XX

***Síntese, Caracterização e Estudo de Propriedades
de Ftalocianinas Metálicas na
Forma de Filmes de Langmuir e
Langmuir-Blodgett***

LUCIANA GAFFO

Tese apresentada à área de Interunidades em
Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade
de São Paulo, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutora em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.

USP/IFSC/SBI

du

8-2-001439

São Carlos – SP

2002

Gaffo, Luciana

"Síntese, caracterização e estudo de propriedades de ftalocianinas metálicas na forma de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett"/ Luciana Gaffo – São Carlos, 2002

Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002 – páginas: 106

Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior

1.: Filmes Langmuir-Blodgett, 2. Ftalocianinas, 3. Espectroscopia Raman

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LUCIANA GAFFO, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22-02-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior (Orientador e Presidente) – IFSC

Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça – IFSC

Prof. Dr. José Alberto Giacometti – UNESP

Profa. Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa – UFSCar

Profa. Dra. Maria Elizabete Darbello Zaniquelli – FFCLRP-USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. pela orientação durante esses quatro anos de doutorado.

Agradeço à Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira e ao Prof. Dr. Ricardo Aroca pela co-orientação e auxílio na interpretação de dados nesse período.

Ao Prof. Dr. Cléber Renato Mendonça pelo auxílio na interpretação de resultados de óptica não-linear.

Ao Casé e à Patrícia pelo tempo que estivemos juntos no Canadá e pelos *helps* na interpretação de resultados de Raman.

Aos técnicos Bertho e Níbio por todos o apoio técnico prestado nesses anos.

Ao técnico Ademir, pelo auxílio com os computadores e programas utilizados.

A Profa. Dra. Débora Balogh por todo o apoio no laboratório de química.

A Rosângela pela força em toda a parte burocrática e pela amizade.

Ao técnico Ademir (UFSCar), por todos os serviços de vidraria prestados.

Aos técnicos da química da USP, principalmente ao Mauro, que fez muitas medidas de i.v. dos meus compostos.

À Vladerez e à Érica, pelo apoio na parte administrativa.

Ao Dhanabalan, pelo apoio e ajuda prestados na etapa de meu trabalho realizado na USP.

Aos companheiros de sala: Carla, Clarissa, Karen, Patricia, Marystela e Thiago, que foram muito importantes para mim durante esses anos.

Agradeço ao Xuxa, que apesar de falar demais e sempre deixar a porta da sala aberta, é uma pessoa muito legal.

Ao Lucas, que não é da minha sala mas não sai de lá, pelos momentos engraçados.

À Sarita, pela companhia no trabalho, nas festas, em casa e pela grande amizade que temos até hoje.

Ao Rodrigo e a Andrea, pelos momentos de amizade no trabalho e fora dele.

À minha mãe Hilda e às minhas irmãs, Marcia Cristina e Josiane, que apesar da distância sempre me apoiaram em minha caminhada.

A meu pai Antonio, que mesmo no descanso eterno, sei que sempre esteve e estará a meu lado em todos os momentos.

Aos amigos da UFSCar, Aílton, Marilza, Bete e Marisi, pelos conselhos e companhia em muitos momentos.

Às minhas amigas e companheiras desde a época da UFSCar, Elaine e Renata, que dividiram comigo muitos momentos de alegria.

Agradeço ao Fabrício pelos conselhos e pela amizade.

À Leticia e Adriana pela companhia nas festas e momentos de laser.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo auxílio financeiro recebido.

Sumário

Resumo -----	XIV
Abstract -----	XV
Lista de Figuras -----	IV
Lista de Tabelas -----	XI
Lista de Equações -----	XIII

CAPÍTULO I

1.1 Introdução -----	1
1.2 Objetivos do Trabalho de Doutorado -----	3

CAPÍTULO II

2.1 Ftalocianinas -----	4
2.2 Síntese e Purificação das Ftalocianinas -----	8
2.2.1 Síntese e Purificação da Ftalocianina de Paládio (PdPc) -----	11
2.2.2 Síntese e Purificação da Ftalocianina de Ródio (RhPc) -----	15
2.2.3 Síntese e Purificação da Ftalocianina de Rutênio (RuPc) -----	18
2.3 Conclusões -----	21
2.4 Bibliografia -----	23

CAPÍTULO III

3.1 Filmes de Langmuir da Bisftalocianina de Itérbio (YbPc ₂) e Ftalocianina de Ródio (RhPc) -----	25
3.2 A Técnica Langmuir-Blodgett (LB) -----	25
3.3 Filmes de Langmuir da YbPc ₂ -----	30
3.3.1 Experimental -----	30
3.3.2 Resultados e Discussão -----	31
3.4 Filmes de Langmuir da RhPc -----	38
3.4.1 Experimental -----	38
3.4.2 Resultados e Discussão -----	39
3.5 Conclusões -----	52
3.6 Bibliografia -----	53

CAPÍTULO IV

4.1 Espectroscopia Raman das Ftalocianinas -----	55
4.2 Espectroscopia Raman -----	55
4.3 Resultados de Espectroscopia Raman para a Bisftalocianina de Itérbio (YbPc_2) -----	59
4.3.1 Parte Experimental -----	59
4.3.2 Resultados e Discussão -----	60
4.4 Resultados de Espectroscopia Raman para a Ftalocianina de Paládio (PdPc) -----	73
4.4.1 Experimental -----	73
4.4.2 Resultados e Discussão -----	73
4.5 Resultados de Espectroscopia Raman para a Ftalocianina de Ródio (RhPc) -----	78
4.5.1 Experimental -----	78
4.5.2 Resultados e Discussão -----	78
4.6 Conclusões -----	85
4.7 Bibliografia -----	86

CAPÍTULO V

5.1 Voltametria Cíclica e Eletrocromismo da Bisftalocianina de Itérbio e da Ftalocianina de Paládio -----	87
5.2 Voltametria Cíclica da Bistalocianina de Itérbio (YbPc_2) -----	88
5.2.1 Experimental -----	88
5.2.2 Resultados e Discussão -----	89
5.3 Voltametria Cíclica da Ftalocianina de Paládio (PdPc) -----	96
5.3.1 Experimental -----	96
5.3.2 Resultados e Discussão -----	97
5.4 Conclusões -----	101
5.5 Bibliografia -----	101

CAPÍTULO VI

6.1 Conclusões -----	103
6.2 Perspectivas de Trabalho Futuro -----	105
6.3 Artigos Produzidos neste Trabalho de Tese -----	106

LISTA DE FIGURAS	PÁGINA
Figura 2.1: Ftalocianina Metálica	4
Figura 2.2: Bisftalocianina Metálica	5
Figura 2.3: Transições eletrônicas para ftalocianinas nas formas de monômero e dímero	9
Figura 2.4: Transições eletrônicas para uma bisftalocianina na forma eletrocromica verde	10
Figura 2.5: Espectros de absorção na região do i.v. da PdPc	12
Figura 2.6: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da PdPc em diferentes solventes	13
Figura 2.7: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da PdPc em diclorometano	14
Figura 2.8: Representação da PdPc em forma de dímero	15
Figura 2.9: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da RhPc após purificação	17
Figura 2.10: Espectro de absorção na região do i.v. da RhPc após purificação	17
Figura 2.11: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da RuPc em clorofórmio (fração solúvel em clorofórmio)	19
Figura 2.12: Espectro de absorção na região do i.v. da RuPc (fração solúvel em clorofórmio)	20

Figura 2.13: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da RuPc em clorofórmio (fração restante no papel de filtro)	20
Figura 2.14: Espectro de absorção na região do i.v. da RuPc (fração restante no papel de filtro)	21
Figura 3.1: Cuba de Langmuir	26
Figura 3.2: Aparato usado para medida do potencial de superfície de uma monocamada	27
Figura 3.3: Representação da formação de dupla camada	29
Figura 3.4: Sensor na posição perpendicular	32
Figura 3.5: Sensor na posição paralela	32
Figura 3.6: Isotermas π -A para a YbPc ₂ , com o sensor de pressão em diferentes posições; T = 22°C; Volume = 800 μ L; Concentração da solução = 0,1 mg/mL; Velocidade de compressão = 10 mm/min	33
Figura 3.7: Isotermas π -A para a YbPc ₂ , com o sensor de pressão em diferentes posições; T = 14°C; Volume = 800 μ L; Concentração da solução = 0,1 mg/mL; Velocidade de compressão = 10 mm/min	33
Figura 3.8: Isoterma ΔV -A para a YbPc ₂ com diferentes volumes espalhados; T = 22°C; Concentração da solução = 0,1 mg/mL; Velocidade de compressão = 10 mm/min	34
Figura 3.9: Isotermas π -A para a YbPc ₂ , variando-se a quantidade de material espalhado; T = 22°C, Concentração da solução = 0,1 mg/mL; Velocidade de compressão = 10 mm/min	35

Figura 3.10: Isotermas ΔV -A da YbPc ₂ em diferentes velocidades na ausência de NaCl na subfase	37
Figura 3.11: Isotermas ΔV -A da YbPc ₂ em diferentes velocidades na presença de NaCl na subfase	38
Figura 3.12: Isotermas π -A e ΔV -A para a RhPc/ácido esteárico; Temperatura = 22°C; Volume = 400 μ L; Concentração da Solução = 0,5 mg/mL; Velocidade de Compressão = 10 mm/min	40
Figura 3.13: Isotermas π -A para a RhPc feitas no dia em que foi preparada a solução e nos dias posteriores; Temperatura = 22°C; Concentração da Solução = 0,4 mg/mL; Velocidade de Compressão = 10 mm/min	41
Figura 3.14: Isoterma ΔV -A para a uma solução de RhPc/ácido esteárico 75/25%, Temperatura = 22°C, Volume = 130 μ L, Concentração da Solução = 0,7 mg/mL, Velocidade de Compressão = 10 mm/min	42
Figura 3.15: Espectros de absorção na região do UV-Vis. de uma solução RhPc/ácido esteárico em clorofórmio e de uma solução da RhPc pura	43
Figura 3.16: Espectros de absorção na região do UV-Vis. de um filme LB da RhPc pura e de um filme LB misto da RhPc/ácido esteárico	44
Figura 3.17: Esquema representando como e quantas ligações os metais Rh e Yb podem fazer em ftalocianinas metálicas	44
Figura 3.18: Espectros de absorção na região do i.v. de um filme LB misto (RhPc/ácido esteárico), um filme LB puro (RhPc), da RhPc em pastilha de KBr e do ácido esteárico em pastilha de KBr	46

Figura 3.19: Isotermas π -A para a SmPc ₂ , YbPc ₂ e RhPc, Temperatura = 22°C, Velocidade de Compressão = 10 mm/min	48
Figura 3.20: Representação de uma molécula ftalocianina em diferentes posições em relação à superfície da água: 1) horizontal; 2, 3 e 4) sofrendo inclinação; 5) inclinada (saturação)	49
Figura 3.21: Curva de compressibilidade para a YbPc ₂	50
Figura 3.22: Curva de compressibilidade para a RhPc	50
Figura 3.23: Isotermas ΔV -A para a YbPc ₂ , RhPc e SmPc ₂ , Temperatura = 22°C, Velocidade de Compressão = 10 mm/min	51
Figura 4.1: Esquemas dos mecanismos de espalhamento	57
Figura 4.2: Esquemas dos mecanismos de espalhamento Raman e Raman ressonante	58
Figura 4.3: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da YbPc ₂ em clorofórmio	60
Figura 4.4: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para a YbPc ₂ em: solução de clorofórmio, filme LB depositado sobre vidro, filme LB depositado sobre ilhas de prata e prata depositada sobre vidro	61
Figura 4.5: Espectros RRS e SERRS (excitação em 633 nm) de filmes LB da YbPc ₂ puros depositados sobre vidro e ilhas de prata	62
Figura 4.6: Espectro RRS (excitação em 633 nm) de filmes LB sobre mica nas proporções: 25/75% e 75/25% YbPc ₂ /ácido esteárico	63

