sólido formado foi filtrado e lavado com etanol e seco sob vácuo. O composto apresentou um rendimento de ~57%. O composto é solúvel em diclorometano, clorofórmio, acetona e THF.

Complexo **[Ru(bpy)<sub>2</sub>NFT2](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, RuNFT2**: Foi utilizado 0,050 g (0,103 mmol) de [Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] e 0,035 g (0,206 mmol) de AgNO<sub>3</sub> em 20 mL de álcool etílico, sob refluxo e agitação e em atmosfera de argônio por 30 minutos. Em seguida o sistema foi deixado resfriar até temperatura ambiente e filtrado a vácuo para remover o cloreto de prata formado. Posteriormente, foi adicionado 0,047 g (0,103 mmol) do ligante **NFT2** e submetido a refluxo e agitação em atmosfera de argônio por 16 horas. Após resfriar foi adicionado o NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> em excesso (240 mg) à solução e deixado no freezer por uma noite. Não foi observado precipitado, então o solvente foi evaporado. O sólido foi solubilizado em diclorometano e ao adicionar hexano formou-se um precipitado. O sólido foi purificado com lavagens por acetona gelada e acetonitrila. A síntese apresentou um rendimento de ~47%. O composto é solúvel em diclorometano, clorofórmio, acetona e acetonitrila.

Complexo **[Ru(bpy)<sub>2</sub>(ACH1)Cl]PF<sub>6</sub>, RuACH1**: Foi utilizado 0,050 g (0,103 mmol) de [Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] e 0,0187 g (0,110 mmol) de AgNO<sub>3</sub> em 20 mL de álcool etílico, sob refluxo e agitação e em atmosfera de argônio por 30 minutos. Em seguida o sistema foi deixado resfriar até temperatura ambiente e filtrado a vácuo para remover o cloreto de prata formado. Posteriormente, foi adicionado 0,042 g (0,103 mmol) do ligante **ACH1** ao meio reacional e submetido a refluxo e agitação em atmosfera de argônio por 4 horas. Após resfriar foi adicionado o NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> em excesso (100 mg), depois a solução foi colocado no freezer por uma noite. O sólido formado foi filtrado e lavado com etanol e seco sob vácuo. A síntese apresentou um rendimento de ~62%. O composto é solúvel em diclorometano, clorofórmio e acetonitrila.

Complexo **[Ru(bpy)<sub>2</sub>ACH2](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, RuACH2**: Foi utilizado 0,050 g (0,103 mmol) de [Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] e 0,035 g (0,206 mmol) de AgNO<sub>3</sub> em 20 mL de álcool etílico, sob refluxo e agitação e em atmosfera de argônio por 30 minutos. Em seguida o sistema foi deixado resfriar até temperatura ambiente e filtrado a vácuo para remover o cloreto de prata formado. Posteriormente, foi adicionado 0,042 g (0,103 mmol) do ligante **ACH2** e submetido a refluxo e agitação e atmosfera de argônio por 4 horas. Após resfriar foi adicionado o NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> em excesso (240 mg),



depois a solução foi colocada no freezer por uma noite. O solvente foi evaporado e o sólido solubilizado em diclorometano. Posteriormente foi adicionado hexano formando um precipitado. O sólido foi purificado com lavagem por acetona gelada e acetonitrila. A síntese apresentou um rendimento de ~45%. O composto é solúvel em diclorometano, clorofórmio, acetona e acetonitrila.

### 3.2 FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

Os compostos foram solubilizados em diclorometano para o estudo das isotermas na cuba de Langmuir. Todos os substratos foram lavados com clorofórmio e depois com isopropanol (alternando os solventes) por 3 vezes. Posteriormente os filmes de Langmuir dos compostos foram transferidos para substratos de quartzo, ouro, *FTO* (óxido de estanho dopado com flúor).

As isotermas de pressão-área (*II-A*) e os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes foram otimizados para cada composto, no equipamento Nima Technology Mod. 311D (1 barreira). Espalhou-se sobre a água com uma microseringa um volume específico da molécula de interesse, após aguardar a evaporação do solvente por 10 minutos, foram feitos os experimento de: pressão-área (*II-A*) variando o volume da solução (três diferentes volumes), em três diferentes velocidades de compreensão da barreira (25, 50 e 100 cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>); posteriormente a escolha do volume ideal de solução realizamos o experimento de ciclos de compressão/descompressão (5 ciclos) do filme, na velocidade de 100 cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup> para testar qual a pressão da região do líquido condensado; também realizamos testes de estabilidade dos filmes sobre subfase aquosa (por 5000 segundos), para verificar se na pressão da região de líquido condensado escolhida o filme é estável por um tempo suficiente, que possibilite a transferência para um substrato sólido.

Determinadas as melhores condições após triplicata de resultados experimentais coerentes, a deposição dos filmes foi realizada. A transferência dos filmes da subfase aquosa para o substrato ocorre de forma organizada, formando a primeira monocamada quando o substrato fixado no *dip* começa a subir (de baixo para cima), simultaneamente a isso a barreira se movimenta para manter a pressão constante, à medida que o material passa da subfase aquosa para o

substrato, desta forma obtemos filmes LB do tipo-Y (Bolink et al., 2010). O número de camadas depositadas foi de 20 para todos os compostos.

Os filmes Langmuir-Blodgett foram obtidos com velocidade de barreira de  $100 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ , até atingir a pressão ideal específica para cada composto. A velocidade escolhida do *dip* foi de  $10 \text{ mm min}^{-1}$  (para cima e para baixo), esta é a velocidade que o substrato se movimenta enquanto o filme é transferido da subfase aquosa para o substrato. Os filmes LB foram depositados sobre quartzo, ouro e FTO. Os experimentos foram repetidos pelo menos 3 vezes e as condições de deposição para cada molécula estão descritas abaixo:

- **iso1**: concentração  $\sim 0,45 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $30 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $35 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 21,7^\circ\text{C}$ .
- **Ru<sub>3</sub>Oiso1**: concentração  $\sim 0,45 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $30 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $20 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 23,7^\circ\text{C}$ .
- **Diso1**: concentração  $\sim 0,63 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $15 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $20 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 23,5^\circ\text{C}$ ;
- **RuDiso1**: concentração  $\sim 0,60 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $25 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $20 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 20,7^\circ\text{C}$ ;
- **NFT1**: filme tipo Y- concentração  $\sim 0,77 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $25 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $29 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 20,5^\circ\text{C}$ ;  
filme tipo X- concentração  $\sim 0,74 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $100 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $29 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 24^\circ\text{C}$
- **RuNFT1**: concentração  $\sim 0,60 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $50 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $21 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 21^\circ\text{C}$ ;
- **NFT2**: concentração  $\sim 0,48 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $50 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $12 \text{ e } 17 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 21,1^\circ\text{C}$ ;
- **ACH1**: concentração  $\sim 0,45 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $50 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $29 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 21^\circ\text{C}$ ;
- **RuACH1**: concentração  $\sim 0,75 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $50 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $25 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 20,9^\circ\text{C}$ ;
- **ACH2**: concentração  $\sim 0,53 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $50 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $15 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 21,3^\circ\text{C}$ ;
- **azo1**: concentração  $\sim 0,50 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume =  $50 \text{ }\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $25 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 20^\circ\text{C}$ ;

- **azo2:** concentração  $\sim 0,40 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume = 50  $\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $20 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 20^\circ\text{C}$ ;
- **L4:** concentração  $\sim 0,63 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume = 15  $\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $17 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 20^\circ\text{C}$ ;
- **RuL4:** concentração  $\sim 0,56 \text{ mg mL}^{-1}$ , volume = 100  $\mu\text{L}$ , pressão de deposição  $25 \text{ mN m}^{-1}$ , temperatura  $\sim 20^\circ\text{C}$ .

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES

A análise elementar foi realizada em um equipamento CHN 2400 Perkin-Elmer Series II – USA do IQ-USP.

Os espectros de massa (ESI-MS) foram obtidos em um espectrômetro de alta resolução Bruker micrOTOF-Q II usando uma fonte de ionização APPI (Departamento de Bioquímica-UFPR e Centro de Biologia Molecular Estrutural-UFSC), e em um espectrômetro Thermo Fisher Scientific Inc. LTQ XL Linear Ion Trap Mass Spectrometer em diclorometano (DQUI-UFPR).

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram registrados em um espectrômetro Bruker DPX,  $^1\text{H}$  200 MHz e  $^{13}\text{C}$  50,6 MHz (DQUI-UFPR), e no Bruker  $^1\text{H}$  600 MHz (bioquímica- UFPR) utilizando como solvente o clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e DMSO- $d_6$  contendo 0,1% de TMS (tetrametilsilano).

As medidas térmicas de ponto de fusão e morfologia foram realizadas em um microscópio Olympus BX50 acoplado a uma chapa de aquecimento Mettler Toledo FP-82 (DQUI-UFSC). Os experimentos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizados no equipamento DSCQ2000 equipado com um sistema de resfriamento RCS90 com taxas de aquecimento/ resfriamento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  sob fluxo de nitrogênio (fluxo de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) em DQUI-UFSC.

Espectros de infravermelho foram obtidos a partir dos materiais sólidos dispersos em pastilhas de KBr na região de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  por transmissão ou por reflectância difusa (DRIFT) de pó, em um espectrofotômetro FTIR Bruker Vertex 70, com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , em solução a resolução foi de  $2 \text{ cm}^{-1}$  (DQUI-UFPR). Para os filmes de Langmuir os espectros de PM-IRRAS foram obtidos no espectrômetro modelo PMI 550 da KSV *Instruments com* ângulo de incidência da luz polarizada a  $80^\circ$ , sobre subfase aquosa em uma cuba de Langmuir da KSV

modelo Minithough (2 barreiras) e detector de HgCdTe (MCT), em uma sala limpa classe 10.000 a temperatura de  $\sim 21^{\circ}\text{C}$ , no laboratório do Grupo de Polímeros Bernhard Gross (IFSC- USP de São Carlos). Para as amostras na forma de filmes LB sobre ouro, os espectros (resolução de  $8\text{ cm}^{-1}$ ) de IRRAS foram obtidos por reflectância especular a  $80^{\circ}$  A518/ Q com luz polarizada a  $0^{\circ}$  e  $90^{\circ}$ , utilizando um polarizador modelo F-350 contendo cristal óptico KRS-5 (TlBr-TlI) e um suporte giratório A-110 (DQUI-UFPR).

Os espectros UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro HP Agilent 8453 (DQUI-UFPR), na faixa de 190 a 1100 nm, utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm. Os valores de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) foram calculados segundo a lei de Lambert-Beer, por meio de dez medidas consecutivas de absorbância em um determinado comprimento de onda, para soluções de diferentes concentrações. Os espectros dos filmes LB sobre quartzo foram obtidos no mesmo equipamento.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados em um potenciostato/ galvanostato Ivium Technologies, modelo Compact Stat (DQUI-UFPR). As medidas foram conduzidas utilizando célula 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 foi de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$  com concentração de  $0,01\text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila. Foi utilizada como solução eletrolítica de perclorato de tetrabutylamônio ( $\text{TBAClO}_4$ )  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  em diclorometano ou acetonitrila. Os voltamogramas foram obtidos a partir de soluções de  $0,001\text{ mol L}^{-1}$ , variando a velocidade de varredura ( $5, 10, 20, 50, 100, 150, 200$  e  $250\text{ mV s}^{-1}$ ). Os valores de potencial experimental foram corrigidos para escala de eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) ao somar  $+0,467\text{ V}$  aos valores experimentais. Para corrigir os potenciais para a escala EPH realizamos a voltametria cíclica do ferroceno em diclorometano  $0,001\text{ mol L}^{-1}$  em diferentes velocidades, posteriormente calculamos o valor do potencial de oxi-redução do composto e a diferença entre o potencial do  $E_{1/2}$  experimental e do calculado (em condições semelhantes). O resultado indica o quanto o eletrodo de referência está deslocado, portanto para padronizar os potenciais de oxi-redução dos compostos para EPH precisamos somar  $+0,467\text{ V}$  ao potencial dos resultados obtidos por voltametria cíclica em solução (DQUI-UFPR). A voltametria dos filmes LB foi realizada em uma célula de Teflon<sup>®</sup> desenvolvida pelo grupo de pesquisa para

voltametria de filmes, onde o eletrodo de referência é de Ag/AgCl (NaCl 3 mol L<sup>-1</sup>), eletrodo de trabalho é o filme LB depositado sobre FTO em uma solução eletrolítica aquosa de KNO<sub>3</sub> ou KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, um fio de platina foi utilizado como contra-eletrodo. Os valores de potencial experimental foram corrigidos para eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) ao somar +0,117 V aos valores experimentais. A correção para EPH se dá a partir da diferença do valor de  $E \frac{1}{2}$  de uma solução de hexacianoferrato(III) de potássio (1 mmol L<sup>-1</sup>) obtido experimentalmente, do valor calculado (obtidos em condições semelhantes).

Os espectros de Raman dos ligantes, complexos e a micrografia do filme do cluster foram obtidos no equipamento WiTec alpha 300R equipado com uma câmera EMCCD e um detector CCD (Dispositivo de carga acoplada), utilizando os lasers de 532 e 633 nm com potência de 31 μW como fonte de excitação, e lente de aumento de 10x (imagem) alocado no Centro de Microscopia Eletrônica – UFPR (CME).

Os experimentos de fluorescência em solução foram obtidos nos espectrofotômetros de fluorescência Varian Cary Eclipse- IQ da UTFPR, e no espectrofluorímetro Shimadzu modelo RF5301-PC, do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LAPS-UFPR), todos com lâmpada de Xe, utilizando uma cubeta de quartzo com as quatro faces polidas de 1 cm de caminho óptico. Os espectros foram coletados com diferentes aberturas de fenda (*slit*) de excitação e emissão, um  $\Delta\lambda = 20$  nm (entre  $\lambda_{excitação}$  e  $\lambda_{emissão}$ ). O clorofórmio e diclorometano foram utilizados como solventes para os experimentos em solução, e as amostras foram desaeradas com nitrogênio. Os espectros de fluorescência dos filmes LB, foram realizados no equipamento Shimadzu modelo RF5301-PC, utilizando um acessório para suporte da placa que deixa o filme inclinado com um ângulo de 45° entre a fonte de excitação e o detector (LAPS-UFPR).

As imagens obtidas por BAM em um Microscópio de Ângulo de Brewster Accurion Nanofilm EP4, utilizando como fonte de iluminação um laser de 658 nm e como lente uma Ultra-objetiva de 10x, conectados a uma cuba de Langmuir KSV minitrough (2 barreiras) especialmente adaptada ao equipamento. Permitindo a visualização da formação do filme em tempo real à medida que ocorre a compressão da barreira a velocidade de 10 mm min<sup>-1</sup>. As condições de deposição da solução sobre a subfase aquosa são idênticas às utilizadas em nosso laboratório. O equipamento está instalado em uma sala limpa classe 10.000

do Grupo de Polímeros Bernhard Gross (IFSC- USP de São Carlos). Estes experimentos e os de PM-IRRAS na subfase aquosa foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior do IFSC (USP- São Carlos).

A otimização geométrica das estruturas de: **Ru<sub>3</sub>Oiso1**, **iso1**, **NFT1**, **ACH1** e **ACH2** foram realizadas utilizando o programa Orca 4.1 por DFT (*Density Functional Theory*), utilizando função de base def2-SVP e funcional B3LYP. Para gerar o mapa de potencial eletrostático do **ACH1** e **ACH2** utilizamos o programa MoCalc2012 com interface com o Orca 4.1, utilizando função de base def2-SVP e funcional M06L para os cálculos e o programa Jmol para visualizar as estruturas.

## 4. RESULTADOS

Os ligantes propostos **NFT1**, **NFT2**, **ACH1** e **ACH2**, bem como os complexos **RuNFT1**, **RuNFT2**, **RuACH1**, **RuACH2**, **RuDiso 1**, **Ru<sub>3</sub>Oiso1** foram sintetizados, purificados e caracterizados.

Os compostos **azo1**, **azo2**, **L4** e **RuL4**, foram caracterizados por diversas técnicas durante o mestrado. Neste trabalho apresentaremos alguns resultados de isomerização em solução por RMN de <sup>1</sup>H e infravermelho, resultados de caracterização dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, além de resultados de isomerização e *annealing* para os filmes LB dos compostos por técnicas de infravermelho, UV-Vis e voltametria cíclica.

Os resultados e discussões foram divididos em 4 subitens: Cluster de Rutênio; Ligantes Derivados de 1,3,4- Naftooxadiazol e Acilhidrazonas; Complexos Bisbipiridínicos de Rutênio derivados de 1,3,4-naftooxadiazol, acilhidrazonas e 1,3,4-oxadiazol; Ligantes e Complexo Derivados de Azobenzeno. Dentro dos subitens, os resultados foram divididos por técnicas de caracterização.

### 4.1 CLUSTER DE RUTÊNIO

O cluster de rutênio foi sintetizado e os resultados descritos a seguir oriundos das caracterizações foram realizados para verificar a obtenção da estrutura idealizada, além de estudos por diferentes técnicas dos compostos em solução, em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett.

#### 4.1.1 Análise de CHN e Espectrometria de massas

Os resultados de análise elementar CHN atestam para a pureza aceitável do cluster **Ru<sub>3</sub>Oiso1**. Para Ru<sub>3</sub>O<sub>15</sub>N<sub>5</sub>C<sub>47</sub>H<sub>61</sub>PF<sub>6</sub> (MM = 1384,32 g mol<sup>-1</sup>) os valores obtidos foram %C: 41,05 (40,78), %H: 4,22 (4,44) e %N: 5,28 (5,06), experimental (calculado).

O espectro de massas do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** (FIGURA 17) apresentou o pico do íon molecular em m/z M<sup>+</sup> = 1240,1125 g mol<sup>-1</sup> (massa calculada de 1239,3557 g mol<sup>-1</sup> [Ru<sub>3</sub>O<sub>15</sub>N<sub>5</sub>C<sub>47</sub>H<sub>61</sub>]<sup>1+</sup>) atribuído ao fragmento **[Ru<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>2</sub>(iso1)]<sup>+</sup>** com característica de distribuição isotópica do rutênio, FIGURA 18. Observamos

outro pico em  $m/z$   $M^+ = 911,8991$  g mol<sup>-1</sup> atribuído ao fragmento  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{py})]^+$  devido à quebra do ligante **iso1** na ligação entre a piridina e o anel 1,3,4-oxadiazol. Foi observado que ao variar a energia de ionização (20 eV) o primeiro fragmento corresponde a perda de uma piridina  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_1(\text{iso1})]^+$ , e ao aumentar a energia de ionização (30 ou 40 eV) foi observado o fragmento  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2]^+$  relativo a saída do ligante **iso1**.

FIGURA 17 - Espectro ESI-MS do íon  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{iso1})]^+$

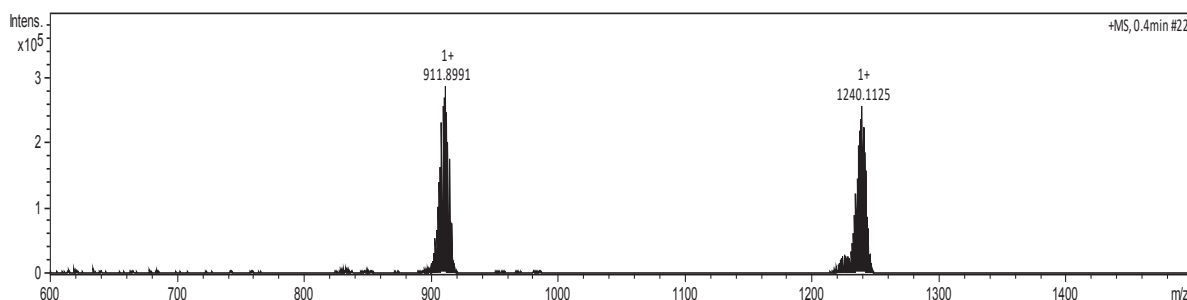
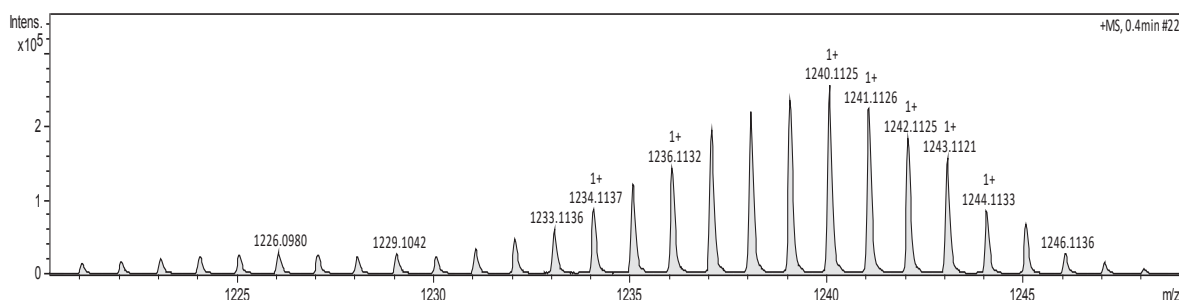


FIGURA 18 - Espectro ESI-MS (experimental) do pico expandido, centrado em  $m/z$  1240,1125 g mol<sup>-1</sup> do íon  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{py})_2(\text{iso1})]^+$



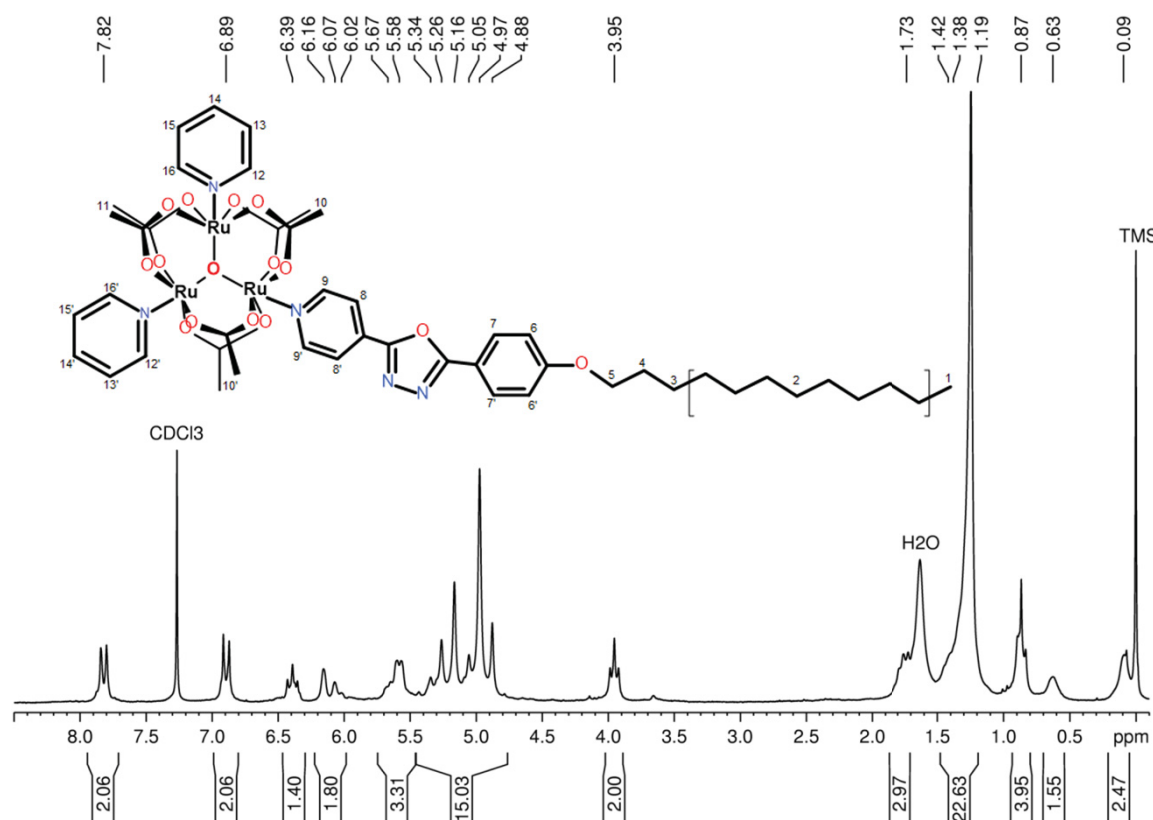
#### 4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear

Os deslocamentos químicos no espectro de RMN de hidrogênios do cluster (FIGURA 19) são similares aos resultados obtidos por outros autores de complexos análogos (Alexiou e Toma, 1997; Naidek, 2015; Toma et al., 2001). Para complexos menos simétricos com carga total igual a 1+ como é o caso deste complexo, os sinais de H dos acetatos aparecem desblindados em relação aos ligantes livres que aparecem em 2,1 ppm deslocando para 4,88 a 5,34 ppm no complexo. Já os H das piridinas, que nos ligantes livres aparecem na região de 7 a 9 ppm, são fortemente blindados aparecendo perto de zero, em 0,09 e 0,63 ppm no complexo. Este fenômeno é observado devido a anisotropia paramagnética, onde o cluster apresentam apenas 1 elétron desemparelhado, devido às ligações



dos centros de rutênio com o oxigênio central e os ligantes acetato em ponte (Alexiou e Toma, 1997; Naidek, 2015; Toma et al., 2001). A atribuição tentativa para o cluster de rutênio apresentou sinais de hidrogênio em:  $^1\text{H}$  RMN (200 MHz, 303 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  ppm: 0,09 (2H, Py-L- $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_9$ ); 0,63 (1H, Py- $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_{12}$ ); 0,87 (t,  $J = 6.5$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_1$ ); 1,19-1,38 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_2$ ); 1,42 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_3$ ); 1,73 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $\text{H}_4$ ); 3,95 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ,  $\text{H}_5$ ); 4,88; 4,97; 5,05; 5,16; 5,26; 5,34 (m, 15H,  $\text{H}_{10,10',11}$ ); 5,58 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H, Py-H,  $\text{H}_{15,15'}$ ); 5,67 (m, 1H, py-H,  $\text{H}_{13'}$ ); 6,02 (m, 1H, py-H,  $\text{H}_{12}$ ); 6,16 (m, 1H, py-H,  $\text{H}_{13}$ ); 6,39 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, py-H,  $\text{H}_8$ ); 6,89 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_6$ ); 7,82 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_7$ ).

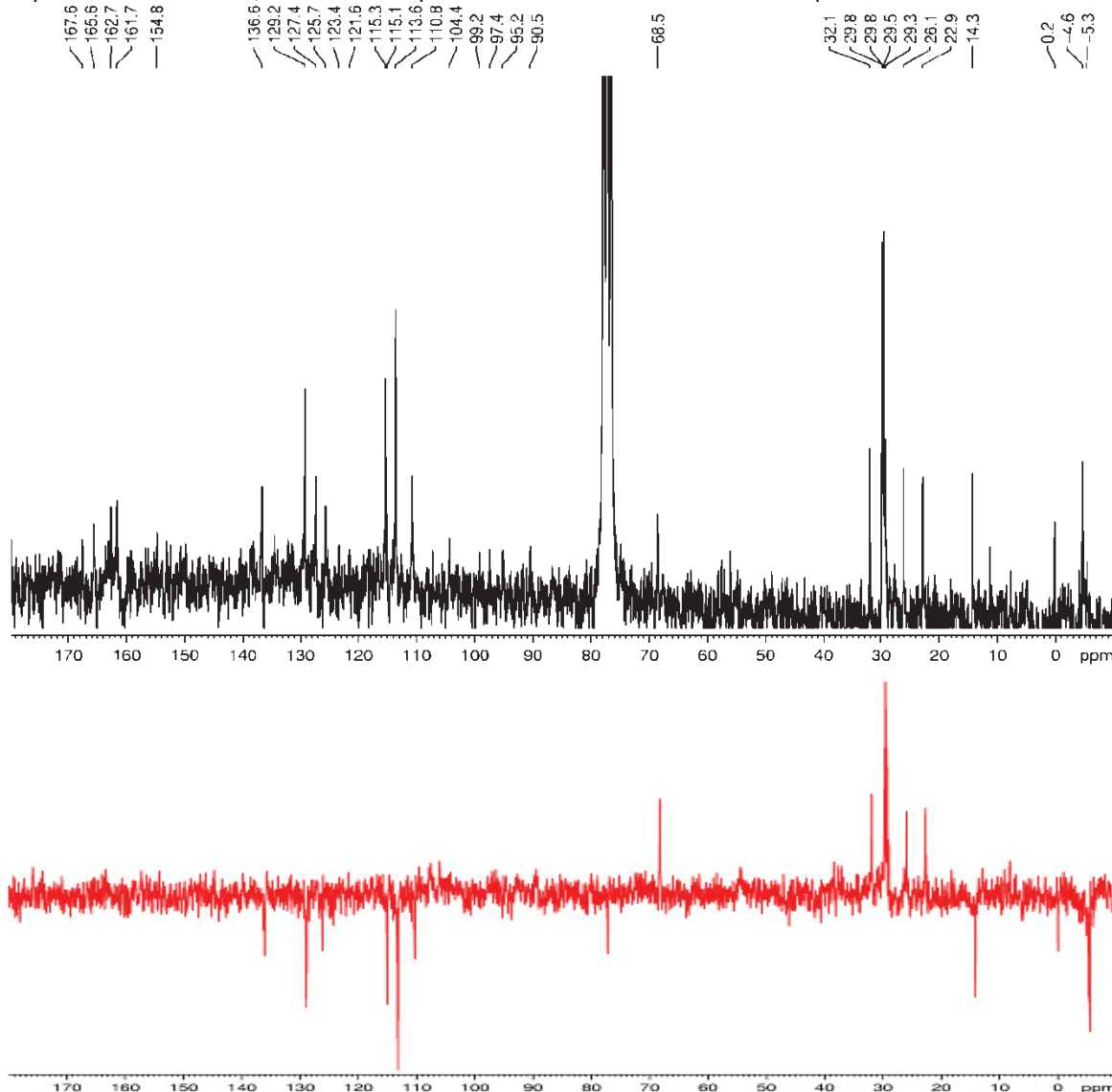
FIGURA 19 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do complexo **Ru<sub>3</sub>Oiso1** em  $\text{CDCl}_3$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno



Foram realizados experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  e DEPT 135. O experimento de DEPT 135 (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*) que consiste em uma sequência de pulsos a um ângulo de  $135^\circ$ , que permite a separação dos carbonos metilênicos ( $\text{CH}_2$ ) de um lado do espectro (para cima), e os carbonos metílicos ( $\text{CH}_3$ ) e metínicos ( $\text{CH}$ ) do outro lado (para baixo). Esta técnica permite a transferência de polarização do hidrogênio para os  $^{13}\text{C}$ , resultando em um espectro de carbono que os diferencia pelo número de

hidrogênios acoplados, em geral são observados pequenos deslocamentos dos sinais, além da diminuição da intensidade dos sinais, problemas estes inerentes a técnica. Os sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$  negativos foram atribuídos as metilas dos acetatos por comparação aos resultados de Nikolaou (2002) que realizaram experimentos mais sofisticados de correlação o HETCOR, que correlaciona  $^1\text{H}$  ligados diretamente a  $^{13}\text{C}$ . Deslocamentos de  $^{13}\text{C}$  RMN (50,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: -5,4 ( $\text{CH}_3$ ); -5,3 ( $\text{CH}_3$ ); -4,6 ( $\text{CH}_3$ ); 0,2 ( $\text{CH}_2$ ); 14,3 ( $\text{CH}_3$ ); 22,9 ( $\text{CH}_2$ ); 26,1 ( $\text{CH}_2$ ); 29,3 ( $\text{CH}_2$ ); 29,5 ( $\text{CH}_2$ ); 29,7 ( $\text{CH}_2$ ); 29,8 ( $\text{CH}_2$ ); 32,1 ( $\text{CH}_2$ ); 68,5 ( $\text{CH}_2$ ); 90,5 ( $\text{CH}$ ); 95,2 ( $\text{CH}$ ); 97,4 ( $\text{CH}_2$ ); 99,2 ( $\text{CH}_2$ ); 104,4 ( $\text{CH}$ ); 110,8 ( $\text{CH}$  ou  $\text{CH}_3$ ); 113,6 ( $\text{CH}$  ou  $\text{CH}_3$ ); 115,1 ( $\text{CH}$  ou  $\text{CH}_3$ ); 115,3 ( $\text{CH}$  ou  $\text{CH}_3$ ); 121,6 ( $\text{CH}_2$ ); 123,4 ( $\text{CH}$  ou  $\text{CH}_3$ ); 125,7 ( $\text{CH}$  ou  $\text{CH}_3$ ); 127,4 ( $\text{CH}_2$ ); 129,2 ( $\text{CH}$  ou  $\text{CH}_3$ ); 136,6 ( $\text{CH}$  ou  $\text{CH}_3$ ); 154,8; 161,7; 162,7; 165,6; 167,6 (FIGURA 20).

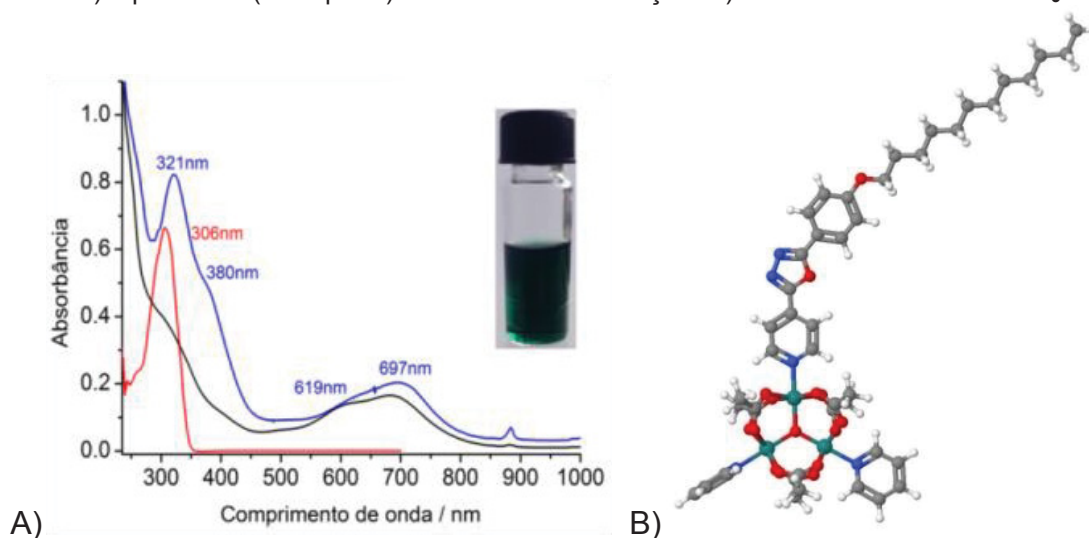
FIGURA 20 - Espectro de RMN do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** em  $\text{CDCl}_3$  com 0,1% de tetrametilsilano (TMS) como padrão interno a 50,6 MHz. Linha preta do  $^{13}\text{C}$ . Linha vermelha do experimento de DEPT 135



#### 4.1.3 Espectroscopia eletrônica UV-Vis

O resultado obtido por espectroscopia UV-Vis do ligante livre **iso1** apresentou banda de absorção em 306 nm atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  com  $\epsilon$  de 24320 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. O espectro eletrônico do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** (FIGURA 21A) apresenta 4 bandas de absorção. As bandas foram atribuídas levando em consideração a absorvidade molar ( $\epsilon$ ). A banda em 321 nm com  $\epsilon$  de 18260 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> foi atribuída à transição de carga MLCT Ru $\rightarrow$ py. A banda em 380 nm com  $\epsilon$  de 10414 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> foi atribuída à transição interna do ligante **iso1** que se coordena ao centro de rutênio estabilizando o orbital  $\pi^*$ . As bandas em 619 nm com  $\epsilon$  de 2953 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> e 697 nm com  $\epsilon$  de 4167 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> foram atribuídas à transição de carga intra-cluster (ICCT).

FIGURA 21 – A) Espectro eletrônico em diclorometano do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** (linha azul), do **iso1** (linha vermelha) e precursor (linha preta). Inserida foto da solução. B) Estrutura otimizada do **Ru<sub>3</sub>Oiso1**



Ao compararmos o espectro eletrônico deste composto com outros clusters já estudados no nosso grupo de pesquisa, observamos mudanças no perfil das bandas devido às contribuições eletrônicas do ligante **iso1**. Esse comportamento pode ser devido a rigidez do ligante, que ao se coordenar ao rutênio não sobrepõe os orbitais de forma efetiva, causando desdobramentos dos níveis de energia disponíveis para transição eletrônica. O ligante **iso1** não permite esse arranjo espacial e a otimização de geometria do cluster por cálculos DFT reforça esta hipótese da não coplanaridade (FIGURA 21B). Neste cluster com o ligante 1,3,4-oxadiazol foi observado o perfil de 4 bandas, atribuído a uma menor simetria do cluster, devido a rigidez do ligante **iso1**. No cluster análogo, em que

um dos ligantes é do tipo azobenzeno (**azo1**), foi constatado o perfil de apenas 2 bandas em 383 e 700 nm (Naidek, 2015), isso pode ser atribuído a mobilidade do ligante que permite uma distorção entre o grupo azo, para promover a coordenação da piridina terminal ao centro metálico.

#### 4.1.4 Cuba de Langmuir e UV-Vis dos filmes Langmuir-Blodgett

Desenvolvemos um estudo do cluster **Ru<sub>3</sub>Oiso1** como filme de Langmuir. O cluster apresentou isoterma ( $\Pi-A$ ), com fase líquido expandido (LE) iniciando em área por molécula de 589 Å<sup>2</sup> (FIGURA 22A), mudando a inclinação da curva em 303 Å<sup>2</sup>, que pode estar associada a uma mudança na orientação da molécula sobre a água. A região líquido condensado (LC) aparece em 127 Å<sup>2</sup>. O colapso do filme foi observado na pressão de superfície ( $\Pi$ ) de 40 mN m<sup>-1</sup>. A área por molécula encontrada para esse filme foi de 162 Å<sup>2</sup>, valor menor do que o encontrado para o cluster [Ru<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>2</sub>**azo1**]<sup>+</sup> estudado no grupo, com A= 204 Å<sup>2</sup> (Naidek et al., 2014). A diminuição da área por molécula pode estar relacionada com a rigidez e linearidade do ligante coordenado **iso1**.

Foram realizados cinco ciclos do experimento de compressão e decompressão (FIGURA 22B) a velocidade de 100 cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup> até a pressão de superfície de 20 mN m<sup>-1</sup>. Observamos que as interações intermoleculares são parcialmente reversíveis para esse filme, pois a curva da isoterma não fica no mesmo lugar mudando a área por molécula.

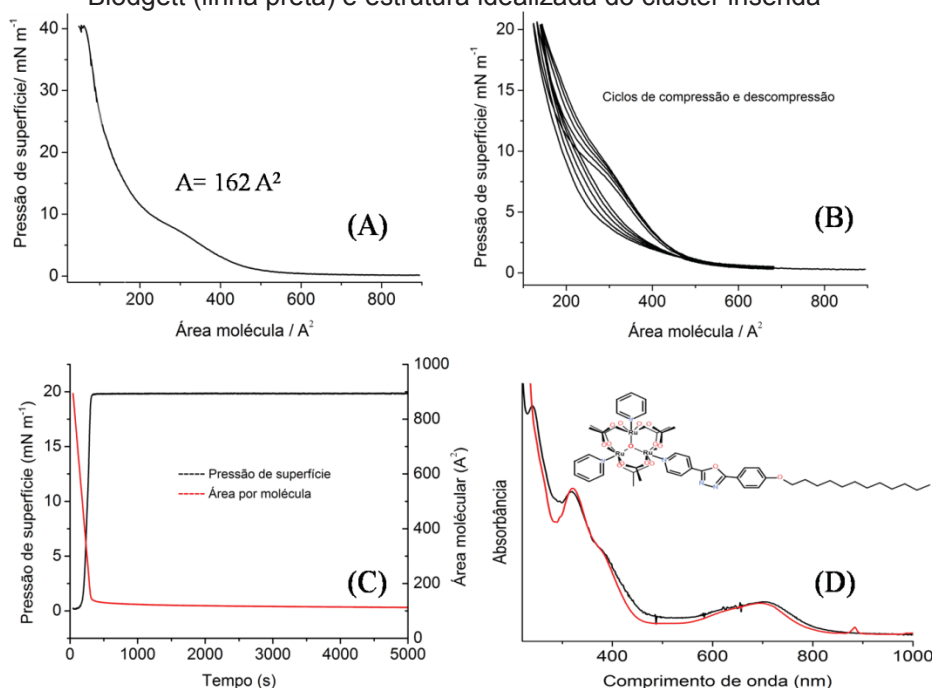
Outro teste importante na investigação do filme sobre a subfase aquosa é a estabilidade do filme. Neste experimento a barreira foi comprimida até a pressão de superfície característica da região líquido condensado, mantida constante e monitorada em função do tempo, ao mesmo tempo em que é monitorada a área por molécula. A estabilidade do filme do cluster **Ru<sub>3</sub>Oiso1** foi obtida (FIGURA 22C) a pressão de superfície de 20 mN m<sup>-1</sup>, no tempo de 5000 segundos, apresentando uma diminuição de área por molécula de 13%, podendo ser devido a uma sobreposição das moléculas (colapso) ou um rearranjo da molécula na subfase aquosa.

O resultado da triplicata dos experimentos e análise dos resultados permitiu verificar que o filme do cluster sob a subfase aquosa é estável,

permitindo que depositássemos o filme sobre diferentes substratos para as caracterizações por: UV-Vis, fluorescência, IRRAS, Raman e voltametria cíclica.

O espectro de absorção (FIGURA 22D) do filme Langmuir-Blodgett do cluster **Ru<sub>3</sub>Oiso1** comparado aos resultados obtidos em solução, apresentou deslocamento batocrômico das bandas ICCT de  $\Delta\lambda = 6$  nm (de 697 para 703 nm), característico de agregados do tipo J-. O filme de Langmuir do ligante **iso1** estudado por outro membro do grupo (Hoffmeister, 2015) apresentou uma área por molécula de  $A = 39 \text{ \AA}^2$ . O espectro de absorção do filme LB do **iso1** com máximo de banda  $\pi\text{-}\pi^*$  em 293 nm deslocou  $\Delta\lambda = 13$  nm do espectro em solução (306 nm), um deslocamento hipsocrômico característico de agregados tipo H- (Cesca et al., 2020).

FIGURA 22 - Cluster **Ru<sub>3</sub>Oiso1**: (A) Isoterma ( $\Pi$ -A). (B) Ciclos de compressão-descompressão ( $\Pi$ -A). (C) Curva de estabilidade de pressão de superfície e área por molécula versus tempo. (D) Espectro eletrônico da solução do cluster, em diclorometano (linha vermelha), do filme Langmuir-Blodgett (linha preta) e estrutura idealizada do cluster inserida



#### 4.1.5 Microscopia do Ângulo de Brewster (BAM)

Com o objetivo de melhor compreendermos o comportamento do filme de Langmuir do cluster na subfase aquosa, realizamos o experimento de BAM e comparamos aos resultados obtidos do ligante **iso1**. Na FIGURA 23A-B são apresentadas as isotermas ( $\Pi$ -A) desses compostos em uma cuba de Langmuir de 2 barreiras. Observamos que as isotermas do cluster (FIGURA 22A e 23B) e

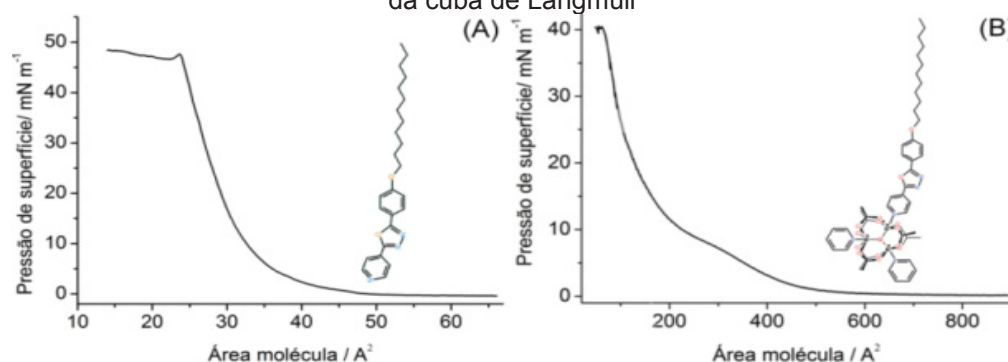
dos outros compostos foram reproduzíveis nas diferentes cubas de Langmuir, mesmo com a velocidade de fechamento da barreira 10 vezes menor, demonstrando a estabilidade dos filmes dos compostos. Os experimentos de BAM foram conduzidos com temperatura e velocidade de fechamento da barreira constante.

As imagens do filme de Langmuir do ligante **iso1** foram obtidas após espalhar 50  $\mu\text{L}$  da solução 0,45  $\text{mg mL}^{-1}$  em diclorometano e foram capturadas durante a produção da isoterma. Com isso foi possível observar a morfologia do filme associada com o aumento da pressão superficial. Quando a pressão de superfície da monocamada de **iso1** estava em 0  $\text{mN m}^{-1}$ , região que as moléculas não interagem entre si, foram observados pequenos domínios circulares (a esquerda da micrografia) e regiões com domínios maiores. Com o fechamento da barreira os domínios foram coalescendo até formar um filme homogêneo, mostrado a esquerda da micrografia, na pressão de superfície de 0,5  $\text{mN m}^{-1}$ . Em outras regiões do filme foram observadas texturas que podem ser associadas com a rugosidade, que indica o empacotamento das moléculas. Na pressão de superfície de 12,8  $\text{mN m}^{-1}$  (fase líquido expandido (LE)) observou-se um filme homogêneo e altamente rugoso, com estrias orientadas em diferentes direções. Isso pode ser um indicativo de aglomerados de moléculas empacotadas em diferentes regiões, devido ao formato curvo do esqueleto do **iso1**, dificultando a aproximação das moléculas. Na pressão de superfície de 19,2  $\text{mN m}^{-1}$  para 29,5  $\text{mN m}^{-1}$  (líquido condensado (LC)) observamos a diminuição das estrias e um aumento de rugosidade do filme. Na pressão de 47,8  $\text{mN m}^{-1}$  (estado sólido) foi observado uma textura que sugere a sobreposição das moléculas formando multicamadas. As imagens indicam a formação de uma monocamada homogênea na interface aquosa, que durante a compressão da barreira alinha as moléculas, resultando em um filme com alto empacotamento lateral, devido ao aumento da rugosidade do filme.

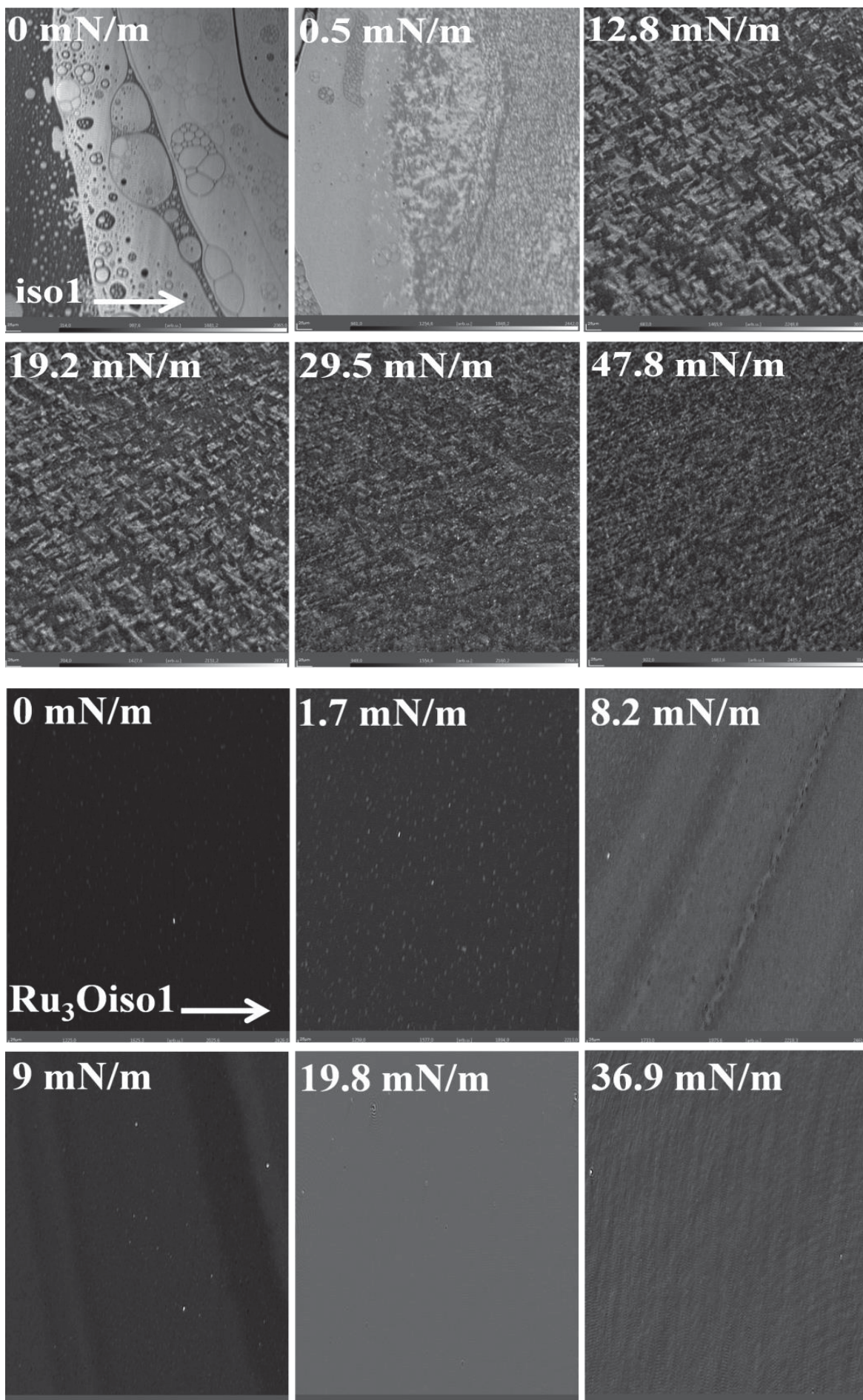
A monocamada do cluster **Ru<sub>3</sub>Oiso1** obtida após espalhar 40  $\mu\text{L}$  da solução 0,65  $\text{mg mL}^{-1}$  em diclorometano a pressão de superfície de 0  $\text{mN m}^{-1}$  apresenta um filme com pequenos pontos mais claros distribuídos de forma homogênea. Esses pontos mais claros possuem maior espessura, pois devido a forma que as imagens são obtidas indicam que esses pontos são atribuídos a domínios de fase condensada (Vollhardt, 2018), que coexistem na fase gasosa do

filme. Essa interpretação é possível, pois o experimento gera imagens por meio da reflexão da luz e com a subfase aquosa limpa é feita calibração do ângulo de incidência do laser, deste modo a água é representada nas imagens como região preta com “altura” zero e com o aumento de intensidade de brilho atribui-se de forma qualitativa o aumento de espessura da camada. Na pressão de superfície de  $1,7 \text{ mN m}^{-1}$  foi observado um aumento de brilho do filme, indicando um aumento de espessura da monocamada. Na pressão de superfície de  $8,2$  e  $9 \text{ mN m}^{-1}$  foi observado faixas mais claras no filme, e os pontos circulares agora aparecem pretos (devido ao ajuste do brilho). Ao observarmos o perfil da isoterma do cluster nessa faixa de pressão, verificamos uma inclinação da isoterma, também chamado de região de transição de fase. Nesta região coexistem a fase líquido expandido (LE) e a fase líquido condensada (LC) (Daear et al., 2017; Roldán-carmona et al., 2012; Vollhardt, 2018). Na pressão de superfície de  $19,8 \text{ mN m}^{-1}$  (região LC) tem-se um filme homogêneo com alguns cristalitos (pontos mais claros) que estão sendo espremidos para fora da monocamada. Na  $\Pi = 36,9 \text{ mN m}^{-1}$  (região sólida) foi observado listras no filme indicando a formação de multicamadas. De modo geral a interpretação dos resultados se dá com centenas de imagens coletadas, além da correlação do aspecto do filme durante o experimento com o perfil da isoterma.

FIGURA 23 - (A) Isoterma ( $\Pi$ -A) do **iso1**. (B) Isoterma ( $\Pi$ -A) do **Ru<sub>3</sub>Oiso1**. Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **iso1** e do complexo **Ru<sub>3</sub>Oiso1** na subfase aquosa da cuba de Langmuir









#### 4.1.6 Espectroscopia de PM-IRRAS do filme de Langmuir

A espectroscopia de PM-IRRAS acoplada a cuba de Langmuir auxilia no entendimento da orientação das moléculas sobre a água, em conjunto com os dados dos experimentos da isoterma ( $\Pi$ - $A$ ), estabilidade da cuba de Langmuir e os dados de BAM.

Para a atribuição das bandas é importante conhecer o espectro de infravermelho das moléculas por outras técnicas como, por exemplo, transmissão, DRIFT (Espectroscopia no Infravermelho por reflectância difusa) do pó ou PM-IRRAS dos filmes LB, pois o espectro possui bandas para cima e para baixo, o que pode confundir na atribuição. Embora a orientação da molécula na subfase aquosa não seja necessariamente a mesma no substrato sólido.

A técnica de PM-IRRAS na cuba de Langmuir fornece um único espectro, que resulta da diferença dos espectros s-polarizado e p-polarizado da amostra. Isto permite obter no mesmo espectro, bandas de estiramentos de átomos que têm o momento de dipolo orientados perpendicular e paralelo a superfície aquosa (Ceridório et al., 2010; Griffiths e Haseth, 2007).

Com a técnica de PM-IRRAS não é possível determinar o ângulo exato de inclinação que a molécula se encontra em relação à normal, na pressão de superfície escolhida, mas nos fornece informações aproximadas. Para moléculas mais rígidas é possível estimar o perfil do esqueleto carbônico devido aos ângulos de ligação dos carbonos  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ .

Os espectros de infravermelho PM-IRRAS da FIGURA 24 são do **iso1** (em preto) e do cluster **Ru<sub>3</sub>Oiso1** (em vermelho). Os espectros foram obtidos quando os filmes de Langmuir estavam na pressão de líquido condensado (LC), com pressão de superfície de  $35 \text{ mN m}^{-1}$  para **iso1** e pressão de superfície de  $20 \text{ mN m}^{-1}$  para **Ru<sub>3</sub>Oiso1**.

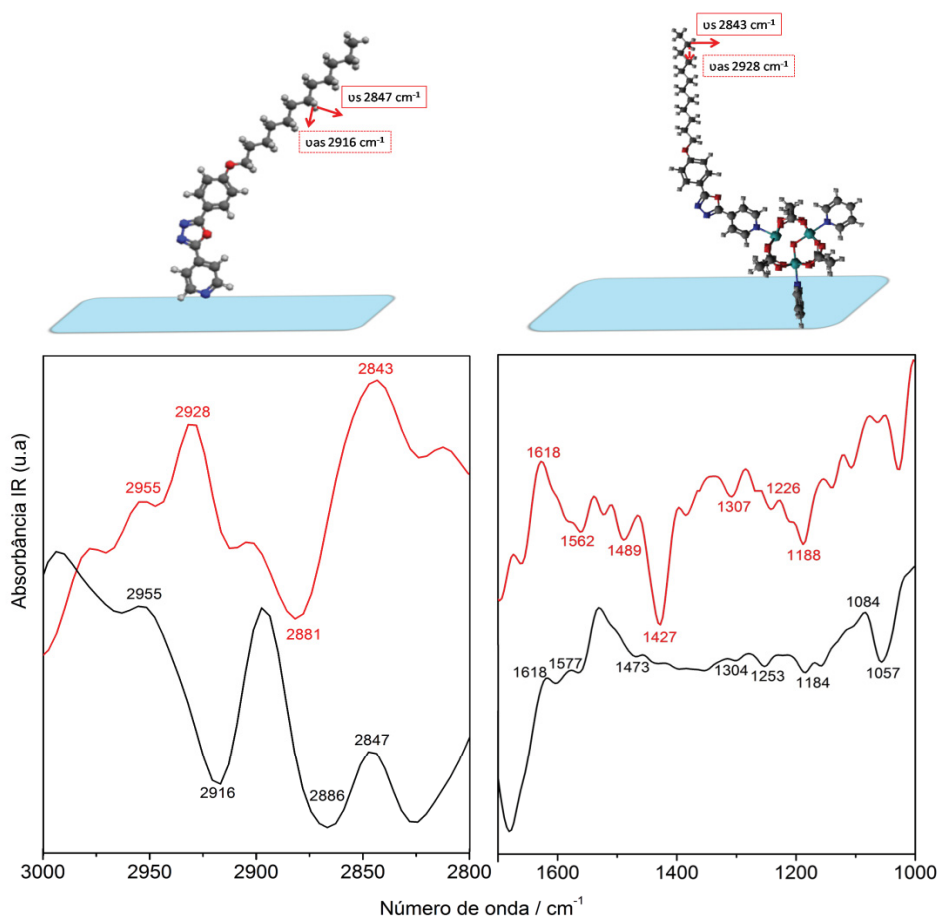
Analisando o espectro do **iso1** foi observado que os estiramentos  $\nu_s\text{CH}_2$  em  $2847 \text{ cm}^{-1}$  tem uma banda positiva no espectro, isso significa que o momento de dipolo de transição está orientado paralelo a subfase aquosa (Payan e Desbat, 1996). A banda dos estiramentos  $\nu_{as}\text{CH}_2$  em  $2916 \text{ cm}^{-1}$  está orientada para baixo (negativo) indicando que o momento de dipolo de transição está orientado perpendicular a subfase aquosa (Payan e Desbat, 1996). O estiramento simétrico do  $\nu_s\text{CH}_3$  aparece em  $2886 \text{ cm}^{-1}$  e o assimétrico do  $\nu_{as}\text{CH}_3$  em  $2955 \text{ cm}^{-1}$ . Na

FIGURA 24 fizemos uma tentativa de atribuição da orientação da molécula de **iso1** sobre a água, vale ressaltar que a ligação do éter C-O-C tem giro livre e na pressão em que foi coletado os espectros as moléculas estão empacotadas.

Na região abaixo de  $1700\text{ cm}^{-1}$  foram observadas bandas de baixa intensidade, indicando que a estrutura da região aromática tem uma inclinação aproximadamente a  $45^\circ$  em relação à normal (A Figura 4 auxiliou na interpretação da inclinação). A banda negativa em  $1057\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento  $\nu_{\text{COC}}$  do éter indica que o momento de dipolo de transição está mais perpendicular a superfície aquosa (Payan e Desbat, 1996).

Observando o espectro de PM-IRRAS do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** atribuímos que os estiramentos  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$  aparecem em  $2843\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  em  $2928\text{ cm}^{-1}$  ambas bandas positivas indicando que o momento de dipolo de transição desses estiramentos estão paralelos a normal. Se compararmos as bandas  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  de ambos é possível atribuir que o esqueleto carbônico alifático do cluster está em uma orientação diferente do ligante, em relação a subfase aquosa. O estiramento simétrico do  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$  aparece em  $2881\text{ cm}^{-1}$  perpendicular à água e o assimétrico  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$  em  $2955\text{ cm}^{-1}$  paralelo a água. As bandas em  $1489$  e  $1427\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos dos acetatos, tem os momentos de dipolo de transição orientados perpendicular à superfície aquosa. A intensidade da banda em  $1427\text{ cm}^{-1}$  é três vezes maior em relação a banda em  $1489\text{ cm}^{-1}$ . Para estimarmos a inclinação da molécula sobre a subfase aquosa levamos em consideração: a área por molécula obtida das isotermas, a direção dos estiramentos  $\text{CH}_2$  e as intensidades relativas das bandas dos acetatos. Ao compararmos os espectros de infravermelho do pó e do filme LB do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** verificamos que as intensidades dos acetatos são idênticas, mas quando sobre a subfase aquosa observamos mudanças, atribuída a orientação da molécula sobre a água nessa pressão de superfície. Indicamos setas vermelhas nas estruturas otimizadas da FIGURA 24, referentes aos momentos de dipolo de transição dos  $\text{CH}_2$ , um orientado no plano do papel ( $\nu_{\text{s}}$ ) e o outro orientado saindo do plano ( $\nu_{\text{as}}$ ), mas ortogonais entre si (Tolstoy et al., 2003). A partir da análise dos dados, atribuímos que a estrutura do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** está orientada sobre a água conforme sugestão de inclinação da FIGURA 24. Outras atribuições das bandas estão apresentadas na TABELA 1-APÊNDICE 1.

FIGURA 24 - Espectros PM-IRRAS do filme de Langmuir no estado condensado: **iso1** (linha preta) na pressão de 35 mN m<sup>-1</sup>, e do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** (linha vermelha) na pressão de 20 mN m<sup>-1</sup>. Acima estruturas dos compostos **iso1** e **Ru<sub>3</sub>Oiso1** simulando a orientação sobre a subfase aquosa



#### 4.1.7 Espectroscopia no infravermelho do pó e IRRAS do filme LB

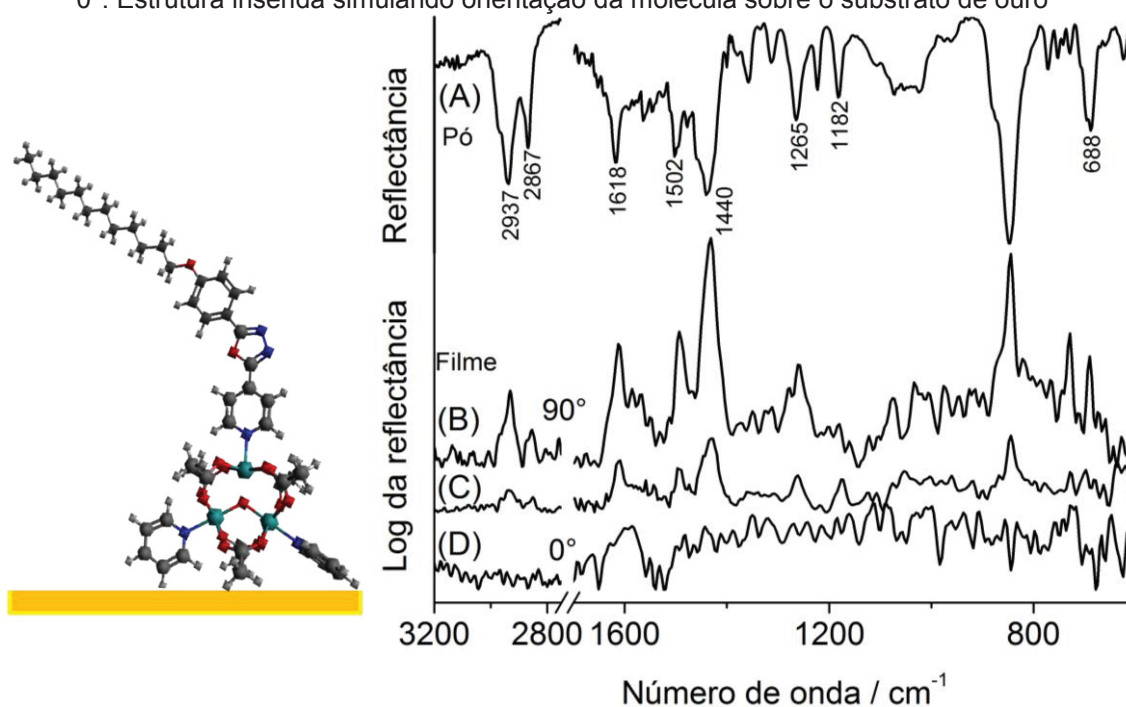
Os espectros de infravermelho do cluster (**Ru<sub>3</sub>Oiso1**) em pó e no filme LB demonstraram alguns deslocamentos de bandas, por exemplo, a banda em 1502 cm<sup>-1</sup> atribuída ao νCN, as bandas em 1479 e 1440 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos acetatos no pó, deslocam para 1531, 1492, 1431 cm<sup>-1</sup> no filme LB. Esses deslocamentos podem estar relacionados às interações das moléculas que formam agregados moleculares, ou devido às interações das monocamadas. As bandas dos estiramentos dos grupos ν<sub>s</sub>CH<sub>2</sub> em 2867 cm<sup>-1</sup> no pó, desloca para 2858 cm<sup>-1</sup> no filme LB, as bandas dos outros estiramentos da região alifática não apresentaram deslocamento significativo.

