

## Estudo espectroscópico de filmes multicamadas Langmuir-Blodgett de ligantes piridínicos de cadeia longa e seus complexos de 2,2'-bipiridinarutênio.

Denize M. Hoffmeister<sup>1</sup> (PG), Jaqueline Pazinato<sup>1</sup> (PG), Karine P. Naidek<sup>1</sup> (PG), Eduard Westphal<sup>2</sup> (PQ), Hugo Gallardo<sup>2</sup> (PQ), Herbert Winnischofer\* (PQ), e-mail: hwin@ufpr.br.

1. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Cep. 81531-980.

2. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Cep. 88040-900.

Palavras Chave: Auto-organização, Langmuir-Blodgett, filmes finos, espectroscopia.

### Introdução

A estrutura molecular de filmes finos é de grande interesse devido às propriedades espectroscópicas e possíveis aplicações tecnológicas. Filmes Langmuir-Blodgett (LB) são de particular interesse, pois a alta organização molecular proporciona propriedades eletrônicas e espectroscópicas únicas. Devido à anisometria dos filmes, que é resultado da orientação definida das espécies nos arranjos, surgem propriedades espectroscópicas (vibracional e eletrônica) dependentes da direção, assim como a formação de agregados J- e/ou H<sup>1</sup>. Agregados J- ocorrem quando as moléculas estão arranjadas de forma que os momentos de transição dos monômeros estão paralelos, resultando no deslocamento batocrômico da banda de absorção. No agregado H (H: hipsocrômico), os momentos de transição estão perpendiculares. Nesse estudo, nós caracterizamos filmes LB de ligantes piridínicos de cadeia longa: 4,4'-dodeciloxifenilazopiridina (1); 4,2'-dodeciloxifenilazopiridina (2), 4,4'-dodeciloxifeniletinilpiridina (3), 4,4'-dodeciloxifeniloxadiazolpiridina (4) 4,2'-dodeciloxifeniloxadiazolpiridina (5) por espectroscopia UV-vis, Raman e FTIR por refletância com luz polarizada, bem como dos seus complexos derivados de 2,2'-bispiridinaclororutênio(II). Os resultados, comparados com os das espécies em solução ou na forma de pó, evidenciaram a auto-organização molecular nos filmes.

### Resultados e Discussão

Para todos os ligantes estudados foram observados deslocamentos hipsocrômicos nos máximos de absorção das bandas  $\pi-\pi^*$  dos filmes LB em comparação aos espectros em solução. Os ligantes "lineares" exibiram maiores valores de deslocamento; enquanto que (1) exibiu o maior deslocamento, em que o máximo da banda  $\pi-\pi^*$  em solução encontra-se em 356 nm, no filme LB o máximo foi deslocado para 290 nm ( $\Delta\lambda = 66$  nm), para o ligante (4)  $\Delta\lambda$  foi de 21 nm e para (5)  $\Delta\lambda$  foi 37<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

de apenas 14 nm. Em todos os casos, as bandas possuem mais de um componente, especialmente ombros deslocados para maiores comprimentos de onda, sugerindo a presença também de agregados J-. Por outro lado, os filmes dos complexos não exibiram deslocamentos. Os complexos possuem áreas moleculares superiores aos ligantes livres, por ex., o complexo Rubipy(1) possui  $A = 251 \text{ \AA}^2$  enquanto (1) possui  $A = 66 \text{ \AA}^2$ . O incremento na área por molécula é atribuída ao volume da unidade Rubipy. Como conseqüência, no filme organizado, os grupos azopiridina ficam suficientemente afastados, evitando a interação entre os momentos de transição dos monômeros.

Os complexos de Rubipy exibem efeito Raman ressonante quando excitados na banda MLCT. Ao se comparar os espectros Raman de Rubipy(1) no filme e do pó, observou-se intensificação (1,58x) nos modos simétricos de estiramento dos grupos azopiridina. Isso foi atribuído a organização no filme, onde (1) estão paralelos entre si e os modos simétricos paralelos à direção das moléculas são favorecidos.

Os ligantes "lineares" exibiram espectros FTIR mais intensos com luz polarizada em p- (paralela a normal) enquanto que (2), (4) e (5) exibiram mais intensos em s-, sugerindo que esses três ligantes se orientam deitados sobre a superfície, provavelmente devido à presença do nitrogênio na posição lateral da molécula. A orientação dos complexos é a mesma dos ligantes livres.

### Conclusões

Os resultados demonstram efeitos espectroscópicos dos filmes devido à auto-organização molecular. A estrutura molecular induz o tipo de organização em detrimento à pressão exercida na deposição dos filmes.

### Agradecimentos

Capes, CNPq. Ivo Hümmelgen pela sua ajuda.

<sup>1</sup> Taniike, K., Matsumoto, T., Sato, T., Ozaki, Y., Nakashima, K., Iriyama, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15508.