Figura 4.7: Espectro RRS e SERRS (excitação em 633 nm) para filmes LB da YbPc ₂ /ácido esteárico (25%/75%) depositados sobre vidro e ilhas de prata	63
Figura 4.8: Espectro SERRS (excitação 633 nm) para um filme LB da YbPc ₂ puro e misto, depositados sobre ilhas de prata (bandas harmônicas)	65
Figura 4.9: Espectro SERS (excitação 780 nm) para filmes LB da YbPc ₂ puro e misto depositados sobre ilhas de prata	66
Figura 4.10: Mapeamento Raman YbPc ₂ /ácido esteárico 25/75%	69
Figura 4.11: Mapeamento Raman YbPc ₂ /ácido esteárico 75/25%	69
Figura 4.12: Mapeamento de área RRS usando a área integrada para os picos 678 e 1524 cm ⁻¹ para filmes LB mistos 75/25% e 25/75% YbPc ₂ /ácido esteárico (5 monocamadas) usando linha de laser 633nm	70
Figura 4.13: Imagem de AFM para um filme LB de YbPc ₂ /ácido esteárico 25/75%	71
Figura 4.14: Análise da seção transversal de um filme LB de YbPc ₂ /ácido esteárico 25/75%	71
Figura 4.15: Imagem de AFM para um filme LB YbPc ₂ /ácido esteárico 75/25%	72
Figura 4.16: Análise da seção transversal de um filme LB de YbPc ₂ /ácido esteárico 75/25%	72
Figura 4.17: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para a PdPc em: solução em tolueno, filme sublimado sobre vidro, filme sublimado sobre ilhas de prata e prata depositada sobre vidro	74

Figura 4.18: Espectro RRS (excitação 633 nm) para um filme sublimado da PdPc sobre vidro	75
Figura 4.19: Espectro amplificado (excitação 633 nm) para um filme sublimado da PdPc sobre ilhas de prata com prata depositada sobre a PdPc	75
Figura 4.20: Espectro SERS (excitação 780 nm) para um filme sublimado da PdPc sobre ilhas de prata	76
Figura 4.21: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para a RhPc em: solução de clorofórmio, filme LB sobre vidro, filme LB sobre ilhas de prata e prata depositada sobre vidro	79
Figura 4.22: Espectros RRS e SERRS (excitação 633 nm) para filmes LB da RhPc depositados sobre vidro e ilhas de prata	79
Figura 4.23: Espectro SERS (excitação 780 nm) para um filme LB da RhPc sobre ilhas de prata	80
Figura 4.24: Espectro (excitação 633 nm) para um filme LB da RhPc sobre ilhas de prata (bandas harmônicas)	82
Figura 4.25: Mapeamento Raman para a RhPc	83
Figura 5.1: Isotermas π -A e ΔV -A da YbPc ₂ /ácido esteárico	90
Figura 5.2: Voltamograma cíclico de filmes LB em ITO com diferentes números de camada depositadas	91
Figura 5.3: Voltamograma cíclico para filmes LB em ITO da YbPc ₂ /ácido esteárico em diferentes velocidades de varredura	91
Figura 5.4: Gráfico da corrente em função da velocidade de voltamogramas de um filme LB da YbPc ₂ /ácido esteárico (35 monocamadas) em diferentes velocidades de varredura	92

Figura 5.5: Voltamograma cíclico para 20 ciclos de um filme LB em ITO da YbPc ₂ /ácido esteárico	93
Figura 5.6: Voltamograma cíclico de filmes LB da YbPc ₂ pura, e na presença e ausência de estearato de cádmio	94
Figura 5.7: Espectro de absorção na região do i.v. de um filme LB misto (YbPc ₂ /ácido esteárico), um filme LB puro (YbPc ₂) e da YbPc ₂ em pastilha de KBr	94
Figura 5.8: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para o filme LB da YbPc ₂ /ácido esteárico (51 camadas) com a aplicação de diferentes potenciais	95
Figura 5.9: Voltamograma cíclico (primeiro e segundo ciclos) para um filme casting da PdPc depositado sobre ITO (acetonitrila)	98
Figura 5.10: Voltamograma cíclico para um filme casting da PdPc depositado sobre ITO (CH ₂ Cl ₂)	98
Figura 5.11: Voltamograma cíclico para um filme da PdPc sublimado sobre ITO em diferentes velocidades de varredura	99
Figura 5.12: Gráfico da corrente em função da velocidade de voltamogramas de um filme <i>cast</i> da PdPc em diferentes velocidades de varredura	99
Figura 5.13: Espectro de absorção na região do UV-Vis. para filmes <i>cast</i> da PdPc em ITO com a aplicação de diferentes potenciais	100

LISTA DE TABELAS	PÁGINA
Tabela 2.1: Números de onda e atribuições para o espectro i.v. da PdPc	12
Tabela 2.2: Resultados de análise elementar para a PdPc	15
Tabela 2.3: Números de onda e atribuições para o espectro na região do i.v. da RhPc	18
Tabela 2.4: Resultados de análise elementar para a RhPc	18
Tabela 3.1: Números de onda observados nos espectros de i.v. de pastilhas em KBr do ácido esteárico e da RhPc e de filmes LB da RhPc pura e mista. Os números em <i>itálico</i> indicam as intensidades das bandas	47
Tabela 3.2: Dados obtidos das isotermas π -A e ΔV -A para YbPc ₂ , SmPc ₂ e RhPc	49
Tabela 4.1: Deslocamentos Raman em filmes LB mistos da YbPc ₂ usando excitação em 633 nm. Os valores entre parênteses são as intensidades relativas das bandas	64
Tabela 4.2: Bandas harmônicas observadas em filmes LB puros e mistos da YbPc ₂ usando excitação em 633 nm	66
Tabela 4.3: Deslocamentos Raman observadas em filmes LB da YbPc ₂ puros usando excitação em 633 nm e puros e mistos usando excitação em 780 nm. Os valores entre parênteses são as intensidades relativas das bandas	68
Tabela 4.4: Deslocamentos Raman observados em filmes sublimados da PdPc. Os valores entre parênteses são as intensidades relativas das bandas	77

Tabela 4.5: Deslocamentos Raman observados em filmes LB da RhPc.	81
Os valores entre parênteses são as intensidades relativas das bandas	
Tabela 4.6: Bandas harmônicas observadas em um filme LB da RhPc	82
Tabela 4.7: Comparação de resultados de espectroscopia Raman para a YbPc ₂ , PdPc e RhPc. Os valores em porcentagem são as intensidades relativas das bandas	85

LISTA DE EQUAÇÕES	PÁGINA
3.1) Equação de medida da pressão de superfície	26
3.2) Equação de medida da diferença de potencial	28
3.3) Equação do modelo de Demchak e Fort	28
3.4) Equação do modelo de Gouy-Chapman	28
3.5) Equação da medida de potencial de superfície para uma monocamada LB	37

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre síntese, caracterização e propriedades de ftalocianinas metálicas na forma de filmes ultrafinos. Foi obtida mais de uma fração para cada ftalocianina. Para as ftalocianinas de paládio (PdPc) e de ródio (RhPc), apenas uma fração pôde ser totalmente purificada para trabalhos com a técnica Langmuir-Blodgett (LB). As frações de ftalocianina de rutênio (RuPc) não atingiram pureza suficiente para fabricação de filmes de Langmuir e LB. As propriedades das ftalocianinas de ródio e bisftalocianina de itérbio (YbPc₂), sintetizada em trabalho anterior, foram estudadas na formação de filmes LB. Observou-se forte influência das condições experimentais nos resultados. Para a YbPc₂, a posição do sensor de medida de pressão altera a pressão de colapso dos filmes, algo que só é observado em filmes de compostos semi-anfifílicos. O potencial de superfície dos filmes de Langmuir depende da velocidade de compressão, mas tais diferenças não aparecem nos filmes LB depositados. Foi observada uma forte interação química entre a RhPc e o ácido esteárico, o que é atípico para ftalocianinas. Esta interação parece ser bem menos intensa nos filmes LB. As áreas ocupadas por molécula para as bisftalocianinas de itérbio e samário e a ftalocianina de ródio foram 69, 60 e 75 Å² e as pressões de colapso 52, 54 e 57 mN/m, respectivamente. Esses resultados mostram similaridade nas características das diferentes ftalocianinas. Entretanto, o potencial de superfície foi bem menor para a RhPc, provavelmente devido a uma menor componente de dipolo normal à superfície da água. O comportamento eletroquímico de filmes LB da YbPc₂ dependeu da espessura dos filmes. Em filmes mais espessos, há maior dificuldade na difusão dos íons, principalmente no processo catódico. Filmes LB da YbPc₂ e PdPc apresentaram eletrocromismo, mudando de cor com a aplicação de diferentes potenciais. Em espectroscopia Raman, observou-se que a banda em 675 cm⁻¹ é a de maior intensidade para a RhPc e YbPc₂, quando utilizada a linha de laser em 633 nm. A PdPc tem comportamento distinto apresentando a banda de maior intensidade em 1520 cm⁻¹. Ao analisar estes resultados à luz de dados da literatura, conclui-se que o fator predominante para os espectros Raman é o estado de oxidação. Os metais Yb e Rh estariam no mesmo estado de oxidação, diferente do Pd. Comparando os resultados de microscopia de força atômica (AFM) e mapeamento Raman para a YbPc₂, observou-se que filmes LB contendo maior porcentagem de YbPc₂ são mais homogêneos.

ABSTRACT

This work presents the synthesis, characterization and properties of metallic phthalocyanines. For the palladium phthalocyanine (PdPc) and rhodium phthalocyanine (RhPc), only one fraction could be totally purified for work with the Langmuir-Blodgett (LB) technique. The fractions of ruthenium phthalocyanine (RuPc) could not be sufficiently purified for the fabrication of Langmuir and LB films. The film properties of rhodium phthalocyanine and ytterbium bisphthalocyanine (YbPc₂), synthesized in a previous work, were investigated, which showed results depending on the experimental conditions. For YbPc₂, the positioning of the pressure sensor affects the collapse pressure of the Langmuir films. This is only observed in semi-amphiphilic compounds. The surface potential of the Langmuir films depends on the compression speed, but these differences are not observed in LB films. A strong chemical interaction between stearic acid and RhPc was observed, which is unprecedented for phthalocyanines. The interaction seems less intense in LB films than in solution. The areas per molecule in the condensed phase for the ytterbium and samarium bisphthalocyanines and rhodium phthalocyanine were 69, 60 and 75 Å² and the collapse pressures were 52, 54 and 57 mN/m, respectively. These results show the similar characteristics of the different phthalocyanines. However, the surface potential was lower for RhPc, probably due to a smaller dipole component normal to the water surface. The electrochemical behavior of YbPc₂ LB films depends on film thickness. In thicker films, ion diffusion is hindered, mainly in the cathodic process. LB films of YbPc₂ and PdPc showed electrochromism, with changes in color upon the application of distinct potentials. In Raman spectroscopy using the 633 nm laser line, the most intense band occurs at 675 cm⁻¹ for RhPc and YbPc₂. PdPc behaves differently, with the most intense band at 1520 cm⁻¹. Analyzing the results in the light of data in the literature, it was concluded that the dominating factor for the Raman spectra is the oxidation state of the metal. Yb and Rh metals are likely to be in the same oxidation state, differently from Pd. Comparing results from atomic force microscopy (AFM) and Raman mapping with LB films from YbPc₂ mixed with stearic acid, it was observed that LB films with a larger amount of YbPc₂ are more homogeneous.

Capítulo I

1.1 Introdução

A busca de novos materiais com propriedades interessantes para uso em dispositivos eletrocromicos e sensores gasosos tem sido motivação para o estudo de ftalocianinas de vários metais. Neste trabalho de doutorado foram utilizadas ftalocianinas sintetizadas com os metais itérbio, ródio, rutênio e paládio. A maioria das aplicações prevê a preparação dos materiais na forma de filmes. Dentre as várias possibilidades, elegemos a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) como a principal, por permitir estudos em nível molecular e alto controle da espessura dos filmes. As ftalocianinas sintetizadas com metais da série de transição como o itérbio formam as bisftalocianinas, isto é, um composto formado por dois anéis ftalocianina, sendo que o metal se encontra entre esses anéis ligado através de oito nitrogênios. Os metais ródio, rutênio e paládio podem chegar ao número de coordenação oito, assim imaginou-se que estes poderiam formar bisftalocianinas. Como será mostrado nesta tese, esta expectativa não se confirmou, e se formaram monoftalocianinas.

