**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROPRIEDADES DA N, N'-DI (2-
FOSFONOETIL) NAFTALENO DIIMIDA EM
SOLUÇÃO E EM FILMES AUTO-MONTADOS À
BASE DE ZIRCÔNIO**

NOME: Magali Aparecida Rodrigues

ÁREA: Físico-Química

NÍVEL: Doutorado

ORIENTADOR: Prof. Dr. Mário José Politi

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Sérgio Brochsztain

**SÃO PAULO
21/06/2000**

DEDALUS - Acervo - CQ

30100004044

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

R696p Rodrigues, Magali Aparecida
Propriedades da N, N' – DI (2-fosfonoetil) naftaleno diimida
em solução e em filmes auto-montados à base de zircônio /
Magali Aparecida Rodrigues. -- São Paulo, 2000.
123p. #

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Politi, Mário José

Co-orientador: Brochsztain, Sérgio

1. Química de superfície : Físico-química 2. Eletroquímica
3. Termodinâmica I. T. II. Politi, Mário José, orientador.
III. Brochsztain, Sérgio, co-orientador.

541.3453 CDD

***"Propriedades da N, N' D' (2-fosfonoetil)
Naftaleno Diimida em Solução e em Filmes Auto-
Montados à Base de Zircônio".***

**MAGALI APARECIDA
RODRIGUE**

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau
de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Prof. Dr. MÁRIO JOSÉ POLITI
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. KOITI ARAKI
IQ - USP

Prof. Dr. WATSON LOH
IQ - UNICAMP

Prof. Dr. OSVALDO NOVAES DE OLIVEIRA JUNIOR
IFSC - USP

Prof. Dr. DENISE FREITAS SIQUEIRA PETRI
IQ - USP

SÃO PAULO
14 DE JULHO DE 2000.

**Dedico com muito carinho este trabalho
aos meus pais (João e Elis), meu noivo
(Marcelo) e aos meus irmãos (Márcia e
Rubens).**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Mário José Politti, pela orientação, dedicação e apóio.

Ao Prof. Dr Sérgio Brochsztain, pela co-orientação, por suas discussões profundas e enriquecedoras.

Ao Prof. Dr. Marcelo Porto Bemquerer, por todo apóio durante meu doutorado, principalmente para escrever a minha tese.

Ao Prof. Dr. Mauricio S. Baptista, pela colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^a Dra.Teresa Cristina Barros, pela colaboração principalmente no início do meu doutorado.

À Prof^a.Denise S. Petri, pela colaboração com as medidas de elipsometria.

Ao Prof. Dr.Sebastião G. S. Filho do LSI, pela colaboração com as medidas de AFM.

Ao Greg, pela colaboração e discussão com as medidas de voltametria cíclica.

Ao Prof. Dr. Henrique E. Toma, por ceder o seu laboratório para medidas de Voltametria cíclica.

À Prof^a Dra,Teresa Lumi Froid do Instituto de física, pela colaboração com as medidas de EPR.

À Silvia Maria Baptista de Souza, pelo apóio e amizade.

À Sumika Kiyota, pelo apóio e amizade.

Aos Professores Dra Iolanda M. Cuccovia, Dr. Hernan Chaimovich, Dr. Pedro S. Araújo, por manterem sempre abertas as portas do laboratório para o desenvolvimento do meu trabalho.

À Elizabeti e a Silvia, por serem sempre muito prestativas.

Aos amigos de trabalho, Marcos, Chien, Tiago, Carla, Toma, Patrícia, Neuzinha, Ivone, Flavio, Fabio, Paula, Guilherme, Davi, Valdecir, Márcia, Sandra, Lílian e Erick, pelo companheirismo e amizade.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

ÍNDICE

1.INTRODUÇÃO.....	001
1.1 Estruturas supramoleculares e aplicações de nanotecnologia molecular.....	001
1.2 Técnicas de formação de filmes.....	006
1.3 Diimidas naftálicas como moléculas precursoras de novos materiais.....	019
1.4 Princípios teóricos dos métodos analíticos.....	027
OBJETIVOS.....	035
2.MATERIAIS E MÉTODOS.....	036
2.1. Materiais e equipamentos.....	036
2.2. Métodos analíticos.....	038
2.3. Métodos preparativos.....	042
3.RESULTADOS.....	045
3.1. Síntese do DPN.....	046
3.2. Estudos fotofísicos do DPN em solução.....	049
3.3. Redução do DPN.....	060
3.4. Filmes finos à base de Zr do DPN (FFZrDPN).....	064
3.5. Redução das FFZrDPN.....	077
3.6. comparação da fotoquímica dos FFZrDPN com a fotoquímica do DPN em solução.....	081
3.7. Camadas de fosfonato de Zircônio do DPN (ZrDPN).....	087
4.DISSCUSSÃO.....	090
4.1. Estudos fotofísicos do DPN.....	090
4.2. Redução do DPN.....	094
4.3. Filmes finos à base de zircônio do DPN (FFZrDPN).....	099

4.4.Camadas à base de Zircônio do DPN (ZrDPN).....	104
CONCLUSÕES.....	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
APÊNDICE I.....	119
APÊNDICE II.....	122

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de propriedades de estruturas supramoleculares (nanoestruturas) e algumas áreas de aplicações.....	002
Figura 2. Exemplo de estrutura supramolecular que pode ser utilizada como equipamentos fotovoltaicos (<i>Jortner & Ratner, 1997</i>).....	004
Figura 3. Exemplo de material molecular que pode ser utilizado como diodo emissor de luz (<i>Jortner & Ratner, 1997</i>).....	005
Figura 4. Diagrama representativo da formação de filme L.B.....	007
Figura 5. Seqüência de etapas para construção de filme auto-montado em superfície hidroxilada.....	010
Figura 6. Exemplo de filme auto-montado sobre o ITO.....	011
Figura 7. A. Camada de fosfato de zircônio do tipo α . B. Camada de fosfonato de zircônio do tipo α	013
Figura 8. Organização das camadas de fosfonato de zircônio que podem ser espaçadas através de intercalação de grupos aromáticos e hidroxilas formando microporos.....	013
Figura 9. Modelo estrutural de camadas de fosfonato de zircônio do tipo γ	014
Figura 10. Etapas para formação dos filmes finos à base de zircônio (FFZrP) sobre superfície hidroxilada.....	015

Figura 11. Imobilização de polímeros em filmes de fosfonatos à base de zircônio.....	016
Figura 12. Filme de diazobenzeno auto-montado sobre fosfonato de zircônio.....	017
Figura 13. Formula estrutural da diimida naftálica.....	019
Figura 14. Processos de reduções das diimidas naftálicas e dos viologênios.....	021
Figura 15. A. Formação da banda de transferência de carga. B. Ilustração esquemática da formação do empilhado.....	022
Figura 16. Estrutura supramolecular (tipo bastão) baseada em uma imida e uma diimida aromática.....	025
Figura 17. Dendrímero modificado periféricamente com derivado catiônico de naftaleno-diimida.....	026
Figura 18. Representação dos componentes essenciais de um microscópio de força atômica.....	028
Figura 19. Representação de um elipsômetro.....	030
Figura 20. Esboço das reflexões e transmissões para interfaces múltiplas, com os meios 1, 2 e 3.....	032
Figura 21- Aparelho de fotólise de relâmpago a laser.....	033
Figura 22. Aparelho de lente térmica de feixe duplo.....	034

Figura 23 . Aparelho para medir a condutividade de pó	023
Figura 24. Curva de titulação potenciométrica do DPN.....	049
Figura 25. A- Espectro de excitação de 6×10^{-3} M DPN com a emissão fixa a 420 nm, B. espectro de emissão de 6×10^{-3} M do DPN com excitação fixa a 310 nm.....	050
Figura 26. Espectro de absorção do DPN em acetonitrila em duas concentrações diferentes. A. $5,6 \times 10^{-7}$ M e B. $7,2 \times 10^{-6}$ M.....	051
Figura 27. Espectros de absorção do DPN em pH diferentes. pH: A. pH= 10,1 (0,01 M tampão borato), B. pH 7,1 (0,01 M tampão fosfato) e C. pH=1,0 (0,1 M HClO ₄).....	053
Figura 28. Espectro de emissão de fluorescência em diferentes pH.....	054
Figura 29. Gráfico de rendimento quântico de fluorescência (ϕ_f) do DPN em função do pH.....	055
Figura 30. Variação de absorbância a 490 nm obtida por Fotolise de relâmpago (encontra-se no eixo ordenado do lado esquerdo) e por lente térmica (eixo direito) em função do tempo.....	056
Figura 31. Sinal do transiente obtido por lente térmica em diferentes pH na presença de oxigênio. [DPN] = $1,2 \times 10^{-7}$ M, λ_{exc} =355 nm e 2mJ/pulso.....	058
Figura 32. A. Espectro de absorção do transiente (triplete) em pH < 1 e B. Espectro de absorção do transiente (triplete) em 0,1 M de tampão pirofosfato, pH=4.....	059

Figura 33. A. Espectro de absorção de 9×10^{-6} mM do DPN em água. B. Espectro de absorção de 9×10^{-6} mM do DPN em água na presença de 6,6 mmols de ditionito de sódio.....	060
Figura 34. Espectro de absorção de $2,7 \times 10^{-5}$ mM de DPN com a variação na quantidade de ditionito de sódio de 1,1 mmol a 4,4 mmol.....	061
Figura 35. Voltamograma do DPN em solução aquosa de cloreto de sódio 0,1M (tampão fosfato pH=7).....	062
Figura 36. Espectros de absorção do DPN (3×10^{-6} M) em tampão fosfato (pH=7) na presença de DABCO (6×10^{-5} M) em diferentes tempos de irradiação com luz de xônio.....	063
Figura 37. Representação da obtenção dos FFZrDP em diferentes substratos (quartzo, vidro BK7, silício e ouro).....	065
Figura 38. Espectros de absorção do FFZrDPN em vidro BK7.....	066
Figura 39. Absorbância do filme ($\lambda=355$ nm) de fosfonato de zircônio do DPN em função do número de camadas depositadas.....	066
Figura 40. Espessura dos filmes de fosfonato de zircônio do DPN sobre a superfície de silício em função do número de camadas.....	067
Figura 41. A. Espectro de emissão de fluorescência normalizados do DPN em água e B. Espectro de emissão do FFZrDPN com dezesseis camadas do DPN sobre o quartzo (Tempo de deposição do DPN de dez minutos).....	068

Figura 42. A e B. Imagens da topografia do FFZrDP contendo vinte camadas sobre silício (tempo de deposição do DPN foi de dez minutos).....	069
Figura 43. A e B. Imagens da topografia do FFZrDP contendo seis camadas DPN sobre vidro BK7 . Tempo de deposição do DPN foi de dez minutos.....	071
Figura 44. A e B. Imagens da topografia do FFZrDP contendo seis camadas de DPN sobre vidro BK7. Tempo de deposição do DPN foi de uma hora.....	072
Figura 45. A e B. Imagens da topografia do FFZrDP contendo seis camadas de DPN sobre vidro BK7. Tempo de deposição do DPN foi de duas horas.....	073
Figura 46. A e B. Imagens da topografia do FFZrDP contendo seis camadas de DPN sobre vidro BK7. Tempo de deposição do DPN foi de três horas.....	074
Figura 47. A e B. Imagens da topografia do FFZrDP contendo seis camadas DPN sobre vidro BK7 .Tempo de deposição do DPN foi de quatro horas.....	075
Figura 48. A e B. Imagens da topografia do FFZrDP contendo seis camadas de DPN sobr vidro BK7. Tempo de deposição do DPN foi de oito horas.....	076
Figura 49. Voltamograma cíclico do FFZrPDPN sobre a superfície do ouro em acetonitrila.....	078
Figura 50. Voltamogramas cíclicas do FFZrPDPN sobre a superfície do ouro em acetonitrila com a variação das velocidades verreduras (1:5mV/s; 2:10mV/s; 3:20mV/s; :50mV/s).....	079

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Dados obtidos para ^1H -RMN do DPN em D_2O	047
Tabela 2. Resultados de análise elementar do DPN.....	047
Tabela 3. Resultados da análise de fosfato do DPN.....	048
Tabela 4. Valores de comprimento de onda de absorção máximo $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ e de emissão máxima $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ do DPN em solução aquosa a $6 \times 10^{-6}\text{M}$ e valores de absortividade molar a 383 nm (ϵ_{max}).....	052
Tabela 5. Tabela de valores da rugosidade do FFZrDPN em função do tempo de deposição do DPN sobre o quartzo. Para medidas utilizou-se um microscopia de força atômica com velocidade de varredura de 2,44 Hz.....	070
Tabela 6. Potenciais de redução para derivados de diimidaz naftálicas (I).....	096
Tabela 7. Máximos de absorção no visível e no infra-vermelho próximo do composto I (Tabela 6) em solução aquosa.....	098

ABREVIATURAS

α -Zr-	Camadas de fosfato de zircônio do tipo α
γ -Zr-	Camadas de fosfato de zircônio do tipo γ
AFM-	Microscopia de força atômica
APTS-	Amino-propil-trietóxisilano
ASTM-	Microscopia de tunelamento
BK7-	Vidros/Borosilicato
C-	Carotenóide
C ₁₆ BPA-	H ₂ O ₃ P-(CH ₂) ₁₆ -PO ₃ H
DABCO-	Diazo-biciclo[2.2.2]octano
DMF- <i>N, N</i> -	dimetilformamida
DPN-	<i>N, N'</i> -BIS-2-(fosfono-etil)-naftaleno diimida
FF-	Fotólise de relâmpago
FFZrPR-	Filmes finos de fosfonato de zircônio sobre substratos
FFZrDPN-	Filmes finos à base de zircônio de DPN
FFZrPV-	Filmes finos de fosfonato de zircônio do metil vialogênio
ISC-	Cruzamento intersistema de tripleto para singlete
ITO-	Eletrodo de ouro recoberto com óxido de estanho dopado com índio
LB-	Langmuir-Blodgett
P-	Porfirina
Q ₁ e Q ₂ -	Quinonas
RMN-	Ressonância magnética nuclear
SA-	Auto-montagem ou auto-montado
TRTL-	Lente térmica resolvida no tempo

Zr(DPN)-Camadas micro-cristalinas à base de zircônio do DPN
Zr(DPN)^{•-}-. Ânion radical das camadas micro-cristalinas à base de zircônio do DPN
ZrPV- .Camadas de fosfonato de zircônio de pó micro-cristalino do metil vialogênio
ZrPR-Camadas de fosfonato de zircônio na forma de pó micro-cristalino

ABSTRACT

The new diimide *N, N'*-bis-(2-phosphoethyl)-1,4,5,8-naphthalenediimide (DPN) was synthesized by reaction of 2-aminoethylphosphonic acid with the compound 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride. This molecule was characterized by ^1H -RMN, elemental analysis, potentiometric titration and phosphorus analysis.

By photophysical and photochemical studies of DPN in solution, it was verified that DPN is in monomeric form in aqueous solution and DPN is in an aggregated state in organic solvents. When the fluorescence spectra in aqueous media show a sharp decrease in the fluorescence quantum yield (Φ_f) with the increase in pH. By laser flash photolysis and thermal lensing, it was verified that this reduction of Φ_f with the increase pH can be attributed to an increment in the intersystem crossing processes when the pH increased.

The zirconium phosphonate thin films formed from 1,4,5,8-naphthalene diimides were assembled on quartz, borosilicate glass (BK7), silicon or gold. The film growth was followed by absorption spectroscopy on quartz and BK7 and by ellipsometry on silicon substrate. The oxidation and reduction properties of the films were studied by cyclic voltammetry of films deposited on gold. Photophysical and photochemical data revealed that the films were photosensitive, giving rise to products derived by radical reactions.

On the other hand, when the DPN radical was precipitated with Zr^{4+} in solution, micro-crystals were obtained which stabilized the radical in the presence of air for several days.

RESUMO

Sintetizou-se uma nova diimida naftálica difosfônica, a *N, N*-bis(2-fosfonetil)naftaleno diimida (DPN), pela reação do dianidrido 1,4,5,5-naftálico com o ácido 2-aminoetil-fosfônico. Essa molécula foi caracterizada por H-RMN, micro-análise, titulação potenciométrica e análise de fosfato.

Através de estudos fotofísicos e fotoquímicos do DPN em solução verificou-se que essas moléculas encontravam-se na forma monomérica em água e na forma de agregados em solventes orgânicos. Verificou-se que o rendimento quântico de fluorescência ϕ_f dessa molécula é dependente do pH do meio, uma vez que ocorre diminuição do ϕ_f com aumento do pH. Por estudos com fotólise de relâmpago e por experimentos de lente térmica resolvida no tempo, verificou-se que a diminuição do ϕ_f com aumento do pH. Por estudos com fotólise de relâmpago e por experimentos de lente térmica resolvida no tempo, verificou-se que a diminuição ϕ_f é causada principalmente por um aumento no cruzamento intersistema, de singleto a tripleto.

Multicamadas à base de zircônio (*Mallouk et al. 1987*) do DPN foram obtidas substratos como vidro, silício e ouro. O crescimento de filmes em vidro foi acompanhado por espectroscopia de absorção e em filmes sobre o silício por elipsometria. Sobre a superfície de ouro, foram estudadas as propriedades de oxido-redução do filme por voltametria cíclica. Por estudos fotofísicos desses filmes depositados em vidro, verificou-se que os mesmos eram fotoativos, formando produtos fotoquímicos por processos radicalares.