Ao compararmos os espectros de infravermelho do filme LB, que foram obtidos com feixe de luz polarizada em 90° e 0° (em relação à normal) e com o feixe de luz sem polarizar, observamos de modo geral um aumento de intensidade das bandas na polarização de 90°. No espectro com luz polarizado

em  $0^\circ$  são observadas bandas de baixa intensidade. As bandas atribuídas aos acetatos  $1479$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$  (FIGURA 25) apresentam entre si intensidades relativas equivalentes as observadas nos espectros do cluster em pó, a diferença de intensidade dessas bandas pode estar relacionada a distribuição espacial dos 6 acetatos, a maioria deles está mais desimpedido devido à dificuldade de aproximação das outras moléculas. Alguns momentos de dipolo de transição dos acetatos estão orientados paralelos (espectro polarizado a  $0^\circ$ ) e outros perpendicular a normal (espectro polarizado a  $90^\circ$ ). A estrutura inserida na FIGURA 25 com estimativa da orientação do cluster depositado sobre o ouro.

No espectro de IRRAS polarizado em  $90^\circ$  do filme LB do cluster (FIGURA 25B), na região em torno de  $1225\text{ cm}^{-1}$  (região atribuída as vibrações de CO e CN) não foram observadas bandas bem definidas. Isto pode estar relacionado com a dificuldade de vibração das moléculas devido ao empacotamento do filme, ou mesmo que os modos vibracionais que apareceriam nesta região não estão alinhados com a polarização do laser, portanto não são visíveis no espectro. A região abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  apresenta algumas mudanças no espectro polarizado a  $90^\circ$ , indicando que os momentos de dipolo de transição estão orientados preferencialmente na polarização empregada. Outras atribuições são apresentadas na TABELA 1 do APÊNDICE 1.

FIGURA 25 - Espectros FTIR do **Ru<sub>3</sub>Oiso1**. (A) Espectro do pó por reflectância difusa. Espectros do filme LB obtidos por IRRAS: (B) polarização em  $90^\circ$ , (C) Sem polarização, (D) polarização em  $0^\circ$ . Estrutura inserida simulando orientação da molécula sobre o substrato de ouro



#### 4.1.8 Espectroscopia Raman do pó e filme LB

O espectro de Raman do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** em pó com laser de 633 nm não foi observado. No filme LB foram observadas apenas três bandas em 1615, 305 e 295 cm<sup>-1</sup>. Para o ligante livre não foram observadas bandas nos espectros de Raman em ambos os laser utilizados 532 e 633 nm, devido à alta fluorescência.

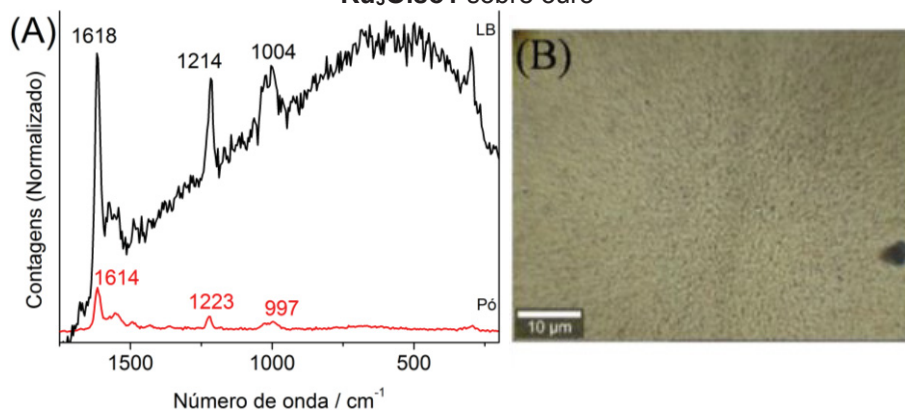
Os espectros de Raman do cluster com laser de 532 nm em pó e em filme LB presentes na FIGURA 26A, demonstraram uma intensificação das bandas do filme LB de 6x em relação ao pó. Esta intensificação pode estar relacionada ao aumento da área efetiva do filme LB de 20 camadas (Farias et al., 1998), pois a intensidade dos espectros Raman depende dentre outros fatores do número de espalhadores de fótons e estes podem ser expressos como o produto de sua concentração pelo volume (Faria et al., 1997). Outra hipótese pode ser devido ao efeito de Raman ressonante, porque o cluster absorve na faixa do visível, mesma região do laser utilizado para excitar a molécula (Rocha et al., 2005). As bandas (TABELA 1- APÊNDICE 1) de maior intensidade em 1614 cm<sup>-1</sup> (vCC) e 1223 cm<sup>-1</sup> (vCC) em pó e 1618 e 1214 cm<sup>-1</sup> no filme LB, apresentaram uma diminuição nas intensidades relativas no filme além do deslocamento para maior energia, isso pode estar associado a uma mudança de simetria local, possivelmente devido às interações de van der Waals pelo empacotamento das moléculas (Rocha et al., 2005).

A banda em 997 cm<sup>-1</sup> no pó atribuída ao estiramento vCC das piridinas deslocou para 1004 cm<sup>-1</sup> no filme LB. As bandas em 292 (pó) e 299 cm<sup>-1</sup> (filme LB) foram atribuídas tentativamente à respiração da unidade [Ru<sub>3</sub>O]. A atribuição desta unidade estaria coerente como descrito por Nakamoto (2009a), pois a estrutura rígida composta por 3 átomos de rutênio ligados ao oxigênio com 1 elétron desemparelhado dificulta a vibração desta unidade. Esta banda atribuída à unidade [Ru<sub>3</sub>O] já foi relatada por Nikolaou (2002), com frequência de vibração em 301 cm<sup>-1</sup>.

A micrografia do filme LB de **Ru<sub>3</sub>Oiso1** de 20 monocamadas apresentada na FIGURA 26B, indica que o filme depositado apresenta maior rugosidade do que o filme de Langmuir na pressão de deposição (FIGURA 23). Uma possível explicação para isso é devido às sucessivas deposições das monocamadas, que permitem que algumas moléculas ocupem os espaços vazios deixados nas

camadas anteriores (Naidek et al., 2014), ou imperfeições do substrato que permitem maior área de deposição. O ponto mais escuro observado na Figura 26B é atribuído a um agregado de moléculas.

FIGURA 26 - (A) Espectros Raman do **Ru<sub>3</sub>Oiso1**: em pó (linha vermelha) e do filme LB sobre ouro (linha preta) com laser de 532 nm. (B) Micrografia do filme LB de 20 camadas do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** sobre ouro



#### 4.1.9 Espectroscopia de Fluorescência: solução e filme LB

Realizamos experimentos de fluorescência do **iso1** e **Ru<sub>3</sub>Oiso1** em solução de diclorometano (desaeradas com N<sub>2</sub>) a temperatura ambiente. Também foram obtidos espectros de emissão dos compostos imobilizados em filmes LB. O espectro do **iso1** em solução de diclorometano (FIGURA 27A) apresentou emissão em 381 nm ao excitar em 306 nm, com um rendimento quântico de  $\Phi = 0,79$ . O filme LB apresentou emissão no mesmo comprimento de onda ao excitar em 306 nm, o diferencial observado é que a banda de emissão se estende até 600 nm devido a efeitos de espalhamento da luz (Zhou et al., 2014).

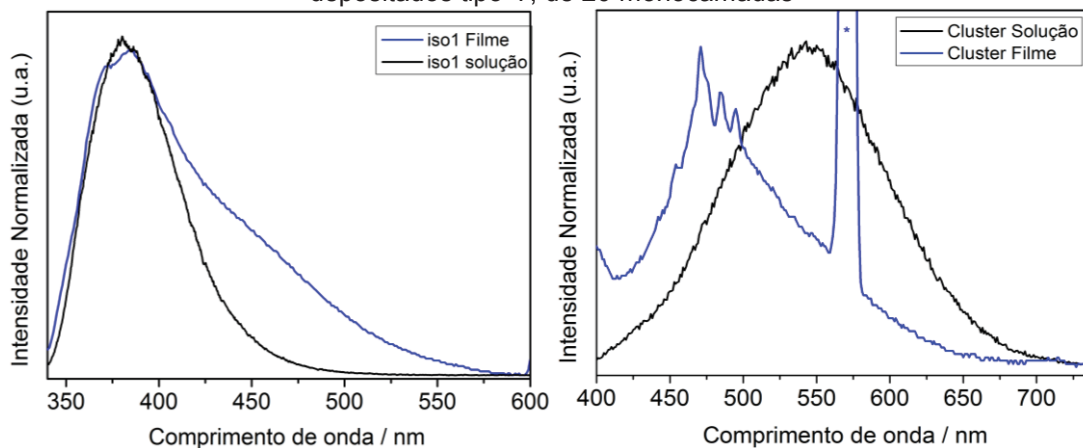
Para o cluster **Ru<sub>3</sub>Oiso1** em solução, foi observado fluorescência ao excitar na banda de absorção de 380 nm (atribuída a transição MLCT *cluster* → **iso1**), com máximo de emissão da banda em 546 nm.

Ao excitar o filme LB do cluster na banda de 380 nm foi observada uma banda de emissão com característica vibrônica com máximos em 455, 471, 485 e 495 nm (FIGURA 20B) que se estende até 650 nm, com deslocamento hipsocrômico de energia ao comparar com a solução. Uma possível explicação pode ser devido a rigidez da matriz do filme LB, que elimina a supressão de emissão, promovida pelo decaimento radiativo pelos choques entre as moléculas do composto e do solvente (Freitas et al., 2009; Lakowicz, 1999). A banda



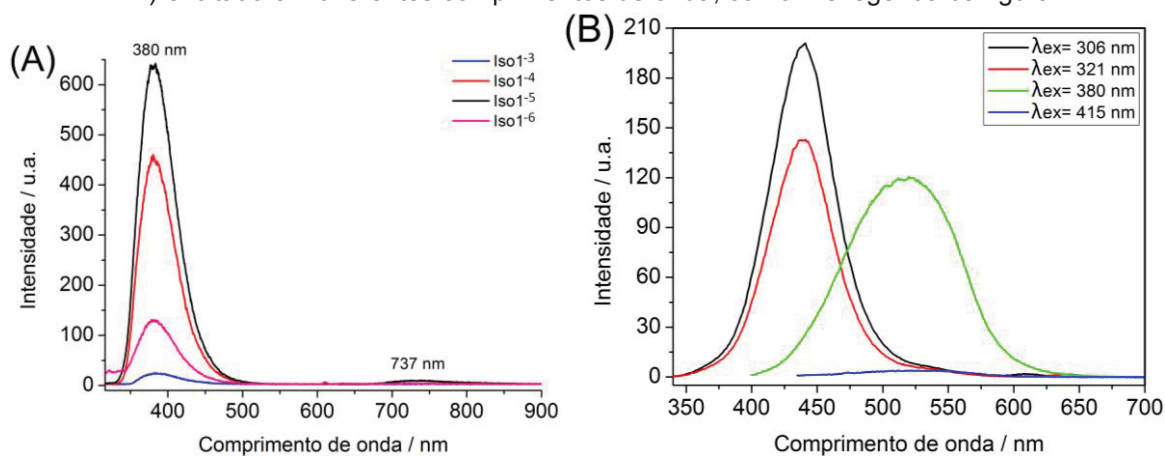
marcada com asterisco (FIGURA 27B) é oriunda de um efeito óptico da luz sobre o substrato de quartzo.

FIGURA 27 - Espectros de emissão, em solução de diclorometano (linha preta) e filme LB de 20 monocamadas (linha azul): (A) **iso1**  $\lambda_{\text{excitação}} = 306$  nm. (B) **Ru<sub>3</sub>Oiso1**  $\lambda_{\text{excitação}} = 380$  nm. Filmes depositados tipo-Y, de 20 monocamadas



A fluorescência de clusters de rutênio não é comum, desta forma fizemos experimentos variando a concentração do **iso1** e **Ru<sub>3</sub>Oiso1** de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Para o **iso1** observamos que na concentração de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> foi obtido o máximo de intensidade de fluorescência, decaindo em 80% para a concentração de  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (Cesca, 2016). Para eliminar a hipótese da fluorescência do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** ser devido a transferência de elétrons ou transferência de energia, no estado excitado do **iso1** livre para o cluster, repetimos o experimento de fluorescência acrescentando quantidades controladas de ligante **iso1** à solução do cluster (FIGURA 28A). Inicialmente adicionamos 20  $\mu$ L de **iso1** ( $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) na solução do cluster com concentração de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, excitando a solução em 306 e 321 nm observamos o surgimento de uma banda em 440 nm. Quando a solução foi excitada em 380 nm observamos uma banda larga de 400-600 nm com máximo em 517 nm. Já ao excitar em 415 nm observamos uma banda com máximo em 537 nm (FIGURA 28B). Com a contínua adição de **iso1** foi observado a banda de emissão atribuída ao ligante livre deslocar de 440 nm para ~380 nm. Desta forma concluímos que a solução inicial não apresentava ligante livre, a ponto de ser detectado pelo experimento de fluorescência (mesmo com *slit* = 10:15), desta forma concluímos que a emissão da solução do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** não é por transferência de energia ou elétrons. Iso1<sup>-3</sup>

FIGURA 28 - Espectros de emissão. (A) **iso1**  $\lambda_{ex}=306$  nm em clorofórmio, variando a concentração de  $10^{-3}$  mol L $^{-1}$  (linha azul),  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  (linha vermelha),  $10^{-5}$  mol L $^{-1}$  (linha preta), a  $10^{-6}$  mol L $^{-1}$  (linha rosa). (B) **Ru<sub>3</sub>Oiso1** na concentração de  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  com 20  $\mu$ L de **iso1** ( $10^{-4}$  mol L $^{-1}$ ) excitado em diferentes comprimentos de onda, conforme legenda da figura



Uma hipótese para o **Ru<sub>3</sub>Oiso1** apresentar fluorescência, se deve ao ligante livre **iso1** (FIGURA 28A) apresentar fluorescência em 737 nm, pois se convertermos em energia essa banda de emissão obtemos 1,68 eV, praticamente a mesma energia da banda de absorção do cluster 1,72 eV. Com o experimento que realizamos (FIGURA 28B) demonstramos que quando o ligante está coordenado e a molécula é excitada, não ocorre a redução do centro de rutênio por transferência de elétrons, o que possibilita a emissão de fluorescência do cluster. Atribuímos que a emissão de fluorescência do cluster é devido ao forte caráter  $\pi$ -aceitador do ligante 1,3,4-oxadiazol coordenado, com uma melhor sobreposição orbital do ligante **iso1** ao rutênio, possibilitando o abaixamento de energia do orbital  $\pi^*$  do ligante (Henderson et al., 2015). Concluimos que ao excitar em 380 nm ocorre o cruzamento entre sistemas (Lakowicz, 1999), para o estado MLCT tripleto do cluster, resultando na emissão observada. Outro fator importante para que um composto apresente fluorescência, é a rigidez da estrutura, fator observado no cluster **Ru<sub>3</sub>Oiso1**.

#### 4.1.10 Voltametria Cíclica em solução e filme LB

O experimento de voltametria cíclica do cluster **Ru<sub>3</sub>Oiso1** em acetonitrila (FIGURA 29A) apresentou quatro processos atribuídos aos pares de oxidação/redução do cluster, considerando a carga formal do composto, o processo I em  $E_{1/2} = -1,03$  V (vs EPH) foi atribuído a oxidação (**Ru<sub>3</sub>Oiso1**) $^{-1}$  para 0; o processo II em  $E_{1/2} = 0,13$  V (vs EPH) foi atribuído a oxidação (**Ru<sub>3</sub>Oiso1**) $^0$  para



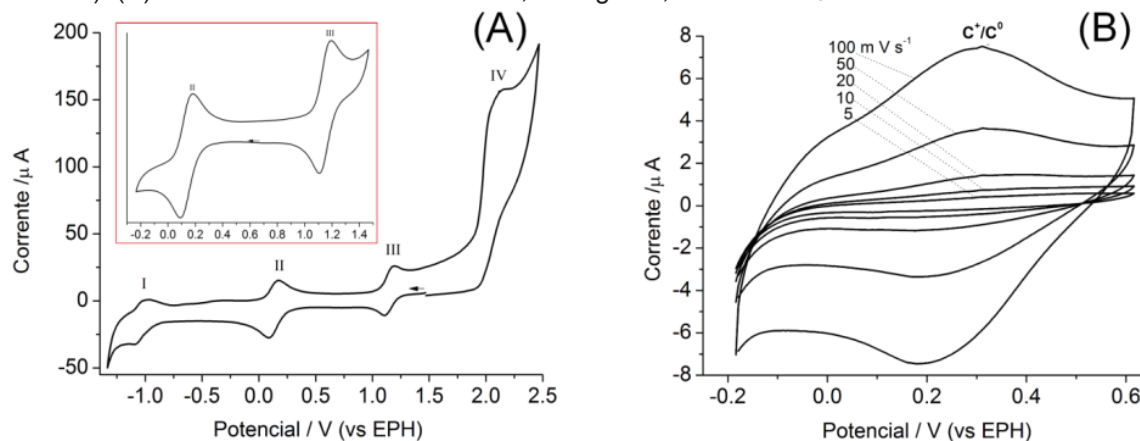
1+; o processo III em  $E_{1/2} = 1,15$  V (vs EPH) foi atribuído a oxidação (**Ru<sub>3</sub>Oiso1**)<sup>1+</sup> para 2+ e o processo IV em  $E_{1/2} = 2,03$  V (vs EPH) foi atribuído a oxidação (**Ru<sub>3</sub>Oiso1**)<sup>2+</sup> para 3+, esse processo apresenta um aumento de corrente, que pode ser atribuído a janela limite do solvente, que começa a ser degradado (Bard AJ, 1980). A separação entre os processos é de aproximadamente 1 V resultado este característico de clusters trinucleares de rutênio.

A voltametria cíclica do filme LB do cluster **Ru<sub>3</sub>Oiso1** em água apresentou um único processo na janela de trabalho do solvente, com  $E_{1/2} = 0,24$  V (vs EPH) como pode ser observado na FIGURA 29B, atribuído ao par (**Ru<sub>3</sub>Oiso1**)<sup>+/0</sup>. Na figura esse processo redox é representado pela carga formal do cluster como (C<sup>+</sup>/C<sup>0</sup>). No filme LB do cluster o processo redox aparece deslocada para região mais positiva  $\Delta = 0,11$  V em comparação a solução.

Observamos que o  $E_{1/2}$  do processo redox do filme LB do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** deslocou positivamente ao comparar com a solução. O cluster sintetizado pelo grupo e coordenado ao ligante **azo1** (Naidek et al., 2014) apresentou um deslocamento para região negativa de  $\Delta = 0,08$  V. Se compararmos os espectros UV-Vis dos dois clusters em solução e filme LB observamos que o **Ru<sub>3</sub>Oiso1** não desloca a banda MLCT, no entanto o cluster com **azo1** desloca a banda hipsocromicamente  $\Delta = 8$  nm (Naidek et al., 2014).

Acreditamos que a rigidez da estrutura da molécula do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** possibilite maior ordem espacial e nos níveis de energia, pois os valores de potencial de ionização (IP) que pode ser obtido experimentalmente pela voltametria cíclica, e afinidade eletrônica (EA) que pode ser calculado a partir do *gap* de energia ( $E_g$ ) obtido experimentalmente por UV-Vis, são influenciados pelo relaxamento estrutural (Micaroni et al., 2002). Essa comparação entre os dois sistemas fica um pouco prejudicada, pois o parâmetro eletroquímico  $E_{1/2}$  é de caráter termodinâmico (Naidek et al., 2014), portanto dependem de condições experimentais, que não foram necessariamente iguais.

FIGURA 29 - Voltamograma cíclico do **Ru<sub>3</sub>Oiso1**: (A) Em acetonitrila (1 mmol L<sup>-1</sup>), eletrólito TBAClO<sub>4</sub> (1 mmol L<sup>-1</sup>), velocidade de 100 mV s<sup>-1</sup> (figura inserida VC do processo II e III em janela restrita). (B) Filme LB de 20 monocamadas, em água 0,5 M de KNO<sub>3</sub> a velocidade de 100 mV s<sup>-1</sup>



Em resumo o cluster de rutênio **Ru<sub>3</sub>Oiso1** foi caracterizado por diferentes técnicas em solução e em pó, foram estudados como filme de Langmuir e produzidos filmes LB. O resultado eletroquímico do filme LB, demonstrou um único processo redox do cluster em meio aquoso. Observamos fluorescência do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** em solução e no filme LB.

## 4.2 LIGANTES DERIVADOS DE 1,3,4-NAFTOOXADIAZOL E ACILHIDRAZONAS

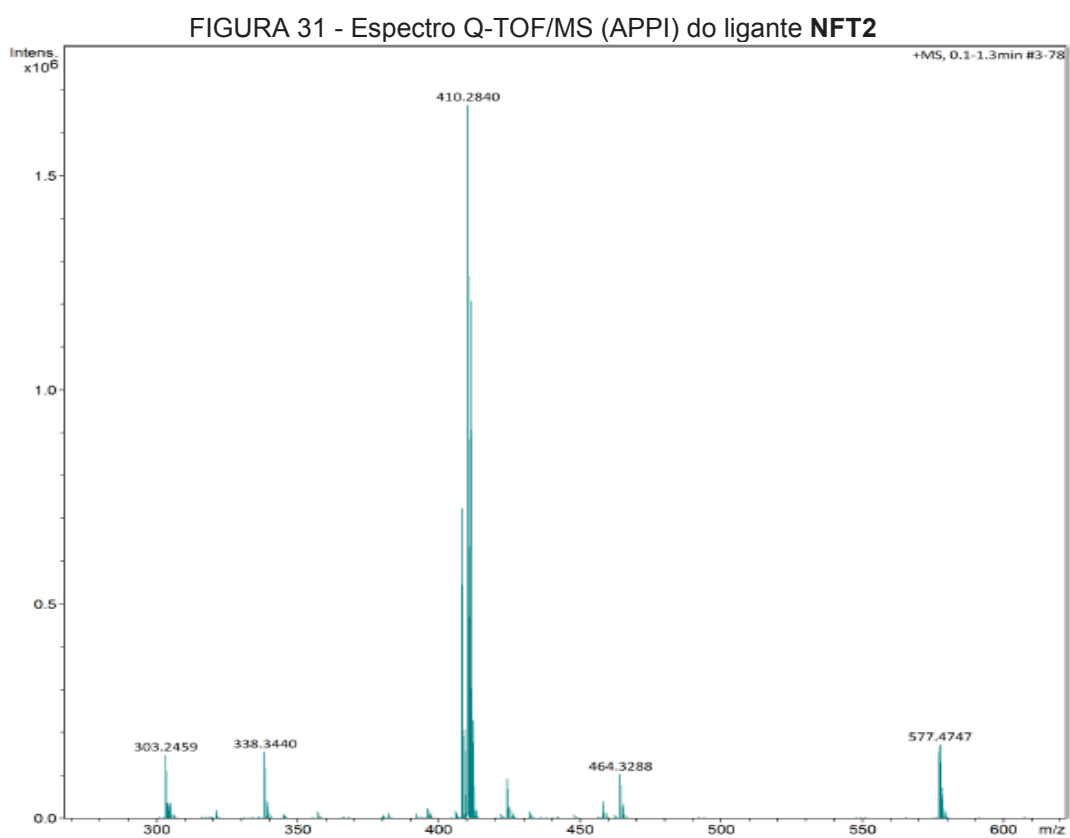
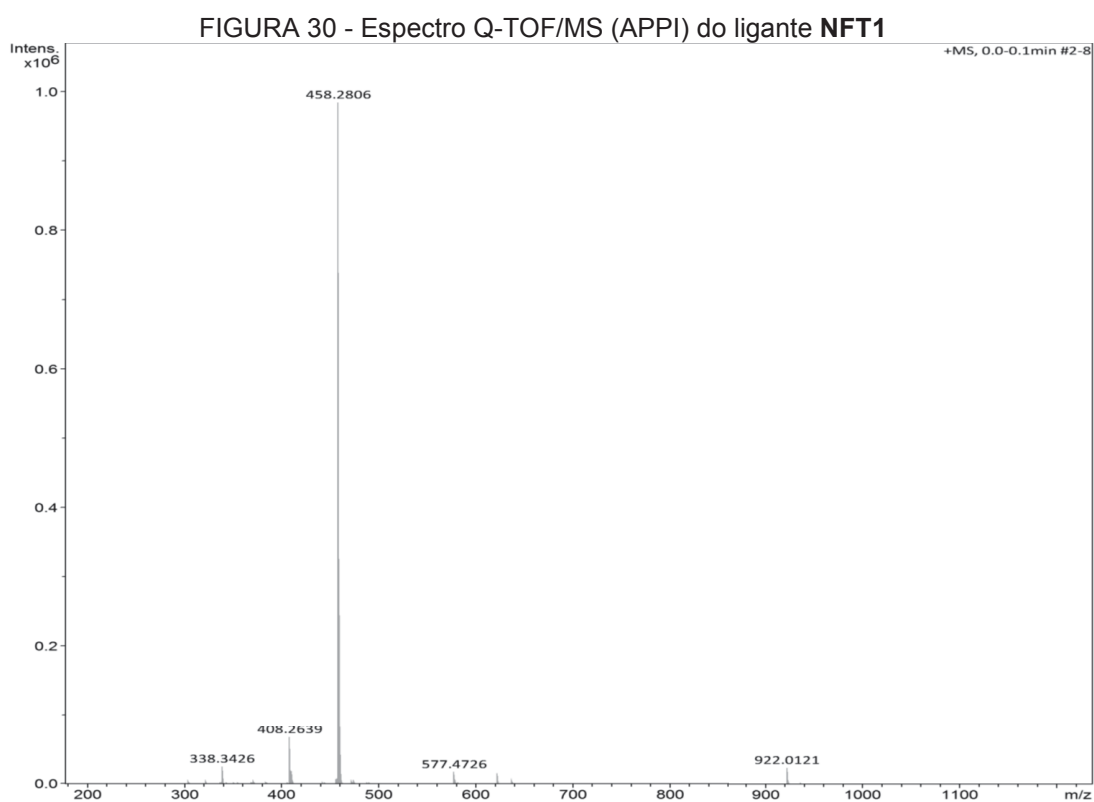
Durante as etapas da síntese dos ligantes **NFT1** e **NFT2** foram feitos experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos intermediários sintetizados, os inéditos e os descritos na literatura e os dados se mostraram condizentes com o esperado, e deste modo seguimos a síntese para a obtenção do produto final. Os resultados descritos abaixo são dos produtos finais **NFT1** e **NFT2**. O **NFT1** foi descrito em um artigo recentemente publicado pelo grupo (Winnischofer et al., 2020). Os ligantes acilhidrazona **ACH1** e **ACH2** foram sintetizados pelas mesmas rotas sintéticas (item 3.1.1- Metodologia). Os quatro ligantes apresentados são inéditos.

### 4.2.1 Análise de CHN e Espectrometria de massas

O **NFT1** apresentou resultados de análise elementar CHN para  $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2$  (MM = 457,2729 g mol $^{-1}$ ) com valores de %C: 75,97 (76,00), %H: 6,97 (7,71) e %N: 9,27 (9,18) experimental (calculado), condizentes com o esperado. O espectro de massas obtido por Q-TOF/MS para  $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  apresentou o pico do íon molecular  $m/z$   $\text{M}^+ = 458,2806$  g mol $^{-1}$  (FIGURA 30) característico da molécula protonada, valor em concordância com a massa calculada para a molécula neutra 457,2729 g mol $^{-1}$ . As moléculas neutras **NFT1**, **NFT2**, **ACH1** e **ACH2** aparecem protonadas nos espectros de massas devido ao equipamento ionizar a amostra líquida antes de analisar, os experimentos foram realizados com uma fonte de ionização APPI (Fotoionização à pressão atmosférica), posteriormente a fotoionização da molécula, ela se estabiliza com um H oriundo do solvente.

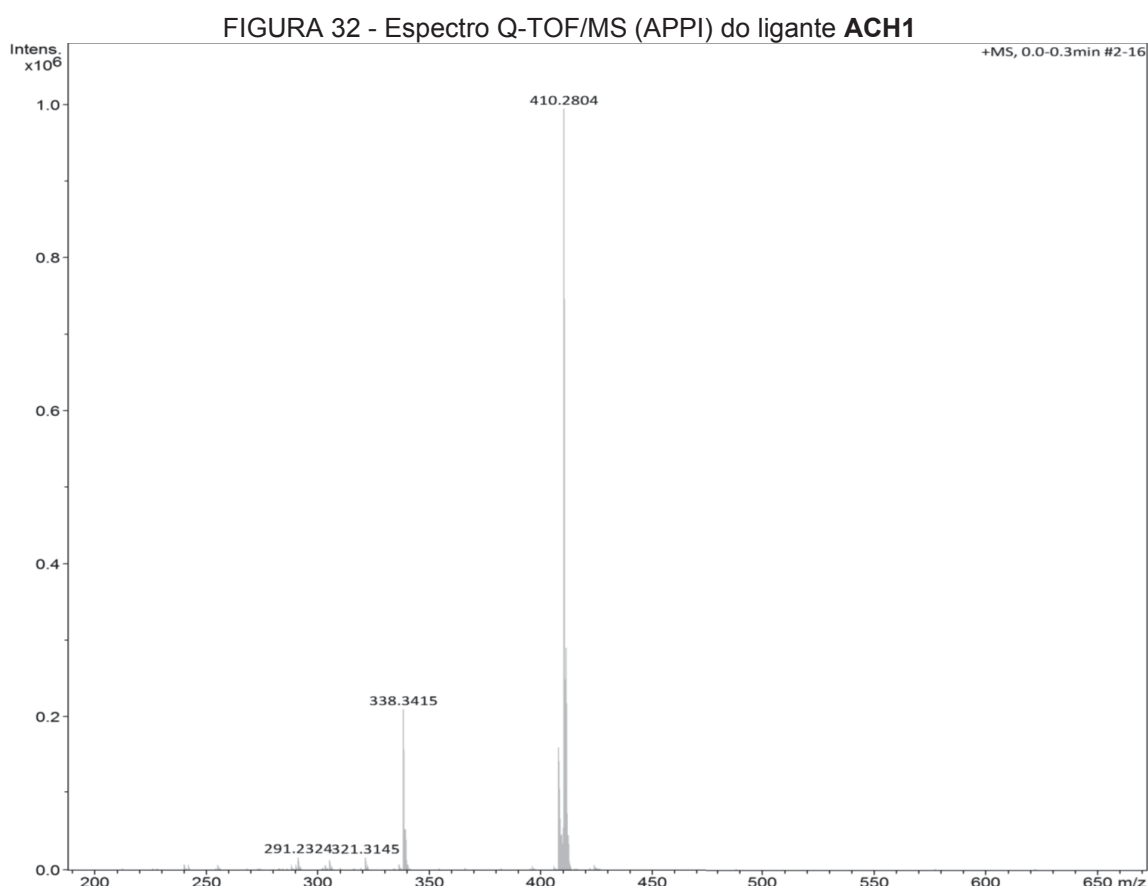
O **NFT2** apresentou resultados de análise elementar CHN para  $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2+\text{OH}$  (MM = 474,6254 g mol $^{-1}$ ) com valores de %C: 73,60 (73,38), %H: 7,56 (7,64) e %N: 10,13 (8,85) experimental (calculado). Os resultados observados no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (discutido abaixo) indicam que a molécula tem um hidrogênio ácido em 10,88 ppm, que poderia justificar a agregação de uma hidroxila. O espectro de massas obtido por Q-TOF/MS para  $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  apresentou o pico do íon molecular aproximadamente em  $m/z$   $\text{M}^+ = 457,00$  g mol $^{-1}$

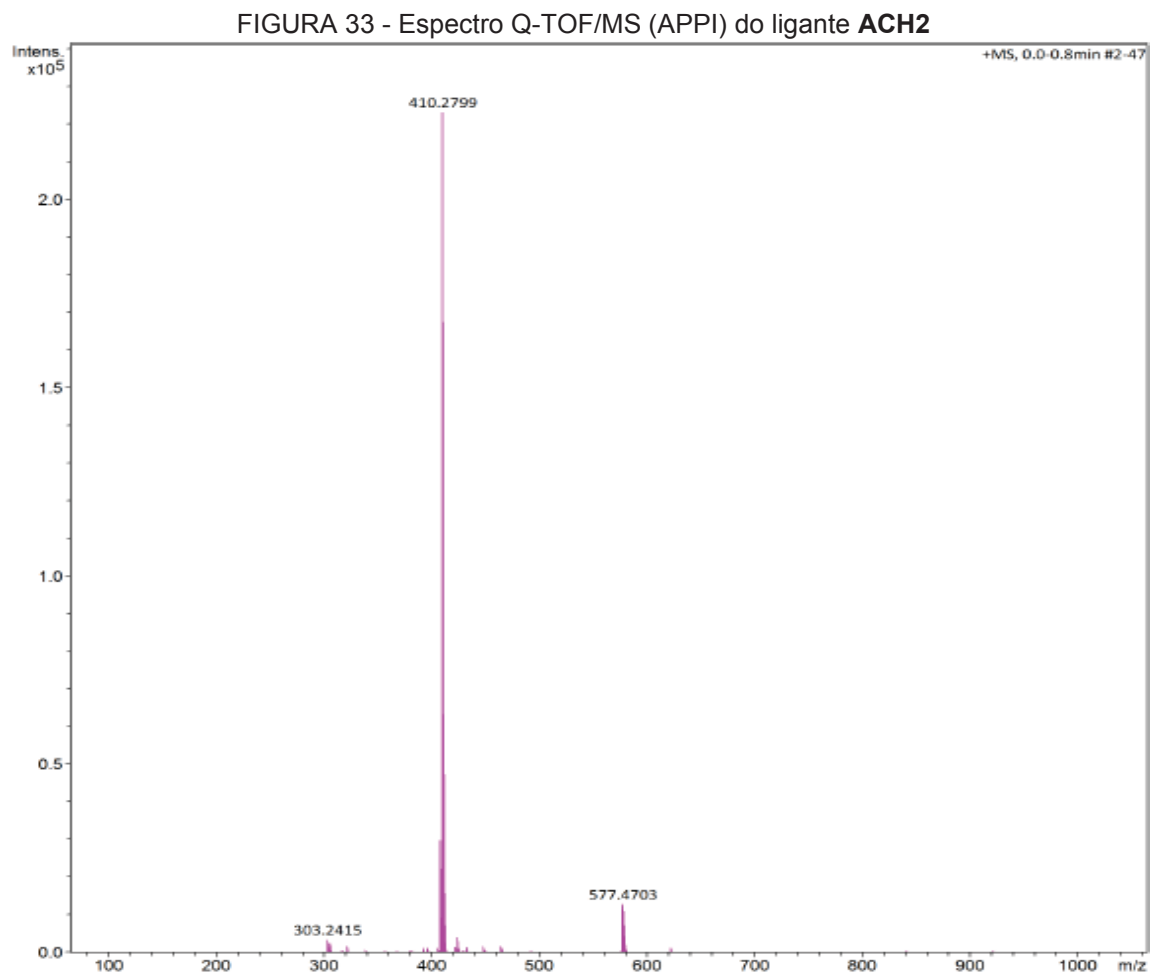
(FIGURA 31), porém o espectro indica que a equipamento de massas estava contaminado com as amostras anteriores analisadas.



Os resultados de análise elementar CHN para **ACH1** indicaram a pureza do composto para  $C_{25}H_{35}N_3O_2$  (MM = 409,2729 g mol<sup>-1</sup>) com valores compatíveis de %C: 73,77 (73,37), %H: 7,99 (8,62) e %N: 10,39 (10,26), experimental (calculado). O espectro de massas obtido apresentou o pico do íon molecular  $m/z$   $M^+ = 410,2804$  g mol<sup>-1</sup> para  $C_{25}H_{35}N_3O_2$   $[M+H]^+$  (massa calculada 409,2729 g mol<sup>-1</sup>). Este valor é característico da molécula protonada (FIGURA 32), condizente com a estrutura proposta.

Os resultados para **ACH2** indicam a pureza do composto para  $C_{25}H_{35}N_3O_2$  (MM = 409,2729 g mol<sup>-1</sup>) com valores compatíveis de %C: 73,78 (73,37), %H: 7,65 (8,62) e %N: 9,85 (10,26), experimental (calculado). O espectro de massas obtido apresentou o pico do íon molecular  $m/z$   $M^+ = 410,2799$  g mol<sup>-1</sup> para  $C_{25}H_{35}N_3O_2$   $[M+H]^+$  (massa calculada 409,2729 g mol<sup>-1</sup>), característico da molécula protonada (FIGURA 33), condizente com a estrutura proposta. O pico em 577,4703 g mol<sup>-1</sup> é relativo a outra amostra anteriormente analisada.





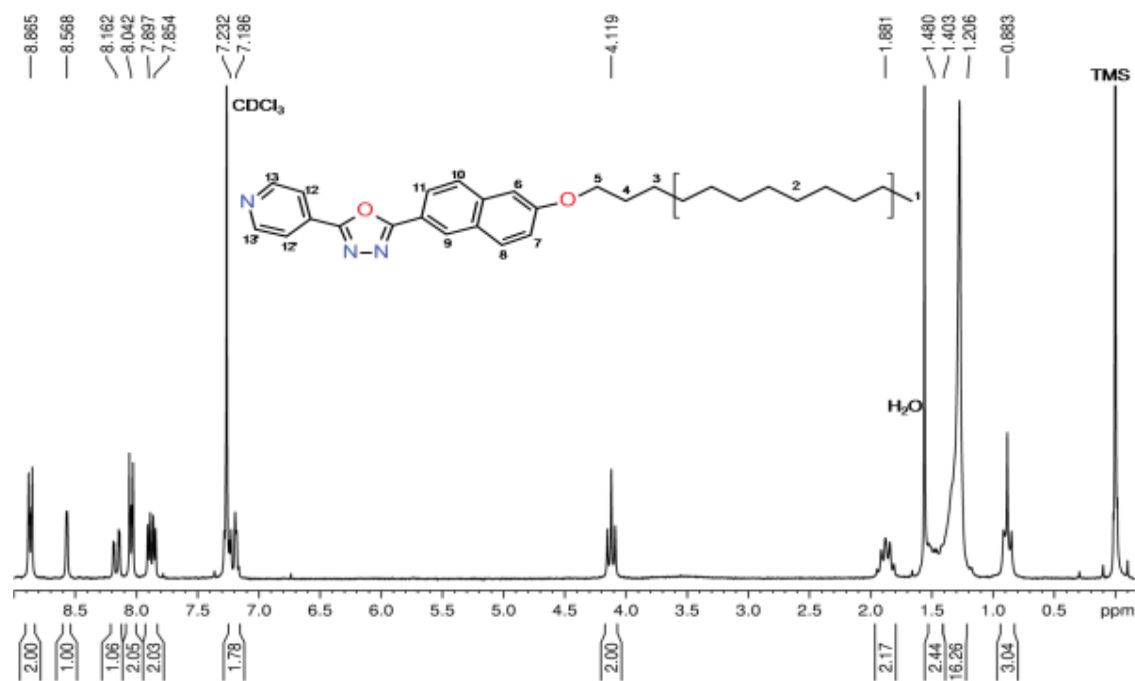
#### 4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear

O ligante anfifílico **NFT1** do tipo 1,3,4-oxadiazol apresenta uma cadeia alifática hidrofóbica de 12 carbonos e 25 átomos de hidrogênio em uma região mais blindada do espectro, com deslocamentos de 0,88 a 4,12 ppm. Apresenta um anel naftóico com 6 átomos de hidrogênio, localizado entre um átomo de oxigênio ligado a cadeia alifática e o anel 1,3,4-oxadiazol, apresentando constantes de acoplamento ( $J$ ) próximo a 9 Hz. A proximidade destes hidrogênios com os átomos de oxigênio ocasiona uma maior blindagem dos sinais dos hidrogênios aromáticos. A região hidrofílica deste ligante é composta por um anel piridínico (com 4 átomos de hidrogênio e  $J$  de 5 a 7 Hz), com o nitrogênio da piridina na posição 4 (*para*), ligado ao anel oxadiazol.

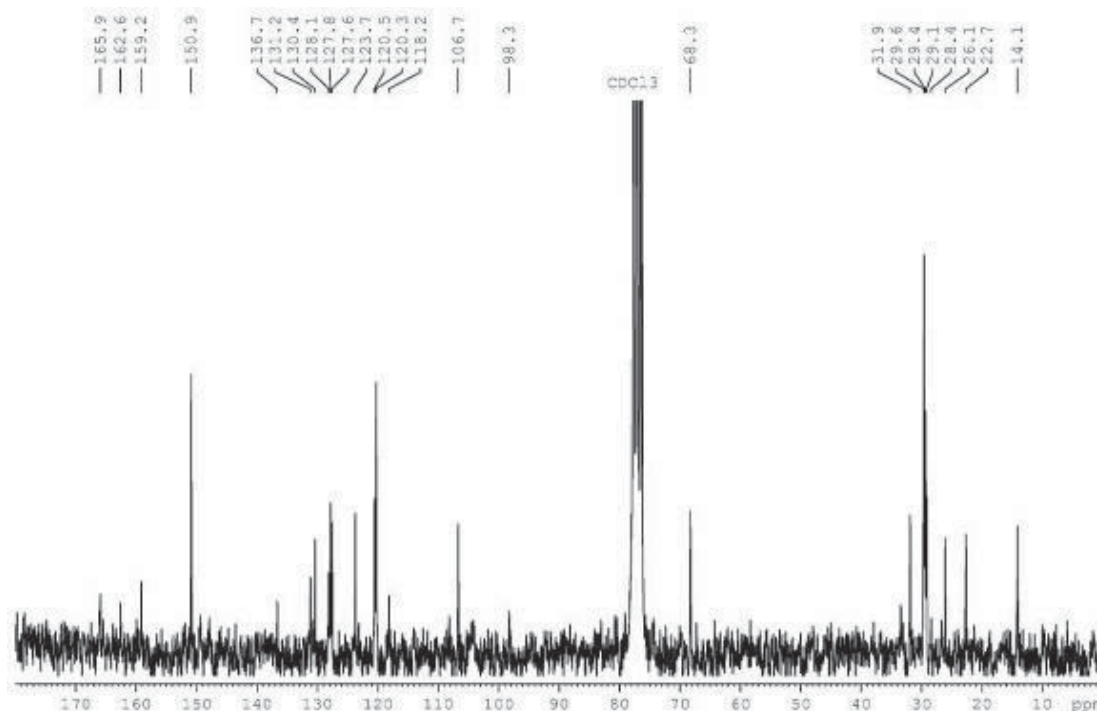
As atribuições dos deslocamentos químicos dos  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para o ligante **NFT1** estão de acordo com resultados reportados na literatura (Ferreira et al., 2017). O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  é apresentado na FIGURA 34.  $^1\text{H}$  RMN (200

MHz, 303 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  ppm: 0,88 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,21-1,40 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,48 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,88 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,12 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 7,19 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, Naf-H); 7,23 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, Naf-H); 7,85 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, Naf-H); 7,90 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, Naf-H); 8,04 (d,  $J = 6.1$  Hz, 2H, Py-H); 8,16 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H, Naf-H); 8,57 (s, 1H, Naf-H); 8,86 (d,  $J = 6.1$  Hz, 2H, Py-H).

FIGURA 34 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante **NFT1** em  $\text{CDCl}_3$ , com 0,1% de TMS



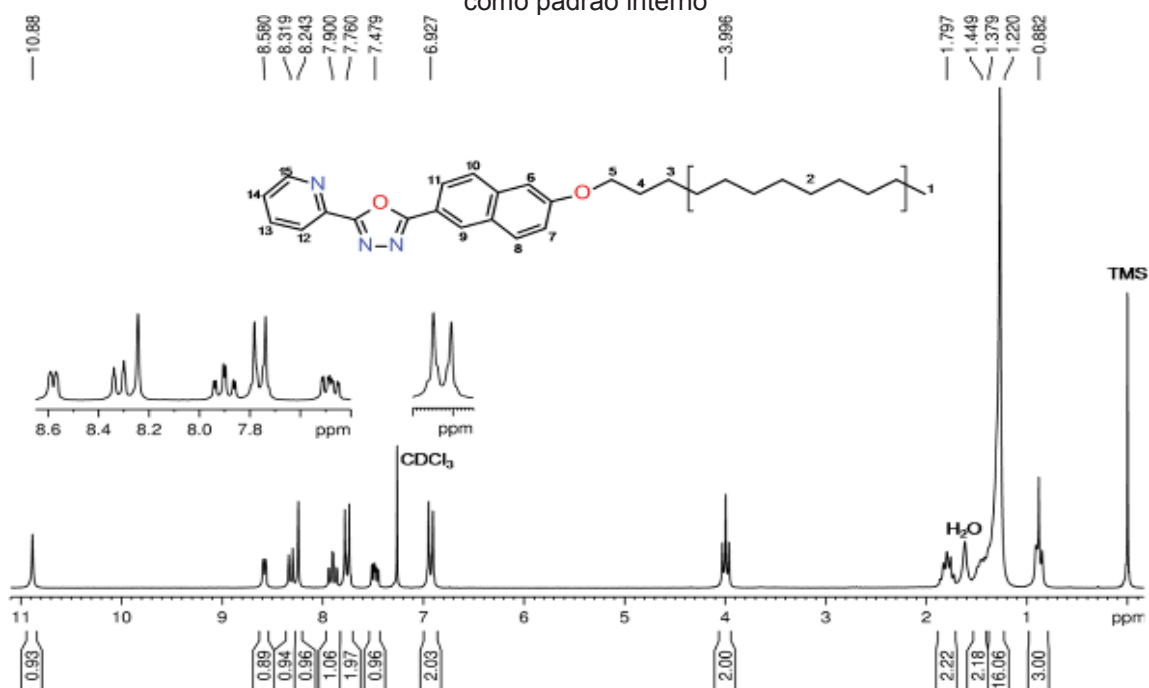
Na FIGURA 35 observamos o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para o **NFT1** (50,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,12; 22,68; 26,08; 28,42; 29,14; 29,37; 29,61; 31,90; 68,27; 98,22; 106,69; 118,13; 120,29; 120,55; 123,74; 127,58; 127,84; 128,13; 130,38; 131,17; 136,65; 150,91; 159,15; 165,95. Os deslocamentos químicos dos carbonos se correlacionam com o número de hidrogênios do espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , portanto em concordância com a estrutura proposta.

FIGURA 35 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50,6 MHz) do **NFT1** em  $\text{CDCl}_3$  com 0,1% de TMS

Para o ligante **NFT2** o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (FIGURA 36) está condizente com o esperado para os sinais dos hidrogênios alifáticos. Para os hidrogênios aromáticos os sinais da piridina estão condizentes com a estrutura esperada para o nitrogênio na posição *orto* (Keeler, 2002), porém os sinais para o anel condensado apresentou um simpleto em 10,88 ppm atribuído ao H do anel naftóico, este sinal está muito mais desblindado ao que seria esperado. Deslocamento de hidrogênio do ligante **NFT2**, RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_1$ ); 1,22 – 1,38 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_2$ ); 1,45 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_3$ ); 1,80 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $\text{H}_4$ ); 4,00 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$   $\text{H}_5$ ); 6,93 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Naf-H,  $\text{H}_{7,8}$ ); 7,48 (m, 1H, Naf-H,  $\text{H}_{14}$ ); 7,76 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Naf-H,  $\text{H}_{10,11}$ ); 7,90 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, Naf-H,  $\text{H}_{13}$ ); 8,24 (s, 1H, Naf-H,  $\text{H}_6$ ); 8,32 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, Py-H,  $\text{H}_{12}$ ); 8,58 (d,  $J = 4.7$  Hz, 1H, Py-H,  $\text{H}_{15}$ ); 10,88 (s, 1H, Naf-H,  $\text{H}_9$ ).

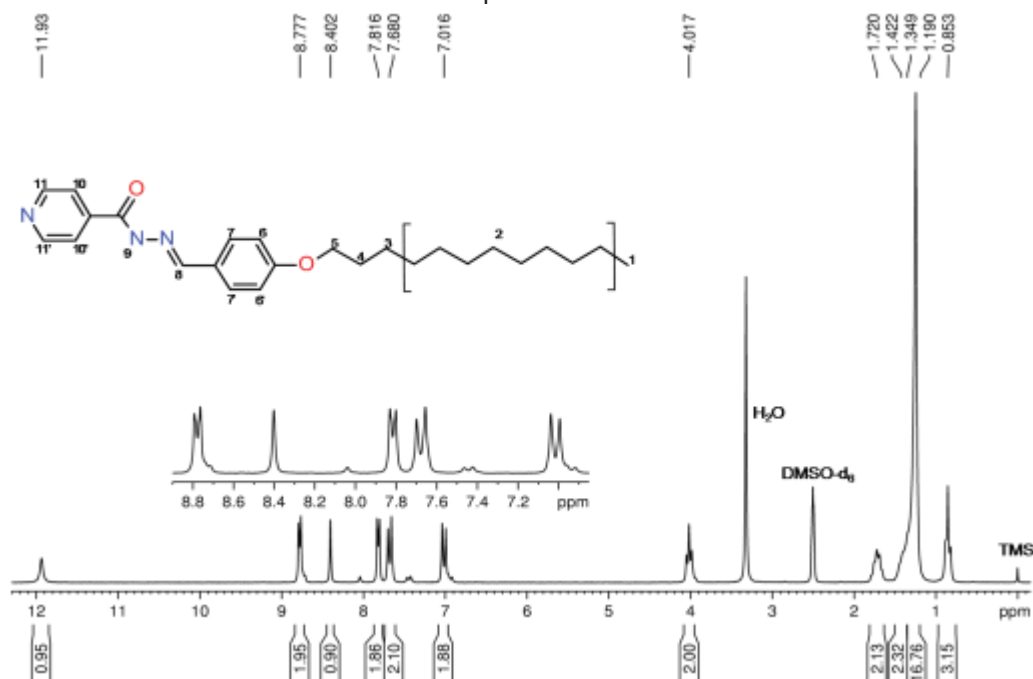


FIGURA 36 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante **NFT2** em  $\text{CDCl}_3$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno



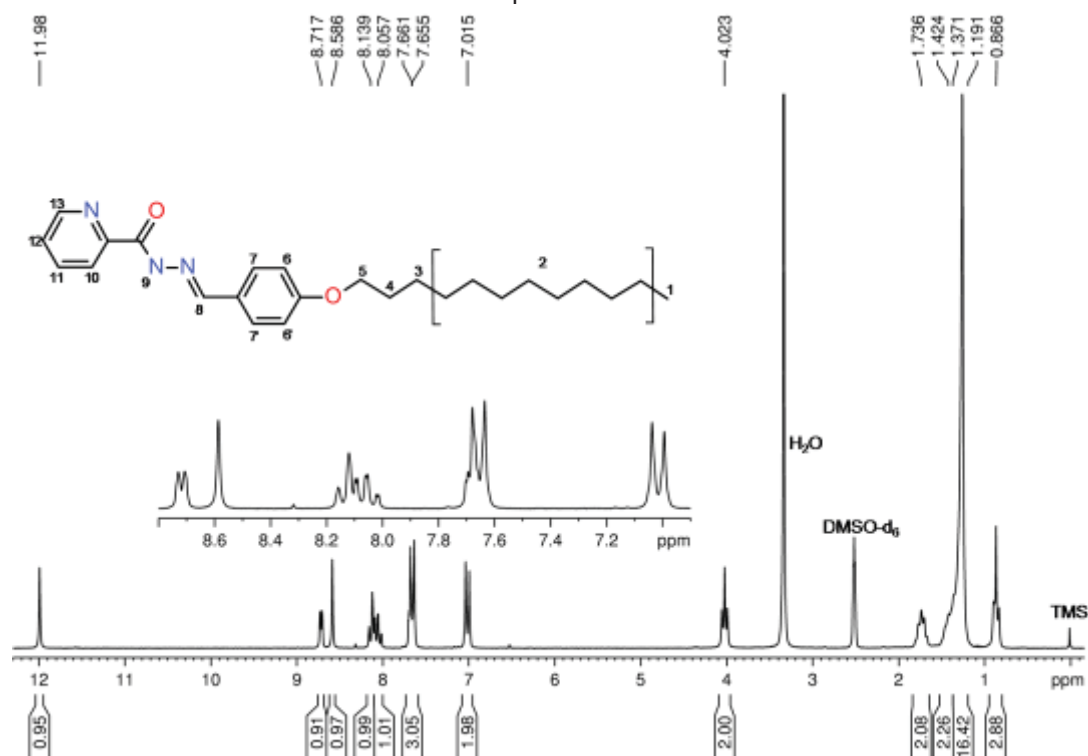
O ligante do tipo acilhidrazona **ACH1** também é um composto anfifílico com uma cadeia alifática hidrofóbica de 12 carbonos, com 25 átomos de hidrogênios com deslocamentos químicos de 0,85 a 4,02 ppm. Este ligante apresenta um benzeno com 4 átomos de hidrogênios, com deslocamentos químicos em 7,02 e 7,68 ppm, que está entre um átomo de oxigênio e um carbono alquílico insaturado com 1 hidrogênio com deslocamento químico em 8,40 ppm. Apresenta também um hidrogênio ligado a uma amida que aparece na região mais desblindada do espectro em 11,94 ppm. A região mais hidrofílica do ligante apresenta 4 átomos de hidrogênio em um anel piridínico ligado a carbonila, com o nitrogênio da piridina na posição 4 (*para*) e deslocamento dos prótons em 7,82 e 8,78 ppm. Na FIGURA 37 é apresentado o espectro de RMN do ligante **ACH1** com deslocamentos de hidrogênio.  $^1\text{H}$  RMN (200 MHz, 303 K,  $\text{DMSO-d}_6$ , TMS)  $\delta$  ppm: 0,85 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,19-1,35 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,42 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,72 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,02 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 7,02 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H); 7,68 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H); 7,82 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H, py-H); 8,40 (s, 1H, CN-H); 8,78 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H, py-H); 11,94 (s, 1H, N-H).

FIGURA 37 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante **ACH1** em  $\text{DMSO-d}_6$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno



O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (FIGURA 38) do ligante **ACH2** apresenta os deslocamentos dos hidrogênios do anel piridínico condizentes com a estrutura esperada para o nitrogênio na posição 2 (*orto*), devido a não observação de equivalência desses hidrogênios, com deslocamentos químicos em 7,66; 8,06; 8,14 e 8,72 ppm. Foi observado uma maior desblindagem dos sinais do  $\text{H}_8$  e  $\text{H}_9$  para este isômero, que pode ser atribuída a maior proximidade do nitrogênio da piridina da posição 2. Os outros deslocamentos de hidrogênio do ligante **ACH2** são apresentados em, RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm: 0,87 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_1$ ); 1,19 – 1,37 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_2$ ); 1,42 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_3$ ); 1,74 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $\text{H}_4$ ); 4,02 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$   $\text{H}_5$ ); 7,02 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H,  $\text{H}_{7,7'}$ ); 7,65 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-H,  $\text{H}_{6,6'}$ ); 7,66 (m, 1H, Py-H,  $\text{H}_{11}$ ); 8,06 (t, 1H, Py-H,  $\text{H}_{12}$ ); 8,14 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, Py-H,  $\text{H}_{10,10'}$ ); 8,59 (s, 1H, CN-H,  $\text{H}_8$ ); 8,72 (d,  $J = 4.7$  Hz, 1H, Py-H,  $\text{H}_{13}$ ); 11,99 (s, 1H, N-H,  $\text{H}_9$ ).

FIGURA 38 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante **ACH2** em  $\text{DMSO-d}_6$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno



#### 4.2.3 Espectroscopia eletrônica UV-Vis

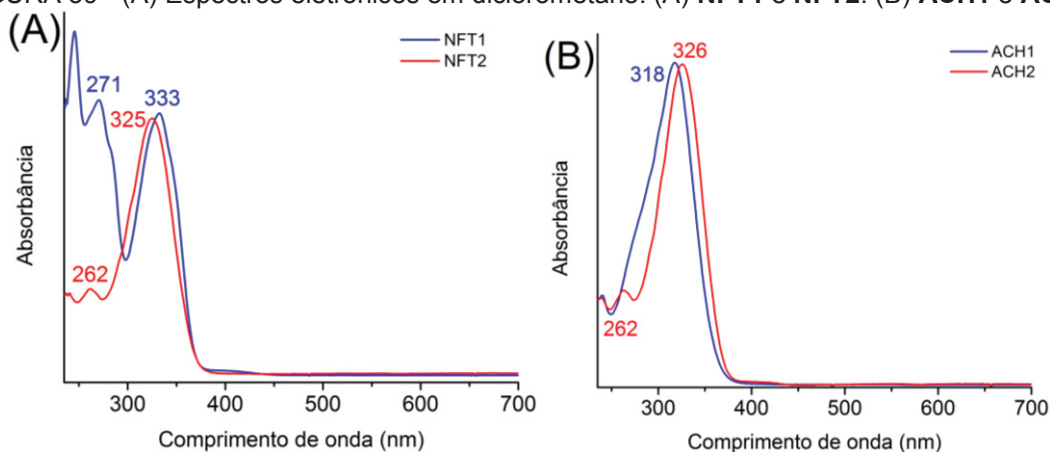
O espectro eletrônico do ligante **NFT1** (FIGURA 39A), apresentou duas bandas intensas, em 271 nm com valor de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) de  $39679 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e 333 nm ( $\epsilon = 37751 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), relativa a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante **NFT1**.

Para o ligante **NFT2** também foram observadas duas bandas de absorção (FIGURA 39A), uma banda de média intensidade em 262 nm ( $\epsilon = 6269 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), outra banda de alta intensidade em 325 nm ( $\epsilon = 20300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . É interessante notar que embora o máximo das bandas dos isômeros seja diferente, a diferença entre as bandas é de praticamente o mesmo valor de 62 e 63 nm para **NFT1** e **NFT2**, respectivamente. O valor de  $\epsilon$  da banda em 262 nm do **NFT2** indica que a energia de transição é maior do que do **NFT1**, mas não para o mesmo orbital.

O espectro eletrônico do **ACH1** apresentou uma banda em 318 nm com valor de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) de  $13208 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (FIGURA 39A).

O cálculo da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) do ligante livre **ACH2** apresentou  $\epsilon$  de  $34452 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para a banda em 326 nm, atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (FIGURA 39B). A grande diferença de valores de  $\epsilon$  dos ligantes livres **ACH1** ( $\epsilon$  de  $13208 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) pode ser atribuído ao fato de **ACH2** apresentar interações, entre o par de elétrons  $\pi$  não ligante do N em *orto* da piridina, com o par de elétrons  $\pi$  não ligante do C da hidrazona (-NH-N=C). Isso é possibilitado pelo alinhamento dos orbitais devido à torção da molécula em solução, resultando em um espalhamento da densidade eletrônica entre os heteroátomos dos anéis aromáticos (Clayden et al., 2012).

FIGURA 39 - (A) Espectros eletrônicos em diclorometano. (A) **NFT1** e **NFT2**. (B) **ACH1** e **ACH2**



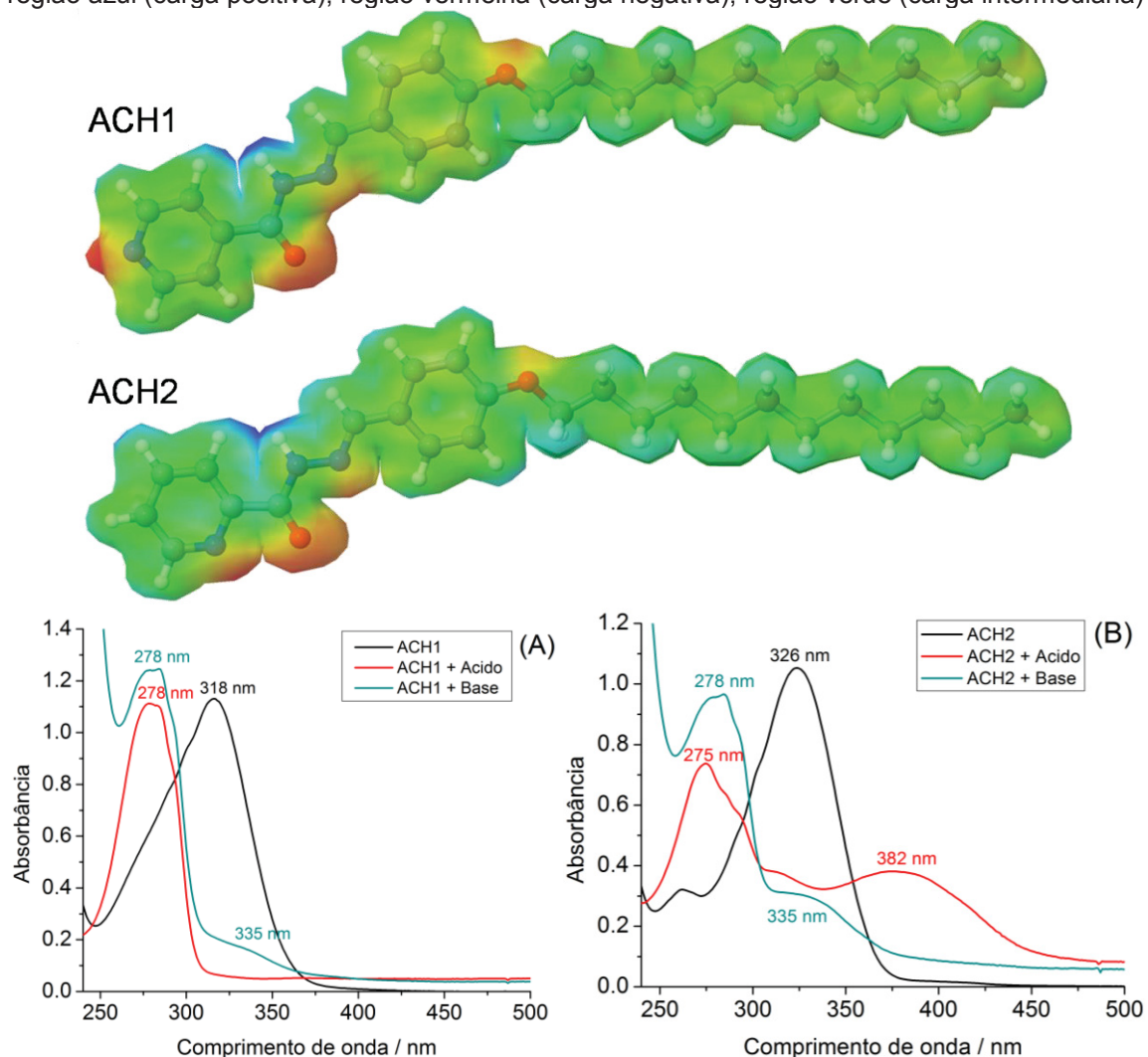
Testamos a estabilidade dos ligantes **ACH1** e **ACH2** frente a meio ácido e meio básico. Ao adicionar ácido clorídrico à solução do ligante **ACH1** a banda em 318 nm sofreu deslocamento hipsocrômico para 278 nm (FIGURA 40A). Este deslocamento pode indicar a protonação de algum heteroátomo. Posteriormente acrescentamos trietilamina à mesma solução e observamos o aparecimento de mais uma banda em 334 nm, enquanto a banda em 278 nm diminuiu de intensidade. Atribuímos esse resultado a desprotonação e/ou rearranjo das duplas ligações dos heteroátomos (C-N-N=C). A solução de ambos os ligantes ficou amarelada após adicionar ácido, não alterando a cor com a adição da base.

Para o ligante **ACH2**, ao adicionarmos ácido clorídrico à solução, a banda em 326 nm sofre um desdobramento (FIGURA 40B), com uma banda em 275 nm, atribuído a protonação de um heteroátomo e outra banda em 382 nm que pode ser atribuído a protonação da piridina. Ao adicionar a trietilamina à mesma solução as bandas deslocam para: 278 nm com aumento de intensidade e 335

nm, indicando um rearranjo igual ao observado para seu isômero o **ACH1** (Okimoto e Chiba, 1990).

Os resultados da otimização geométrica das estruturas no vácuo do **ACH1** e **ACH2**, demonstraram que ambos apresentam estrutura planar entre a piridina, grupo amida e anel benzênico, embora em solução as moléculas possam assumir conformações diferentes. O mapa de potencial eletrostático (FIGURA 40) demonstra uma distribuição de cargas sobre toda a molécula, concentrando as cargas negativas sobre os oxigênios e nitrogênios das piridinas, e carga positiva sobre os hidrogênios ligados ao nitrogênio. A protonação de uma molécula em solução geralmente ocorre onde se concentra as cargas negativas (mapa de potencial), porém para esses compostos não é possível afirmar qual efeito é observado nesse experimento.