As ftalocianinas foram descobertas em 1927 e são estudadas desde essa época. As mais exploradas são as sintetizadas com metais da primeira série de transição, mais fáceis de serem obtidas. Não são conhecidas na literatura bisftalocianinas formadas com os metais ródio, rutênio e paládio, e muito pouco foi estudado com suas monoftalocianinas. Esta foi a motivação para a síntese de várias ftalocianinas no presente projeto. Será apresentado nesse trabalho um estudo sobre propriedades físicas e físico-químicas de filmes finos dessas ftalocianinas. Para a formação desses filmes foram utilizadas além da técnica (LB), as técnicas *casting* e de sublimação. Com a técnica LB é possível estudar interações entre as moléculas de ftalocianina umas com as outras e a interação delas com ácido esteárico e estearato de cádmio.

O primeiro passo para analisar filmes LB consiste na investigação das propriedades de formação dos filmes de Langmuir na interface ar/água. Neste trabalho foram empregadas medidas de pressão e potencial de superfície para a análise.

Os filmes LB depositados sobre substratos sólidos apresentam propriedades como atividade eletroquímica e eletrocromica. Por isso, estudos eletroquímicos foram realizados, permitindo investigar a interferência da espessura e das moléculas de ácido esteárico e estearato de cádmio na migração de íons no filme durante os processos de oxidação e redução. É possível ainda observar as mudanças de forma eletrocromica ocorridas nas ftalocianinas com a aplicação de diferentes potenciais.

As espectroscopias de infravermelho e ultravioleta-visível foram utilizadas para caracterização dos compostos obtidos e acompanhamento da purificação dos mesmos. Elas também trazem informações sobre possíveis interações entre as moléculas de ftalocianina e ácido esteárico ou estearato de cádmio nos filmes. Os diferentes estados oxidados e reduzidos das ftalocianinas podem ser acompanhados por espectroscopia ultravioleta-visível.

Uma técnica bastante explorada neste trabalho foi a espectroscopia Raman, inclusive com a possibilidade de mapeamento, que permite obter uma imagem das distribuições dos grupos ativos no infravermelho. O uso das técnicas foi possível graças a um estágio no laboratório do Prof. Dr. Ricardo Aroca, na Universidade de Windsor, Canadá. Através de espectroscopia Raman foram estudadas as interações intermoleculares nos filmes, inclusive verificando se há interação com o substrato. Uma das grandes vantagens da técnica Raman com amplificação é a possibilidade de trabalhar com moléculas que contenham moléculas de água e a obtenção de espectros com sinais amplificados, permitindo a visualização de sinais em filmes extremamente finos. Isso é possível devido à utilização de substratos de vidro onde previamente são depositadas ilhas de prata. Com essa amplificação, na espectroscopia Raman podem ser observados sinais que não seriam observados sem amplificação devido à baixa intensidade. Com o mapeamento, utilizando a técnica de micro espectroscopia Raman, são obtidas informações sobre diferentes espécies químicas no filme, através da identificação de diferentes fases. Pode-se também observar a existência de aglomerados nos filmes. As técnicas apresentadas foram utilizadas para estudar as várias ftalocianinas sintetizadas, e estudar diferenças e semelhanças entre elas quando sintetizadas utilizando diferentes metais em seu centro.

O Capítulo II apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre as ftalocianinas e detalhes dos procedimentos experimentais das sínteses e caracterizações das

mesmas. O Capítulo III traz uma revisão sobre a técnica LB, e os resultados obtidos através dessa técnica com a bisftalocianina de itérbio e a ftalocianina de ródio. Os resultados de espectroscopia Raman, e uma comparação com medidas de microscopia de força atômica para o caso da YbPc₂, são apresentados no Capítulo IV. O Capítulo V apresenta os resultados de voltametria cíclica da bisftalocianina de itérbio e ftalocianina de paládio. A tese é encerrada com uma Conclusão no Capítulo VI.

1.2 Objetivos do Trabalho de Doutorado

Os objetivos desse trabalho de doutoramento foram:

- 1) sintetizar e purificar várias ftalocianinas metálicas para a fabricação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB);
- 2) verificar propriedades especiais desses materiais na forma de filmes finos, principalmente aquelas dependentes da organização molecular;
- 3) investigar propriedades fundamentais, como as espectroscópicas. Para tanto foram utilizadas as técnicas de espectroscopia infravermelho, ultravioleta-visível e Raman;
- 4) investigar as propriedades eletroquímicas e eletrocromicas das ftalocianinas. Para esses estudos foi utilizada a técnica de voltametria cíclica.

Capítulo II

Este capítulo descreve as sínteses, purificações e caracterizações das ftalocianinas metálicas. Para obtenção dos compostos utilizados no trabalho, foram necessárias várias tentativas de síntese, com diferentes rotas sintéticas. São descritas aqui as sínteses que levaram à obtenção do produto de interesse, e comentadas as que não trouxeram um resultado satisfatório.

2.1 Ftalocianinas

Em 1907, Braun e Tcherniac sintetizaram a primeira ftalocianina. As ftalocianinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados, com intensa coloração azul ou verde [1]. Esses compostos podem ser sintetizados substituindo-se os hidrogênios de seu centro por metais que fazem ligações com os nitrogênios. Essas são chamadas de ftalocianinas metálicas. [1]. Em 1930, Linstead e seus colaboradores [1] sintetizaram várias ftalocianinas metálicas, e sugeriram que a ftalocianina consiste de quatro unidades isoindol, interligadas por quatro nitrogênios aza, possuindo um sistema altamente conjugado. Usando difração de Raios-x, Linstead e Robertson mostraram que as estruturas de muitas ftalocianinas metálicas podem ser expressas pelas fórmulas MPc , $MXPc$ e MX_2Pc para metais bi-, tri-, e tetra- valentes, onde M é o íon metálico, Pc o ligante ftalocianina e X um outro ligante [1]. Dessa maneira, as ftalocianinas podem ter diferentes formas, sendo que a representação de uma delas se encontra na figura 2.1.

Figura 2.1: Ftalocianina Metálica

Com o avanço no estudo de ftalocianinas, verificou-se que era possível a síntese de compostos tipo sanduíche com este ligante, sendo denominados bisftalocianinas metálicas. Nestas, geralmente no centro metálico, encontram-se íons da série dos lantanídeos. Estes atingem facilmente número de coordenação oito, um dos requisitos necessários para a formação de bisftalocianinas [1].

Apesar de atualmente serem os lantanídeos os metais mais utilizados para sintetizar as bisftalocianinas, a primeira a ser sintetizada foi a bisftalocianina de estanho (SnPc_2), por Barret [2] em 1936. As bisftalocianinas podem ser expressas pela fórmula MPc_2 , sendo M o íon metálico central e Pc o ligante ftalocianina. Na figura 2.2 encontra-se uma representação para as bisftalocianinas metálicas.

Figura 2.2: Bisftalocianina Metálica

As ftalocianinas possuem um sistema π altamente conjugado, alta densidade de empacotamento no estado sólido [3,4], alta estabilidade em solventes orgânicos. Essas propriedades a tornam um material muito atraente para o trabalho com a técnica de formação de filmes finos Langmuir-Blodgett (LB) [5,6], que será descrita no capítulo III.

A síntese de ftalocianinas metálicas sempre apresentou baixo rendimento e uma grande quantidade de subprodutos, tais como a ftalocianina livre, a monoftalocianina e as diferentes formas eletrocromicas. Um método utilizado para a síntese da ftalocianina livre foi descrito por Tomoda [7]. Os métodos mais conhecidos para síntese de ftalocianinas metálicas são basicamente dois. O mais antigo, desenvolvido por Kirin (método a) [8], baseia-se no aquecimento a aproximadamente 300°C de um sal do metal com ftalonitrila. Essa síntese pode ser representada pelo esquema:

200-300°C

De Cian [9] demonstrou que um método alternativo de síntese poderia ser utilizado (b), obtendo-se maiores rendimentos. Esse método baseia-se na reação da ftalonitrila com um sal do metal. Essa reação é realizada sob refluxo em um álcool de cadeia longa, e utiliza 1,8- diazobiciclo [5.4.0] undec-7-ene (DBU) como catalisador. A reação pode ser representada pelo esquema:

Um outro método, mais recente, é bastante utilizado para a síntese das ftalocianinas de ródio e rutênio [10-14]. Esse método (c) consiste no aquecimento de *o*-cianobenzamida, naftaleno e cloreto do metal, como mostrado a seguir:

A eficácia do método depende do metal utilizado para a síntese da ftalocianina. Porém, independentemente do método, há necessidade de purificação do produto bruto. Os diversos métodos encontrados na literatura [15] para a purificação de ftalocianinas são:

- dissolução em ácido sulfúrico concentrado, seguida por precipitação em água gelada ou gelo;
- lavagem com vários solventes para a remoção de impurezas;
- métodos de sublimação;
- extração com solventes, seguida da evaporação do mesmo;

- cromatografia em coluna usando alumina ou sílica gel comum, flash, ou vácuo;
- outros métodos, incluindo cromatografia em camada delgada (CCD) e cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

A escolha do método de purificação depende do metal e do tipo de impureza obtido durante a síntese.

As ftalocianinas despertaram interesse devido às várias propriedades e ao alto potencial de aplicações por elas apresentado [15]. Esse tipo de composto tem propriedades elétricas e fotoelétricas, tais como: semicondutividade, fotocondutividade, reatividade fotoquímica, atividade fotossintética e luminescência, as quais são baseadas no sistema altamente conjugado das ftalocianinas metálicas [16]. No início dos estudos com ftalocianinas, a primeira e principal aplicação foi como pigmento [1], pois estes compostos apresentam uma intensa coloração azul ou verde, e possuem alta estabilidade térmica e química.

Uma aplicação de ftalocianinas com grande interesse tecnológico está em dispositivos de sensores de gases, principalmente tóxicos e inflamáveis. A adsorção de certas moléculas gasosas sobre a superfície de filmes de ftalocianinas produz uma significativa mudança nas suas propriedades elétricas. A resposta elétrica das ftalocianinas pode servir como base para um sensor químico para gases. Trabalhos com a ftalocianina de chumbo demonstraram que esta é sensível ao gás NO_2 e Cl_2 [17,18]. Ftalocianinas de cobre substituídas também são sensíveis ao gás NO_2 [19].

As ftalocianinas podem formar filmes LB, cuja condutividade elétrica pode sofrer rápida mudança com a adsorção de gás. Como a condutividade de filmes LB de ftalocianinas é baixa, é necessário um microeletrodo interdigitado para que as medidas elétricas sejam confiáveis [20]. Com a deposição de filmes LB de ftalocianinas nesses microeletrodos interdigitados, podem ser feitas medidas de condutividade elétrica e observadas as mudanças ocorridas por exposição a gases como NO e NO_2 [21]. Rella e colaboradores [22] estudaram as mudanças nas propriedades elétricas da $\text{Cu}(\text{bc})\text{Pc}$ na presença do gás NO_2 . CuPc é a ftalocianina de cobre, sendo bc o substituinte tetrakis(n-butoxicarbonil). A condutividade elétrica dos filmes LB da $\text{Cu}(\text{bc})\text{Pc}$ muda consideravelmente na presença de pequenas quantidades do gás altamente tóxico NO_2 na atmosfera. Souto e colaboradores [23] estudaram as mudanças nas propriedades elétricas e espectroscópicas de filmes da bisftalocianina de itérbio (YbPc_2), quando expostos a poluentes gasosos comuns

como o NO_x e o tabaco (substância presente no cigarro). Para este estudo as monocamadas de YbPc_2 foram transferidas para eletrodos interdigitados de ouro através da técnica LB. As medidas, realizadas a diferentes temperaturas, apresentaram uma diminuição na condutividade com o aumento da temperatura. A exposição da amostra ao gás NO_x causou decréscimo na condutividade, o que também foi observado para a exposição ao tabaco. Richardson e colaboradores [24] estudaram as propriedades espectroscópicas de filmes LB da bisftalocianina de gadolínio (GdPc_2) expostos a baixas concentrações de gás cloro. Existe certa dificuldade em trabalhar com vapores do gás cloro devido a este ser corrosivo, podendo deteriorar o filme. Isso não ocorre para as ftalocianinas, que têm excelente estabilidade e não são afetadas pelos vapores de cloro. Pôde-se observar dramáticas mudanças no espectro de absorção do filme na região do visível após a exposição aos vapores do gás cloro durante vinte minutos.

