

Caracterizações eletroquímicas e morfológicas de filmes LB de complexos mono- e tris- {4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina} derivados de $[Ru_3O(Ac)_6]^+$ (Ac = acetato).

Karine P. Naidek^{1*} (PG), Eduard Westphal² (PG), Gilmar Conte² (PG), Hugo A. G. Olmedo² (PQ), Ivo A. Hummelgen³ (PQ), Marcelo Nakamura⁴ (PQ), Koiti Araki⁴ (PQ), Henrique E. Toma⁴ (PQ), Herbert Winnischofer¹ (PQ). *karinenaidek@yahoo.com.br

1. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química. 2. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química. 3. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Física. 4. Universidade de São Paulo, Instituto de Química.

Palavras Chave: Langmuir-Blodgett, rutênio, eletroquímica, AFM.

Introdução

Filmes nanoestruturados vem sendo foco de diversos estudos devido às propriedades que surgem na interface da escala nanométrica, as quais apresentam aplicações em dispositivos fotovoltaicos, fotoeletroquímicos eletrocromáticos, sensores eletroquímicos entre outros.

O estudo do nosso grupo de pesquisa é voltado para dois complexos derivados de $[Ru_3O(Ac)_6]^+$ contendo ligante 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina (**L**), um na proporção 1:1 (**1**) e o segundo 1:3 (**2**). O objetivo deste trabalho é a investigação das propriedades de simetria dos dois complexos na formação de filmes LB e as propriedades eletrônicas dos complexos trinucleares associados ao ligante azo derivado. Os compostos foram caracterizados por espectrometria de massa (ESI-TOF-Q), FTIR, espectroscopia Raman e UV-vis. Os filmes LB obtidos foram caracterizados por técnicas de PM-FT-IRRAS, espectroscopia Raman, microscopia AFM e medidas eletroquímicas

Resultados e Discussão

Filmes LB dos derivados de acetato de rutênio foram gerados pela deposição de 18 camadas sobre FTO e silício.

Os filmes apresentaram-se bastante homogêneos com diferenças no tamanho das estruturas encontradas, para o (**1**) são da ordem entre 80 a 100 nm e para (**2**) são da ordem de 170 nm. Essas diferenças indicam diferentes orientações entre os filmes e suportam as atribuições anteriores.

Os voltamogramas cíclicos dos filmes (**1**) exibiu um único processo com $E_{1/2} = 71,5$ mV (vs referência), atribuído ao par redox Ru_3O^+/Ru_3O (ou $Ru^{III}Ru^{III}Ru^{III}/Ru^{III}Ru^{III}Ru^{II}$). Os picos apresentam-se alargados e a separação entre os mesmos é de 0,11 V. A intensidade da corrente de pico (i_p) é diretamente proporcional a velocidade de varredura (v). Os filmes de (**2**) necessitam de um condicionamento prévio, durante o qual ocorre o deslocamento dos picos e a sua definição, além da corrente capacitiva decair. Nos primeiros

voltamogramas obtidos é observado um $E_{1/2} = 0,287$ V (vs referência) com separação entre picos de 0,54 V (vs referência) e após o condicionamento o valor passa a ser $E_{1/2} = 0,183$ V (vs referência) e separação entre picos de 0,09 V. O número de monocamadas eletroativas foi estimado a partir dos dados de VC combinados aos das isotermas de Langmuir. Os resultados indicaram um baixo número de sítios que efetivamente participam no processo redox.

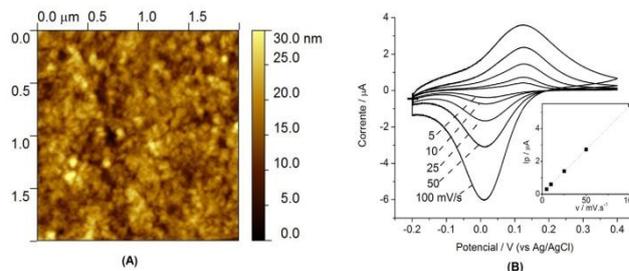


Figura 1. : Imagem de AFM de contato intermitente do filme (**1**) de 18 monocamadas sob silício (A) e : voltamogramas cíclicos do filme (**1**) de 18 monocamadas sobre FTO a 5, 10, 25, 50 e 100 $mV \cdot s^{-1}$, KNO_3 $0,5 \text{ mol} \cdot dm^{-3}$ (B).

Conclusões

As imagens topográficas indicaram que os filmes são bastante homogêneos, sendo que (**1**) apresenta estruturas menores do que (**2**), e suportaram as atribuições feitas com base nos resultados de LB e IRRAS.

Os experimentos de eletroquímica mostraram que os compostos apresentam comportamentos diferentes, uma vez que (**2**) necessita que o filme seja condicionado, para que apresente comportamento reprodutível. Combinando os dados de eletroquímica com dados obtidos em experimentos de LB foi possível se determinar o número de monocamadas envolvidas no processo redox.

Agradecimentos

CNPq e UFPR.