Por outro lado, quando se preparou micro-cristais, precipitando-se o radical do DPN com o zircônio em solução, observou-se por espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (EPR) que estas estruturas micro-cristalinas estabilizavam o radical do DPN em presença de ar por vários dias.

1 INTRODUÇÃO

1.1 ESTRUTURAS SUPRAMOLECULARES E APLICAÇÕES DE NANOTECNOLOGIA MOLECULAR

Os transistores à base de silício e a sua incorporação em circuitos integrados causaram uma grande revolução na área da micro-eletrônica nas últimas décadas. Atualmente os componentes eletrônicos já se encontram em escala micrométrica. Tendo em vista a diminuição do custo e resposta mais rápida para esses equipamentos o objetivo é alcançar a escala nanométrica. Dada a possibilidade de aplicação de materiais moleculares (nanomateriais) nesta área, uma revolução tecnológica ainda maior esta por vir. Esses materiais poderão permitir a obtenção de equipamentos com dimensões físicas muito pequenas e com custo mais baixo (*Olson, 2000*).

A nanotecnologia vem seguindo dois caminhos diferentes. Um deles conhecido como abordagem através da engenharia que enfatiza a miniaturização progressiva de equipamentos e sistemas já existentes em escalas macro e micrométrica. A outra é conhecida como abordagem molecular, onde ocorre a construção de equipamentos em escala nanométrica através da organização de átomos e moléculas em sistemas supramoleculares (*Toma, 2000; Stupp et al., 1997; Philp & Stoddart, 1996*).

Os sistemas supramoleculares são estruturas complexas, formadas pela associação física e/ou químicas de muitas espécies químicas (*Philp & Stoddart, 1996*). Este tipo de estrutura pode exibir propriedades que estão além das propriedades das moléculas ou dos átomos precursores. Neste contexto, as estruturas supramoleculares podem ser definidas como a química além da molécula. Essas superestruturas podem apresentar diversas propriedades, tais como: i) a

supercondutividade, como, por exemplo, nos fios moleculares e metais moleculares (Ward, 1996); ii) propriedades químicas, fotofísicas e eletroquímicas, que podem contribuir para o reconhecimento molecular (Willner & Katz, 2000), iii) superpolarizabilidade que pode causar mudanças na propriedade da onda eletromagnética refletida, gerando a denominada óptica não linear (Delaire & Nakatani, 2000), iv) fotoelétrica, onde uma fonte de luz pode ser transformada em corrente elétrica, ou uma corrente elétrica pode ser transformada em luz (Shirota et al. 2000).

A **Figura 1** resume as propriedades mais importantes de estruturas supramoleculares e as suas áreas de aplicação.

Figura 1. Exemplos de propriedades de estruturas supramoleculares (nanoestruturas) e algumas áreas de aplicação. (Os termos escritos em negritos estão especificando as propriedades dos materiais).

Dentro desta gama de possibilidades o enfoque do presente trabalho está voltado às estruturas supramoleculares que possuem propriedades fotoelétricas (*Liu & Bard, 1999; Langer et al., 1998*), ou seja, materiais que são fotoativos e eletroativos ao mesmo tempo. Esta propriedade pode ser aplicada principalmente na obtenção de equipamentos eletrônicos como os eletroluminescentes, os fotovoltaicos e os fotocromicos, que serão mais bem definidos a seguir.

Materiais moleculares fotovoltaicos (*Shirota et al. 2000*). Um exemplo de um material fotovoltaico é uma camada ou multicamada de um semicondutor orgânico que é obtida na interface de dois eletrodos metálicos ou entre dois filmes orgânicos com potenciais de oxidação e redução adequados. Neste caso, quando ocorre a absorção de um fóton com energia superior à energia da transição entre as bandas de valência e de condução, ocorre a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Estas cargas podem ser separadas através da difusão para os eletrodos metálicos ou para os filmes condutores orgânicos com potenciais de oxidação e redução adequados. A **Figura 2** exemplifica uma supermolécula que pode ser aplicada como material fotovoltaico. Neste caso, a porfirina (P) é a molécula susceptível à foto-excitação por luz. O estado eletrônico excitado gerado deverá causar a redução das quinonas (Q1 e Q2) e a oxidação do carotenóide (C), levando à estabilização das cargas nos extremos da molécula, que por sua vez, pode ser denominada um dipolo gigante (**Esquema I**). Os materiais fotovoltaicos apresentam aplicações práticas, tais como no armazenamento de energia e como elaboração de conversores de energia.

Figura 2. Exemplo de uma supermolécula que pode ser utilizada como equipamentos fotovoltaicos (Jortner & Ratner, 1997).

Esquema I

Materiais moleculares eletroluminescentes (Gao, 1999; Yin et al, 1998); A estrutura dos materiais denominados eletroluminescentes é geralmente constituída de mono ou multicamadas de filmes finos orgânicos dispostos entre dois eletrodos. A diferença de potencial entre os dois eletrodos causa uma migração das cargas para o filme contendo grupos cromóforos, gerando um estado excitado de C ou D, seguido por emissão de luminescência (**Figura 3**). Nesta figura está apresentado um material eletroluminescente constituído de um eletrodo de ouro conectado por filmes finos (A, B, C e D) um eletrodo de vidro recoberto com óxido de índio dopado com estanho (ITO).

Figura 3. Exemplo de material molecular que pode ser utilizado como diodo emissor de luz (Jortner & Ratner, 1997). A diimida perilênica (A) e o corante Azo (B) são utilizadas como moléculas condutoras. O complexo organo-metálico (C) e a diimida perilênica (D) são as foto-ativas. Os números entre parênteses indicam as espessuras dos filmes.

Materiais moleculares fotocromáticos (*Shirota, 2000, Jortner & Rotner, 1997*): Tal fenômeno ocorre quando a oxidação ou redução pela ação da luz causa uma mudança de cor no material. Materiais derivados do viologênio, ftalocianinas metálicas e polímeros com sistema de conjugação π têm sido estudados como materiais com propriedades eletrocromáticas. Estes materiais podem ser utilizados em visores coloridos e em vidros fotocromáticos.

1.2. TÉCNICAS DE FORMAÇÃO DE FILMES.

Pode-se verificar uma grande diversidade de estruturas supramoleculares reportada na literatura, variando desde micelas e vesículas a dendrímeros e compostos de intercalação (*Nguyen & Iverson, 1999*). Contudo, dentro do contexto das estruturas supramoleculares que apresentam funções fotoelétricas, os filmes obtidos pelas técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e de auto-montagem (S.A.) apresentam importância especial, uma vez que estes podem fornecer uma direção bem definida para o fluxo de cargas. Estas metodologias serão discutidas a seguir.

Filmes de Langmuir e Blodgett: A técnica de Langmuir-Blodgett (*Blodgett & Langmuir, 1937*) é utilizada para a transferência de monocamadas de anfifílicos da interface água-ar (ou líquido-gás em sentido mais geral) para um substrato sólido. Para a formação de filmes de Langmuir-Blodgett inicialmente é necessária a obtenção de uma monocamada de anfifílicos na superfície aquosa (*Cammarata et al., 1992*). Estes filmes são obtidos através da deposição do anfifílico sobre uma subfase aquosa, onde a parte hidrocarbônica está voltada para a interface com o ar e a cabeça hidrofílica está em contato com a subfase aquosa. Neste estágio o filme é

considerado como estando no estado gasoso. O filme de Langmuir-Blodgett é obtido pela passagem de substratos sólidos através da monocamada. As multicamadas são obtidas pela repetição deste procedimento diversas vezes (Ulman, 1991). A **Figura 4** mostra um exemplo de formação de filme LB, através da transferência do anfifílico da interface ar-água para um substrato sólido (hidrofílico) por sua emersão da subfase aquosa.

Figura 4. Diagrama representativo da formação de filme Langmuir-Blodgett, constituído de uma camada de um anfifílico sobre um substrato hidrofílico.

Podem-se obter diferentes tipos de filmes de Langmuir Blodgett dependendo do tipo de substrato (hidrofóbico ou hidrofílico), do tipo de detergente e se o substrato é emerso ou submergido através do filme insolúvel (*Ulman, 1991*). Ainda que esta técnica seja de grande importância para a ciência dos materiais, ela apresenta algumas limitações visto que além de ser necessária a manipulação mecânica (sistemas de barreiras) para a compressão da monocamada, os filmes formados por essa técnica são altamente sensíveis à contaminação do meio externo e pouco resistentes a solventes.

Filmes auto-montados: Na tentativa de suprir as limitações do filme de Langmuir-Blodgett surgiu a técnica de auto-montagem (*Zhong & Porter, 1995*). Em auto-montagem (S. A.) a formação do filme ocorre espontaneamente, dispensando manipulação mecânica. Ao contrário dos filmes de Langmuir Blodgett as principais interações envolvidas durante a formação dos filmes auto-montados são interações fortes como ligações covalentes e iônicas, permitindo assim a obtenção de filmes bastante resistentes (*Bain & Whitesides, 1989*). Podem ser citados como exemplos de filmes auto-montados: *i)* os organo-silanos que se ligam covalentemente a um grupo hidroxila presente em superfícies como vidro, óxido de silício, ou óxido de alumínio III (*Mrksic & Whitesides, 1996*); *ii)* os alcanotióis que se coordenam ao ouro, à prata e ao cobre (*Bein, 1992*); e *iii)* os ácidos carboxílicos que formam ligações iônicas com os óxidos metálicos (*Bein, 1992*). Deve-se notar que para formação das multicamadas subseqüentes é necessário que a extremidade não conectada ao substrato contenha um grupo funcional que permitirá a continuidade de formação de próxima camada. A **Figura 5** exemplifica a formação de multicamada auto-montada. Neste exemplo, parte-se de um substrato com uma superfície

hidroxilada que sofre uma quimisorção por reagir com o 7-hepteno-tricloro-silano (Ulman, 1991). A dupla ligação da primeira camada formada é em seguida hidratada, obtendo-se uma nova superfície hidroxilada que irá novamente reagir com o alquil-silano para formar a segunda camada. As multicamadas são obtidas pela repetição sucessiva dos passos (i) e (ii).

Existe um grande interesse no desenvolvimento de formação de filmes auto-montados sobre superfícies condutoras tendo em vista a aplicabilidade dos mesmos. Recentemente foi descrita a formação de filme sobre a superfície do ITO (*Yoon et al., 1999*). Tendo em vista a sua transparência aliada à sua condutividade, o ITO é um material versátil tanto para aplicações em estudos fotofísicos quanto para tecnologia (*Kulkarni et. al., 1997*). A partir da forte interação entre agrupamentos amina e o ITO *Yoon et al. (1999)* obtiveram filmes auto-montados de p-nitrobenzaldeído (**Figura 6**). A quimisorção do p-nitrobenzaldeído foi quantificada por espectroscopia no ultravioleta.

Filmes auto-montados de fosfato e fosfonato de zircônio: Um exemplo marcante em técnicas de auto-montagem são as camadas de metais tetravalentes (usualmente o zircônio) associados aos grupos fosfatos ou fosfonatos. Dependendo do tipo de estrutura cristalográfica, cristais de fosfato ou fosfonato de zircônio podem ser classificados, como do tipo α ou γ (*Clearfield, 1988*).

Figura 5. Seqüência de etapas para construção de filme auto-montado em superfície hidroxilada.

Figura 6. Exemplo de filme auto-montado sobre o ITO.

No caso das estruturas do tipo α , elas consistem de um plano de átomos metálicos que se ligam ao grupo fosfato ou fosfonato de forma que os átomos de zircônio fiquem localizados entres duas camadas de fosfatos ou fosfonatos (*Alberti et al 1978; Alberti e. al., 1985*). O átomo metálico é coordenado octaedricamente aos átomos de oxigênio dos fosfonatos, onde três oxigênios ligam-se a três átomos do íon metálico (**Figura 7**). Quando se utiliza o fosfato, ocorre a formação de um espaçamento entre as camadas onde se encontram os grupos OH (*Figura 7A*). Este tipo de estrutura tem propriedades de um trocador de cátions semelhante às propriedades das argilas e dos zeólitos (*Thomas, 1993*), e ainda como transportadores de prótons (*Atwood et al., 1991; Clearfield, 1998*). Podem ser citados alguns exemplos de aplicações dessas camadas como compostos de intercalação. Um deles é o trabalho de *Kumar et al. (1993)* que verificaram a formação do excímero de um derivado catiônico do antraceno ligado às camadas de

α -Zr. Neste exemplo sugere-se que as ligações do antraceno com a camada induzem a formação do excímero. Um segundo exemplo vem do estudo de *Kumar & Chaudhari (1994)* que verificaram um aumento na transferência de carga entre os derivados catiônicos do naftaleno, do antraceno e do perileno quando ligados às camadas de α -Zr₃. *Kumar & Chaudhari (2000)* conseguiram imobilizar proteínas nas estruturas de α -ZrP. Verificou-se que as mesmas mantiveram as suas atividades, e em casos específicos a atividade apresentou-se maior do que as atividades em solução. Um aspecto bastante importante nessas camadas é a possibilidade de serem obtidas estruturas do α -Zr onde R é um grupo orgânico. Neste caso o zircônio deverá reagir com o di-fosfonato de interesse para formar a estrutura (**Figura 7B**). *Clearfield (1998)* revisou a química das camadas de fosfonatos de zircônio como materiais porosos. Esses materiais podem apresentar aplicações práticas, como a obtenção de peneiras moleculares, a elaboração de catalisadores de reação e a obtenção de materiais para cromatografia. Na **Figura 8** exemplifica-se uma camada de fosfonato de zircônio contendo grupos aromáticos e hidroxilas, formando microporos. Dada a possibilidade de intercalar uma diversidade de grupos orgânicos nestas camadas, acredita-se na possibilidade de controle no tamanho da porosidade desses materiais.

Figura 7. A.Camada de fosfato de zircônio do tipo α . B.Camada de fosfonato de zircônio do tipo α .

Figura 8. Organização das camadas de fosfonato de zircônio que podem ser espaçadas através de intercalação de grupos aromáticos e hidroxilas formando micro-poros.

O segundo tipo de camada de fosfato de zircônio é a denominada γZrP . As camadas do tipo γ possuem a fórmula $\text{ZrPO}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e a sua estrutura cristalográfica é totalmente diferente da αZrP (Kijima, *et. al.*, 1996; Poojary *et al.*, 1995). Para as camadas de fosfonato de zircônio do tipo γ , entretanto, não é possível obter a estrutura do tipo $\text{Zr}(\text{RPO}_3)_2$ sendo possível obter somente estruturas do tipo $\gamma\text{ZrPO}_4\text{RPO}_2\text{OH}$, uma vez que cada átomo de zircônio liga-se a quatro oxigênios de quatro fosfatos conforme mostrado na **Figura 9**.

Figura 9. Modelo estrutural de camadas de fosfonato de zircônio do tipo γ .

Baseados nas camadas de fosfonatos metálicos acima descritas, Mallouk *et al.*, (1987) desenvolveram uma técnica de formação de filmes múltiplos sobre substrato sólido. A montagem dos filmes finos primeiramente requer que uma molécula que contenha a função fosfato ou fosfonato seja ancorada ao substrato.

Para isso, geralmente grupos funcionais como os aminos e as hidroxilas são fosforilados, através da reação com POCl_3 . As multicamadas são preparadas pela coordenação do metal (Zr^{4+}) ao composto orgânico α, ω - bis-ácido-fosfônico. O processo de formação deste tipo de filmes múltiplos está exemplificado na **Figura 10**.

Figura 10. Etapas para a formação dos filmes finos à base de zircônio (FFZrP) sobre superfície hidroxilada.

Por sua vez, *Kohli and Blanchard (1999)* utilizaram a técnica desenvolvida por *Mallouk et al (1987)* para a construção de polímeros ancorados na superfície do silício (**Figura 11**). Neste exemplo obteve-se um polímero pela reação de I e II na presença de um iniciador radicalar.

Figura 11. Imobilização de polímeros em filmes de fosfonatos à base de zircônio.

Katz *et. al.*, (1991) otimizaram esta técnica para montar filmes de diazobenzeno sobre uma superfície transparente (**Figura 12**). Estes filmes apresentam propriedades de interesse em óptica não linear, NLO, (Delaire & Nakatani 2000). Verificou-se que quando estes filmes eram irradiados com pulso de luz intenso ocorria a geração da segunda harmônica da frequência do pulso (Katz *et. al.*, 1991).

Figura 12. Filme de diazobenzeno auto-montado sobre fosfonato de zircônio.

Por sua vez, *Vermeulem et al. (1993)* obtiveram estruturas de fosfonatos de zircônio onde a parte orgânica era o metil-viologênio (ZrPV) na forma de um pó microcristalino. Quando essas camadas eram fotoreduzidas, verificou-se a formação do cátion radical do metil-viologênio. Neste tipo de estrutura o cátion radical do metil-viologênio permaneceu estável durante várias horas. Verificou-se, entretanto, em filmes finos de fosfonatos de zircônio do viologênio (FFZrPV) crescidos sobre quartzo conforme descrito por *Mallouk et al. (1987)* que o cátion radical não mostrou a mesma estabilidade apresentada anteriormente. A explicação para esse comportamento é que as ZrPV na forma de um pó micro-cristalino sendo mais densa (maior número de molécula por área) que as FFZRPV impede a difusão do oxigênio no interstício do interior da camada.

