

Filmes de Langmuir-Blodgett de dois isômeros contendo unidade oxadiazolil-piridina e de seus complexos com areno-rutênio (II).

Denize M. Hoffmeister^{1*} (PG), Karine P. Naidek¹ (PG), Eduard Westphal² (PG), Hugo A. Gallardo Olmedo² (PQ), Ivo A. Hümmelgen³ (PQ), Herbert Winnischofer¹ (PQ)

¹Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química Universidade Federal do Paraná,, ²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, ³Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná. * denizemh@yahoo.com.br

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

Introdução

A técnica de LB produz filmes com elevado grau de orientação e organização estrutural através da dissolução, dispersão e transferência da superfície da água para um substrato sólido. Atualmente, diversos materiais são empregados na técnica de LB^[1,2] para deposição de forma controlada. Sistemas moleculares que proporcionam auto-organização, aliado a presença de sítios metálicos despertam grande interesse em diversos campos da nanotecnologia.

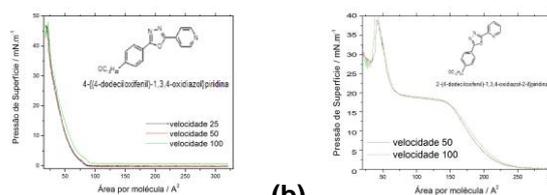
O presente trabalho focou no estudo de filmes LB de duas moléculas: 4-((4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxidiazol)piridina e 2-((4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxidiazol-2-il)piridina, e seus complexos com η^6 -arenorutênio(II). Os materiais foram caracterizados por isotermas de Langmuir, AFM, PM-FTIRRAS.

Resultados e Discussão

O complexo precursor $[(\eta^6\text{-areno})\text{CIRu}_2\text{Cl}_2]$ foi sintetizado pela dissolução de 0,85g de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 50mL de etanol. Adicionou-se 3mL de 1,3-ciclohexadieno. A mistura foi deixada sob agitação a 45°C por 4 horas. O sólido foi lavado com etanol e seco. O composto contendo a unidade $[(\eta^6\text{-areno})\text{CIRu}_2\text{Cl}_2]$ previamente sintetizado foi coordenado ao ligante 4-((4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxidiazol)piridina (1) e também ao 2-((4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxidiazol-2-il)piridina (2) através da adição de 1mmol do arenorutênio com 1 mmol do ligante em 20mL de tetrahydrofurano, deixado em refluxo por 6 horas, formando os complexos I e II, respectivamente. Por fim o precipitado foi lavado com uma mistura de 1:1 etanol/THF.

A isoterma do ligante 1 apresenta, próximo à pressão de 30mN m⁻¹, uma leve mudança na inclinação da curva, que pode ser interpretada como transição de fase de líquido expandido para líquido condensado. A pressão de superfície máxima foi de 45mN m⁻¹. A área média ocupada pela molécula por 1 foi de 40Å². Na isoterma do ligante 2, os resultados foram diferenciados. Observou-se próximo à pressão de 20mN m⁻¹ uma mudança na inclinação da curva, (fase de líquido expandido para líquido condensado). Foi observado um aumento da pressão de superfície em valores mais altos de área que no ligante 1 (fase líquida expandida). O colapso

aparece acima de 45mN.m⁻¹. A área média ocupada pela molécula 2 foi de 83 Å².



(a) **Figura 1.** Isoterma da variação de velocidade: (a) 4-((4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxidiazol)piridina (1), (b) 2-((4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxidiazol-2-il)piridina (2).

A coordenação do complexo de rutênio aos ligantes provocou alterações nas curvas isotermas. A alteração mais drástica foi observada em relação ao ligante 1. A isoterma de I apresenta mudança de fase próximo à pressão de 20mN.m⁻¹ (líquido expandido para líquido condensado). O colapso aparece acima de 42mN.m⁻¹. A área média ocupada pela molécula passou para aproximadamente 240 Å². Já o complexo II possui comportamento similar ao ligante 2 na fase líquido condensado. O colapso aparece acima de 35mN.m⁻¹. A área média ocupada é de 165 Å².

Os espectros FT-IRRAS dos filmes suportados sobre Au mostraram sinais mais intensificados na polarização perpendicular. As imagens de AFM sugeriram que os filmes são constituídos por placas, provavelmente devido a baixa interação dos materiais com a superfície.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que a coordenação dos ligantes ao complexo precursor resulta em alterações nas características de polaridade das moléculas envolvidas, influenciando nas isotermas e, consequentemente, na característica do filme LB, demonstrado pelos resultados de FT-IRRAS e AFM. Estudos de variação das condições de deposição desses filmes estão em andamento.

Agradecimentos

CAPES/ REUNI, CNPq, UFPR.

¹ Yuhua Ni, R. R. Puthenkivilakom, and Q. Huo, *Langmuir* **2004**, *20*, 2765-2771

² M. Shimomura, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 295-339.