As ftalocianinas exibem diferentes cores, relacionadas às suas formas electrocrômicas [25,26], o que despertou interesse para utilização em dispositivos electrocrômicos. As cores podem ser: violeta, azul, verde, laranja e vermelho, das quais as formas conhecidas como azul e verde são as mais estáveis [27].

2.2 Síntese e Purificação das Ftalocianinas

As sínteses das ftalocianinas de ródio, rutênio e paládio foram adaptadas de métodos conhecidos na literatura. Devido à dificuldade de obtenção dessas ftalocianinas em quantidades razoáveis e sem muitas impurezas, várias sínteses foram realizadas com diferentes métodos. As ftalocianinas podem ser obtidas nas formas monomérica, dimérica, e de bisftalocianinas. Em uma mesma síntese, as três formas podem ser obtidas, porém pode ser difícil separá-las. Essas diferentes formas das ftalocianinas podem ser distinguidas através dos espectros na região do ultravioleta-visível, já que apresentam diferentes espectros eletrônicos específicos. Nas figuras 2.3 e 2.4 são apresentadas as transições eletrônicas das formas monomérica, dimérica e em uma bisftalocianina [15]. As denominações $^1A_{1g}$, 1E_u , 1E_g , $(\pi)e_g$, $(\pi)b_{2u}$, $(\pi)a_{2u}$ e $\pi^*(e_g^*)$ são representações para os níveis energéticos, sendo que a representação $*$ indica que o orbital é anti-ligante. Observa-se que acontecem

apenas duas transições para o monômero, uma para a banda Q e outra para a banda B. Já no dímero, ocorre um desdobramento dos níveis E e com o desdobramento, mais de uma transição pode ocorrer para regiões de maior energia [15].

Figura 2.3: Transições eletrônicas para ftalocianinas nas formas de monômero e dímero

No caso das bisftalocianinas, existe maior desdobramento dos níveis energéticos, permitindo mais transições eletrônicas, como pode ser observado na figura 2.4. A banda correspondente à transição $e_g \rightarrow a_{2u}$ é característica de ftalocianinas na forma eletrocromica verde [28]. Uma bisftalocianina na forma eletrocromica azul não apresenta essa transição.

Figura 2.4: Transições eletrônicas para uma bisftalocianina na forma eletrocromica verde

Para caracterização das frações obtidas nas sínteses das ftalocianinas de ródio, rutênio e paládio, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e ultravioleta-visível (UV-vis.). Após a purificação dos compostos foi feita análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio. Os espectros na região do ultravioleta-visível foram registrados em um aparelho espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2001. Os solventes utilizados foram tolueno, acetonitrila, dimetilformamida e diclorometano para a PdPc e clorofórmio para a RhPc e a RuPc. A região de registro foi de 190 a 1100 nm, utilizando cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm. A caracterização espectroscópica na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro Bomen, modelo MB 102. Foram utilizadas pastilhas de KBr e a resolução do equipamento foi 4 cm^{-1} . Foi feita correção da linha base em todos os espectros na região do infravermelho apresentados neste capítulo. As atribuições para as bandas encontradas foram tentativas, baseadas em artigos sobre ftalocianinas. O teor de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) foram determinados por análise elementar utilizando-se um analisador Fision, modelo EA 1108.

2.2.1 Síntese e Purificação da Ftalocianina de Paládio (PdPc)

A ftalocianina de paládio foi sintetizada três vezes, com o objetivo de se obter maiores quantidades de duas das três diferentes frações apresentadas por essa síntese. Duas dessas frações, obtidas em quantidade mínima, eram solúveis em solventes orgânicos. Como em nenhuma das três tentativas de síntese foi possível a obtenção de maiores quantidades do composto, alguns trabalhos foram realizados com a fração obtida em maior quantidade. A seguir, é descrita a síntese da PdPc através da qual obteve-se o composto na forma mais pura.

Para a realização dessa síntese, foi seguida a rota sintética do método a, descrito no item 2.1. Foi utilizada proporção molar de reagentes 1:8, reagindo-se 2,299g (20,00 mmol) de ftalonitrila e 0,379g (2,50 mmol) de cloreto de paládio em um frasco de vidro com saída para gases. Esse frasco foi aquecido em um banho de areia sobre uma placa aquecedora durante 2 horas, a uma temperatura de 300°C. Após resfriamento do frasco, o mesmo foi quebrado para retirada do sólido formado.

A purificação do produto bruto foi iniciada através de uma extração em soxhlet com etanol. Após a extração, o solvente foi evaporado, obtendo-se um sólido azul. O composto restante no papel de filtro foi submetido a nova extração, desta vez com clorofórmio. Após evaporação do solvente, obteve-se uma fração verde. As duas frações e o composto restante no papel de filtro foram identificados através de espectroscopias na região do infravermelho e do ultravioleta visível. As frações resultantes das extrações em solventes estavam impuras e não havia quantidade suficiente para continuar a purificação. A fração restante no papel de filtro, em maior quantidade, foi seca em estufa a vácuo e submetida novamente ao processo de extração em soxhlet com acetona. A fração restante no papel de filtro foi identificada como pura. Essa fração, porém, era muito pouco solúvel em solventes orgânicos, apresentando alguma solubilidade em tolueno, acetonitrila, dimetilformamida (DMF) e diclorometano. Devido a essa dificuldade de solubilização, as propriedades do PdPc não puderam ser estudadas através da técnica LB. Entretanto, a PdPc foi usada para formação de filmes por sublimação, cujos resultados são apresentados no Capítulo IV.

Os espectros eletrônicos de ftalocianinas na região do infravermelho apresentam bandas típicas referentes às ligações entre os carbonos, carbono com

nitrogênio e carbono com hidrogênio [3,29-31]. As ligações nitrogênio-metal não são facilmente observadas nos espectros na região do i.v. porque aparecem em regiões abaixo de 300 cm^{-1} . Utilizando pastilhas de KBr, a região de registro ficou entre 400 e 4000 cm^{-1} não sendo possível detectar essas bandas.

O espectro na região do i.v. para a PdPc pura é mostrado na figura 2.5 e está de acordo com a literatura. Na tabela 2.1 se encontram as atribuições tentativas para as principais bandas da PdPc após purificação.

Figura 2.5: Espectro de absorção na região do i.v. da PdPc

Tabela 2.1: Números de onda e atribuições para o espectro i.v. da PdPc

PdPc	Atribuição Tentativa
728	Deformação do anel fora do plano
758	Deformação do anel no plano
768	Respiração do anel benzênico
1122	Deformação angular de C-H
1167	Deformação angular de C-H
1288	Deformação C-H no plano
1332	Estiramento isoindol
1420	Estiramento isoindol
1509	Estiramento pirrol C=C

Os espectros na região do UV-Vis. para a PdPc nos solventes DMF, tolueno e acetonitrila, apresentados na figura 2.6, são típicos de ftalocianinas na forma de monômero/dímero [15]. Podem ser observadas duas bandas Q, uma em aproximadamente 610 nm referente à forma dimérica e outra em aproximadamente 660 nm referente à forma monomérica. A banda B é observada em aproximadamente

330 nm. Sabe-se da literatura que algumas ftalocianinas apresentam bandas em regiões abaixo de 300 nm, denominada banda N [15]. Utilizando o solvente acetonitrila, foi observada uma banda em 278 nm, que pode ser a banda N. Na figura 2.7, pode-se observar o espectro na região do UV-Vis. da PdPc em diclorometano, típico de ftalocianinas na forma monomérica [15], apresentando a banda Q bem definida em 653 nm. Uma banda de menor intensidade aparece em 590 nm. A banda B foi observada em 335 nm, e não aparece no espectro devido à sua intensidade, maior que o limite de detecção do equipamento. Nos espectros da figura 2.6, provavelmente a banda em 590 nm não foi observada devido ao alargamento das bandas Q.

Figura 2.6: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da PdPc em diferentes solventes

Figura 2.7: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da PdPc em diclorometano

Através dos espectros na região do UV-Vis. da PdPc observou-se que duas frações da ftalocianina foram obtidas na síntese. Uma delas dimérica, onde duas PdPc estão ligadas por uma ponte contendo dois Cl, como representado na figura 2.8. Na outra, existe apenas um anel PdPc com um Cl ligado ao metal. Os solventes DMF, tolueno, acetonitrila, deslocam o equilíbrio para a forma dimérica, porém a monomérica também apresenta solubilidade nesse solvente, sendo que no espectro na região do UV-Vis. são observadas as bandas para as duas formas. Em diclorometano, o equilíbrio é deslocado para a forma monomérica, já que observa-se somente a banda referente à esta forma em 653 nm.

Figura 2.8: Representação da PdPc em forma de dímero

Os resultados da análise elementar apresentaram os dados da tabela 2.2. Os valores teóricos mais próximos dos experimentais indicam que o anel ftalocianina provavelmente contém dois ligantes cloro ligados em ponte, como ilustrado na figura 2.8.

Tabela 2.2: Resultados de análise elementar para a PdPc

	Teórico (%)	Experimental (%)
C	58,735	59,799
N	17,123	17,648
H	2,463	2,325

2.2.2 Síntese e Purificação da Ftalocianina de Ródio (RhPc)

Para a síntese da RhPc, assim como para a da PdPc, foram necessárias mais de uma síntese para a obtenção do produto de interesse. Duas sínteses foram realizadas através do método a, item 2.1. Na primeira, o produto obtido degradou-se durante a primeira etapa de purificação. O produto bruto, que apresentava coloração azul, foi aquecido a aproximadamente 250°C para a retirada da ftalonitrila (reagente de partida). Observou-se que o sólido, após aquecimento, passou a apresentar uma coloração marrom. A análise por espectroscopia na região do i.v. mostrou que o

composto havia sofrido degradação, devido à ausência das bandas típicas de ftalocianinas. Na síntese 2, obteve-se três diferentes frações da RhPc, porém, devido à pequena quantidade de material obtido, não foi possível a purificação do produto. Analisando os produtos das sínteses 1 e 2, observou-se que a adaptação do método de Kirin [8] não era eficiente para a síntese da RhPc. A quantidade de produto obtido era mínima e continha muita impureza. Nova busca na literatura revelou que um outro método de síntese era utilizado para compostos como a RhPc e a RuPc. Foi realizada então uma nova síntese, desta vez utilizando o método c, também apresentado no item 2.1.

Para essa síntese reagiu-se 2,00 g de *o*-cianobenzamida com 0,22 g de cloreto de ródio e 0,67 g de naftalina durante 2 horas, a uma temperatura de 290°C. Após resfriamento, o produto bruto foi submetido à extração em soxhlet com ácido acético por 36 horas. O ácido acético foi evaporado e tanto a fração restante no papel de filtro quanto a restante da extração do ácido acético foram secas em estufa a vácuo por 24 h. O sólido extraído no ácido acético foi submetido novamente em soxhlet com etanol. As frações extraídas no etanol e restante no papel de filtro apresentaram espectros semelhantes mas contendo impurezas. A fração mais adequada para continuidade dos trabalhos foi a restante no papel de filtro, que foi submetida a nova extração em soxhlet com clorofórmio. O material restante no papel de filtro, apesar de conter alguns traços do material de partida (*o*-cianobenzamida), foi o mais adequado para continuidade dos trabalhos, inclusive os através da técnica Langmuir-Blodgett.

As espectroscopias na região do UV-Vis. e do i.v. foram utilizadas para acompanhar as etapas de purificação do composto. Através do espectro de UV-Vis. da RhPc (figura 2.9), observa-se que o composto encontra-se na fase monomérica, apresentando a banda Q em 655 nm e a banda B em 345 nm. A RhPc também é um dos casos de ftalocianinas que apresentam a banda N, que foi observada em 280 nm.

Figura 2.9: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da RhPc após purificação (clorofórmio)

O espectro na região do infravermelho da figura 2.10 apresenta a maioria das bandas típicas de Pcs, atribuídas na tabela 2.3. As bandas em 1716 e 2221 cm^{-1} são típicas do composto de partida *o*-cianobenzamida.