FIGURA 40 - Espectro eletrônico dos ligantes em diclorometano (linha preta), após adicionar ácido clorídrico (linha vermelha) e base trietilamina (linha azul). (A) **ACH1** e (B) **ACH2**. Inserido estruturas otimizadas do **ACH1** e **ACH2**, mapa eletrostático dos compostos com escala de cor: região azul (carga positiva), região vermelha (carga negativa), região verde (carga intermediária)



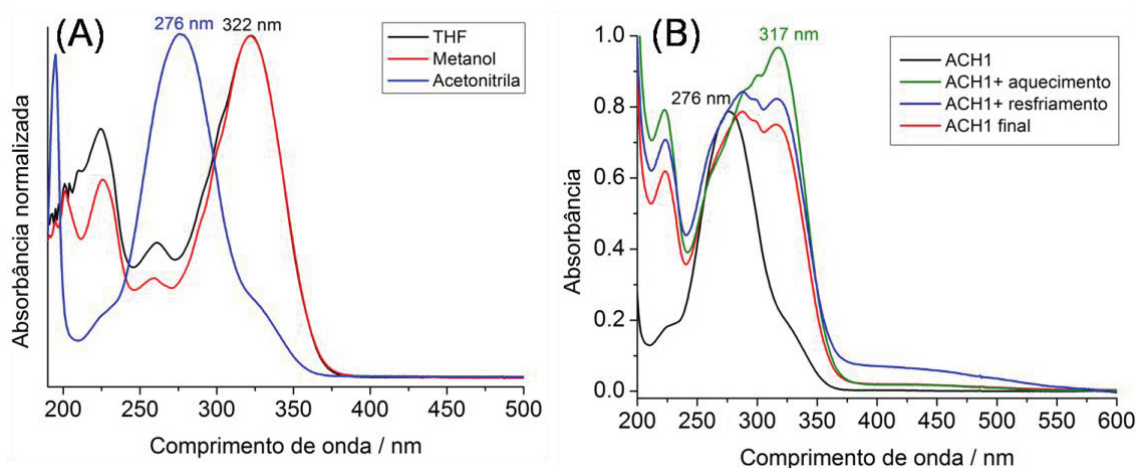
Esses resultados auxiliaram na interpretação dos resultados obtidos na tentativa de isomerização do **ACH1** em solução, além dos resultados observados na voltametria cíclica dos compostos **ACH1** e **ACH2**, discutidos a seguir.

Realizamos testes de isomerização dos ligantes **ACH1** e **ACH2** em diferentes solventes, com uma lâmpada UV com máximo de emissão em 310 nm e outra lâmpada com máximo em 365 nm, monitorando por horas, porém não foram observadas mudanças com essas fontes de excitação. Observamos um comportamento solvatocrômico atípico dessas moléculas nos solventes polares apróticos: em diclorometano o máximo da banda de absorção é em 326 nm, em THF (tetrahidrofurano) a absorção máxima é em 322 nm e em acetonitrila a absorção máxima é em 276 nm. Em metanol que é um solvente polar prótico, observamos o máximo da banda de absorção em 322 nm (FIGURA 41A). Esses resultados podem indicar que a molécula do **ACH1** pode mudar de conformação dependendo do tamanho, polaridade ou devido às interações intermoleculares de ligações de H com as moléculas do solvente, que podem estar favorecendo a estabilização de um dos isômeros (Dijken et al., 2015).

Testamos a isomerização do **ACH1** em acetonitrila frente ao aquecimento (FIGURA 41B). Observamos que ao aquecer a solução, a banda em 317 nm aumenta de intensidade, além de surgir uma banda alargada e de baixa intensidade em ~ 430 nm. Ao resfriarmos a solução a banda em 317 nm diminui de intensidade e a banda em 430 nm triplica de intensidade. Dijken et al. (2015) publicaram um artigo com mais de 40 compostos derivados de acilhidrazonas que apresentaram fotoisomerização, onde relatam que essa classe de compostos é muito seletiva quanto ao comprimento de onda de excitação (faixa de poucos nanômetros) para a promoção da isomerização. Os testes iniciais de isomerização dos compostos **ACH1** e **ACH2**, demonstram que além da fonte de excitação seletiva, o solvente, a temperatura e o pH são fatores adicionais importantes para permitir a visualização da isomerização. Os dados de otimização da estrutura assim como os resultados observados nos espectros de UV-Vis em diferentes solventes (FIGURA 41A), podem indicar que quando utilizamos acetonitrila como solvente estabilizamos o isômero *cis*, ao aquecer essa solução obtemos o isômero *trans*, outros experimentos serão necessários para confirmar essa hipótese.



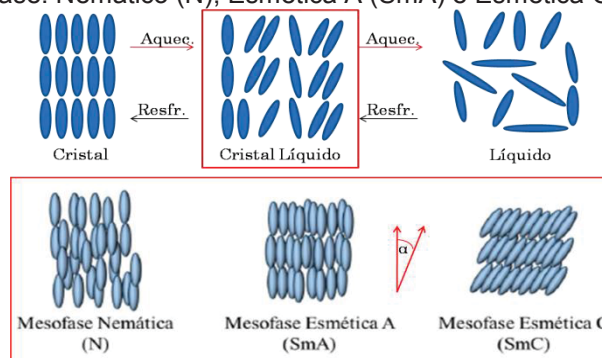
FIGURA 41 - (A) Espectro eletrônico do **ACH1** em diferentes solventes. (B) Espectro eletrônico do **ACH1** em acetonitrila a temperatura ambiente, com aquecimento e resfriamento



#### 4.2.4 Investigação de Comportamento Líquido Cristalino do **NFT1** e **NFT2**

Os cristais líquidos são compostos com característica intermediária entre, cristais que possuem um ordenamento de posição e orientação, e líquidos que são fluídos. Cristais líquidos possuem tanto a fluidez dos líquidos como a organização dos sólidos (Blinov, 2011; Westphal, 2013). As características desses compostos são observadas durante o aquecimento do material. Ao atingir certa temperatura o composto muda do estado sólido para um estado intermediário, com aspecto de líquido, mas ainda apresenta turbidez ou regiões sólidas. Este estado intermediário é chamado de mesofase. Com o aumento da temperatura é observado que todo o material fica líquido com aspecto transparente, atingindo de fato o estado líquido (FIGURA 42).

FIGURA 42 - Esquema explicativo sobre organização das moléculas no: cristal, cristal líquido e líquido. Representação do alinhamento das moléculas em relação a normal de cristais líquido de mesofase: Nemático (N), Esmética A (SmA) e Esmética C (SmC)



FONTE: Adaptado de Oliveira (2019)

As classificações dos cristais líquidos dependem de diversos fatores, dentre eles a direção que as moléculas se organizam, por exemplo, o empacotamento das moléculas classifica os CL dentro das mesofases. Na FIGURA 42 observamos que, quando as moléculas estão orientadas preferencialmente em uma direção são classificados com mesofase Nemático; quando apresentam organização em camadas com orientação paralela à normal, são classificadas com mesofase Esmético A; quando as moléculas estão organizadas em camadas e orientadas com ângulo  $\alpha$  em relação à normal, são chamadas com mesofase Esmético C (Blinov, 2011). As propriedades físicas destes compostos podem ser moduladas por: aplicação de campo elétrico ou magnético, luz polarizada ou variação de temperatura. Uma das características ópticas que os cristais líquidos podem apresentar é a birrefringência (Blinov, 2011).

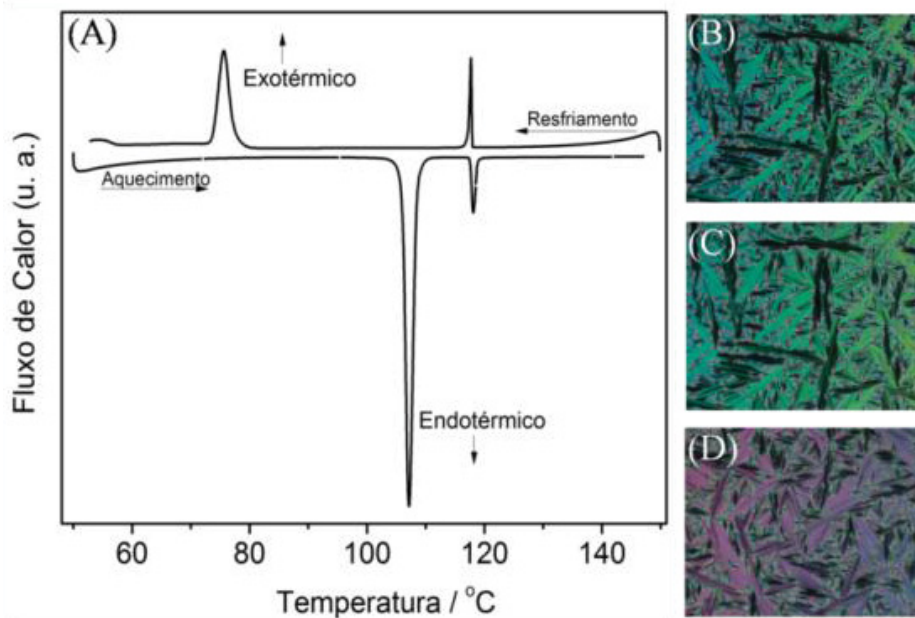
Observamos que o ligante **NFT1** apresentou mais de uma transição de fase em diferentes temperaturas, o que é característico de compostos conhecidos como cristais líquidos (CL). Entretanto, para que isso realmente possa ser afirmado, se faz necessário outras análises, como a observação do comportamento do composto em um microscópio óptico com luz polarizada com sistema de aquecimento acoplado. Essa análise indicou fortemente um comportamento líquido-cristalino, o qual foi corroborado com o experimento de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial). Esta técnica monitora de forma controlada a variação calorimétrica, que pode ser endotérmica ou exotérmica e está relacionada a eventos físicos sofridos pela amostra como transições de fase. Na curva de DSC (FIGURA 43A) foram observados no aquecimento dois picos endotérmicos na temperatura de; 107°C correspondente a fusão da fase cristalina (*Cr*) e 118°C que corresponde à transição de fase para líquido isotrópico (*Iso*). Além disso, entre as duas transições de fase, o material apresentava-se fluído e com birrefringência. Na curva de resfriamento foram observados dois picos exotérmicos nas temperaturas de; 117°C que corresponde a entrada do material no estado líquido-cristalino (*Iso-CL*) e em 76°C que corresponde a cristalização (*CL-Cr*), confirmando que o **NFT1** é cristal líquido.

Ao observar o ligante **NFT1** em um microscópio óptico com luz polarizada (POM) durante o aquecimento e o resfriamento, observamos texturas do material que indicam um ordenamento das moléculas na mesofase Esmética A (Blinov,



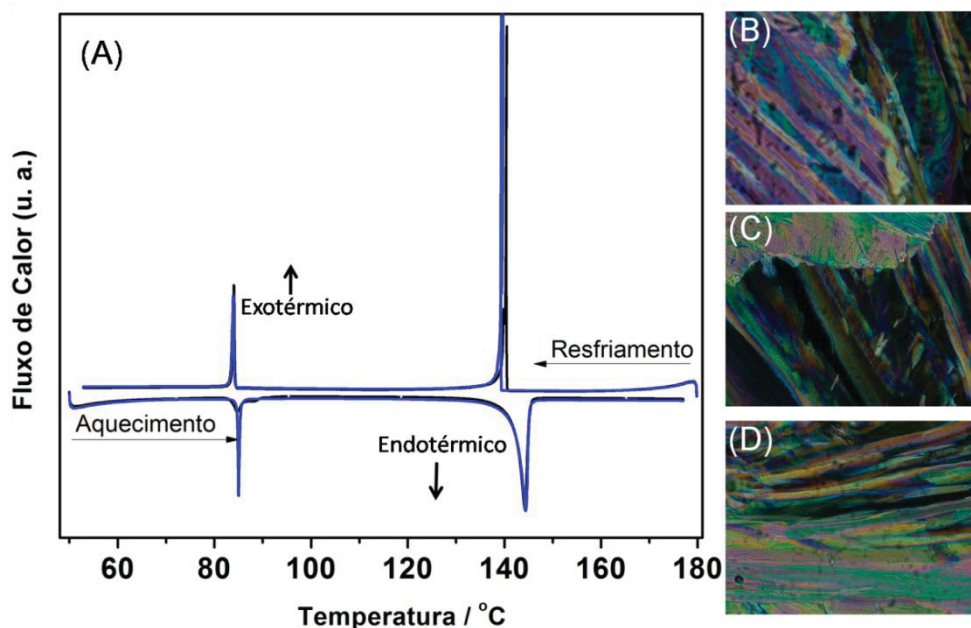
2011). Na FIGURA 43B e C observamos a textura do material após o resfriamento, característica da mesofase Sm-A. A FIGURA 43D foi obtida de outra região do material.

FIGURA 43 - (A) DSC aquecimento e resfriamento do 1º ciclo do **NFT1**. (B), (C), (D) Texturas do **NFT1** no processo de resfriamento observados por um microscópio de luz polarizada em diferentes regiões



Na curva de DSC (FIGURA 44A) para o **NFT2** no 1º ciclo, observamos dois picos endotérmicos no aquecimento com temperatura de; 84°C correspondente a um rearranjo da estrutura no estado sólido e 144°C que corresponde à transição de fase de sólido para líquido (fusão). Na curva de resfriamento foram observados dois picos exotérmicos nas temperaturas de; 140°C que corresponde a cristalização e em 84°C que corresponde a uma mudança de orientação das moléculas. Na curva de DSC do 2º ciclo, observamos aumento de intensidade do pico endotérmico em 84°C no aquecimento. As imagens na FIGURA 44B-D obtidas por POM, após o resfriamento do material indicam que ocorre a cristalização direta do material, não passando por nenhuma fase fluída e simultaneamente birrefringente. As elevadas energias das transições de fase em 139 °C observadas por DSC, a histerese térmica para essa transição ao comparar o aquecimento e resfriamento, além das texturas observadas por POM, confirmam que o **NFT2** não tem comportamento de cristal líquido, comportamento esse que destoa do produto **NFT1**.

FIGURA 44 - (A) DSC aquecimento e resfriamento do 1° e 2° ciclo do **NFT2**. (B), (C), (D) Texturas do **NFT2** no processo de resfriamento observadas por um microscópio de luz polarizada em diferentes regiões do filme



#### 4.2.5 Cuba de Langmuir e UV-Vis dos filmes Langmuir-Blodgett

Os ligantes sintetizados foram estudados quanto a formação de filmes de Langmuir sobre a subfase aquosa. O **NFT1** apresentou uma isoterma com fase líquido expandido (LE) começando em  $70 \text{ \AA}^2$  (FIGURA 45A). A região de líquido condensado (LC) aparece em  $43 \text{ \AA}^2$ . O colapso do filme foi observado em pressão de  $51 \text{ mN m}^{-1}$ . A área por molécula encontrada para esse filme foi de  $41 \text{ \AA}^2$  indicando que a molécula se orienta sobre a água pela piridina. Ao compararmos os resultados obtidos na cuba de Langmuir do **NFT1** com o **iso1** observamos semelhança no valor de área por molécula, indicando que ambos interagem com a água pela piridina.

O experimento de ciclos de compressão e descompressão (FIGURA 45B) a velocidade de  $100 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$  até a pressão de  $29 \text{ mN m}^{-1}$  demonstrou que as interações intermoleculares são reversíveis para esse filme. Com a mesma pressão de superfície estudamos a estabilidade do filme do **NFT1** (FIGURA 45C), observando uma diminuição de área por molécula de 2,5%. Posteriormente a esse experimento abrimos a barreira totalmente, neste momento a pressão é igual a zero, indicando que as moléculas voltam a fase gasosa, então realizamos uma nova isoterma e observamos que a área por molécula manteve-se inalterada.

Analisando o espectro de absorção (FIGURA 45D) do filme Langmuir-Blodgett do **NFT1** observamos alteração de perfil e deslocamento das bandas.

Em solução, as bandas têm máximos em 271 e 333 nm. No filme LB as bandas foram observadas em 254, 284, 313, 332 e 349 nm. O aumento do número de bandas nos fornece indícios de que no filme, ocorrem interações características de agregados do tipo H-, devido aos desdobramentos de energia dos agregados formados. O desdobramento do estado excitado dos agregados formados possibilita a observação de bandas de absorção de maior energia que o monômero, ou seja, ocorre um deslocamento hipsocrômico das bandas (vide FIGURA 2) (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011). A observação de várias bandas foi atribuído ao fato do filme **NFT1** apresentar agregados e monômeros, além de diferentes tipos de transições eletrônicas.

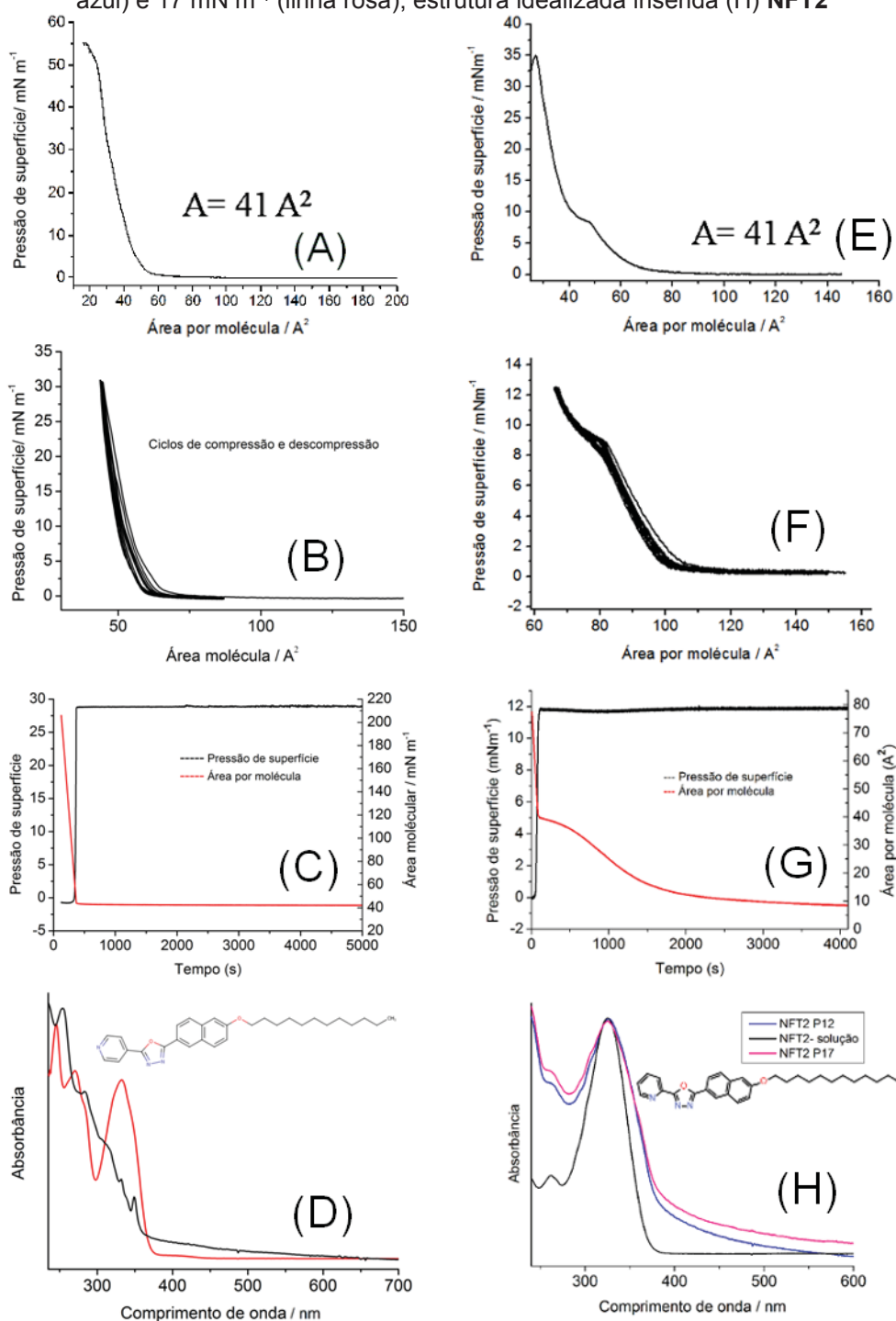
O filme de Langmuir do **NFT2** apresentou uma isoterma com fase líquido expandido (LE) começando em  $90 \text{ \AA}^2$  (FIGURA 45E), para esse filme observamos uma região de patamar em aproximadamente  $5 \text{ mN m}^{-1}$ . A região de líquido condensado (LC) aparece entre  $12$  e  $17 \text{ mN m}^{-1}$ . O colapso do filme foi observado na pressão de  $35 \text{ mN m}^{-1}$ . A área por molécula encontrada para esse filme foi de  $41 \text{ \AA}^2$ . Observamos a mesma área por molécula para o **NFT1** e **NFT2**, porém pelo perfil da isoterma do **NFT2** que apresenta um platô e pela diminuição da pressão de superfície após o colapso, acreditamos que o filme não é estável, pois indica que as moléculas se movimentam e não forma um filme empacotado.

Os experimentos de compressão e descompressão (FIGURA 45F) a velocidade de  $100 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$  foram realizados nas pressões de  $12$  e  $17 \text{ mN m}^{-1}$ , o perfil da curva demonstra parcial reversibilidade das interações intermoleculares para o filme com pressão de  $12 \text{ mN m}^{-1}$ . Geramos isotermas dos filmes após o experimento de ciclos, observamos que as interações intermoleculares são irreversíveis para os filmes em ambas as pressões. A estabilidade do filme do **NFT2** foi observada (FIGURA 45G) a pressão de superfície de  $12 \text{ mN m}^{-1}$ , apresentando uma drástica diminuição de área por molécula de  $75\%$  após  $4100$  segundos.

O espectro de absorção (FIGURA 45H) do filme LB do **NFT2** não apresentou variação das bandas, ao ser depositado sobre quartzo com pressão de  $12$  ou  $17 \text{ mN m}^{-1}$ , comparando com as bandas de absorção em solução, com máximos em  $261$  e  $323 \text{ nm}$ . Esses resultados demonstram que o filme de Langmuir do **NFT2** não é estável, pois o não deslocamento da banda indica que as moléculas não têm organização preferencial, isso se deve à dificuldade de

empacotamento das moléculas e a transferência por si só não permite que as moléculas se organizem, reforçando a importância de estudo de condições ideais da cuba de Langmuir para uma eficiente produção de filmes LB.

FIGURA 45 - Dados de: Isoterma  $\Pi$ —A (A) **NFT1**, (E) **NFT2**. Ciclos de compressão e descompressão  $\Pi$ —A (B) **NFT1**, (F) **NFT2**. Curva de estabilidade de pressão de superfície e área por molécula versus tempo (C) **NFT1**, (G) **NFT2**. Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha vermelha), do filme LB (linha preta) e estrutura idealizada inserida (D) **NFT1**. Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha preta), do filme LB a pressão de 12  $\text{mN m}^{-1}$  (linha azul) e 17  $\text{mN m}^{-1}$  (linha rosa), estrutura idealizada inserida (H) **NFT2**



O filme de Langmuir do ligante **ACH1** apresentou isoterma (FIGURA 46A), com fase líquido expandido (LE) começando em  $78 \text{ \AA}^2$  e região de líquido condensado (LC) em  $61 \text{ \AA}^2$ . O colapso do filme, momento que a monocamada se rompe, foi observado em pressão de  $43 \text{ mN m}^{-1}$ . A área por molécula encontrada para esse filme foi de  $72 \text{ \AA}^2$ . Embora aparentemente essa molécula tenha um tamanho parecido com o ligante **NFT1**, a área por molécula é quase o dobro, isso indica que a interação com a fase aquosa é tanto pela piridina como pelo oxigênio da amida, fazendo com que a molécula fique inclinada.

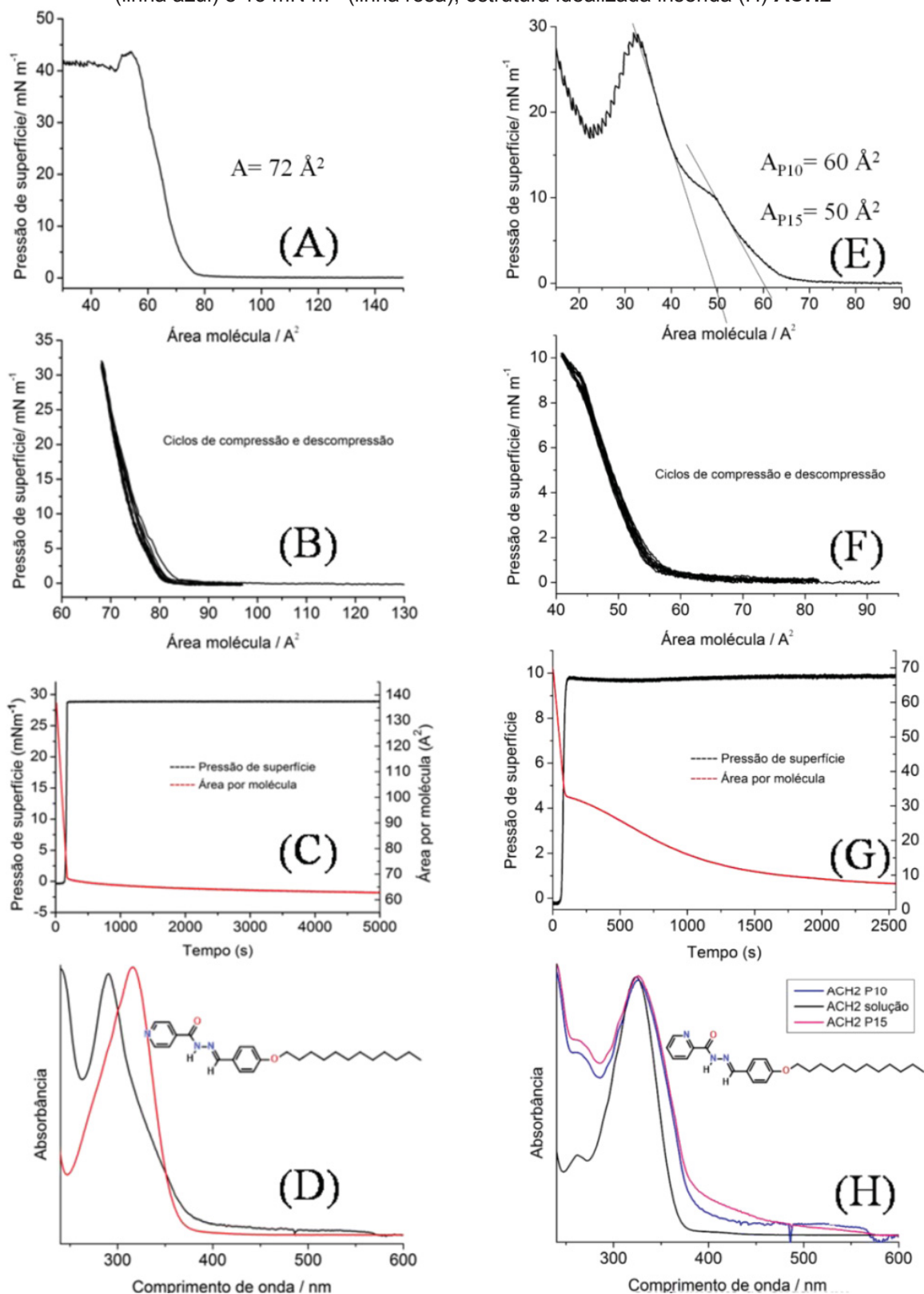
O perfil da curva do experimento de ciclos de compressão e descompressão, presente na FIGURA 46B (velocidade de  $100 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ ) até a pressão de  $29 \text{ mN m}^{-1}$ , demonstrou que as interações intermoleculares são reversíveis para esse filme. O experimento de estabilidade do filme do **ACH1** (FIGURA 46C), a pressão de superfície de  $29 \text{ mN m}^{-1}$ , apresentou uma diminuição de área por molécula de 5%, indicando que o filme é estável a essa pressão.

O espectro de absorção (FIGURA 46D) do filme LB do **ACH1** apresentou uma banda em  $295 \text{ nm}$ , com deslocamento hipsocrômico de  $\Delta\lambda = 23 \text{ nm}$  em relação a banda da solução de diclorometano, observada em  $318 \text{ nm}$ . O resultado é característico da formação de agregados do tipo H- (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011).

Para o **ACH2**, o filme de Langmuir apresentou isoterma com fase líquido expandido (LE) começando em  $90 \text{ \AA}^2$  (FIGURA 46E), na pressão de  $10 \text{ mN m}^{-1}$  observamos um patamar, semelhante ao observado para o **NFT2**, que pode indicar uma reorientação das moléculas sobre a água. A região de líquido condensado (LC) aparece entre  $10$  e  $15 \text{ mN m}^{-1}$ . O colapso do filme foi observado em pressão de  $27 \text{ mN m}^{-1}$ . A área por molécula encontrada para esse filme foi de  $60 \text{ \AA}^2$  se considerarmos a pressão de  $10 \text{ mN m}^{-1}$  e de  $50 \text{ \AA}^2$  a pressão de  $15 \text{ mN m}^{-1}$ .

O experimento de ciclos de compressão e descompressão da FIGURA 46F, a velocidade de  $100 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$  até a pressão de  $10 \text{ mN m}^{-1}$ , demonstra um perfil de reversibilidade das interações intermoleculares, após o experimento geramos isotermas que apresentaram o mesmo comportamento, porém com área por molécula menor. Na pressão de  $15 \text{ mN m}^{-1}$  as interações intermoleculares são irreversíveis.

FIGURA 46 - Dados de: Isoterma  $\Pi$ -A (A) **ACH1**, (E) **ACH2**. Ciclos de compressão e descompressão  $\Pi$ -A (B) **ACH1**, (F) **ACH2**. Curva de estabilidade de pressão de superfície e área por molécula versus tempo (C) **ACH1**, (G) **ACH2**. Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha vermelha), do filme LB (linha preta) e estrutura idealizada inserida (D) **ACH1**. Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha preta), do filme LB a pressão de 10 mN m<sup>-1</sup> (linha azul) e 15 mN m<sup>-1</sup> (linha rosa), estrutura idealizada inserida (H) **ACH2**





No experimento de estabilidade do filme de Langmuir do **ACH2** observado (FIGURA 46G) na pressão de superfície de  $10 \text{ mN m}^{-1}$ , ocorreu uma drástica diminuição de área por molécula de 78% após 2550 segundos, demonstrando a instabilidade do filme. A Isoterma após esse experimento demonstrou um perfil idêntico a isoterma do **ACH1**, com área por molécula de  $\sim 10 \text{ \AA}^2$ .

O espectro de absorção (FIGURA 46H) do filme LB do **ACH2** não apresentou variação do comprimento de onda máximo da banda (326 nm) ao comparar com o espectro em solução, quando depositado com pressão de 10 e  $15 \text{ mN m}^{-1}$ , demonstrando que esse filme não empacota, assim como o **NFT2**.

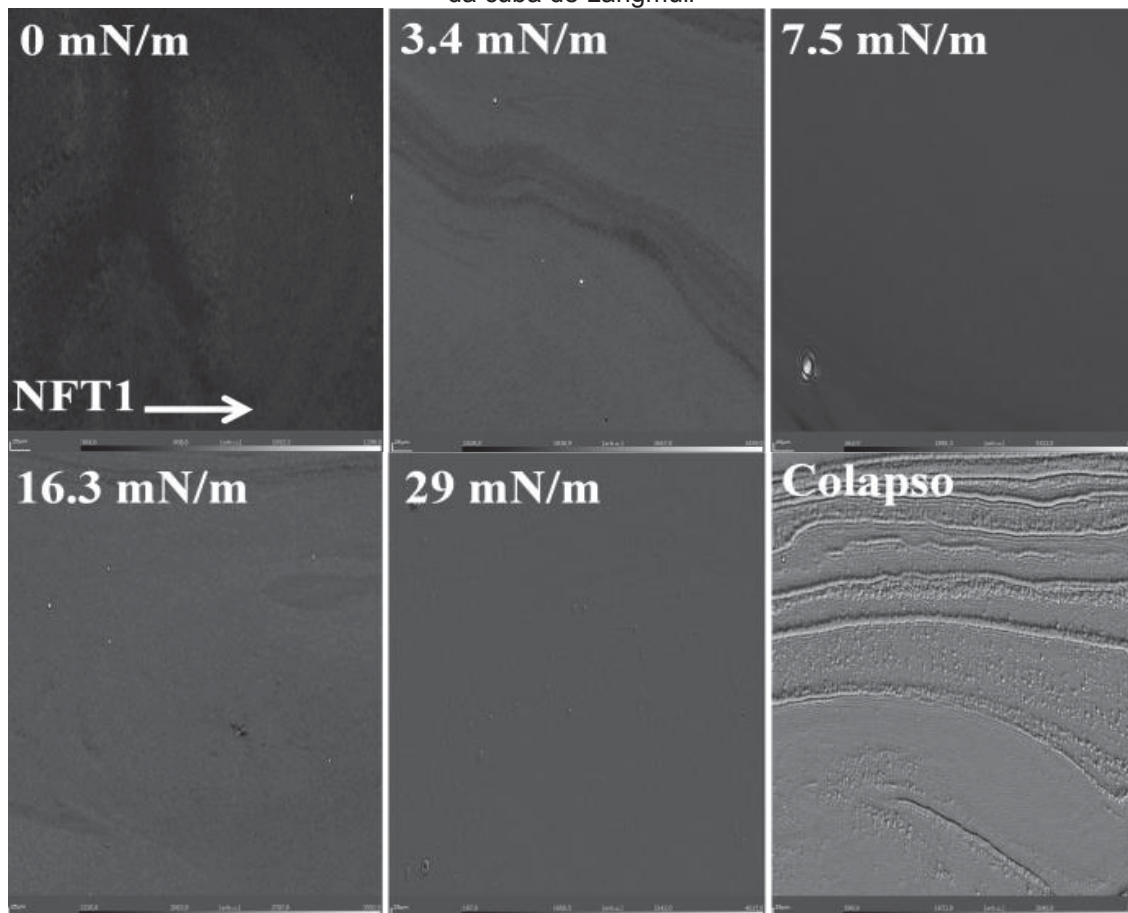
#### 4.2.6 Microscopia do Ângulo de Brewster (BAM)

Os filmes de Langmuir do **NFT1**, **NFT2**, **ACH1** e **ACH2** foram caracterizados por BAM. Para o **NFT1** na pressão de  $0 \text{ mN m}^{-1}$  correspondendo à região de fase gasosa, observamos um filme homogêneo e sem domínios, indicando que este composto forma um filme de monocamada. Na  $\Pi = 3,4 \text{ mN m}^{-1}$  observamos um aumento de espessura do filme, pois a imagem ficou mais clara. Na  $\Pi = 7,5$  e  $16,3 \text{ mN m}^{-1}$  (região líquido expandido) observamos a compactação da monocamada devido a mudança de escala de cinza, na  $\Pi = 29 \text{ mN m}^{-1}$  (região LC) não é observado diferença de tonalidade, indicando alta organização e empacotamento molecular (Daear et al., 2017). Somente após a pressão de colapso, observamos aglomerados bem definidos, que são consistentes com o colapso da monocamada (FIGURA 47,  $\Pi = 41 \text{ mN m}^{-1}$ ). Os resultados do BAM confirmam a alta organização molecular do **NFT1**, indicado pelos resultados de POM e PM-IRRAS (discutido abaixo). Ao compararmos as imagens de BAM do **iso1** com **NFT1** (experimentos repetidos 3 x para cada composto) observamos significativas diferenças no empacotamento das moléculas, pois para o **NFT1** não observamos separação em regiões como para o **iso1**, neste caso tem-se um filme homogêneo. Uma das atribuições é devido ao comportamento líquido-cristalino do **NFT1**, pois a inserção de mais um anel benzênico, muda a rigidez da estrutura e a facilidade/dificuldade do empacotamento das moléculas. A inserção do anel pode mudar o alinhamento da molécula em relação à normal, quando o composto interage com a subfase aquosa pela piridina. Podemos dizer que o **NFT1**



apresenta maior “plasticidade” que o **iso1** para formar os filmes de Langmuir. Essa característica é atribuída ao comportamento de cristal líquido do **NFT1**.

FIGURA 47 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **NFT1** na subfase aquosa da cuba de Langmuir

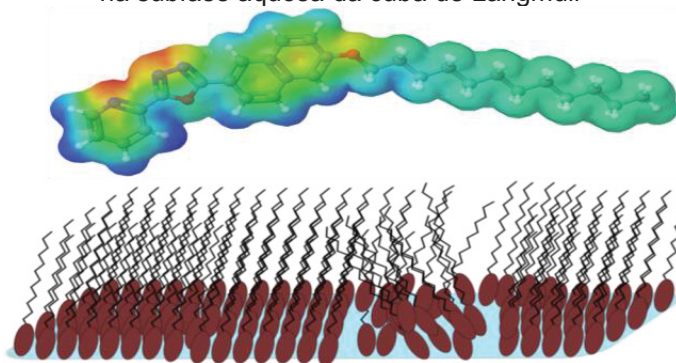


O filme de Langmuir do **NFT2** apresentou um comportamento muito distinto do **NFT1**, observado por BAM (FIGURA 48). Na  $\Pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$  (fase gasosa) observamos uma sequência de imagens do filme de **NFT2** com domínios circulares de fase líquida, que são compactados a medida que a barreira se fecha até a  $\Pi = 1,3 \text{ mN m}^{-1}$ . A partir da  $\Pi = 1,3$  até  $4,2 \text{ mN m}^{-1}$  não observamos domínios circulares, indicando o progressivo empacotamento das moléculas. Na  $\Pi = 6,9 \text{ mN m}^{-1}$  observamos um filme empacotado, mas no canto superior esquerdo tem uma região com aspecto diferente, esta pressão de superfície coincide com a região de transição de fase (patamar) da isoterma (FIGURA 45E), indicando que a essa pressão o filme está na fase líquido expandido com regiões de líquido condensado. Nas imagens obtidas nas pressões de  $\Pi = 7$  a  $37 \text{ mN m}^{-1}$  observamos o mesmo comportamento descrito, regiões mais homogêneas e

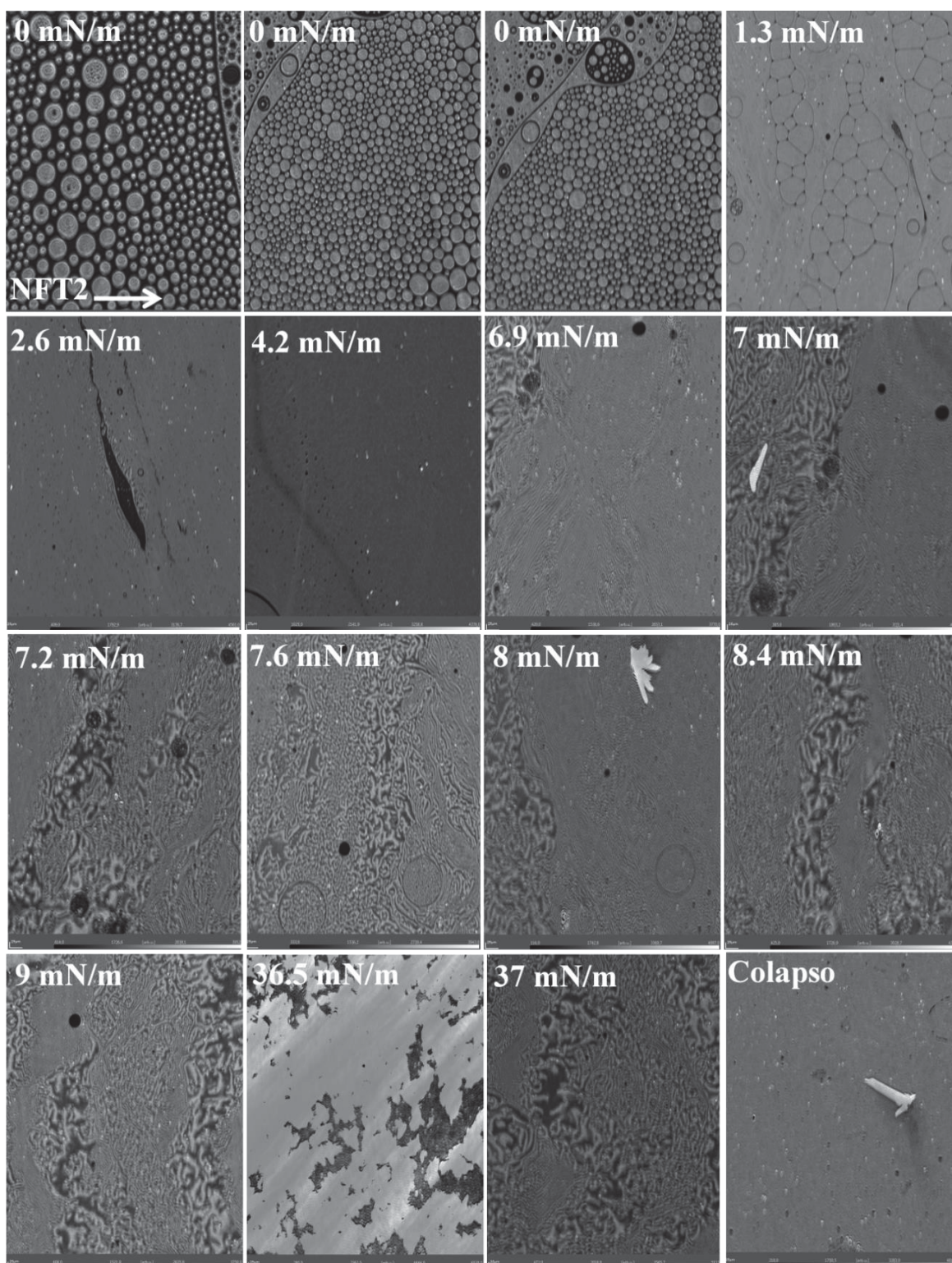
outras com aspecto enrugado. As imagens apresentadas são estáticas, porém o comportamento real observado durante o experimento dessas regiões enrugadas indica um movimento aleatório e frenético das moléculas, enquanto a região homogênea está “parada”. O esquema da FIGURA 48 tenta representar o comportamento do filme de **NFT2**, em certas regiões as moléculas se organizam em um filme homogêneo e em outras as moléculas se repelem e movimentam-se para diminuir a repulsão ou energia. Uma analogia que talvez possa exemplificar o que foi observado seria o equivalente a um lago com água aparentemente parada e em certos pontos da superfície observam-se redemoinhos de água, só tem água no lago, mas no redemoinho a água se movimenta com mais força, formando uma “textura” na superfície pelo ponto de vista do observador.

O comportamento observado reforça as interpretações dos resultados obtidos pelos experimentos realizados na cuba de Langmuir e espectros de absorção de UV-Vis do filme LB (FIGURA 45F a H), em que revelaram que o **NFT2** não forma um filme estável. Uma possível explicação é que no filme de Langmuir do **NFT2** que tem o nitrogênio da piridina em *orto*, as moléculas se empacotam em algumas regiões e se repelem em outras, devido às interações de atração e repulsão estática das moléculas, sugerindo uma orientação direcional das moléculas sobre a subfase aquosa, característica do comportamento de cristal líquido (Sriram e Schwartz, 2012; Vollhardt, 2014). O esquema abaixo sugere que as moléculas do **NFT2** apresentam um alinhamento direcional sobre a água, em certas porções do filme. Na  $\Gamma = 8 \text{ mN m}^{-1}$  e no colapso observamos claramente cristálicos se sobressaindo de um filme mais homogêneo.

FIGURA 48 - A) Mapa eletrostático do **NFT2** e esquema ilustrativo do comportamento do filme de Langmuir do **NFT2** sobre a água. Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **NFT2** na subfase aquosa da cuba de Langmuir



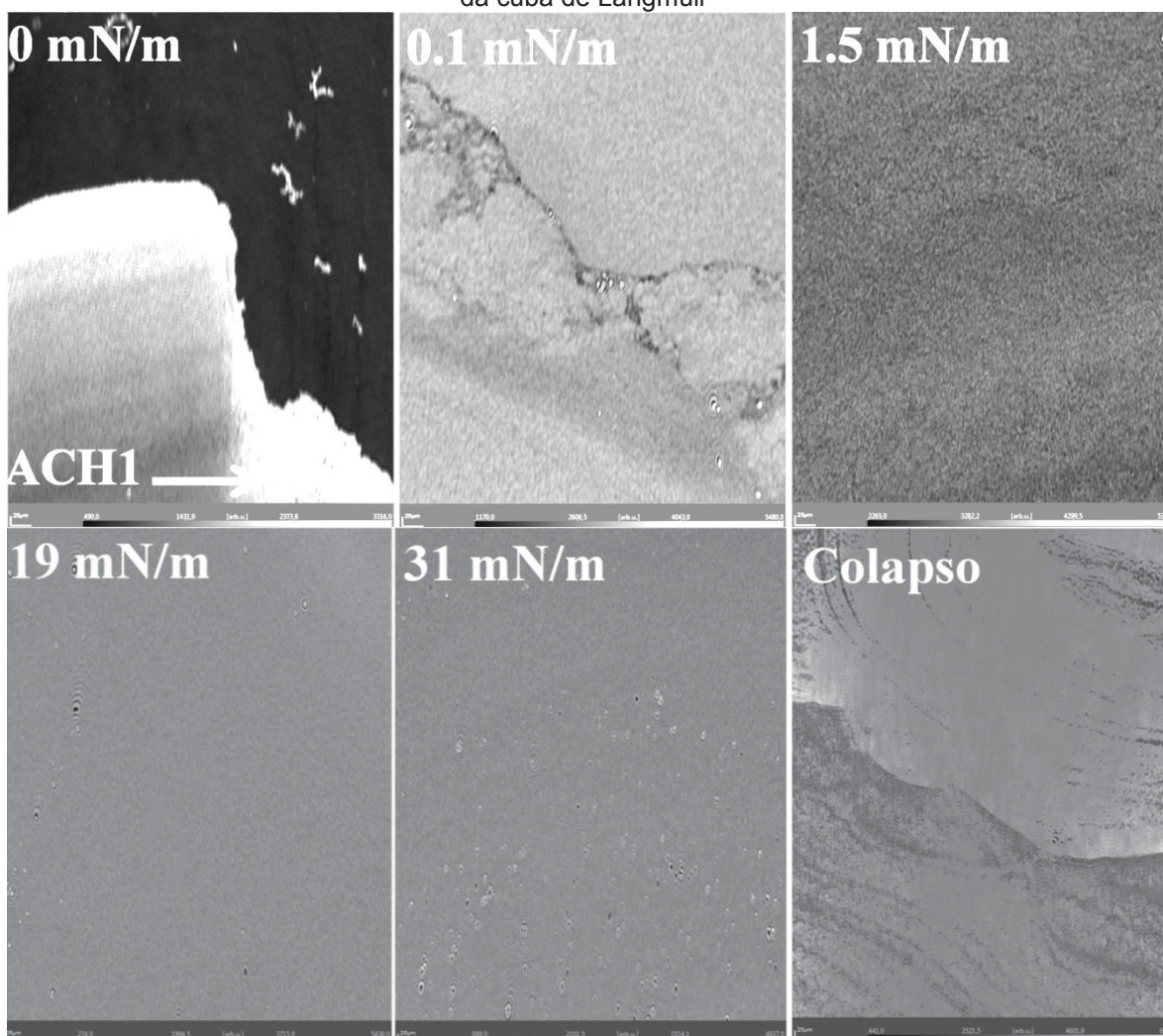




Nas imagens de BAM para o **ACH1** com  $\Gamma = 0 \text{ mN m}^{-1}$  (fase gasosa), observamos domínios em formato de placas (região clara), sobre um filme de monocamada (região escura). Na  $\Gamma = 0,1 \text{ mN m}^{-1}$  observamos a coalescência das placas. Na  $\Gamma = 1,5 \text{ mN m}^{-1}$  observamos um filme homogêneo e rugoso e na  $\Gamma = 19 \text{ mN m}^{-1}$  começa a surgir alguns pontos brilhantes, que indica a formação de

crystalitos (região líquido expandido). Na  $\Gamma = 31 \text{ mN m}^{-1}$  (região LC) observamos mais crystalitos (Daear et al., 2017). Na pressão de colapso fica evidente a formação de multicamadas, devido a diferentes tonalidades de cinza que indica diferentes espessuras (FIGURA 49).

FIGURA 49 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **ACH1** na subfase aquosa da cuba de Langmuir

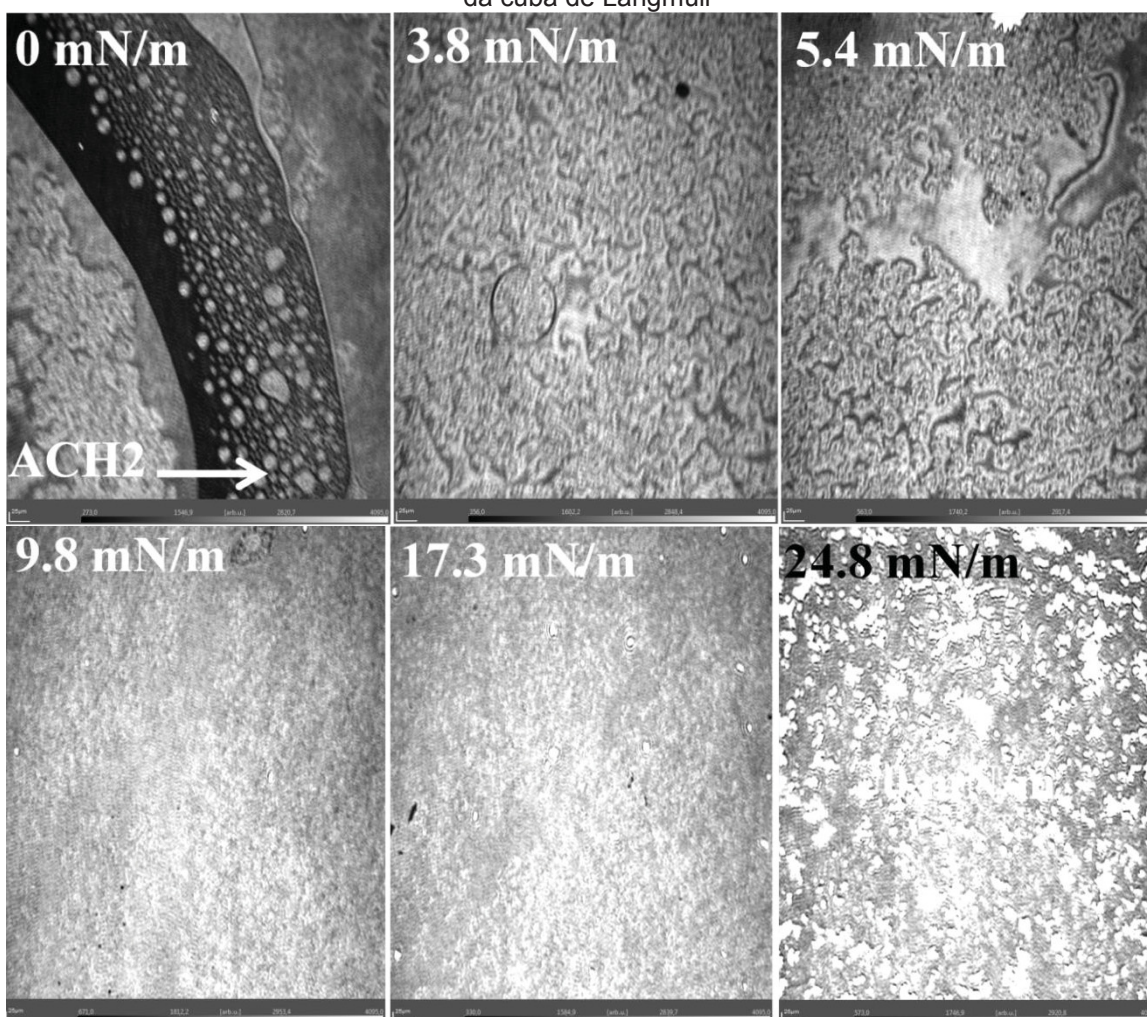


As imagens BAM do filme de Langmuir do **ACH2** (FIGURA 50) apresentam um comportamento diferente do **ACH1** e semelhante ao **NFT2** (discutido a cima). Na  $\Gamma = 0 \text{ mN m}^{-1}$  (região da fase gasosa) observamos domínios circulares de fase líquida e regiões com mobilidade das moléculas. Nas  $\Gamma = 3,8$  e  $5,4 \text{ mN m}^{-1}$  observamos um filme com comportamento randômico, característico de interações dipolares de repulsão das moléculas, essa pressão coincide com a pressão antes do patamar na isoterma (FIGURA 46E) do **ACH2** (Sriram e Schwartz, 2012). Na  $\Gamma = 9,8 \text{ mN m}^{-1}$  (região de LE) observamos um



filme empacotado, com regiões mais claras que indica maior espessura, esse comportamento se mantém até a pressão de  $\Pi = 17,3 \text{ mN m}^{-1}$  (região de LC). Na  $\Pi = 24,8 \text{ mN m}^{-1}$  e após o colapso, observamos a intensificação das regiões mais claras indicando a formação de agregados pelo rompimento da camada do filme. Acreditamos que para o **ACH2** ocorre repulsão entre as moléculas, assim como descrito para o **NFT2**, porém como esta molécula apresenta mais ligações com giro livre, com o empacotamento imposto pela compressão da barreira as moléculas vão se acomodando de forma a eliminar a repulsão.

FIGURA 50 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **ACH2** na subfase aquosa da cuba de Langmuir

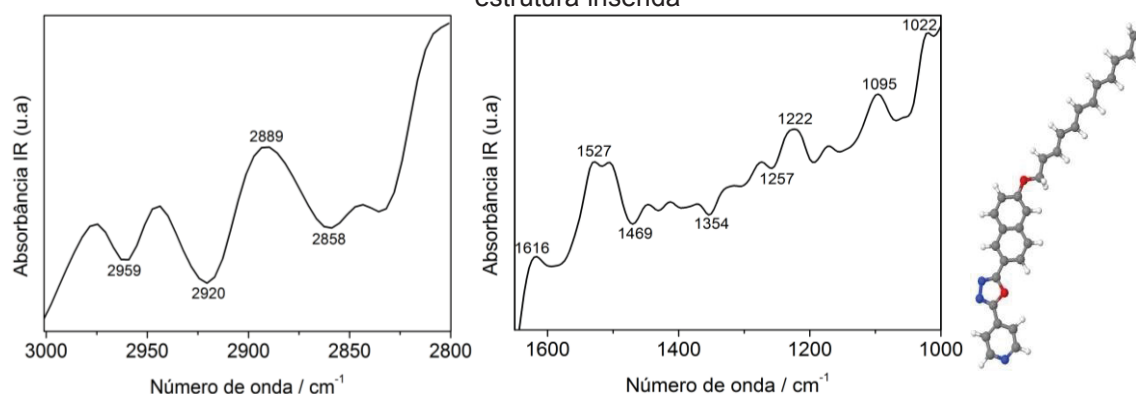


#### 4.2.7 Espectroscopia de PM-IRRAS do filme de Langmuir

Obtemos espectros PM-IRRAS do **NFT1** e **NFT2** na pressão de superfície escolhida para a transferência dos filmes de Langmuir para substratos. O espectro do filme do **NFT1** (FIGURA 51) apresentou bandas negativas atribuídas

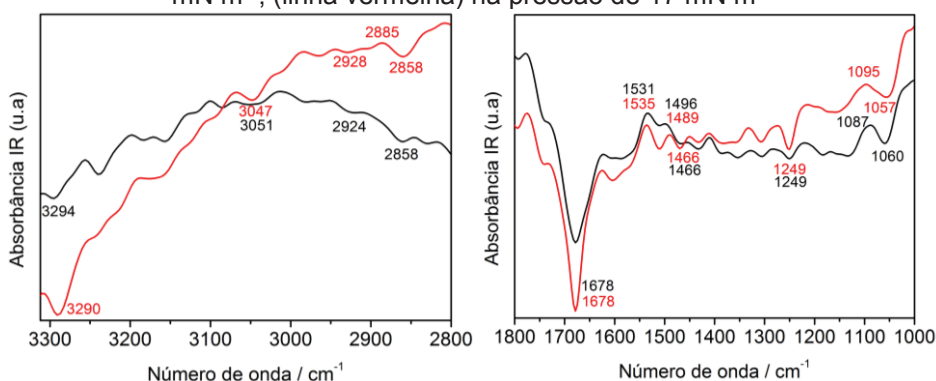
a estiramentos  $\nu_{as}CH_2$  e  $\nu_sCH_2$  em 2920 e 2858  $cm^{-1}$  respectivamente, indicando assim que os momentos de transição do dipolo são orientados perpendiculares à superfície aquosa (Payan e Desbat, 1996). A banda atribuída a  $\nu_{as}CH_3$  aparece em 2959  $cm^{-1}$  indicando que o momento de transição do dipolo está orientado perpendicular a superfície aquosa, a banda  $\nu_sCH_3$  aparece em 2889  $cm^{-1}$  e o momento de transição do dipolo está orientado paralelo a superfície aquosa. As bandas em 1527  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CC}$ ), 1222  $cm^{-1}$  ( $\nu_{COC}$ ), 1095 e 1022  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CO\acute{e}ter}$ ) são positivas, indicando que os momentos de transição de dipolo são orientados paralelos a superfície aquosa (Payan e Desbat, 1996). Os resultados do PM-IRRAS indicam que as moléculas de **NFT1** são orientadas próximo à normal.

FIGURA 51 - Espectro PM-IRRAS do filme de Langmuir **NFT1** na pressão de 29  $mN\ m^{-1}$  e estrutura inserida



O espectro PM-IRRAS do **NFT2** foi obtido em duas diferentes pressões, linha preta  $\Pi = 12\ mN\ m^{-1}$  e linha vermelha  $\Pi = 17\ mN\ m^{-1}$  (FIGURA 52). Foram observadas na  $\Pi = 17\ mN\ m^{-1}$  bandas negativas em; 3290  $cm^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ), 3047  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CH}$ ), 2928  $cm^{-1}$  ( $\nu_{as}CH_2$ ), 2858  $cm^{-1}$  ( $\nu_sCH_2$ ), 1678  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CC}$ ), 1249  $cm^{-1}$  ( $\nu_{COC}$ ), 1057  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CO\acute{e}ter}$ ), indicando assim que os momentos de transição de dipolo são orientados perpendiculares à superfície aquosa (Payan e Desbat, 1996). Para essa mesma pressão foram observadas bandas positivas em; 2885  $cm^{-1}$  ( $\nu_sCH_3$ ), 1535  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CC}$ ) e 1095  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CO\acute{e}ter}$ ), indicando que os momentos de transição de dipolo são orientados paralelos a superfície aquosa (Payan e Desbat, 1996). Os máximos das bandas de PM-IRRAS do filme do **NFT2** na pressão de 12  $mN\ m^{-1}$  são idênticos, com exceção da banda em 2885  $cm^{-1}$  ( $\nu_sCH_3$ ) e das intensidades relativas das bandas, indicando que na pressão 17  $mN\ m^{-1}$  as moléculas de **NFT2** ficam mais alinhadas próximo à normal.

FIGURA 52 - Espectros PM-IRRAS do filme de Langmuir do **NFT2**: (linha preta) na pressão de 12 mN m<sup>-1</sup>, (linha vermelha) na pressão de 17 mN m<sup>-1</sup>



#### 4.2.8 Espectroscopia no infravermelho do pó e IRRAS do filme LB

Realizamos experimentos de infravermelho dos ligantes, em pó por transmitância e dos filmes LB depositados sobre substratos de ouro por IRRAS. Os espectros de infravermelho dos compostos **NFT1** em pastilhas de KBr mostrados na FIGURA 53A, apresentaram bandas características dos estiramentos  $\nu_{\text{CH}}$  em 3041 cm<sup>-1</sup>, a banda do  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  aparece em 2918 cm<sup>-1</sup> e a banda do  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$  aparece em 2848 cm<sup>-1</sup>.

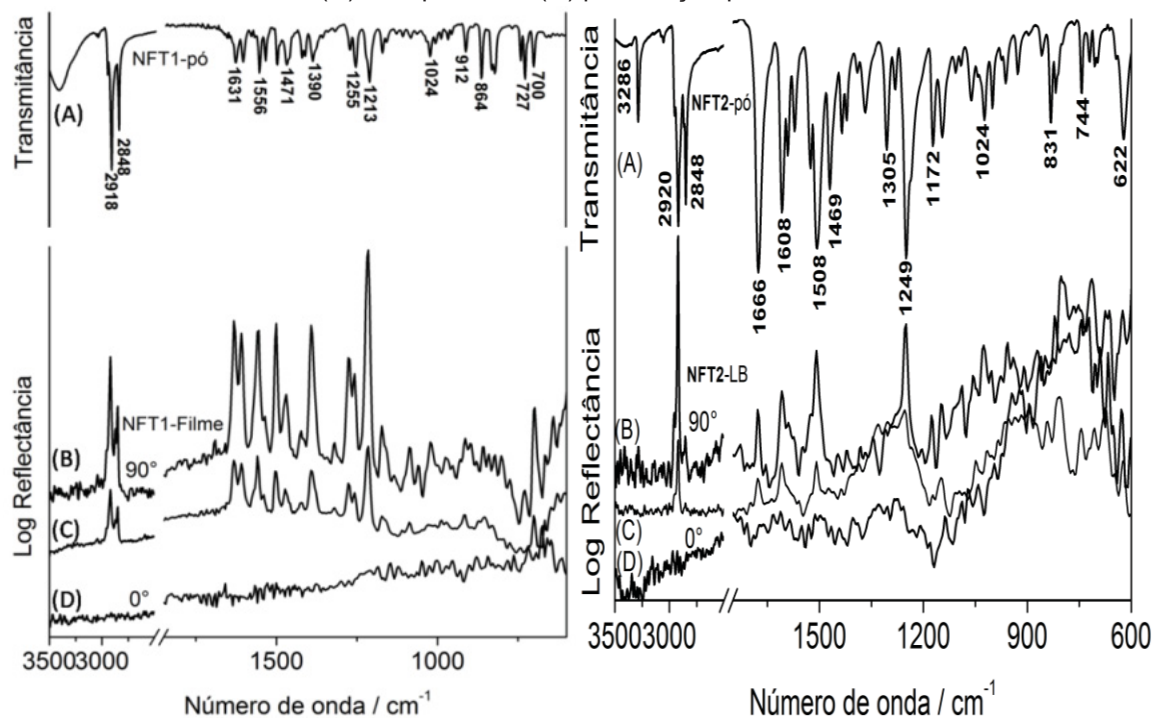
No espectro do ligante livre **NFT2** observamos uma banda intensa em 3286 cm<sup>-1</sup> não observada para o análogo **NFT1**, atribuído ao estiramento  $\nu_{\text{NH}}$  (Nakamoto, 2009b), essa informação é respaldada pela atribuição realizada nos espectros de RMN de H<sup>1</sup>, onde descrevemos uma ligação de hidrogênio entre o H naftóico e o N do anel oxadiazol resultando em um sinal de próton mais desblindado. Observamos outra banda em 3055 cm<sup>-1</sup> atribuído ao estiramento  $\nu_{\text{CH}}$ , bandas dos estiramentos alifáticos aparecem em  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  2920 cm<sup>-1</sup> e  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$  2848 cm<sup>-1</sup>.

Ao compararmos os espectros de IRRAS do filme LB do **NFT1** polarizados a 90° e 0° em relação ao espectro sem polarizar, verificamos que a maioria das bandas são intensificadas no espectro polarizado a 90°. Atribuímos que o esqueleto molecular de **NFT1** apresenta uma orientação preferencial próximo a normal, com momentos de dipolo de transição dos carbonos alifáticos simétrico e assimétrico orientados perpendicular a normal. Também foram observadas bandas de baixa intensidade no espectro polarizado a 0° em; 1184, 1149, 1122, 1002, 972 cm<sup>-1</sup> atribuídas a estiramentos  $\nu_{\text{CC}}$  alifático e  $\nu_{\text{CO}}$  do éter (TABELA 2 - APÊNDICE 1).



Ao compararmos os espectros do filme LB polarizado em  $90^\circ$  do **NFT1** com o pó, observamos a intensificação das bandas na região de  $1650$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  devido ao empacotamento molecular do filme. Não observamos deslocamentos significativos dos estiramentos alifáticos e da porção abaixo de  $1630\text{ cm}^{-1}$  no filme LB (TABELA 2 - APENDICE 1). Outras bandas foram observadas apenas nos espectros do filme LB, tais como;  $1323$ ,  $1134$ ,  $1060$ ,  $802$ ,  $640\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a orientação das moléculas sobre o substrato, possibilitando a observação de modos vibracionais que não eram visíveis no pó, pois o uso do polarizador funciona como um filtro, mostrando no espectro as bandas dos momentos de dipolo orientados na mesma direção do feixe do laser do FTIR.