Como pode ser observado em todos os exemplos de materiais citados, ocorre a montagem da(s) molécula(s) previamente escolhida(s) dentro das estruturas supramoleculares. Para escolher esta molécula é necessário considerar as suas propriedades físicas e químicas e compatibilizá-las com as qualidades que se espera obter dos materiais. Por exemplo, para os materiais fotoelétricos o aspecto mais importante é verificar se a molécula é fotossensível e possui potenciais de oxidação e redução adequados no estado excitado, ou seja, deve ocorrer uma separação de carga efetiva na molécula. Na próxima seção serão apresentadas as propriedades das diimidaz naftálicas, que são moléculas que vêm tendo aplicação crescente na área de ciência de materiais.

1.3. DIIMIDAS NAFTÁLICAS COMO MOLÉCULAS PRECURSORAS DE NOVOS MATERIAIS.

O primeiro passo para obtenção de um material molecular é ter em mãos as moléculas precursoras. Para a fotoeletrônica essas moléculas devem ser fotossensíveis e devem ter potenciais de oxidação e de redução adequados. Moléculas como as ftalocianinas, as naftalocianinas e os pigmentos perilênicos e os viologênios são compostos que já estão bem estabelecidos na área de materiais moleculares fotoeletrônicos (*Law, 1993*). Uma classe de moléculas que vem emergindo nos últimos anos nesta área são as diimidas naftálicas (**Figura 13**). Um dos fatores que levaram a aplicabilidade das diimidas naftálicas na área de ciências de materiais é a facilidade em variar os grupos R por síntese orgânica. Esse aspecto apresenta-se útil na obtenção de estruturas supramoleculares com diimidas como moléculas precursoras (*Miller et al., 1995a*).

Diimida naftálica

1

Figura 13. Formula estrutural da diimida naftálica.

Porém a propriedade mais importante das diimidas em relação à obtenção de materiais é a capacidade de seus derivados sofrerem reduções químicas, eletroquímicas e fotoquímicas reversíveis formando radicais estáveis reversivelmente (*Penneau, et al., 1991*). A estabilidade do radical formado pelas imidas naftálicas (*Miller et al. 1993*) é similar a aquela do radical formado a partir do metil-viologênio (*Kamata, et al., 1999*) (**Figura 14**).

As diimidas naftálicas (**Figura 13**) quando reduzidas são capazes de formar empilhamento do tipo π . O empilhamento π é referido como bandas de condução formadas pela sobreposição dos mais altos orbitais moleculares ocupados (HOMO) das moléculas (**Figura 15**). Quando as diimidas encontram-se nesta condição e em estado sólido (*Miller et. al., 1999*) elas possuem propriedades semelhantes aos materiais conhecidos como metais moleculares (*Marks, 1985; Bryce and Murph, 1984,*), ou seja, moléculas orgânicas que apresentam condução similar aos metais. Para ocorrer à condução no empilhamento π é necessária uma mistura de valência, ou seja, as moléculas dentro do empilhado deverão encontrar-se parcialmente oxidadas ou reduzidas (*Marks, 1985; Bryce and Murph, 1984*). Desta forma, é necessário que exista no meio uma molécula doadora e uma receptora de elétrons para ocorrer à mistura de valência. No caso das diimidas naftálicas o ânion radical deve funcionar como molécula doadora e a diimida no estado fundamental como receptora de elétrons.

Figura 14. Processos de reduções das diimidas naftálicas e dos viologênios. A. diimida naftálica e B. dialquil viologênio.

Figura 15. A. Formação do dímero π . B. Ilustração esquemática da formação do empilhado.

Zhong et al. (1992) e *Miller & Mann (1996)* verificaram as propriedades dos derivados das diimidas quando reduzidas com ditionito de sódio. Neste caso apareciam no espectro de absorção as bandas características do ânion radical ($\lambda=475$ nm), do diânion ($\lambda=590$ nm), do dímero (1100 nm) e acima de 1100 nm apareciam bandas atribuídas ao empilhamento π . Dois picos foram observados por voltametrias cíclicas, os quais são correspondentes ao ânion radical e ao diânion. Em ambos os casos as reduções foram reversíveis (*Penneau & Miller, 1991*).

Aveline et al. (1997) verificaram que as diimidas são capazes de formar um transiente radicalar, mesmo na ausência do redutor, quando as mesmas são fotolisadas. Sugeriu-se como justificativa para este comportamento que a diimida do estado tripleto

poderia estar reagindo com a diimida no estado fundamental, formando o ânion radical.

Já se podem verificar na literatura trabalhos utilizando diimidas naftálicas como as moléculas precursoras de estruturas supramoleculares (*Miller & Mann, 1996*). O trabalho pioneiro com diimidas naftálicas na área de ciências de materiais foi o de *Miller et. al. (1993)*. Neste caso, o derivado aniônico da diimida naftálica (I) e o poli-(dialildimetilamônia) (II) foram depositados (**Esquema II**) sobre a superfície de um eletrodo. Depois de removido da superfície do eletrodo, o filme obtido apresentou condutividade elétrica e propriedades ópticas anisótropicas, ou seja, estas propriedades variavam conforme o filme era orientado durante as medidas.

Por sua vez, *Green & Fox (1995)* verificaram a formação do ânion radical com tempo de vida maior que 200 μ s. Neste caso a diimida naftálica foi ligada a um nitróxido (tempol). Quando essa molécula era excitada fotoquimicamente ocorria a transferência de elétrons intramolecularmente do nitróxido para a diimida conforme o **Esquema III**, causando a redução da diimida. Este tipo de estrutura pode ser interessante para aplicação em conversores de energia.

Esquema II

Esquema III

II

Um trabalho bastante interessante foi o desenvolvido por *Greenfield et al. (1996)*, que estudaram o comportamento de moléculas baseadas em imidas e diimidas aromáticas (tipo bastão) quando expostas à luz (**Figura 16**). Observou-se que quando imida naftálica (ANI) era excitada, ocorria uma transferência de carga da diimida naftálica (NI) para o p-metóxi-anilina (MeOAn), formando um dipolo gigante com tempo de vida de 310 ns.

Figura 16. Estrutura supramolecular (tipo bastão) baseada em uma imida e uma diimida aromática. Quando o cromóforo ANI é excitado ocorre uma transferência de carga do NI para MeOAn.

Com o objetivo de verificar a agregação das diimidas naftálicas (dímero π e empilhamento π) em estruturas tridimensionais, obteve-se o dendrímero de uma poliamidoamina, conhecido como PAMAM, modificado periféricamente com um derivado catiônico de naftaleno-diimida (**Figura 17**). Verificou-se que quando dendrímeros deste tipo eram reduzidos por ditionito de sódio ou eletroquimicamente, eles formavam o ânion radical e agregavam-se formando o dímero π e o empilhamento π (Tabakovic et al. 1997; Duan et al., 1995; Miller et al. 1995b).

Figura 17. Dendrímero modificado periféricamente com derivado catiônico de naftaleno-diimida.

1.4 PRINCÍPIOS TEÓRICOS DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Na área de filmes e nanomateriais a quantidade de material a ser analisada quase sempre é pequena. Em consequência são necessárias ferramentas adequadas para proceder à análise. Desta forma, técnicas como microscopia, elipsometria, e os métodos tradicionais da fotofísica, fotoquímica e eletroquímica quase sempre são indispensáveis. A microscopia de varredura é uma técnica que pode fornecer informação da topografia do filme formado (*Heinz & Hoh, 1999*). A elipsometria permite conhecer a espessura do filme e acompanhar o crescimento de multicamadas (*Vedam, 1998*). As técnicas de fotofísica, fotoquímica e eletroquímica podem fornecer informações importantes tanto para ajudar na caracterização da estrutura como das funções dos novos materiais obtidos (*Kaschak et al., 1999*). Apresentaremos nesta secção de forma sucinta os princípios teóricos de algumas das técnicas, utilizadas no decorrer deste trabalho.

Microscopia de Força Atômica (AFM). A microscopia de força atômica é baseada na força de interação da ponta de um microscópio com os átomos da amostra quando a ponta percorre a amostra (**Figura 18**). Em AFM são detectadas perturbações que ocorrem no “cantilever” enquanto a amostra é varrida pela ponta (*Hansma et al, 1988; Takano et al., 1999*). A AFM é derivada da técnica de microscopia de tunelamento (STM), que é baseada na ejeção de elétrons da ponta para a amostra. A AFM e a STM são técnicas que podem resolver detalhes da superfície em escala atômica (*Hansma, 1988*). A grande vantagem da AFM em relação a STM é o fato da primeira não apresentar necessidade de que a amostra seja condutora. Em STM somente é possível trabalhar com amostra não condutora quando um filme fino de um material

condutor é depositado sobre a amostra. Porém, este procedimento diminui a resolução. Os componentes básicos de um microscópio de força atômica (**Figura 18**) são a ponta de prova, o “cantilever” e um sensor de perturbações no “cantilever”. Existem dois modos principais de operação. A ponta pode mantê-lo em contacto contínuo (modo contacto) com a amostra ou através de contactos periódicos (modo “typing”) entre a ponta e a amostra. O segundo modo de operação é geralmente utilizado para amostras que podem ser destruídas pelo contacto direto com a ponta (geralmente amostras biológicas).

Figura 18. Representação dos componentes essenciais de um microscópio de força atômica.

Elipsometria: A Elipsometria é uma técnica utilizada para determinar a espessura e o índice de refração de filmes. Esta técnica está baseada na diferença entre os estados de polarização dos feixes da luz incidente e da luz refletida em um material (*Ulman, 1999; Harland, 1993; Bein, 1992*). Conceitualmente em um elipsômetro típico (**Figura 19**) uma luz monocromática (geralmente luz de laser) passa através de um polarizador e incide obliquamente sobre o material. A luz refletida pelo material é polarizada elipticamente. Essa luz passa por outro polarizador que a converte a uma nova luz polarizada linearmente. O ângulo de polarização geralmente é determinado por um analisador.

Através da elipsometria determinam-se os parâmetros Δ e Ψ . O valor da espessura do filme é determinado através de cálculos computacionais.

O termo Δ é definido como a diferença de fase entre a luz incidente e a luz refletida para os componentes paralelos (**p**) e perpendiculares (**s**) ao plano de incidência da luz. O termo Ψ está relacionado com o coeficiente de reflexão considerando uma interface múltipla: substrato, filme e ar, mostrado na **Figura 20**.

Figura 19. Representação de um elipsômetro. Os componentes básicos de um elipsômetro são um laser, dois polarizadores, um analisador e o detector.

A equação que relaciona estes coeficientes de reflexão está apresentada abaixo.

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{|R^p|}{|R^s|}$$

Por sua vez os coeficientes de reflexão para uma interface múltipla (R) são dados pelas **Equações** abaixo:

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-j2\beta)}$$

$$R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-j2\beta)}$$

Sendo r o coeficiente de reflexão de Fresnell. Os sobrescritos **s** e **p** referem-se aos componentes paralelo e perpendicular da luz em relação ao plano de incidência, os subscritos 1, 2 e 3 referem-se aos diferentes meios ar, filme e substrato esquematizados na **Figura 20** e o parâmetro β é dado pela equação a seguir:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \overline{N_2} \cos \phi_2$$

Onde λ é comprimento de onda da luz incidente, d é a espessura do filme e ϕ é mostrado na **Figura 20**. O termo N é o índice de refração complexo e pode ser definido como:

$$N = n + j\kappa$$

Sendo que n é igual ao índice de refração, e κ é o coeficiente de extinção do meio. Para um material dielétrico como o vidro onde nenhuma luz é absorvida $\kappa = 0$. j é o número complexo $(-0,5)^{0,5}$.

Figura 20. Esboço das reflexões e transmissões para interfaces múltiplas, com os meios 1, 2 e 3. Onde d é a espessura do filme, N_1 , N_2 , N_3 são os índices de refrações imaginários para os meios 1, 2, 3 respectivamente.

Fotólise de Relâmpago: A técnica de fotólise de relâmpago é utilizada para detectar espécies transientes por absorção, luminescência ou fotocorrente (Porter, 1997). Primeiro é necessário gerar a espécie transiente, através da incidência sobre a amostra de um pulso intenso de luz (geralmente a luz de laser). O instrumento de fotólise de relâmpago convencional trabalha na escala de microssegundos. Neste caso, a fonte de excitação é uma lâmpada de "flash" fotográfica que emite um pulso curto de luz, porém muito intenso. O "flash" deverá ser intenso o suficiente para produzir aproximadamente 10^{-6} M do transiente (Suppan; 1994). Estes transientes podem ser detectados através de um feixe de luz de monitoramento. Utilizando-se um laser pulsado no lugar do

"flash" fotográfico e mantendo-se o método de detecção tradicional, a escala de tempo pode alcançar nanossegundos. Atualmente com o avanço nos métodos de detecção existem aparelhos de fotólise relâmpago trabalhando na escala de picossegundos e de fentossegundos (*Porter, 1997*). A **Figura 21** mostra um diagrama de um aparelho de Fotólise de Relâmpago.

Figura 21- Aparelho de fotólise de relâmpago a laser. Onde F é o laser de excitação, B é o feixe de monitoramento, S é a cela da amostra, d é detector, M é o monocrômador e D é a fotomultiplicadora.

Lentes Térmicas: A espectrofotometria fototérmica está fundamentada na energia liberada na forma de calor por uma amostra, decorrente da absorção luminosa e do posterior decaimento não radiativo (*Baptista, 1999*). O aumento na temperatura, resultante do calor liberado, causa alterações na densidade do meio e conseqüentemente causa a formação de ondas de pressão e alterações no índice de refração do meio. A técnica de lente térmica (fototermia) mede alterações ocorridas em um feixe de laser causadas pela mudança no índice de refração do

meio com o aumento da temperatura. Existem muitas formas de se monitorar o efeito de lente térmica (Braslavsky & Heibel, 1992), contudo a forma mais conhecida é a lente térmica de feixe duplo. Neste método, são utilizados dois feixes de luz, um de excitação e o outro de monitoramento, os quais são posicionados perpendicularmente entre si. Um filtro dicróico promoverá o alinhamento entre os dois feixes (Figura 22). Utilizando-se um filtro apropriado, a luz de excitação é filtrada e somente a de monitoramento chega ao detector. O valor da eficiência não radiativa ϕ_{nr} pode ser determinado utilizando-se a Equação 1 do Apêndice 1.

Figura 22. Aparelho de lente térmica de feixe duplo. LE é feixe de excitação, LM é o feixe de monitoramento, L é a lente, S é o obturador, FD é o filtro dicróico, c é a cela da amostra, F.C. é o filtro, I é o íris e D é o detector.

OBJETIVOS

As diimidas naftálicas podem sofrer reduções químicas, eletroquímicas e fotoquímicas formando o ânion radical. Com base nesta propriedade e em sua versatilidade para modificação sintética, o objetivo deste trabalho é obter filmes finos à base de fosfonatos de zircônio (FFZrDPN) e de camadas de fosfonato de zircônio (ZrDPN) das diimidas naftálicas e estudar suas propriedades foto-eletricas. Para esse estudo, planejamos a síntese de uma nova diimida naftálica difosfonada, a N,N'-bis (2-fosfonoetil) naftaleno diimida (DPN). Os estudos fotofísicos e fotoquímicos do DPN em solução serão realizados primeiramente, uma vez que esta é uma molécula inédita. Os resultados obtidos darão subsídio para compreender as propriedades do DPN nos filmes e camadas.

DPN

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais utilizados para síntese do DPN, dianidrido 1, 4, 5, 8- naftálileno tetracarboxílico (Aldrich) e o ácido 2-amino-etano-fosfônico, eram todos de grau analíticos e foram utilizados sem purificação prévia. O solvente utilizado para esta síntese, a *N, N*-dimetilformamida, (Aldrich), foi destilado e mantido sob peneira molecular. O DPN foi caracterizado por ^1H -RMN (utilizou-se um espectrômetro Bruker AC 200) e por análise elementar, utilizando-se um aparelho da Perkin-Elmer modelo 240b.

Utilizaram-se para as análises de fosfato os seguintes materiais: ácido perclórico (Synth), molibdato de amônio (Merck), ácido ascórbico (Synth) e fosfato de potássio monobásico (Tennan Química). Estes reagentes foram utilizados sem purificação prévia. Para titulação potenciométrica do DPN utilizou-se hidróxido de sódio 1N padronizado da Merck.

Para as determinações fotofísicas do DPN utilizaram-se soluções aquosas preparadas com água bidestilada e desionizada por um sistema Milli-Q. Para preparar as soluções tampões foram utilizados os reagentes fosfato de sódio monobásico (Tennan Química), pirofosfato de sódio (Merck) e ácido bórico (Merck), todos com grau analítico. Os tampões foram preparados com 0,1 M de KClO_4 para controlar a força iônica ($\mu=0,1\text{M}$). Foi utilizada acetonitrila (Mallinckrodt) de grau espectroscópico.

Para as medidas de espectroscopia de absorção utilizou-se um espectrofômetro da Hitachi (modelo U-2000) e cubetas de quartzo de caminhos ópticos de 5 cm ou 1 cm. As medidas de fluorescência foram obtidas à temperatura ambiente utilizando-se um fluorímetro SPEX-DM-3000F em geometria de ângulo reto,

com aberturas das fendas de excitação e emissão de 0,3 mm e 0,7 mm, respectivamente. Os experimentos de fotólise de relâmpago (FF) e Lente Térmica Resolvida no Tempo (TRTL) foram feitos com a utilização do terceiro harmônico (355 nm) de um laser Nd:YAG (pulso de 20 ns) operando com 20 mJ/pulso. Para o experimento de fotólise de relâmpago foi utilizada uma luz pulsada de lâmpada de xenônio (150W) e para o experimento de Lente Térmica utilizou-se como luz de monitoramento um laser He:Ne alinhado colinearmente com o laser de excitação.