Figura 2.10: Espectro de absorção na região do i.v. da RhPc após purificação

Tabela 2.3: Números de onda e atribuições para o espectro na região do i.v. da RhPc

RhPc	Atribuição Tentativa
718	Deformação do anel fora do plano
732	Deformação do anel fora do plano
768	Respiração do anel benzênico
1119	Deformação angular de C-H
1166	Deformação angular de C-H
1329	Estiramento isoindol
1361	Estiramento isoindol
1526	Estiramento pirrol C=N
1580	Estiramento C=C do anel benzênico

Os cálculos de análise elementar foram realizados sem considerar o metal, apresentando os resultados da tabela 2.4. Os valores teóricos que mais se aproximaram dos experimentais foram obtidos considerando a presença de uma molécula de *o*-cianobenzamida ligada na molécula de RhPc .

Tabela 2.4: Resultados de análise elementar para a RhPc

	Teórico (%)	Experimental (%)
C	72,94	73,27
N	21,27	20,55
H	3,37	3,42

2.2.3 Síntese e Purificação da Ftalocianina de Rutênio (RuPc)

A ftalocianina de rutênio (RuPc) foi o composto mais difícil de ser sintetizado e, apesar de várias tentativas, não foi obtido o produto com características adequadas para o estudo de suas propriedades. Foram realizadas três sínteses através do método a, item 2.1, porém, todas sem sucesso.

O método c, que utiliza *o*-cianobenzamida como um dos precursores da síntese, utilizado para sintetizar a RhPc foi também empregado em uma nova síntese para a RuPc. Nessa síntese, reagiu-se 2,00 g de *o*-cianobenzamida com 0,20 g de

cloreto de rutênio e 0,80 g de naftalina durante 2 horas a uma temperatura de 290°C (banho de areia). Após resfriamento, o frasco de vidro que continha o produto bruto foi quebrado, e foi iniciada a purificação. Foi feita uma extração em soxhlet com ácido acético por 36 horas. O ácido acético foi evaporado e tanto a fração restante no papel de filtro quanto a restante da extração do ácido acético foram secas em estufa a vácuo por 24 h. A fração solúvel no ácido acético apresentou bandas não características de ftalocianinas. A fração restante no papel de filtro apresentou um espectro na região do i.v. mais próximo de uma Pc, sendo então realizada uma extração com etanol e clorofórmio. O clorofórmio foi evaporado, obtendo-se uma das frações dessa ftalocianina (figuras 2.11 e 2.12).

O espectro na região do UV-Vis. da figura 2.11 apresenta duas bandas Q, indicando a presença de mais de uma forma da ftalocianina metálica. As duas bandas Q são referentes ao dímero (590 nm) e ao monômero (646 nm). Como foi comentado para a RhPc, algumas ftalocianinas apresentam bandas em regiões abaixo de 300 nm [15]. A RuPc, assim como a RhPc, deve ser um desses casos, pois foi observada uma banda em 275 nm.

Figura 2.11: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da RuPc em clorofórmio (fração solúvel em clorofórmio)

No espectro na região do i.v. da figura 2.12, observa-se a banda em 2225 cm^{-1} , típica do precursor *o*-cianobenzamida e também uma banda em 1734 cm^{-1} , que não é típica de ftalocianinas. As demais bandas apresentadas são típicas de Pc e estão de acordo com a literatura [2-5].

Figura 2.12: Espectro de absorção na região do i.v. da RuPc
(fração solúvel em clorofórmio)

A outra fração obtida foi a restante no papel de filtro após as extrações em etanol e clorofórmio (figuras 2.13 e 2.14). O espectro na região do UV-Vis. da figura 2.13 também parece ser de uma ftalocianina na forma de dímero [1], apresentando duas bandas Q bastante alargadas. Essa fração do composto pode conter dois anéis ligados por cloros como ocorre na PdPc ou ainda por outros átomos. A banda B aparece em 310 nm.

Figura 2.13: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da RuPc em
clorofórmio (fração restante no papel de filtro)

No espectro na região do i.v. da figura 2.14 não é observada a banda em 2221 cm^{-1} , típica do precursor usado na síntese (*o*-cianobenzamida). No entanto, é observada a banda em 1723 cm^{-1} , não típica de Pc, e a região entre 720 e 775 cm^{-1} apresenta muitas bandas, o que não é comum para as ftalocianinas puras. Apesar de apresentar a maioria das bandas características de Pcs, parece existir ainda mais de uma forma da RuPc, não tendo sido possível isolar as várias frações que podem ter sido obtidas durante a síntese.

Figura 2.14: Espectro de absorção na região do i.v. da RuPc
(fração restante no papel de filtro)

A RuPc não foi utilizada para as medidas do presente trabalho porque, apesar das várias tentativas de purificação, não foi possível a obtenção de uma de suas frações pura.

2.3 Conclusões

A rota sintética descrita por Kirin [8] foi utilizada com bons resultados na síntese da PdPc. Apesar da obtenção de três diferentes frações da ftalocianina somente uma foi obtida com a pureza necessária e em quantidade suficiente para continuidade dos trabalhos. A caracterização por espectroscopias na região do UV-Vis. e infravermelho mostrou que o composto obtido está de acordo com o observado

na literatura. Da análise elementar, inferiu-se que dois anéis da PdPc estão ligados por uma ponte contendo dois Cl. Foi observado ainda o efeito do solvente sobre o equilíbrio monômero/dímero da PdPc. Dependendo do solvente utilizado, ocorre maior solubilização do monômero ou do dímero. Diclorometano desloca o equilíbrio totalmente para o monômero, mas os outros solventes, dimetilformamida, tolueno e acetonitrila, mostram um equilíbrio entre as duas espécies.

Para a síntese da RhPc, o método de Kirin [8] não foi eficiente, sendo utilizado o método c descrito no item 2.1 [10-14], através do qual obteve-se o produto de interesse. Observou-se, através do espectro na região do infravermelho, a presença de resíduos de *o*-cianobenzamida, o que foi confirmado através dos resultados de análise elementar.

O método de síntese de Kirin também não apresentou eficiência na síntese da RuPc, sendo utilizado o mesmo método adotado para sintetizar a RhPc. Na síntese da RuPc foram obtidas duas diferentes frações do composto, que puderam ser isoladas, porém, não foi possível a total purificação das mesmas.

2.4 Bibliografia

1. KASUGA, K.; TSUTSUI, M., *Coordination Chemistry Reviews*, v.32, p.67, 1980.
2. BARRET, P. A.; DENT, C. E.; LINSTEAD, R. P., *J. Chem. Soc.*, p.1719, 1936.
3. BERNO, B.; NARZI, A; AROCA, R., *J. Raman Spectroscopy*, v.27, p.41, 1996.
4. ROUSSEAU, R.; AROCA, R.; RODRÍGUEZ-MÉNDEZ, M. L., *Journal of Molecular Structure*, v.49, p.356, 1995.
5. PALACIN S., *Advances in Colloid and Interface Science*, v.87, p.165, 2000.
6. NABOK, A. V.; RAY, A. K.; HASSAN, A.K.; TRAVIS, J. R.; COOK, M. J., *Supramolecular Science*, v.4, p.407, 1997.
7. TOMODA, H.; SAITO, S.; OGAWA, S.; SHIRAISHI, S.; MINATO-KU, S.; MINATO-KU, R., *Chemistry Letters*, p.1277, 1980.
8. KIRIN, I. S.; MOSKALEV, P. N.; MASKASHEV, Y. A., *Russ. J. Inorg. Chem.*, v.12 (3), p.369, 1967.
9. DE CIAN, A.; MOUSSAVI, M.; FISHER, J.; WEISS, R., *Inorganic Chemistry*, v.24, p.3162., 1985.
10. DOLPHIN, D.; JAMES, B. R.; MURRAY, A. J. *Can. J. Chem.*, v.58, p.1125, 1980.
11. FARREL, N. P.; MURRAY, A. J.; THORNBAC, D.; DOLPHIN, H.; JAMES, B. R., *Inorganica Chimica Acta*, v.28, p.144, 1978.
12. KEEN, I. M.; MALERBI, B. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.27, p.1311, 1965.
13. NYOKONG, T., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p.1359, 1994.
14. ROSSI, G.; GARDINI, M.; PENNESI, G.; ERCOLANI, C.; GOEDKEN, V. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p.193, 1989.
15. LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P., *Phtalocyanines Properties and Applications*, Vol.1, V. C. H. Publishers, New York, 1989.
16. OMIYA, S.; TSUTSUI, M.; MEYER JR., E. F.; BERNAL, I.; CULLEN, D.L., *American Chemical Society*, v.19, p.134, 1980.
17. COLLINS, R. A.; ABBAS, A. K.; KRIER, A., *Thin Solid Films*, 239, 268, 1994.
18. SCHOCH JR., K. F.; TEMOFONTE, T. A., *Thin Solid Films*, 165, 83, 1988.

19. RELLA, R.; SERRA, A.; SICILIANO, P.; TEPORE, A.; VALLI, L.; ZOCCO, A., *Thin Solid Films*, v.286, p.256, 1996.
20. AROCA, R.; BOLOURCHI, H.; BATTISTI, D.; NAJAFI, K., *Langmuir*, v.9, p.3138, 1993.
21. MOREIRA, W. C.; AROCA, R., *Spectrochimica Acta*, v.51A, p.2325, 1995.
22. RELLA, R.; SERRA, A.; SICILIANO, P.; TEPORE, A.; VALLI, L.; ZOCCO, A., *Supramolecular Science*, v.4, p.461, 1997.
23. SOUTO, J.; RODÍGUEZ-MÉNDEZ, M. L.; DE SAJA-GONZÁLEZ, J.; DE SAJA, J. A., *Thin Solid Films*, v.284-285, p.888, 1996.
24. RICHARDSON, T.; SMITH, V.C.; TOPACLI, A.; JIANG, J.; HUANG, H., *Supramolecular Science*, v.4, p.465, 1997.
25. CLARISSE, C.; RIOU, M. T., *Inorganica Chimica Acta*, v.130, p.139, 1987.
26. CORKER, G. A.; GRANT, B.; CLECAK, N. J., *J. Eletrochem. Soc.: ELETROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, p.1340, 1979.
27. KONAMI, H.; HATANO, M.; KOBAYASHI, N.; OSA, T., *Chemical Physics Letters*, v.165 N5, p.397, 1990.
28. MENDONÇA, C. R.; GAFFO, L.; MISOGUTI, L.; MOREIRA, W.C.; OLIVEIRA JR., O. N.; ZILIO, S.C., *Chemical, Physics Letters*, v.323, p.300, 2000.
29. KOBAYASHI, T.; KUROKAWA, F.; UYEDA, N.; SUIITO, E., *Spectrochimica Acta*, v.26A, p.1305, 1970.
30. KOBAYASHI, T., *Spectrochimica Acta*, v.26A, p.1323, 1970.
31. AROCA, R.; CLAVIJO, R. E.; JENNINGS, C. A.; KOVACS, G., J.; DUFF, J. M.; LOUTFY, R. O., *Spectrochimica Acta*, v.45A, p.957, 1989.

CAPÍTULO III

3.1 Filmes de Langmuir da Bisftalocianina de Itérbio (YbPc_2) e Ftalocianina de Ródio (RhPc)

Este capítulo descreve a técnica Langmuir-Blodgett (LB) e os trabalhos para formação de filmes de Langmuir e LB. Foram estudadas a bisftalocianina de itérbio e a ftalocianina de ródio. Estão relatadas nesse capítulo a parte experimental, resultados e discussões referentes a essa etapa do trabalho. A bisftalocianina de itérbio foi sintetizada através de uma adaptação do método de Kirin [1] durante o mestrado [2].

3.2 A Técnica Langmuir-Blodgett (LB)

A técnica Langmuir-Blodgett (LB) é uma técnica de formação de filmes ultrafinos, os quais são altamente organizados. Esses filmes são formados na interface ar-água, podendo ser depositados em substratos sólidos para posteriores caracterizações [3-5]. A técnica foi desenvolvida em 1915 por Irving Langmuir que fez os primeiros estudos utilizando o ácido esteárico. Em 1919, Katharine Blodgett fez a primeira transferência de filmes para substratos sólidos. Filmes formados na superfície da água são denominados filmes de Langmuir e, após deposição em substratos sólidos, são chamados filmes LB [3].