FIGURA 53 - (A) Espectros de FTIR de transmitância do pó do **NFT1** e do **NFT2**. Espectros de IRRAS dos filmes LB de 20 monocamadas do **NFT1** e do **NFT2**: (B) polarização perpendicular a normal, (C) sem polarizar, (D) polarização paralela a normal



Ao compararmos os espectros de IRRAS do filme LB do **NFT2** polarizados a  $90^\circ$  e  $0^\circ$  em relação ao espectro sem polarizar, verificamos a intensificação no espectro polarizado a  $90^\circ$ , embora no espectro de  $0^\circ$  também sejam observadas bandas vibracionais (FIGURA 53). Ao compararmos os espectros do filme LB polarizado em  $90^\circ$  do **NFT2** com o pó, não ficam evidentes deslocamentos das bandas na região de  $3300$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$ , mas sim mudanças nas intensidades relativas, a banda atribuída ao  $\nu\text{NH}$  praticamente desaparece. A razão entre as bandas de  $\nu\text{sCH}_2/\nu\text{asCH}_2$  ( $2848/2920$ ) no pó era de 0,91 e no filme

LB a  $90^\circ$  passou para 0,21, indicando que o filme apresenta certa organização direcional das moléculas. Surgiram novas bandas de baixa intensidade no filme LB abaixo de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , mas sem deslocamentos significativos. Outras atribuições e deslocamentos na TABELA 3 - APENDICE 1.

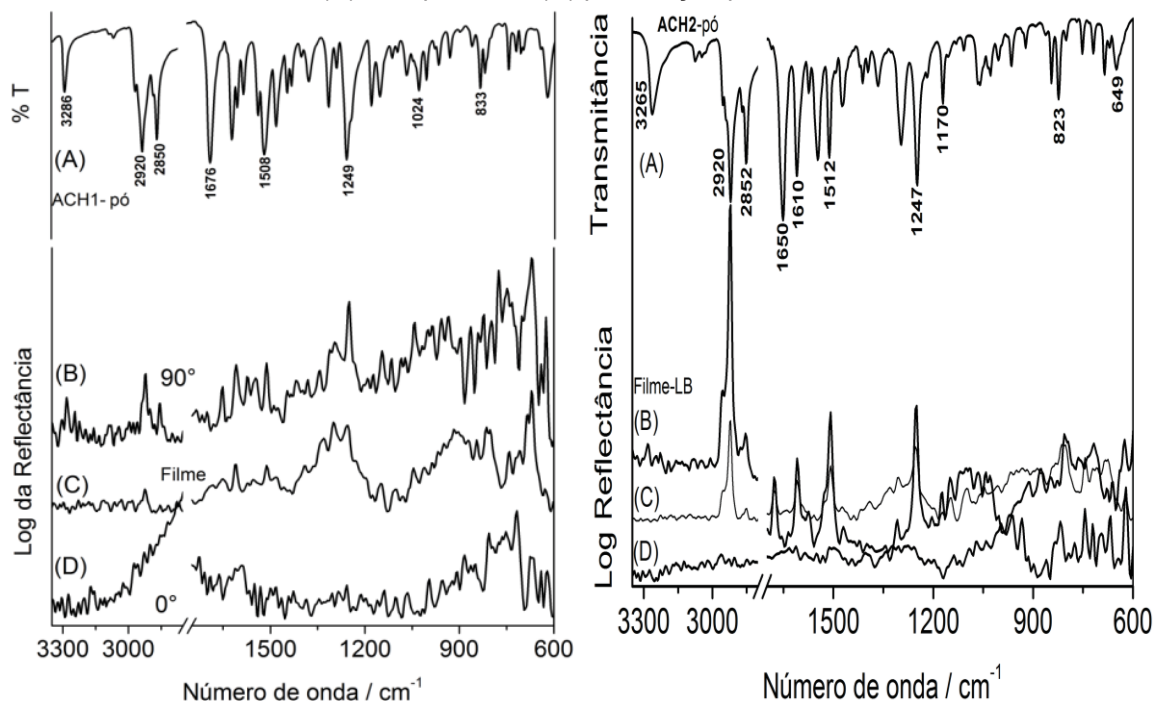
Os espectros de infravermelho dos compostos **ACH1** e **ACH2** em pastilhas de KBr (FIGURA 54) apresentaram bandas características dos estiramento  $\nu\text{N-H}$  em  $3286$  e  $3265\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. As bandas dos estiramentos aromáticos  $\nu\text{CH}$  aparecem em  $3078$  e  $3055\text{ cm}^{-1}$  (**ACH1**) e em  $3076$  e  $3045\text{ cm}^{-1}$  (**ACH2**). As bandas dos estiramentos alifáticos  $\nu\text{CH}_3$  aparecem em  $2952$  e  $2867\text{ cm}^{-1}$  para o **ACH1** e  $2954$  e  $2869\text{ cm}^{-1}$  para o **ACH2**. Os estiramentos alifáticos  $\text{CH}_2$  aparecem em  $\nu_{\text{as}} 2920\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}} 2850\text{ cm}^{-1}$  para os dois ligantes.

Foram observadas bandas em  $1525$ ,  $1305$ ,  $1280$ ,  $1145$ ,  $1000$ ,  $833$  e  $719\text{ cm}^{-1}$  para o **ACH1**. Bandas em  $1650$ ,  $1060$ ,  $1004$ ,  $964$ ,  $921$ ,  $823$  e  $719\text{ cm}^{-1}$  para o **ACH2**, com atribuições tentativas na TABELA 4 e 5 - APÊNDICE 1.

Nos espectros IRRAS dos filmes LB polarizados a  $90^\circ$  do **ACH1** (FIGURA 54), observamos a intensificação da maioria das bandas em comparação a sem polarizar, sendo observadas algumas bandas nos espectros polarizados a  $0^\circ$ . A banda do estiramento  $\nu\text{N-H}$  não desloca, do estiramento aromático  $\nu\text{CH}$  aparece em  $3043\text{ cm}^{-1}$ . As bandas dos estiramentos alifáticos  $\nu\text{CH}_3$  aparecem em  $2958$  e  $2881\text{ cm}^{-1}$ . As bandas dos estiramentos alifáticos  $\nu\text{CH}_2$  não deslocam. Analisando os espectros dos filmes LB do **ACH1** em termos de orientação molecular atribuímos que a estrutura do ligante apresenta certo empacotamento molecular direcional.

O espectro de IRRAS do filme LB do **ACH2** polarizados a  $90^\circ$  apresentou intensificação das bandas, quando comparado a  $0^\circ$  e sem polarizar (FIGURA 54 direita). Ao compararmos os espectros do filme LB polarizado em  $90^\circ$  do **ACH2** com o pó observamos deslocamentos das bandas  $\nu\text{NH}$  para  $3282\text{ cm}^{-1}$  com redução significativa da intensidade. A banda  $\nu\text{CH}$  desloca para  $3085\text{ cm}^{-1}$ , as bandas de  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$  e  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  não deslocam no filme LB. A banda atribuída a  $\nu\text{CC}$  em  $1650\text{ cm}^{-1}$  desloca para  $1677\text{ cm}^{-1}$  no filme LB, as bandas  $1342$ ,  $1307$ ,  $1041$ ,  $933$ ,  $837$  e  $744\text{ cm}^{-1}$  não eram observadas no espectro do pó, isso pode ser atribuído ao deslocamento dos modos vibracionais no filme LB, ou a bandas que estavam sobrepostas. Mais atribuições na TABELA 5- APÊNDICE 1.

FIGURA 54 - (A) Espectros de FTIR de transmitância do pó do **ACH1** e do **ACH2**. Espectros de IRRAS dos filmes LB de 20 monocamadas do **ACH1** e do **ACH2**: (B) polarização perpendicular a normal, (C) sem polarizar, (D) polarização paralela a normal



#### 4.3.9 Espectroscopia Raman do pó

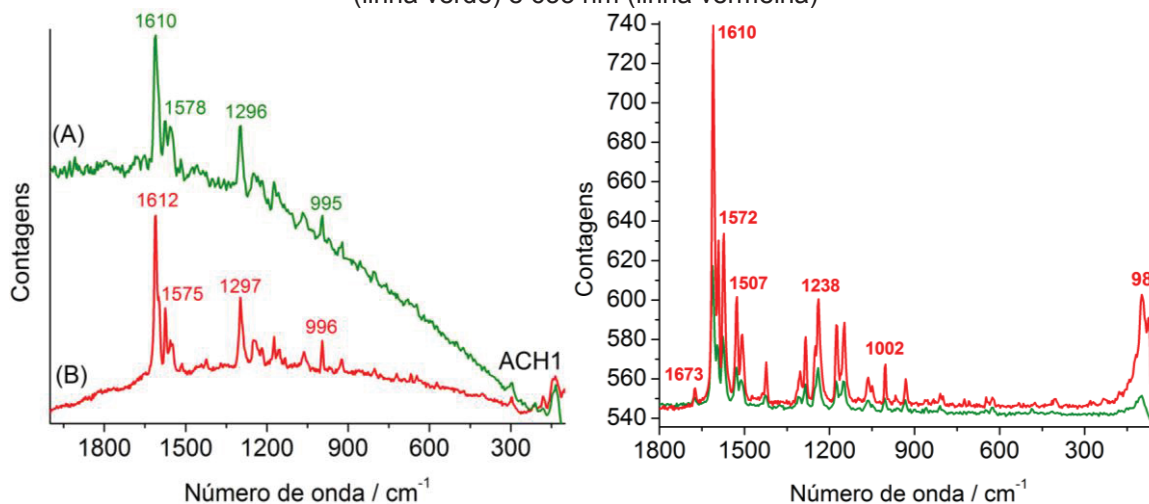
Realizamos experimentos de Raman do pó para todos os ligantes, mas para o **NFT1** e **NFT2** não foram observadas bandas, devido a fluorescência. Os espectros Raman do ligante **ACH1** e **ACH2** em pó foram obtidos com os lasers de 532 e 633 nm (FIGURA 55).

O ligante **ACH1** apresentou o dobro de intensidade das bandas com o laser de 532 nm. As bandas com o laser verde aparecem em: 1473 ( $\nu$ CN) e 1233  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ CC), deslocando para 1442 e 1218  $\text{cm}^{-1}$  no laser vermelho. A banda em 1155  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ CO) é ativa apenas com laser vermelho e a banda em 856  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ CH) é ativa apenas com laser verde. Outras atribuições estão presentes na TABELA 4- APÊNDICE 1. Observamos uma banda em 668  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento  $\nu$ CC do fenil do **ACH1**.

O ligante **ACH2** (FIGURA 55 a direita) apresentou o triplo de intensidade das bandas com o laser de 633 nm. Os deslocamentos mais significativos das bandas foram observados em 1596 ( $\nu$ CC), 1511 ( $\nu$ CC), 1310 ( $\nu$ CN) e 413  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ CO) com laser verde. Em 1591 ( $\nu$ CC), 1507 ( $\nu$ CC), 1303 ( $\nu$ CN) e 405  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ CO) com laser vermelho. As bandas em 724 ( $\pi$ CC) e 231  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ CC) somente

são observadas com o laser vermelho, a banda em  $179\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CC}}$ ) é ativa apenas com o laser verde, a banda em  $98\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída  $\nu_{\text{CC}}$  com maior intensidade com o laser vermelho.

FIGURA 55 - Esquerda: Espectros Raman normalizados do ligante **ACH1**, (A) com laser de 532 nm e (B) com laser de 633 nm. Direita: Espectros Raman do ligante **ACH2** com laser de 532 nm (linha verde) e 633 nm (linha vermelha)

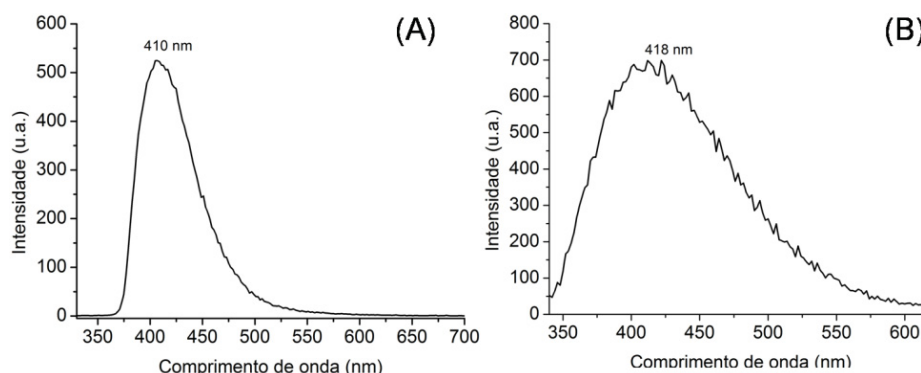


#### 4.2.10 Espectroscopia de Fluorescência: solução e filme LB

O espectro de emissão do **NFT1** (FIGURA 56A) apresentou banda em 410 nm ao excitar em  $\lambda = 333\text{ nm}$ . Ao compararmos este resultado com o obtido para o ligante **iso1** que também é um derivado do 1,3,4-oxadiazol e apresenta emissão em 381 nm, verificamos que o deslocamento batocrômico das bandas de absorção e emissão do **NFT1** com a substituição do grupo benzeno por naftaleno  $\sim \Delta = 27\text{ nm}$ , indica um abaixamento do delta de energia da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , provavelmente pela maior estabilidade da ligação  $\pi^*$  do grupo oxadiazol oriunda da ressonância dos dois anéis condensados. Quando convertemos em energia o delta entre os orbitais HOMO e LUMO do **iso1** obtemos o valor de 3,25 eV, para o **NFT1** o valor é de 3,02 eV (considerando o máximo da banda de emissão para o cálculo).

A emissão do **NFT2** (FIGURA 56B) apresentou banda em 418 nm ao excitar em  $\lambda = 323\text{ nm}$ , ao compararmos com seu isômero o **NFT1** observamos uma banda muito alargada, indicando um maior número de estados vibracionais de estado excitado.

FIGURA 56 - Espectros de emissão em solução de diclorometano obtidos na UTFPR, slit=5:5 e step = 0,2 nm. (A) Espectro do **NFT1**,  $\lambda_{excitação}$ = 333 nm. (B) Espectro do **NFT2**,  $\lambda_{excitação}$ = 323 nm



Realizamos experimentos de fluorescência para os filmes LB do **NFT1** com deposição dos filmes tipo-Y. Ao excitar nos máximos das bandas de absorção do filme LB do **NFT1** observamos uma região de emissão (próximo a 400 nm sem definição) no primeiro espectro, desaparecendo nos espectros seguintes (FIGURA 57B), independente de qual comprimento de onda de excitação foi utilizado  $\lambda_{exc}$ = 284, 332 ou 349 nm, com mesmo máximo da banda de emissão.

Quando usamos o máximo da banda de emissão para obter o espectro de excitação (FIGURA 57A), observamos um espectro muito semelhante ao de absorção (FIGURA 58-linha bordo) do **NFT1**. Atribuímos que a supressão da fluorescência se deve aos agregados do tipo H- presentes no filme LB, pois os agregados do tipo H- não apresentam emissão devido a processos rápidos de conversão interna entre os agregados, tornando a emissão uma transição proibida (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011). Essa regra também é válida para filmes multicamadas, pois os agregados moleculares se formam tanto no filme de Langmuir como na deposição dos filmes Langmuir-Blodgett. Outra hipótese levantada é que pode ocorrer uma reorientação das moléculas com a incidência da luz sobre o filme LB, provocando o *quenching* da fluorescência, resultado já relatado para moléculas com característica de cristal líquido (Goossens et al., 2013).

Para eliminarmos a dúvida quanto a supressão de fluorescência produzimos um filme LB de **NFT1** com deposição tipo-X. O espectro de absorção do filme LB de **NFT1** tipo-X (FIGURA 58-linha azul) é muito semelhante ao espectro do tipo-Y, a diferença entre eles é uma banda de absorção bem destacada em 214 nm. O espectro de emissão do filme LB do **NFT1** tipo-X,



apresentou uma banda definida em 440 nm (FIGURA 57D) e a banda de excitação apresentou dois máximos, em 352 e 359 nm (FIGURA 57C). Na FIGURA 58, mostramos a foto dos filmes LB do **NFT1** tipo-Y e do tipo-X quando excitados com  $\lambda_{\text{excitação}} = 349$  nm. Na imagem vemos a “cor” transmitida pelo filme e capturada pela câmera fotográfica.

FIGURA 57 - Espectros do filme LB do **NFT1**: (A) Espectro de excitação do filme tipo-Y com  $\lambda_{\text{emissão}} = 430$  nm. (B) Espectro de emissão do filme tipo-Y com  $\lambda_{\text{excitação}} = 284, 332$  e  $349$  nm. (C) Espectro de excitação do filme tipo-X com  $\lambda_{\text{emissão}} = 440$  nm. (D) Espectro de emissão do filme tipo-X com  $\lambda_{\text{excitação}} = 349$  nm. \* banda harmônica do  $\lambda$  utilizado para excitar o filme

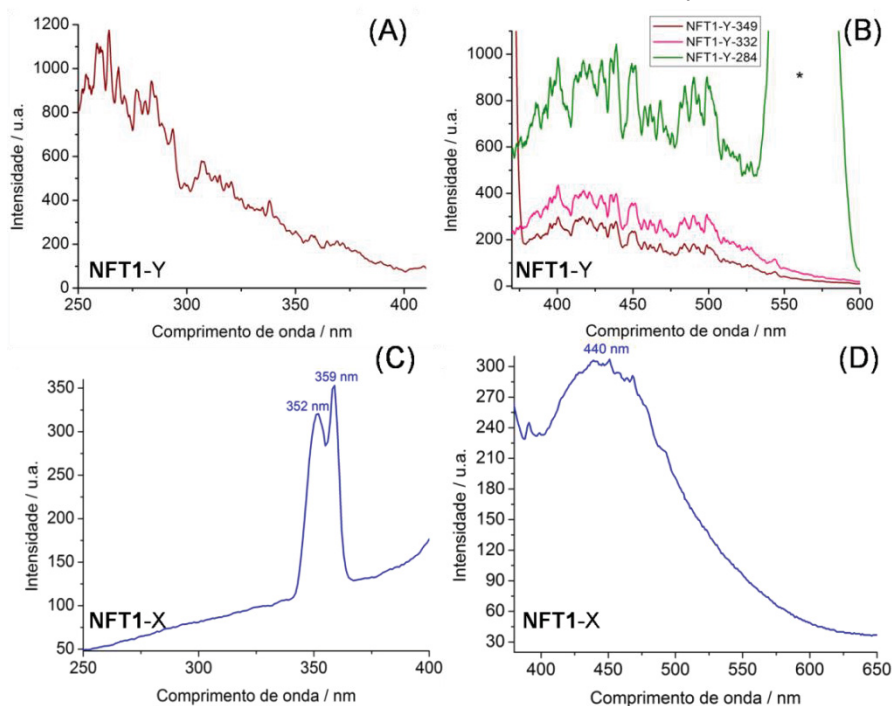
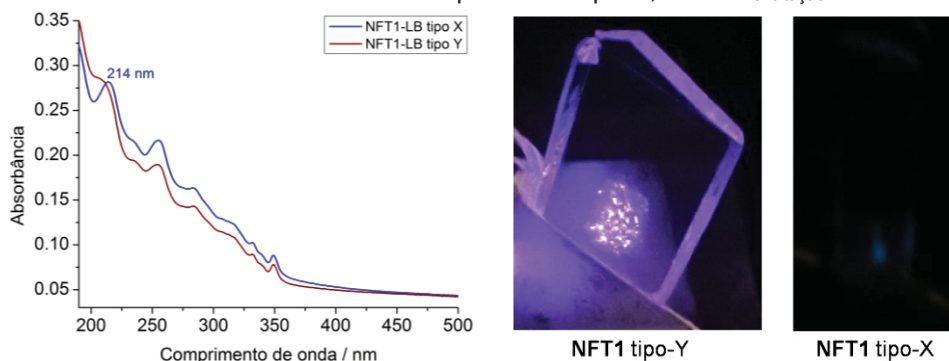


FIGURA 58 - Espectros eletrônicos do filme LB do **NFT1**: tipo-Y linha bordo e tipo-X linha azul. Foto inserida do filme LB do **NFT1** tipo-Y e do tipo-X, sobre  $\lambda_{\text{excitação}} = 349$  nm

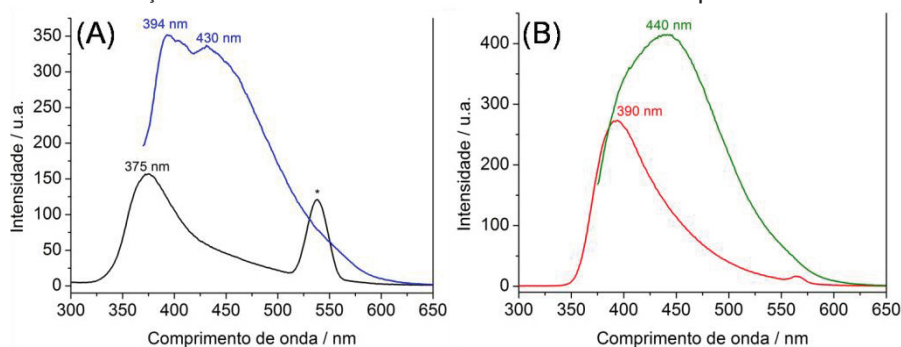


Realizamos experimentos de fluorescência também para os compostos **ACH1** e **ACH2**. O espectro de emissão do **ACH1** (FIGURA 59A) apresentou banda em 375 nm ao excitar em  $\lambda = 270$  nm, também observamos bandas com

máximos em 394 e 430 nm ao excitar em  $\lambda = 350$  nm. O **ACH2** (FIGURA 59B) apresentou banda em 390 nm ao excitar em  $\lambda = 285$  nm, e banda em 430 nm ao excitar em  $\lambda = 350$  nm. Se compararmos a emissão do **ACH1** e **ACH2** verificamos um comportamento semelhante, mas o fato de diferentes comprimentos de onda de excitação de uma molécula resultar em diferentes bandas de emissão, pode indicar que: a emissão se dá de diferentes estados excitados da molécula (Cembran et al., 2004); ou que durante o experimento devido aos comprimentos de onda de excitação estreitos do equipamento ( $\Delta = 1$  nm), ocorre a isomerização *trans-cis* das moléculas, então o que observamos é a emissão dos dois isômeros.

Se compararmos o espectro do **ACH1** no experimento de isomerização e aquecimento (FIGURA 41) com o obtido por fluorescência, observamos certa similaridade de perfil de bandas, indicando que o fenômeno que causou a mudança de bandas após o aquecimento no UV-Vis é o mesmo que causou desdobramento de bandas na fluorescência. Neste caso acreditamos que o aquecimento causado pela lâmpada do espectrofluorímetro cause a isomerização do **ACH1** gerando duas bandas de emissão, assim como foi observado no espectro de UV-Vis.

FIGURA 59 - Espectro de emissão em diclorometano com slit=10:10: (A) **ACH1** linha preta  $\lambda_{\text{excitação}} = 270$  nm, linha azul  $\lambda_{\text{excitação}} = 350$  nm. (B) **ACH2** linha vermelha  $\lambda_{\text{excitação}} = 285$  nm, linha verde  $\lambda_{\text{excitação}} = 350$  nm. \* banda harmônica do  $\lambda$  utilizado para excitar a solução



#### 4.2.11 Voltametria Cíclica em solução e filme LB

O estudo eletroquímico dos compostos derivados do 1,3,4-naftooxadiazol o **NFT1** e **NFT2** não apresentaram processos na janela de trabalho do solvente. Os experimentos de voltametria cíclica para o **ACH1** e **ACH2** foram realizados em diclorometano e os valores de potencial estão convertidos para eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

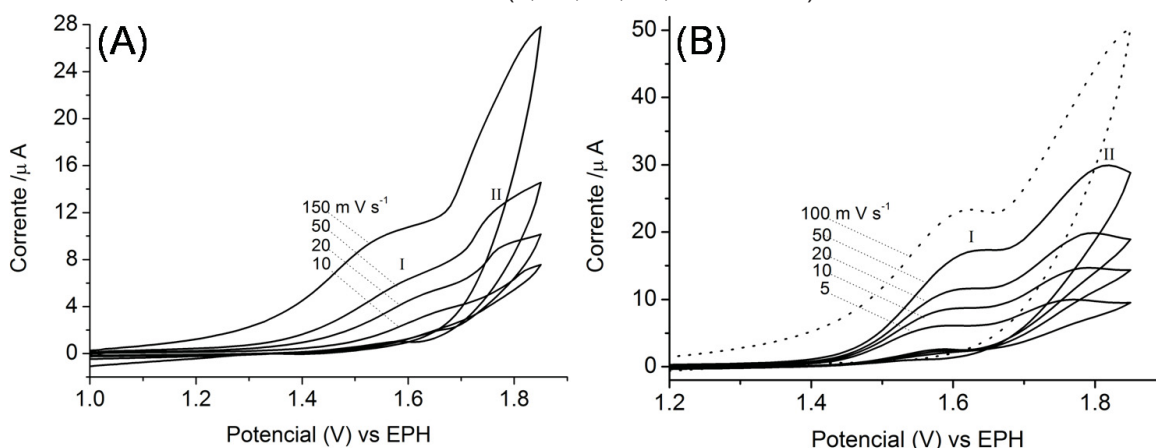


O ligante **ACH1** apresentou dois processos de oxidação no potencial de 1,58 V e 1,80 V e um processo de redução em 1,63 V (FIGURA 60A). Atribuímos este processo a um rearranjo irreversível da estrutura (Patole et al., 2003). Foi observado que a solução antes incolor, após diversas varreduras ficou amarelada próximo ao eletrodo de trabalho.

O voltamograma do ligante **ACH2** também apresentou 2 processos (FIGURA 60B). O primeiro processo de oxidação em 1,63 V é irreversível, atribuído a um rearranjo estrutural; o segundo um processo redox com  $E_{1/2} = 1,72$  V irreversível atribuído a um processo de rearranjo eletrônico. Atribuímos que esse segundo processo é devido posição do nitrogênio da piridina em *orto* permitir a conjugação das ligações usando o par de elétrons isolado deste nitrogênio, o que estabilizaria o intermediário aniônico, ao reagir com o produto da eletrólise do solvente, resultando no composto final (Py-CO-N=N-CH<sub>2</sub>-R). Esta constatação deve-se a mudança de coloração, pois a solução no início do experimento era incolor e ficou amarelada após vários ciclos, assim como foi observado no experimento de estabilidade quando acrescentamos ácido clorídrico a solução.

Produzimos filmes LB sobre FTO do **ACH1** e **ACH2**, posteriormente realizamos experimentos de voltametria cíclica em solução aquosa, porém não foram observados processos redox na janela do solvente.

FIGURA 60 - Voltamogramas cíclicos dos ligantes em diclorometano, obtidos a partir de uma solução de 1 mmol L<sup>-1</sup>. (A) **ACH1** em velocidades (10, 20, 50, 150 mV s<sup>-1</sup>). (B) **ACH2** em velocidades (5, 10, 20, 50, 100 mV s<sup>-1</sup>)



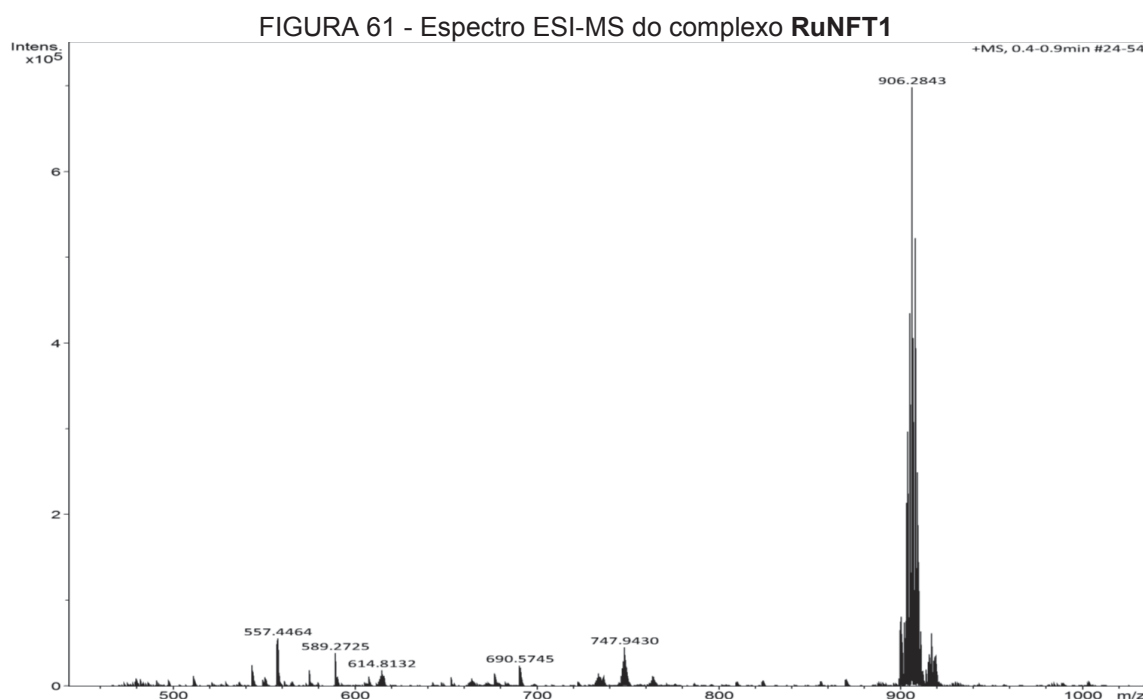
Em resumo os ligantes **NFT1**, **NFT2**, **ACH1** e **ACH2** foram sintetizados e caracterizados indicando êxito na obtenção dos compostos. O **NFT1** apresentou característica de cristal líquido. Todos os compostos foram estudados na cuba de Langmuir, posteriormente produzimos filmes LB e os caracterizamos.

### 4.3 COMPLEXOS BISBIPIRIDÍNICOS DE RUTÊNIO DERIVADOS DE 1,3,4-NAFTOOXADIAZOL, ACILHIDRAZONAS e 1,3,4-OXADIAZOL

Os complexos de rutênio coordenados aos ligantes 1,3,4-naftooxadiazol e acilhidrazonas, serão discutidos a seguir, além do complexo de rutênio coordenado ao ligante **Diso1**. Também discutiremos nesse subitem para melhor comparação, os resultados de caracterização do ligante livre **Diso1**.

#### 4.3.1 Análise de CHN e Espectrometria de massas

O complexo **RuNFT1** apresentou resultados de análise elementar CHN para  $\text{RuC}_{49}\text{H}_{51}\text{N}_7\text{O}_2\text{ClPF}_6$  ( $\text{MM} = 1051,4782 \text{ g mol}^{-1}$ ) com valores de %C: 51,96 (55,97), %H: 3,96 (4,89) e %N: 9,25 (9,32) experimental (calculado). Os resultados obtidos indicam que a amostra tem possivelmente um excesso de sal de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . O espectro de massas do composto apresentou pico do íon molecular  $m/z \text{ M}^+ = 906,2843 \text{ g mol}^{-1}$  para  $[\text{RuC}_{49}\text{H}_{51}\text{N}_7\text{O}_2\text{Cl}]^+$  (massa calculada  $906,2831 \text{ g mol}^{-1}$ ), com distribuição isotópica característica dos isótopos de rutênio (FIGURA 61).



O espectro de massas do composto **RuNFT2** apresentou o pico base (sinal com maior intensidade) em  $m/z \text{ PB} = 866,25 \text{ g mol}^{-1}$  indicando o fragmento mais

estável com carga 1+ (FIGURA 62). O pico do íon molecular foi observado experimentalmente em  $m/z M^+ = 871,24 \text{ g mol}^{-1}$ , sendo esperado teoricamente em  $m/z M^+ = 871,3137 \text{ g mol}^{-1}$  para  $[\text{RuC}_{49}\text{H}_{51}\text{N}_7\text{O}_2]^+$  (FIGURA 63). Apresentando distribuição isotópica característica dos isótopos de rutênio, com separação entre os picos variando  $\sim 0,97 \text{ m/z}$ . Observamos que essa molécula fragmenta logo após a ionização, demonstrando alta instabilidade, acreditamos que devido a isso não observamos o espectro esperado com carga 2+ e  $m/z M^+ = 435,6568 \text{ g mol}^{-1}$ , onde o ligante **NFT2** estaria coordenado de modo bidentado, porém com este resultado não é possível afirmar essa condição.

FIGURA 62 - Espectro Q-TOF/MS (APPI) do complexo **RuNFT2**

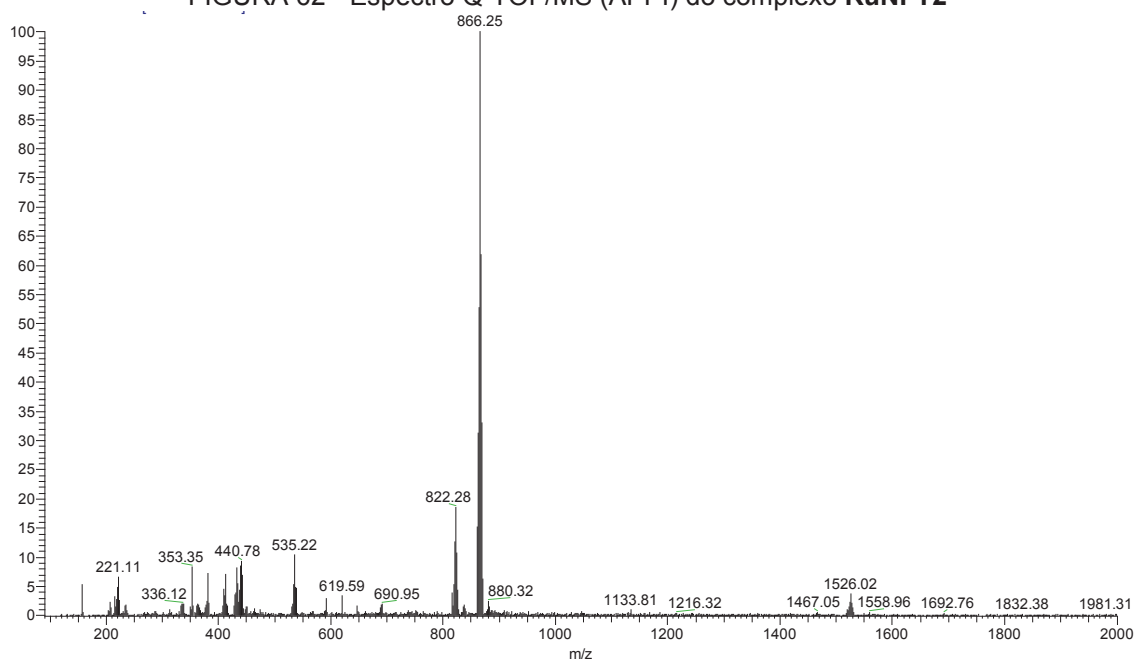
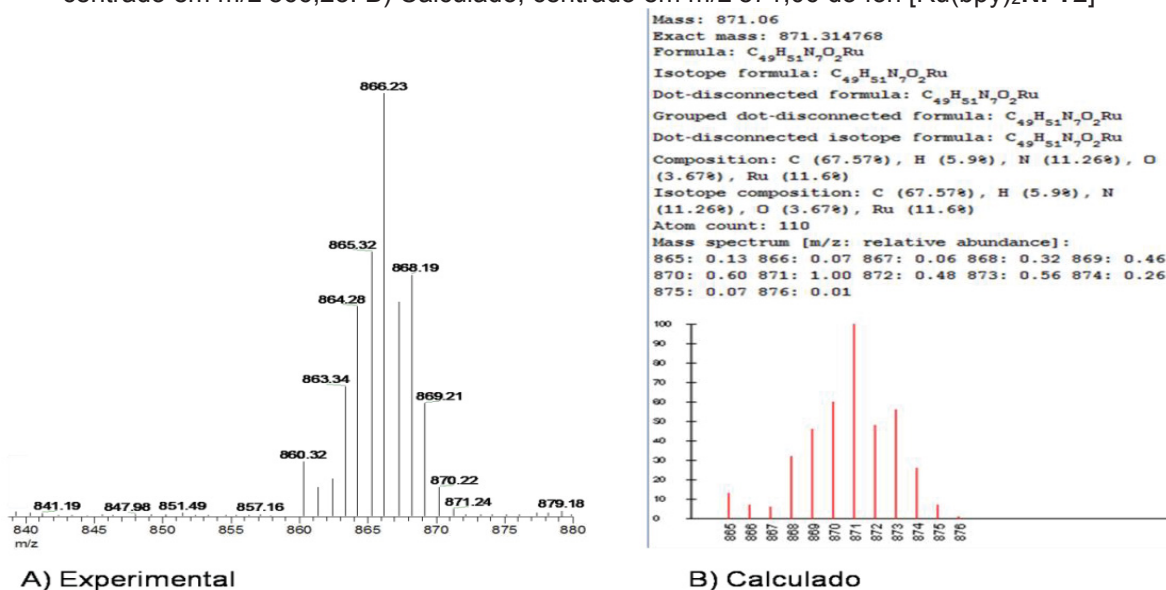


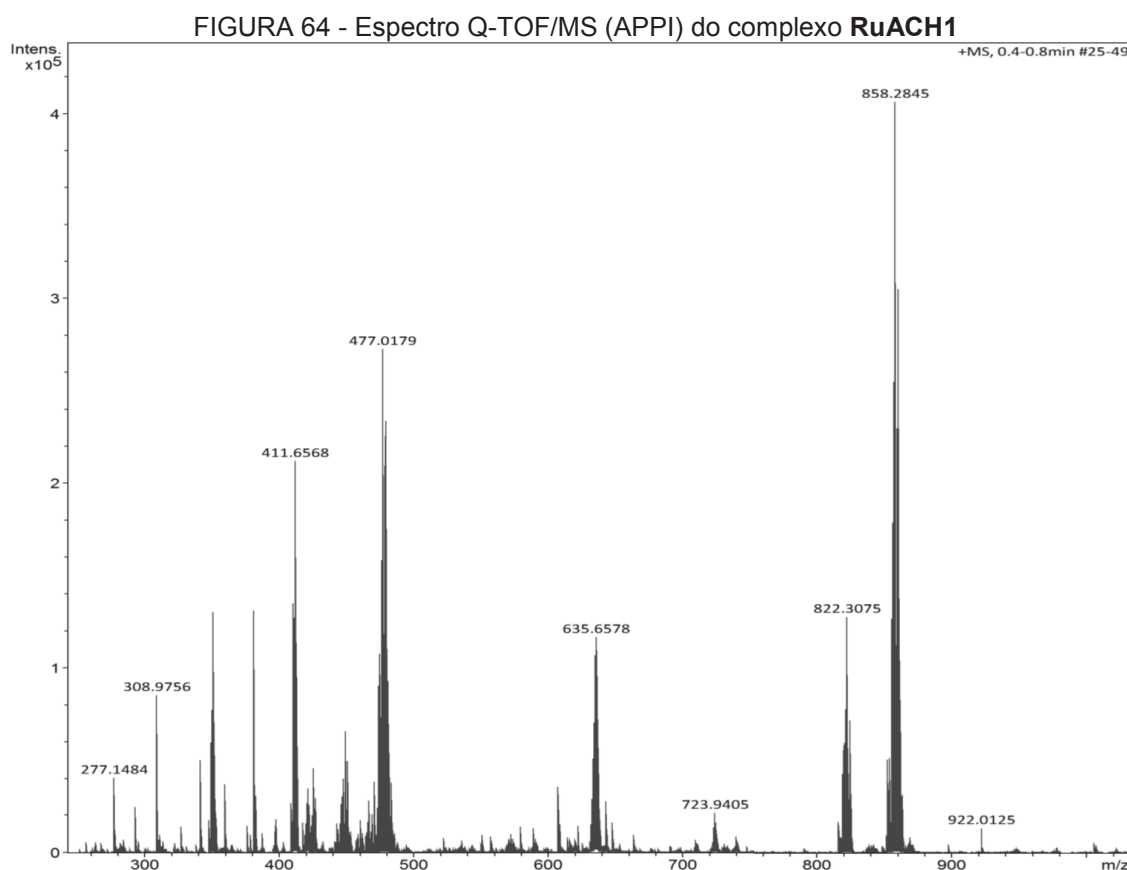
FIGURA 63 - Espectro ESI-MS do complexo **RuNFT2**. A) Experimental do pico expandido, centrado em  $m/z$  866,23. B) Calculado, centrado em  $m/z$  871,06 do íon  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{NFT2}]^+$



A) Experimental

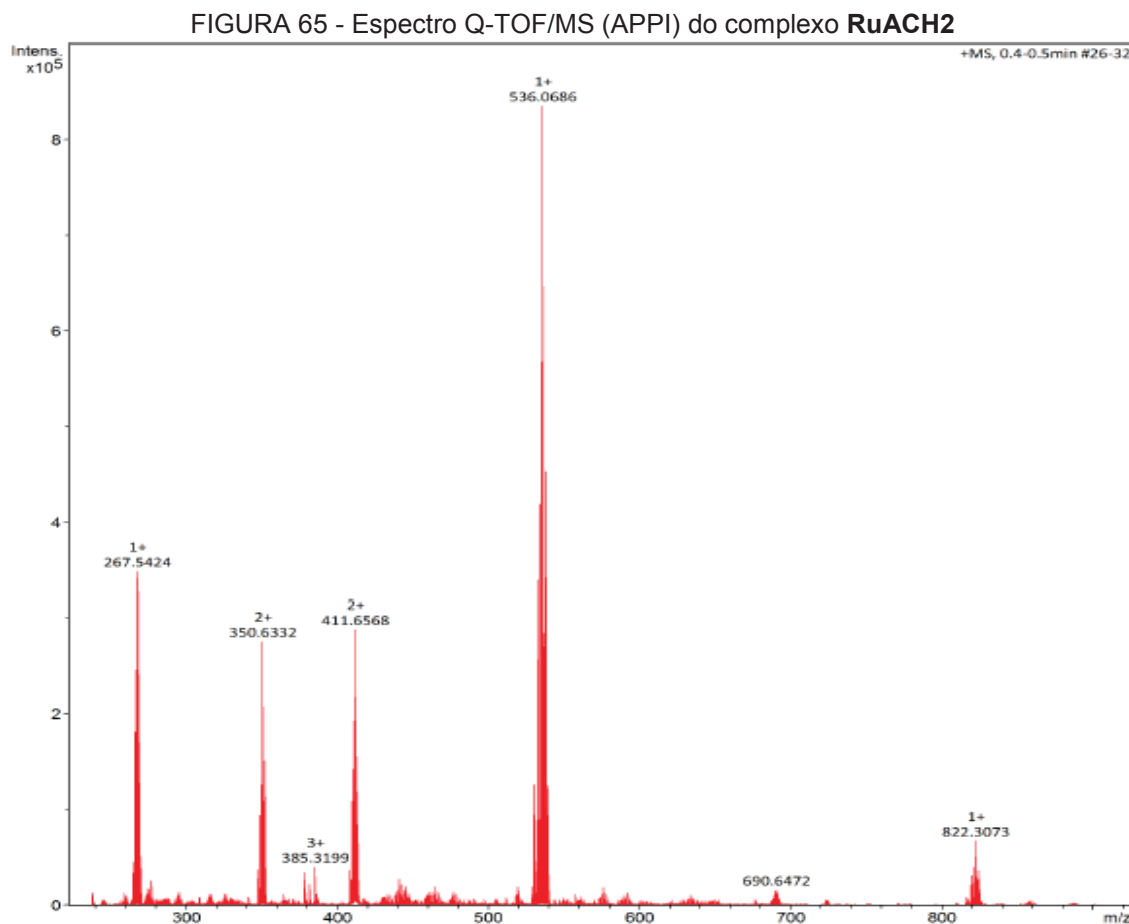
B) Calculado

O complexo **RuACH1** apresentou resultados de análise elementar CHN para  $\text{RuC}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_7\text{O}_2\text{ClPF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{PF}_6$  ( $\text{MM} = 1184,43 \text{ g mol}^{-1}$ ) com valores de %C: 45,49 (45,63), %H: 4,61 (4,85) e %N: 8,63 (9,46) experimental (calculado). Os resultados obtidos indicam que a amostra tem excesso de sal de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  e apresenta duas águas de cristalização, sem contaminação o esperado seria %C: 53,86, %H: 5,12 e %N: 9,77. O espectro de massas do complexo apresentou pico do íon molecular  $m/z \text{ M}^+ = 858,2845 \text{ g mol}^{-1}$  para  $([\text{RuC}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_7\text{O}_2\text{Cl}]^+)$  condizente com a massa calculada  $858,2831 \text{ g mol}^{-1}$  e distribuição isotópica característica dos isótopos de rutênio (FIGURA 64).

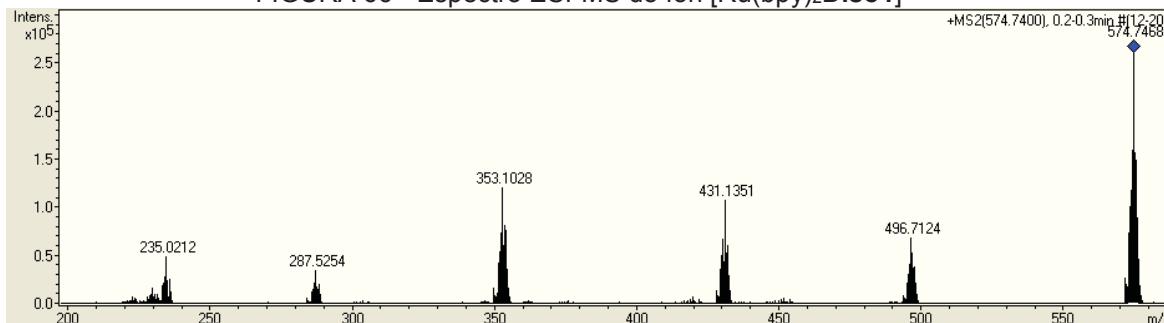
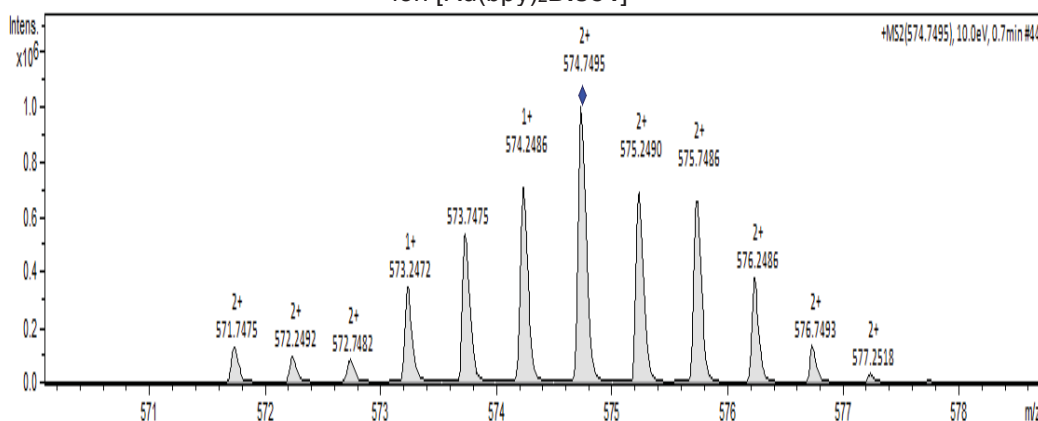


No espectro de massas do complexo **RuACH2** observamos vários picos atribuídos a amostras realizadas anteriormente e que não correspondem ao **RuACH2**. Foi possível observar o pico do íon molecular  $m/z \text{ M}^+ = 822,3073 \text{ g mol}^{-1}$  com carga 1+, condizente com a massa calculada  $823,3137 \text{ g mol}^{-1}$  para  $([\text{RuC}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_7\text{O}_2]^+)$  (menos 1 hidrogênio) e distribuição isotópica característica dos isótopos de rutênio (FIGURA 65). O valor de  $m/z$   $822,3073 \text{ g mol}^{-1}$  experimental pode indicar que o ligante **ACH2** está coordenado ao rutênio pelo nitrogênio da amida, ao perder o H e não pelo oxigênio da amida, para o qual foi calculado a

massa molar. Observamos o pico base em  $m/z$   $M^+ = 536,0686$   $\text{g mol}^{-1}$  com distribuição característica de compostos de rutênio, atribuído ao fragmento  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-CONH}_2)]^+$ , quando o ligante **ACH2** quebra na amida. Também observamos um pico em  $m/z$   $M^+ = 411,6568$   $\text{g mol}^{-1}$ , que pode ser atribuído a um fragmento  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$ . A amostra parece ser instável durante o experimento de massas.



O espectro da FIGURA 66 com o complexo **RuDiso1** apresenta o pico do íon molecular em  $m/z$   $M^+ = 574,7495$  com carga 2+ (1149,4663  $\text{g mol}^{-1}$  massa calculada para  $[\text{RuN}_9\text{O}_4\text{C}_{65}\text{H}_{77}]^+$ ), com separação entre os picos de 0,5  $m/z$  e distribuição isotópica característica para o rutênio, conforme observado no espectro expandido da FIGURA 67. Na figura inserida são observados fragmentos coerentes com a perda de uma bipyridina  $[\text{Ru}(\text{bpy})\text{Diso1}]^+$  em  $m/z = 496,7120$   $\text{g mol}^{-1}$ , e outro fragmento em  $m/z = 431,1331$   $\text{g mol}^{-1}$  que foi atribuído a agregação de uma molécula de água na porção  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^+$ .

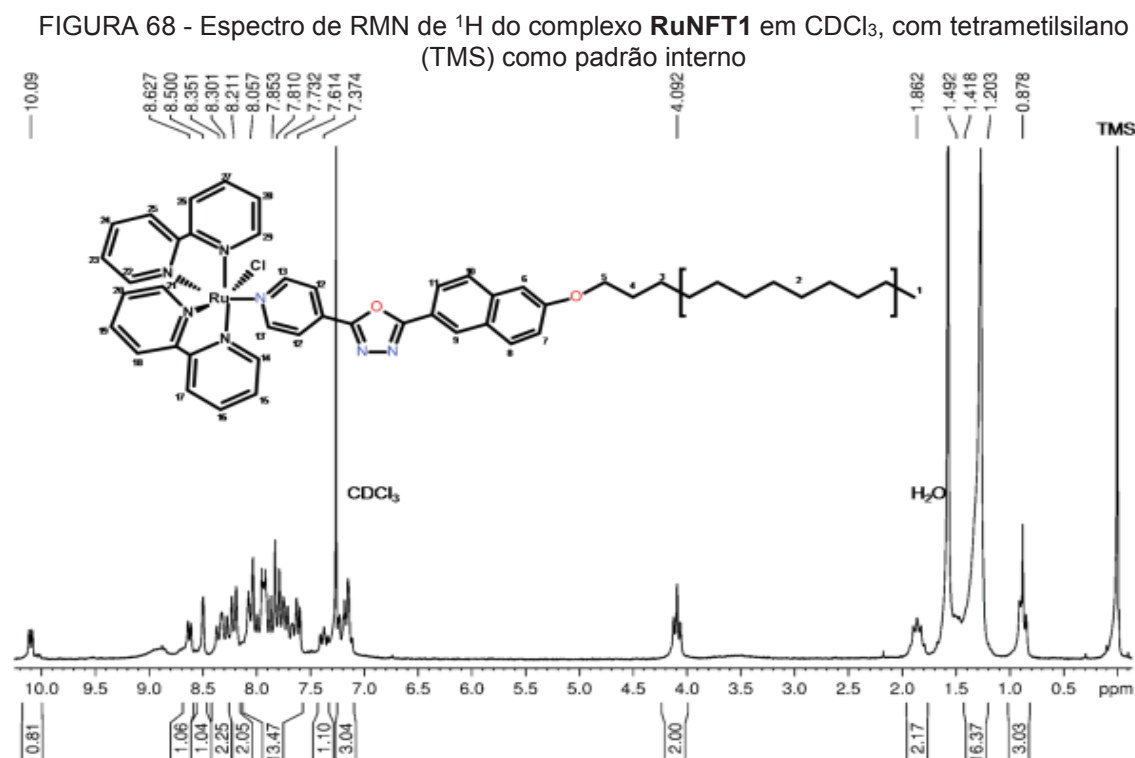
FIGURA 66 - Espectro ESI-MS do íon  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Diso1}]^{2+}$ FIGURA 67 - Espectro ESI-MS (experimental) do pico expandido, centrado em  $m/z$  574,7495 do íon  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Diso1}]^{2+}$ 

#### 4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear

A atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **RuNFT1** foi feita comparando os valores dos deslocamentos dos hidrogênios do ligante livre. As principais diferenças de deslocamento dos hidrogênios do ligante **NFT1** após a coordenação ocorrem para os hidrogênios aromáticos (FIGURA 68), porém o H que aparece em 4,09 ppm também tem um deslocamento de 0,03 ppm em relação ao ligante livre. O simpleto em 8,50 ppm atribuído a um H naftóico do ligante, desloca 0,07 ppm devido a coordenação. O sinal em 8,63 ppm foi atribuído a um H das bipyridinas, pelo valor característico da constante de acoplamento ( $J$ ) Keeler (2002). O dubleto em 10,10 ppm foi atribuído ao  $\text{H}_\alpha$  piridínico devido a constante de acoplamento, mas principalmente pelo deslocamento, pois hidrogênios próximos a ligantes cloreto sofrem uma desblindagem, devido ao efeito indutivo provocado por ligantes muito eletronegativos (Heijden et al., 1993). Para **RuNFT1** RMN de  $^1\text{H}$ : (200 MHz, 303 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  ppm: 0,88 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_1$ ); 1,20-1,41 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_2$ ); 1,49 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_3$ ); 1,86 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $\text{H}_4$ ); 4,09 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H, -

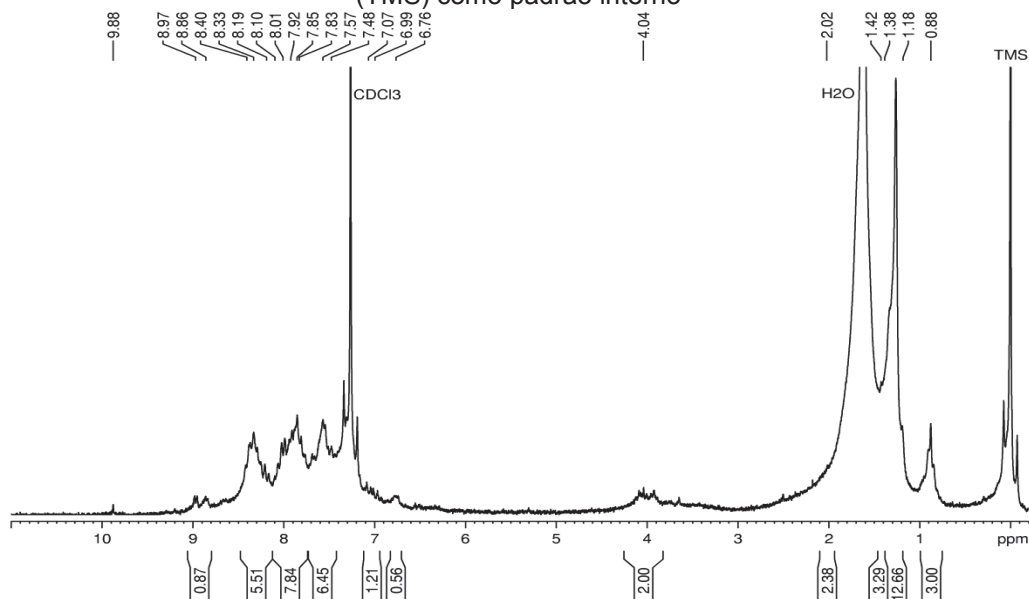


CH<sub>2</sub>O-, H<sub>5</sub>); 7,19 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, Naf-H, H<sub>7</sub>); 7,23 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, Naf-H, H<sub>6</sub>); 7,37; 7,61; 7,73; 7,81; 7,85; 8,06; 8,21 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H, H<sub>12</sub>); 8,30 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, Naf-H, H<sub>10</sub>); 8,35 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, Naf-H, H<sub>11</sub>); 8,50 (s, 1H, Naf-H, H<sub>9</sub>); 8,63 (d,  $J = 5.4$  Hz, 2H, Py-H, H<sub>13</sub>); 10,10 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H, bpy-H<sub>α</sub>, H<sub>29</sub>).



O espectro de RMN de hidrogênio do complexo **RuNFT2** (FIGURA 69) apresentou sinais alargados e indefinidos. Foram realizadas atribuições tentativas para os sinais observados no espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,18–1,38 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-); 1,42 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 2,02 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 4,04 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 6,76; 6,99 (d,  $J = 8.4$  Hz, Naf); 7,07 (d,  $J = 8.4$  Hz, Naf); 7,48; 7,57; 7,83; 7,92; 8,01 (d,  $J = 7.2$  Hz, Naf); 8,10; 8,19 (d,  $J = 8.2$  Hz, Naf); 8,33; 8,40; 8,86; 8,97 (d,  $J = 5.7$  Hz, Py); 9,88 (s, 1H, Naf-H). As principais diferenças que puderam ser observadas nos deslocamento dos hidrogênios do ligante **NFT2** aparecem em: 4,00 ppm no ligante livre, deslocando para 4,04 ppm no complexo; no sinal mais desblindado do ligante um simpleto em 10,88 ppm, desloca no espectro do complexo para 9,88 ppm, atribuído ao H naftóico. Os deslocamentos observados em conjunto com os resultados de massas, indicam a coordenação do ligante ao rutênio.

FIGURA 69 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **RuNFT2** em  $\text{CDCl}_3$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno



O complexo **RuACH1** apresentou deslocamento em todos os sinais de hidrogênio, ao comparar com os sinais do ligante livre. Foi observado que a maioria dos sinais de hidrogênio identificados sofrem uma blindagem, desde o H metilênico próximo ao éter em 3,95 ppm, até o H da amida em 11,35 ppm. Um indício de que a coordenação ao centro metálico muda a densidade eletrônica do grupo funcional hidrazona. O sinal em 8,55 ppm foi atribuído a um H da biperidina, pelo valor da constante de acoplamento característico. O sinal em 10,03 ppm foi atribuído ao  $\text{H}_\alpha$  devido proximidade com o ligante cloreto. Na FIGURA 70, é apresentado o espectro do complexo **RuACH1**. RMN de  $^1\text{H}$ : (200 MHz, 303 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  ppm: 0,88 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_1$ ); 1,21-1,33 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_2$ ); 1,40 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_3$ ); 1,76 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $\text{H}_4$ ); 3,95 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $\text{H}_5$ ); 6,83 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-H,  $\text{H}_6$ ); 7,11 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H, Py-H,  $\text{H}_{10}$ ); 7,62; 7,99; 8,17; 8,55 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2H, Py-H,  $\text{H}_{11}$ ); 10,03 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_{29}$ ); 11,35 (s, 1H, N-H,  $\text{H}_9$ ).

No espectro de RMN de  $\text{H}^1$  do complexo **RuACH2** (FIGURA 71), o H que aparece em 4,02 ppm no ligante livre desloca para 4,04 ppm. O sinal em 8,97 ppm foi atribuído a um hidrogênio da biperidina pelo valor da constante de acoplamento característicos. O sinal em 9,40 ppm foi atribuído ao  $\text{H}_\alpha$  da biperidina, sendo o mais desblindado do espectro. Não observamos no espectro o sinal referente ao H da amida do ligante **ACH2** que aparece em 11,99 ppm (ligante livre), esse resultado reforça a atribuição da coordenação do **ACH2** ao rutênio

pelo nitrogênio da amida. Deslocamentos de RMN de  $^1\text{H}$  do **RuACH2** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,87 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,20–1,34 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,39 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 3,82 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 6,24; 6,40 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, Ar-H); 6,87 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, Ar-H); 7,57; 7,80 (d,  $J = 5.6$  Hz 1H, Py); 7,87; 7,95; 8,03; 8,19 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H); 8,26 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H); 8,34; 8,39; 8,60; 8,73; 8,97 (d,  $J = 5.4$  Hz 1H, bpy); 9,19; 9,40 (d,  $J = 5.4$  Hz 1H, bpy).

FIGURA 70 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **RuACH1** em  $\text{CDCl}_3$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno

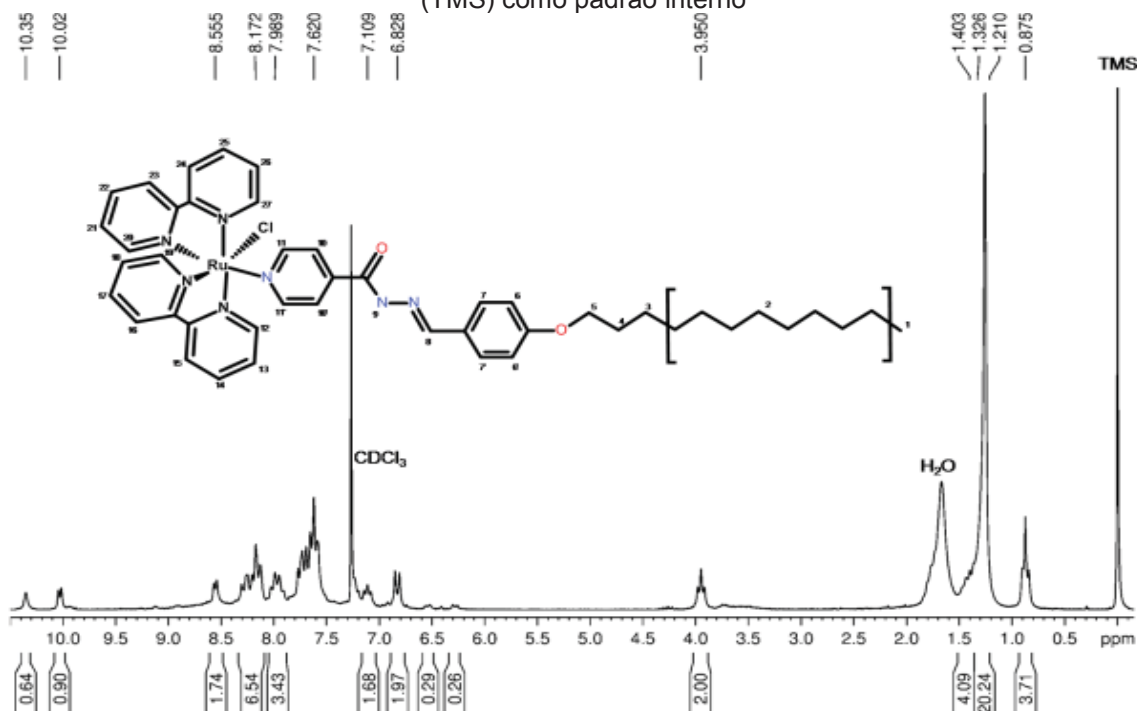
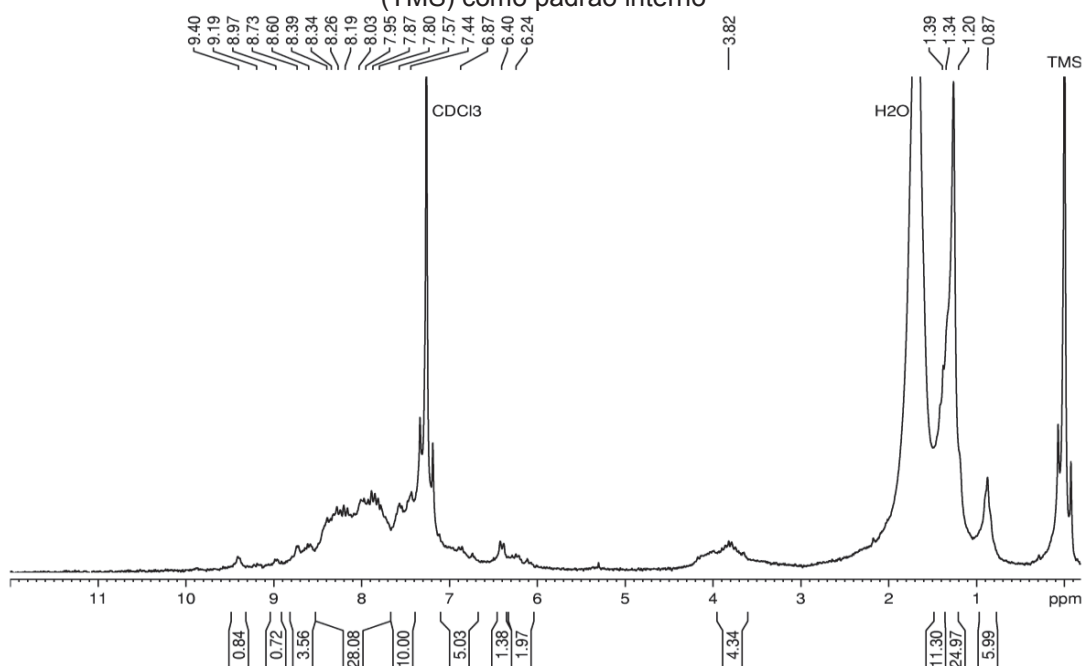


FIGURA 71 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **RuACH2** em  $\text{CDCl}_3$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno

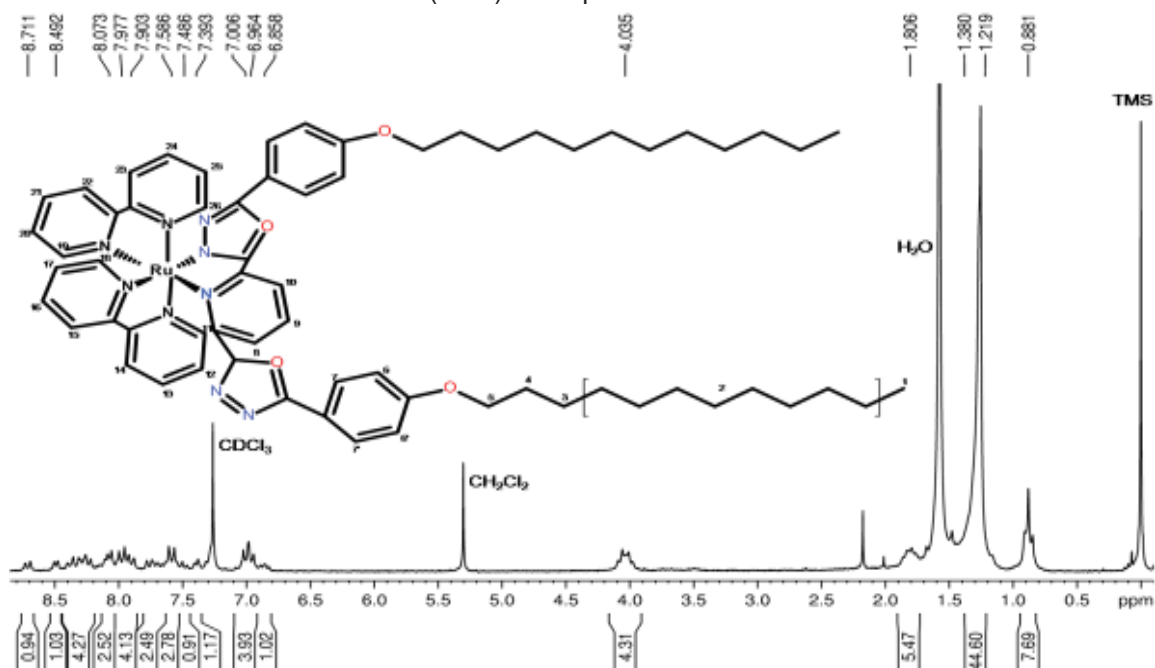


A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **RuDiso1** foi feita comparando os valores dos deslocamentos dos hidrogênios do ligante livre **Diso1** e de complexos análogos de rutênio bipyridina (Cesca et al., 2020; Toma, 2007). A sobreposição dos sinais na região de 6 a 9 ppm se deve aos H das piridinas, que sofrem o efeito de corrente do anel aromático contribuem para desblindar os sinais de hidrogênio (Heijden et al., 1993), além da mudança de conformação e a rotação da molécula do **Diso1** ao se coordenar ao rutênio, que torna as cadeias alifáticas não equivalentes.

