

Estudo Comparativo de Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de complexos mono e binuclear bifosfínicos de rutênio.

Poliana M. dos Santos^{*1} (IC), Bianca Sandrino¹ (IC), Christiana A. Pessôa¹ (PQ), Alexandre Camilo Jr², Alzir A. Batista³ (PQ), Osvaldo N. Oliveira Jr⁴ (PQ), Karen Wohnrath¹ (PQ). *poli_macedo@hotmail.com

¹DEQUIM, UEPG, Av. Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brasil; ²Departamento de Física/UEPG; ³DQ, UFSCar, CP 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil; ⁴IFSC, USP, CP 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

Palavras Chave: Filmes de Langmuir, Langmuir-Blodgett, Rutênio.

Introdução

Estudos recentes mostram que a utilização de compostos inorgânicos, especificamente complexos de rutênio, na forma de filmes ultrafinos altamente ordenados, como filmes de Langmuir-Blodgett (LB), são utilizados para obtenção de sensores eletroquímicos. Os filmes LB de complexos de rutênio têm sido estudados devido à estabilidade e durabilidade apresentada por tais tipos de moléculas, quando imobilizadas em substratos sólidos. Portanto, a utilização da técnica LB para a obtenção de filmes com complexos inéditos de rutênio é o objetivo do nosso trabalho. Os complexos de rutênio utilizados serão o mononuclear $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4,4'\text{-bipy})]$, e o binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$, onde $\text{dppb} = 1,4\text{-bis}(\text{difenilfosfina})\text{butano}$ e $4,4'\text{-bipy} = 4,4'\text{-bipiridina}$.

Resultados e Discussão

Os complexos com estruturas similares, mono e binuclear de rutênio, foram dissolvidos em clorofórmio e espalhados sobre subfase de água ultrapura (18,2 M Ω cm) em uma Cuba KSV5000. Após a otimização da formação do filme de Langmuir dos complexos, transferiu-se estas monocamadas para o substrato ITO, com deposição do tipo Y, a uma pressão de 25 mPa, originando filmes LB de 1, 5, 11, 15 e 31 camadas.

Na análise do filme de Langmuir, observou-se primeiramente que ambos complexos formam monocamadas condensadas (Figura 1).

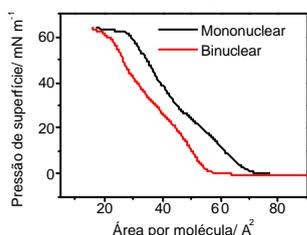


Figura 1. Isoterma de pressão de superfície para uma monocamada de Langmuir para o complexo (—) mononuclear e (—) binuclear de rutênio.

Traçou-se uma linha perpendicular à curva das isotermas, estimando-se a área ocupada pelos compostos sobre a subfase aquosa, sendo observada

uma área de 75 e 60 Å² para o complexo mono e binuclear, respectivamente. Utilizando-se cálculos refinados com dinâmica molecular (hamiltoniano MM+), observou-se uma área de 85 Å² para o complexo binuclear, devido à tendência da molécula em dobrar-se ao meio através do anel bipiridínico, resultando em uma diminuição da sua área. Este fato explica a menor área ocupada do complexo binuclear quando comparada com o mononuclear em subfase aquosa.

Os voltamogramas cíclicos (VC) dos filmes LB dos complexos mono e binuclear foram obtidos em solução de KCl (pH 1,0) utilizando-se três eletrodos: Pt como contra-eletródo, Ag/AgCl como referência, e os filmes LB sobre ITO como eletrodos de trabalho. Nos VC apresentados na Figura 2(A e B), verificou-se a presença de um par redox reversível atribuído ao processo $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$, com valores de $E_{1/2}$ de 0,22 e 0,26 mV (50 mV.s⁻¹) para o complexo mono e binuclear, respectivamente.

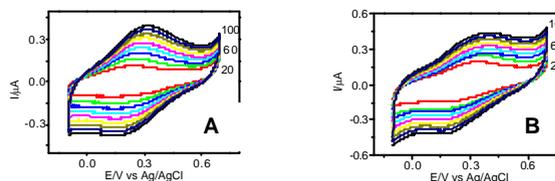


Figura 2. VC dos filmes LB (11 camadas) dos complexos (A) mono e (B) binuclear, em diferentes velocidades de varredura (20 a 100 mV.s⁻¹).

Tais filmes apresentaram uma dependência linear entre a corrente de pico anódico com as $v^{1/2}$, indicando um processo influenciado pela difusão dos íons do eletrólito nos filmes.

Conclusões

Os compostos apresentaram comportamento similar tanto na forma de filme de Langmuir, verificadas através de suas isotermas, como na forma de LB, onde seus perfis voltamétricos indicaram que a coordenação de mais um centro metálico não afeta a resposta eletroquímica.

Agradecimentos

Fundação Araucária e CNPq