Para a redução química do DPN utilizou-se ditionito de sódio (Aldrich). Na fotoredução do DPN utilizou-se uma lâmpada de mercúrio de alta pressão. Em outros experimentos a redução foi catalisada por 2,2,2,2-diazabicyclo-octano (DABCO) da Aldrich. Nas medidas de voltametria cíclica utilizou-se um potenciostato da *Princeton Applied Reserach* modelo 283 e uma cela eletroquímica de quartzo.

Para a formação dos filmes, o substrato foi lavado com água Milli-Q. Tolueno (Aldrich), acetonitrila (Synth) e cloreto de fosforila (Aldrich) foram destilados e secos previamente. Os reagentes 3-amino-propano-trietóxi-silano (APTES), cloreto de zirconila (ZrOCl_2) e lutidina (ambos da Aldrich) eram de graus analíticos e foram utilizados sem tratamento prévio. Os substratos de vidro BK7 e quartzo foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Osvaldo N. Oliveira do laboratório de óptica do Departamento de Física da USP de São Carlos. O eletrodo de ouro foi obtido pela deposição de vapor de ouro sobre a superfície de vidro BK7, o qual forneceu um filme de ouro com 50 nm de espessura. As medidas de espessura do filme foram feitas utilizando-se um elipsômetro EL-X-02C da DRE-Dr'Ress Ellipsometerbau Jmbh. O ângulo de incidência do feixe foi de 70° com a reta normal à superfície. Para obtenção das micrografias utilizou-se um NanoScope contact AFM, com velocidade de varredura de 2,441Hz. As medidas de raio X foram feitas utilizando-se um Diffractometer Miniflex Rigaku e um porta-amostras de alumínio.

Os produtos fotoquímicos foram separados por uma coluna analítica de permeação em gel da Asohipak modelo GSM- 700 com tamanho das partículas de 9 μm .

2.2.MÉTODOS ANALÍTICOS

Análise de fosfato: Em quatro tubos de ensaio foram pesados aproximadamente $9,12 \times 10^{-6}$ mols de DPN e adicionou-se 0,4 mL de HClO_4 concentrado. Procedeu-se à mineralização do material utilizando-se um sistema de digestão constituído de um bloco de alumínio à temperatura de 180 °C por uma hora. Após resfriamento à temperatura ambiente adicionaram-se 1 mL de água e 0,4 mL de solução aquosa de molibdato de amônia a 1,25% (p/v). Em seguida adicionou-se 0,4 mL de ácido ascórbico a 3% (P/V) e a mistura de reação foi mantida em banho de água fervente durante cinco minutos. Após a solução ter atingido temperatura ambiente as absorbâncias foram lidas a 797 nm. As concentrações de fosfato foram obtidas com a utilização de uma curva padrão de absorbância em função da concentração. Utilizou-se como padrão o dihidrogênio de fosfato de potássio (KH_2PO_4).

Espectros de Absorção: Para determinação dos coeficientes de absorvidade molar (ϵ), preparou-se uma solução estoque do DPN na concentração de $7,8 \times 10^{-4}$ M em água. As medidas de absorção do DPN foram feitas em diferentes soluções: ácido perclórico 0,1N (pH=1,0), tampão fosfato 0,01N (pH=7,1), tampão borato 0,01N (pH=10,1) e acetonitrila. A força iônica (μ) dos tampões foi mantida em 0,1 pela adição de perclorato de sódio. Foram medidas as absorções do DPN em acetonitrila, variando-se a concentração do DPN. Em acetonitrila a concentração máxima foi de $7,2 \times 10^{-6}$ M, pois a DPN precipitava acima desta concentração. Em meio aquoso, a curva padrão foi estendida até $6,0 \times 10^{-4}$ M.

Espectros de Emissão. Os espectros de emissão em diferentes tampões foram determinados na mesma concentração (1×10^{-6} M) e com excitação a 310 nm. Utilizaram-se tampões fosfato pH 1,6; 2,7; e 2,9; pirofosfato pH 3,2; 4,9; 6,4 e 6,8; borax/borato a pH 7,2, 7,4, 7,7, 8,0, 8,1 e 8,8 e o tampão borato a pH 9,2. O rendimento quântico de fluorescência em água foi calculado em relação ao valor de 0,364 da 2,3-*N*-butil-naftalimida previamente determinado (Barros *et al.* 1993).

Fotólise de Relâmpago: As medidas de fotólise de relâmpago foram determinadas em pH 1 utilizando-se solução de 1M de HClO_4 e em pH 4 utilizando-se uma solução 0,01M tampão pirofosfato com a concentração de DPN de $1,8 \times 10^{-6}$ M em ambos os experimentos. O oxigênio foi removido das soluções por borbulhamento com argônio durante trinta minutos.

Lente Térmica: As medidas de Lente Térmica foram determinadas a pH 1 utilizando-se solução 0,1 M HClO_4 , a pH 4 em solução 0,01M de tampão pirofosfato e a pH=9 utilizando-se uma solução 0,01M de tampão borato. Em todos os casos a concentração de DPN foi de $1,2 \times 10^{-7}$ M. O aparelho para medidas de lente térmica foi montado conforme apresentado na **Figura 22**. A confiabilidade da instrumentação foi comprovada utilizando-se corantes padrões (dados mostrados no **Apêndice I**).

Redução química do DPN: Procedeu-se à redução de $9,0 \times 10^{-6}$ M de DPN pela adição de 6,6 mmols de ditionito de sódio a uma solução alcalina (pH = 8,5) da diimida. Em outro experimento a concentração do DPN foi aumentada para $2,7 \times 10^{-5}$ M e foram adicionadas alíquotas crescentes de solução de ditionito (correspondentes a quantidades de 1,1 mmol a 4,4 mmol).

Redução eletroquímica do DPN: Para a voltametria cíclica utilizou-se uma solução aquosa de DPN em pH 7 (tampão fosfato 0,01M). A velocidade de varredura foi de 100mV/s. Utilizaram-se os eletrodos de platina e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodos de trabalho e de referência, respectivamente.

Redução fotoquímica do DPN: A fotoredução do DPN (3×10^{-6} M) foi estudada em pH 7, utilizando-se tampão fosfato 0,01M na presença de 6×10^{-5} M de DABCO. O tempo de irradiação da solução variou de um a dez minutos. A solução foi tratada com argônio durante trinta minutos antes da irradiação. Utilizou-se para irradiação uma luz de xenônio em $\lambda=380$ nm.

Medidas de condutividade: As medidas de condutividade do DPN, ZrDPN e Zr(DPN)^{•-} foram obtidas através da utilização de um aparelho construído para medir condutividade em pó (*Wudl & Brycel, 1990*), montado pela oficina mecânica do Instituto de Química da USP, conforme esboça a **Figura 23**. As condutividades foram calculadas utilizando-se a equação:

$$\sigma = \frac{Il}{Va}$$

Onde σ é a condutividade, I é a corrente, V é o potencial aplicado, l é o comprimento da amostra no porta-amostras e a é o diâmetro do porta-amostras.

Fotoredução de FFZrDPN: A fotoredução dos filmes de DPN foi acompanhada por mudança nos espectros de absorção (faixa de λ de 300 nm a 1100) dos filmes com o

tempo (0,5 minuto a três horas) de irradiação em substrato de quartzo e BK7. Para irradiação dos filmes foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão.

Figura 23. Aparelho construído para medir a condutividade de pó. *(a)* Tubo capilar de vidro na qual a amostra é comprimida por dois pinos *(b)*, *(c)* parafusos aos quais é aplicado o potencial, *(d)* micrômetro e *(e)* suporte de teflon.

2.3. MÉTODOS PREPARATIVOS

Síntese do DPN: Uma mistura contendo 22 mg (0,08 mmol) do dianidrido 1,4,5,8 naftaleno-tetracarboxílico e 24 mg (0,19 mmol) do ácido 2-amino- etano-fosfônico em 5 mL de *N,N*-dimetilformamida foi mantida em refluxo durante 14 horas. Após resfriamento à temperatura ambiente, o sólido obtido foi filtrado e lavado com DMF e etanol e seco sob vácuo. O produto obtido foi caracterizado por ^1H RMN, por análise elementar e análise de fosfato (método do molibdato de amônia) e por titulação potenciométrica.

Formação dos materiais sólidos à base de zircônio do DPN (ZrDPN): Essas camadas foram obtidas pela reação do DPN com o cloreto de zirconila, por duas formas diferentes: i) Foi adicionado à solução aquosa do cloreto de zirconila, onde o zircônio estava complexado com ácido fluorídrico, uma quantidade equivalente de DPN. O zircônio reagiu lentamente, pois o DPN foi removido por arraste do ácido fluorídrico pelo nitrogênio gasoso durante uma semana. Obteve-se um pó micro-cristalino. ii) Quantidades equivalentes de DPN e de cloreto de zirconila foram misturadas e a precipitação do pó micro-cristalino procedeu-se imediatamente.

Formação dos materiais sólidos à base de zircônio com radical do DPN, $\text{Zr}(\text{DPN})^{\bullet-}$: Uma solução $7 \times 10^{-3}\text{M}$ de DPN foi irradiada durante cinco minutos com luz de mercúrio de alta pressão. Verificou-se através de espectro de absorção a presença do ânion radical. Posteriormente este foi precipitado utilizando uma quantidade equivalente de cloreto de zirconila. Obteve-se um pó de cor marrom escura.

2.3.1. PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS À BASE DE ZIRCÔNIO DO DPN FFZrDPN.

Limpeza: Inicialmente os substratos (placas de vidro BK7, quartzo e silício) foram lavados exaustivamente com detergente e com água bidestilada. Posteriormente este foi mergulhado durante 30 minutos em uma solução piranha (H_2O_2 30%: H_2SO_4 comercial; 3:1;v:v), mantendo-se a temperatura a 90°C (Cuidado—esta mistura é explosiva e altamente corrosiva).

Obtenção do substrato com os grupos amino e hidroxila terminais: As placas foram mantidas durante doze horas em contacto com uma solução a 2% de aminopropil-trietóxi-silano em tolueno. Após a reação as placas foram lavadas em clorofórmio e mantidas sob ultra-som durante 1 minuto. Este último procedimento foi repetido quatro vezes. Por último elas foram lavadas com água e acetona e secas sob argônio. Para a construção do filme sobre o eletrodo de ouro, este foi mergulhado durante quarenta e oito horas em uma solução 1 M de 2-mercaptoetanol em álcool etílico. Posteriormente a hidroxila terminal foi fosforilada com POCl_3 e para o crescimento da camada de DPN procedeu-se da mesma forma que para os outros substratos.

Fosforilação dos grupos amino e hidroxila: Os substratos contendo o grupo amino (vidro BK7, quartzo e silício) e hidroxila (eletrodo de ouro) foram mergulhados em uma solução 0,2 M de POCl_3 e 0,2 M de colidina em temperatura ambiente durante dez minutos. O substrato fosforilado foi lavado com acetonitrila e água. Por último ele foi lavado com acetona e seco sob argônio.

Zirconação: Manteve-se o substrato com a superfície fosforilada em uma solução aquosa a 5 mM de tetracloreto de zircônio durante dez minutos em temperatura ambiente. O substrato obtido foi lavado com água e acetona e seco sob argônio.

Formação da camada: O substrato com a superfície zirconada foi imerso em uma solução 0,54 mM do DPN. Multicamadas foram obtidas variando-se o tempo de deposição do DPN de dez minutos a oito horas, à temperatura ambiente. Posteriormente lavou-se o filme com água e secou-se com argônio.

Cálculo do revestimento do substrato pelo filme: Uma multicamada do DPN contendo vinte camadas foi mergulhada em uma solução 3 mM de fluoreto de sódio durante trinta minutos. Obteve-se o valor de 0,26 de absorção para esta solução. Considerando-se o valor do coeficiente de extinção molar do DPN em água de $21000 \text{ M}^{-1} \times \text{Cm}^{-1}$ (Rodrigues *et. al.*, 1999) e a área da placa de $5,04 \text{ cm}^2$, o número de moléculas de DPN sobre a superfície da placa é de $4,43 \times 10^{14}$ moléculas. A área ocupada por uma molécula é de 22,8 Å.

Redução eletroquímica do filme: Para voltametria cíclica de vinte camadas de fosfonato de zircônio sobre a superfície de ouro utilizou-se como eletrodo de referência $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Ag/AgNO_3 . Como solvente foi utilizada uma solução a $1 \times 10^{-3} \text{ mM}$ de diazabiclico[2,2,2]octano (DABCO) em acetonitrila. O eletrólito suporte foi uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 .

3. RESULTADOS

O primeiro passo no desenvolvimento deste trabalho foi sintetizar e caracterizar o DPN. Os estudos fotofísicos e fotoquímicos do DPN em solução são importantes, uma vez que além do DPN ser uma molécula inédita os resultados obtidos deste estudo forneceram informações para a compreensão do comportamento fotofísico do DPN nos filmes de fosfonatos de zircônio.

Pelo difratograma de raio X do material sólido à base de zircônio do DPN (ZrDPN) foi possível verificar que essas camadas apresentavam-se na forma de microcristais. Não foi possível solubilizar os microcristais nos solventes testados (água, DMF, acetonitrila), tornando-se difíceis os estudos fotofísicos e fotoquímicos dessas camadas pelas técnicas disponíveis no laboratório. Os filmes finos à base de zircônio do DPN (FFDPN) foram também obtidos na superfície de vidro BK7 e de quartzo, conforme descrito por *Mallouk et al. (1987)*. O crescimento das multicamadas foi acompanhado por análises de espectroscopia de absorção dos filmes formadas sobre a superfície de vidro (quartzo e BK7) e através de elipsometria dos filmes formados sobre a superfície de silício, no qual foi possível estimar a espessura do filme formado. Para verificar a redução eletroquímica das multicamadas foi necessário obter o filme sobre um eletrodo de ouro. Os estudos da topografia desses filmes múltiplos foram feitos através de microscopia de força atômica.

3.1. SINTÉSE DO DPN

Obteve-se o DPN pela reação do dianidrido 1,4,5,8-naftálico com o ácido 2-amino-etano-fosfônico em DMF, conforme mostrado no **Esquema III**. Foi obtido 0,26 mg (0,05 mmol, 63% de rendimento) de um pó amarelado. Os resultados obtidos por ^1H RMN e microanálise estão mostrados nas **Tabelas 1 e 2**, respectivamente. Os resultados de ^1H RMN estão de acordo com o esperado. Contudo, a porcentagem de carbono obtida por análise elementar está abaixo do valor teórico. Este comportamento é atribuído à combustão incompleta das diimidas naftálicas (*Ford, 1987*).

Esquema III

Tabela 1. Dados obtidos para ^1H RMN do DPN em D_2O .

^1H RMN	δ (ppm)
(s, 4H, Ar)	8,29
(m, 4H, N-CH ₂)	4,12
(m, 4H, CH ₂ -P)	1,92

Tabela 2. Resultados de análise elementar do DPN.

Componente	% obtidos	% esperado
Carbono	41,99	44,82
Hidrogênio	3,95	3,34
Nitrogênio	4,85	5,81

Complementando a caracterização do DPN, análise de fosfato e titulação potenciométrica foram efetuadas. A análise de fosfato foi realizada conforme descrito na seção experimental. Os resultados obtidos dessa análise estão apresentados na **Tabela 3**. Observa-se que a média de pureza obtida por quatro análises de fosfato foi de 95%.

Tabela 3. Resultados da análise de fosfato do DPN.

Amostra	Concentração obtida de fosfato (mM)	Concentração calculada de fosfato (mM)	Pureza %
I	35	36	98
II	35	39	90
III	52	55	95
IV	67	73	96
Média	-	-	95

Na **Figura 24** está representada a curva obtida pela titulação potenciométrica do DPN. Observa-se, que ocorre a neutralização de dois prótons simultaneamente. Foram utilizados 81,5 μmol de OH^- para primeira neutralização (dois primeiros prótons, valor calculado 83,9 μmol) e 174 μmol de OH^- para a segunda neutralização (quatro prótons, valor calculado 167,6 μmol). O valor do pK_a obtido pela segunda derivada foi de 7,8 para segunda neutralização. Por essa curva não foi possível estimar o valor para o primeiro pK_a . Observa-se que devido à simetria da molécula os prótons dos grupos fosfatos são quimicamente equivalentes.

Figura 24. Curva de titulação potenciométrica do DPN (20,2 mg) com NaOH 0,1N.

3.2 ESTUDOS FOTOFÍSICOS DO DPN EM SOLUÇÃO

Os espectros de excitação e emissão de fluorescência de uma solução aquosa de DPN a 1×10^{-6} M estão apresentados na **Figura 25**. Estes espectros apresentam comprimentos de onda máximos em 370 nm e 392 nm para excitação e emissão, respectivamente. Estes picos podem ser atribuídos à transição S_0 - S_1 .

Os níveis vibracionais bem resolvidos desses espectros indicam que as moléculas de água não solvatam bem os grupos cromóforos do DPN. Os espectros apresentam-se como imagens especulares indicando que o DPN deve apresentar a mesma geometria no estado excitado e no estado fundamental. Este comportamento era esperado devido à rigidez da molécula do DPN.

Figura 25.A.Espectro de excitação de 6×10^{-3} M DPN com a emissão fixa a 420 nm, B. espectro de emissão de 6×10^{-3} M do DPN com excitação fixa a 310 nm.