Ao comparar os sinais dos H do ligante **Diso1** e do complexo **RuDiso1**, observamos um pequeno deslocamento para os H alifáticos. No ligante livre a equivalência das cadeias alifáticas ficava evidente pelo sinal em 4,03 ppm atribuído ao H<sub>5</sub> ser um tripleto, no complexo esse sinal aparece em 4,05 ppm como um multipletto (FIGURA 72).

A atribuição realizada para a região aromática propõe, assim como as outras técnicas de caracterização, a coordenação quelada do ligante **Diso1**, devido a não equivalência dos H da piridina de **Diso1** que aparecem em 7,49 e 8,71 ppm, após a coordenação ao rutênio. Além dos anéis fenílicos de **Diso1** que no ligante livre aparecem em 7,05 e 8,18 ppm, no complexo são atribuídos em 6,96; 7,00; 7,58 e 7,98 ppm. Deslocamentos do ligante **Diso1**, RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm: 0,87 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,24-1,39 (m, 32H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,48 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,83 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,05 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ); 7,05 (d,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Ar-H); 8,12 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H, Py-H); 8,18 (d,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Ar-H); 8,44 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, Py-H) (dados cedidos pelo Prof. Eduard Westphal). Deslocamentos do complexo **RuDiso1**, RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ , H<sub>1</sub>); 1,21-1,38 (m, 32H,  $-\text{CH}_2-$ , H<sub>2</sub>); 1,81 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , H<sub>4</sub>); 4,03 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ , H<sub>5</sub>); 6,86 (1H, H<sub>25</sub>); 6,96 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H, Ar-H, H<sub>6'</sub>); 7,00 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H, Ar-H, H<sub>7'</sub>); 7,39 (d, 1H, H<sub>26</sub>); 7,49 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H, Py (**Diso1**), H<sub>10</sub>); 7,58 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H, H<sub>6</sub>); 7,90 (d, 2H, H<sub>22</sub>); 7,98 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H, H<sub>7</sub>); 8,07 (d, 2H, H<sub>23</sub>); 8,49 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H, H<sub>11</sub>); 8,71 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H, Py (**Diso1**), H<sub>8</sub>).

FIGURA 72 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **RuDiso1** em  $\text{CDCl}_3$ , com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno



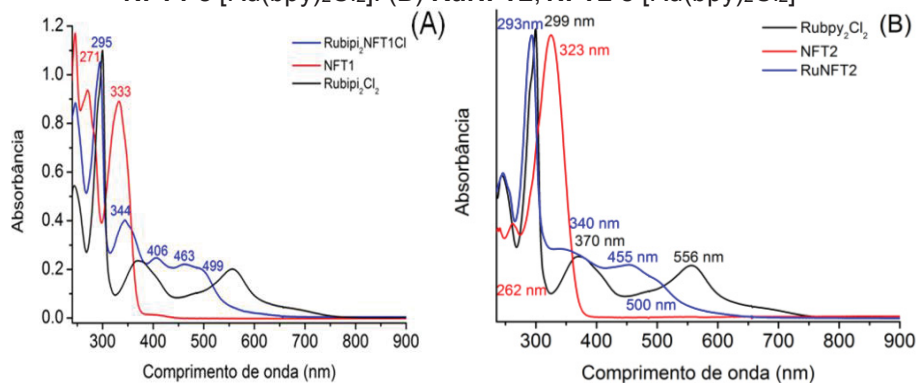
#### 4.3.3 Espectroscopia eletrônica UV-Vis

O espectro eletrônico do complexo **RuNFT1** (FIGURA 73A), apresentou bandas que foram atribuídas às transições internas  $\pi \rightarrow \pi^*$  das bipyridinas em 295 nm com absorvidade molar ( $\epsilon$ ) de  $71093 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , bandas em 344 nm com  $\epsilon$  de  $18435 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e 406 nm com  $\epsilon$  de  $21916 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (atribuídas às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante **NFT1**), ambas apresentaram uma diminuição do valor de  $\epsilon$  comparando com o ligante livre. As bandas em 463 e 499 nm atribuídas a transição de carga metal para ligante (MLCT) apresentaram  $\epsilon$  de  $16239 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e  $14859 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Para o complexo precursor foram observadas duas bandas no UV em 299 e 370 nm, atribuídas às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e MLCT2  $d\pi \rightarrow p\pi^*$ . A banda em 556 nm foi atribuída à transição MLCT1  $d\pi \rightarrow p\pi^*$  (Neves, 2008).

O espectro do complexo **RuNFT2** (FIGURA 73B) apresenta bandas em 246 nm com  $\epsilon$  de  $32938 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , em 293 nm com  $\epsilon$  de  $66924 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  atribuídas a transições internas  $\pi \rightarrow \pi^*$  das bipyridinas, em 340 nm ( $\epsilon$   $17985 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante **NFT2** (banda K). E a banda em 455 nm ( $\epsilon$   $14712 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e ombro em 507 nm atribuídas a transição de carga metal para ligante (MLCT). Ao compararmos o espectro deste complexo com o **RuNFT1** observamos certa semelhança, reforçando a hipótese observada por

espectrometria de massas, onde a coordenação do ligante **NFT2** é muito instável e pode estar ligado ao rutênio por um único ponto, entrando uma molécula de solvente na esfera de coordenação.

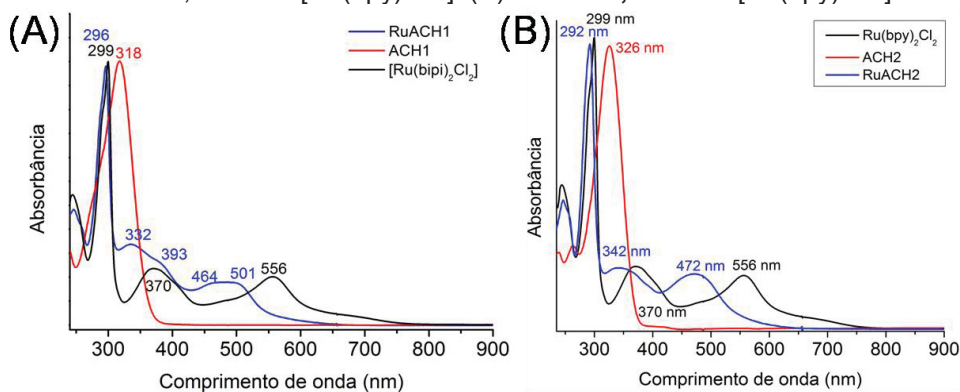
FIGURA 73 - Espectros eletrônicos em diclorometano, complexo, ligante e precursor: (A) **RuNFT1**, **NFT1** e  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ . (B) **RuNFT2**, **NFT2** e  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$



O espectro do complexo **RuACH1** (FIGURA 74A) apresentou bandas em 296 nm com  $\epsilon$  de  $64041 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  atribuída às transições internas  $\pi \rightarrow \pi^*$  das bipyridinas, em 332 nm com  $\epsilon$  de  $16655 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante **ACH1**, um ombro em 393 nm com  $\epsilon$  de  $13187 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  atribuída a banda MLCT  $d\pi \rightarrow p\pi^*$ . E as bandas em 464 nm com  $\epsilon$  de  $11846 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e 501 nm com  $\epsilon$  de  $12695 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  atribuídas a transição MLCT.

O espectro do complexo **RuACH2** (FIGURA 74B) apresenta bandas em 292 nm atribuídas às transições internas  $\pi \rightarrow \pi^*$  das bipyridinas e  $\epsilon$  de  $71184 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , em 342 nm ( $\epsilon$  de  $15742 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante **ACH2** (banda K), em 472 nm ( $\epsilon$  de  $14554 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) atribuída a MLCT. Ao compararmos os espectros UV-Vis dos complexos **RuACH1** com o espectro do **RuACH2** observamos mudanças significativas, diminuição do número de bandas, além de um aumento de energia das transições eletrônicas.

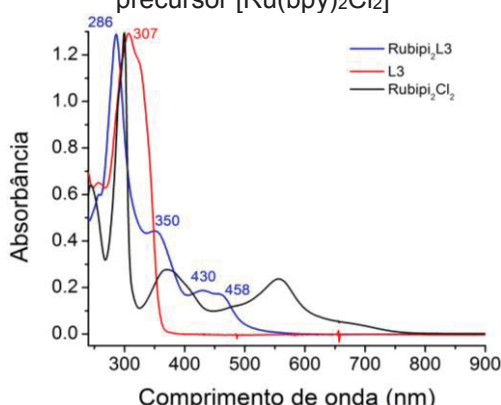
FIGURA 74 - Espectros eletrônicos em diclorometano, complexo, ligante e precursor: (A) **RuACH1**, **ACH1** e  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ . (B) **RuACH2**, **ACH2** e  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$





O espectro eletrônico do complexo **RuDiso1** (FIGURA 75) apresenta bandas em 286 nm com absorvidade molar ( $\epsilon$ ) de 98595 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> relativa as transições internas  $\pi \rightarrow \pi^*$  das bipyridinas, em 350 nm ( $\epsilon$  de 34774 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante **Diso1** (banda K) e as bandas em 430 ( $\epsilon$  de 14007 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), 458 nm ( $\epsilon$  de 12793 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) relativas à transição de carga metal para ligante (MLCT). O Ligante **Diso1** apresenta uma banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  em 306 nm ( $\epsilon$ ) de 33820 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

FIGURA 75 - Espectros eletrônicos em diclorometano: complexo **RuDiso1**, ligante **Diso1** e precursor [Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]



#### 4.3.4 Cuba de Langmuir e UV-Vis dos filmes Langmuir-Blodgett

Estudamos na cuba de Langmuir os complexos **RuNFT1**, **RuACH1**, **RuDiso1** e **Diso1** para verificarmos se formavam filmes de Langmuir estáveis. Os complexos **RuNFT2** e **RuACH2** não são estáveis na subfase aquosa. O filme de Langmuir do complexo **RuNFT1** apresentou isoterma (FIGURA 76A) com fase (LE) começando em 100 Å<sup>2</sup>. A região de (LC) aparece em 65 Å<sup>2</sup>. O colapso do filme foi observado em pressão de 40 mN m<sup>-1</sup>. A área por molécula encontrada para esse filme foi de 79 Å<sup>2</sup>.

No experimento de ciclos de compressão e descompressão da FIGURA 76B (velocidade de 100 cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>) até a pressão de 21 mN m<sup>-1</sup>, observamos que as interações intermoleculares são parcialmente reversíveis para esse filme. O filme do **RuNFT1** demonstrou ser estável (FIGURA 76C) nessa pressão de superfície, apresentando uma diminuição de área por molécula de 9%.

O espectro de absorção (FIGURA 76D) do filme LB do complexo **RuNFT1** apresentou deslocamento nas bandas. Em solução as bandas aparecem em: 295,

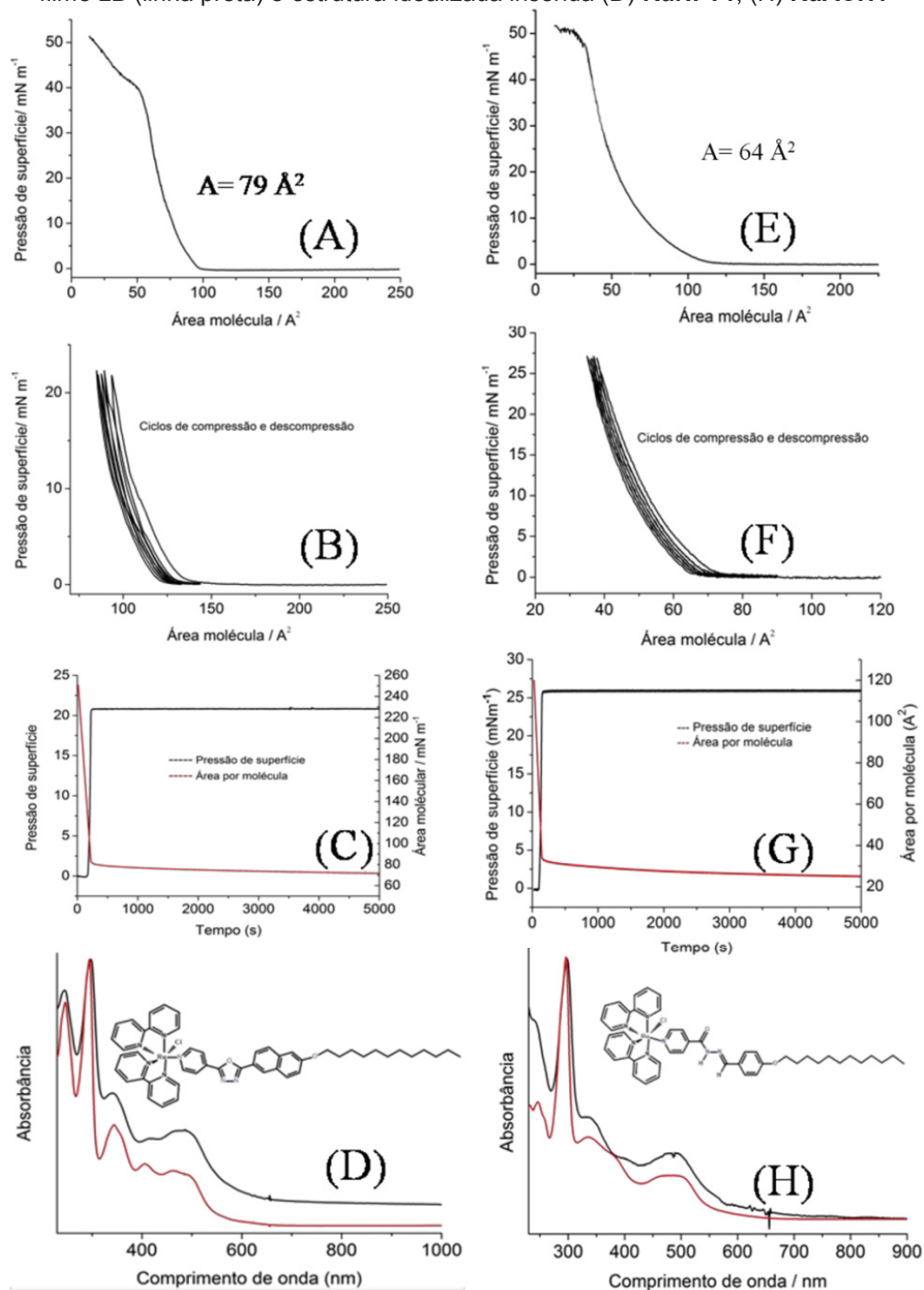
344, 406, 463 e 499 nm e no filme LB as bandas aparecem em: 298 nm com deslocamento batocrômico, em 342 nm (não desloca), 415 e 469 nm sofrem deslocamento batocrômico e 499 nm (não desloca), esse comportamento é característico de agregados do tipo J-.

O filme de Langmuir do complexo **RuACH1** apresentou isoterma com fase (LE) começando em  $120 \text{ \AA}^2$  (FIGURA 76E) e região de (LC) em  $46 \text{ \AA}^2$ . O colapso do filme foi observado em pressão de  $48 \text{ mN m}^{-1}$ . A área por molécula encontrada para esse filme foi de  $64 \text{ \AA}^2$ , valor abaixo da área por molécula do ligante livre. Atribuímos que o complexo interagiu com a água pelo ligante cloreto, no entanto quando comparamos com o **RuNFT1** que tem  $A = 79 \text{ \AA}^2$ , atribuímos que o menor valor de área por molécula para o **RuACH1** é devido a mobilidade da estrutura do **ACH1**, que permite maior empacotamento das moléculas.

Na pressão de  $25 \text{ mN m}^{-1}$  o experimento de ciclos de compressão e descompressão (FIGURA 76F), demonstrou que o filme apresentou interações intermoleculares reversíveis, além do experimento de estabilidade indicar que o filme do **RuACH1** é estável (FIGURA 76G), diminuindo a área por molécula em 2,5%.

O espectro de absorção (FIGURA 76H) do filme Langmuir-Blodgett do complexo **RuACH1** apresentou deslocamento nas bandas. Em solução as bandas aparecem em 296, 332, 393, 464 e 501 nm. No filme LB as bandas aparecem em 298, 341, 404 e 471 nm todas com deslocamento batocrômico, uma característica da formação de agregados do tipo J-. A banda em 496 nm tem um pequeno deslocamento hipsocrômico característico de agregados do tipo H- (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011).

FIGURA 76 - Dados de: Isoterma  $\Pi$ -A (A) **RuNFT1** (E) **RuACH1**. Ciclos de compressão e descompressão  $\Pi$ -A (B) **RuNFT1**, (F) **RuACH1**. Curva de estabilidade de  $\Pi$ -A versus tempo (C) **RuNFT1**, (G) **RuACH1**. Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha vermelha), do filme LB (linha preta) e estrutura idealizada inserida (D) **RuNFT1**, (H) **RuACH1**



O ligante **Diso1** também foi estudado como filme de Langmuir, apresentando isoterma (FIGURA 77A) com regiões distintas, inicialmente a molécula apresenta característica de fase gasosa (G). Com a compressão da barreira tem-se o início em  $223 \text{ \AA}^2$  da fase (LE), onde as moléculas começam a apresentar interações. Em  $150 \text{ \AA}^2$  observamos a região de (LC). Com a contínua compressão da barreira ocorre o aumento da pressão, promovendo o colapso do

filme (fase irreversível) a pressão de  $38 \text{ mN m}^{-1}$ , caracterizada pela sobreposição das moléculas e desordenamento do filme. Para o ligante **Diso1** a área por molécula encontrada foi de  $175 \text{ \AA}^2$ .

O experimento de ciclos de compressão e descompressão (FIGURA 77B) até a pressão de  $20 \text{ mN m}^{-1}$ , demonstrou mudanças no valor de área por molécula atribuído a interações intermoleculares não totalmente reversíveis. O teste de estabilidade do **Diso1**, a pressão de  $20 \text{ mN m}^{-1}$  e tempo total de 5000 segundos (FIGURA 77C) apresentou uma pequena declinação do espectro da área por molécula, com diminuição de área por molécula de 12,8%, esse resultado pode ser devido sobreposição ou um rearranjo das moléculas na subfase aquosa.

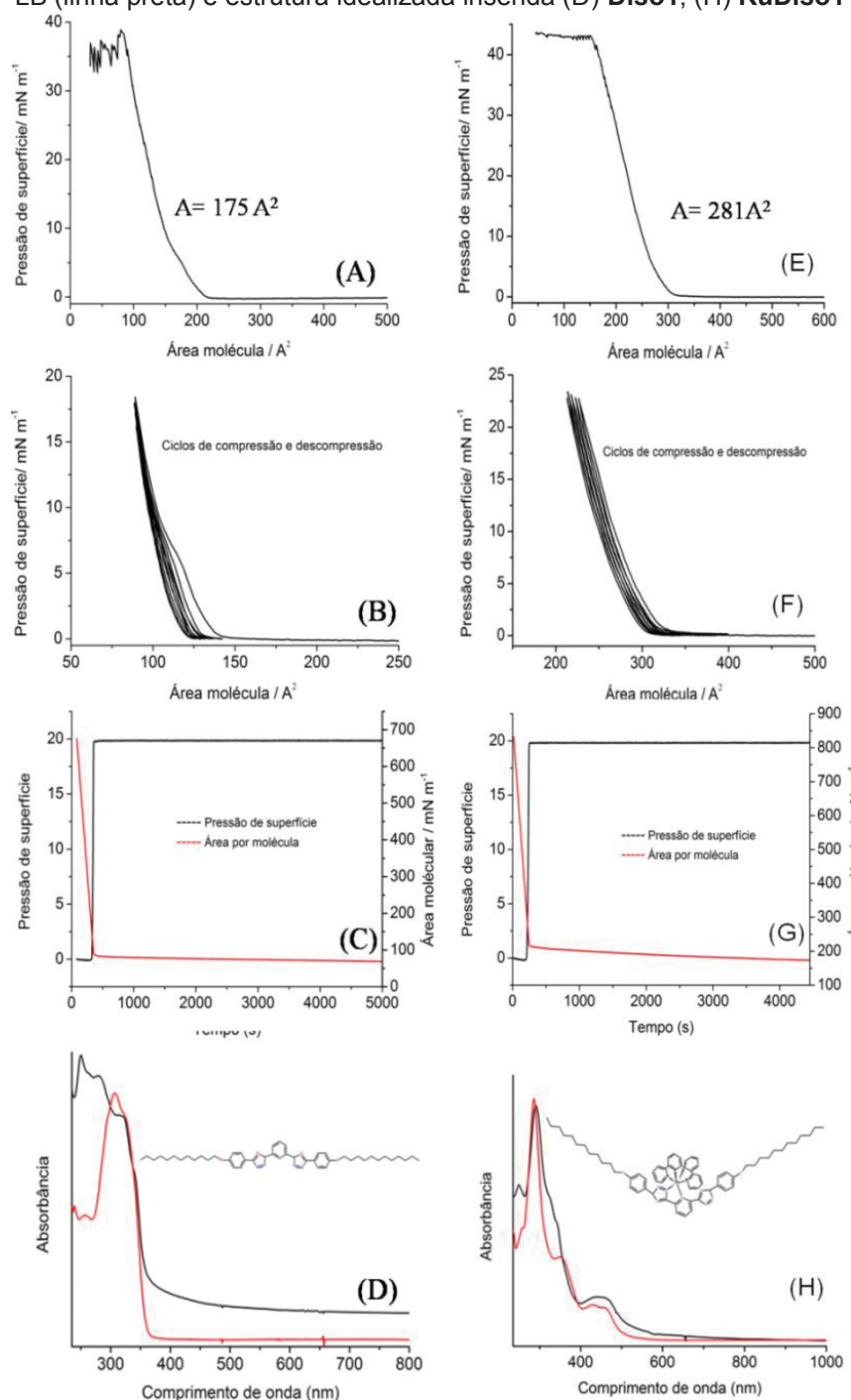
O espectro de absorção (FIGURA 77D) do filme LB do **Diso1** apresentou banda em 306 nm, mesma banda observada para o ligante em solução, porém foi observado bandas em menores comprimentos de onda, o que nos indica que está ocorrendo interações característica de agregados do tipo H-, que promovem um deslocamento hipsocrômico das bandas. Ou devido o deslocamento batocrômico das bandas de alta energia, pela formação de agregados do tipo J- (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011).

O filme de Langmuir do complexo **RuDiso1** apresentou isoterma (FIGURA 77E) com fase LE começando em  $330 \text{ \AA}^2$  e a região de (LC) aparecendo em  $215 \text{ \AA}^2$ . O colapso do filme foi observado a pressão de  $43 \text{ mN m}^{-1}$ . A área por molécula encontrada para esse filme foi de  $281 \text{ \AA}^2$ , valor muito superior a área molecular do ligante livre, uma possível explicação é a formação de agregados em solução, antes da deposição na interface aquosa ou impedimento estérico que impede o empacotamento das moléculas.

No experimento de ciclos de compressão e descompressão (FIGURA 77F) até a pressão de  $22 \text{ mN m}^{-1}$  (velocidade de  $100 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ ). Observamos que as interações intermoleculares são parcialmente reversíveis para esse filme (entre os grupos cromóforos). O teste de estabilidade do filme do complexo **RuDiso1** obtido na mesma pressão de superfície (FIGURA 77G), no tempo de 4450 segundos, demonstrou uma diminuição de área por molécula de 21,4%, podendo ser devido a uma sobreposição das moléculas (colapso) ou um rearranjo das moléculas na subfase aquosa, indicando que o filme do complexo é menos estável do que do ligante.

O espectro de absorção (FIGURA 77H) do filme LB do complexo **RuDiso1** apresentou deslocamento batocrômico ao comparar com o complexo em solução, característico de agregados do tipo J- e deslocamento hipsocrômico característico de agregados tipo H-. Os máximos das bandas de absorção do filme LB aparecem em 291 ( $\Delta = 5$  nm), 323 ( $\Delta = -27$  nm), 342 ( $\Delta = -88$  nm), 449 ( $\Delta = -9$  nm) nm (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011).

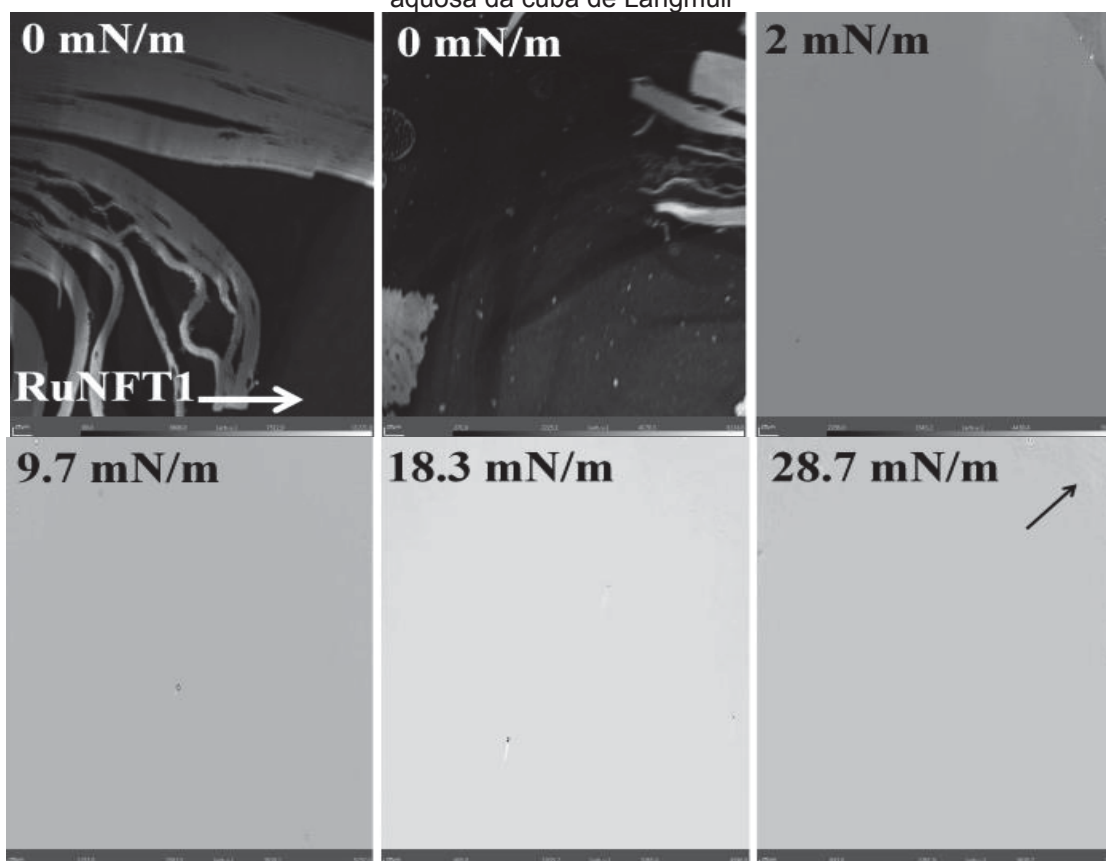
FIGURA 77 - Dados de: Isoterma  $\Pi$ -A (A) **Diso1**, (E) **RuDiso1**. Ciclos de compressão e decompressão  $\Pi$ -A (B) **Diso1**, (F) **RuDiso1**. Curva de estabilidade de  $\Pi$ -A versus tempo (C) **Diso1**, (G) **RuDiso1**. Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha vermelha), do filme LB (linha preta) e estrutura idealizada inserida (D) **Diso1**, (H) **RuDiso1**



#### 4.3.5 Microscopia do Ângulo de Brewster (BAM)

Os filmes de Langmuir dos compostos **RuNFT1**, **Diso1** e **RuDiso1** foram caracterizados por BAM. Nas imagens do filme de Langmuir do **RuNFT1** (FIGURA 78), observamos uma região mais escura na  $\Pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$  (fase gasosa) que atribuímos a uma monocamada, outras regiões com maior espessura e empacotamento em faixas ou listras e alguns domínios circulares (Vollhardt, 2018) que atribuímos a regiões de multicamadas. À medida que a barreira é comprimida nas  $\Pi = 2$  e  $9,7 \text{ mN m}^{-1}$  (região de líquido expandido), observamos um filme contínuo e homogêneo. Na  $\Pi = 18 \text{ mN m}^{-1}$  (região de LC), a imagem ficou mais clara, provavelmente devido ao aumento da espessura do filme. Na fase sólida  $\Pi = 28,7 \text{ mN m}^{-1}$ , foi observado regiões com texturas de estrias (seta na FIGURA 78) atribuído ao colapso do filme.

FIGURA 78 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do complexo **RuNFT1** na subfase aquosa da cuba de Langmuir



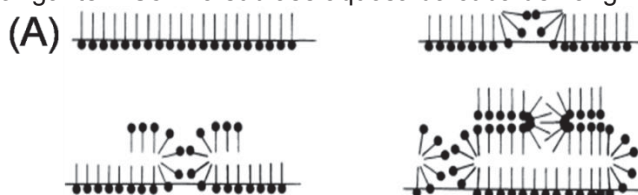
Apresentamos 3 micrografias distintas das imagens de BAM do filme de Langmuir do **Diso1** (FIGURA 79) na  $\Pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ , a primeira mostra uma placa espessa e multicamada, a segunda domínios circulares e agregados ramificados



e a terceira a aparência de uma monocamada. Com o fechamento da barreira observamos um filme homogêneo e rugoso na  $\Pi = 7 \text{ mN m}^{-1}$  (fase LE), mantendo a mesma morfologia até a  $\Pi = 21 \text{ mN m}^{-1}$  (região de LC). Ao analisarmos a isoterma deste composto verificamos que na região em torno de  $\Pi = 7 \text{ mN m}^{-1}$  a curva tem uma pequena inclinação e depois permanece na mesma tendência até o colapso. Na pressão de  $39 \text{ mN m}^{-1}$  (estado sólido) foi observado faixas no filme, indicando que algumas moléculas começam a serem expelidas, resultando no colapso do filme. A FIGURA 79A é um esquema ilustrativo que descreve o que pode estar ocorrendo inicialmente tem-se um filme de Langmuir homogêneo e empacotado, com o aumento da pressão de superfície algumas moléculas são forçadas pra fora do filme (colapso do filme), formando agregados ou multicamadas. Ao compararmos as imagens de BAM do filme de Langmuir do **Diso1** com o **iso1** observamos significativa diferença nos filmes, pressupomos que se deve ao não empacotamento efetivo lateral das moléculas no filme do **Diso1** (Vergeer et al., 2006).

Para o complexo **RuDiso1** na  $\Pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$  observamos nas imagens um filme com característica de monocamada, com pequenos pontos mais claros distribuídos de forma homogênea, domínios de fase condensada imersos na região de fase gasosa (Vollhardt, 2018). Nas imagens com  $\Pi = 1 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $7 \text{ mN m}^{-1}$  região de LE e  $\Pi = 19$  e  $21 \text{ mN m}^{-1}$  correspondentes a região de LC não observamos mudanças na morfologia do filme, apenas mudanças de intensidade de brilho, pelo aumento da espessura do filme. Na  $\Pi = 36 \text{ mN m}^{-1}$  (região sólida), fica mais evidente os domínios circulares. Esse resultado está coerente com a isoterma do composto, com aumento quase linear da pressão de superfície com a compactação do filme.

FIGURA 79 – A) Esquema ilustrativo de um filme monocamada no estado sólido, que começa a colapsar com o contínuo aumento de pressão de superfície. Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **Diso1** na subfase aquosa da cuba de Langmuir



FONTE: Roberts; Gareth Gwyn (1990)

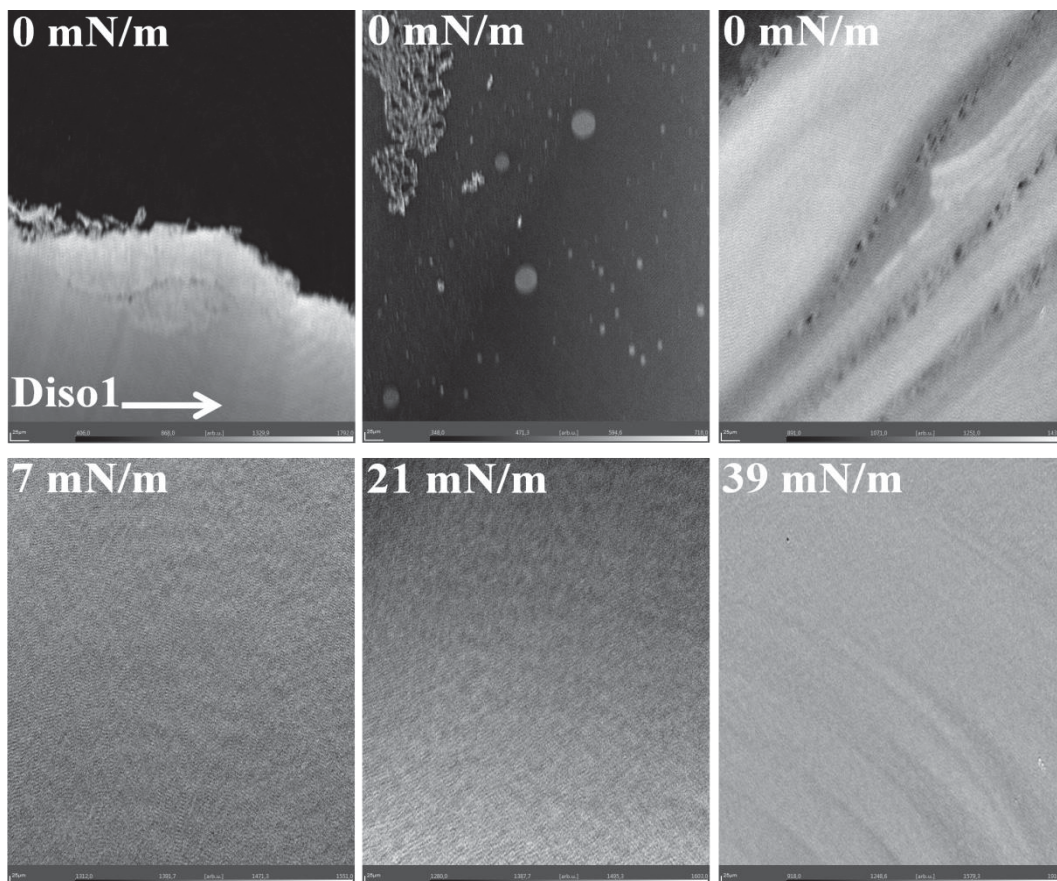
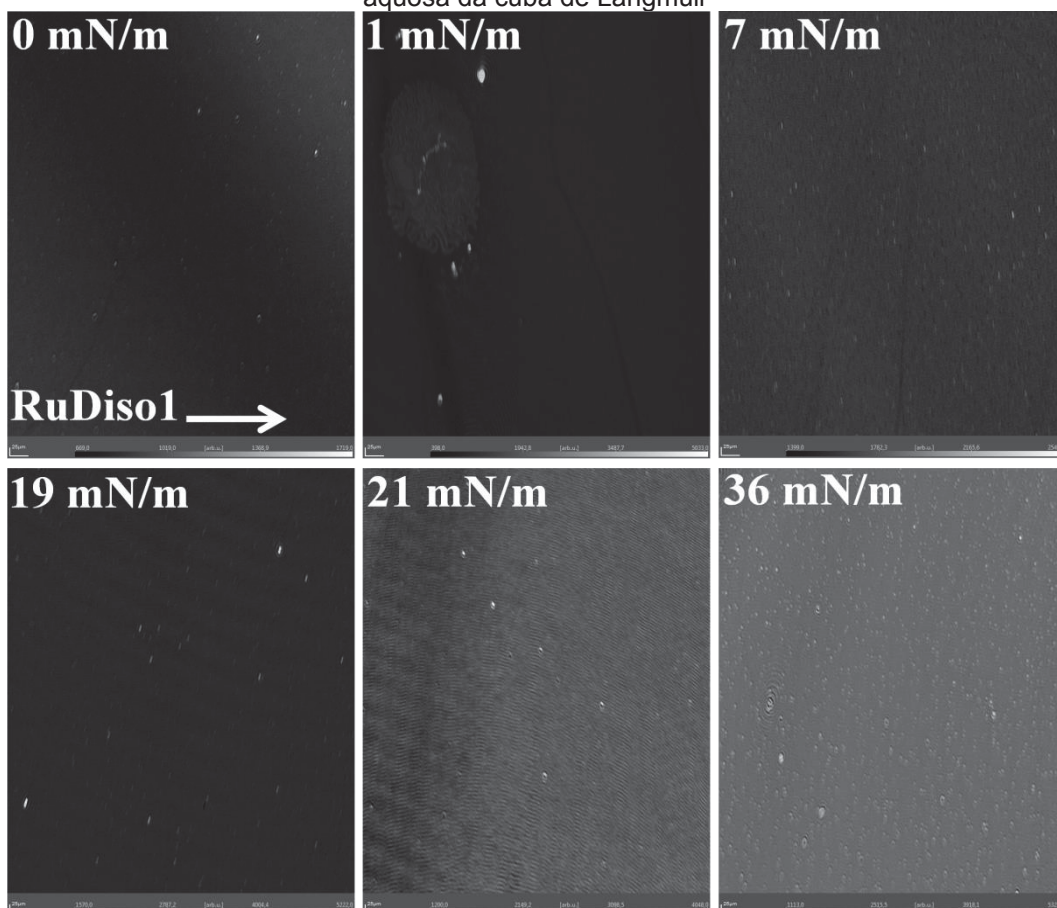


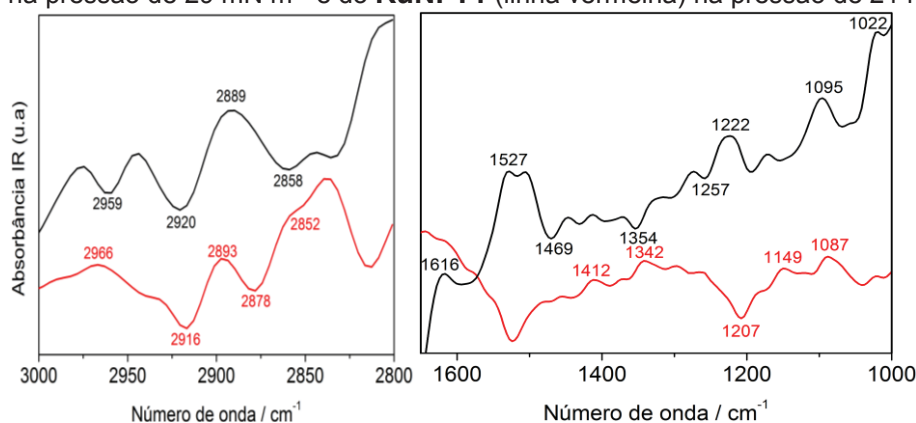
FIGURA 80 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do complexo **RuDiso1** na subfase aquosa da cuba de Langmuir



#### 4.3.6 Espectroscopia de PM-IRRAS do filme de Langmuir

Os filmes de Langmuir do **RuNFT1**, **Diso1** e **RuDiso1** também foram caracterizados por espectroscopia PM-IRRAS, utilizando a pressão de superfície referente a região de LC, na mesma pressão que os filmes de Langmuir são transferidos para substratos sólidos. O espectro do **RuNFT1** (FIGURA 81-linha vermelha) apresenta bandas negativas em  $2916\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ),  $2878\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ) e um ombro em  $2852\text{ cm}^{-1}$  atribuído a  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ , indicando assim que os momentos de transição de dipolo são orientados perpendiculares à superfície aquosa. As bandas em  $2966\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ) e  $2893\text{ cm}^{-1}$  são positivas, indicando que os momentos de transição de dipolo são orientados paralelos a superfície aquosa. A banda negativa em  $1207\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu\text{COC}$  e a banda positiva em  $1087\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu\text{CO}$  do éter de menor intensidade, indicam que o **RuNFT1** tem orientação das moléculas parecida com do **NFT1**, aqui rerepresentaremos o espectro do **NFT1** para comparação.

FIGURA 81 - Espectros PM-IRRAS do filme de Langmuir no estado condensado: **NFT1** (linha preta) na pressão de  $29\text{ mN m}^{-1}$  e do **RuNFT1** (linha vermelha) na pressão de  $21\text{ mN m}^{-1}$

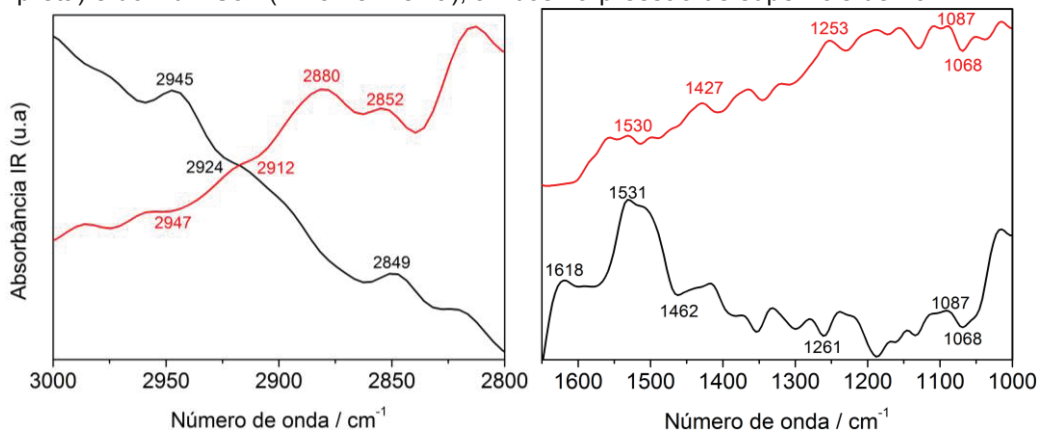


Os espectros de PM-IRRAS do ligante **Diso1** e complexo **RuDiso1** foram coletados com pressão de superfície de  $20\text{ mN m}^{-1}$ . No espectro do **Diso1** (FIGURA 82-linha preta) foi observado que os estiramentos  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$  em  $2849\text{ cm}^{-1}$  tem uma banda positiva no espectro, isso significa que o momento de dipolo de transição está orientado paralelo a subfase aquosa (Payan e Desbat, 1996). A banda dos estiramentos  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  em  $2924\text{ cm}^{-1}$  está orientada para baixo (negativo), apresentando baixa intensidade, indicando que o momento de dipolo de transição está orientado aproximadamente a  $53^\circ$  da normal (ângulo de coleta dos espectros) (Payan e Desbat, 1996). O estiramento assimétrico apresenta

banda positiva  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$  em  $2945\text{ cm}^{-1}$ . As bandas positivas em  $1618$  e  $1531\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu\text{CC}$  indicam que os momentos de dipolo de transição desses estiramentos estão paralelos à normal. A banda negativa em  $1261\text{ cm}^{-1}$  atribuída a estiramento  $\nu\text{COC}$  do éter indica que o momento de dipolo de transição está mais perpendicular a superfície aquosa (Payan e Desbat, 1996).

Para o espectro de PM-IRRAS do **RuDiso1** (FIGURA 82-linha vermelho) atribuímos que os estiramentos  $\nu_s\text{CH}_2$  aparecem em  $2852\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s\text{CH}_3$  em  $2880\text{ cm}^{-1}$  ambas bandas positivas indicando que o momento de dipolo de transição desses estiramentos estão paralelos à normal. Os estiramentos assimétrico do  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ , que aparece em  $2912\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$  em  $2947\text{ cm}^{-1}$  são bandas negativas, indicando que os momentos de dipolo de transição estão orientados perpendicular à superfície aquosa. A banda positiva em  $1253\text{ cm}^{-1}$  atribuída a estiramento  $\nu\text{COC}$  do éter, indica que no complexo ocorreu mudança de orientação deste estiramento, indicando que o momento de dipolo de transição está paralelo a superfície aquosa.

FIGURA 82 - Espectros PM-IRRAS do filme de Langmuir no estado condensado: **Diso1** (linha preta) e do **RuDiso1** (linha vermelha), ambos na pressão de superfície de  $20\text{ mN m}^{-1}$



#### 4.3.7 Espectroscopia no infravermelho do pó e IRRAS do filme LB

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos por infravermelho dos compostos em pastilhas de KBr: **RuNFT1**, **RuNFT2**, **RuACH1**, **RuACH2**, **Diso1** e **RuDiso1**. Também mostraremos as caracterizações dos filmes LB depositados sobre substratos de ouro dos compostos: **RuNFT1**, **RuACH1**, **Diso1** e **RuDiso1**.

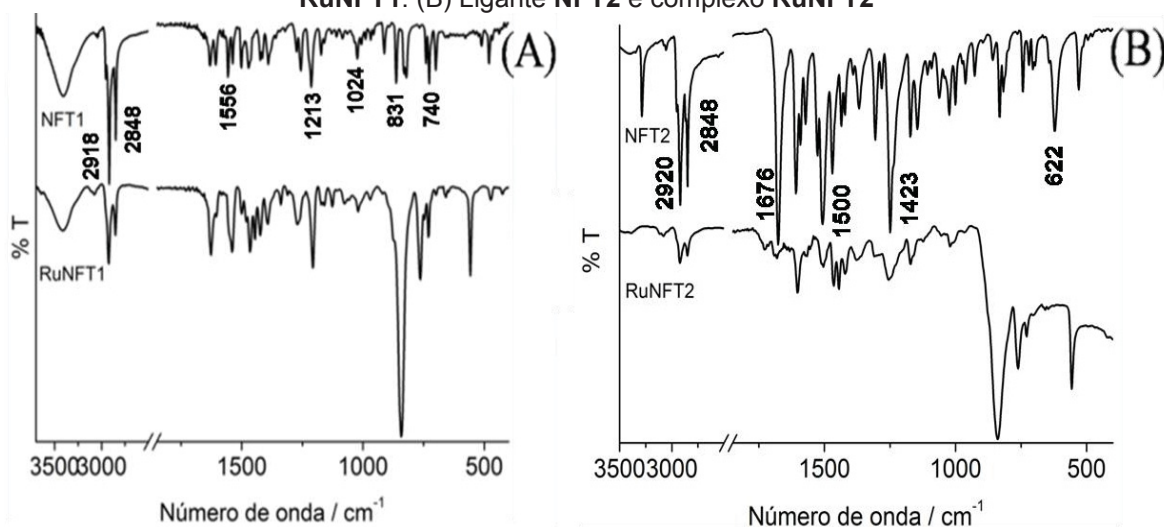
Os espectros de infravermelho dos compostos **RuNFT1** e **RuNFT2** em pastilhas de KBr são mostrados na FIGURA 83A-B. Observamos bandas



características dos estiramentos ( $\nu_{\text{CH}}$ ) em  $3076 \text{ cm}^{-1}$  para o **RuNFT1** ( $\Delta = 35 \text{ cm}^{-1}$  em relação ao ligante **NFT1**) e em  $3080 \text{ cm}^{-1}$  para o **RuNFT2** ( $\Delta = 25 \text{ cm}^{-1}$  em relação ao ligante **NFT2**). Os estiramentos ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ) aparecem em  $2923, 2852 \text{ cm}^{-1}$  para o **RuNFT1**, para o **RuNFT2** não observamos deslocamentos em relação ao ligante livre ( $2920$  e  $2848 \text{ cm}^{-1}$ , TABELA 2 e 3- APÊNDICE 1). Os deslocamentos observados são indícios da coordenação do ligante ao rutênio, devido o deslocamento das bandas de estiramentos para maiores frequências. O aumento da constante de força  $K$  de uma molécula resulta no aumento da energia potencial e aumento da frequência de vibração (Harris e Bertolucci, 1978).

Ao compararmos os espectros dos ligantes com os espectros dos complexos observamos que as bandas abaixo de  $1676 \text{ cm}^{-1}$  se deslocam após a coordenação. Algumas bandas não são mais observadas no complexo **RuNFT1**,  $1606, 1537, 1255, 912, 864$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$ , provavelmente devido a sobreposição das bandas de estiramento das bipyridinas. Observamos uma banda no espectro do **RuNFT2** atribuída a  $\nu_{\text{C=O}}$  em  $1726 \text{ cm}^{-1}$ , que não é observada no ligante livre, uma possível explicação é devido o rearranjo das ligações do anel oxadiazol, com a coordenação de um dos N ao rutênio. No espectro do complexo **RuNFT2** não observamos mais a banda em  $3286 \text{ cm}^{-1}$ , observada no espectro do ligante livre, devido a distorção da molécula de **NFT2** coordenada por dois pontos ao rutênio, impedindo essa ligação de hidrogênio.

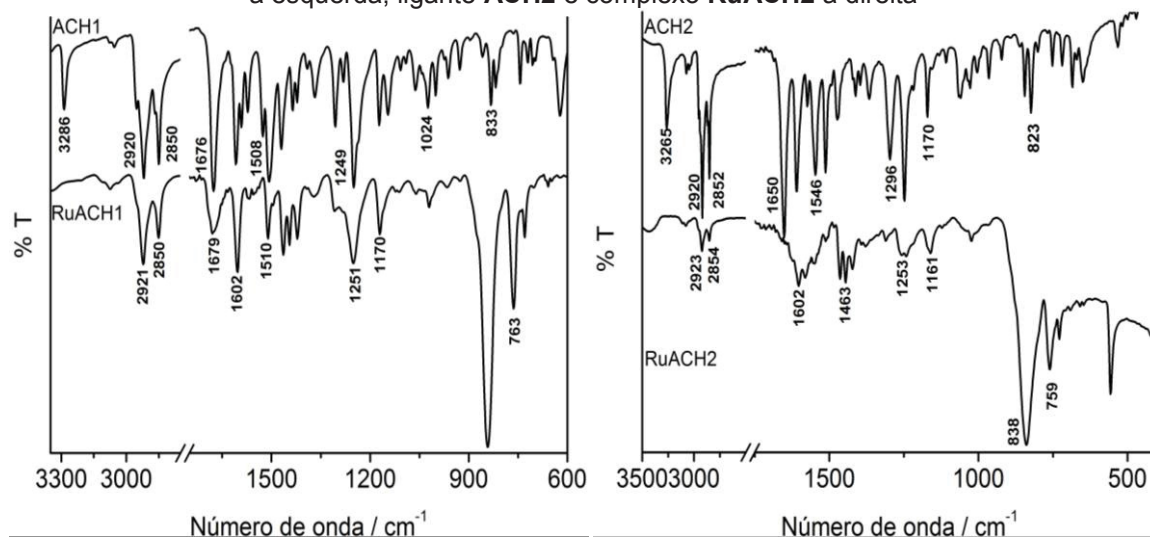
FIGURA 83 - Espectros de infravermelho em pastilha de KBr. (A) Ligante **NFT1** e complexo **RuNFT1**. (B) Ligante **NFT2** e complexo **RuNFT2**



Os espectros de infravermelho dos compostos **RuACH1** e **RuACH2** em pastilhas de KBr (FIGURA 84) apresentaram bandas características dos estiramento  $\nu$ N-H em  $3111\text{ cm}^{-1}$  para o **RuACH1** ( $\Delta = -175\text{ cm}^{-1}$  em relação ao **ACH1**), e  $3114\text{ cm}^{-1}$  para o **RuACH2** ( $\Delta = -154\text{ cm}^{-1}$  em relação ao **ACH2**). As bandas dos estiramentos aromáticos  $\nu$ CH aparecem em  $3074$  e  $3033\text{ cm}^{-1}$  para o **RuACH1** ( $\Delta = -22\text{ cm}^{-1}$  em relação ao **ACH1**), em  $3078\text{ cm}^{-1}$  para o complexo **RuACH2**. Os estiramentos alifáticos  $\text{CH}_2$  aparecem em torno de  $\nu_{\text{as}} = 2920\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}} = 2850\text{ cm}^{-1}$ , não deslocando em relação ao ligante livre.

As bandas abaixo de  $1676\text{ cm}^{-1}$  sofrem pequenos deslocamentos após a coordenação do ligante. As bandas em  $1525$ ,  $1305$ ,  $1280$ ,  $1145$ ,  $1000$ ,  $833$  e  $719\text{ cm}^{-1}$  não foram mais observadas no complexo **RuACH1**. No espectro do complexo **RuACH2** não foram observadas as bandas em  $1650$ ,  $1060$ ,  $1004$ ,  $964$ ,  $921$ ,  $823$  e  $719\text{ cm}^{-1}$  ao comparar com o ligante, sendo observadas novas bandas em  $1311$ ,  $759\text{ cm}^{-1}$ . Atribuímos essas mudanças devido diminuição da frequência de vibração e/ou sobreposição com outras bandas das bipyridinas. Destacamos a banda intensa no espectro do **RuACH1** em  $842\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao contra-íon  $\text{PF}_6^-$ . Na TABELA 4 e 5- APÊNDICE 1 outras atribuições tentativa.

FIGURA 84 - Espectros de infravermelho em pastilhas de KBr: ligante **ACH1** e complexo **RuACH1** a esquerda; ligante **ACH2** e complexo **RuACH2** a direita



Nos espectros de IRRAS do filme LB do complexo **RuNFT1** (FIGURA 85), observamos a intensificação da maioria das bandas na polarização em  $90^\circ$ , atribuídas a organização molecular.

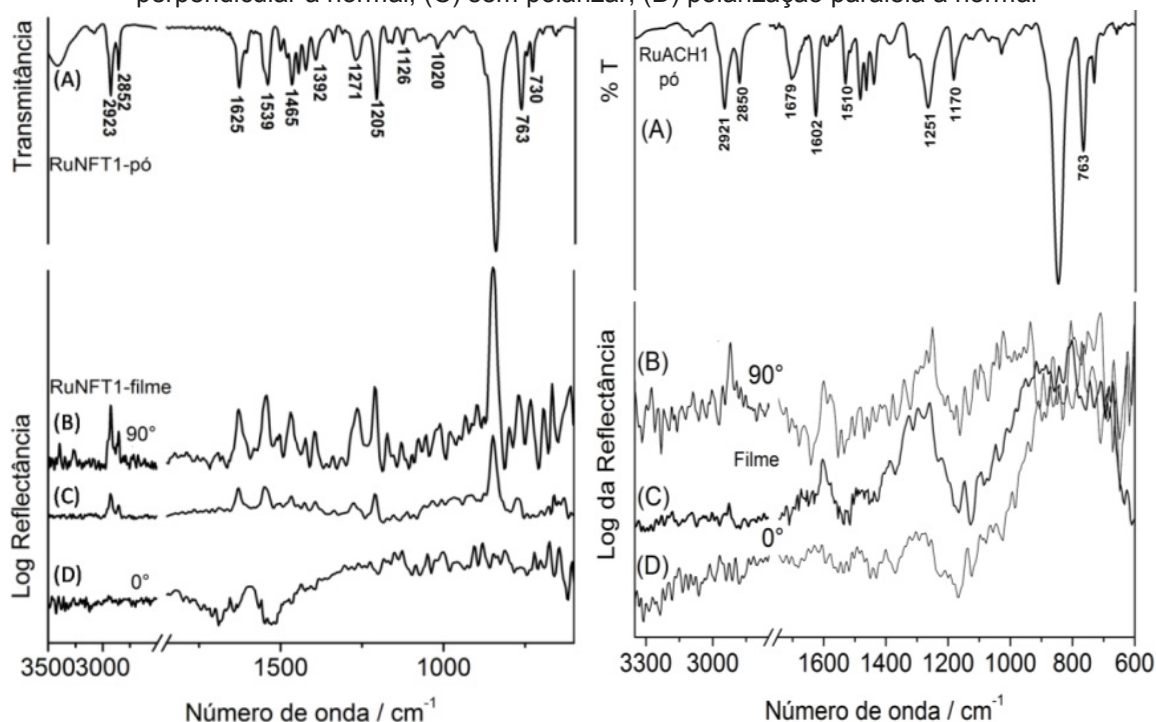


As bandas do filme LB do **RuNFT1** em comparação com o pó não apresentaram deslocamentos significativos, dos estiramentos alifáticos e da porção abaixo de  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Este comportamento é atribuído a organização das moléculas nas monocamadas. As bandas de baixa intensidade em  $3394$  e  $3271\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a interações de hidrogênio com os nitrogênios do grupo oxadiazol, indicando que as moléculas interagem lateralmente devido ao empacotamento do filme. As bandas do espectro em pó do complexo que aparecem em  $1271$  e  $1205\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ) atribuídas ao éter deslocam no filme LB para;  $1265\text{ cm}^{-1}$  aumentando de intensidade e para  $1211\text{ cm}^{-1}$ . As intensidades relativas das bandas no espectro do pó e no filme LB não apresentam mudanças significativas.

No espectro IRRAS do filme LB polarizados a  $90^\circ$  do **RuACH1** (FIGURA 85), observamos a banda atribuída ao estiramento  $\nu\text{N-H}$  em  $3278\text{ cm}^{-1}$ . A banda do estiramento aromático  $\nu\text{CH}$  aparece em  $3051\text{ cm}^{-1}$  para o complexo. As bandas dos estiramentos alifáticos  $\nu\text{CH}_3$  aparecem em  $2958$  e  $2896\text{ cm}^{-1}$ . As bandas dos estiramentos alifáticos  $\nu\text{CH}_2$  aparecem em  $2923$  e  $2858\text{ cm}^{-1}$ .

Ao compararmos os espectros de IRRAS dos filmes LB do **RuACH1** sem polarizar e com polarização, observamos bandas nos espectros polarizados a  $90^\circ$  e  $0^\circ$ . O filme LB do complexo aparentemente não apresentou organização preferencial das moléculas, devido a estrutura ter diversas ligações com giro livre, além das sucessivas deposições das monocamadas propiciarem a acomodação de algumas moléculas nos espaços vazios existentes na camada anterior. Outra possível explicação é que as moléculas estão orientadas aproximadamente a  $45^\circ$  da normal, pois como os espectros são coletados em  $90^\circ$  e  $0^\circ$ , nesse ângulo os momentos de dipolo de transição são praticamente nulos.

FIGURA 85 - (A) Espectros de FTIR de transmitância do pó do **RuNFT1** e do **RuACH1**. Espectros de IRRAS dos filmes LB de 20 monocamadas do **RuNFT1** e do **RuACH1**, (B) polarização perpendicular a normal, (C) sem polarizar, (D) polarização paralela a normal



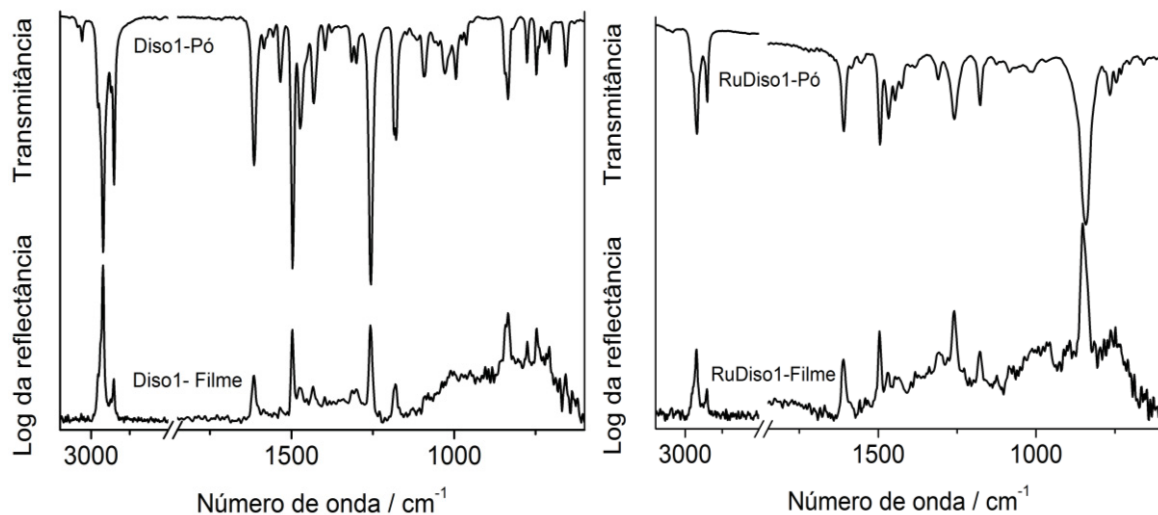
Os espectros de infravermelho do **Diso1** em pastilhas de KBr e do filme LB foram comparados (FIGURA 86) e não foram observados deslocamentos das bandas de estiramento dentro da resolução do experimento  $8 \text{ cm}^{-1}$ . As maiores diferenças dos espectros ficam por conta das intensidades relativas das bandas.

O espectro do filme LB de **Diso1** aumentou de intensidade quando o feixe do polarizador está em  $90^\circ$  em relação à normal e extinto quando em  $0^\circ$ . Algumas bandas (TABELA 6- APÊNDICE 1) que eram observadas no pó:  $3058 (\nu\text{CH}_{\text{ar}})$ ,  $1178 (\nu\text{CC}_{\text{alif}})$ ,  $1029 (\nu\text{CO}_{\text{éter}})$  e  $995 (\delta\text{CC}) \text{ cm}^{-1}$  não aparecem no espectro do filme, sendo atribuído a distorção de um dos lados da molécula durante o empacotamento, porção do grupo fenil até a cadeia alifática.