Um rigoroso sistema de limpeza é necessário para trabalhos com a técnica LB, pois qualquer contaminação pode alterar os resultados devido às pequenas quantidades de material utilizadas para esse tipo de trabalho [6]. A preparação de um filme LB é conduzida em um equipamento chamado cuba de Langmuir (figura 3.1). Esse equipamento consiste de um aparato contendo uma subfase líquida (a) sobre a qual a monocamada é espalhada, barreiras para a compressão do filme (b), um sensor para medir a pressão da superfície (c) e um detector para medir a área da superfície do filme (d). O suporte onde é colocado o substrato para a deposição do filme está representado pela letra e [7].

Figura 3.1: Cuba de Langmuir

Em estudos de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, é comum a obtenção de dois tipos de isotermas. Uma delas é obtida através de um gráfico da pressão da superfície versus a área ocupada por molécula, representada por π -A e a outra é obtida através do gráfico de potencial de superfície versus a área ocupada por molécula, representada por ΔV -A [8]. π é a pressão da superfície, ΔV é a variação no potencial de superfície e A, a área ocupada por molécula.

A presença de uma monocamada sobre a superfície da água afeta a tensão de superfície. A medida da pressão de superfície (Π) é dada pela equação 3.1:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (3.1)$$

sendo que γ_0 é a tensão de superfície da água pura e γ é a tensão de superfície da água contendo a monocamada.

É chamada de potencial de superfície (ΔV) do filme, a variação que ocorre no potencial Volta quando uma monocamada insolúvel é espalhada sobre uma interface gás-líquido [8]. Este potencial pode ser medido experimentalmente através da medida do potencial entre um eletrodo ionizante colocado sobre a interface ar-água e outro eletrodo colocado dentro da água. O eletrodo ionizante ioniza o ar que está entre ele e a água, dando uma corrente elétrica caso haja uma diferença de potencial entre a placa e a superfície da água. É aplicado então o método nulo, no qual essa corrente elétrica é cancelada pela aplicação de um potencial de polarização externo até que o potencial entre as placas seja zero. Nessas condições, a voltagem que é aplicada na referência torna-se igual ao potencial de superfície da monocamada [9].

Outro método para medida de potencial de superfície é o do capacitor vibrante, também chamado método de Kelvin. A figura 3.2 mostra um esquema do aparato usado para medida do potencial de superfície de uma monocamada. Neste método, a corrente gerada pela diferença de potencial entre a prova de Kelvin e a superfície da água é uma corrente de deslocamento devida à vibração da prova de Kelvin. Esta corrente pode ser escrita como:

$$I = d/dt (CV)$$

onde C é a capacitância do capacitor de placas planas e paralelas formado pela placa de Kelvin e a superfície equipotencial da água. A diferença de potencial é representada por V . Esta corrente é detectada como uma diferença de potencial no resistor de carga representado na figura. Analogamente ao método do eletrodo ionizante, emprega-se o método de nulo, onde a corrente elétrica é cancelada pela aplicação de um potencial de polarização externo (V_0) até que o potencial entre as placas seja zero. Quando V_0 for igual à diferença de potencial entre as placas, V , então a corrente será nula, a despeito da vibração de prova de Kelvin.

Figura 3.2: Aparato usado para medida do potencial de superfície de uma monocamada

Existem alguns modelos teóricos para interpretar o potencial de superfície de monocamadas. Um deles é o modelo de Helmholtz. Nele, a monocamada é considerada como um arranjo uniforme de dipolos, com cada dipolo contribuindo igualmente para a polarização. A diferença de potencial da monocamada (ΔV) é dada pela componente da polarização normal ao plano da monocamada ($P_{\perp}$). A diferença

de potencial pode ser relacionada à de um capacitor de placas paralelas através da equação 3.2:

$$P_{\perp} = \mu_{\perp} / Ad = \epsilon \epsilon_0 \Delta V / d \quad (3.2)$$

onde ϵ é a permissividade relativa da monocamada, ϵ_0 é a permissividade no vácuo ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), d é a espessura do filme (monocamada), $\mu_{\perp}$ é a componente do momento dipolar normal ao plano da monocamada e A é a área média ocupada por cada molécula [10].

O modelo de Helmholtz foi estendido por Davies e Rideal e mais tarde por Demchak e Fort [11], que consideraram a monocamada como um capacitor de três camadas. De acordo com esse modelo, o potencial de superfície da monocamada possui três principais contribuições dipolares, como mostra a equação 3.3:

$$\Delta V = 1/A\epsilon_0 [\mu_1/\epsilon_1 + \mu_2/\epsilon_2 + \mu_3/\epsilon_3] \quad (3.3)$$

onde μ_1 é a componente normal do momento dipolar devido à reorientação das moléculas de água na presença da monocamada, μ_2 é a componente normal do momento dipolar dos grupos hidrofílicos na interface monocamada-água, μ_3 é a componente normal do momento dipolar dos grupos hidrofóbicos na interface monocamada-ar. ϵ_i são as constantes dielétricas das respectivas regiões nas quais estão os dipolos. É pressuposto que o efeito de diferentes monocamadas na subfase μ_1/ϵ_1 é o mesmo e as constantes dielétricas ϵ_2 e ϵ_3 não são dependentes da natureza das moléculas que formam a monocamada [12]. Se uma monocamada é parcialmente ionizada, ocorre a formação da dupla camada. A contribuição da dupla camada pode ser calculada através da equação 3.4, de Gouy-Chapman.

$$\psi_0 = 2kT/e \sinh^{-1} [\epsilon\alpha/A((5,88 \times 10^{-7})ceT)^{1/2}] \quad (3.4)$$

onde ψ_0 é o potencial da dupla camada, α é o grau de dissociação dos grupos hidrofílicos da monocamada, e é a carga dos prótons, k é a constante de Boltzmann,

T é a temperatura absoluta, c é a concentração iônica na unidade molar, A é a área ocupada por molécula e ϵ é a constante dielétrica da subfase [12].

Uma representação da formação da dupla camada pode ser observada na figura 3.3.

Figura 3.3: Representação da formação de dupla camada

As isotermas de potencial de superfície (ΔV - A) proporcionam informações sobre a orientação das moléculas sobre a superfície da água. Também pode ser obtida através dessas medidas, a área crítica. A área crítica corresponde à saturação na qual domínios se condensam passando a apresentar sinal detectável pelo sistema de medida de potencial. Para compostos simples como o ácido esteárico, esta área crítica pode estar relacionada ao estágio no qual há uma diminuição significativa na constante dielétrica ϵ_2 . Para compostos como ftalocianinas, muitas vezes não é possível estabelecer a área crítica. Isso ocorre porque ftalocianinas são compostos mais complexos, sendo muito sensíveis às diferentes condições experimentais. Diferentes quantidades de material espalhado sobre a subfase podem alterar a área crítica, o que torna esse tipo de análise muito impreciso.

A obtenção de isotermas é importante devido às informações que estas proporcionam. As principais informações obtidas através de uma isoterma π - A são a pressão na qual devem ser depositados os filmes, a área ocupada por molécula e a estabilidade dos filmes formados.

A deposição de uma monocamada molecular sobre um substrato sólido consiste no mergulho ou retirada do substrato na subfase contendo a monocamada. A barreira é deslocada sobre a superfície da subfase, até a obtenção de uma monocamada molecular comprimida. A deposição é feita mantendo a pressão superficial constante, podendo ser iniciada com o substrato submerso antes da formação do filme. Neste caso, ao retirar-se o substrato ocorre a transferência do

filme, isto é, de uma monocamada molecular. Repetidos mergulhos do substrato resultam na deposição de uma estrutura de multicamadas.

A razão de transferência é usada como uma medida da qualidade da deposição do filme. É definida pela razão da área da monocamada removida da superfície da água pela área do substrato coberta pela monocamada. Uma boa deposição é obtida quando essa razão é igual à unidade. Quando essa razão é igual a um, espera-se que a orientação das moléculas sobre o substrato seja muito similar à orientação destas sobre a superfície da água [3]. Uma boa deposição dependerá não somente da natureza das moléculas formadoras da monocamada, mas também das condições da subfase, como pH, temperatura, velocidade da imersão e retirada do substrato.

3.3 Filmes de Langmuir da YbPc₂

A bisftalocianina de itérbio foi sintetizada e purificada durante o mestrado [2], quando alguns trabalhos utilizando a técnica LB foram realizados. Em continuação a esse trabalho, experimentos utilizando essa técnica foram realizados com a YbPc₂ durante o doutorado. A ftalocianina de ródio, sintetizada durante o doutorado, também foi estudada através dessa técnica. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

3.3.1 Experimental

As medidas foram realizadas em uma cuba modelo KSV 5000. A subfase utilizada foi água ultrapura, obtida através do sistema Milli-Q de purificação, com resistividade de 18,2 M Ω cm. Nos estudos com a YbPc₂, o efeito das condições experimentais sobre a formação das isotermas e deposição dos filmes foi investigado variando-se a temperatura da subfase, a posição do sensor que faz a medida de pressão e as quantidades de material espalhado sobre a subfase. Também foram realizados estudos com diferentes velocidades de compressão da barreira e utilizando NaCl na subfase.

A investigação dos efeitos das condições experimentais foi iniciada com variação de temperatura da subfase. Foram obtidas isotermas π -A e ΔV -A para a

YbPc₂ a 14 e 22°C. A solução utilizada foi preparada em tolueno com concentração de 0,1 mg/mL. A velocidade de compressão da barreira foi 10 mm/min. A quantidade de material espalhada sobre a subfase foi de 800 µL. Esse experimento foi feito com o sensor de medida de pressão em duas posições, paralela e perpendicular em relação à barreira de compressão. Para a investigação do efeito da concentração sobre a formação da monocamada foram utilizados volumes de 700, 800, 900, 1000 e 1100 µL, de uma solução de concentração 0,1 mg/mL. A temperatura utilizada para esse experimento foi 22°C. O efeito das velocidades de compressão da monocamada foi verificado à temperatura de 22°C, utilizando-se uma solução de mesma concentração das anteriores e quantidade de material espalhado de 800 µL. As velocidades de compressão utilizadas foram: 1, 10 e 100 mm/min e as subfases foram água ultrapura com resistividade de 18,2 MΩcm na presença e ausência de NaCl (0,001 M). Foram medidos os potenciais de filmes LB depositados a partir de diferentes velocidades de compressão da barreira. O equipamento utilizado para estas medidas foi um voltímetro eletrostático Trek 320B.

3.3.2 Resultados e Discussão

Há na literatura estudos com a YbPc₂ utilizando a técnica LB. Porém, esses estudos foram direcionados para propriedades condutivas, principalmente sensibilidade a gases [13,14,15]. No presente trabalho foram realizados estudos mais detalhados sobre as alterações que podem ocorrer na formação dos filmes, caso sejam alteradas as condições de sua formação. As ftalocianinas não são compostos anfífilicos tradicionais, não possuindo regiões hidrofílicas e hidrofóbicas bem definidas. Isso faz com que esses compostos sejam muito sensíveis às mudanças nas condições de trabalho com a técnica LB. O experimento com variação na temperatura foi realizado duas vezes nas mesmas condições, alterando-se somente a posição do sensor de pressão. Nas figuras 3.4 e 3.5 podem ser observadas as posições do sensor em relação à barreira de compressão.

Figura 3.4: Sensor na posição perpendicular

Figura 3.5: Sensor na posição paralela

As isotermas π -A obtidas com diferentes temperaturas da subfase não apresentaram alterações em relação à área ocupada por molécula e pressão de colapso. Porém, quando foi alterada a posição do sensor de pressão, houve uma mudança considerável na pressão de colapso, como pode ser percebido nas isotermas π -A das figuras 3.6 e 3.7.