A **Figura 26** apresenta os espectros de absorção do DPN em acetonitrila em duas concentrações diferentes, $5,6 \times 10^{-7}$ M e $7,2 \times 10^{-6}$ M. Pode-se observar que esses espectros não possuem a mesma resolução dos níveis vibracionais verificada em meio aquoso. Observa-se um máximo de absorção a 355 nm em concentração mais baixa (espectro A) e com o aumento da concentração do DPN de uma ordem de magnitude, ocorreu um deslocamento batocrômico de mais de 30 nm do máximo de absorção (espectro B). Este comportamento está de acordo com a formação de

micro agregados em solventes orgânicos (*Kasha et al., 1965*). Em concentrações superiores a 8×10^{-6} M ocorre a precipitação do DPN.

As curvas de absorção em função da concentração do DPN em diferentes solventes orgânicos não foram lineares. Desta forma, não foi possível obter os valores de coeficiente de extinção molar do DPN em solventes orgânicos (dados não apresentados).

Figura 26. Espectro de absorção do DPN em acetonitrila em duas concentrações diferentes. A. $5,6 \times 10^{-7}$ M e B. $7,2 \times 10^{-6}$ M.

Os valores de coeficientes de extinção molar (ϵ) no comprimento de onda máximo do DPN em diferentes pH estão apresentados na **Tabela 4**. Pela análise da **Tabela 4 e Figura 27**, pode-se observar uma pequena diminuição do valor do coeficiente de extinção molar com a diminuição do pH. Observa-se também que não ocorre mudança na forma dos espectros de absorção com o pH. Os espectros de absorção mantêm a mesma resolução vibrônica característica dos espectros das diimidaz naftálicas na forma monomérica, para os pH estudados.

Tabela 4. Valores de comprimento de onda de absorção máximo $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ e de emissão máxima $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ do DPN em solução aquosa a $6 \times 10^{-6} \text{ M}$ e valores de absortividade molar a 383 nm ($\epsilon_{\max}$).

Solução	pH	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}(\text{nm})^*$	$\epsilon_{\max}(\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\lambda_{\max}^{\text{em}}(\text{nm})^*$
HCO ₄ (0,1 M)	1,0	345, 362, 393	21100	392, 412 , 435
Tampão fosfato (0,01 M)	7,1	345, 362, 394	26600	394, 412 , 435
Tampão borato (0,01 M)	10,1	345, 362, 395	28900	395, 413 , 435

* Os valores em **negrito** correspondem aos picos mais intensos. Todas as medidas ocorreram à temperatura ambiente.

Figura 27. Espectros de absorção do [DPN] em pH diferentes. pH: A. pH= 10,1 (tampão borato 0,01 M), B. pH 7,1 (tampão fosfato 0,01 M) e C. pH=1,0 (HClO_4 0,1 M).

Ao contrário do que foi observado para os espectros de absorção com a variação do pH, uma diminuição na intensidade de emissão de fluorescência foi observada com o aumento do pH de 1,0 a 8,5 (**Figura 28**). O valor do rendimento quântico de fluorescência em cada pH pode ser calculado com base no valor determinado utilizando-se o composto 1,8-N-butil-naftalenoimida ($\phi_f = 0,364$) como padrão, conforme descrito na secção experimental. Através de um gráfico do valor do rendimento quântico de fluorescência em função de vários pH (**Figura 29**), foram determinados dois valores de pKa ($\text{pKa}_1=1,5$ e $\text{pKa}_2=6,7$). O valor

obtido para o segundo pKa por esta metodologia pode ser comparado com o valor obtido ($\text{pK}_{a2}=7,8$) através de titulação potenciométrica. A diferença encontrada entre os valores é causada pela variação de força iônica entre os dois experimentos. Para a titulação potenciométrica o valor utilizado foi de 10^{-5} M e para a curva de fluorescência foi cerca de 10^{-1} M.

Figura 28. Espectro de emissão de fluorescência em diferentes pH. De 1 a 8 os valores de pH foram: pH=1,0; 1,6; 3,2; 6,4; 6,8; 7,2; 7,4 e 8,5.

Figura 29. Gráfico de rendimento quântico de fluorescência (ϕ_f) do DPN em função do pH.

A diminuição da intensidade de fluorescência com o aumento do pH pode ser interpretada por um aumento na conversão interna (IC) ou por um aumento no cruzamento intersistema singlete para tripleto (ISC) ou ainda por ambos os processos. Para verificar a participação destes fatores foram conduzidos experimentos de fotólise de relâmpago (FF) e de Lente Térmica resolvida no tempo (TRTL).

Estão apresentadas na **Figura 30** as cinéticas de decaimento do transiente ($\lambda=490$ nm) monitoradas por FF (ΔI_{FF}) e por TRTL (ΔI_{TL}) em HClO_4 0,1M na

ausência de oxigênio. Pode-se observar que a cinética de deposição de calor no meio (ΔI_{TL}) acompanha a cinética de decaimento do tripleto (ΔI_{FF}). Em ambos os casos as cinéticas foram de primeira ordem e mono-exponenciais, com os valores das constantes de velocidade observados apresentando a mesma ordem de magnitude ($k=2,56 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ para FF e $k=1,54 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ para TRTL).

Figura 30. Variação de absorvância a 485 nm obtida por fotólise de relâmpago (encontra-se no eixo ordenado do lado esquerdo) e por lente térmica (eixo ordenado direito) em função do tempo. $[DPN] = 1,8 \times 10^{-6} \text{ M}$, em tampão pirofosfato 0,01N, pH=4, $\lambda_{exc}=355 \text{ nm}$, 2mJ/pulso. A amostra foi tratada durante 30 minutos com argônio.

No caso de moléculas orgânicas que apresentam estados excitados com multiplicidade de singletos e tripletos os sinais de TRTL são compostos do

componente rápido e do componente lento. O componente rápido está relacionado com a deposição de calor no meio por conversão interna ($S_1 \rightarrow S_0$ e $S_n \rightarrow S_1$) e o componente lento é causado pela deposição de calor pela por cruzamento intersistema do estado tripleto ($T_1 \rightarrow S_0$), após ocorrência do cruzamento intersistema, $S_1 \rightarrow T_1$, T_n ou T_1 (Braslavsky & Heibel, 1992). Em condições oxigenadas o estado tripleto reage rapidamente com o oxigênio, passando a ser incluído no sinal rápido.

A Figura 31 apresenta o sinal obtido por lente térmica em pH diferentes. Observa-se que o sinal obtido por TRTL aumenta com o pH em presença de oxigênio. Considerando que o laser utilizado nas medidas tem pulso da ordem de 20 ns e o tempo de vida do singleto para diimidaz naftálicas é da ordem de picossegundos (Green & Fox, 1995) o sinal obtido neste experimento deve ser da transição ($T_1 \rightarrow S_1$). Este comportamento fornece forte indício de que a supressão de fluorescência com aumento do pH (Figura 28) deve ocorrer com uma contribuição mais significativa de transição de singleto para tripleto (ISC).

Figura 31. Sinal do transiente obtido por lente térmica em diferentes pH na presença de oxigênio. $[DPN] = 1,2 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ e 2 mJ/pulso .

Com o auxílio da técnica de fotólise de relâmpago, obtiveram-se os espectros de absorção do estado tripleto em $\text{pH} < 1$ e $\text{pH} = 4$, após $4 \mu\text{s}$ do pulso de laser em soluções tratadas durante meia hora com argônio (**Figura 32**). Observou-se que o rendimento do estado tripleto aumenta com o incremento do pH. Este resultado vem corroborar o dado obtido pela técnica de lente térmica, onde o incremento da supressão da fluorescência com aumento do pH ocorre principalmente pelo aumento no cruzamento intersistema de singlete para tripleto. Neste experimento não conseguimos obter os espectros do estado tripleto a pH 9, porque era observado o aparecimento de uma segunda espécie de tempo de vida mais longo.

Verificou-se que esta espécie era o ânion radical, uma vez que seu espectro de absorção é característico desta espécie e ocorre o aparecimento de uma coloração rosada característica do ânion radical.

Figura 32. A. Espectro de absorção do transiente (triplete) em pH < 1 e B. Espectro de absorção do transiente (triplete) em 0,1 M de tampão pirofosfato, pH=4. Condições experimentais: $1,8 \times 10^{-6}$ M de DPN, $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm, 2 mJ/pulso. A amostra foi tratada previamente durante trinta minutos com argônio.

3.3. REDUÇÃO DO DPN

Redução química: Observou-se a presença do ânion radical (Figura 14 A) por espectroscopia de absorção ($\lambda_{\text{max}} = 453 \text{ nm}$) quando $2,7 \times 10^{-5} \text{ M}$ de DPN foi reduzido com ditonito de sódio (Figura 33). Pode-se observar pela Figura 33 que com o aumento na concentração do ditonito de sódio ocorre uma diminuição da banda do ânion radical, com o surgimento de uma banda a 1100 nm, atribuída ao empilhamento π (Figura 15). A Figura 34 A apresenta o espectro de absorção do DPN em fase aquosa. Pode-se observar que quando 6,6 mmols de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ são adicionados a essa solução, aparece uma nova banda na região do visível com o máximo em 590 nm, (Figura 34 B) característica do diânion (Zhong *et al.*, 1992). Neste último caso, o aparecimento do diânion e não do monoânion (vide introdução, Figura 14) é atribuído ao excesso de ditonito de sódio em relação ao DPN.

Figura 33. Espectro de absorção de $2,7 \times 10^{-5} \text{ mM}$ de DPN com a variação na quantidade de ditonito de sódio de 1,1 mmol a 4,4 mmol.

Figura 34. A. Espectro de absorção de 9×10^{-6} mM do DPN em água. B. Espectro de absorção de 9×10^{-6} mM do DPN em água na presença de 6,6 mmols de ditionito de sódio.

Redução eletroquímica: A **Figura 35** apresenta o voltamograma cíclico do DPN em água. Observa-se que ocorre a primeira redução em $-0,74$ V e a oxidação correspondente em $-0,54$ V. Esta redução não é totalmente reversível, uma vez que a diferença entre o potencial de redução e o de oxidação, ΔE_p , é maior que 60 mV. Contudo, o sistema é reversível quimicamente (*Maloy, 1983*). Como mostrado na **Figura 14A** o DPN pode ser reduzido ao monoânion e ao diânion radical. Entretanto, por voltametria cíclica observa-se somente a primeira redução. O potencial da segunda redução pode ser mais negativo que o potencial de redução da água ($-0,83$ V), não sendo possível observá-lo em meio aquoso.

Figura 35. Voltamograma do DPN em solução aquosa de cloreto de sódio 0,1M (tampão fosfato pH =7). Velocidade de varredura 100 mVs^{-1} e $\Delta E_p=200\text{mV}$.

Redução fotoquímica: Uma solução de DPN a $3 \times 10^{-6} \text{ M}$ em tampão fosfato pH 7 e força iônica igual 0,1 M foi tratado com argônio durante trinta minutos. Irradiou-se então a amostra com lâmpada de xenônio. Verificou-se através do espectro de absorção o aparecimento de uma nova banda em 450 nm, a qual é característica do ânion radical (dados não apresentados). Contudo, como o rendimento da reação foi pequeno foi utilizado o DABCO como agente redutor, o qual aumentou em mais de 50% o rendimento da reação. Os espectros do ânion radical obtidos após tempos diferentes de irradiação estão apresentados na **Figura 36**. Após 10 minutos de irradiação não se observou mais o incremento da área do pico e ocorreu ainda o desaparecimento da coloração rosada, característica do radical.

Figura 36. Espectros de absorção do DPN (3×10^{-6} M) em tampão fosfato (pH=7) na presença de DA BCO (6×10^{-5} M) em diferentes tempos de irradiação com luz de xenônio. Tempo de irradiação: ... não irradiado, --- 5 minutos e — 10 minutos.

3.4. FILMES FINOS À BASE DE Zr DO DPN (FFZRDPN)

Seguindo o roteiro apresentado na **Figura 37** e descrito na parte experimental, obtiveram-se filmes finos à base de zircônio do DPN (FFZrDPN) em superfície de vidro (BK7), quartzo, silício (*Mallouk et. al. 1987*) e ouro (*Frutos & Corn; 1998*). Foi possível acompanhar o crescimento do filme em vidro (BK7) e em quartzo por espectroscopia de absorção conforme apresentado na **Figura 38**. Observa-se que os espectros de absorção das camadas perdem a resolução vibrônica características das diimidas em água com o surgimento de um novo máximo a 355 nm. Esse espectro assemelha-se ao espectro da dibutil imida em água, o qual é característico de microcristais insolúveis (*Brochsztain & Politi, 1999*). A **Figura 39** está apresentado do valor da absorção com o número de camadas depositadas. Observa-se a linearidade do crescimento de camadas no filme.

O crescimento do filme sobre a superfície do silício foi acompanhado por elipsometria. Da mesma forma que em vidro BK7 e em quartzo, o aumento da espessura do filme teve uma relação linear com o número de camadas depositadas (**Figura 40**). A espessura por camada obtida através da elipsometria por camada esta na ordem de 1 nm, utilizando-se como índice de refração para o filme o valor de 1,65 e um tempo de deposição de dez minutos. O valor do índice de refração de 1,65 é o valor comumente utilizado para filmes de fosfonatos de zircônio (*Hanken and Corn, 1995*).

As linearidades observadas na **Figuras 38 e 40** sugerem que a mesma quantidade de DPN é depositada a cada etapa.

Figura 37. Representação da obtenção dos FFZrDP em diferentes substratos (quartzo, vidro BK7, silício e ouro).

Figura 38. Espectro de absorção do FFZrDPN em vidro BK7. 1. Após a deposição de três camadas de DPN, 2. Após a deposição de quatro camadas de DPN, e 3. Após a deposição de cinco camadas de DPN.

Figura 39. Absorbância do filme de fosfonato de zircônio do DPN em função do número de camadas depositadas. Dados obtidos dos espectros de absorção do filme.

Figura 40. Espessura do filme de fosfonato de zircônio do DPN sobre a superfície de silício em função do número de camadas. Dados obtidos por elipsometria, considerando-se o valor para o índice de refração do filme de 1,65.

O espectro de emissão de fluorescência do filme com dezesseis camadas sobre a superfície de quartzo está representado na **Figura 41B**, juntamente com o espectro de emissão do DPN em água (**Figura 41A**). Comparando esses espectros observa-se que ocorre um deslocamento para o vermelho no espectro do filme ($\lambda_{\text{max}}=490\text{nm}$) quando comparado com o espectro do DPN em solução. Esse comportamento é similar ao que ocorre quando se tem a formação agregados de diimidas naftálica (Brochsztain & Politti, 1999) indicando que o DPN está na forma agregada nos filmes.

Figura 41. A. Espectro de emissão de fluorescência normalizados do DPN em água e B. Espectro de emissão do FFZrDPN com dezesseis camadas do DPN sobre o quartzo (Tempo de deposição do DPN de dez minutos). $\lambda_{exc.} = 310\text{nm}$ e abertura das fendas de 1,0 mm e 1,0 mm.

A microscopia de força atômica de vinte camadas depositadas sobre o filme é apresentada na **Figura 42**. O tempo de deposição utilizado para a construção de uma camada de DPN foi de dez minutos. Essa imagem mostra uma distribuição heterogênea do material sobre a superfície, com a formação de agregados isolados. Por AFM é possível determinar o valor da rugosidade do material que definida como uma média entre as alturas máximas e mínimas encontradas no filme. A rugosidade determinada para este filme foi de 200 Å, valor que está de acordo com a espessura da ordem 10 Å para uma camada. O resultado da microscopia de força atômica sugere que o filme seja composto de microcristais, como foi observado para o viologênio (*Byrd et al., 1996*) e para os oligotiois (*Horne et al., 1999*) com a utilização da mesma técnica.

Figura 42. Imagens da topografia do FFZrDPN contendo vinte camadas de DPN depositadas sobre silício (Tempo de deposição do DPN foi de dez minutos). As imagens foram determinadas por microscopia de força atômica, com velocidade de varredura de 2,44Hz.

Com objetivo de verificar se a cinética de deposição do DPN tem interferência na rugosidade do filme, obtiveram-se novas micrografias variando o tempo de deposição por camada do DPN. A **Tabela 5** apresenta a variação na rugosidade de camadas sobre vidro BK7 com o tempo de deposição do DPN. Pode-se observar que ocorre inicialmente um aumento na rugosidade do filme com aumento da deposição de uma hora a três horas. Em seguida, a rugosidade do filme cai drasticamente com o tempo e a partir de quatro horas não se observa mais mudanças significativas. As micrografias mostrando as imagens topográficas dos filmes após os vários em tempos de deposição do DPN estão apresentadas na **Figura 43 a 48**.

Tabela 5. Valores de rugosidade do FFZrDPN em função do tempo de deposição do DPN sobre o quartzo. Para as medidas utilizou-se um microscópio de força atômica com velocidade de varredura de 2,44 Hz.

Tempo de deposição de uma camada de DPN (minutos).	Rugosidade (nm)
10	2,0
60	1,5
120	2,75
180	3,75
240	0,75
480	0,75

Figura 43. Imagens da topografia do FFZrDPN contendo seis camadas de DPN depositadas sobre vidro BK7 (Tempo de deposição do DPN foi de dez minutos). As imagens foram determinadas por microscopia de força atômica, com velocidade de varredura de 2,44Hz.