As bandas de infravermelho do complexo **RuDiso1** (FIGURA 86) aparecem no pó em:  $2922 (\nu\text{CH}_2)$ ,  $1554 (\nu\text{CC}_{\text{ar}})$ ,  $1446 (\nu\text{CC}_{\text{ar}})$ ,  $1178 (\nu\text{CC}_{\text{alif}})$ ,  $767 (\delta\text{CC}) \text{ cm}^{-1}$ , nos espectros do filme LB observamos desdobramentos dessas bandas (TABELA 6- APÊNDICE 1) corroborando a hipótese da estrutura idealizada, pois as distorções do ligante **Diso1** coordenado de forma assimétrica ao centro metálico permitem evidenciar as diferenças de frequência de vibração de ambos os grupos R da molécula.

A banda que aparece no espectro do pó em  $1020\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ) atribuída ao estiramento do éter sofreu um deslocamento de  $17\text{ cm}^{-1}$  no espectro do filme LB. Foi observado o aparecimento de uma banda fraca em  $993\text{ cm}^{-1}$  no espectro do filme LB atribuída a deformação C-C, não observada no espectro do pó.

FIGURA 86 - Espectro FTIR do **Diso1** (a esquerda), transmitância do pó. Espectro do filme LB obtido por reflectância especular a  $80^\circ$ , com polarização  $90^\circ$  em relação à normal. Espectro FTIR do **RuDiso1** (a direita), transmitância do pó. Espectro do filme LB com polarização  $90^\circ$  em relação à normal



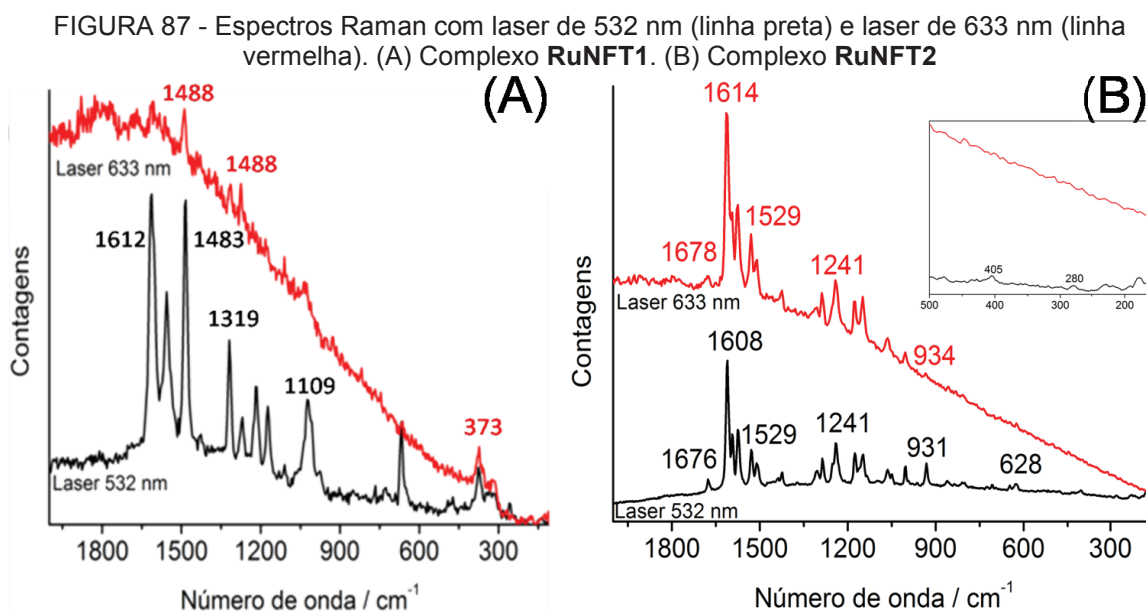
#### 4.3.8 Espectroscopia Raman do pó

Os espectros Raman dos complexos **RuNFT1**, **RuNFT2**, **RuACH1** e **RuDiso1** em pó, foram obtidos com os lasers de 532 e 633 nm, os complexos apresentaram fluorescência com o laser de 633 nm. Com o laser em 532 nm foram observadas bandas vibracionais características da porção aromática. O complexo **RuACH2** não apresentou bandas vibracionais no Raman.

Para o **RuNFT1** (FIGURA 87A), observamos bandas em  $1612\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento  $\nu\text{CC}$  aromático, da piridina  $\nu\text{CC}$  em  $1556\text{ cm}^{-1}$  e da porção alifática  $\delta\text{CH}$  em  $976\text{ cm}^{-1}$ , que corroboram a atribuição dos espectros de infravermelho. A banda em  $376$  e  $373\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento  $\nu\text{Ru-Cl}$  (laser 532 e 633 nm respectivamente). A maior intensidade dos espectros de Raman (em unidades arbitrárias) foi com laser de 532 nm e deve-se ao fenômeno de Raman ressonante, devido ao complexo **RuNFT1** apresentar banda de absorção no mesmo comprimento de onda do laser. Esse efeito é devido aos modos vibracionais da molécula que são observáveis por espectroscopia Raman,

estar nos grupos cromóforos que promovem as transições eletrônicas, então ocorre um acoplamento das transições eletrônicas e vibracionais (Spiro, 1974).

Para o complexo **RuNFT2** (FIGURA 87B), são observadas bandas vibracionais características da porção aromática  $\nu_{CC}$  1676  $\text{cm}^{-1}$ , da piridina  $\nu_{CN}$  1575  $\text{cm}^{-1}$  e da porção alifática  $\delta_{CH}$  931  $\text{cm}^{-1}$ , que corroboram as atribuições dos espectros de infravermelho.

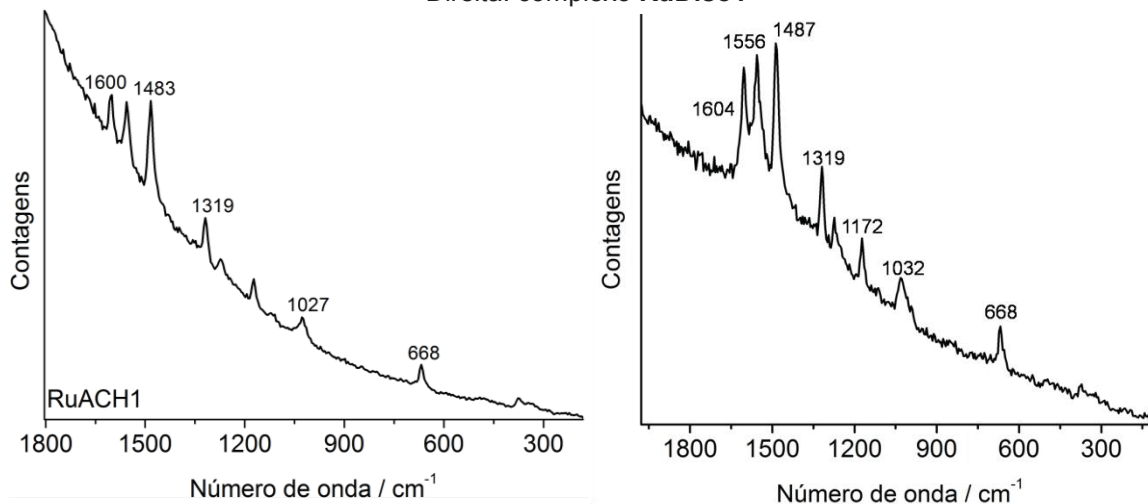


Não foi observado o estiramento atribuído ao  $\nu_{Ru-Cl}$  do complexo **RuNFT2** (FIGURA 87B inserido), isso nos dá mais um indício da estrutura idealizada, a coordenação bidentada do ligante **NFT2**. Os modos vibracionais do **RuNFT1** e **RuNFT2**, apresentaram em geral pequenos deslocamentos ao utilizar os diferentes lasers (TABELA 2 e 3- APÊNDICE 1), isso era esperado, pois com diferentes comprimentos de onda de laser incidente é possível observar dispersão Raman de transições de diferentes estados vibracionais excitados da molécula (Spiro, 1974).

Para o complexo **RuACH1** não foram observadas bandas com laser em 633 nm devido a alta fluorescência. O espectro Raman do complexo **RuACH1** com laser em 532 nm (FIGURA 88) apresentou bandas em: 1600  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu_{CC}$ , 1556  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{CC}$ ), 1483  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{CN}$ ), 1319  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu_{CC}$  das bipyridinas, 1273  $\text{cm}^{-1}$  atribuído a  $\nu_{CC}$ , 1172  $\text{cm}^{-1}$  atribuído a  $\nu_{CO}$  e 1027  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu_{COC}$ . Ao compararmos as frequências de vibrações Raman do complexo com o ligante livre, observamos que todas deslocam.

O espectro Raman do complexo **RuDiso1** da amostra em pó (FIGURA 88), foi observado apenas com o laser de 532 nm, em ambos os lasers (532 e 633 nm) foi observado fluorescência. O ligante **Diso1** apresentou alta fluorescência, não sendo observadas bandas vibracionais. O complexo **RuDiso1** apresentou bandas atribuídas a porção aromática  $\nu_{CC}$  em  $1604\text{ cm}^{-1}$ , da piridina  $\nu_{CC}$  em  $1556\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{CN}$  em  $1487\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{CC}$  em  $1319\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{CO}$  em  $1172\text{ cm}^{-1}$ , da porção alifática  $\delta_{CH}$  em  $1032\text{ cm}^{-1}$  e  $\pi_{CC}$  em  $668\text{ cm}^{-1}$ , que corroboram a atribuição dos espectros de infravermelho. As bandas das porções aromáticas aparecem em regiões semelhantes para todos com complexos bispiridina analisados.

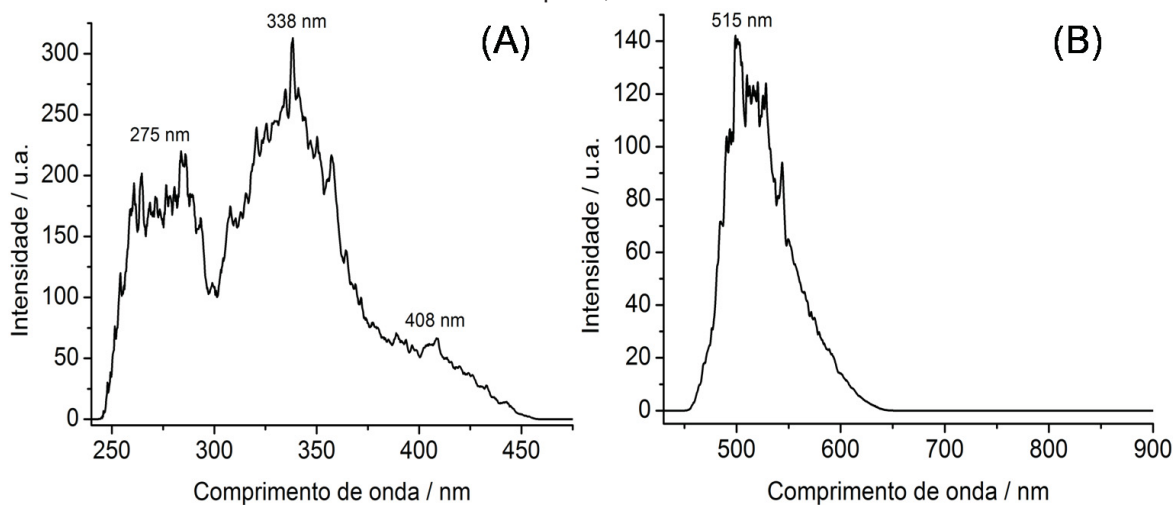
FIGURA 88 - Espectros Raman do pó com laser de 532 nm. Esquerda: complexo **RuACH1**, Direita: complexo **RuDiso1**



#### 4.3.9 Espectroscopia de Fluorescência: solução e filme LB

Os complexos **RuNFT1** e **RuACH1** foram caracterizados por fluorescência. O espectro da solução do **RuNFT1** apresentou banda de emissão (FIGURA 89B) em 515 nm ao excitar em  $\lambda = 349\text{ nm}$ . Observamos que após muitos espectros a banda diminui a intensidade de emissão, indicando uma forte desativação de fluorescência por presença de oxigênio, coerente com fluorescência de caráter de estado tripleto para complexos de rutênio (Meyer, 1986). O espectro de excitação FIGURA 89A do **RuNFT1** foi obtido ao excitar em 515 nm, revelando bandas de absorção em torno de 275, 338 e 408 nm. Esse resultado se sobrepõe ao espectro de absorção do **NFT1** puro (máximo da banda 333 nm) e do **RuNFT1** (máximos das bandas 295, 344, 406, 463 e 499 nm) presentes na FIGURA 73A.

FIGURA 89 - (A) Espectro de excitação do **RuNFT1**,  $\lambda_{\text{emissão}} = 515 \text{ nm}$ . (B) Espectro de emissão do **RuNFT1**,  $\lambda_{\text{excitação}} = 349 \text{ nm}$ . Espectros em solução de diclorometano obtidos na UTFPR, slit=5:5 e step = 0,2 nm



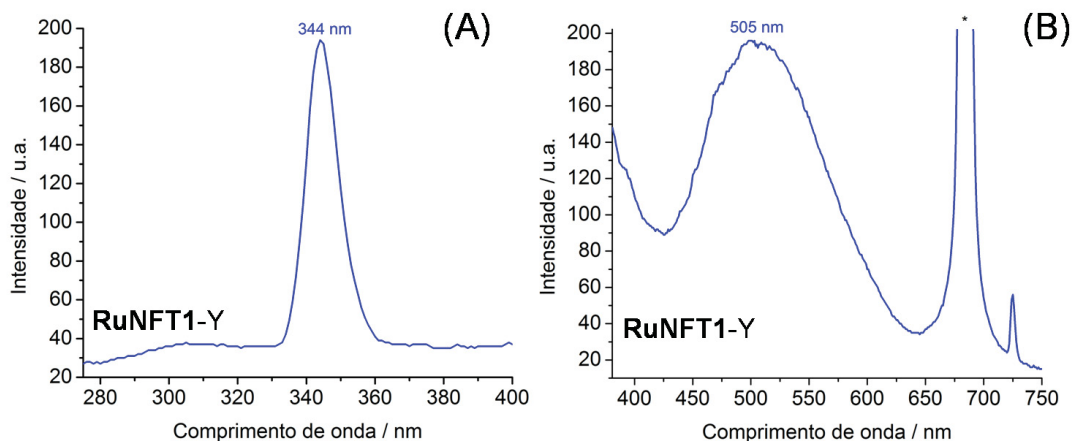
O espectro de emissão do filme LB tipo-Y do **RuNFT1** apresentou uma banda larga com máximo em 505 nm (FIGURA 90B), ao ser excitado em 344 nm. O espectro de excitação do composto apresentou uma única banda em 344 nm FIGURA 90A. Ao excitar, nos outros comprimentos de onda de absorção do composto, não foi observado emissão. Atribuímos a emissão do filme do complexo aos agregados do tipo J- formados (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011), tendo como cromóforo o **NFT1** coordenado. Ao compararmos os espectros de excitação e emissão do **RuNFT1** em solução e filme LB, observamos um pequeno deslocamento das bandas, no espectro de emissão ( $\Delta\lambda = -10 \text{ nm}$ ) e de excitação ( $\Delta\lambda = 6 \text{ nm}$ ).

Na literatura existem diversos casos de deslocamento do máximo da banda de emissão para o azul de compostos em filmes, no entanto o mais comum é a banda deslocar batocromicamente. Ao comparar espectros de emissão de compostos em solventes na temperatura ambiente e em baixas temperaturas, é comum ocorrer um deslocamento da emissão para o azul, porque as moléculas do solvente não se reorientam antes da emissão, devido à diminuição da energia térmica (Lakowicz, 1999). Também foi observado que a emissão sofre um deslocamento para o azul quando o solvente tem caráter polar, e o momento dipolar de estado excitado da molécula ter caráter polar (Catalán, 2013). Outro fator que pode influenciar o deslocamento da emissão para o azul é a formação de agregados em solução, que mantém a torção intramolecular restrita ao agregado (Jin; Qian (2015). Ao comparar a emissão de compostos similares no



mesmo solvente, o deslocamento para o azul indica o aumento do *gap* de energia entre os orbitais  $d\pi$  do metal e  $\pi$  do ligante (Horvath et al., 2013). Quando observamos um deslocamento da emissão de filmes finos para o azul, comparando com a emissão da solução, há indicativos da formação de agregados no estado sólido, o chamado efeito AIBSE (*aggregation-induced blue-shifted emission*) emissão deslocada para o azul induzido por agregação, que favorece as rotações intramoleculares restritas, deslocando a emissão para o azul (Pal et al., 1994; Venkatramaiah et al., 2018). Desta forma é muito provável que o deslocamento para o azul da banda de emissão do filme LB de **RuNFT1** seja devido a diversos fatores combinados.

FIGURA 90 - Espectros do filme LB tipo-Y do **RuNFT1**: (A) Espectro de excitação com  $\lambda_{\text{emissão}}=505$  nm. (B) Espectro de emissão com  $\lambda_{\text{excitação}}=344$  nm. \* banda harmônica do  $\lambda$  utilizado para excitar o filme



O complexo **RuACH1** apresentou banda de baixa intensidade de emissão em 540 nm ao excitar em  $\lambda=460$  nm, devido a flexibilidade da estrutura da molécula que desativa a fluorescência por decaimento radiativo, além de ser rapidamente desativado por oxigênio, indicando que esta fluorescência tem caráter de estado tripleto assim como o **RuNFT1** (Meyer, 1986). Para melhor entendimento da emissão deste composto, seria interessante obter espectros de emissão a baixa temperatura.

#### 4.3.10 Voltametria Cíclica em solução e filme LB

Desenvolvemos um estudo eletroquímico por voltametria cíclica dos complexos de rutênio bisbipiridina: **RuNFT1**, **RuNFT2**, **RuACH1**, **RuACH2** e **RuDiso1** em solução e alguns complexos imobilizados como filmes LB.

O voltamograma cíclico do **RuNFT1** em diclorometano (FIGURA 91A) apresentou um processo redox com  $E_{1/2} = 1,07$  V (vs EPH), que foi atribuído ao par  $Ru^{III/II}$ . Foi observado que o complexo análogo  $[Ru(bpy)_2(iso1)(Cl)]PF_6$  (Cesca et al., 2020), onde o ligante 1,3,4-oxadiazol apresenta apenas um fenil no lugar do grupo naftóico, apresentou o processo atribuído ao par  $Ru^{III/II}$  em  $E_{1/2} = 1,14$  V. Com base na voltametria cíclica em solução atribuímos o parâmetro eletroquímico ( $E_L$ ) do ligante **NFT1**, que significa o quanto este ligante contribui para o valor do potencial do complexo (Ishii et al., 2008; Lever, 1990). Fizemos uso da parametrização de Lever (1990), onde utilizamos o valor experimental de  $E_{1/2}$  do complexo e valores da literatura para os ligantes cloreto (-0,24) e bipiridina (0,259) e por meio da equação 1 chegamos ao valor de  $E_L = 0,274$  V para o **NFT1** enquanto o **iso1**  $E_L = 0,380$  V.

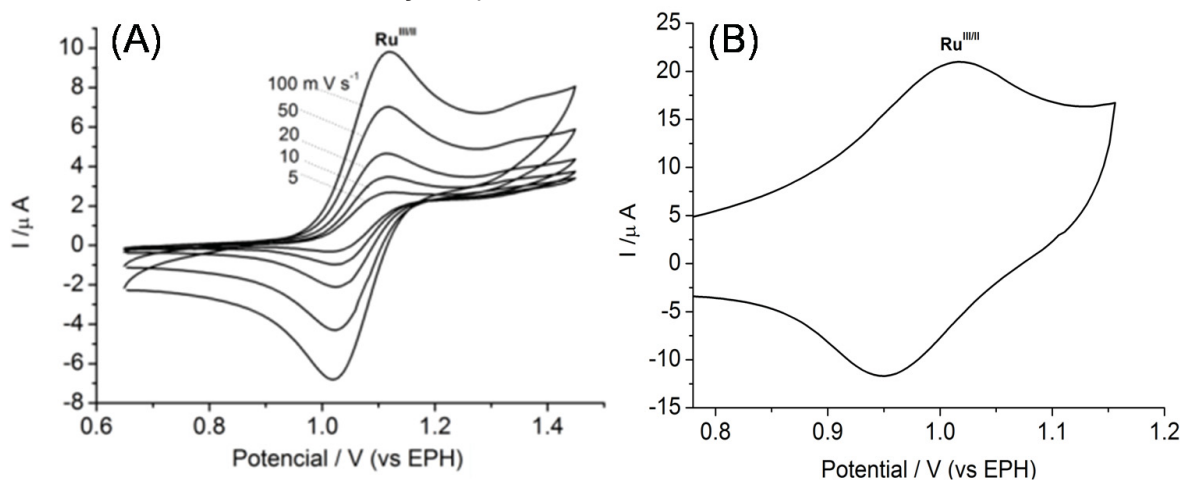
$$1,07 \text{ V} = 4E_{L(bpy)} + E_{L(Cl^-)} + E_L(\mathbf{NFT1}) \quad (1)$$

$$E_{L(\mathbf{NFT1})} = 0,274 \text{ V}$$

Os  $E_L$  dos ligantes influenciam o potencial redox do complexo, pois o  $E_L$  revela a característica  $\pi$ -aceitadora ou  $\sigma$ -doadora do ligante, onde quanto mais positivo o potencial redox do complexo, maior a influência  $\pi$ -aceitadora do ligante (Ishii et al., 2008; Lever, 1990). Esse resultado confirma que, a inclusão de mais um anel benzênico ao ligante **NFT1** diminui o caráter  $\pi$ -aceitador do ligante, ao comparar com o **iso1**.

A voltametria cíclica do filme LB do complexo **RuNFT1** em água apresentou um único processo na janela de trabalho do solvente (FIGURA 91B), com processo redox em  $E_{1/2} = 0,987$  V (vs EPH). Obtemos o voltamograma após sucessivas medidas que estabilizaram o filme LB, também observamos que o filme ficou mais resistivo ao final do experimento.

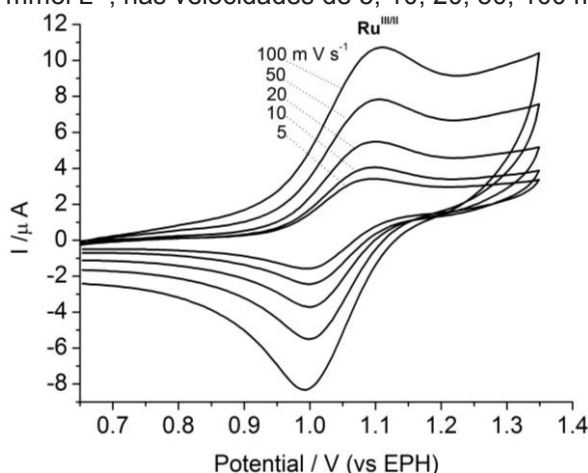
FIGURA 91 - Voltamogramas cíclicos do complexo **RuNFT1**: (A) Em diclorometano na concentração de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  nas velocidades de 5, 10, 20, 50,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) Filme LB de 20 monocamadas em solução aquosa  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{KNO}_3$  a velocidade de  $100 \text{ mV s}^{-1}$



O estudo eletroquímico do **RuNFT2** em diclorometano (FIGURA 92) apresentou um processo redox com  $E_{1/2} = 1,05 \text{ V}$  (vs EPH), que foi atribuído ao par  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ . O composto apresentou a separação entre os potenciais de oxidação e redução de  $\Delta E = 0,106 \text{ V}$ , outro parâmetro analisado é o potencial redox que não deslocou independente da velocidade de varredura, indicando que o processo redox deste composto é reversível.

O valor experimental de  $E_{1/2}$  nos dá um indicativo pela parametrização de Lever de que o complexo **RuNFT2** estaria com uma configuração parecida com o **RuNFT1**, porém para a síntese deste composto utilizamos 2 equivalentes de  $\text{AgNO}_3$  para retirar os 2 cloretos do precursor ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ) e desta forma não esperaríamos observar processo redox nesse potencial. Outra possível explicação é que nesse experimento em solução, em que é aplicando uma diferença de potencial, o complexo fica instável e se rearranja. Na tese de um membro do grupo de pesquisa (Hoffmeister, 2015), onde utilizou o ligante **iso2** (N da piridina em *orto* e anel fenil) análogo do **NFT2** (anel naftil), partindo do mesmo precursor e usando um equivalente de  $\text{AgNO}_3$ , o complexo não apresenta processo redox na janela do solvente, o que foi atribuído a um potencial muito mais positivo, devido a coordenação bidentada.

FIGURA 92 - Voltamogramas cíclicos do complexo **RuNFT2** em diclorometano, na concentração de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , nas velocidades de 5, 10, 20, 50,  $100 \text{ mV s}^{-1}$



O estudo eletroquímico do complexo **RuACH1** em diclorometano (FIGURA 93A), apresentou dois processos reversíveis. O primeiro processo com  $E_{1/2} = 1,08 \text{ V}$  (vs EPH) foi atribuído ao par  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ . O segundo processo em  $E_{1/2} = 1,41 \text{ V}$  (vs EPH) foi atribuído a oxidação centrada no ligante **ACH1**<sup>0/1-</sup> (Patole et al., 2003). Foi observado que ao restringir a janela de trabalho para o processo do rutênio, comparando o 1º e 2º ciclos o perfil do voltamograma muda, indicando que pode estar ocorrendo uma descoordenação do ligante **ACH1**.

Utilizando a parametrização de Lever (equação 1) calculamos o  $E_L$  do **ACH1** a partir do processo de oxi-redução do rutênio com  $E_{1/2} = 1,08 \text{ V}$ , obtendo um valor de parâmetro eletroquímico  $E_{\text{ACH1}} = 0,284 \text{ V}$ .

A voltametria cíclica do filme LB do **RuACH1** em solução aquosa apresentou um único processo na janela de trabalho do solvente (FIGURA 93B). O processo redox com  $E_{1/2} = 0,90 \text{ V}$  (vs EPH) atribuído ao par  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$  apresentou um deslocamento de  $-0,18 \text{ V}$  do processo redox em solução ( $E_{1/2} = 1,08 \text{ V}$ ).

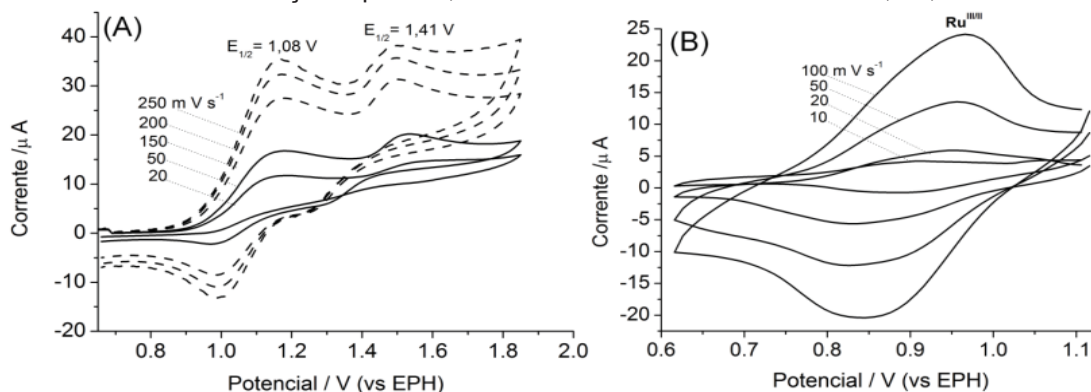
O deslocamento do valor de  $E_{1/2}$  nos voltamogramas dos filmes LB dos compostos **RuACH1**, **RuNFT1** e **Ru3iso1** em comparação aos resultados obtidos em solução, foi atribuído ao efeito de resistência não compensada (Brown e Anson, 1977). Esse efeito é devido aos solventes orgânicos apresentarem grande resistência, enquanto a água apresenta pequena resistência. BAUMANN et al. (1978) atribuiu a esse efeito os deslocamentos negativos de potencial redox em solução ao comparar com resultados teóricos esperados.

Existem outras atribuições para a ocorrência de deslocamentos de potencial redox de compostos em diferentes solventes ou aplicados como filmes finos, por exemplo, Myland e Oldham (2000) atribuíram que a resistência não

compensada é devido a geometria da cela eletrolítica, ou a distância entre o eletrodo de trabalho e os eletrodos de referência e contra eletrodo. Nos nossos experimentos de voltametria cíclica de filmes utilizamos uma cela eletrolítica (desenvolvida pelo grupo) que mantém fixa essa distância, no entanto comparando com a cela eletrolítica em solução, as distâncias dos eletrodos são diferentes. Os resultados experimentais de Naidek et al. (2014), demonstraram que ao aumentar o número de camadas depositadas dos filmes LB de um cluster de rutênio o valor de  $E_{1/2}$  dos voltamogramas deslocam positivamente, ocorrendo o aumento da resistência do filme até atingir um patamar, resultado semelhante foi observado por Brown e Anson (1977). Feldberg (2011) atribui o deslocamento do potencial de oxi-redução ao efeito da resistência da solução, embora admita que certos sistemas possam apresentar uma resistência dentro do filme. Launay et al. (2014) ressaltam que em medidas de transporte de elétrons, a temperatura é um fator importante, além do que em filmes finos orientados e alinhados a condutividade eletrônica aumenta. Esses fatores podem interferir na comparação direta de valores de potencial redox obtidos em diferentes condições.

Nossos experimentos de voltametria cíclica foram realizados sem controle de temperatura, tanto em solução orgânica como solução aquosa dos filmes LB de 20 monocamadas. Considerando as explicações observadas por diferentes autores, atribuímos que o deslocamento dos processos redox para um potencial mais negativo nos filmes ao comparar com as respectivas soluções, se deve ao efeito de resistência não compensada e a resistência intrínseca dos filmes.

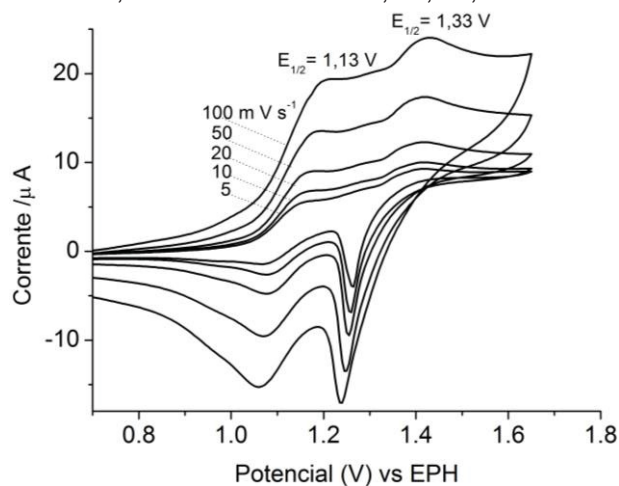
FIGURA 93 - Voltamogramas cíclicos do complexo **RuACH1**: A) Em diclorometano nas velocidades de 20 e 50 (linha cheia); 150, 200 e 250  $\text{mV s}^{-1}$  (linha pontilhada). B) Do filme LB de 20 monocamadas em solução aquosa 0,5 M de  $\text{KNO}_3$  nas velocidades de 10, 20, 50 e 100  $\text{mV s}^{-1}$



O complexo **RuACH2** (FIGURA 94), apresentou dois processos de oxi-redução, semelhante ao **RuACH1**. O primeiro processo com  $E_{1/2} = 1,13 \text{ V}$  (vs

EPH) reversível, atribuído ao par  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ . O segundo processo em  $E_{1/2} = 1,33 \text{ V}$  (vs EPH) quase reversível, foi atribuído a oxidação centrada no ligante **ACH2**<sup>0/1-</sup>, ou a possível coordenação de uma molécula do solvente ou água após a oxidação do centro metálico. Quando a voltametria foi realizada com potencial de -1,35 a 1,65 V (EPH) foi observado um processo de oxidação em -0,12 V atribuído a processos de oxidação centrados nas bipyridinas Toma (2007). O estudo eletroquímico deste composto nos dá indícios de que este complexo é muito instável, assim como revelou os resultados de espectrometria de massas, devido ao nitrogênio da piridina provocar efeito estérico no ligante **ACH2** coordenado sobre o rutênio.

FIGURA 94 - Voltamogramas cíclicos do complexo **RuACH2** em diclorometano, na concentração de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , nas velocidades de 5, 10, 20, 50 e  $100 \text{ mV s}^{-1}$



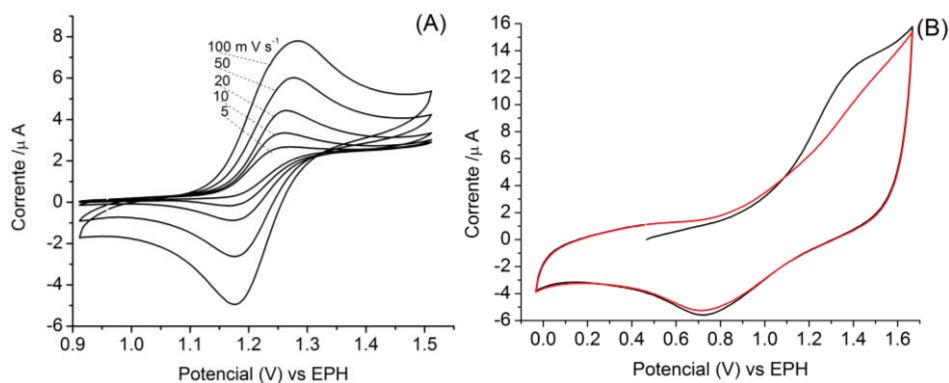
O complexo **RuDiso1** foi investigado por voltametria cíclica em acetonitrila (FIGURA 95A), apresentando um processo redox em  $E_{1/2} = 1,21 \text{ V}$  (vs EPH) que foi atribuído ao par  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ . O complexo tem o par redox deslocado  $0,64 \text{ V}$  em relação ao precursor que aparece em  $0,57 \text{ V}$ . Calculamos o parâmetro eletroquímico ( $E_L$ ) do ligante **Diso1**, utilizando a parametrização de Lever (1990) e a equação 1 e chegamos ao valor de  $E_L = 0,174 \text{ V}$  para o **Diso1**. Se compararmos esse valor ao parâmetro eletroquímico do **iso1**  $E_L = 0,380 \text{ V}$  observamos que o **Diso1** tem menor caráter  $\pi$ -aceitador do que seu análogo (Ishii et al., 2008; Lever, 1990).

O experimento também foi realizado em diclorometano (FIGURA 95B), onde foi observado um processo de oxidação em  $1,44 \text{ V}$  e um processo de redução em  $0,73 \text{ V}$  no 1º ciclo. No 2º ciclo em diante o processo de oxidação desaparece, sendo que este comportamento se repete em todas as velocidades



testadas (5, 10, 20, 50, 100  $\text{mV s}^{-1}$ ). Fizemos a voltametria cíclica nos dois solventes, pois pode acontecer que após o processo de oxidação do composto **RuDiso1** se coordene de uma molécula de solvente, pois este fato já foi relatado na literatura (Sizova et al., 2003).

FIGURA 95 - Voltamogramas cíclicos do complexo **RuDiso1**: (A) Solução de 1  $\text{mmol L}^{-1}$  em acetonitrila, a velocidades (5, 10, 20, 50, 100  $\text{mV s}^{-1}$ ) espectros do 2º ciclo. (B) Solução de 1  $\text{mmol L}^{-1}$  em diclorometano, na velocidade de 100  $\text{mV s}^{-1}$  (1º ciclo linha preta, 2º ciclo linha vermelha)

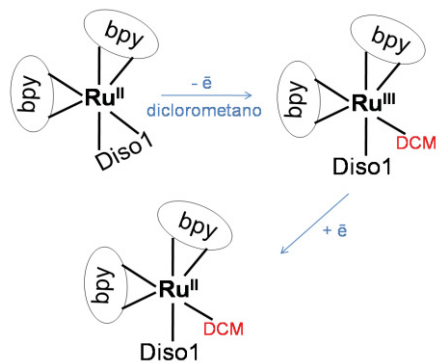


Os resultados de voltametria cíclica nos dão indícios da coordenação de uma molécula de solvente ao complexo **RuDiso1**, desta forma sugerimos um esquema de troca dos ligantes na FIGURA 96. Isso ocorre após o 1º ciclo da voltametria em diclorometano, durante o processo de oxidação o rearranjo espacial provocado pela retirada de um elétron pode favorecer a entrada de uma molécula de solvente ou água, devido à tensão da ligação do nitrogênio do grupo oxadiazol coordenado ao centro de rutênio, pois o ligante **Diso1** demonstra estar coordenado de modo bidentado ao rutênio, conforme demonstrado pela técnica de espectrometria de massas.

Realizamos a voltametria cíclica do filme LB do **RuDiso1** de 20 monocamadas depositado sobre o FTO, porém não observamos processo de oxidação da janela do solvente.

Em resumo os complexos **RuNFT1**, **RuNFT2**, **RuACH1**, **RuACH2** e **RuDiso1** foram sintetizados e caracterizados com êxito. Os complexos **RuNFT1** e **RuACH1** se mostraram estáveis como filmes de Langmuir e os filmes LB apresentaram um processo redox em solução aquosa.

FIGURA 96 – Esquema com sugestão de reação do complexo **RuDiso1** durante o experimento de voltametria cíclica em diclorometano



#### 4.4 LIGANTES E COMPLEXO DERIVADO DE AZOBENZENO

Neste subitem serão discutidos resultados obtidos para o **azo1**, **azo2**, **L4** e **RuL4**, todos derivados de azobenzenos. Os compostos **azo2**, **L4** e **RuL4**, foram estudados e caracterizados em pó e em solução durante o desenvolvimento da minha dissertação de mestrado (Cesca, 2016). O **azo1** foi estudado e caracterizado na cuba de Langmuir e como filme LB pelo grupo (Pazinato et al., 2015).

Os resultados dos experimentos em solução dos compostos **azo1**, **azo2**, **L4** e **RuL4** obtidos durante o mestrado, demonstraram que esses compostos apresentam isomerização *trans-cis* ao excitar nos máximos das bandas  $\pi-\pi^*$ . O retorno *cis*→*trans* induzido por luz não foi observado. Entretanto o retorno térmico foi monitorado por UV-Vis nos solventes: benzeno, etanol e isopropanol, apresentando uma constante cinética de velocidade de retorno térmico na ordem de  $10^{-3}$  segundos. A variação da constante cinética não apresentou oscilações significativas que possibilitassem atribuir a efeitos de viscosidade ou constante dielétrica dos solventes (Cesca, 2016).

No presente trabalho fizemos um estudo desses compostos como filmes de Langmuir, por BAM e PM-IRRAS. Produzimos filmes LB e os caracterizamos por UV-Vis, IRRAS e voltametria cíclica. Também testamos a mudança de conformação dessas moléculas por luz e calor: em solução por técnicas de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e infravermelho; imobilizados em filmes LB por espectroscopia de UV-Vis, infravermelho e voltametria cíclica.

##### 4.4.1 Cuba de Langmuir e UV-Vis dos filmes Langmuir-Blodgett

Os derivados de azobenzeno **azo2**, **L4** e **RuL4** foram estudados como filmes de Langmuir. O filme de Langmuir do ligante **azo2** apresentou isoterma (FIGURA 97A), com fase (LE) começando em  $160 \text{ \AA}^2$  e região de (LC) em  $90 \text{ \AA}^2$ . O colapso do filme, momento que a monocamada se rompe, foi observado em pressão de  $37 \text{ mN m}^{-1}$ . A área por molécula encontrada para esse filme foi de  $85 \text{ \AA}^2$ .

O experimento de ciclos de compressão e descompressão do **azo2**, na pressão de  $20 \text{ mN m}^{-1}$  presente na FIGURA 97B (velocidade de  $100 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ ), demonstrou que as interações intermoleculares são reversíveis para esse filme. O

teste de estabilidade realizado na pressão de superfície por 5000 segundos (FIGURA 97C), apresentou uma diminuição de área por molécula de 20%, esse comportamento pode estar associada ao rearranjo da molécula sobre a água, tornando-a mais linear a medida que o filme sofre compressão da barreira.

O espectro de absorção (FIGURA 97D) do filme de LB do **azo2** apresentou banda em 354 nm sem deslocamento, assim como os outros ligantes que tem o N da piridina em *orto* (**ACH2** e **NFT2**), esse resultado indica que o filme não apresenta um ordenamento preferencial das moléculas.

O filme de Langmuir do ligante **L4** apresentou isoterma (FIGURA 97E), com fase LE começando em 160 Å<sup>2</sup> e região de LC em 125 Å<sup>2</sup>. O colapso do filme, momento que a monocamada se rompe, foi observado na pressão de 30 mN m<sup>-1</sup>. A área por molécula encontrada para esse filme foi de 122 Å<sup>2</sup>.

Os ciclos de compressão e descompressão na pressão de 17 mN m<sup>-1</sup> (FIGURA 97F), demonstraram interações intermoleculares reversíveis para esse filme. A estabilidade do filme do **L4** foi testada (FIGURA 97G) a pressão de superfície de 17 mN m<sup>-1</sup>, apresentando uma diminuição de área por molécula de 6,4%, demonstrando que o filme é estável a essa pressão.

O espectro de absorção (FIGURA 97H) do filme de LB do **L4** apresentou banda em 325 nm, um deslocamento de  $\Delta\lambda = 6$  nm comparando com a solução, que foi observada em 319 nm. O resultado é característico da formação de agregados do tipo J- (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011).

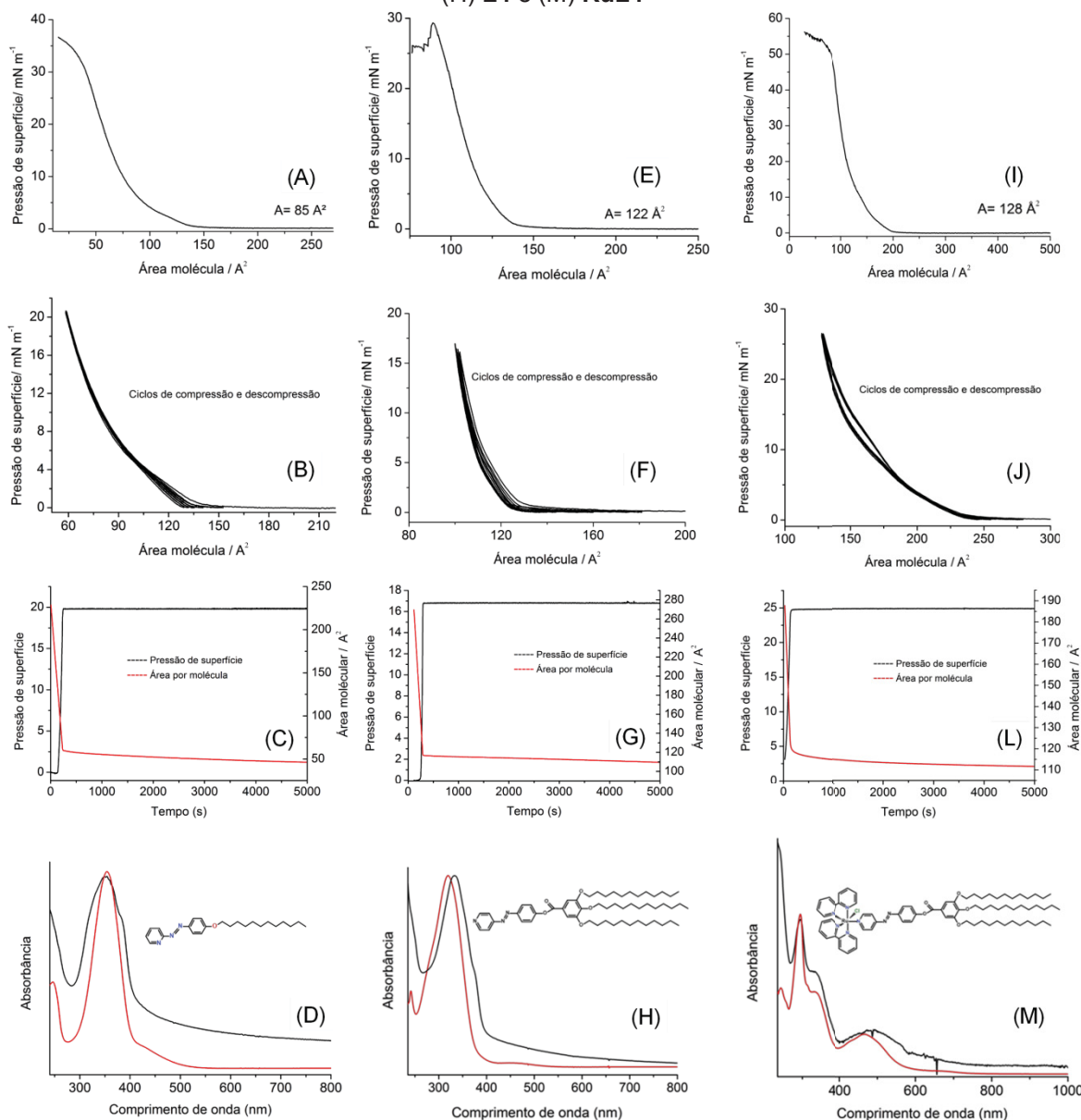
O filme de Langmuir do complexo **RuL4** apresentou isoterma com fase LE começando em 216 Å<sup>2</sup> (FIGURA 97I) e região de LC em 105 Å<sup>2</sup>. O colapso do filme foi observado em pressão de 50 mN m<sup>-1</sup>. A área por molécula encontrada para esse filme foi de 128 Å<sup>2</sup>.

Foram realizados ciclos de compressão e descompressão do filme de Langmuir (FIGURA 97J) até a pressão de 25 mN m<sup>-1</sup>, indicando que as interações intermoleculares são reversíveis para o filme do **RuL4**. O teste de estabilidade do filme (FIGURA 97L) nessa pressão de superfície apresentou uma diminuição de área por molécula de 4,7%.

O espectro de absorção (FIGURA 97M) do filme de LB do complexo **RuL4** não apresentou deslocamento nas bandas de maior energia em 294, 331, comparando com a solução (Cesca, 2016). A banda atribuída a transição MLCT

aparece em 462 nm em solução, no filme LB aparece em 493 nm, um deslocamento batocrômico de  $\Delta\lambda = 31$  nm atribuídos aos agregados do tipo J- (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011).

FIGURA 97 - Dados de: Isoterma  $\Pi$ -A (A) **azo2**, (E) **L4** e (I) **RuL4**. Ciclos de compressão e descompressão  $\Pi$ -A (B) **azo2**, (F) **L4** e (J) **RuL4**. Curva de estabilidade de pressão e área por molécula versus tempo (C) **azo2**, (G) **L4** e (L) **RuL4**. Espectro eletrônico da solução em diclorometano (linha vermelha), do filme LB (linha preta) e estrutura idealizada inserida (D) **azo2**, (H) **L4** e (M) **RuL4**

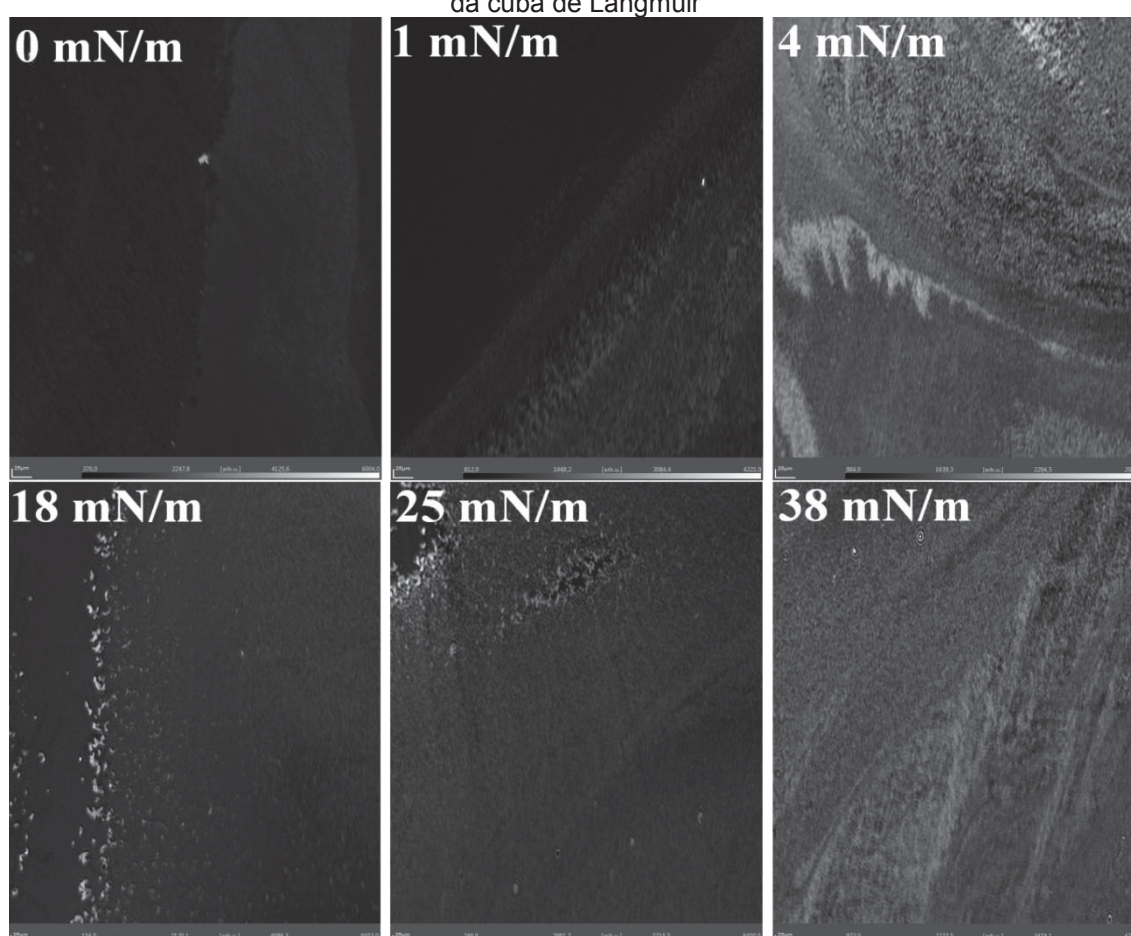


#### 4.4.2 Microscopia do Ângulo de Brewster (BAM)

Caracterizamos os filmes de Langmuir dos compostos **azo1**, **azo2**, **L4** e **RuL4** por Microscopia do Ângulo de Brewster. A imagem BAM do ligante **azo1**

(FIGURA 98) na pressão de superfície ( $\Gamma$ ) de  $0 \text{ mN m}^{-1}$  apresenta faixas de diferentes intensidades de brilho indicando regiões com diferentes espessuras. No início da compressão da barreira são observados domínios circulares e a medida que a pressão aumenta observamos regiões rugosas que indicam empacotamento das moléculas. Na  $\Gamma$  de  $18 \text{ mN m}^{-1}$  observamos a formação de agregados que posteriormente se empacotam ( $25 \text{ mN m}^{-1}$ ), após o colapso na pressão de superfície de  $38 \text{ mN m}^{-1}$  observamos estrias que indicam o rompimento da monocamada.

FIGURA 98 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **azo1** na subfase aquosa da cuba de Langmuir



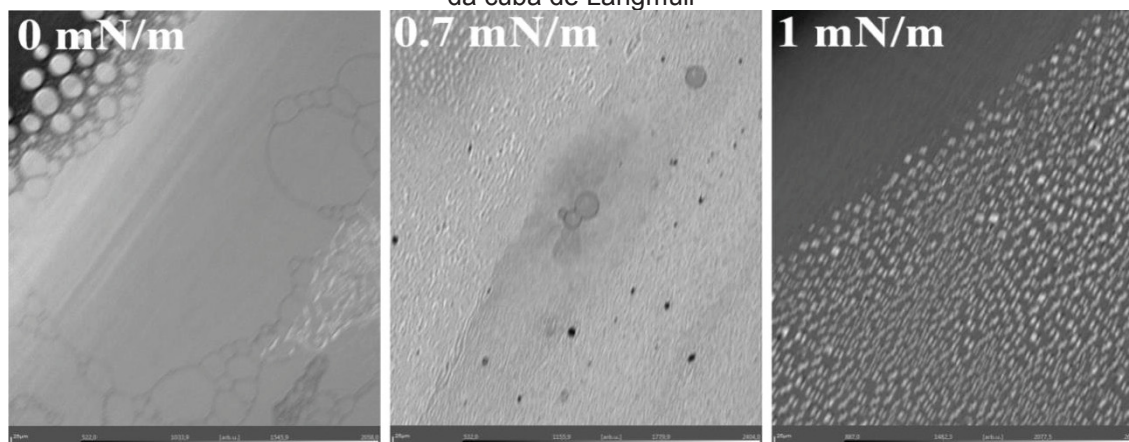
As imagens obtidas por BAM para o **azo2** (FIGURA 99) demonstram um filme com domínios líquidos circulares (região clara) em uma matriz de fase gasosa (região escura) a pressão de superfície de  $0 \text{ mN m}^{-1}$ . Na  $\Gamma = 0,7 \text{ mN m}^{-1}$  observamos domínios de fase condensada. Com o aumento da pressão observamos processos de brotamento de domínios de fase líquida, distribuídos uniformemente (denominados como *budding process*, Sriram e Schwartz, 2012).

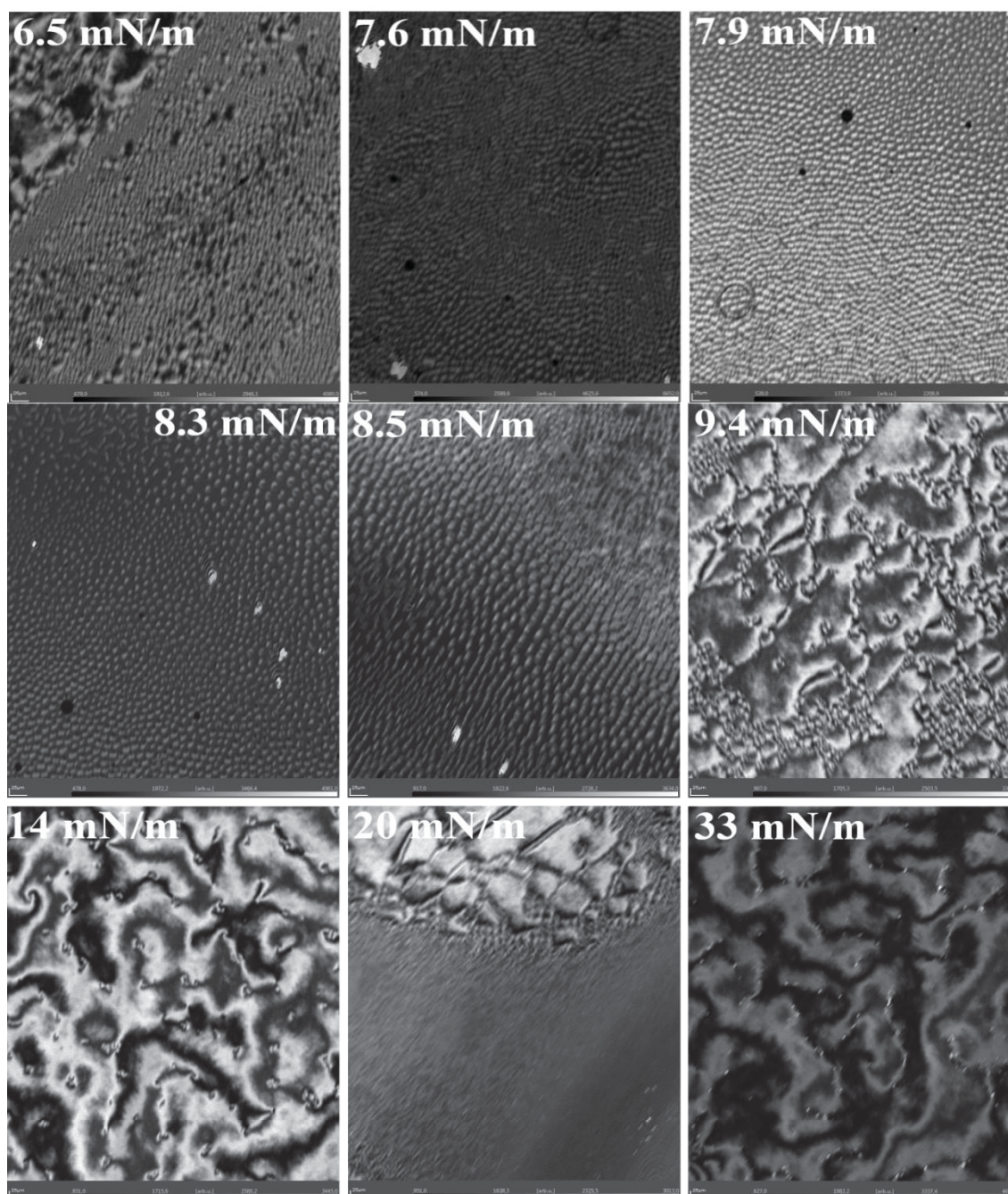


Na  $\Gamma =$  de  $6,5 \text{ mN m}^{-1}$  observamos uma região com comportamento semelhante a mesofase nemática característica de cristais líquidos, correspondente a um *boojum* (padrão geométrico observado em cristais líquidos e na física de superfluidez, que apresenta movimento devido a polaridade do líquido concentrar-se em determinados pontos com regiões de atração e repulsão), que se originam pelas interações dipolo-dipolo de repulsão e atração, que promovem uma frenética mudança de orientação das moléculas (Sriram e Schwartz, 2012) e outra região com domínios circulares como botões (Sriram e Schwartz, (2012). Na  $\Gamma = 7,9 \text{ mN m}^{-1}$  observamos um alto empacotamento desses domínios em forma de botões. Posteriormente com o aumento da pressão, esses botões explodem minimizando a tensão de linha dos domínios (Sriram e Schwartz, 2012; Vollhardt, 2014). A partir da  $\Gamma = 9,4 \text{ mN m}^{-1}$  observamos a coexistência de domínios em forma de botões e *boojums* e na  $\Gamma = 20 \text{ mN m}^{-1}$  eles coexistem, com regiões de fase condensada. Permanecendo esse aspecto em praticamente todo o filme, mesmo após o colapso (Sriram e Schwartz, 2012; Vollhardt, 2014). A explicação para este fenômeno é atribuída a interações dipolo-dipolo, tensão de linha entre os domínios e energia elástica (mudança contínua de orientação das moléculas) (Sriram e Schwartz, 2012; Vollhardt, 2014).

Semelhante ao **NFT2** e **ACH2**, o **azo2** apresenta um comportamento que revela que essas estruturas são instáveis sobre a subfase aquosa. A maior diferença em comparação aos outros ligantes é que o **azo2** não é estabilizado com o empacotamento do filme.

FIGURA 99 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **azo2** na subfase aquosa da cuba de Langmuir



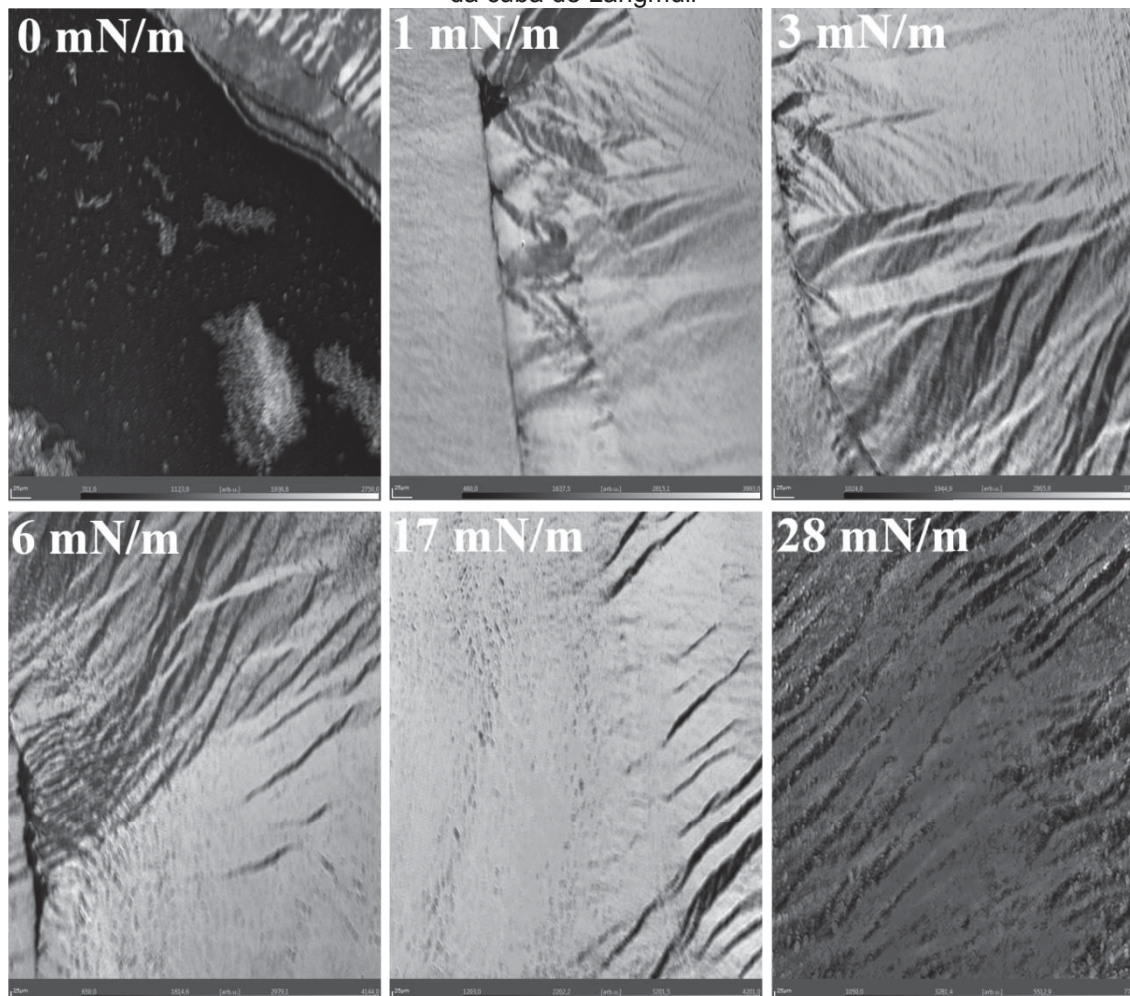


Nas imagens BAM do filme de Langmuir do **L4** (FIGURA 100) na  $\Gamma = 0$   $\text{mN m}^{-1}$  (região gasosa) observamos a presença de placas espessas (mais claras) de multicamadas e domínios característicos com uma estrutura tridimensional. Na  $\Gamma = 1$   $\text{mN m}^{-1}$  observamos a coalescência das placas, além de uma morfologia com aspecto de estrias que pode indicar diferentes orientações das cadeias alifáticas do **L4** (Vollhardt, 2014), semelhante ao brotamento de montanhas devido o choque de placas tectônicas. Este aspecto do filme se mantém até a  $\Gamma = 17$   $\text{mN m}^{-1}$  (LC) e na região sólida a  $\Gamma = 28$   $\text{mN m}^{-1}$ , indicando que após a evaporação do solvente as moléculas já apresentam algum tipo de



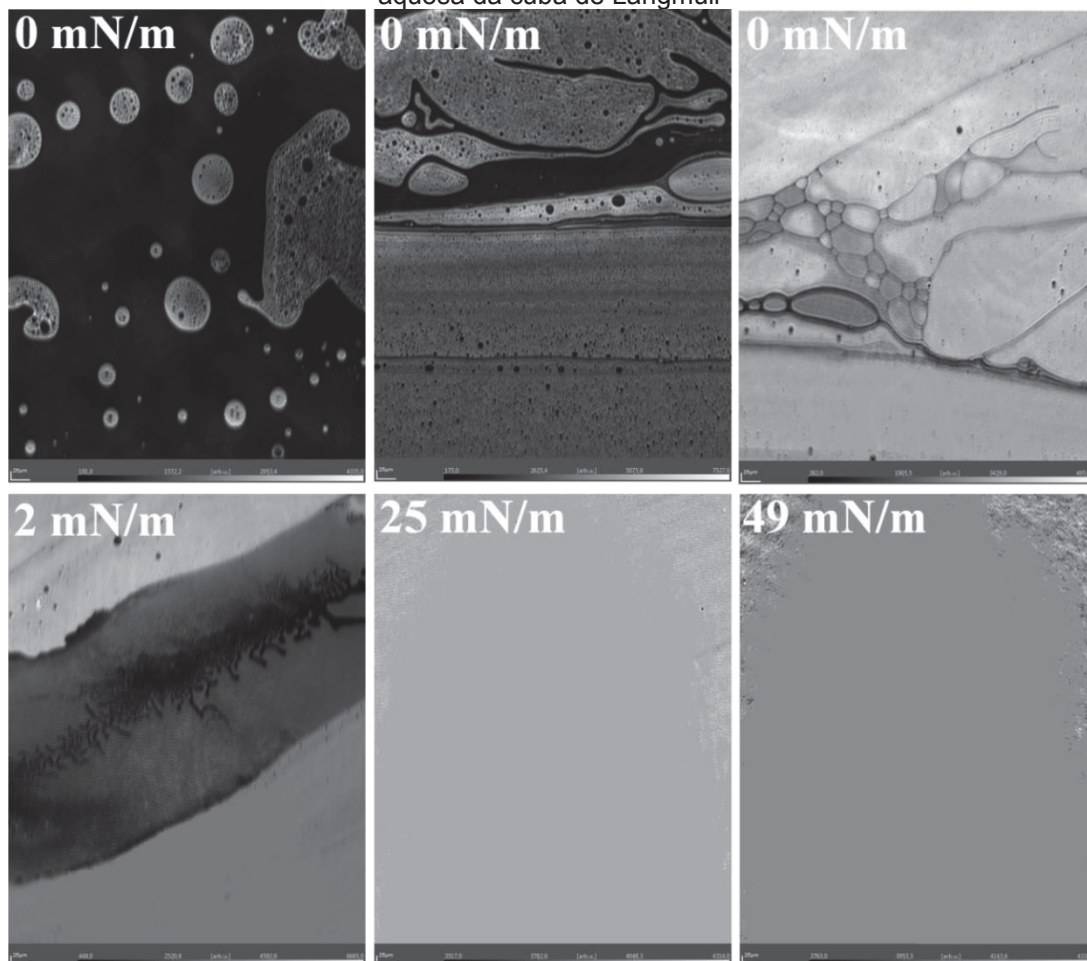
empacotamento, que permanece mesmo após ser submetida a pressão imposta pelas barreiras da cuba de Langmuir.