Observou-se que quando o sensor está na posição paralela em relação às barreiras de compressão, a pressão de colapso foi cerca de 53 mN/m, enquanto que na posição perpendicular, a pressão ficou em torno de 33 mN/m. Com alteração na temperatura não houve mudança significativa. O experimento alterando a posição do sensor foi realizado também com o ácido esteárico (composto anfifílico tradicional), onde nenhuma alteração foi observada. Essas alterações provavelmente estão relacionadas a um artefato experimental. Como as ftalocianinas formam filmes rígidos, ocorre uma inclinação do sensor de medida de pressão, alterando o ângulo formado com a água e assim, os resultados observados. Um comportamento semelhante a este foi observado com monocamadas de ligninas na interface ar-água [16], sendo possível que isso ocorra para compostos macromoleculares ou

macrocíclicos, ou compostos que formem filmes viscosos. As isotermas das figuras 3.6 e 3.7 não foram alteradas com a mudança de temperatura.

Figura 3.6: Isotermas π -A para a YbPc₂, com o sensor de pressão em diferentes posições, T = 22°C, Volume = 800 μ L, Concentração da solução = 0,1 mg/mL, Velocidade de compressão = 10 mm/min

Figura 3.7: Isotermas π -A para a YbPc₂, com o sensor de pressão em diferentes posições, T = 14°C, Volume = 800 μ L, Concentração da solução = 0,1 mg/mL, Velocidade de compressão = 10 mm/min

As diferenças observadas na medida da pressão advêm de artefatos experimentais. Pois a placa de Wilhelmy (papel de filtro) pode não se manter perpendicular à superfície da água com a compressão, como é suposto no cálculo de π . Isso geralmente ocorre em filmes mais rígidos, em que visualmente se nota a deflexão da placa com a movimentação das barreiras.

A figura 3.8 apresenta isotermas ΔV -A para a YbPc₂ a temperatura ambiente, com diferentes volumes espalhados sobre a subfase.

Figura 3.8: Isotermas ΔV -A para a YbPc₂ com diferentes volumes, $T = 22^\circ\text{C}$,

Concentração da solução = 0,1 mg/mL

Velocidade de compressão = 10 mm/min

O tipo de empacotamento das moléculas de ftalocianinas é determinado principalmente pela interação dos anéis ftalocianina com a água e também pelas interações π - π entre os anéis ftalocianina. Pode-se observar na figura 3.8 que, quando menores volumes de solução são espalhados, o potencial antes do início da compressão atinge zero. Com o aumento na quantidade de volume espalhado, o potencial passa a não atingir zero antes da compressão. Isso é devido à formação de agregados. As isotermas ΔV -A não foram alteradas com variação da temperatura e

posição do sensor. Os diferentes comportamentos observados nas curvas π -A e ΔV -A para a YbPc₂ e SmPc₂ [17] serão discutidos de forma mais detalhada no final desse capítulo, juntamente com os resultados da RhPc.

Na figura 3.9 encontram-se as isotermas π -A para a YbPc₂, alterando-se a quantidade de material espalhado sobre a subfase.

Figura 3.9: Isotermas π -A para a YbPc₂, variando-se a quantidade de material espalhado, T = 22°C, Concentração da solução = 0,1 mg/mL, Velocidade de compressão = 10 mm/min

Nas isotermas obtidas para várias quantidades de material espalhado sobre a subfase, observou-se que os valores de área ocupada por molécula variaram entre 62 e 68 Å². Essa variação não é muito significativa, tendo sido observadas variações semelhantes em outros trabalhos [18]. Menciona-se que para compostos anfífilos tradicionais, como os ácidos graxos, não há dependência com o volume espalhado. Esta dependência está provavelmente ligada à agregação de compostos macrocíclicos, não sendo estes tipicamente anfífilos. As variações para a pressão de colapso também não foram relevantes, encontrando-se entre 55 e 64 mN/m, com exceção do volume de 1100, para o qual a pressão de colapso foi de 40 mN/m. Provavelmente, para este volume o colapso ocorre em menor pressão devido à maior quantidade de material existente.

Não era esperado que os filmes de Langmuir estivessem ionizados (possuíssem contribuição da dupla camada). Para confirmar esta expectativa, foram realizados experimentos utilizando NaCl na subfase e diferentes velocidades de compressão. Além disso, pretendia-se verificar se as diferenças observadas no potencial máximo com diferentes velocidades de compressão eram realmente devidas ao tipo de empacotamento das moléculas ou havia interferência da subfase. Esses resultados são mostrados nas figuras 3.10 e 3.11. O máximo potencial de superfície foi menor para menores velocidades de compressão, o que pode ser claramente observado para as monocamadas espalhadas sobre a subfase contendo NaCl. Observou-se que não há contribuição da dupla camada ionizada, pois se houvesse os valores de potencial obtidos com NaCl seriam bastante diferentes daqueles obtidos sobre água pura, o que não ocorreu. A área crítica encontrada para as isotermas obtidas na presença e na ausência de NaCl foi de aproximadamente $150 \text{ \AA}^2$, indicando que os arranjos moleculares obtidos em diferentes velocidades de compressão não tinham influência da subfase. Foram encontrados arranjos moleculares distintos possuindo praticamente a mesma área por molécula, mas diferentes componentes normais para o momento dipolar, principalmente na presença de NaCl na subfase. A diferença principal foi entre as altas velocidades de compressão (10 e 100 mm/min) e a velocidade mais baixa (1 mm/min). As isotermas de pressão de superfície versus área ocupada por molécula não foram alteradas devido à presença de NaCl na subfase. A obtenção de potenciais diferentes, a despeito de a área por molécula ser a mesma para as três velocidades, indicou que havia dipolos na molécula com grandes contribuições para o potencial de superfície. Pequenas alterações em sua orientação afetam ΔV marcadamente. Infelizmente ainda não é possível quantificar as contribuições dos momentos de dipolo de moléculas como YbPc₂. É provável que isso se torne possível num futuro próximo, com os pacotes de química quântica disponíveis.

Foi medido o potencial de superfície de filmes LB da YbPc₂ (7 monocamadas) depositados após serem comprimidos com diferentes velocidades de compressão. O potencial apresentado foi de 340 mV para os três casos. Isso implica que durante (ou logo após) a transferência do filme para o substrato houve um rearranjo das moléculas de YbPc₂, para que todos os filmes fornecessem o mesmo potencial. Tal rearranjo não é surpreendente, pois as diferenças no empacotamento

eram pequenas, já que a área por molécula era praticamente a mesma para os diferentes rearranjos. O menor potencial de superfície para os filmes LB em comparação com o potencial da monocamada é devido à contribuição negativa da interface filme/substrato, a qual se encontra normalmente entre 100 e 300 mV dependendo do material, como já foi observado para filmes LB poliméricos [19,20]. O potencial de superfície para uma monocamada LB pode ser escrito através da equação 3.5 [21]:

$$V_{LB} = \Delta V_L + \phi + V_{SU} \quad (3.5)$$

Onde ΔV_L é o potencial de superfície devido aos dipolos, como em uma superfície de monocamada não-ionizada, ϕ é a contribuição das cargas imagens, semelhante à contribuição da dupla-camada em uma monocamada de Langmuir e V_{SU} é a contribuição da injeção de carga do substrato. Para um filme LB com várias camadas deve ser considerado o tipo de empacotamento, se é ou não centrossimétrico, pois isso pode cancelar a contribuição dos momentos dipolares.

Figura 3.10: Isotermas ΔV -A da YbPc₂ em diferentes velocidades na ausência de NaCl na subfase

Figura 3.11: Isotermas ΔV -A da YbPc₂ em diferentes velocidades na presença de NaCl na subfase

3.4 Filmes de Langmuir da RhPc

A ftalocianina de ródio, sintetizada durante o doutorado, também foi estudada através da técnica LB. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

3.4.1 Experimental

Foram registradas as isotermas π -A e ΔV -A para a RhPc pura e isotermas π -A para uma solução mista RhPc/ácido esteárico [3:1] em massa. A proporção utilizada em massa corresponde a 3,24 moléculas de RhPc para cada molécula de ácido esteárico. As soluções foram preparadas em clorofórmio com concentração de 0,5 mg/mL para a RhPc pura e 0,7 mg/mL para a solução mista. A velocidade de compressão da barreira foi 10 mm/min. As quantidades de material espalhado sobre a subfase variam de acordo com a concentração das soluções. Para a solução de RhPc pura a quantidade de material espalhada foi de 400 μ L e para a solução mista RhPc/ácido esteárico a quantidade espalhada variou devido à mudança na área ocupada por molécula. A temperatura utilizada para os experimentos foi de 22°C.

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos filmes e soluções foram registrados em um espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2001. Para as soluções, foi utilizado clorofórmio como solvente. Os filmes puro e misto, foram depositados sobre vidro (35 monocamadas). A região de registro foi de 190 a 1100 nm, utilizando cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm. A caracterização espectroscópica na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro Bomen, modelo MB 102. Para estas medidas foram utilizados filmes LB da RhPc pura e mista com ácido esteárico depositados em silício (81 monocamadas). A resolução do equipamento para as medidas na região do infravermelho foi de 4 cm^{-1} .

3.4.2 Resultados e Discussões

As isotermas π -A e ΔV -A para a RhPc pura em solução de clorofórmio são mostradas na figura 3.11. A área média ocupada por molécula de RhPc é em torno de 75 Å^2 e a pressão de colapso é aproximadamente 59 mN/m . A área estimada para um anel ftalocianina é cerca de 160 Å^2 quando esta se encontra em posição horizontal em relação à superfície da água [15,17]. Quando as moléculas encontram-se inclinadas, a área é de aproximadamente 68 Å^2 [18]. A área ocupada por molécula encontrada para a RhPc foi muito próxima do valor para moléculas inclinadas na superfície da água.

A isoterma de potencial de superfície para a RhPc (figura 3.12) apresentou uma região de irregularidade entre 100 e 90 Å^2 , indicando que o filme não é homogêneo. Isotermas de potencial de superfície para outras ftalocianinas como a SmPc₂ e a YbPc₂ [17,22] mostraram maior homogeneidade dos filmes, já que as curvas de potencial não apresentam essa irregularidade.

Figura 3.12: Isothermas π -A e ΔV -A para a RhPc

Temperatura = 22°C, Volume = 400 μ L, Concentração da Solução = 0,5 mg/mL,

Velocidade de Compressão = 10 mm/min

As isothermas π -A de uma solução mista RhPc/ácido esteárico, mostradas na figura 3.13, apresentaram resultados interessantes. A solução mista ao ser preparada apresenta uma coloração azul semelhante à da solução de RhPc puro. Após alguns dias (uma semana aproximadamente) a solução passa a ter uma coloração púrpura. Com a solução recém preparada, é possível a formação de isothermas, porém a área ocupada por molécula muda muito rapidamente. Após uma hora da preparação da solução, a isoterma já apresenta-se diferente daquela obtida imediatamente após a preparação. A área por molécula diminui com o envelhecimento da solução. As isothermas podem ser obtidas com a solução recém-preparada ou após alguns dias quando ocorre mudança na coloração, sendo que a área ocupada por molécula só é reprodutível depois da mudança de cor. Para outros compostos é preferível trabalhar com as soluções recém-preparadas, pois pode haver decomposição. No caso da RhPc é provável que esteja havendo apenas interação química entre o ácido esteárico e a RhPc, já que as ftalocianinas são compostos bastante estáveis e a decomposição é improvável. Na figura 3.13 pode-se observar que a área ocupada por molécula variou de 52 $\text{\AA}^2$ a 40 $\text{\AA}^2$ em quatro dias. Após treze dias ainda houve diminuição na área, mas com certa estabilização. A área ocupada por molécula ficou em torno de 37 $\text{\AA}^2$

dezesesseis dias após a preparação da solução. A pressão de colapso variou de 32 a 37 mN/m.

Para a YbPc₂ não foi observada interação química com o ácido esteárico quando eram formadas isotermas de soluções mistas, tendo sido surpreendente o resultado de interação observado para a RhPc e o ácido esteárico. Foi preparada uma solução da PdPc com ácido esteárico para observar se havia mudança de coloração e uma possível interação química. Nada foi observado. A cor não foi alterada, mesmo dias após a preparação da solução.

Figura 3.13: Isotermas π -A para a RhPc/ácido esteárico feitas para a solução recém-preparada e nos dias posteriores, Temperatura = 22°C, Concentração da Solução = 0,4 mg/mL, Velocidade de Compressão = 10 mm/min

A figura 3.14 mostra uma isoterma de potencial para uma solução mista da RhPc. O potencial fica em torno de zero até uma área de aproximadamente 110 Å². Até esta área, parece haver uma certa irregularidade na curva que se torna mais homogênea após esse valor. O potencial máximo é em torno de 150 mV, menor que para a RhPc pura.