Figura 44. Imagens da topografia do FFZrDP contendo seis camadas em vidro BK7 (Tempo de deposição do DPN foi de uma hora). As imagens foram determinadas por AFM, com velocidade de varredura de 2,44 Hz.

Figura 45. Imagens da topografia do FFZrDP contendo seis camadas em vidro BK7 (Tempo de deposição do DPN foi de duas horas). As imagens foram determinadas por AFM, com velocidade de varredura de 2,44 Hz.

Figura 46. Imagens da topografia do FFZrDP contendo seis camadas em vidro BK7 (Tempo de deposição do DPN foi de três horas). As imagens foram determinadas por AFM, com velocidade de varredura de 2,44 Hz.

Figura 47. Imagens da topografia do FFZrDP contendo seis camadas em vidro BK7 (Tempo de deposição do DPN foi de quatro horas). As imagens foram determinadas por AFM, com velocidade de varredura de 2,44 Hz.

Figura 48. Imagens da topografia do FFZrDP contendo seis camadas em vidro BK7 (Tempo de deposição do DPN foi de oito horas). As imagens foram determinadas por AFM, com velocidade de varredura de 2,44 Hz.

3.3 REDUÇÃO DAS FFZrDPN

Não foi possível observar a redução química dos filmes de DPN com ditionito de sódio. Quando as camadas entravam em contato com ditionito elas eram dissolvidas para a solução e outros redutores testados não conseguiram reduzir o filme (e. g. ácido ascórbico e hidrazina). Contudo, observou-se que o filme de DPN sobre a superfície do ouro foi reduzido eletroquimicamente. Observou-se também que os filmes sobre a superfície de quartzo ou vidro (BK7) eram foto-ativos.

Redução eletroquímica do FFZrDPN sobre o ouro: Através de a voltametria cíclica do FFZrDPN sobre a superfície de ouro utilizando-se como solvente a acetonitrila, foi possível verificar que ocorria a formação de duas espécies, o ânion e o diânion do DPN. A **Figura 49** apresenta voltametria cíclica do filme contendo vinte camadas de DPN sobre a superfície de um eletrodo (ouro). Pode-se constatar a presença de um pico catódico em -0,3 V com o pico anódico correspondente em -0,02 V. Um segundo pico de redução é observado em -0,8 V.

Figura 49. Voltamogramas cíclicos do FFZrPDPN sobre a superfície do ouro em acetonitrila convertido para SHE. Utilizou-se $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de Ag/AgNO_3 , como eletrodo de referência, velocidade de varredura foi de 20 mV/s e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de LiClO_4 como eletrólito suporte.

A **Figura 50** apresenta voltamogramas cíclicos dos filmes sobre a superfície de ouro em diferentes velocidades de varredura. Pela análise da verifica-se que as ondas de redução não são sensíveis à velocidade de varredura, indicando que redução ocorre por uma transferência rápida de elétrons. Ainda pode-se verificar que o filme formado é estável após a sua redução, uma vez que não se verificam mudanças nas ondas das diversas varreduras.

Figura 50. Voltamogramas cíclicas do FFZrPDPN sobre a superfície do ouro em acetonitrila com a variação das velocidades varreduras (1-5mV/s, 2-10mV/s, 3-20m, 4-50mV/s). Utilizou-se $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de Ag/AgNO_3 e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de LiClO_4 como eletrólito suporte.

Redução fotoquímica dos FFZrDPN sobre o vidro: Verificou-se por fotólise de relâmpago que quando dezesseis camadas do filme foram irradiadas ocorria um branqueamento na região onde o estado singlete absorve ($\lambda=355\text{nm}$). O aparecimento de uma outra espécie com máximo de absorbância em

aproximadamente 550nm foi ainda observado. Este comportamento também foi observado através de medidas espectroscópica de absorção do filme quando o mesmo era irradiado com lâmpada de mercúrio de alta pressão (**Figura 51**). Pode-se observar pela análise da desta figura que ocorreu uma diminuição na intensidade do pico onde o filme absorve com o aparecimento de uma banda na região do visível. Este comportamento é acompanhado pelo surgimento de uma coloração levemente rosada similar, à do ânion radical.

Figura 51. Espectros de absorção de vinte camadas de DPN sobre a superfície de quartzo (tempo de deposição do DPN de quatro horas) em função do tempo de irradiação. 1.amostra não irradiada 2. meio minuto de irradiação, 3. dois minutos de irradiação e 4. quatro minutos de irradiação. Irradiação com lâmpada de mercúrio de alta pressão.

3.5. ESTUDOS FOTOQUÍMICOS DO DPN

A mudança no espectro de absorção em filmes de fosfonato de zircônio do DPN pode ser causada pela formação do radical do DPN, pela formação de compostos fotoquímicos ou ainda pela formação de ambos. Para verificar esse comportamento, foram extraídos do substrato filmes irradiados em tempos diferentes. A extração do filme do substrato foi feita pelo seu contacto com solução de fluoreto de sódio, o qual destrói o filme pela complexação com o zircônio. Os espectros de absorção das soluções contendo os componentes dos filmes extraídos dos substratos estão apresentados **Figura 52**. Observa-se que os espectros obtidos mantêm o mesmo comportamento dos filmes irradiados (**Figura 41**), ou seja, ocorre uma diminuição da absorção a 383 nm e um incremento da banda absorvente no visível com aumento do tempo de irradiação. Se a banda alargada na região do visível fosse apenas referente à formação do radical, quando este estivesse em contato com a solução ele deveria voltar ao seu estado oxidado pela interação com o O₂. Os espectros de absorção das soluções contendo os componentes dos filmes irradiados deveriam ser iguais ao espectro da solução contendo os componentes do filme não irradiado. Como isto não foi observado, deve estar ocorrendo à formação de outros produtos fotoquímicos estáveis. Espectros de emissão de fluorescência das soluções contendo os componentes extraídos dos filmes (com excitação a 480 nm) estão apresentados na **Figura 53**. Observa-se através que a intensidade de emissão de fluorescência da banda centrada aproximadamente em 600 nm aumenta com o tempo de irradiação do filme.

Figura 52. Espectros de absorção das soluções obtidas quando as camadas de fosfonato de zircônio irradiadas com lâmpada de mercúrio foram extraídas do substrato (Vidro BK7 e quartzo) com uma solução de fluoreto de sódio 1mM. 1. amostra não irradiada, 2. amostra irradiada durante dois minutos e 3. amostra irradiada durante quatro horas.

Figura 53. Espectros de emissão de fluorescência (excitação em 480 nm) das soluções obtidas quando as FFZrDPN irradiadas com lâmpada de mercúrio eram extraídas do substrato (quartzo) com uma solução de fluoreto de sódio 1mM. 1. amostra não irradiada, 2. amostra irradiada durante meio minuto e 3. amostra irradiada durante dois minutos e 4. amostra irradiada durante três horas.

Na tentativa de obter-se informações que pudessem auxiliar na compreensão da fotoquímica dos FFZrDPN uma solução concentrada de DPN de $7,0 \times 10^{-3}$ M foi irradiada com luz de mercúrio de alta pressão. Os espectros de absorção com incrementos no tempo de irradiação estão apresentados nas **Figura 54 A e B**. Pode-se verificar que durante os doze primeiros minutos de irradiação, ocorreu a formação do ânion radical e do empilhado apresentado na **Figura 54A**. Posteriormente verifica-se a formação de um novo transiente com máximo de absorção em aproximadamente 900 nm seguido da formação de derivado com

máximo entre 400 nm a 600 nm (**Figura 54B**) similar ao que ocorre nos filmes irradiados. Quando as soluções irradiadas de DPN foram diluídas para $2,5 \times 10^{-6} \text{M}$ (inserto da **Figura 53B**) foi possível verificar claramente a similaridade com o espectro das soluções contendo os componentes dos filmes irradiados (**Figura 52**). Desta forma, pela irradiação do DPN em solução ou em FFZrDPN deve ocorrer a formação de produtos fotoquímicos via formação do radical. Não se verifica diferença significativa neste comportamento quando o DPN é irradiado na presença de oxigênio. Através de cromatografia líquida verificou-se a presença de quatro novos produtos fotoquímicos quando a solução do DPN irradiada por trinta minutos, foi eluída através de uma coluna de permeação em gel (cromatograma mostrado no apêndice). Conclui-se por este experimento que a fotoquímica do DPN em FFZrDPN é similar à sua fotoquímica em solução. Desta forma, em ambos os casos devem ocorrer à formação do radical do DPN com o aparecimento de quatro novos produtos fotoquímicos.

Figura 54. A. Espectros de absorção de 7 mM do DPN em água após diferentes tempos de irradiação. 1. dois minutos de irradiação, 2. quatro minutos de irradiação e 3. doze minutos de irradiação. B. Espectros de absorção de uma solução a 7×10^{-3} M de DPN, variando-se o tempo de irradiação (de 15 a 30 minutos). Inserto: espectros das soluções diluídas (DPN, $2,5 \times 10^{-6}$ M).

A **Figura 55** apresenta o espectro de EPR da solução de DPN irradiada durante trinta minutos com lâmpada de mercúrio de alta pressão. Observa-se um sinal indicativo da presença de espécies radicalares. Mesmo após quatro horas da irradiação do DPN observa-se a presença do sinal na região do radical livre. Em um experimento controle, verificamos que não há qualquer sinal nesta região no espectro de uma solução de DPN ($7,0 \times 10^{-3}\text{M}$) sem irradiação. Esse resultado confirma a formação de produtos radicalares pela fotólise do DPN.

Figura 55. Espectro de EPR de uma solução aquosa $7 \times 10^{-3}\text{M}$ de DPN irradiada durante trinta minutos. Espectro obtido após 4 horas da irradiação. O controle é uma solução não irradiada de DPN ($7 \times 10^{-3}\text{M}$). Frequência 9,767, frequência de modulação 100 KHz, amplitude de frequência 1 G.

3.6.CAMADAS DE FOSFONATO DE ZIRCÔNIO DO DPN (ZrDPN)

A **Figura 56** mostra um espectro de difração de raio X das (ZrDPN) obtidas imediatamente após a reação do DPN com o cloreto de zirconila. Observa-se que estas camadas apresentam na forma de microcristais. Para a obtenção de camadas de fosfonato de zircônio na forma mais cristalina possível procedeu-se a reação do zircônio com o DPN durante vários dias, conforme descrito na seção experimental. A **Figura 56** apresenta o espectro de difração de raio X de pó da camada obtida após sete dias de reação. Observa-se a presença de picos finos e bem resolvidos indicado que a camada é composta de microcristais e ainda estas devem possuir estrutura bem organizada. Comparando esses espectros observa-se que a da **Figura 56** tem menos picos e que estes não são tão bem resolvidos, ou seja, a estrutura da camada é mais amorfa que as camadas obtidas por reação mais lenta do DPN. Como já poderia ser previsto, as estruturas obtidas lentamente têm mais tempo para a organização da estrutura cristalina.

Figura 56. Espectro de difração de raio X de camadas à base de zircônio do DPN (ZrDPN) pela reação imediata do DPN com o cloreto de zirconila.

Figura 57. Espectro de difração de raio X de camadas à base de zircônio do ZrDPN com o tempo de reação de 7 dias de reação.

Não foi possível obter um sinal expressivo, de EPR nos FFZrDPN sobre o quartzo. Contudo, foram obtidas camadas de fosfonato de zircônio do DPN pela adição de cloreto de zirconila à solução do DPN reduzida fotoquimicamente com luz de mercúrio (5 minutos de irradiação). Obteve-se um pó de cor marrom que apresentou sinal paramagnético em EPR com tempo de vida de pelo menos sete dias (**Figura 58**). Conforme observado na **Figura 54A** durante os cinco primeiro minutos de irradiação do DPN tem-se a presença do radical e do empilhado como produtos fotoquímicos principais. Desta forma, a estrutura cristalina do ZrDPN deve estar estabilizando o radical do DPN ainda que na presença de oxigênio.

Figura 58. Espectro de EPR em camadas de fosfonato de zircônio formada com solução de DPN reduzida fotoquimicamente. Frequência de 9,967 GHz, modulação de amplitude de 1,0 G, modulação de Frequência 100 KHz. Os tempos de medidas após o preparo foram 4h, 24h, 72h e 168h.

4. DISCUSSÃO

4.1. ESTUDOS FOTOFÍSICOS DO DPN.

Aveline et al., (1997) determinaram os rendimentos quânticos de fluorescência das diimidas naftálicas I, II e III (Figura 59). Os valores obtidos são próximos ao valor que obtivemos para o DPN ($\phi_f=0,014$). Portanto, os diferentes substituintes R das diimidas naftálicas estudados até o presente não afetam de maneira sensível o seu rendimento quântico de fluorescência. Para os compostos I, II e III a eficiência do cruzamento intersistema ϕ_{ISC} é de 0,23, 1 e 0,39 respectivamente. Para essas diimidas (I, II e III) e para o DPN as transições eletrônicas S_0-S_1 possuem um caráter $\pi-\pi^*$ predominante, tendo em vista o valor alto de coeficiente de extinção molar (da ordem $20.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Ao contrário do que é observado para os espectros de outras diimidas naftálicas (Aveline et al., 1997 and Brochsztain & Politi, 1999), os espectros de absorção do DPN em água encontram-se com os níveis vibracionais da transição S_0-S_1 bem resolvidos e o gráfico da lei de Lambert-Beer mostra-se linear. Em solventes orgânicos o DPN encontra-se na forma de agregado, visto que o seu espectro de absorção em solvente orgânico perde a resolução vibrônica da transição S_0-S_1 e o gráfico da lei de Lambert-Beer não se encontra linear na faixa de concentração de $5,6 \times 10^{-7} \text{ M}$ a $7,2 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Figura 59. Diimidas naftálicas com diferentes substituintes. **I**-*N,N'*-bis(2-hidroperoxil-2-metóxi-etila)-1,4,5,8-naftaleno-diimida, **II**-*N,N'*-bis(2,3,-dimetil-propila)-1,4,5,8-naftaleno-diimida, **III**-*N,N'*-bis(2,2-dimetóxi-etila)-1,4,5,8-naftalenodiimida e o DPN; *N, N'*-bis (2-fosfono-etila)naftaleno-diimida.

Um comportamento interessante que pode ser observado nos espectros de absorção do DPN em pH diferentes é o aumento no coeficiente de extinção molar do DPN com o aumento do pH (**Figura 27, Tabela 4**). Desta forma, o aumento das cargas negativas dos grupos fosfônicos do DPN (**Figura 60**) aparentemente causa um aumento na secção de choque as moléculas com a luz.

Por outro lado, a variação no pH causa um efeito inverso no rendimento quântico de fluorescência, ou seja, ocorre uma diminuição ϕ_f de $1,4 \times 10^{-2}$ para $1,6 \times 10^{-4}$ quando o pH aumenta desde 1,0 até 8,5. O aumento na rede de carga negativa nos fosfonatos do DPN (**Figura 60**) causa uma diminuição no rendimento quântico de duas ordens de magnitude (**Figuras 28 e 29**). Esse efeito pode ser causado por um aumento na conversão interna ou por um aumento no cruzamento intersistema ou por ambos os fenômenos. Sabe-se que o tempo de vida do estado singleto para as diimidazidas é da ordem de poucos picossegundos (*Greene & Fox, 1995*). Desta forma, não há tempo suficiente para a reorganização da camada de solvatação no estado excitado. Portanto, o estado excitado singleto não deve estar contribuindo para o processo de supressão pelo solvente. Como consequência, o efeito que pode estar predominando deve ser associado com o cruzamento intersistema (*Rodrigues et. al. 1999*).

Figura 60. Estados de protonação do DPN.

Pela análise do espectro do transiente (triplete) da **Figura 32**, observa-se que o rendimento quântico do estado tripleto do DPN em água sofre um incremento com o aumento do pH. Foi ainda demonstrado que o aumento do calor depositado no meio acompanha o decaimento do estado tripleto. Por TRTL, em presença de oxigênio (**Figura 31**), verificou-se que ocorria um aumento no calor depositado no meio com o aumento do pH. Pela comparação das **Figuras 31 e 29** pode-se verificar que a diminuição no rendimento quântico de fluorescência com o incremento no pH é proporcional ao aumento do calor depositado no meio. A diminuição no rendimento quântico entre os $\text{pH} < 1$ e $\text{pH} 4,0$ é aproximadamente três vezes menor que a diminuição entre os $\text{pH} 4,0$ e $\text{pH} 9,0$. Por outro lado o aumento no calor depositado no meio entre os $\text{pH} < 1$ e $\text{pH} 4,0$ é aproximadamente três vezes menor que o aumento entre o $\text{pH} = 4,0$ e $\text{pH} 9,0$. Estes resultados

sugerem que um aumento em ISC é o fenômeno predominante para a diminuição do rendimento quântico de fluorescência com o pH.

Com o objetivo de verificar a diferença de energia entre os estados singlete e tripleto as energias dos estados excitados foram estimadas utilizando-se a equação de Einstein (**Esquema V**). Para isso utilizaram-se os espectros de absorção dos estados singlete e tripleto (**Figuras 25 e 32**) e considerou-se que o DPN tem um espectro de fosforescência similar ao da diimida estuda por *Green & Fox, (1995)*. O aumento na ϕ_{isc} com o pH é surpreendente, dada a diferença substancial de energia entre os estados S_1 e T_1 (1,17eV). Contudo, um eficiente acoplamento spin-orbital pode facilitar este processo (*Green & Fox, 1995*).