FIGURA 100 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **L4** na subfase aquosa da cuba de Langmuir



Observamos nas imagens BAM do filme do **RuL4** (FIGURA 101) na  $\Pi = 0$   $\text{mN m}^{-1}$  uma região escura correspondente a fase gasosa e domínios de fase líquida/gasosa (região clara corresponde a fase líquida) (Sriram e Schwartz, 2012). Com a compressão da barreira os domínios coalescem organizando as moléculas em domínios de fase líquida (Sriram e Schwartz, 2012). Na  $\Pi = 2$   $\text{mN m}^{-1}$  observamos um filme espesso e empacotado (região clara) e uma região mais fina (região escura). Nas  $\Pi = 4$   $\text{mN m}^{-1}$  (fase líquida) a  $25$   $\text{mN m}^{-1}$  (fase LC) observamos um aumento da espessura, causada pelo alinhamento das moléculas. Na  $\Pi = 49$   $\text{mN m}^{-1}$  (região sólida) observamos uma região rugosa mais evidente, indicando o colapso do filme.

FIGURA 101 - Imagens de Microscopia de Ângulo de Brewster do ligante **RuL4** na subfase aquosa da cuba de Langmuir



#### 4.4.3 Espectroscopia de PM-IRRAS do filme de Langmuir

A caracterização dos filmes de Langmuir dos compostos foi realizada na pressão de superfície correspondente a região de líquido condensado identificada para cada composto nos experimentos da cuba de Langmuir.

O espectro de PM-IRRAS do filme de Langmuir do **azo1** (FIGURA 102- linha azul) apresenta bandas negativas em  $2974\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ),  $2931\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ),  $2866\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ),  $1253\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{COC}$ ), indicando que os momentos de dipolo de transição são orientados perpendiculares à superfície aquosa (Griffiths e Haseth, 2007), e bandas positivas em  $1496\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ),  $1415\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CC}$ ),  $1099\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ), com os momentos de dipolo de transição orientados paralelo a superfície aquosa (Griffiths e Haseth, 2007).

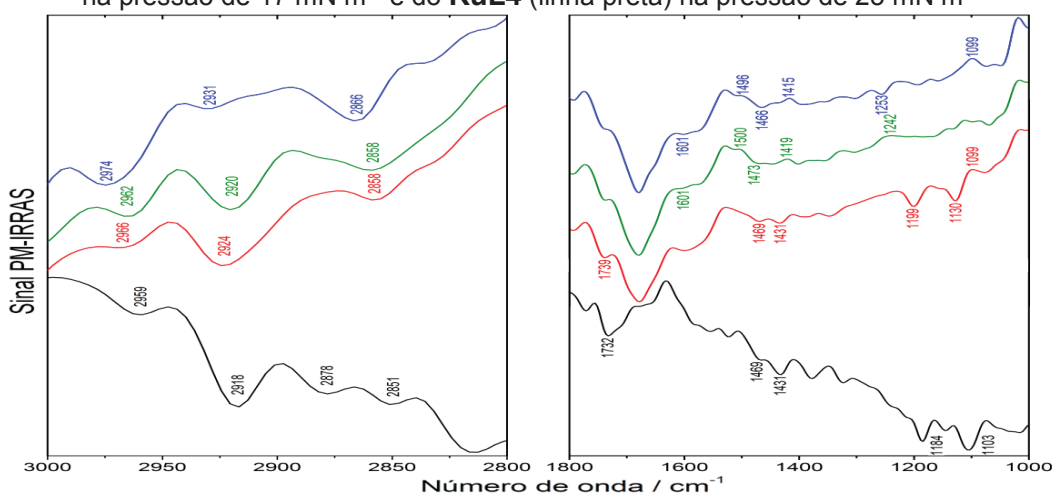
O espectro PM-IRRAS da monocamada do filme de Langmuir do **azo2** (FIGURA 102- linha verde) apresenta bandas negativas em  $2962\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ),  $2920\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ),  $2858\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ),  $1473\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ) e bandas positivas em

1500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1419  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CC}}$ ), 1242  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{COC}}$ ), com mesmas atribuições do **azo1** (Griffiths; Haseth (2007)).

Para o filme de Langmuir do **L4** (FIGURA 102- linha vermelha) observamos bandas negativas em 2966  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCH}_3}$ ), 2924  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asCH}_2}$ ), 2858  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCH}_2}$ ), 1739  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1469  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1431  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1199  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{COC}}$ ), 1130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}}$ ), indicando assim que os momentos de dipolo de transição são orientados perpendiculares à superfície aquosa, e banda positiva em 1099  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ ), indica que o momento de dipolo de transição está orientado paralelo a superfície aquosa (Griffiths; Haseth, 2007). As estruturas dos ligantes **azo1**, **azo2** e **L4** foram otimizadas por DFT, e as atribuições das frequências de vibração foram baseadas nos resultados obtidos teoricamente e são apresentadas nas respectivas tabelas de FTIR no Apêndice 1.

O espectro PM-IRRAS do filme de Langmuir do **RuL4** (FIGURA 102- linha preta) apresentou bandas negativas em 2959  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asCH}_3}$ ), 2918  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asCH}_2}$ ), 2878  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCH}_3}$ ), 2851  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sCH}_2}$ ), 1732  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1469  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1431  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1184  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{COC}}$ ), 1103  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ ). Esses resultados pressupõem que o **RuL4** interage com a subfase aquosa pelo cloreto, devido a atribuição dos estiramentos, se estão orientados perpendicular ou paralelo em relação a superfície da água.

FIGURA 102 - Espectros PM-IRRAS do filme de Langmuir no estado condensado: **azo1** (linha azul) na pressão de 25  $\text{mN m}^{-1}$ , **azo2** (linha verde) na pressão de 20  $\text{mN m}^{-1}$ , **L4** (linha vermelha) na pressão de 17  $\text{mN m}^{-1}$  e do **RuL4** (linha preta) na pressão de 25  $\text{mN m}^{-1}$

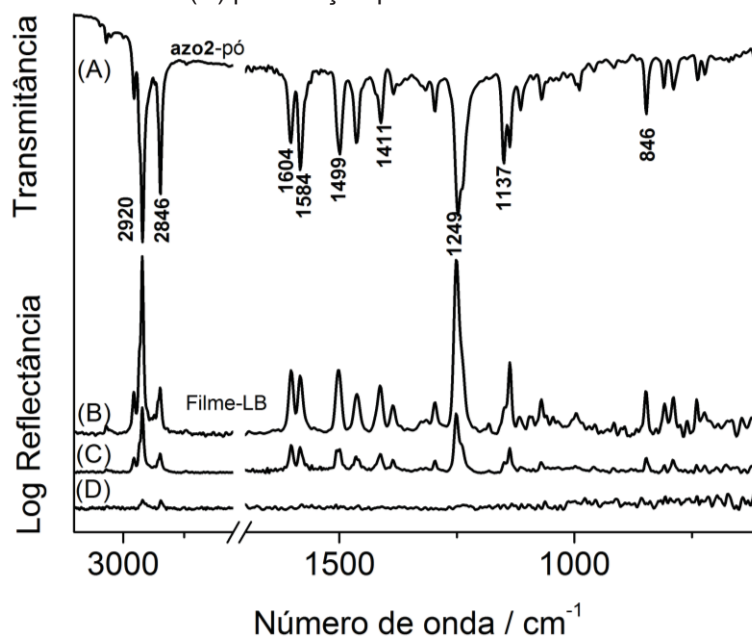


#### 4.4.4 Espectroscopia no infravermelho do pó e IRRAS do filme LB

Caracterizamos os filmes LB dos compostos **azo2**, **L4** e **RuL4** por espectroscopia IRRAS. Comparamos o espectro do filme LB do **azo2** polarizados a  $90^\circ$ ,  $0^\circ$  e sem polarizar, com o espectro em pó. Assim como os outros compostos com piridina em *orto* **NFT2** e **ACH2**, observamos a intensificação no espectro polarizado a  $90^\circ$ , além de observarmos bandas no espectro polarizado a  $0^\circ$  (FIGURA 103). Não foram observados deslocamentos das bandas do espectro no pó em comparação com o filme LB polarizado em  $90^\circ$ . Esses resultados reforçam as interpretações de que os compostos citados não formam um filme com orientação preferencial, porém ainda são transferíveis pela cuba de Langmuir para um substrato.

Observamos bandas dos estiramentos alifáticos  $\nu_{as}CH_2$  em  $2920$  e  $\nu_sCH_2$   $2846\text{ cm}^{-1}$ . A banda atribuída a  $\nu_{CC}$  aparece em  $1604\text{ cm}^{-1}$ ,  $1584\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu_{CC}$ ,  $1499\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu_{CN}$ ,  $1411\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu_{CC}$ ,  $1249\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu_{COC}$  do éter,  $1137\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\delta CH$  aromático,  $846\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\delta CH$ . Outras atribuições na TABELA 8 - APÊNDICE 1.

FIGURA 103 - (A) Espectros de FTIR de transmitância do pó do **azo2**. Espectros de IRRAS dos filmes LB de 20 monocamadas do **azo2**, (B) polarização perpendicular a normal, (C) sem polarizar, (D) polarização paralela a normal



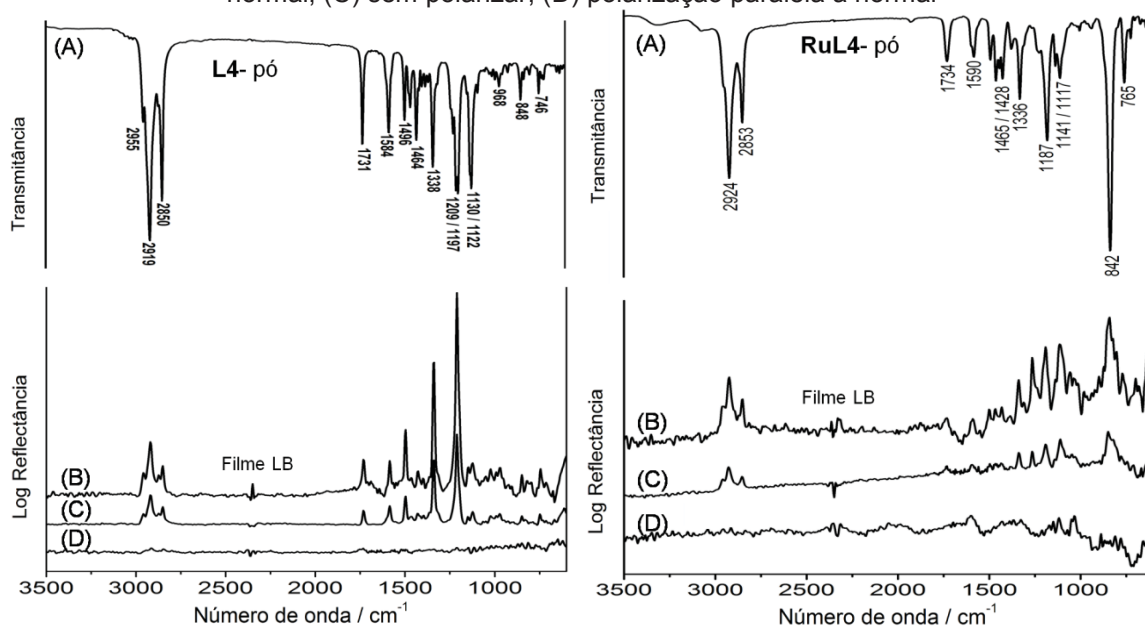


Os resultados comparativos entre os espectros de infravermelho do pó e do filme LB do **L4** e **RuL4** sem polarizar, polarizado a 90° e 0° mostraram a intensificação das bandas no espectro polarizado a 90° (FIGURA 104).

Para o **L4** verificamos que quase não ocorre deslocamento das bandas ao compararmos o espectro do pó com o do filme LB polarizado a 90°, mas diversas bandas não são mais observadas, isso pode ser devido a seletividade obtida pelo uso do polarizador, filtrando as bandas de frequências de vibração. Observamos bandas dos estiramentos alifáticos  $\nu_{as}CH_3$  2955  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{as}CH_2$  em 2919 e  $\nu_sCH_3$  2890  $cm^{-1}$ . A banda atribuída a  $\nu CO$  aparece em 1731  $cm^{-1}$ , 1584  $cm^{-1}$  atribuída a  $\nu CC$ , 1464  $cm^{-1}$  atribuída a  $\nu CH_3$ , 1338  $cm^{-1}$  atribuída a  $\nu CH_2$ , 1209/1197  $cm^{-1}$  atribuídas a  $\nu COC$  do éster. A banda em 1145  $cm^{-1}$  atribuída a deformação  $\delta CH$  aromática apresentou um deslocamento de 15  $cm^{-1}$  em relação a posição no pó em 1130  $cm^{-1}$ , além de uma grande redução de intensidade, isso foi atribuído a linearidade da molécula oriunda da organização molecular provocada pela técnica de produção de filmes LB (Tsankov et al., 2002). Também foram observadas bandas em: 1130/1122  $cm^{-1}$  atribuídas a  $\delta CH$  aromático, 968  $cm^{-1}$  atribuída a  $\delta CC$ , 848  $cm^{-1}$  atribuída a  $\delta CH$ , 746  $cm^{-1}$  atribuída a  $\pi CC$ . Outras atribuições na TABELA 8- APÊNDICE 1.

Os espectros de infravermelho do complexo **RuL4** não apresentaram deslocamentos significativos, foi observado uma mudança das intensidades relativas ao comparar os espectros do filme polarizado a 90° e o espectro do pó. Atribuímos isso as cadeias alifáticas se orientarem preferencialmente próxima a normal. Observamos bandas dos estiramentos alifáticos  $\nu_{as}CH_2$  em 2924 e  $\nu_sCH_2$  2853  $cm^{-1}$ . A banda atribuída a  $\nu CO$  aparece em 1734  $cm^{-1}$ , 1590  $cm^{-1}$  atribuída a  $\nu CC$ , 1465/1428  $cm^{-1}$  atribuídas a  $\nu CH_3$ , 1336  $cm^{-1}$  atribuída a  $\nu CH_2$ , 1187  $cm^{-1}$  atribuída a  $\nu COC$  do éster, 1141/1117  $cm^{-1}$  atribuídas a  $\delta CH$  aromático, 842  $cm^{-1}$  atribuída a  $\delta CH$ , 765  $cm^{-1}$  atribuída a  $\pi CC$  (TABELA 8- APÊNDICE 1).

FIGURA 104 - (A) Espectros de FTIR de transmitância do pó do **L4** e do **RuL4**. Espectros de IRRAS dos filmes LB de 20 monocamadas do **L4** e do **RuL4**, (B) polarização perpendicular a normal, (C) sem polarizar, (D) polarização paralela a normal

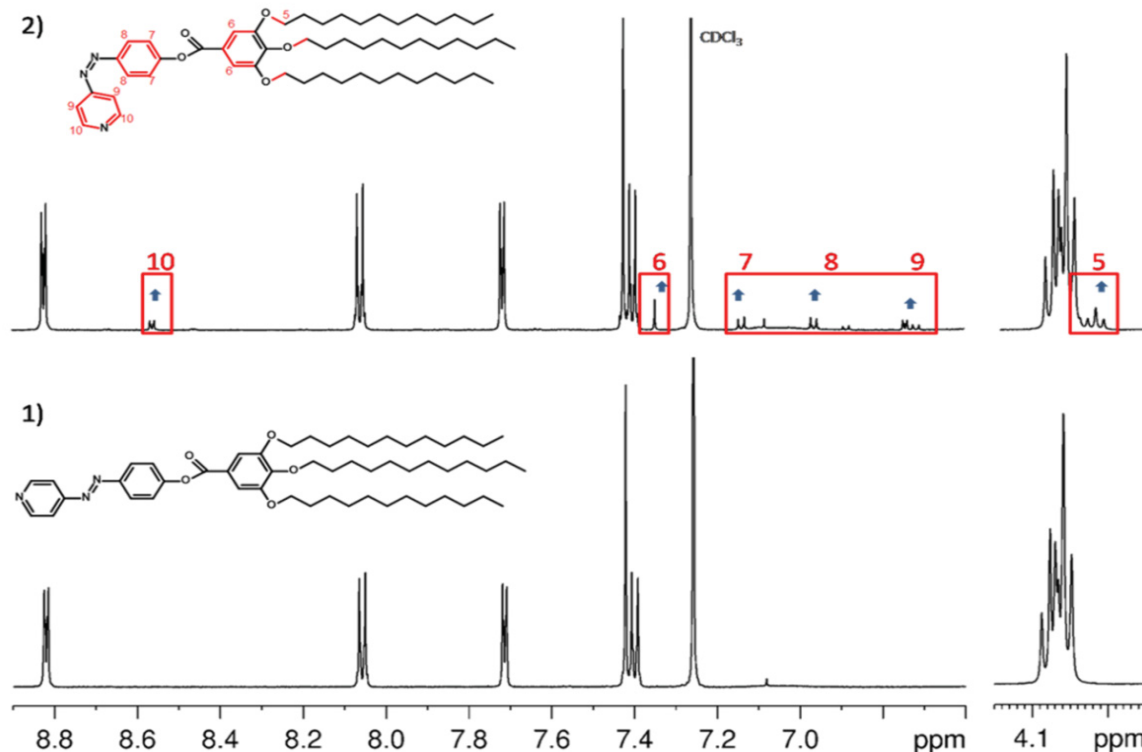


#### 4.4.5 Isomerização em solução

##### 4.4.5.1 Isomerização em solução por RMN de $^1\text{H}$

Registramos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do **L4** antes e após a irradiação com a lâmpada UV, e novos sinais apareceram no espectro (FIGURA 105) em  $\delta$  (ppm): 4,02 (m, 6H, H<sub>5</sub>); 6,74 (d,  $J = 6.18$  Hz, 2H, Py-H<sub>9</sub>); 6,96 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H<sub>8</sub>); 7,13 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-H<sub>7</sub>); 7,35 (s, 2H, Ar-H<sub>6</sub>) e 8,56 (d,  $J = 6.18$  Hz, 2H, Py-H<sub>10</sub>), indicando a formação do isômero *cis* (Amar et al., 2015; Deo et al., 2015). Esses sinais são mais blindados, isto é, deslocados para frequências mais baixas em comparação com o isômero *trans* que aparecem em  $\delta$  (ppm): 4,07; 7,40; 7,42; 7,72; 8,06 e 8,82. Característica já descrita e discutida para espectros de RMN de  $^1\text{H}$  que apresentam mistura de isômeros (Amar et al., 2015; Deo et al., 2015).

FIGURA 105 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz) de **L4** em  $\text{CDCl}_3$ , (1) antes da irradiação (2) após a irradiação. Os quadros vermelhos correspondentes aos H que aparecem após a isomerização da amostra com luz UV; as setas indicam os sinais que correspondem aos isômeros *cis*

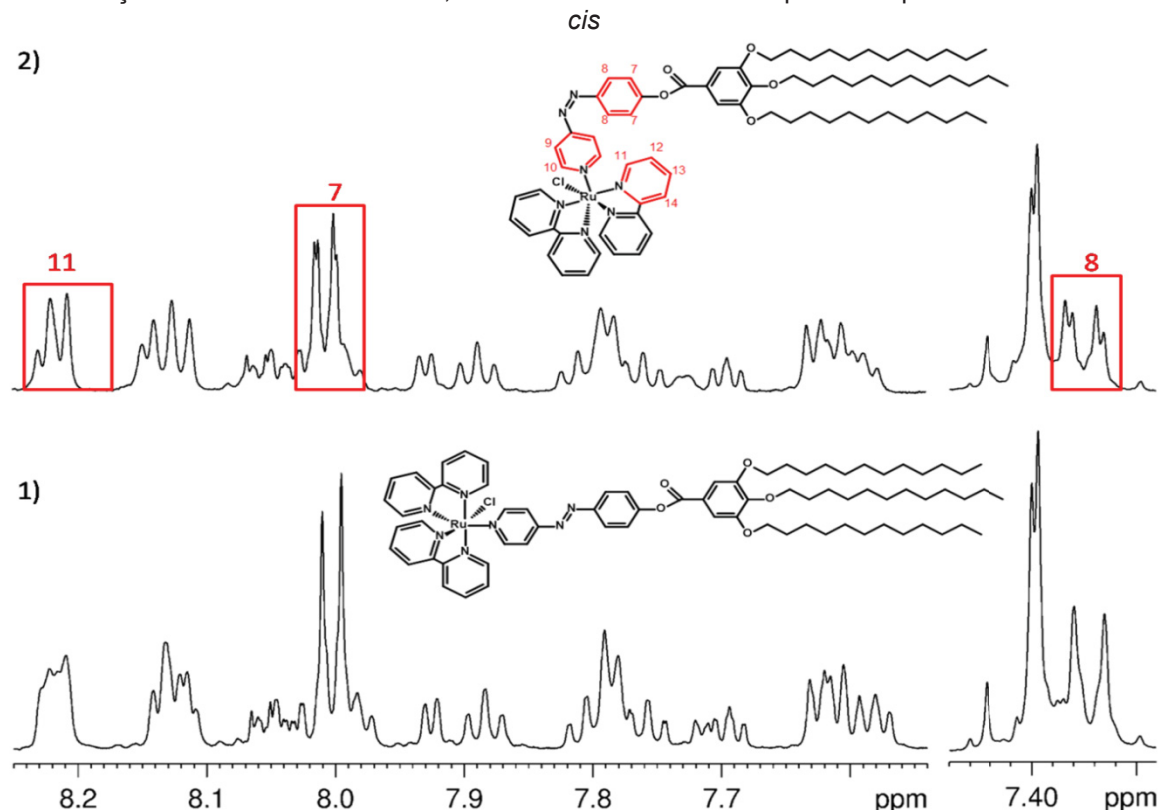


Para o **azo2** novos sinais apareceram no espectro de RMN  $^1\text{H}$  (FIGURA 1- APÊNDICE 2) a  $\delta$  (ppm) em: 3,90 (2H<sub>5</sub>); 6,71 (2H, Ar-H<sub>7</sub>); 6,88 (2H, Ar-H<sub>6</sub>); 7,09 (m, 1H, Py-H<sub>9</sub>); 7,63 (1H, Py-H<sub>10</sub>); 8,46 (1H, Py-H<sub>11</sub>), indicando o acúmulo do isômero *cis* (Amar et al., 2015; Deo et al., 2015), no isômero *trans* os sinais correspondentes aparecem em  $\delta$  (ppm): 4,05; 7,01; 7,36; 7,79; 7,87; 8,05 e 8,71. O **azo1** mostra comportamento semelhante com o aparecimento de sinais relativos ao isômero *cis* na FIGURA 2- APÊNDICE 2.

A irradiação da solução com luz UV provoca alterações nas transições  $\pi$ - $\pi^*$  centrada na ligação N=N do **L4** coordenado ao **RuL4**, alterando a conformação da molécula e desta forma mudando o ambiente químico dos H mais próximos ao grupo azo. A variação espectral é muito menor do que a observada para os ligantes livres, devido as restrições de rotação da molécula coordenada, proporcionando um retorno rápido do estado excitado para o estado fundamental. Como esperado, apenas mudanças fracas, mas significativas, foram observadas nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do complexo *cis*  $\delta$  (ppm) em: 7,38 (d, J = 9 Hz, 2H<sub>8</sub>, Ar-H); 8,00 (d, J = 8,9 Hz, 2H<sub>7</sub>, Ar -H); 8,21 (1H<sub>11</sub>, Py-H), mantendo inalteradas as respectivas constantes de acoplamento (FIGURA 106). No isômero *trans* os sinais

correspondentes aparecem em  $\delta$  (ppm): 7,37; 8,00 e 8,22. Apesar do baixo grau de fotoconversão, as alterações nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  são consistentes com a ocorrência de um processo de isomerização.

FIGURA 106 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz) do **RuL4** em  $\text{CDCl}_3$ , (1) antes da irradiação (2) após a irradiação. Os quadros vermelhos correspondentes aos H que aparecem após a isomerização da amostra com luz UV; as setas indicam os sinais que correspondem aos isômeros



#### 4.4.5.2 Isomerização em solução por FTIR

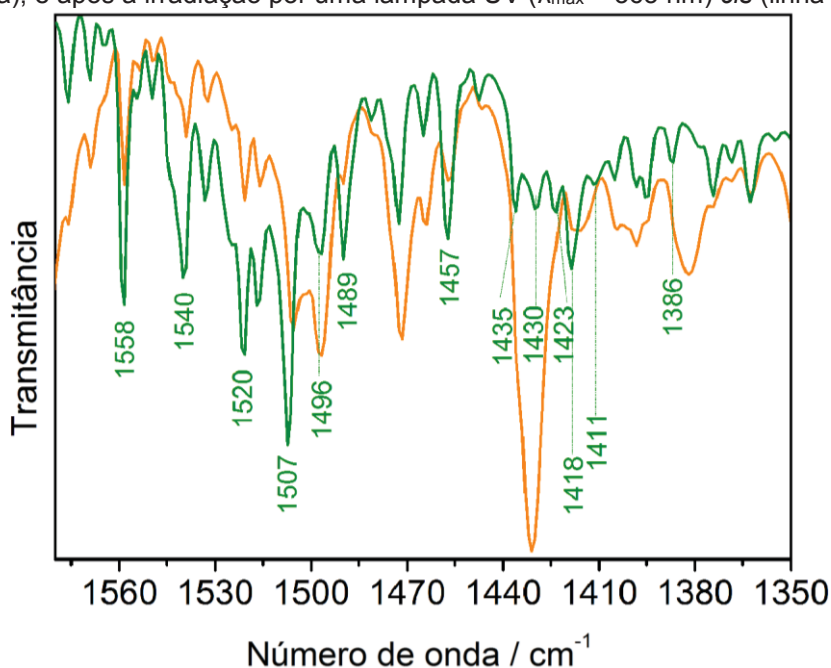
Desenvolvemos um estudo de isomerização de **L4** em solução por FTIR, com uma mistura de solventes  $\text{DMSO-d}_6/\text{CHCl}_3$  (resolução do espectro de  $2\text{ cm}^{-1}$ ). O espectro em solução do **L4** *trans* e *cis* na região de  $1600$  a  $1340\text{ cm}^{-1}$  foi normalizado pela banda da mistura dos solventes em  $1350\text{ cm}^{-1}$  (FIGURA 107). Observamos um aumento no número de bandas após a irradiação da solução com a luz UV atribuída à mistura de isômeros, além de variação da intensidade das bandas.

Foram observadas bandas em  $1386\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao alongamento  $\text{N}=\text{N}$ , bandas em  $1411$ ,  $1418$ ,  $1423$  e  $1435\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a  $\nu_{\text{CC}}$  aromático e banda em  $1507\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu_{\text{CN}}$ , todas as bandas são relativas ao isômero *cis* do **L4**. As bandas em  $1430$ ,  $1520$  e  $1540\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu_{\text{CC}}$  aromático, bandas em  $1457$  e

1489  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a vCC da piridina que aumentam de intensidade e as bandas em 1496 e 1558  $\text{cm}^{-1}$  de vCN, todas atribuídas ao isômero *trans* do **L4**, pois já estavam presentes no espectro inicial.

Comparamos nossos resultados com os obtidos por Hamm et al. (1997), que observaram isomerização do azobenzeno por FTIR em DMSO- $\text{d}_6$  para fazer a atribuição das bandas de infravermelho, além de correlacionarmos os nossos resultados experimentais das bandas com as frequências do **L4** obtidos pelo cálculo teórico apresentados na TABELA 7- APÊNDICE 1.

FIGURA 107 - Espectro de FTIR do **L4** em solução de DMSO- $\text{d}_6/\text{CHCl}_3$ : isômero *trans* antes (linha laranja), e após a irradiação por uma lâmpada UV ( $\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$ ) *cis* (linha verde)



#### 4.4.6 Comutação molecular dos filmes LB

Como foi observado por diversas técnicas a isomerização dos compostos **azo1**, **azo2**, **L4** e **RuL4** em solução (Cesca, 2016), investigamos se na forma de filmes Langmuir-Blodgett observaríamos alguma mudança detectável no estado sólido. Realizamos experimentos expondo esses filmes a uma lâmpada UV com  $\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$ , a mesma utilizada nos experimentos em solução. Também fizemos experimentos tratando termicamente os filmes LB em diferentes temperaturas. Posteriormente verificamos se houve variação estrutural utilizando as técnicas de espectroscopia de UV-Vis, IRRAS e voltametria cíclica. Os espectros de IRRAS dos filmes foram registrados apenas na polarização de  $90^\circ$  graus, pois

apresentam a maior intensidade nos espectros, tornando mais fácil a identificação de qualquer mudança.

Quando expomos os filmes LB à lâmpada UV, não foram observadas mudanças detectáveis pelas técnicas mencionadas. Uma possível explicação é devido a lâmpada utilizada, que tem 25 W de potência e fator de radiação de 0,5 W, não fornecer energia suficiente para a mudança de configuração das moléculas imobilizadas nos filmes LB, visto que Natansohn et al. (1995), e Ceridório et al. (2010), conseguiram observar birrefringência em filmes, provocado pela isomerização de moléculas de azobenzeno imobilizadas em polímeros, quando irradiado com um laser azul com luz linearmente polarizada.

Todos os filmes após o tratamento térmico apresentaram intensificação das bandas por espectroscopia IRRAS quando os espectros foram obtidos com polarização a 90°, nos indicando que o aquecimento promove um maior empacotamento molecular, deixando o esqueleto molecular mais paralelo a normal (Hore et al., 1998; Trasferetti e Davanzo, 2001; Tsankov et al., 2002). Os filmes LB de **azo1** e **azo2** não apresentaram deslocamentos significativos após o tratamento térmico, ao comparar o espectro do filme polarizado a 90° antes e após o tratamento térmico. Desta forma apresentaremos apenas resultados para o **L4** e **RuL4**.

#### 4.4.6.1 Comutação dos filmes LB do **L4** induzido por luz UV, observados por IRRAS

Realizamos outro teste para tentar medir a isomerização do filme LB de **L4**, inicialmente o filme ficou a 55°C em um forno por 1 hora, posteriormente, enquanto a temperatura foi mantida constante, o filme foi irradiado com lâmpada UV, utilizamos também um polarizador linear colocado entre o filme e a lâmpada, mantendo o filme por mais 1 hora no forno (esquema sugerido na FIGURA 108). Depois retiramos o filme do forno, mantendo a lâmpada e o polarizador sobre o filme, até atingir a temperatura ambiente.

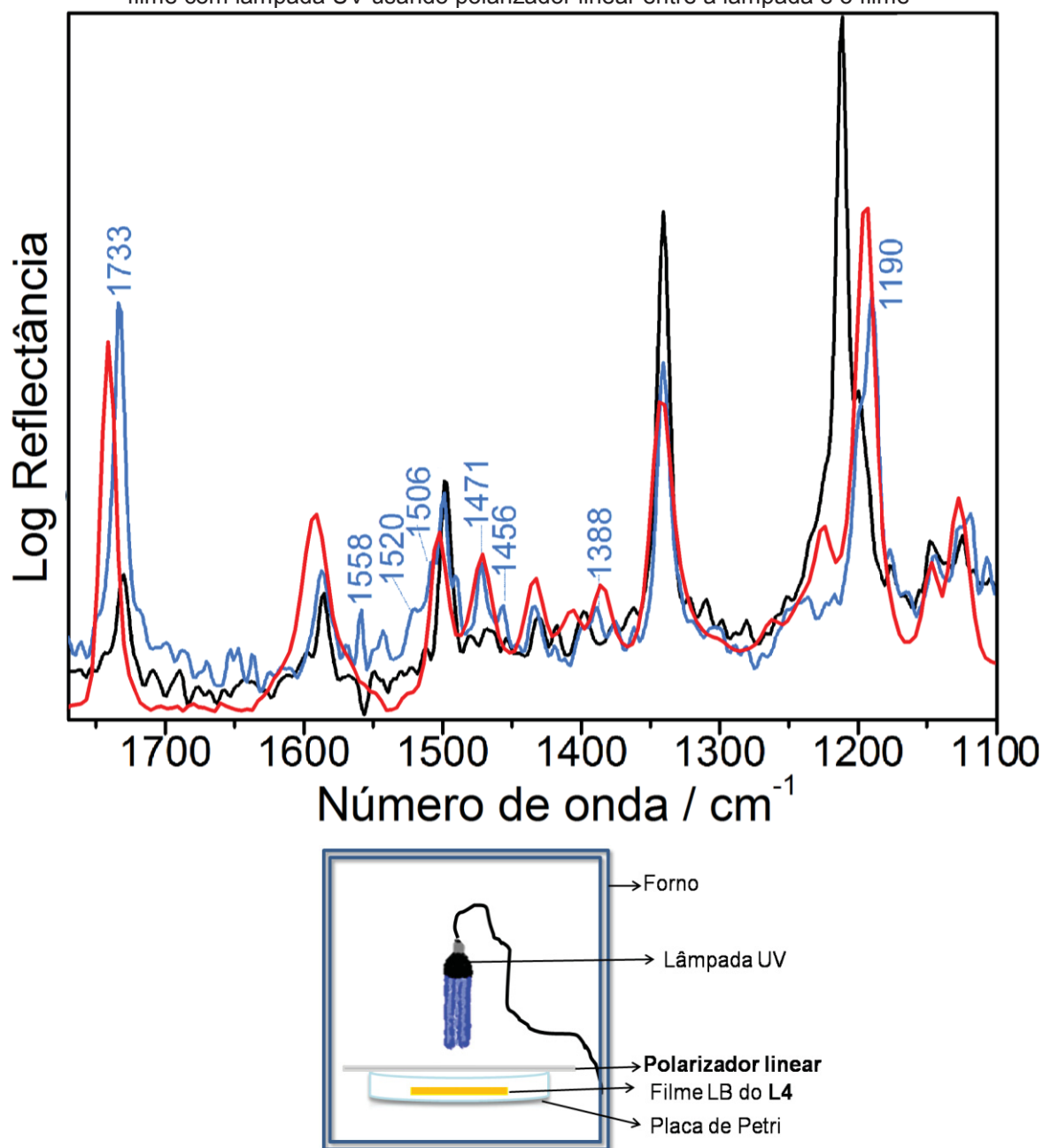
Quando comparamos os espectros de IRRAS (FIGURA 108) do filme LB sem tratamento e após o tratamento mencionado acima, observamos surgir uma banda com máximo em 1190 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento do éster. Também observamos o surgimento de novas bandas de baixa intensidade, semelhantes as



frequências observadas para os espectros IR de **L4** em solução (FIGURA 107) atribuídos ao isômero *cis*. As bandas foram observadas em: 1388 e 1434  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao alongamento  $\nu_{\text{CC}}$ , 1456  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu_{\text{CN}}$  aromático. Banda em 1471  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao alongamento de  $\delta_{\text{sCH}_2}$ , indicativo de que a cadeia alifática em filmes finos sobre substrato metálico de isômeros *cis* ficou mais paralela ao substrato, conforme descrito por Tolstoy et al. (2003). Banda em 1506  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu_{\text{CC}}$  aromático, bandas em 1520 atribuídas a  $\nu_{\text{CC}}$  da piridina ou N=N azo, e a banda em 1558  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a  $\nu_{\text{CC}}$  aromático do isômero *cis*. A banda de alongamento da carbonila não apresentou deslocamento, sem tratamento 1731  $\text{cm}^{-1}$ , após o tratamento com luz 1733  $\text{cm}^{-1}$ .

Quando tratamos o filme LB de **L4** com aquecimento e lâmpada UV sem o uso do polarizador, o perfil do espectro como um todo é idêntico ao observado para o filme tratado só com aquecimento a 55°C (discutido abaixo- linha vermelha FIGURA 108). Esse resultado indica que a luz UV polarizada linearmente, promove a isomerização dos cromóforos e o aquecimento apenas facilita o movimento dos cromóforos pelo ganho de energia cinética pelo calor. Cabe ressaltar que os trechos atribuídos ao isômero *cis* de **L4**, de acordo com os cálculos teóricos e os dados da literatura, referem-se a um estado de menor energia *cis*.

FIGURA 108 - Espectros de IRRAS do filme LB do **L4** utilizando polarizador a 90° durante a coleta dos espectros: sem tratamento (linha preta); após tratamento térmico a 55°C por 1 hora e depois iluminado pela lâmpada UV com polarizador linear por mais 1 hora (linha azul); com tratamento térmico a 55°C (linha vermelha). Representação do aparato experimental montado para iluminar o filme com lâmpada UV usando polarizador linear entre a lâmpada e o filme



#### 4.4.6.2 Comutação dos filmes LB do **L4** e **RuL4** induzidos por calor, observados por IRRAS

Realizamos experimentos com os filmes LB do **L4** e **RuL4** tratando-os termicamente a diferentes temperaturas. Ao comparar os filmes LB do **L4** sem o tratamento térmico e após o aquecimento a 55°C (FIGURA 109A- linha vermelha), observamos deslocamento na maioria das bandas de estiramento. As bandas

referentes a região alifática 2958 e 2920  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ) quase dobram de intensidade; a banda em 2873  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ) desaparece, sendo observado apenas um ombro; a banda em 2850  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ) não desloca, mas aumenta  $\sim 3$  vezes de intensidade. Este comportamento nos dá indícios de que há uma movimentação das cadeias alifáticas. Essa intensificação das bandas é causada pelas moléculas do **L4** se orientarem mais paralelamente em relação a normal, de modo que os momentos de transição de dipolo fiquem melhor alinhados com o campo elétrico do laser do equipamento do FTIR, a banda aumentou de intensidade porque o laser ressoa com um maior número de momentos de dipolo dos estiramentos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (Fu e Zhao, 2015; Tsankov et al., 2002). Algumas bandas que foram observadas no pó, não aparecem no filme LB sem tratamento, como é o caso da banda em 1384, 1238, 1222, 1195  $\text{cm}^{-1}$ , porém após o tratamento térmico são observadas novamente. Uma explicação para isso pode ser encontrado no modelo de Hore, que propõe que no estado termodinamicamente de mais baixa energia das moléculas imobilizadas em filmes, existe dois estados *trans* com mesma energia e população (Hore et al., 1998), o *trans* paralelo e o *trans* perpendicular.

Foi observado o aparecimento de uma banda de baixa intensidade após o tratamento térmico, em 1268  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{COC}$  do éter), atribuído ao movimento das cadeias alifáticas proporcionando a observação de mais de um modo de vibração do éter. A deposição do filme pela técnica Langmuir-Blodgett acaba induzindo a um empilhamento e orientação das monocamadas (FIGURA 109C), após o tratamento térmico do filme a um aumento das populações no estado *trans* paralelo em detrimento ao estado *trans* perpendicular (Fu e Zhao, 2015).

No espectro do filme LB sem tratamento as bandas que aparecem em 1731  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento do éster  $\nu\text{C}=\text{O}$ , e 1211  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento do éter  $\nu\text{COC}$ , deslocam para 1739 e 1195  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, após o tratamento térmico. Atribuímos o deslocamento da primeira banda a uma torção da molécula, que proporciona aumento na frequência de vibração, pois a ligação do éster permite a mobilidade das diferentes porções da molécula (alifática e aromática). A segunda banda deslocou para 1195  $\text{cm}^{-1}$ , que foi atribuído a alta densidade de empacotamento das cadeias alifáticas nas monocamadas.

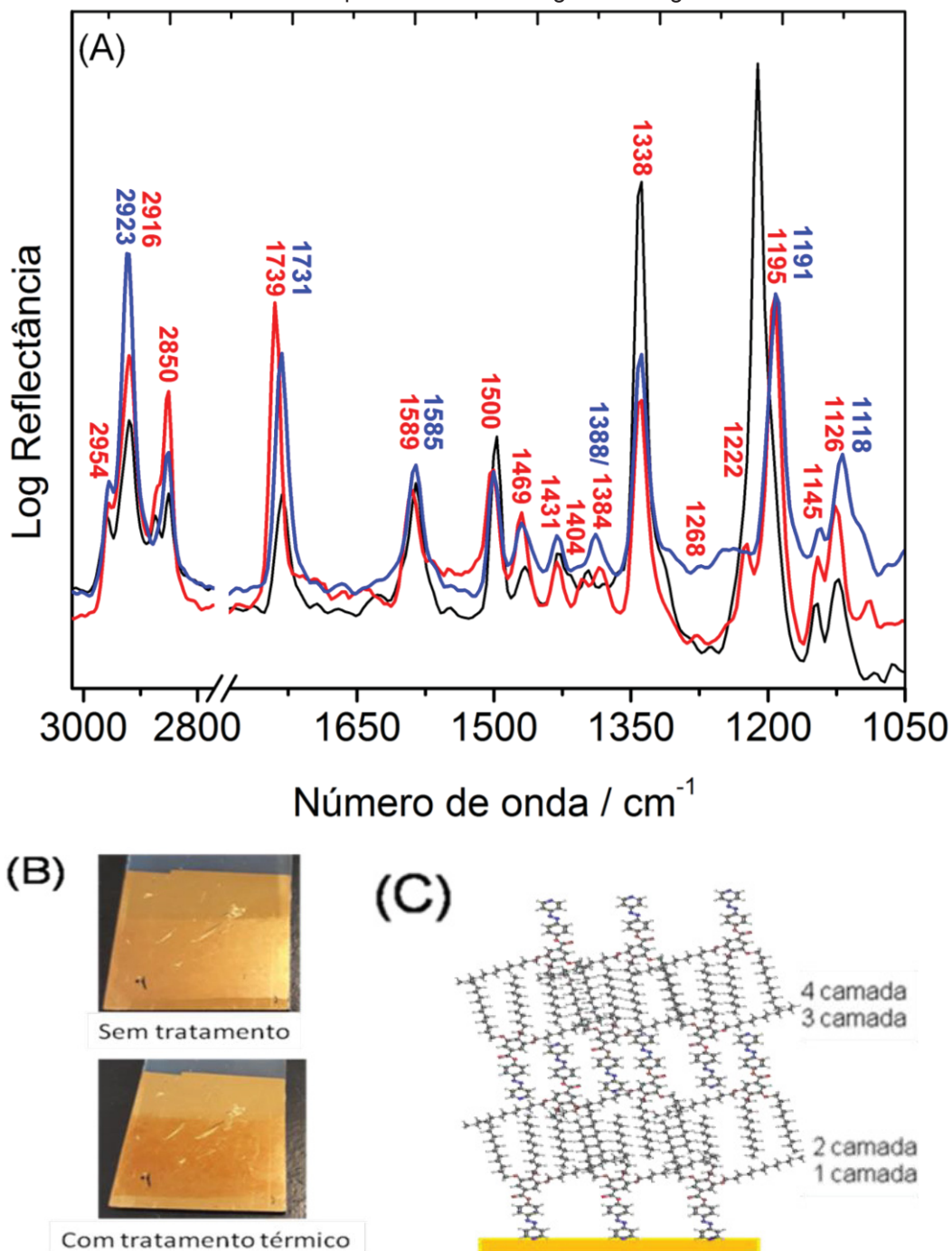
Esse empacotamento das moléculas pode influenciar na variação do índice de refração dos filmes, como demonstrado por Tsankov et al. (2002), provocado pela variação na espessura do filme. Nossas observações sugerem que ocorre mudança no índice de refração do filme **L4** após o tratamento térmico, pois inicialmente o filme de **L4** sobre o substrato de ouro tem uma cor esbranquiçada e após o tratamento térmico a 55°C, fica avermelhado, conforme pode ser observado na FIGURA 109B.

Os filmes LB do **L4** também foram tratados a 71°C (ponto de fusão do pó), porém não foram observadas mudanças ou deslocamentos das bandas em relação ao filme sem tratamento térmico (espectro não demonstrado).

Utilizando o mesmo filme LB do **L4** que foi tratado a 55°C, 71°C, agora tratamos a 140°C (FIGURA 109A- linha azul). Observamos frequências de vibração iguais ao observado quando o filme foi tratado a 55°C, e outras bandas com alguns deslocamentos, indicando que o filme mantém a organização em camadas, devido às interações de van der Waals. A banda de estiramento do  $\nu_{C=O}$  retorna para  $1731\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo uma movimentação molecular que provocou uma torção nessa ligação. O retorno dessa banda para a mesma posição observada para o filme sem tratamento térmico pode ser útil, para a construção de dispositivos de memória molecular.

Os resultados observados após o tratamento térmico nos dão indícios que o principal fator que permitiu que o **L4** apresentasse mudança espectral de IV é o volume livre entre os cromóforos (Bandara e Burdette, 2012; Dall'Agnol et al., 2002; Hore et al., 1998; Zawisza et al., 1999), assim como no esquema de organização de monocamadas sugerido na FIGURA 109C. Fazendo uma comparação do nosso filme LB do **L4** com os filmes de polímeros-azobenzeno de Vapaavuori et al. (2018), onde o autor chama a parte que se repete (polímero) de parte hospedeira e as moléculas de azobenzeno de hóspedes. Podemos dizer que as cadeias alifáticas do **L4** teriam a mesma função do hospedeiro, funcionando como uma base rígida, e os grupos aromáticos seriam os hóspedes, pois a construção do filme (tipo-Y) com sucessivas camadas, proporciona um sanduíche de regiões de cadeias alifáticas e regiões aromáticas (FIGURA 109C), permitindo a mobilidade dos grupos azobenzeno devido ao volume livre.

FIGURA 109 – A) Espectro IRRAS do **L4**: sem tratamento (linha preta), com tratamento térmico a 55°C (linha vermelha) com tratamento térmico a 140°C (linha azul). (B) Foto do filme LB do **L4** sem e com tratamento térmico. (C) Esquema representativo das monocamadas empilhadas do filme de **L4** obtido pela técnica de Langmuir-Blodgett

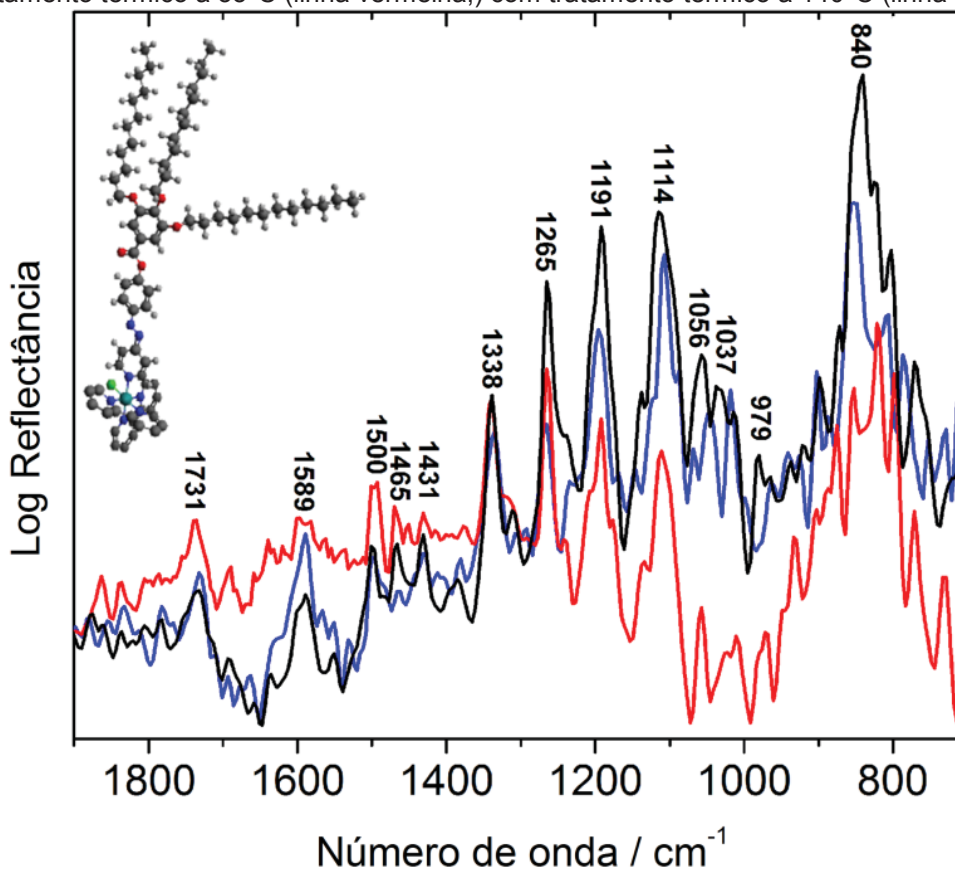


O filme LB do complexo **RuL4** depositado sobre ouro foi tratado termicamente nas mesmas temperaturas que o filme de **L4**. Os espectros de IV IRRAS do complexo apresentaram mais bandas de estiramento e de menor intensidade, devido aos ligantes bipyridinas, as bandas de maior intensidade

puderam ser atribuídas ao **L4** com alguns deslocamentos em relação ao ligante livre.

Os espectros do filme LB do **RuL4** presente na FIGURA 110 demonstraram que após o tratamento térmico a 55°C (linha vermelha), ocorrem pequenos deslocamentos das bandas de estiramento, assim como quando tratado a 140°C. Porém como os deslocamentos são abaixo da resolução do equipamento, a interpretação dos resultados será definida como, não houve alterações significativas para atribuições com confiabilidade. Os resultados podem indicar que a mudança das bandas ocorre especificamente nas vibrações do **L4** coordenado. A não observação dos deslocamentos se deve ao não alinhamento efetivo das moléculas deste complexo, ao compararmos com o **L4**, pois a organização supramolecular fica comprometida pelos outros ligantes do complexo. Outra explicação é que o complexo apresenta maior estabilidade térmica do que o ligante livre, portanto temperaturas superiores as que foram utilizadas seriam necessárias para observar mudanças significativas no espectro de IRRAS do filme LB do **RuL4**.

FIGURA 110 - Recorte do espectro IRRAS do filme LB do **RuL4**: sem tratamento (linha preta), com tratamento térmico a 55°C (linha vermelha,) com tratamento térmico a 140°C (linha azul)





#### 4.4.6.3 Comutação dos filmes LB do **L4** e **RuL4** induzidos por calor, observados por UV-Vis

Os filmes LB de **L4** e **RuL4** foram depositados sobre placas de quartzo para investigar as mudanças espectrais por espectroscopia UV-Vis, sem tratamento e após o tratamento térmico a 55, 71 e 140°C.

O filme LB do **L4** sem tratamento apresenta banda de absorção atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (FIGURA 111A) em 319 nm, para um filme preparado com concentração de 0,98 mg mL<sup>-1</sup>, coincidindo com a banda do composto em solução, após o tratamento térmico a 55°C a banda desloca para 312 nm, um indicativo da formação de agregados do tipo H- (Maiti et al., 1998; Peyratout e Daehne, 2002; Wurthner et al., 2011).

Ao aquecer o filme LB do **L4** a 71°C não observamos deslocamento das bandas de absorção (o espectro foi ocultado).

Ao aquecer o filme LB do **L4** a 140°C ocorre alterações significativas, a banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  desloca para 340 nm, além da absorção se estender até 600 nm, o que indica a formação de agregados do tipo J-, indicativo que o calor proporciona uma forte interação entre as monocamadas, através das cadeias alifáticas e das piridinas, também possibilita a movimentação do grupo azo, pois a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  está localizada sobre esse grupo e a transição  $n \rightarrow \pi^*$  está localizada sobre a ligação nitrogênio carbono (Merino e Ribagorda, 2012). Outra suposição é que devido à alta temperatura o filme fundiu e no resfriamento formou cristalitos, porém por FTIR observamos as bandas com deslocamentos em comprimentos de onda semelhantes de quando aquecemos a 55°C.

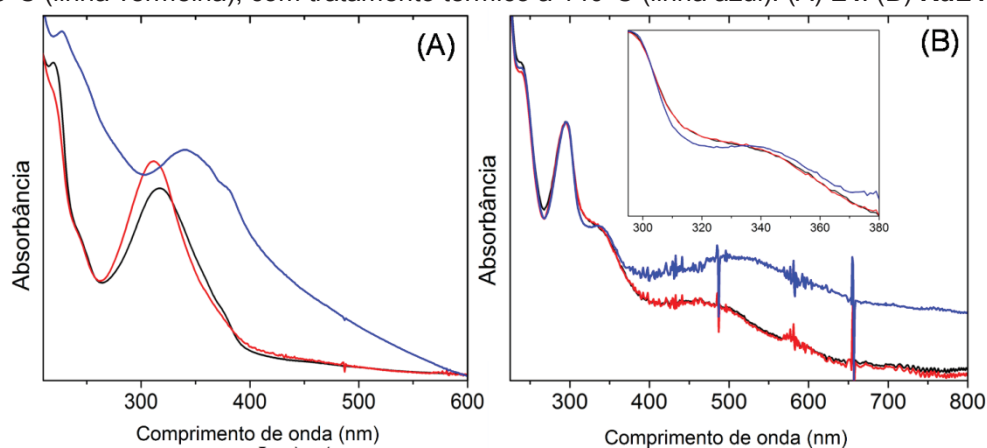
Esse deslocamento do máximo das bandas de absorção do filme do **L4** é mais um indicativo de variação de índice de refração (Tsankov et al., 2002), pois o valor do índice de refração é função do comprimento de onda de absorção. O valor do índice de refração aumenta ao deslocar a banda hipsocromicamente, ou diminui ao deslocar batocromicamente. Segundo Seki et al. (1993) essas mudanças nos espectros de absorção dos filmes são dependentes da orientação das moléculas, que podem estar orientadas paralelo ou perpendicularmente ao substrato.

Visualmente os filmes LB do **L4** sem tratamento térmico são transparentes, o que é uma característica desejável para dispositivos de memória

fotônica (Vapaavuori et al., 2018), porém após o tratamento térmico os filmes tornaram-se foscos.

O espectro de absorção do filme do composto **RuL4** (FIGURA 111B) apresentou uma pequena mudança do perfil na região da banda K atribuída ao ligante **L4** após ser aquecido a 140°C. Visualmente o filme apresenta uma leve coloração avermelhada, não sofrendo alterações após os tratamentos térmicos.

FIGURA 111 - Espectro UV-Vis do filme LB: sem tratamento (linha preta), com tratamento térmico a 55°C (linha vermelha), com tratamento térmico a 140°C (linha azul). (A) **L4**. (B) **RuL4**



Ao compararmos os resultados obtidos para os filmes de **L4** pelas duas técnicas de caracterização espectroscópicas IV e UV-Vis, concluímos que o IV é mais robusto. Nos espectros dos filmes sobre quartzo observamos variações nas intensidades das bandas dependendo da região que é tirado o espectro. Isso pode estar associado a reflexão do filme e/ou do substrato, influenciada por vários parâmetros experimentais.

Também estudamos o comportamento eletroquímicos do filme LB do complexo **RuL4** por voltametria cíclica em solução aquosa, antes e após tratamento térmico nas temperaturas de 55, 71 e 140°C. O estudo foi realizado em triplicata, porém os pequenos deslocamentos observados de  $E_{1/2}$  e variação na distância de separação entre os picos catódicos e anódico, não foram conclusivas para afirmar se ocorre mudança conformacional das moléculas no filme.

#### 4.4.6.4 Filmes LB do **L4** como dispositivo de memória molecular

Os computadores utilizam uma linguagem onde qualquer informação é convertida em código binário. Uma imagem, voz, texto ou números são transcritos como sequência de “0s” e “1s”, por exemplo, a letra A maiúscula em linguagem binária é representada por 0100 0001. A criptografia por sua vez utiliza uma chave de segurança (um número qualquer), que multiplica a sequência de números que representam a letra A, para proteger a informação e transmitir via internet. Para descriptografar ou decifrar uma informação que é recebida via internet, é necessário que se saiba a valor multiplicador, ou por tentativa e erro seja encontrado a chave de segurança, até que o computador leia 0100 0001, e por convenção da linguagem dos computadores, essa sequência de números será lida por um humano como a letra A maiúscula (Guo et al., 2018; Gazibegovic et al., 2017; Scott e Bozano, 2007).

Outras áreas da tecnologia podem usar linguagem de sistemas equivalente ao código binário (0 e 1), na química pode ser representado como *cis* e *trans*, na eletrônica como ligado e desligado, na elétrica como aberto e fechado.

Os resultados espectroscópicos obtidos para o filme LB de **L4** sugerem que o material, pode ser utilizado como uma memória molecular não volátil para gravação de dados (Jiang et al., 2008; Scott e Bozano, 2007; Vapaavuori et al., 2018). O filme sem tratamento pode ser considerado como estado 0, o filme com tratamento térmico como estado 1. Esse conceito em miniatura, seria o equivalente a dizer que a molécula **L4** sem tratamento térmico representa o estado 0, a molécula **L4** com tratamento térmico representa o estado 1.

Para criptografar a mensagem escrita seria utilizado o número da banda obtida nos espectros de infravermelho para cada estado (sem tratamento térmico = 0 e com tratamento térmico = 1), como chaves de segurança. Por exemplo, para um único estado 0 poderíamos representar pelos valores de banda 1731 ou 1211  $\text{cm}^{-1}$  individualmente ou combinadas. Um único estado 1 pode ser representado pelas bandas que sofreram deslocamento após o tratamento térmico: 1739, 1195  $\text{cm}^{-1}$ , ou ainda pelas bandas que surgiram 1261, 1238, 1222  $\text{cm}^{-1}$ , de forma individual ou combinadas. Consideramos apenas as bandas que sofreram alterações dentro do erro experimental do equipamento de FTIR-IRRAS (8  $\text{cm}^{-1}$ ).

Considerando os filmes LB de **L4** estudado neste trabalho e os resultados obtidos, após dezenas de repetições dos experimentos com tratamento térmico, concluímos que os dispositivos são reprodutíveis e estáveis, tanto na produção dos filmes, como na comutação.

O dispositivo de memória de um filme LB da molécula de **L4** apresenta baixo custo de produção, se for considerar a possibilidade de armazenamento de dados a nível molecular. Considerando a síntese do composto **L4** pelo custo dos reagentes e na produção dos filmes para quem já possui uma cuba de Langmuir. O problema estaria na reprodutibilidade dos filmes quanto ao alinhamento individual das moléculas.

Utilizamos um forno como meio físico para gerar uma mudança de estado, detectável por um equipamento (FTIR). Porém com o avanço da tecnologia, há possibilidades futuras de utilizar um laser como agente de mudança de conformação da molécula de **L4**, seja por gerar calor (laser vermelho), ou por isomerização (laser com comprimento de onda de 365 nm).

Outra possibilidade de utilização deste material como memória molecular é o fato do filme de **L4** permitir o apagamento dos dados. No filme sem tratamento tem-se a banda em  $1731\text{ cm}^{-1}$ , após aquecer a  $55^{\circ}\text{C}$  essa banda desloca para  $1739\text{ cm}^{-1}$  (escrita), tratando o filme a  $140^{\circ}\text{C}$  foi observado o retorno dessa banda a  $1731\text{ cm}^{-1}$  (apagado). Desta forma o filme LB do **L4** se mostra um bom candidato como dispositivo de memória molecular.

Em resumo o composto **L4** apresentou isomerização em solução, sendo caracterizado por RMN e infravermelho. O filme LB do **L4** demonstrou alterações mensuráveis por IRRAS e UV-Vis após tratamento térmico, podendo ser utilizado como um dispositivo para armazenamento de dados.

## 5. CONCLUSÕES

Nesta tese focamos em desenvolver um estudo de diferentes compostos imobilizados como filmes finos de Langmuir e Langmuir-Blodgett, envolvendo compostos orgânicos e complexos metálicos. A discussão dos resultados obtidos para os filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett trouxeram um maior entendimento sobre a organização molecular dos diferentes compostos, correlacionando os valores experimentais com a orientação molecular sobre a subfase aquosa ou os substratos sólidos.

Desenvolvemos um estudo inédito no grupo de pesquisa relacionado à filmes de Langmuir dos compostos, caracterizando-os por Microscopia de Ângulo de Brewster (BAM) e espectroscopia de infravermelho PM-IRRAS, técnicas acopladas a cuba de Langmuir. Os resultados experimentais permitiram ampliar os exemplos de compostos que formam filmes na interface água/ar, a partir da organização molecular. Foram sintetizadas e caracterizadas moléculas anfífilicas derivadas de oxadiazol, acilhidrazonas e complexos metálicos de rutênio.

Um novo cluster de rutênio **Ru<sub>3</sub>Oiso1** foi sintetizado e caracterizado por diferentes técnicas em solução e em pó. Posteriormente caracterizamos os filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. Ao compararmos a emissão do **Ru<sub>3</sub>Oiso1** em solução e filme LB, podemos atribuir que o deslocamento hipsocrômico da banda de emissão do filme se deve à rigidez do material que diminui as perdas de energia por decaimentos radiativos. O resultado eletroquímico do filme LB, demonstrou um único processo redox do cluster em meio aquoso, permitindo a exploração das reações redox em aplicações como capacitores, por exemplo.

Sintetizamos e caracterizamos novos compostos derivados de 1,3,4-naftooxadiazol, em pó, solução e como filmes de Langmuir e filmes LB. Ao compararmos os resultados de fluorescência em solução do **iso1** e **NFT1**, podemos concluir que a estabilização da molécula provoca o abaixamento de energia da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , com deslocamento batocrômico da banda de emissão da solução e dos filmes LB do **NFT1**. Nos filmes LB a emissão é característica dos agregados do tipo J-. Conseguimos verificar por meio da fluorescência que o tipo da deposição pode influenciar na formação de agregados e por consequência na emissão do filme LB do **NFT1**.

Ao analisarmos os espectros de PM-IRRAS verificamos que o esqueleto carbônico do **NFT1** está orientado preferencialmente próximo a normal, pois as bandas de estiramento dos momentos de dipolo dos metilenos estão orientados perpendiculares à normal. Acreditamos que esta orientação preferencial foi fortemente influenciada pela característica de cristal líquido do material. Além da confirmação de alto empacotamento lateral das moléculas verificado pelo espectro UV-Vis do filme LB.

Os novos compostos derivados de acilhidrazona, **ACH1** e **ACH2** foram sintetizados e caracterizados. Em solução apresentaram mudança ao meio ácido e básico, demonstrando a sensibilidade da molécula a ligações de hidrogênio. Isso demonstra que para os processos de isomerização *trans-cis* desses compostos a escolha do solvente deve ser avaliada com cuidado, pois ligações de hidrogênio podem estabilizar um dos isômeros. Essas moléculas demonstraram ser sensível a variação de temperatura, instigando a investigação de isomerização desses compostos em solução e estado sólido.

Sintetizamos também cinco complexos inéditos de rutênio com os ligantes 1,3,4-naftooxadiazol, acilhidrazonas e 1,3,4-oxadiazol e os investigamos por diferentes técnicas. Os complexos **RuNFT1** e **RuACH1** se mostraram estáveis como filmes de Langmuir. Como filmes LB demonstram certo empacotamento molecular, no caso do **RuNFT1** com orientação preferencial, devido a rigidez do ligante **NFT1**. Uma característica interessante para ambos os complexos foi a observação de processos redox dos filmes LB. Verificamos que os compostos **RuNFT2** e **RuACH2** também apresentam processos redox em solução o que não era esperado, permitindo ampliar o estudo eletroquímico dessa classe de compostos.

Os resultados obtidos pela cuba de Langmuir, BAM e absorção UV-Vis dos filmes LB indicam que **NFT2**, **ACH2** e **azo2** não formam filmes estáveis. O **azo2** parece apresentar um comportamento de cristal líquido sobre a subfase aquosa, o que não era esperado, pois em pó o composto foi testado por DSC e POM e não apresenta esta característica.

Os resultados obtidos por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  para **azo1**, **azo2**, **L4** e **RuL4** demonstraram a isomerização desses compostos, assim como o resultado de infravermelho da solução do **L4**.



O estudo do **L4** imobilizado em filmes LB utilizando as técnicas de espectroscopia de infravermelho e UV-Vis demonstrou que ao submeter os filmes ao tratamento térmico ocorrem mudanças significativas nas bandas de estiramento e bandas de absorção deste composto. Sugerindo que ocorre um rearranjo molecular, devido às interações supramoleculares das cadeias alifáticas. Essa característica de comutação de **L4** após tratamento térmico nos dá embasamento para sugerir a utilização deste material em dispositivos de memória não volátil, sugerindo uma nova possibilidade de forma de gravação de dados, com a utilização de lasers.

## REFERÊNCIAS

A.D.P. ALEXIOU. **Síntese, Caracterização e Reatividade de Clusters Trigonais de Acetatos de Rutênio**, 1993. Universidade de São Paulo.

ADAMS, R. D.; TRUFAN, E. Ruthenium-tin cluster complexes and their applications as bimetallic nanoscale heterogeneous hydrogenation catalysts. **Philosophical transactions of the Royal Society**, v. 368, n. 1915, p. 1473–1493, 2010.

ALEXIOU, A. D. P.; DOVIDAUSKAS, S.; TOMA, H. E. Propriedades e aplicações de clusters trinucleares de carboxilatos de rutênio. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 785–793, 2000.

ALEXIOU, A. D. P.; TOMA, H. E. NMR Spectroscopy Correlations for a Series of Triangular  $\mu$ -Oxoruthenium Acetate Clusters Containing Substituted Pyridine-Ligands. **J. Chem. Res.**, , n. 9, p. 338–339, 1997.

AMAR, A.; SAVEL, P.; AKDAS-KILIG, H.; et al. Photoisomerisation in Aminoazobenzene-Substituted Ruthenium(II) Tris(bipyridine) Complexes: Influence of the Conjugation Pathway. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 22, p. 8262–8270, 2015.

ANDERSON, C. M.; JAIN, S. S.; SILBER, L.; et al. Synthesis and characterization of water-soluble, heteronuclear ruthenium(III)/ferrocene complexes and their interactions with biomolecules. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 145, p. 41–50, 2015. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0162013414003109>>.

ARAKI, K.; TOMA, H. E. Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos. **Química Nova**, v. 25, p. 962–975, 2002.

ARCHUT, A.; AZZELLINI, G. C.; BALZANI, V.; DE COLA, L.; VÖGTLE, F. Toward photoswitchable dendritic hosts. Interaction between azobenzene- functionalized dendrimers and eosin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 47, p. 12187–12191, 1998.

ARIGA, K.; YAMAUCHI, Y.; MORI, T.; HILL, J. P. 25th Anniversary article: What can be done with the langmuir-blodgett method? Recent developments and its critical role in materials science. **Advanced Materials**, v. 25, n. 45, p. 6477–6512, 2013.

AU, Y.; WONG, W. Ruthenium 1994. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 162, p. 417–475, 1997.

BALLARDINI, R.; BALZANI, V.; CREDI, A.; GANDOLFI, M. T.; VENTURI, M. Artificial molecular-level machines: Which energy to make them work? **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 6, p. 445–455, 2001.

BALZANI, V.; VENTURI, M.; CREDI, A. **Molecular Devices and Machines: A**

**Journey into the Nanoworld.** 1° ed. Wiley-VCH, 2003.

BANDARA, H. M. D.; BURDETTE, S. C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 5, p. 1809–1825, 2012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C1CS15179G>>.

BARD AJ. **Electrochemical methods – fundamentals and applications.** Faulkner L ed. New York: Wiley, 1980.

BARNES, G. T. Interfacial Science. **Oxford University Press**, 2005.

BAUMAN, D.; INGLLOT, K.; MARTYNSKI, T. Intermolecular interactions in Langmuir and Langmuir-Blodgett films of azo dye/liquid crystal mixtures. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 479, n. 1, p. 49–58, 2007.

BAUMANN, J. A.; SALMON, D. J.; WILSON, S. T.; MEYER, T. J.; HATFIELD, W. E. Electronic structure and redox properties of the clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3]^{n+}$ . **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 12, p. 3342–3350, 1978.

BLINOV, L. M. **Structure and Properties of Liquid Crystals.** New York: Springer US, 2011.

BOLINK, H. J.; BARANOFF, E.; CLEMENTE-LEÓN, M.; et al. Dual-Emitting Langmuir–Blodgett Film-Based Organic Light-Emitting Diodes. **Langmuir**, v. 26, n. 13, p. 11461–11468, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la100956w>>.

BROWN, A. P.; ANSON, F. C. Cyclic and Differential Pulse Voltammetric Behavior of Reactants Confined to the Electrode Surface. **Analytical Chemistry**, v. 49, n. 11, p. 1589–1595, 1977.

CACCIAPAGLIA, R.; DI STEFANO, S.; MANDOLINI, L. The Bis-Barium Complex of a Butterfly Crown Ether as a Phototunable Supramolecular Catalyst. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, p. 2224–2227, 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12590551>>.

CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO. **Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de ligninas**, 1999.

CATALÁN, J. On the dual emission of p-dimethylaminobenzonitrile and its photophysical implications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 22, p. 8811, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp44627a>>.

CEMBRAN, A.; BERNARDI, F.; GARAVELLI, M.; GAGLIARDI, L.; ORLANDI, G. On the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene: S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, and T<sub>1</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 3234–3243, 2004.

CERIDÓRIO, L. F.; BALOGH, D. T.; CASELI, L.; et al. Molecular-level interactions of an azopolymer and poly (dodecylmethacrylate) in mixed Langmuir and Langmuir-Blodgett films for optical storage. **Journal of Colloid and Interface**

**Science**, v. 346, p. 87–95, 2010.

CESCA, E. C. **CORANTES ANFIFÍLICOS DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO: ESTUDO DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E DE FOTOISOMERIZAÇÃO**, 2016.

CESCA, E. C.; HOFFMEISTER, D. M.; NAIDEK, K. P.; et al. 1,3,4-Oxadiazole based ruthenium amphiphile for Langmuir-Blodgett films and photo-responsive logic gate construction. **Electrochimica Acta**, v. 350, n. 136350, p. 1–12, 2020.

CLARKE, M. J. Ruthenium metallopharmaceuticals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 236, n. 1–2, p. 209–233, 2003.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2° ed. OXFORD, 2012.

COTTON, A. F. Highlights from Recent Work on Metal–Metal Bonds. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 22, p. 5710–5720, 1998.

CVRILA, I.; FANLO-VIRGO, H.; SANTIAGO, G. M.; OTTO, S. Redox Control over Acyl Hydrazone Photoswitches. **JACS**, v. 139, p. 12459–12465, 2017.

DAEAR, W.; MAHADEO, M.; PRENNER, E. J. Applications of Brewster angle microscopy from biological materials to biological systems. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1859, n. 10, p. 1749–1766, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bbamem.2017.06.016>>.

DALL'AGNOL, F.; SILVA, J. R.; ZÍLIO, S. C.; OLIVEIRA, O. N.; GIACOMETTI, J. A. Temperature dependence of photoinduced birefringence in polystyrene doped with Disperse Red-1. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 23, n. 16, p. 948–951, 2002.

DEO, C.; BOGLIOTTI, N.; MÉTIVIER, R.; RETAILLEAU, P.; XIE, J. Photoswitchable Arene Ruthenium Complexes Containing o-Sulfonamide Azobenzene Ligands. **Organometallics**, v. 34, n. 24, p. 5775–5784, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.organomet.5b00871>>.

DESHAPANDE, N.; BELAVAGI, N. S.; SUNAGAR, M. G.; et al. Synthesis, characterization and optoelectronic investigations of bithiophene substituted 1,3,4-oxadiazole derivatives as green fluorescent materials. **RSC Adv.**, v. 5, n. 105, p. 86685–86696, 2015. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA14550C>>.

DESPAIGNE, A. A. R.; PARRILHA, G. L.; IZIDORO, J. B.; et al. 2-Acetylpyridine- and 2-benzoylpyridine-derived hydrazones and their gallium(III) complexes are highly cytotoxic to glioma cells. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 50, p. 163–172, 2012. Elsevier Masson SAS. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.01.051>>.

DESPAIGNE, A. A. R.; VIEIRA, L. F.; MENDES, I. C.; et al. Organotin(IV) Complexes with 2-acetylpyridine benzoyl hydrazones: Antimicrobial activity.

**Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 7, p. 1247–1257, 2010.

DIJKEN, D. J. VAN; KOVARÍČEK, P.; IHRIG, S. P.; HECHT, S. Acylhydrazones as Widely Tunable Photoswitches. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 47, p. 14982–14991, 2015.

FARIA, D. L. A. DE; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319–323, 1997.

FARIAS, D. L. A. DE; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O. Vinte anos do efeito SERS. **Química Nova**, v. 22, n. 4, p. 541–552, 1998.

FELD, D. J.; HSU, H.; ECKERMANN, A. L.; MEADE, T. J. Trinuclear Ruthenium Clusters as Bivalent Electrochemical Probes for Ligand À Receptor Binding Interactions. **Langmuir**, v. 28, p. 939–949, 2012.

FELDBERG, S. W. Surprising effect of uncompensated resistance on the cyclic voltammetric responses for a reversible surface-confined and uniformly accessible redox couple. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 15, p. 5851–5856, 2011.

FELIPPE JOSÉ PAVINATTO. **Interação entre quitosana e modelos de membrana celular: filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)**, 2010.

FERINGA, B. L. (ORG.). **Molecular Switches**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH GmbH, 2001.

FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, M.; OLIVEIRA, O. N. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 502–510, 2005.

FERREIRA, M.; WESTPHAL, E.; BALLOTTIN, M. V; et al. Columnar bent-core liquid crystals with two oxadiazole units and two or four alkyl chains and their phase-dependent fluorescence. **New J. Chem.**, v. 41, p. 11766–11777, 2017. Royal Society of Chemistry.

FILIPPI, N. G.; MEZALIRA, D. Z.; OVALLE, S.; WESTPHAL, E. Study of the mesomorphic behaviour through the structure modification of azo and acetylene pyridinium and imidazolium-based ionic liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 43, n. 13–15, p. 2163–2190, 2016. Taylor & Francis. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02678292.2016.1199817>>.

FREITAS, J. E. B.; LOMONACO, D.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Luminescence quenching of  $^{*}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  by ruthenium(II) tetraphosphite complexes with different phosphite ligands. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 11, p. 1260–1265, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231309003342>>.

FRIN, K. M.; IHA, N. Y. M. Photoinduced Isomerization and Luminescence of fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(ph<sub>2</sub>phen(bpe))<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 8, p. 1664–1671, 2006.

FU, S.; ZHAO, Y. Orientation of Azobenzene Mesogens in Side-Chain Liquid Crystalline Polymers: Interplay between Effects of Mechanical Stretching, Photoisomerization and Thermal Annealing. **Macromolecules**, v. 48, p. 5088–5098, 2015.

GALIĆ, N.; PERIĆ, B.; KOJIĆ-PRODIĆ, B.; CIMERMAN, Z. Structural and spectroscopic characteristics of aroylhydrazones derived from nicotinic acid hydrazide. **Journal of Molecular Structure**, v. 559, n. 1–3, p. 187–194, 2001.

GALLARDO, H.; WESTPHAL, E. Importance of Organic Synthesis in the Development of Liquid Crystals. **Current Organic Synthesis**, v. 12, p. 806–821, 2015.

GARCIA-AMORÓS, J.; MASSAD, W. A.; NONELL, S.; VELASCO, D. Fast isomerizing methyl iodide azopyridinium salts for molecular switches. **Organic Letters**, v. 12, n. 15, p. 3514–3517, 2010.

GARCIA-AMORÓS, J.; SÁNCHEZ-FERRER, A.; MASSAD, W. A.; NONELL, S.; VELASCO, D. Kinetic study of the fast thermal cis-to-trans isomerisation of para-, ortho- and polyhydroxyazobenzenes. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 12, n. 40, p. 13238–13242, 2010.

GAZIBEGOVIĆ, S.; CAR, D.; ZHANG, H.; et al. Epitaxy of advanced nanowire quantum devices. **Nature**, v. 548, p. 434–438, 2017.

GOOSSENS, K.; LAVA, K.; BIELAWSKI, C. W.; BINNEMANS, K. Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. **Chemical Reviews**, p. 165, 2013.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, p. 145–153, 2003.

GRIFFITHS, J. II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives. **Chemical Society Reviews**, 1972.

GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A. DE. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. 2<sup>o</sup> ed. New Jersey: JOHN WILEY & SONS, INC., 2007.

GUO, Y.; LI, J.; LU, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, F. Provably secure certificate-based encryption with leakage resilience. **Theoretical Computer Science**, v. 711, p. 1–10, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tcs.2017.10.020>>.

HAMM, P.; OHLINE, S. M.; ZINTH, W. Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 2, 1997.

HAN, J.; GENG, Q.; CHEN, W.; et al. Self-assembled liquid crystals formed by hydrogen bonding between non-mesogenic 1,3,4-oxadiazole-based pyridines and substituted benzoic acids. **Supramolecular Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 157–164, 2012.



HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and Spectroscopy - An introduction to vibrational and electronic spectroscopy**. New York: DOVER PUBLICATIONS, INC., 1978.

HEIJDEN, M.; VLIET, P. M. VAN; REEDIJK, J. G. H. AND J. Chemistry with Iridazole Derivatives. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 3675–3679, 1993.

HENDERSON, J.; GLOVER, S. D.; LEAR, B. J.; et al. Electron-Transfer Reactions of Electronically Excited Zinc Tetraphenylporphyrin with Multinuclear Ruthenium Complexes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, p. 7473–7479, 2015.

HERYANTO, R.; HASAN, M.; ABDULLAH, E. C. Solubility of isoniazid in various organic solvents from (301 to 313) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 8, p. 1962–1964, 2008.

HITRIK, M.; DANDAPAT, A.; SASSON, Y. A new mechanism for allylic alcohol isomerization involving ruthenium nanoparticles as a ‘true catalyst’ generated through the self-assembly of supramolecular triruthenium clusters. **RSC Advances**, v. 6, p. 68041–68048, 2016. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA14658A>>.

HOFFMEISTER, D. M. **Complexos anfífilicos de rutênio e seus filmes Langmuir-Blodgett**, 2015. UFPR.

HORE, D.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. Irradiance and temperature dependence of photoinduced orientation in two azobenzene-based polymers. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1648–1653, 1998.

HORVATH, R.; FRASER, M. G.; CAMERON, S. A.; et al. Synthesis, Characterization, and Photophysics of Oxadiazole- and Diphenylaniline-Substituted Re(I) and Cu(I) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 52, p. 1304–1317, 2013.

INGLOT, K.; MARTYNSKI, T.; BAUMAN, D. Molecular organization and aggregation in Langmuir and Langmuir-Blodgett films of azo dye/liquid crystal mixtures. **Opto-Electronics Review**, v. 17, n. 2, p. 120–128, 2009. Disponível em: <[http://www.unm.edu/~solgel/Course Stuff/Horowitz Adv Mater 1998.pdf](http://www.unm.edu/~solgel/Course%20Stuff/Horowitz%20Adv%20Mater%201998.pdf)>.

ISHII, T.; TSUBOI, S.; SAKANE, G.; YAMASHITAC, M.; BREEDLOVEC, B. K. Universal spectrochemical series of six-coordinate octahedral metal complexes for modifying the ligand field splitting. **Dalton Transactions**, p. 680–687, 2008.

JIANG, G.; SONG, Y.; GUO, X.; ZHANG, D.; ZHU, D. Organic functional molecules towards information processing and high-density information storage. **Advanced Materials**, v. 20, n. 15, p. 2888–2898, 2008.

JIN, Y.; QIAN, Y. Photophysical properties, aggregation-induced fluorescence in nanoaggregates and cell imaging of 2,5-bisaryl 1,3,4-oxadiazoles. **New J. Chem.**, v. 39, p. 2872–2880, 2015.

KATOH, R.; FURUBE, A.; KASUYA, M.; et al. Photoinduced electron injection in

black dye sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 3190–3196, 2007.

KEELER, J. **Understanding NMR Spectroscopy**. University of Cambridge, Department of Chemistry, 2002.

KLEIN, C.; NAZEERUDDIN, K.; CENSO, D. DI; LISKA, P.; GRATZEL, M. Amphiphilic Ruthenium Sensitizers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 14, p. 4216–4226, 2004.

KOJIMA, M.; NEBASHI, S.; OGAWA, K.; KURITA, N. Effect of solvent on cis-to-trans isomerization of 4-hydroxyazobenzene aggregated through intermolecular hydrogen bonds. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 994–1000, 2005.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2<sup>o</sup> ed. New York, 1999.

LANGMUIR, I. The Constitution and Fundamenal properties of solids and liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 3839, n. 9, p. 1848–1906, 1917.

LAUNAY, J.-P.; VERDAGUER, M.; LAUNAY, J.-P.; VERDAGUER, M. The moving electron: electrical properties. **Electrons in Molecules**. p.205–325, 2014.

LEHN, J. M. **Supramolecular Chemistry - Concepts and Perpectives**. VCH: Weinheim, 1995.

LEHN, J. M. Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 8, p. 4763–4768, 2002.

LEVER, A. B. P. Electrochemical Parametrization of Metal Complex Redox Potentials, Using the Ruthenium(III)/Ruthenium(II) Couple To Generate a Ligand Electrochemical Series. **Inorg. Chem.**, v. 29, n. 6, p. 1271–1285, 1990.

LIN, C.-H.; KAO, H.-C.; HSU, C.-J.; WANG, W.-J. New Ruthenium(II) Polypyridyl-type Complexes with Oxadiazole Derivative Ligand. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 57, p. 1167–1171, 2010.

LIU, K.-G.; CAI, X.-Q.; LI, X.-C.; QIN, D.-A.; HU, M.-L. Arene-ruthenium(II) complexes containing 5-fluorouracil-1-methyl isonicotinate: Synthesis and characterization of their anticancer activity. **Inorganica Chimica Acta**, v. 388, p. 78–83, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2012.02.046>>.

LIU, P.; LIU, L.; WEI, Y.; et al. Fast High-Temperature Response of Carbon Nanotube Film and Its Application as an Incandescent Display. **Advanced Materials**, v. 21, n. 35, p. 3563–3566, 2009.

MAHAPATRA, A. K.; DATTA, S.; GOSWAMI, S.; et al. Ruthenium Complexes of N,S- and C,N,S-Coordinating Azo Ligands: Synthesis, Reactions, and Structure.

**Inorg. Chem.**, v. 25, n. 10, p. 1715–1721, 1986.

MAITI, N. C.; MAZUMDAR, S.; PERIASAMY, N. J- and H-aggregates of porphyrin-surfactant complexes: Time-Resolved fluorescence and other spectroscopic studies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 97, p. 1528–1538, 1998.

MATSUSE, R.; ABE, M.; TOMIYASU, Y.; et al. Metallopolymer Films Exhibiting Three-Color Electrochromism in the UV/Vis and Near-IR Region: Remarkable Utility of Trimetallic Clusters Bearing Thienyl Pendants and Their Mixed-Valent Charge Transfer Transitions. **J Inorg Organomet Polym**, p. 136–146, 2013.

MERINO, E.; RIBAGORDA, M. Control over molecular motion using the *cis* – *trans* photoisomerization of the azo group. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 8, p. 1071–1090, 2012. Disponível em: <<http://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/8/1/119>>.

MEYER, T. J. Photochemistry of metal coordination complexes: metal to ligand charge transfer excited states. **Pure and Appl. Chem.**, v. 58, n. 9, p. 1193–1206, 1986.

MICARONI, L.; NART, F. C.; HUMMELGEN, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. **J. Solid State Electrochem**, n.7, p.55-59, 2002.

MILOŠEVI, I. R.; VASI, B.; MATKOVI, A.; et al. **Single-step fabrication and work function engineering of Langmuir- Blodgett assembled few-layer graphene films with Li and Au salts**. 2020.

MONDAL, B.; WALAWALKAR, M. G.; LAHIRI, G. K. Ruthenium terpyridine complexes incorporating azo-imine based ancillary ligands. Synthesis, crystal structure, spectroelectro- chemical properties and solution reactivities. **Journal Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 4209–4217, 2000.

MYLAND, J. C.; OLDHAM, K. B. Uncompensated resistance. 1. The effect of cell geometry. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 17, p. 3972–3980, 2000.

NAIDEK, K. P. **Filmes finos baseados em complexos trinucleares de rutênio: Preparação, caracterização e confecção de dispositivos.**, 2015.

NAIDEK, K. P.; HOFFMEISTER, D. M.; PAZINATO, J.; et al. Ruthenium acetate cluster amphiphiles and their langmuir-blodgett films for electrochromic switching devices. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 1150–1157, 2014.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. 6<sup>o</sup> ed. John Wiley e Sons, 2009a.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part A: Theory and applications in inorganic chemistry**. 6<sup>o</sup> ed. John Wiley e Sons, 2009b.

NATANSOHN, A.; ROCHON, P.; HO, M. S.; BARRETT, C. Azo Polymers for Reversible Optical Storage .6. Poly 4- 2-(Methacryloyloxy)Ethyl Azobenzene. **Macromolecules**, v. 28, n. 12, p. 4179–4183, 1995.

NAZEERUDDIN, M. .; GRÄTZEL, M. Separation of linkage isomers of trithiocyanato (4,4',4''-tricarboxy-2,2',6,2''-terpyridine)ruthenium(II) by pH-titration method and their application in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 145, p. 79–86, 2001.

NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; et al. Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 14, p. 6382–6390, 1993.

NESYNOV, E. P.; GREKOV, A. P. THE CHEMISTRY OF 1 , 3 , 4-OXADIAZOLE DERIVATIVES. **Russian Chemical Reviews**, v. 33, 1964.

NEVES, T. P. DA C. **COMPLEXOS DE RUTÊNIO ( II ) CONTENDO LIGANTES NITROGENADOS COMO FOTOSSENSIBILIZADORES EM CÉLULAS SOLARES**, 2008. UNESP.

NIKOLAOU, S. **Desenvolvimento de Estruturas Polinucleares Baseadas em Clusters Trinucleares e Complexos Poliimínicos de Rutênio: unidades de montagem em Química Supramolecular**, 2002. USP.

NISHIHARA, H. Multi-Mode Molecular Switching Properties and Functions of Azo-Conjugated Metal Complexes. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 77, p. 407–428, 2004.

OGUNNIRAN, K. O.; ADEKOYA, J. A.; EROMOSELE, C. O. E.-; et al. Transition Metal Complexes of (E)-N'-(4-cyanobenzylidene)nicotinohydrazide): Synthesis, Structural and Anti-Mycobacterial Activity Study. **Journal of Applied Sciences**, v. 15, n. 10, p. 1210–1222, 2015. Science Alert. Disponível em: <<http://www.scialert.net/abstract/?doi=jas.2015.1210.1222>>.

OKIMOTO, M.; CHIBA, T. Electrochemical Oxidation of ketone Acylhydrazones and Their HCN adducts in NaCN-MeOH. Transformation of Ketones to Nitriles. **Journal of Organic Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 1070–1076, 1990.

OLIVEIRA, W. A. DE. **ESTUDO SISTEMÁTICO SOBRE A INSERÇÃO DE ACILHIDRAZONAS EM CRISTAIS LÍQUIDOS POLICATENARES**, 2019.

PAL, P.; DUTTA, A. K.; PAL, A. J.; MISRA, T. N. Aggregate Formation of Crocetindialdehyde in Langmuir-Blodgett Film : A Spectroscopic Study. **Langmuir**, v. 10, p. 2339–2343, 1994.

PATOLE, J.; SANDBHOR, U.; PADHYE, S.; et al. Structural chemistry and in vitro antitubercular activity of acetylpyridine benzoyl hydrazone and its copper complex against Mycobacterium smegmatis. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 13, n. 1, p. 51–55, 2003.

PAUN, A.; HADADE, N. D.; PARASCHIVESCU, C. C.; MATAACHE, M. 1,3,4-Oxadiazoles as luminescent materials for organic light emitting diodes: Via cross-coupling reactions. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 37, p. 8596–8610, 2016. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6TC03003C>>.

PAYAN, S.; DESBAT, B. Study of Langmuir and Langmuir - Blodgett Films of Ferroelectric Liquid Crystals by Fourier Transform Infrared and Polarization Modulated Infrared Reflection Absorption Spectroscopies. **Langmuir**, v. 12, p. 6627–6631, 1996.

PAZINATO, J. **Síntese e caracterização de complexos de  $\eta$  6 -arenorutênio (II) e 2 , 2 ' -bisbipiridinarutênio com ligantes baseados em feniletinil-piridina e fenilazo-piridina**, 2014. UFPR.

PAZINATO, J.; CRUZ, O. M.; NAIDEK, K. P.; et al. Cytotoxicity of  $\eta$ 6-areneruthenium-based molecules to glioblastoma cells and their recognition by multidrug ABC transporters. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 148, p. 165–177, 2018.

PAZINATO, J.; HOFFMEISTER, D. M.; NAIDEK, K. P.; et al. Amphiphilic ruthenium bipyridine complex containing long-chain azopyridine group and the mechanism of electron transfer in Langmuir-Blodgett films. **Electrochimica Acta**, v. 153, p. 574–582, 2015. Elsevier Ltd.

PEDRO, J. A.; MORA, J. R.; WESTPHAL, E.; et al. Photophysical study and theoretical calculations of an ionic liquid crystal bearing oxadiazole. **Journal of Molecular Structure**, v. 1016, p. 76–81, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.02.046>>.

PEYRATOUT, C.; DAEHNE, L. Aggregation of thiocyanine derivatives on polyelectrolytes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, n. 13, p. 3032–3039, 2002.

REICHE, J.; KNOCHENHAUER, G.; DIETEL, R.; et al. Structure of thermally treated oxadiazoleamide Langmuir-Blodgett films. **Supramolecular Science**, v. 4, n. 3–4, p. 455–459, 1997.

REIN, F. N.; ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. Química de complexos de (etilenodiaminatetraacetato)rutenato(III/II). **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 106–122, 2004.

RIDD, M. J.; KEENE, F. R. Mechanism of oxidation of an amine coordinated to ruthenium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 19, p. 5733–5740, 1981.

RIYAD, Y. M.; NAUMOV, S.; GRIEBEL, J.; et al. Optical switching of azophenol derivatives in solution and in polymer thin films: The role of chemical substitution and environment. **American Journal of Nano Research and Application**, v. 2, p. 39–52, 2014.

ROBERTS, I.; GARETH GWYN. **Langmuir-Blodgett Films**. 1º ed. New York:

Springer, 1990.

ROCHA, R. C.; BROWN, M. G.; LONDERGAN, C. H.; et al. Intervalence-Resonant Raman Spectroscopy of Strongly Coupled Mixed-Valence Cluster Dimers of Ruthenium. , p. 9006–9012, 2005.

ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 624–638, 2002.

RODRÍGUEZ-REDONDO, J. L.; SASTRE-SANTOS, Á.; FERNÁNDEZ-LÁZARO, F.; et al. Phthalocyanine-modulated isomerization behaviour of an azo-based photoswitch. **Chemical Communications**, p. 1265–1267, 2006a. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b517518f>>.

RODRÍGUEZ-REDONDO, J. L.; SASTRE-SANTOS, Á.; FERNÁNDEZ-LÁZARO, F.; et al. Phthalocyanine-modulated isomerization behaviour of an azo-based photoswitch. **Chemical Communications**, n. 12, p. 1265, 2006b. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b517518f>>.

ROLDÁN-CARMONA, C.; GINER-CASARES, J. J.; PÉREZ-MORALES, M.; MARTÍN-ROMERO, M. T.; CAMACHO, L. Revisiting the Brewster Angle Microscopy: The relevance of the polar headgroup. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 173, p. 12–22, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2012.02.002>>.

SCOTT, J. C.; BOZANO, L. D. Nonvolatile memory elements based on organic materials. **Advanced Materials**, v. 19, n. 11, p. 1452–1463, 2007.

SEDDON, E. A.; SEDDON, K. R. **In The Chemistry of Ruthenium**. Amsterdam: Elsevier Science Pub, 1984.

SEKI, T.; SAKURAGI, M.; KAWANISHI, Y.; SUZUKI, Y.; TAMAKI, T. “Command Surfaces” of Langmuir-Blodgett Films. Photoregulations of Liquid Crystal Alignment by Molecularly Tailored Surface Azobenzene Layers. **Langmuir**, v. 9, n. 1, p. 211–218, 1993.

SEOK, W. K.; GUPTA, A. K.; ROH, S.; LEE, W.; HAN, S. Synthesis and Application of New Ru ( II ) Complexes for Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 28, n. 8, p. 1311–1316, 2007.

SESSOLI, R.; GATTESCHI, D.; CANESCHI, A.; A, N. M. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. **Nature**, v. 365, n. 6442, p. 141–143, 1993.

SHIMIZU, F. M.; FERREIRA, M.; CONSTANTINO, C. J. L.; et al. Fast dynamics in the optical storage with Langmuir-Blodgett films of a diazocrown ether molecule. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 12, p. 6367–6375, 2008.

SIEGERS, C. **Light Harvesting via Energy Transfer in the Dye Solar Cell**, 2007. Albert-Ludwigs Universität Freiburg.

SIZOVA, O. V.; IVANOVA, N. V.; ERSHOV, A. Y.; SHASHKO, A. D. Chemistry of



Ruthenium Polypyridine Complexes: VIII. Electronic Structure and Reactivity of cis-[Ru(2,2'-Bpy)<sub>2</sub>(L)Cl]<sup>+</sup> Complexes in Excited States. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1846–1856, 2003.

SONG, O.-K.; WANG, C. H.; PAULEY, M. A. Dynamic Processes of Optically Induced Birefringence of Azo Compounds in Amorphous Polymers below T<sub>g</sub>. **Macromolecules**, v. 30, n. 22, p. 6913–6919, 1997. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma9701649>>.

SPENCER, A.; WILKINSON, G. Reactions of 3-oxo-triruthenium carboxylates with acid ligands. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, , n. 8, p. 786, 1974.

SPIRO, T. G. Resonance Raman Spectroscopy: a New Structure Probe for Biological Chromophores. **Accounts of Chemical Research**, v. 7, n. 2, 1974.

SRIRAM, I.; SCHWARTZ, D. K. Line tension between coexisting phases in monolayers and bilayers of amphiphilic molecules. **Surface Science Reports**, v. 67, p. 143–159, 2012. Elsevier B.V.

STUART, M. A. C.; WEGH, R. A. J. Design and Testing of a Low-Cost and Compact Brewster Angle Microscope. **Langmuir**, v. 12, n. 11, p. 2863–2865, 1996.

SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium. **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 12, p. 3334–3341, 1978.

SZACIŁOWSKI, K. Digital Information Processing in Molecular Systems. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 9, p. 3481–3548, 2008. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr068403q>>.

TAMURA, K.; SATO, H.; YAMASHITA, S.; YAMAGISHI, A.; YAMADA, H. Orientational tuning of monolayers of amphiphilic ruthenium(II) complexes for optimizing chirality distinction capability. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 24, p. 8287–8293, 2004.

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

TAUBE, H. Rates and mechanisms of substitution in inorganic complexes in solution. **Chemical Reviews**, v. 50, n. 1, p. 69–126, 1952.

TOLSTOY, V. P.; CHERNYSHOVA, I. V.; SKRYSHEVSKY, V. A. **Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films**. 2003.

TOMA, H. E. Molecular Materials and Devices: Developing New Functional Systems Based on the Coordination Chemistry Approach. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 6, p. 845–869, 2003.

TOMA, H. E.; ARAKI, K.; ALEXIOU, A. D. P.; NIKOLAOU, S.; DOVIDAUSKAS, S.

Monomeric and extended oxo-centered triruthenium clusters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 219–221, p. 187–234, 2001.

TOMA, S. H. **Química Supramolecular e Aplicações Nanotecnológicas de Compostos Polipiridínicos de Rutênio**, 2007. USP.

TRASFERETTI, B. C.; DAVANZO, C. U. Introdução às Técnicas de Reflexão Especular e de Reflexão-Absorção no Infravermelho: (2) Reflexão-Absorção. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 99–104, 2001.

TRIFONOV, R. E.; OSTROVSKI, V. A. BASICITY OF 2-PHENYL-5-R-1,3,4-OXADIAZOLES. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 42, n. 5, p. 657–664, 2006.

TSANKOV, D.; HINRICHS, K.; KORTE, E. H.; DIETEL, R.; RÖSELER, A. Infrared ellipsometry of Langmuir-Blodgett films on gold. Toward interpreting the molecular orientation. **Langmuir**, v. 18, n. 17, p. 6559–6564, 2002.

VAPAAVUORI, J.; BAZUIN, C. G.; PRIIMAGI, A. Supramolecular Design Principles for Efficient Photoresponsive Polymer-Azobenzene Complexes. **Journal of Materials Chemistry C**, 2018. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2018/TC/C7TC05005D>>.

VENKATRAMAIAH, N.; KUMAR, G. D.; CHANDRASEKARAN, Y.; GANDURI, R.; PATIL, S. Efficient Blue and Yellow Organic Light-Emitting Diodes Enabled by Aggregation-Induced Emission. **Applied Materials e Interfaces**, v. 10, p. 3838–3847, 2018.

VENTURI, M.; CREDI, A.; BALZANI, V. Electrochemistry of coordination compounds: an extended view. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 185–186, p. 233–256, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854598002719>>.

VERGEER, F. W.; CHEN, X.; LAFOLET, F.; et al. Ultrathin Luminescent Films of Rigid Dinuclear Ruthenium (II) Trisbipyridine Complexes \*\*. **Advanced Functional Materials**, v. 16, p. 625–632, 2006.

VOLLHARDT, D. Brewster angle microscopy: A preferential method for mesoscopic characterization of monolayers at the air/water interface. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, p. 183–197, 2014. Elsevier Ltd.

VOLLHARDT, D. Mesoscopic characterization of amphiphilic monoglycerol monolayers. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 258, p. 36–46, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.07.002>>.

WANG, W.; CHEN, Q.; LI, Q.; et al. Ligand-Structure Effect on the Formation of One-Dimensional Nanoscale Cu(II)-Schiff Base Complexes and Solvent-Mediated Shape Transformation. **Cristal Growth e Design**, v. 12, n. li, p. 2707–2713, 2012.

WEBSTER, B. D. E.; B, P. Homogeneous Catalysis by Some Ruthenium and Rhodium Complexes. **Platinum Metals Rev.**, , n. 3, p. 104–110, 1969.

WESTPHAL, E. **SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDO FOTOLUMINESCENTES EM FORMA DE V DERIVADOS DA 5,6-DIARIL-2,3-DICIANOPIRAZINA**, 2006. UFSC.

WESTPHAL, E. **Síntese e caracterização de novos cristais líquidos Discóticos foto-isomerizáveis**, 2009. UFSC.

WESTPHAL, E. **Síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol**, 2013. UFSC.

WESTPHAL, E.; PREHM, M.; BECHTOLD, I. H.; TSCHIERSCHE, C.; GALLARDO, H. Room temperature columnar liquid crystalline phases of luminescent non-symmetric star-shaped molecules containing two 1,3,4-oxadiazole units. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, p. 8011–8022, 2013.

WINNISCHOFER, H.; CESCA, E. C.; MENDOZA, A. E. P.; WESTPHAL, E.; MEZALIRA, D. Z. Heterostructured Langmuir-Blodgett Films of Ruthenium Bipyridine with 1,3,4-Naphthooxadiazole-Derived Amphiphile Complex as a Charge Storage Electrode. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 00, n. 00, p. 1–14, 2020.

WU, Y.; HISADA, K.; MAEDA, S.; SASAKI, T.; SAKURAI, K. Fabrication and structural characterization of the Langmuir-Blodgett films from a new chitosan derivative containing cinnamate chromophores. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 766–772, 2007.

WUA, Y.; KANAZAWAA, A.; SHIONOA, T.; IKEDAA, T.; ZHANG, Q. Photoinduced alignment behavior of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 4. Dynamic study of the alignment process. **Polymer**, v. 40, p. 4787–4793, 1999.

WURTHNER, F.; KAISER, T. E.; SAHA-MOLLER, C. R. J-aggregates: From serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials. **Angew. Chemie Int.**, v. 50, n. 15, p. 3376–3410, 2011.

XIA, L.; XIA, Y.-F.; HUANG, L.-R.; et al. Benzaldehyde Schiff bases regulation to the metabolism, hemolysis, and virulence genes expression in vitro and their structure-microbicidal activity relationship. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 97, p. 83–93, 2015. Elsevier Masson SAS. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.04.042>>.

YANG, F.; FORREST, S. R. Organic Solar Cells Using Transparent SnO<sub>2</sub>-F Anodes. **Advanced Materials**, v. 18, n. 15, p. 2018–2022, 2006.

YOSHIDA, J.; SARUWATARI, K.; KAMEDA, J.; et al. Electron transfer through clay monolayer films fabricated by the Langmuir-Blodgett technique. **Langmuir**, v. 22, n. 23, p. 9591–9597, 2006.

YOUNG, G. K.; MOSURKAL, R.; LI, L.; et al. Synthesis and characterization of a ruthenium(II) complex for photovoltaic cells. **Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry**, v. 44, p. 1255–1260, 2007.

YUTAKA, T.; MORI, I.; KURIHARA, M.; et al. Synthesis, Characterization, and Photochemical Properties of Azobenzene-Conjugated Ru(II) and Rh(III) Bis(Terpyridine) Complexes. **Inorg. Chem.**, v. 40, p. 4986–4995, 2001.

YUTAKA, T.; MORI, I.; KURIHARA, M.; et al. Photoluminescence switching of azobenzene-conjugated Pt(II) terpyridine complexes by trans-cis photoisomerization. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 26, p. 7143–7150, 2002.

ZAWISZA, I.; BILEWICZ, R.; LUBOCH, E.; BIERNAT, J. F. Langmuir-Blodgett films of azocrown ethers on electrodes - voltammetric recognition of isomers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, n. 2, p. 156–166, 1999.

ZHANG, W.; ZHAO, D.; ZHANG, R.; et al. A ruthenium(II) complex based turn-on electrochemiluminescence probe for the detection of nitric oxide. **The Analyst**, v. 136, p. 1867–1872, 2011.

ZHOU, X.; ZHU, D.; LIAO, Y.; et al. Synthesis, labeling and bioanalytical applications of a tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-based electrochemiluminescence probe. **Nature protocols**, v. 9, n. 5, p. 1146–1159, 2014.

ZWICKEL, A. M.; CREUTZ, C. Charge-Transfer Spectra of Ruthenium(II) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 10, n. 11, p. 2395–2399, 1971.

## APÊNDICE 1- TABELAS COM VALORES DE FREQUÊNCIA DE VIBRAÇÃO

TABELA 1 - VALORES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE iso1 e Ru<sub>3</sub>Oiso1. FTIR: DRIFT DO PÓ E PM-IRRAS DO FILME DE LANGMUIR (cuba) E FILMES LANGMUIR-BLODGETT (LB). RAMAN DO PÓ E FILME LB DO CLUSTER

iso1 pó	iso1 cuba	iso1 LB	Ru <sub>3</sub> Oiso pó	Ru <sub>3</sub> Oiso1 cuba	Ru <sub>3</sub> Oiso1 LB	FTIR	Ru <sub>3</sub> Oiso1 pó	Ru <sub>3</sub> Oiso1 LB	Raman
Número de onda / cm <sup>-1</sup>						Atribuições	Atribuições		
2956	2955	2954	2968	2955	2966	VCH <sub>3</sub>			
2923	2916	2920	2937	2928	2931	VCH <sub>2</sub> (alif)	1616	1618	VC=C, VC-C,
2883	2886	-	2881	2881	2877	VCH <sub>3</sub>	-	1576	VC-C, VC-N
2867	2847	2850	2867	2843	2858	VCH <sub>2</sub> (alif)	1556	1558	VC-C, VN=N
1618	1618	1612	1618	1628	1614	VCC	-	1542	VC-C, VN=N
1577	1577	1569	1564	1562	1566	VCC (arom)	1495	1489	VC=N
1544	-	1539	1546	-	1546	VCC (arom)	1430	1460	VC-N, VC-C
1502	-	1496	1502	-	1531	VCN	1360	-	VC-C
-	-	-	1479	1489	1492	Acetato	1223	1214	δ <sub>CH</sub> , VCC
1481	1473	1473	-	-	-	VCH <sub>2</sub>	1181	1191	VCO, VC-N
-	-	-	1440	1427	1431	Acetato	-	1170	VCO, VC-N
1425	-	1427	-	-	1377	VCC	-	1145	VCOC
1332	-	1326	1357	-	1350	CH <sub>3</sub>	-	1064	VCOC
1307	1304	1307	1313	1307	1311	VCN (arom)	-	1038	δ <sub>CH</sub> , OCO
1263	1253	1257	1265	1242	1261	VCOC	1023	1023	δ <sub>CH</sub> , VC-C
1224	-	-	1223	1226	1214	VCOC	997	1004	VCC, VO-Ru-O
1182	1184	1176	1182	1188	1180	δ <sub>CH</sub>	292	299	δ[Ru <sub>3</sub> O]
1134	-	1149	-	1141	1122	δ <sub>CH</sub>			
1114	-	1110	-	1107	-	VCC (alif)			
1082	1084	1087	1074	1064	1076	VCO (éter)			
1051	1057	-	-	1049	1033	VCO (éter)			
1027	-	1010	1022	1026	-	δ <sub>CC</sub>			
1002	-	-	-	-	1002	δ <sub>CC</sub>			
973	-	987	-	-	975	δ <sub>CC</sub>			
837	-	837	848	-	844	δ <sub>CH</sub> / VPF6			
773	-	771	771	-	767	π <sub>CC</sub>			
746	-	744	750	-	729	π <sub>CC</sub>			
657	-	651	688	-	690	δ <sub>CC</sub>			
636	-	624	622	-	628	δ <sub>CC</sub>			

\*Espectroscopia Raman com laser de 532 nm.

<sup>1</sup> Atribuições Nakamoto (2009b)

TABELA 2 - VALORES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE FTIR: EM PÓ, EM FILME DE LANGMUIR E FILME LANGMUIR-BLODGETT E RAMAN EM PÓ. DO NFT1 E RuNFT1

NFT1 pó	NFT1 cuba	NFT1 LB	RuNFT1 pó	RuNFT1 cuba	RuNFT1 LB		RuNFT1- Raman (pó)
Número de onda / cm <sup>-1</sup>						Atribuições	Atribuições
3041	-	3043	3076	-	3076		λ <sub>532nm</sub> - 633nm
2954	2959	2958	2956	2966	2950	VCH (aromático)	
2918	2920	2920	2923	2916	2927	VCH <sub>2</sub> (alifático)	- VCC
2873	2889	2873	2869	2878	2869	VCH <sub>2</sub> (alifático)	1612 VC=C, VCN
2848	2858	2850	2852	2858	2854		1556 VC-C, VC-N
1631	-	1631	1625	1624	1627	VCC	- VC-C, VN=N
1606	1616	1608	-	-	-	VCC	1483-1488 VC-C, VN=N
1556	1589	1554	1539	1547	1542	VCC (aromático)	- VC=N
1537	1527	-	-	-	-	VCC (aromático)	1319-1314 VC-N, VC-C
1500	1504	1500	1500	1481	1504	VCN	1269-1275 VCOC, VCC
1471	1469	1469	1465	1454	1469	VCN	1214 δ <sub>CH</sub> , VCC
1423	1431	1423	1423	1412	1423	VCC (aromático)	1172 VCO, VC-N
1390	1392	1392	1392	1373	1396	CH <sub>3</sub>	1109-1109 VCO, VC-N
-	1354	1319	-	1342	1338	VCN (aromático)	1023 δ <sub>CH</sub> , VCC
1274	1273	1276	1271	1276	1265	VCOC	- VCOC
1255	1257	1257	-	-	-	VCOC, δ <sub>CH</sub>	976 δ <sub>CH</sub>
1213	1222	1215	1205	1207	1211	VCOC	- δ <sub>CH</sub>
1172	1195	1172	1172	1172	1172	VCO(éter)	766 VCC
-	1172	-	-	1149	-	VCC (alifático)	668- 662 VCC
1109	1095	1067	1126	-	1130	VCC (alifático)	491 δ <sub>CH</sub>
1083	1068	1060	1076	1087	1076	VCO(éter)	473 VC-C
1024	1022	1022	1020	-	1022	VCO(éter)	376- 373 VRu-Cl
-	-	975	-	-	979	δ <sub>CC</sub>	
912	-	914	-	-	933	δ <sub>CC</sub>	
864	-	860	-	-	898	δ <sub>CH</sub>	
831	-	840	842	-	848	δ <sub>CH</sub> / VPF <sub>6</sub>	
-	-	821	-	-	798	π <sub>CC</sub>	
740	-	763	763	-	771	π <sub>CC</sub>	
727	-	729	730	-	732	π <sub>CC</sub>	
700	-	698	-	-	694	δ <sub>CC</sub>	

<sup>1</sup> Atribuições Nakamoto (2009b)



TABELA 3 - VALORES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE FTIR E RAMAN DOS COMPOSTOS NFT2, RuNFT2 EM PÓ E SUAS ATRIBUIÇÕES

NFT2 FTIR	NFT2 cuba P12	NFT2 cuba P17	NFT2 LB	RuNFT2 FTIR (pó)	Atribuições	RuNFT2 Raman (pó)	Atribuições
<b>Número de onda / cm<sup>-1</sup></b>							
286	3294	3290	3281	-	VNH	$\lambda_{532\text{nm}} - 633\text{nm}$	
3055	3051	3047	3055	3080	VCH (aromático)		
2920	2924	2928	2920	2921	VCH <sub>2</sub> (alifático)	1676-1678	VCC
2848	2858	2858	2854	2850	VCH <sub>2</sub> (alifático)	1609-1614	VC=C, VCN
-	-	-	-	1726	VCO (C=O)	1575-1574	VC-C, VC-N
1676	1678	1678	1677	1681	VCC	1529-1529	VC-C, VN=N
1608	-	-	1608	1602	VCC	1510-1513	VC-C, VN=N
1591	-	-	1589	-	VCC (aromático)	1425-1424	VC=N
1525	1531	1535	1527	-	VCC (aromático)	1306-1312	VC-N, VC-C
1508	1512	1508	1508	1504	VCN	1286-1287	VCOC, VCC
1469	1466	1466	-	1463	VCN	1241-1241	$\delta_{\text{CH}}$ , VCC
1423	1431	1431	1423	1444	VCC (aromático)	1175-1178	VCO, VC-N
1367	-	-	1369	1379	CH <sub>3</sub>	1147-1149	VCO, VC-N
1305	1307	1307	1346	1309	VCN (aromático)	1063-1064	$\delta_{\text{CH}}$ , VCC
1282	1276	1273	1282	-	VCOC	1002-1004	VCOC
1258	-	-	-	1255	VCOC, $\delta_{\text{CH}}$	931-934	$\delta_{\text{CH}}$
1249	1249	1249	1249	-	VCOC	860	$\delta_{\text{CH}}$
1172	-	-	1176	1170	VCO(éter)	808	VCC
1145	-	-	1149	-	VCC (alifático)	628	VCC
-	1087	1095	1087	1122	VCC (alifático)	-	$\delta_{\text{CH}}$
1062	1060	1057	-	-	VCO(éter)	405	VC-C,
1024	-	-	1026	1022	VCO(éter)	-	VRu-Cl
927	-	-	956	966	$\delta_{\text{CC}}$		
858	-	-	860	-	$\delta_{\text{CH}}$		
831	-	-	821	838	$\delta_{\text{CH}}$ / VPF <sub>6</sub>		
744	-	-	744	761	$\pi_{\text{CC}}$		
-	-	-	-	729	$\pi_{\text{CC}}$		
-	-	-	-	-	$\delta_{\text{CC}}$		
622	-	-	626	-	$\delta_{\text{CC}}$		
530	-	-	601	557	$\pi_{\text{CC}}$ / VPF <sub>6</sub>		

<sup>1</sup> Atribuições Nakamoto (2009b)

TABELA 4 - VALORES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE FTIR E RAMAN DOS COMPOSTOS **ACH1**, **RuACH1** E SUAS ATRIBUIÇÕES

ACH1	<b>ACH1</b>	RuACH1	RuACH1		ACH1	RuACH1	
pó	LB	pó	LB			Raman (pó)	
Número de onda / cm <sup>-1</sup>				Atribuições	Atribuições		
3286	3282	3111	3278	VN-H	$\lambda_{532\text{nm}} - 633\text{nm}$	$\lambda_{532\text{nm}}$	
3055	3043	3033	3051	VCH (arom.)			
2952	2958	-	2958	VCH <sub>3</sub>	-	-	VCC
2920	2920	2921	2923	VCH <sub>2</sub> (alif.)	1610-1612	1600	VC=C
2867	2881	-	2896				
2850	2854	2850	2858	VCH <sub>2</sub> (alif.)	-	-	VCC
1676	1650	1679	1670	VCC	1578-1575	1556	VCC, VN=N
1608	1608	1602	1604	VCC	-	-	VC-C, VN=N
1591	-	1568	1585	VCC	1517-1512	-	VC-C, VN=N
1571	1573	1554	1550	VCC (arom.)	1473-1442	1483	VC=N
1525	1546	1510	1512	VCC (arom.)	1296-1297	1319	VC-N, VC-C
1508	1512	1463	1485	VCN	1250-1247	1273	VCOC, VCC
1469	1446	1444	1446	VCN	1233-1218	-	$\delta_{\text{CH}}$ , VCC
1434	-	1421	-	VCC (arom.)	1174-1173	1172	VCO, VC-N
1421	1419	-	-	VCC (arom.)	-1155	-	VCO, VC-N
1367	1380	1371	1380	CH <sub>3</sub>	1068-1063	-	$\delta_{\text{CH}}$ , VCC
1305	1342	-	1342	VCN (arom.)	995-996	1027	VCOC
1280	1296	-	1307	VCOC	969-969	-	$\delta_{\text{CC}}$
1249	1249	1251	1253	VCOC, $\delta_{\text{CH}}$	921-925	-	$\delta_{\text{CH}}$
1172	1172	1170	1176	VCOC	856-	-	$\delta_{\text{CH}}$
1145	1145	-	1149	VCC (alifático)	803-802	-	VCC
1062	1072	1060	1099	VCOC	720-720	-	$\pi_{\text{CC}}$
1024	1041	1020	1045	VCOC	668- 662	668	VCC
1000	999	-	1026	$\delta_{\text{CC}}$	647-647		$\delta_{\text{CC}}$
962	-	966	937	$\delta_{\text{CC}}$	-	-	VCC
927	933	927	894	$\delta_{\text{CH}}$	572-572	-	VCO
858	864	842	864	$\delta_{\text{CH}}$ / VPF <sub>6</sub>	-		VCO
833	840	-	840	$\delta_{\text{CH}}$	-	371	VRu-Cl
817	821	763	771	$\pi_{\text{CC}}$	299-299	-	VCC, VCH
744	748	729	736	$\pi_{\text{CC}}$	181-181	-	VCC, VCH
719	-	-	-	$\delta_{\text{CC}}$	135-135	-	VCC, VCH
705	-	702	690	$\delta_{\text{CC}}$			
622	671	648	-	$\delta_{\text{CC}}$			
530	-	557	-	$\pi_{\text{CC}}$ / VPF <sub>6</sub>			

<sup>1</sup> Atribuições Nakamoto (2009b)

TABELA 5 - VALORES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE FTIR E RAMAN DOS COMPOSTOS, **ACH2**, **RuACH2** E SUAS ATRIBUIÇÕES

ACH2 pó	ACH2 LB	RuACH2 pó	Atribuições	ACH2	Atribuições
Número de onda / cm <sup>-1</sup>				$\lambda_{532\text{nm}-633\text{nm}}$	
3265	3282	3114	VN-H		
3076	3085	3078	VCH (arom.)		
3045	3047	-	VCH (arom.)	1675-1673	VCC
2920	2920	2923	VCH2 (alif.)	1612-1610	VC=C
2852	2854	2854	VCH2 (alif.)	1596-1591	VCC
1650	1677	-	VCC	1576-1572	VCC, VN=N
1610	1608	1602	VCC	1527-1526	VC-C, VN=N
-	-	-	VCC	1511-1507	VC-C, VN=N
1573	1573	1581	VCC (arom.)	1426-1422	VC=N
1546	-	1548	VCC (arom.)	1310-1303	VC-N, VC-C
1512	1508	1512	VCN	1285-1283	VCOC, VCC
1473	1469	1463	VCN	1239-1238	$\delta_{\text{CH}}$ , VCC
1411	-	1444	VCC (arom.)	1176-1176	VCO, VC-N
1396	-	1421	VCC (arom.)	1151-1147	VCO, VC-N
1367	1342	1379	CH <sub>3</sub>	1062-1063	$\delta_{\text{CH}}$ , VCC
-	1307	1311	VCN (arom.)	1006-1002	VCOC
1296	1249	1257	VCOC	963-967	$\delta_{\text{CC}}$
1247	1203	1242	VCOC, $\delta_{\text{CH}}$	932-931	$\delta_{\text{CH}}$
1170	1172	1161	VCOC	858-860	$\delta_{\text{CH}}$
1066	1149	1122	VCC (alifático)	810-809	VCC
1060	1064	-	VCOC	-724	$\pi_{\text{CC}}$
1027	1041	1024	VCOC	668-662	VCC
1004	1029	-	$\delta_{\text{CC}}$	650-647	$\delta_{\text{CC}}$
964	960	-	$\delta_{\text{CC}}$	627-625	VCC
921	933	-	$\delta_{\text{CH}}$	-	VCO
844	837	838	$\delta_{\text{CH}}$ / VPF6	413-405	VCO
823	817	-	$\delta_{\text{CH}}$	-	VRu-Cl
-	775	759	$\pi_{\text{CC}}$	-231	VCC, VCH
752	744	729	$\pi_{\text{CC}}$	179-	VCC, VCH
719	721	-	$\delta_{\text{CC}}$	98-98	VCC, VCH
684	694	690	$\delta_{\text{CC}}$		
649	644	646	$\delta_{\text{CC}}$		
532	621	557	$\pi_{\text{CC}}$ / VPF6		

<sup>1</sup> Atribuições Nakamoto (2009b)

TABELA 6 - VALORES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE FTIR E RAMAN DO LIGANTE **Diso1** E DO COMPLEXO **RuDiso1** EM PÓ E EM FILME E SUAS ATRIBUIÇÕES

Diso1 pó	Diso1 cuba	Diso1 LB	RuDiso1 Pó	RuDiso1 cuba	RuDiso1 LB		RuDiso1 Raman pó*	
Número de onda / cm <sup>-1</sup>						Atribuições	Atribuições	
3058		-	3086		3087	VCH (aromático)	1604	VC=C
2954	2945		2954	2947		VCH3		
2922	2924	2922	2922	2912	2925-2869	VCH2 (alifático)	1556	VCC, VN=N
2871	-		2870	1880		VCH3		
2850	2849	2852	2850	2852	2854	VCH2 (alifático)	1487	VC=N,
1614	1618	1614	1610	-	1610	VCC	1319	VCN, VCC
1535	1531	1535	1554	1530	1558-1533	VCC (aromático)	1273	δ <sub>CH</sub> , VCC
1496	1462	1496	1494	-	1496	VCN	1172	VCO, VCN
1473	-	1475	1467	-	1469	VCN	1032	δ <sub>CH</sub> , VCC
1433	-	1433	1446	1427	1446-1434	VCC (aromático)	668	VCC
1255	1261	1257	1259	1253	1259	VCOC		
1184	1187	1180	-	-	-	VCO(éter)		
1178	1087	-	1178	1087	1178-1124	VCC (alifático)		
1029	1068	-	1020	1068	1037	VCO(éter)		
995		-	-		993	δ <sub>CC</sub>		
835		835	842		852	δ <sub>CH</sub> / VPF6		
777		775	767		784-773	T(C-C)		
748		746	746		748	π <sub>CC</sub>		
657		659	559		665	δ <sub>CC</sub> / VPF6		

<sup>1</sup> Atribuições Nakamoto (2009b)

TABELA 7- VALORES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE L4 E SUAS ATRIBUIÇÕES

L4 pó	Sem Trat.	Trat. a 55°C	Trat. a 140°C	Trat. a 55°C + UV <sup>a</sup>	Calculado	Atribuições
<b>Filmes LB L4- IRRAS</b>						
1731	1731	1739	1731	1733	1812	VC=O
-	1708/1689/ 1677/1668	1693/1666	1693/1666	1699/1687/ 1670/1652	1666	VCC py
-	1658/1645	-	-	1647	1645	VCCbenz, N=N
-	-	-	-	1637	1643/1631	VCC fenol
-	-	-	-	-	1630/1619	VCCpy, VCCbenz,
1584	1598/1585	1589	1585	1587	-	VCC
-	1568/1550	1566	-	1577/1568	1573	VCC py, VCC benz, N=N
-	1529	1550	1546/1531	1558/1550/1542	1535	VCC fenol, VCH2
-	1521/1512	-	-	1521/1506	1524/1507	VCC py, VCC benz, N=N
1496	1496	1500	1500	1498/1490	1501/ 1493	VCN, VCH2
-	-	-	-	1490/1488	1488	VCH2 sy
1473	1481	-	-	1471	1472/1471	VCC fenol, VCH2
1464	1469	1469	1469	-	1469	VCH3
-	1461/1454	-	-	1456	1455	VCC benz, VCN Benz, N=N
-	-	-	-	1446	1444	VCC py, VCN py
1429	1431	1431	1431	1434	1433	VCC fenol, VCH2
1415	1417	-	-	-	1418/1412/1410	Veter, VCH2
1400	1400	1404	-	1400	1401/1400/1396	VCH2, VCH3
1380	-	1384	1388	1388	1391/1384	VCC fenol, VCH2
-	1377	-	-	-	1378	VCH2
-	-	-	-	1375	1375	VCC benz, VCH py
1363	1361	-	-	1361	1368/1351	VCH2
-	-	-	-	-	1353/1349	VCC fenol, VCH2
1338	1340	1338	1338	1340	1340	VCH2
-	-	-	-	-	1335	VCH, VCC ou CN, (aro)*
1321	1323	-	-	-	1323/1322	VCC ou CN (aro)*
1313	1309	-	-	1319/1301	1301	VCHar, VCO
-	1298/1280/ 1267	1276	1272	1290/1280/ 1269	1294/1276/1273/ 1272/1268	VCOC
1238	1251/1234	1245	1249/1238	1251/1238	1250/1245/1243/ 1235/1231	VCCar, VCOC
1224	-	1222	-	-	1225/1223/1222	VCOC
1209	1211	-	-	1217	1213/1212	Véster/ VCH2
1197	1199	1195/1191	1191	1199/1190	1199	Véster, VCHar
-	1176/1164	-	-	1176/1164	1171/1168	δCHar, δCH2
1147	1147	1145	1145	1143	1154/1148/1141	δCHar, δCH2
1130	-	-	-	1128	-	δCHar, δCH2
1122	1124/1116/ 1105	1126	1118	1118/1107	1112/1110/1107	δCHar, δCH2

TABELA 8 - VALORES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE FTIR DO **RuL4** E SUAS ATRIBUIÇÕES

<b>Azo1 Cuba</b>	<b>Azo2 cuba</b>	<b>L4 cuba</b>	<b>RuL4 cuba</b>	<b>RuL4 LB</b>	<b>Atribuições</b>
<b>Número de onda / cm<sup>-1</sup></b>					
2974	2962	2966	2959	-	VasCH2
2931	2920	2924	2918	2924	VasCH2
2866	-	-	2878	-	VaCH3
-	2858	2858	2851	2853	VaCH2
-	-	1739	1732	1734	vCO (C=O)
-	1590	-	-	1590	vCC (aromático)
1496	1500	-	-	-	VCN
-	1473	1469	1469	1455	VCN
1415	1419	1431	1431	1428	vCC (aromático)
-	-	-	-	1336	VCN
-	1242	-	-	1261	VCOC
-	-	1199	1184	1187	<b>Ester</b>
-	-	1130	-	1141	δ <sub>CH</sub>
1099	-	-	1103	1117	VPF6
-	-	-	-	842	π <sub>CH</sub>
-	-	-	-	765	π <sub>CC</sub> / VPF6

<sup>1</sup> Atribuições Nakamoto (2009b)



## APÊNDICE 2- ESPECTROS DE RMN DE $^1\text{H}$

FIGURA 1 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz) do **azo2** em  $\text{CDCl}_3$ , (1) antes da irradiação (2) após a irradiação. Os quadros vermelhos correspondentes aos H que aparecem após a isomerização da amostra com luz UV; as setas indicam os sinais que correspondem aos isômeros

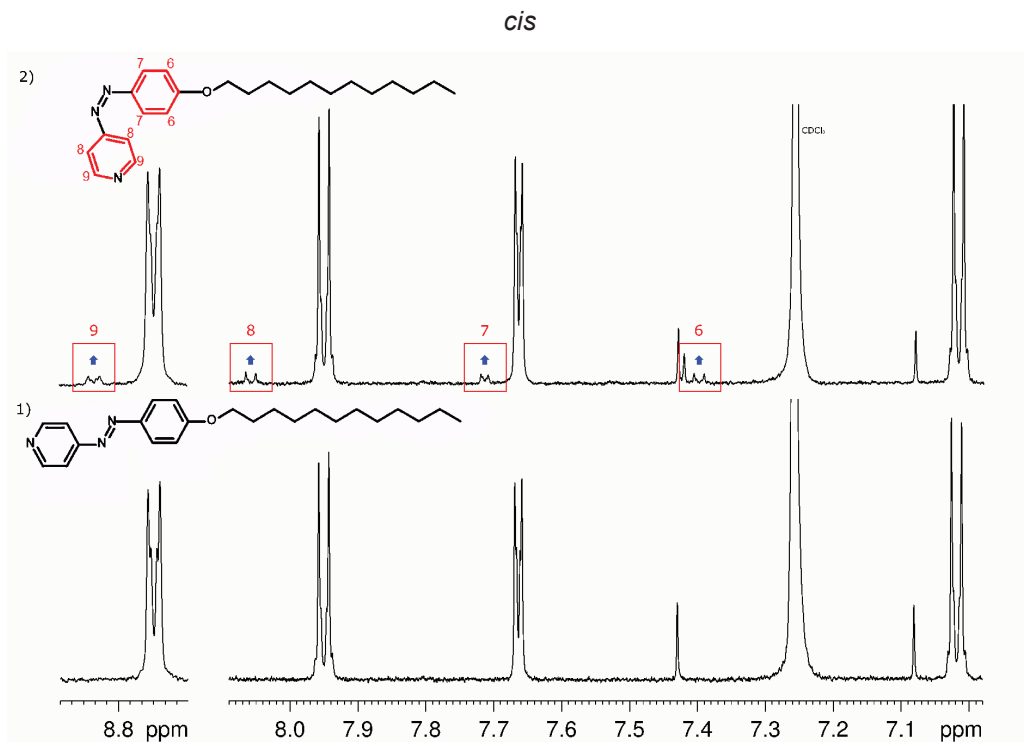


FIGURA 2 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz) do **azo2** em  $\text{CDCl}_3$ , (1) antes da irradiação (2) após a irradiação. Os quadros vermelhos correspondentes aos H que aparecem após a isomerização da amostra com luz UV; as setas indicam os sinais que correspondem aos isômeros