Esquema V

Portanto, o aumento da carga do grupo fosfônico (**Figura 60**) pode estar causando um aumento no cruzamento intersistema. A supressão de fluorescência neste caso pode ser comparada às supressões causadas por átomos pesados, ou seja, ocorre um aumento no acoplamento spin-orbital.

4.2. REDUÇÃO DO DPN

Conforme já mencionado (**Página 20**) *Miller et al. (1991, 1992)* estudaram a redução de diimidas naftálicas quimicamente, utilizando ditionito de sódio como redutor, e eletroquimicamente através de voltametria cíclica. Pelos estudos de voltametria cíclica estes autores verificaram que as diimidas com substituintes catiônicos apresentam valores de potenciais de redução menos negativos que aqueles com substituintes aniônicos (**Tabela 6**). Devido às interações coulumbicas esse comportamento era esperado. Entre as imidas estudadas a que apresentou potencial mais negativo foi a com $R = -CH_2SO_3^-$, a qual o potencial de redução igual a $E_1 = -0,48V$. O DPN na forma dissociada possui duas cargas de cada lado da molécula, enquanto o composto 2 (**Tabela 6**) possui apenas uma carga de cada lado que pode ser dissociada. Em pH 7 teremos 80% dos quatro prótons do DPN dissociados. Portanto, é esperado que as interações eletrostáticas repulsivas entre a carga negativa do ânion radical e as quatro cargas negativas do DPN sejam mais acentuadas, que para o composto 2 (**Tabela 6**). Desta forma, parece coerente um valor mais negativo para o potencial da primeira redução do DPN ($E_1 = -0,74 V$). Pelo voltamograma do DPN (**Figura 35**) verifica-se que o processo não é totalmente reversível, pois a separação entre os picos de redução e oxidação não é menor que 60 mV. Entretanto, o sistema é quimicamente reversível. Esse comportamento também foi observado para algumas diimidas (**Tabela 6**) estudadas por *Miller et al., (1992)*. Como era esperado, solventes mais polares favoreceram a formação do radical, uma vez que estes solventes contribuem para a estabilização das cargas negativas.

Tabela 6. Potenciais de redução eletroquímicos para derivados de diimidas naftálicas (I).

Números	R	DMF/0,1 M		H ₂ O/0,1 M NaCl	
		Bu ₄ NBF ₄			
		-E ₁ (V)	-E ₂ (V)	-E ₁ (V)	-E ₂ (V)
1	C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	0,52	1,04	0,42	0,65
2	CH ₂ SO ₃ ⁻	0,57	0,86 ^b	0,48	0,67
3	(CH ₂) ₃ SO ₄	0,52	1,01	0,45 ^b	0,67
4	(CH ₂ CO ₂ H)	0,48	0,90	0,48 ^c	0,68
5	(Py ⁺ Me)	0,29	0,74	0,18	-
6	(Py ⁺ CH ₃ Ph)	0,30	0,76 ^{a,b}	0,14	-
6	(CH ₂) ₂ N ⁺ (Me) ₃	0,38	0,80	0,28	-
8	(CH ₂) ₃ N ⁺ (Me) ₃	0,45	0,86	0,33	0,65
9	H	0,54	0,98	d	d
10	(OMe)	0,39	0,86	d	d
11	Py	0,43	0,83	0,39 ^c	0,66 ^c
(DPN)	(CH ₂) ₂ PO ₃ H ₂	-	-	0,74	-

^aDMF/0,1 M LiClO₄. ^b ΔE_p>0,06V.

^c50%DMF 50% H₂O.

^d insolúvel em água. ^e tampão fosfato (0,1M) pH=7

Miller et al. (1992) verificaram que os diferentes substituintes nas diimidas naftálicas não causam mudanças nos espectros de absorção na região do UV e visível, com picos de absorção máximos a 380 nm e 360 nm em DMF. Estes valores coincidem com os máximos de absorção do espectro do DPN neutro em solução aquosa. Quando as diimidas naftálicas são reduzidas com ditionito de sódio em água aparecem um pico no visível em 450 nm, referente à formação do ânion radical, e bandas na região do infra-vermelho próximo (com caráter de transferência de carga, CT), que são referentes à formação do empilhado (**Tabela 7**). Pela análise da **Figura 33** e **Tabela 7** verifica-se que o ânion radical do DPN tem comprimento de onda máximo em 453 nm, o diânion em 590 nm e o empilhado em aproximadamente 1100 nm. O deslocamento das bandas do infra-vermelho próximo para a região de mais baixa energia com os diferentes substituintes é indicativo da facilidade maior de formar as interações π . Pela união dos radicais em empilhamento, ocorre uma perturbação dos orbitais π , promovendo a transferência dos elétrons desemparelhados dos radicais para um orbital de energia mais baixa. As bandas de transferência de carga são as medidas de tais perturbações. Portanto, os deslocamentos dessas bandas com os diferentes substituintes das diimidas indicam que os substituintes afetam a força das interações π . Novamente, verifica-se que os grupos R (**Tabela 6**) com grupos catiônicos apresentam maior facilidade para formar o empilhamento π que os compostos com substituintes aniônicos, uma vez que para os substituintes catiônicos os espectros de absorção dos empilhados encontram-se na região de mais baixa energia. Conclui-se desta maneira que para o DPN, cuja banda nesta região apresenta um máximo a 1100 nm, somente agregados menores, como dímeros e trímeros, devem estar sendo formados.

Tabela 7. Máximos de absorção no visível e no infra-vermelho próximo do composto I (Tabela 6) em solução aquosa.

Número	Anion radical	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
1	1-C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	451	1140
2	2-CH ₂ SO ₃ ⁻	449	1120
3	3-(CH ₂) ₃ SO ₄	450	1113
4	4-(CH ₂ CO ₂ H)	451	1112
5	5-(Py ⁺ Me)	443	1700
6	6-(Py ⁺ CH ₃ Ph)	442	2050
7	7-(CH ₂) ₂ N ⁺ (Me) ₃	447	1550
8	8-(CH ₂) ₃ N ⁺ (Me) ₃	449	1340
9	9-H	440	2200
10	(OMe)	445	1291
11	Py ^a	448	1400
DPN	(CH ₂) ₂ PO ₃ H ₂	453	1100

^atampão fosfato pH=7,0

Verificou-se que o DPN é capaz de ser reduzido apenas com luz na ausência de oxigênio (resultado não mostrado). Contudo, na presença de DABCO como espécie doadora de elétrons (**Figura 36**) o rendimento da reação aumenta em quase 50%. O que é intrigante neste resultado é a origem do elétron para reduzir o DPN para o ânion radical na ausência do DABCO, pois inicialmente não havia qualquer espécie doadora de elétrons na solução.

Em estudos de fotólises de relâmpago do composto I (**Figura 59**) *Aveline et al. (1997)* verificaram que na ausência de oxigênio a formação de uma espécie com tempo de vida longo e com a banda de absorção na mesma região do tripleto (480 nm) na ausência de O₂. Este transiente é atribuído ao ânion radical gerado pela reação do tripleto com o estado fundamental. Desta forma, uma explicação plausível para a formação do radical do DPN quando irradiado com luz na ausência de oxigênio é a reação do seu estado tripleto com o estado fundamental, conforme o **Esquema VI**.

Esquema VI

4.3 FILMES FINOS À BASE DE ZIRCÔNIO DO DPN (FFZrDPN)

Byrd et al. (1996) verificaram por microscopia de força atômica uma rugosidade alta para filmes de difosfonato de viologênio à base de zircônio. *Horne et al (1999)*; *Horne and Blanchard (1999)* também verificaram por AFM uma alta rugosidade para filmes de oligotióis auto-montados a base de zircônio. Em ambos os casos, foi observada por microscopia de força atômica a formação de microcristais na superfície do filme. Pela análise da Figura 42 pode-se verificar que está acontecendo comportamento similar para os FFZrDPN (*Rodrigues et al., 2000*).

No caso do viologênio a alta rugosidade é atribuída à repulsão entre as cargas positivas. Entretanto, o DPN e oligotiofeno não possuem cargas na porção orgânica. Desta forma, a alta rugosidade para esses casos deve ser atribuída a outros fatores, tais como a cinética lenta de deposição do filme ou uma interação não satisfatória

entre os grupos orgânicos causado por uma rigidez da parte inorgânica do filme. Essa interação não satisfatória está relacionada com a secção transversal do DPN. A estrutura do filme de fosfonafto de zircônio acomoda um grupo orgânico com área transversal de aproximadamente $24\text{\AA}$ (Alberti *et al.*, 1978). A secção transversal do DPN é de aproximadamente $24\text{\AA}$, que portanto está no limite para uma boa acomodação da molécula orgânica dentro das camadas de zircônio.

Byrd *et al.* (1996) verificaram, também por microscopia de força atômica, que a rugosidade dos filmes à base de zircônio para $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{PO}_3\text{H}_2$ (C_{16}BPA) variava com o tempo de deposição. Durante vinte minutos de deposição verificou-se que a rugosidade era de $12,8\text{\AA}$. Quando o tempo de deposição foi de 110 minutos a rugosidade caiu para $7,8\text{\AA}$ e com o tempo de deposição de 200 minutos a rugosidade cai para $3,6\text{\AA}$. Desta forma, nos primeiros minutos ocorre a formação de agregados isolados na superfície do substrato. Posteriormente os espaços ao redor dos agregados vão sendo preenchidos até quase revestimento completo do substrato. Observamos um comportamento similar para os filmes à base de zircônio do DPN, porém com um processo de deposição ainda mais lento. Até os 180 minutos de deposição ocorre a formação de agregados isolados com a rugosidade de $32,5\text{\AA}$. Então, a rugosidade cai e após 240 minutos de deposição a rugosidade alcança o valor de $7\text{\AA}$. Pelos cálculos de revestimento do substrato pelo filme, obteve-se o valor de $4,43 \times 10^{16}$ moléculas com uma área do DPN de aproximadamente $22,8\text{\AA}$. Este valor está muito próximo ao valor da secção transversal de $24\text{\AA}$ para as diimidaz naftálicas (Alberti *et al.*, 1978). Portanto, a alta rugosidade não deve estar sendo causada pela interação não satisfatória dos grupos orgânicos delimitados pelas camadas inorgânicas do filme. Desta forma, a cinética lenta de deposição contribui significativamente para a rugosidade dos filmes do DPN. Observa-se que a rugosidade dos filmes de DPN

ainda é duas vezes maior que as do filmes de C₁₆BPA. Um fator que contribui para a diferença é a capacidade das moléculas agregarem-se durante o processo de deposição. Sendo o C₁₆BPA uma molécula mais hidrofóbica que o DPN ela deverá agregar-se mais facilmente, fornecendo uma superfície menos rugosa. Desta forma, mesmo após oito horas de deposição os filmes de DPN ainda são mais rugosos que os filmes de C₁₆BPA.

O espectro de absorção do DPN em água é típico de sua forma monomérica (**Figura 61**). Por outro lado, em solventes orgânicos o DPN agrega-se e seu espectro de absorção apresenta-se sem resolução vibrônica e com uma nova banda em 337 nm (**Figura 61**). Pela comparação do espectro de absorção do filme (**Figura 41**) com os espectros de absorção do DPN em água e em acetonitrila (**Figura 61**) observa-se que o primeiro aproxima-se do espectro do composto agregado em acetonitrila. Esse resultado demonstra que as diimidas devem encontrar-se na forma agregada nas camadas.

O espectro de emissão do filme com dezesseis camadas auto-montadas sobre a superfície de quartzo está mostrado na **Figura 62**. Comparando-se este espectro com o espectro de emissão do DPN (**Figura 62**) em água ($\lambda_{\text{max}}=391$ nm) observa-se um deslocamento para o vermelho semelhante à banda de um dímero excitado ($\lambda_{\text{max}} \pm 490$ nm). O espectro de emissão do filme (**Figura 41**) é muito similar ao espectro da suspensão de microcristais do composto *N, N'*-dibutil-1,4,5,8-naftalenodiimida em água (**Figura 62**), estudado por *Brochsztain and Politi, (1999)*. O comportamento espectral em ambos os casos pode ser atribuído à emissão de agregados no estado excitado. Este espectro é típico de um exciton “self-trapped” (*Kasha et al., 1965*).

Figura 61. Espectros de absorção dos filmes contendo 6, 8, 10, 12, 14 e 16 camadas do DPN --- espectro de absorção do DPN (5×10^{-6} M) em água e espectro de absorção do DPN (4×10^{-6} M) em acetonitrila.

Verificou-se que o filme era fotoativo, uma vez que, quando dezesseis camadas foram irradiadas ocorreu o aparecimento de um ombro na região onde o ânion radical absorve (**Figura 49**). Verificou que novas espécies fotoquímicas foram formadas durante a irradiação, uma vez que quando os filmes eram extraídos da superfície do substrato com uma solução aquosa, o espectro da diimida foi diferente do espectro obtido a partir de solução da placa não irradiada.

Figura 62. --- Espectro de emissão do DPN em solução, ___ Espectro de emissão da *N, N'*-dibutil-1,4,5,8-naftalenodiimida e Espectro de emissão do filme.

Na tentativa de compreender este comportamento foram conduzidos alguns estudos de fotoquímica do DPN em solução. A solubilidade do DPN protonado é da ordem de 10^{-5} M. Quando o DPN se apresenta com os quatros prótons dissociados, sua solubilidade em água aumenta em até três ordens de magnitude, passando a ser da ordem de 10^{-2} M. Assim, foi possível trabalhar com o DPN em concentrações elevadas.

Quando uma solução concentrada de DPN ($7,0 \times 10^{-3}$ M) foi irradiada, verificou-se o aparecimento de quatro novos produtos por HPLC (cromatograma

mostrado no **Apêndice II**). A fotoquímica do DPN em solução foi acompanhada por espectroscopia de absorção. Durante os doze primeiros minutos de irradiação verificou-se através do espectro de absorção a presença do radical e também do empilhado (**Figura 54 A**). Provavelmente as reações fotoquímicas que estão ocorrendo em solução são muito parecidas com as que estão ocorrendo nos filmes, dada às similaridades entre o espectro de absorção dos componentes do filme extraídos com fluoreto de sódio e o espectro de absorção do DPN irradiado em solução (**Figura 54 B, inserto e Figura 52**). Essa reação fotoquímica ocorre por via radicalar. A presença do radical durante a reação fotoquímica ainda é comprovada pelo fato da solução irradiada durante trinta minutos apresentar sinal paramagnético na região de radical livre, mesmo após quatro horas da irradiação (**Figura 55**). O fato de a medida ter sido conduzida quatro horas após a irradiação descarta a possibilidade do sinal ser devido ao oxigênio singlete gerado da reação do estado tripleto do DPN com oxigênio, uma vez que o tempo de vida do oxigênio singlete está na ordem microssegundos (*Wayne and Wayne, 1996*). A presença do radical no filme pode ser ainda evidenciada pelo aparecimento da coloração rosada, característica do ânion radical das diimidaz, durante a irradiação. Verifica-se que não ocorrem mudanças significativas nos espectros de absorção na presença e na ausência de oxigênio. Pode-se concluir que a reação fotoquímica em solução concentrada de DPN é similar à fotoquímica que ocorre em FFZrDPN e que em ambos os casos ocorrem via reação radicalar.

4.4. CAMADAS À BASE DE ZIRCÔNIO DO DPN (ZrDPN)

As camadas de fosfonato de zircônio que são preparadas em solução apresentam-se na forma de um pó microcristalino. Estas estruturas possuem um

maior número de moléculas de DPN por área quando comparados aos filmes finos de fosfonato de zircônio sobre o substrato. Portanto, as camadas de fosfonato de zircônio na forma de pó microcristalino oferecem um ambiente mais favorável à estabilização de espécie radicalar, uma vez que é mais difícil o acesso do oxigênio em seus interstícios. Desta forma, utilizou-se tal tipo de camada microcristalina com o objetivo de estabilizar os radicais do DPN.

Verificou-se por espectroscopia de EPR que, mesmo na presença de oxigênio, o radical derivado do DPN sobrevive durante vários dias na estrutura microcristalina de ZrDPN (**Figura 57**). Este material apresentou uma cor marrom escura. Mesmo em concentração alta de DPN em solução ($7,0 \times 10^{-3}$ M) o tempo de vida médio do radical no empilhado em suspensão é de no máximo algumas horas (**Figura 54**). Portanto a estrutura do ZrDPN está estabilizando o radical por diminuir o contacto do mesmo com o oxigênio.

Comportamento similar foi verificado por *Vermeulen et al. (1993)*. Os autores fotolisaram com luz solar ou com uma lâmpada ultra-violeta uma camada de fosfonato de zircônio contendo como parte orgânica um metil-viologênio (ZrPV). Constataram que aparecia uma coloração azul escura característica do radical do viologênio. A coloração persistia mesmo na presença de oxigênio durante muitas horas. Em camadas de fosfonato de Zr do viologênio sobre o vidro (FFZrPV), não se observou qualquer mudança no aspecto do filme, na presença de oxigênio (*Vermeulen et al., 1993*). Somente quando este filme foi fotolisado sob vácuo, o aparecimento do radical pode ser observado através de espectroscopia de absorção (*Vermeulen et al., 1993*). A explicação para tais comportamentos está relacionada com o empacotamento das camadas. As camadas de ZrPV apresentaram-se na forma de pó microcristalino. Desta forma, essa estrutura é mais densa que aquela do FFZrPV não permitindo a penetração do oxigênio na estrutura.

O mecanismo proposto na **seção 4.2** continua sendo o aceitável para a formação do radical do DPN. O DPN em contato com a luz gera seu estado excitado tripleto que reage com o estado fundamental do DPN para formar o ânion radical. Este, por sua vez, é protegido da ação do oxigênio pela formação do pó microcristalino do ZrDPN, conforme apresentado no **Esquema VII**.

Esquema VII

Quando os ânions radicais das diimidas naftálicas foram precipitados pela deposição em álcool polivinílico, *Miller et al.* (1995) verificaram que ocorria a formação do empilhamento π e que o filme formado apresentava-se com condutividade anisotrópica semelhante à condutividade dos metais orgânicos (*Marks, 1985*). A condutividade do filme variava dependendo da direção em que ela era medida (*Miller et al. 1995*).

Como descrito na seção experimental obteve-se um aparelho capaz de medir a condutividade de pó. Para os metais orgânicos, sem dúvida o ideal é medir a condutividade de um único cristal, devido à anisotropia (*Marks, 1985*). Para obter-se um único cristal, contudo, é usualmente muito difícil. Por esta razão o equipamento é útil, mesmo fornecendo apenas uma média da condutividade do material.

As condutividades medidas com a utilização do equipamento foram de $2,5 \times 10^{-3}$; $3,68 \times 10^{-4}$ e $2,7 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para o DPN, ZrDPN e ZrDPN^{•-}, respectivamente. Com tais resultados, podemos verificar pela **Figura 63** que o DPN e o ZrDPN encontram-se na região de um semi-condutor e ZrDPN^{•-} encontra-se na borda entre um semi-condutor e um isolante. De fato este comportamento é oposto ao que era esperado. Duas justificativas podem ser propostas com relação a esse comportamento: i. O aparelho utilizado leva a valores de condutividade tipicamente de uma a três ordens de magnitude mais baixas que as medições obtidas em monocristal. ii. Imperfeições nas estruturas, causadas pela agregação dos cromóforos, podem estar bloqueando a transferência de carga dentro da estrutura microcristalina.

Figura 63. Escala de condutividade para materiais condutores, semicondutores e isolantes.

Levando em consideração os nossos resultados obtidos para diimidas naftálicas e os resultados obtidos por *Vermeulen et al. (1993)* para os viologênios, pode-se concluir que as estruturas das camadas de fosfatos à base de zircônio (ZrPR) são eficientes em estabilizar radicais. Contudo não se verificou condutividade nos casos das diimidas naftálicas e para os violôgenios esse comportamento não foi estudado. São poucos dos estudos na literatura que discutem a condutividade em filmes finos de fosfonatos de zircônio-FFZrPR (*Horne and Blanchard, 1999; Katz et. al. 1991*). Não se verifica nenhum trabalho até o momento sobre condutividade em sólidos microcristalinos de fosfonatos de zircônio (ZrPR). Apesar dos FFZrPR serem menos densos que os ZrPR, ambos devem apresentar-se similares com relação ao seu aspecto estrutural. Desta forma, acredita-se que alguma comparação pode ser feita entre os dois tipos de filmes. Em todos os estudos sobre condutividade de FFZrPR não se verificou condutividade do material

(Horne and Blanchard, 1999; Katz et. al. 1991). No caso dos oligotiofenos, que são considerados fios moleculares, tornaram-se isolantes quando auto-montados em filmes de fosfonatos de zircônio (Katz et. al. 1991). A justificativa para este comportamento é que as camadas de zircônio entre as camadas do oligotiofeno impedem o transporte (perpendicular à superfície) das cargas e ainda a impossibilidade de ocorrer o transporte (paralelo à superfície), pode ser atribuído à distância entre uma molécula e outra molécula contígua.

Considerando as diimidas naftálicas, os seus filmes formados por deposições eletroquímicas apresentam condutividade anisotrópica (Miller et al., 1995b; Hong et al., 1995; Miller et al., 1996), comparáveis à condutividade dos metais orgânicos (Marks, 1985). A presença desta condutividade é atribuída à organização das diimidas naftálicas em empilhamento π .

Kawan et al (1992) compararam as morfologias das camadas de oligoimidas, montadas através da técnica de LB e por SA sobre o ouro, quando reduzidas eletroquimicamente. Eles verificaram através de espectroscopia de infra-vermelho que os filmes de LB quando reduzidos formavam empilhamento π . Por outro lado, o mesmo não foi verificado para os filmes montados por SA. Esse comportamento é atribuído à estrutura mais rígida do filme auto-montado, que não deve permitir a formação do empilhamento.

Conforme mencionado, a estrutura das camadas de ZrPR é rígida e densa. Desta forma esse tipo de estrutura permite a formação de agregados capazes de estabilizar o radical impedindo o contato com o oxigênio. Por outro lado, ela deve impedir também a formação do empilhamento π , o qual é responsável pela condutividade das diimidas naftálicas.

CONCLUSÕES

Com bases nestes estudos poderemos concluir que:

- As moléculas de DPN apresentam-se na forma monomérica em solução aquosa e na forma de agregados em solventes orgânicos.
- Com o aumento das cargas negativas dos grupos fosfônicos do DPN ocorre um aumento na secção de choque da luz e um aumento no cruzamento intersistema do estado singlete para o tripleto.
- O DPN é capaz de ser reduzido ao ânion radical, quimicamente, com ditionito de sódio, eletroquimicamente e fotoquimicamente.
- É possível obter filmes finos à base de zircônio do DPN (FFZrDPN) em vidros (BK7 e quartzo), silício e em ouro.
- Os FFDPN são fotoativos, formando produtos fotoquímicos via radicalar quando irradiados.
- É possível obter as camadas à base de Zr do DPN na forma de pó microcristalino (ZrDPN).
- A estrutura microcristalina da Zr(DPN) estabiliza, durante vários dias, o radical do DPN gerado fotoquimicamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abraham, M. H.; Grellier, P. L.; Abboud, J. L. M.; Doherty, R. M. and Taft, R. W. (1988) *Can. J. Chem.*, **66**, 2673.
- Albert, G.; Casciola, M. and Costantino, U. (1985) *J. Coll. Interf. Sci*, **107**, 256.
- Alberti, G.; Gasciola, U. and Alluli, M. L. (1978) *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1113.
- Atwood, J. L.; Daviesm D. E. J. and Macniol, D. D. (1991) *Inclusion Compounds* Oxford, NewYork.
- Aveline, B. M.; Matsugo, S. and Redmond, R. W. (1997) *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11785.
- Bain, C. D. and Witesides, G. M. (1989) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 512.
- Baptista, M. S. (1999) *Quimica Nova*, **22**, 565.
- Braslavsky, S. E. and Heibel, G. E. (1992) *Chem. Rev.*, **92**, 1361.
- Barros, T. C.; Molinari, G. R.; Berci. P F.; Toscano, V. G. and Politi M. J. (1993) *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **76**, 55.
- Bein, T. (1992) *Supramolecular Arquiterure- Synthetic Control in Thin Films and Solids*, Am. Chem. Soc., Washington, DC.
- Blodgett, K. B. and Langmuir, I. (1937) *Phys. Rev.*, **20**, 964.

- Boulas, P. L.; Kaifer, M. G. and Echegoyen, L. (1998) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 216.
- Bryce, M. R. and Murphy, L. C. (1984) *Nature*, **309**, 119.
- Braslavsky, S. E. and Heibel, G. E. (1992) *Chem. Rev.*, **92**, 1381.
- Brochsztain, S; and Politi, M. J. (1999) *Langmuir*, **15**, 4486.
- Byrd, H.; Suponeva, E. P.; Bocarsly, A. B. and Thompson, M. E. (1996) *Nature*, **380**, 610.
- Cammarata, V.; Atanasoska, L.; Miller, L. L.; Kolaskie, C. J. and Stallman, B. J. (1992) *Langmuir*, **8**, 876.
- Clearfield, A. (1998) *Chem. Mater.*, **10**, 2801.
- Delaire, J. A. and Nakatani, K. (2000) *Chem. Rev.*, **100**, 1817.
- Duan, R. G.; Miller, L. L. and Donald, T. A. (1995) *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10783.
- Ford, W. E. J. (1987) *Photochem.*, **37**, 189.
- Gao, Y. (1999) *Acc. Chem. Res.*, **32**, 247.
- Green, S. and Fox, M. A. (1995) *J. Phys. Chem.*, **99**, 14752.

- Greenfield, S. R.; Svec, W. A.; Gasztola, D. and Wasielewski, M. R. (1996) *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6767.
- Hanken, D. G.; Naujok, R. R.; Gray, J. M. and Corn, R. M. (1997) *Anal. Chem.*, **69**, 240.
- Hanken, D. G. and Corn, R. M. (1995) *Anal. Chem.*, **67**, 3767.
- Hansma, P. K.; Elings, V. B.; Marti, O and Bracker, C. E. (1998) *Science*, **242**, 209.
- Harland, G. T. M. (1993) "A User's Guide to Ellipsometry" Academic Press Inc" London.
- Heinz, W. F. and Hoh, J. H. (1999) *TIBTECH*, **17**, 143.
- Hong, Y.; Benz, M. E. and Miller, L. L. (1995) *Synthetic Metals*, **68**, 281.
- Horne, B., J. C., Huang, Y., Liu, G-Y and Blanchard, G. J. (1999) *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4419.
- Horne, J. C. and Blanchard, G. J. J. (1999) *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4427.
- Iverson, I. K. and Chang, S. T. (1999) *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5801.
- Jortner, J. and Ratner, M. (1997) *Molecular Electronics International*, Union of Pure and Applied.
- Kaschak, D. M.; Lean, J. T.; Waraksa, C. C.; Saupe, G. B.; Usami, H. and Mallouk T. E. (1999) *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3435.

- Kasha, M.; Rawls, H. R. and Bayoumi, E. A. (1965) *Pure Appl. Chem.*, **11**, 371.
- Kamata, K.; Suzuzi, T.; Kawai, T. and Iyoda, T. (1999) *J. Electroan. Chem.*, **473**, 145.
- Katz, H. E.; Scheller, G.; Putivinski, T. M.; Schilling, M. L.; Wong, W. and Chidsey, G. (1991) *Science*, **254**, 1485.
- Kijima, T.; Sakoh, K. And Machida, M. (1996) *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1245.
- Kohli, P. and Blanchard, J. G, (1999) *Langmuir*, **15**, 1418.
- Kulkarni, A. K.; Schutlz, K. H.; Lim, S. T. and Khan, M. (1997) *Thin Solid Films*, **308**, 1.
- Kumar, C. V. and Asuncion, E. H. (1993) *Microporous Materials*, **1**, 123.
- Kumar, C. V. and Chaudhari A. (2000) *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 830.
- Kumar, C. V. and Chaudhari, A. (1994) *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 403.
- Kwan, V. W. S.; Cammarata, V.; Miller, L. L.; Hill, M. G. and Mann, K. R. (1992) *Langmuir*, **8**, 3003.
- Langer, J. J.; Gallnski, R. and Gibinski, T. (1998) *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **8**, 31.
- Law, K. Y. (1993) *Chem. Rev.*, **93**, 449.
- Lewis, D. E.; Utecht, R. E.; Judy, M. M.; Matthews, J. L. and Chanh, T. C. (1993) *Spectrum J. State Gov.*, **6**, 8.

- Liu, C. and Bard, A. (1999) *Acc Chem. Res.* **32**, 235.
- Mallouk, E. T.; Lee, H.; Kepley, J. L.; Hong, H. and Akhter, S. (1987) *J. Phys. Chem.*, **92**, 2597.
- Maloy, J. T. (1983) *J. Chem. Ed.*, **60**, 285.
- Marks, T. J. (1985) *Science*, **17**, 227.
- Miller, L. L. and Mann, K. R. (1996) *Acc. Chem. Res.*, **29**, 417.
- Miller, L. L.; Duan, R. G., Hong, Y. H. and Tabakovic, I. (1995a) *Chem. Mater.*, **7**, 1552.
- Miller, L. L.; Hashimoto, T.; Tabakovic, I.; Swanson, D. R. and Tomalia, D. A. (1995b) *Chem. Mater.*, **7**, 9.
- Miller, L. L.; Zhong, C. and Kasai, P. (1993) *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5982.
- Mrksich, M. and Whitesides, G. M. (1996) *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **25**, 55.
- Nguyen, J. Q. and Iverson, B. L. (1999) *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2639.
- Olson, G. B. (2000) *Science*, **288**, 993.
- Penneau, F. J. and Miller, L. L. (1991) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 986.

- Penneau, F. J.; Stallman, B. J.; Kasai, P. H. and Miller, L. L. (1991) *Chem. Mater*, **3**, 791.
- Philp, D. and Stoddart, J. F. (1996) *Angew. Chem. Ed. Int. Engl.*, **35**, 1154.
- Poojary, D. M., Shpeizer, B. and Clearfield, A. (1995) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 111.
- Porter, G. (1997) Microtime Copyright Imperial College Press, London.
- Rodrigues, M. A.; Brochsztain, S.; Baptista, M. S. and Politi, M. J. (1999) *Photochem. Photobiol.*, **70**, 35.
- Rodrigues, M. A.; Petri, D. F. S.; Politi, M. J. and Brochsztain, S. (2000) *Thin Solid Films*, **em fase de impressão**.
- Sharman, W. M.; Allen, C. M. and Lier, J. E. V. (1999) *DDT*, **4**, 507.
- Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langfor, C. H. (1994) *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Tokyo.
- Shirota, Y. (2000) *J. Mater. Chem.* **10**, 1
- Stupp, S. I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Hugins, Li, L. S.; Huggins, K. E.; Kaser, M. and Amstutz, A. (1997) *Science*, **276**, 384.
- Suppan, P. (1994) *Chemistry and Light*. The Royal Society of Chemistry, London.

- Takano, H.; Kenseth, J. R.; Wong, S-S; O'Brien, J. C. and Porter, M. D. (1999) *Chem. Rev.*, **99**, 2845
- Tabakovic, I.; Miller, L. L.; Duan, R. G.; Tully, D. C. and Tomalia, D. A. (1997) *Chem. Mater.*, **9**, 736
- Thomas, J. K. (1993) *Chem. Rev.*, **93**, 301
- Toma, H. E. (2000) *An. Acad. Bras. Ci.*, **72**, 5
- Ulman, A. (1991) *Ultrathin Organic Films*. Academic Press, Inc, USA
- Vedam K. (1998) *Thin Solids Films*, **313**, 1
- Vermeulem, L. A.; Snover, J. L.; Spochak, L. S. and Thompson, M. E. (1993) *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11767.
- Wayne, C. E. and Wayne, R. P. (1996). *Photochemistry*. Oxford University Press, Oxford.
- Ward, M. D. (1996) *Inorg. Chem.*, **35** 1712.
- Willner, I. and Kataz, E. (2000) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1180
- Wudl, F. and Bryce, M. R. (1990) *J. Chem. Education*, **67**, 717.
- Yin, S.; Liu, X.; Li, C.; Huang, W.; Li, W. and He, B. (1998) *Thin Solid Films*, **325**, 268

Yoon, S. O; Yun, Y.; Kim, D. and Dong, Han, S. H. (1999) *Langmuir*, **15**, 4690

Zhong, C. J.; Kwan, W. S.; and Miller, L. L. (1992) *Chem. Mater.*, **4**, 1423

Zhong, C. J. and Porter, M. D. (1995) *Anal. Chem.*, **1**, 709

APÊNDICE I

Teste de validade do método-Lente Térmica: O aparelho para as medidas de Lente Térmica foi montado em nosso laboratório conforme a **Figura 22** da introdução. Para testar a validade da técnica, utilizaram-se alguns corantes com eficiências não radiativas conhecidas. Os valores da eficiência não radiativa (LT_2) foram determinados utilizando-se a **Equação 1**. O padrão (LT_1) utilizado foi o tetrafenil etileno, o comprimento de onda de excitação foi de 355 nm. Em todos os casos o solvente utilizado foi o álcool etílico. Para os cálculos de rendimento quântico de fluorescência utilizou-se a Quinina como padrão ($\phi_f=0,54$). Os valores obtidos da eficiência não radiativa, juntamente com os valores teóricos estão mostrados na **Tabela 1**.

$$\frac{LT_1 / A_1}{LT_2 / A_2} = \frac{1 - \phi_{f1} \left(\bar{\nu}_f / \nu_{exc} \right)}{1 - \phi_{f2} \left(\bar{\nu}_f / \nu_{exc} \right)} \quad \text{Equação 1}$$

onde A é a absorção, Φ_f é rendimento quântico de fluorescência, ν_f média da frequência de emissão, ν_{exc} frequência de excitação e $LT_1=\phi_f$ é a eficiência não radiativa.

Tabela 1. Valores de eficiência não radiativa calculado utilizando a Equação 1, juntamente com os valores teóricos.

corante	absorbância	LT1	ϕ_{nr} calculado	ϕ_{nr} Teórico
Rodamina B	0,053	0,00956	0,44	0,46
Benzofenona	0,050	0,00868	0,78	0,95
Quinina+ BrNa	0,051	0,02312	1,1	0,95
Quinina	0,053	0,02089	0,54	0,59
Piranina	0,042	0,00915	0,80	0,54
Vermelho fenol	0,046	0,08589	0,85	0,99

APÊNDICE II

Figura 1. Cromatogramas do DPN e dos produtos fotoquímicos. Utilizou-se como solvente a água com tempo de eluição de 1mL/min e detector UV-Visível em 380 nm. A coluna foi de permeação em gel da Asohipak modelo GSM-700 e tamanho de partícula 9 μ m.