Figura 3.14: Isoterma ΔV -A para a uma solução de RhPc/ácido esteárico 75/25%,
 Temperatura = 22°C, Volume = 130 μL , Concentração da Solução = 0,7 mg/mL,
 Velocidade de Compressão = 10 mm/min

Os espectros de UV-Vis. para soluções em clorofórmio da RhPc pura e mista com ácido esteárico são mostrados na figura 3.15. O espectro da RhPc pura (solução azul) é semelhante ao mostrado no item 2.2.2 do capítulo II, apresentando as bandas típicas de ftalocianinas metálicas. O espectro de uma solução do composto misto com ácido esteárico apresenta diferenças marcantes em relação ao da RhPc pura. As bandas aparecem em 411, 518 e 708 nm e a solução tem uma coloração púrpura. A mudança na posição das bandas pode indicar ocorrência de interação da RhPc com o ácido esteárico. Casos como este não foram encontrados na literatura de ftalocianinas.

Figura 3.15: Espectro de absorção na região do UV-Vis. de uma solução RhPc/ácido esteárico em clorofórmio e de uma solução da RhPc pura

Foram depositados filmes LB da RhPc pura e mista com ácido esteárico (25/75%) para medidas espectroscópicas nas regiões do UV-Vis. e do infravermelho na tentativa de explicar o comportamento observado. A deposição dos filmes foi realizada após o envelhecimento da solução. Nos espectros na região do UV-Vis. (figura 3.16) observa-se um deslocamento da banda Q de 668 para 661 nm do filme da RhPc pura para o filme misto. No espectro do filme misto é observado também um ombro em 729 nm, que pode ser correspondente à banda que aparece no espectro da solução mista em 708 nm. Este comportamento no filme sólido pode ser um indicativo de que esteja ocorrendo uma interação química entre o ácido esteárico e a RhPc. O filme LB da RhPc pura apresenta coloração esverdeada enquanto que o filme LB depositado a partir de uma solução mista (de cor púrpura) apresenta coloração azulada. A proporção de compostos utilizada para formação dos filmes foi 75% de RhPc e 25% de ácido esteárico.

A figura 3.17 mostra um esquema representando a ftalocianina de ródio e a bisftalocianina de itérbio. Na YbPc_2 têm-se oito ligações entre o metal e o ligante Pc. Esse é o número de coordenação máximo para o itérbio. Na RhPc, entretanto, existem posições de coordenação disponíveis para outros ligantes diferentes do anel Pc. Comparando-se com a PdPc, também uma monoftalocianina,

as posições de coordenação extras podem estar envolvidas na formação de uma espécie dimérica. Provavelmente não ocorre interação da YbPc_2 com o ácido esteárico (resultados mostrados no capítulo V) devido a não disponibilidade do itérbio para fazer mais ligações. O mesmo deve ocorrer para a PdPc , já que esta forma um dímero, onde o metal Pd se estabiliza fazendo seis ligações. A quantidade de ácido esteárico na solução é pequena em relação à de RhPc , podendo não haver quantidade suficiente para que toda a RhPc interaja, mesmo que fracamente com o ácido esteárico. Dessa forma, provavelmente apenas parte da RhPc presente na solução interage, porém é uma quantidade suficiente para que os espectros de UV-Vis. da solução e do filme sejam alterados.

Figura 3.16: Espectro de absorção na região do UV-Vis. de um filme LB da RhPc pura e de um filme misto da RhPc /ácido esteárico

Figura 3.17: Esquema representando como e quantas ligações os metais Rh e Yb podem fazer em ftalocianinas metálicas

Na tentativa de se investigar a possibilidade de interação entre o ácido esteárico e a RhPc, foram registrados os espectros na região do infravermelho (figura 3.18) para o ácido esteárico (espectro a) e a RhPc em pastilha de KBr (espectro b), de um filme LB misto RhPc/ácido esteárico (75/25%) (espectro c) e de um filme LB da RhPc pura (espectro d). Comparando os espectros b e d, são observados mais ruídos no espectro do filme, devido à menor quantidade de material. No espectro da RhPc em pastilha em KBr, aparecem mais bandas na região entre 1000 e 1300 cm^{-1} , o que pode estar relacionado à quantidade de material ou à orientação da moléculas. As bandas em 1701, 2847 e 2921 cm^{-1} são do ácido esteárico [23], sendo observadas também no espectro do filme LB misto. O espectro da RhPc em pastilha de KBr apresenta as bandas em 1717 e 1525 cm^{-1} , o que dificulta a interpretação dos dados. Se ocorresse interação química entre a RhPc e o ácido esteárico, a banda em 1701 cm^{-1} deveria desaparecer, surgindo uma outra banda em 1530 cm^{-1} devido ao carboxilato. Porém não foi possível observar o desaparecimento da banda em 1700 cm^{-1} , nem o deslocamento na posição das bandas para o filme misto. Destes resultados sozinhos, não é possível afirmar se há interação com o ácido esteárico. Devido a dificuldade na interpretação dos espectros, a tabela 3.1 foi construída de modo a serem analisadas as intensidades relativas das bandas. Nesta tabela são mostrados os números de onda dos espectros de i.v. de pastilhas em KBr do ácido esteárico e da RhPc e de filmes LB da RhPc pura e mista. Analisando as intensidades relativas das bandas, observa-se que para o ácido esteárico a banda mais intensa é em 1700 cm^{-1} e a banda em 2923 cm^{-1} é 84% da banda mais intensa. Para o filme misto, a banda em 1700 cm^{-1} diminui de intensidade, passando a ter 34% da banda mais intensa, que ocorre em 2919 cm^{-1} . Se a banda da RhPc em 1717 cm^{-1} fosse somada à de 1701 cm^{-1} do ácido esteárico, a intensidade deveria aumentar em relação à banda em 2919 cm^{-1} . Realmente, observou-se uma diminuição da intensidade relativa da banda em 1701 cm^{-1} quando comparado a espectro do ácido esteárico em pastilha de KBr, entretanto esta diminuição na intensidade relativa, pode estar também associada ao efeito de orientação no filme LB. Observou-se que para o sistema YbPc₂/ácido esteárico, cujos resultados serão mostrados no Capítulo V, não houve a interação química entre os componentes, a intensidade relativa da banda em 1700 cm^{-1} também diminui, mas a diminuição de intensidade para este caso não foi tão marcante. Para a RhPc, a interação química pode também ser deduzida pelo aparecimento de uma

pequena banda no espectro de UV-Vis. do filme misto em 729 nm. De qualquer forma, a interação química entre RhPc e ácido esteárico parece ser mais fraca no filme LB, em comparação com a interação em solução. A dificuldade de análise dos espectros na região do infravermelho pode estar associada à constituição do filme como uma mistura de mais de uma espécie.

Figura 3.18: Espectro de absorção na região do i.v. de:

(a) ácido esteárico em pastilha de KBr; (b) RhPc em pastilha de KBr; (c) filme LB misto RhPc/ácido esteárico (75/25%); (d) filme LB puro (RhPc)

Tabela 3.1: Números de onda observados nos espectros de i.v. de pastilhas em KBr do ácido esteárico e da RhPc e de filmes LB da RhPc pura e mista. Os números entre parênteses indicam as intensidades relativas das bandas.

Ácido esteárico em pastilha de KBr	RhPc em pastilha de KBr	Filme LB da RhPc (81 monocamadas)	Filme LB da RhPc/ácido esteárico (81 monocamadas)
550 (8)		555 (11)	
	639 (26)	639 (13)	
684 (10)			
723 (32)	719 (17)		
	735 (27)		
			745 (12)
		759 (9)	
	763 (23)	762 (43)	762 (6)
	770 (37)		
	840 (8)	838 (4)	
	857 (11)	858 (3)	
892 (17)			
	912 (8)		
944 (24)			
	1068 (15)	1068 (3)	
1117 (1)	1110 (18)	1116 (6)	1108 (3)
	1123 (26)		
	1168 (19)		
	1188 (6)	1191 (2)	
1293 (27)	1290 (23)	1291 (5)	1297 (12)
	1331 (17)		
	1332 (31)		1333 (11)
	1363 (68)	1366 (45)	1366 (14)
1407 (22)			
	1418 (13)		
1435 (32)	1442 (13)		
1468 (53)			1460 (7)
	1508 (32)		
	1525 (100)	1526 (100)	1527 (82)
	1579 (20)		1579 (12)
		1599 (7)	
1701 (100)			1700 (34)
	1717 (19)		
	1769 (8)		
	2222 (12)	2222 (6)	2222 (5)
		2348 (14)	
2847 (73)			2850 (92)
2923 (84)			2919 (100)

A seguir são mostradas, na figura 3.19, isotermas π -A para a YbPc₂, RhPc e SmPc₂ colocadas em mesma escala para uma melhor comparação dos resultados.

Figura 3.19: Isotermas π -A para a SmPc₂, YbPc₂ e RhPc

Temperatura = 22°C, Velocidade de Compressão = 10 mm/min

A tabela 3.2 apresenta alguns resultados importantes para a YbPc₂, SmPc₂ [2] e RhPc. Tendo em vista que as ftalocianinas são compostos não anfifílicos, a variação nas áreas não é surpreendente. Monocamadas com menores áreas por molécula são consideradas mais condensadas. A SmPc₂ pode ser mais condensada que a YbPc₂, que por sua vez pode ser mais condensada que a RhPc. Isso confirma que as ftalocianinas estudadas possuem diferentes tipos de empacotamento. Compostos mais condensados possuem menores pressões de colapso. As pressões de colapso foram 57 mN/m para a RhPc, 52 mN/m para a YbPc₂ e 44 mN/m para a SmPc₂, confirmando que a SmPc₂ é a mais condensada.

Tabela 3.2: Dados obtidos das isotermas π -A e ΔV -A para YbPc₂, SmPc₂ e RhPc

	SmPc ₂ (0,1 mg/mL)	YbPc ₂ (0,1 mg/mL)	RhPc (0,5 mg/mL)
Volume espalhado	700 μL	700 μL	400 μL
Área por molécula	60 $\text{\AA}^2$	69 $\text{\AA}^2$	75 $\text{\AA}^2$
Pressão de colapso	44 mN/m	52 mN/m	57 mN/m
Máximo potencial	470	770	220 mV

A figura 3.20 mostra um esquema das moléculas ftalocianina na posição horizontal em relação à superfície da água e da molécula sofrendo inclinação até atingir uma posição onde elas não sofrerão mais rearranjo. Como dito anteriormente, a área calculada para moléculas de ftalocianinas, quando estas se encontram em posição horizontal com a superfície da água, é de aproximadamente 160 $\text{\AA}^2$, e que quando as moléculas estão inclinadas em relação à superfície da água, a área ocupada é em torno de 65 $\text{\AA}^2$ [13,15,18]. Isso indica que as bisftalocianinas de itérbio e samário e a ftalocianina de ródio se encontram posicionadas quase perpendicularmente à superfície da água. Como ocupam áreas ligeiramente diferentes uma da outra, provavelmente estão em ângulos de inclinação diferentes, como ilustram as posições de 1 a 5 na figura 3.20. Moléculas que ocupam menores áreas estão mais inclinadas (posição 5) que moléculas que ocupam maiores áreas (posições 3 e 4).

Figura 3.20: Representação de uma molécula ftalocianina em diferentes posições em relação à superfície da água: 1) horizontal; 2, 3 e 4) sofrendo inclinação; 5) inclinada (saturação)

A figura 3.21 mostra uma curva de compressibilidade para a YbPc₂. Observou-se que a compressibilidade é alta para grandes áreas por molécula e diminui com a compressão da monocamada. Em menores áreas, a monocamada se torna mais rígida, diminuindo a compressibilidade.

Figura 3.21: Curva de compressibilidade para a YbPc₂

A figura 3.22 mostra que a compressibilidade da RhPc também é maior para grandes áreas por molécula, diminuindo com a compressão da monocamada. Numa área de aproximadamente 75 Å², ocorre um pequeno aumento na compressibilidade, voltando a diminuir em 70 Å², o que pode indicar uma mudança de fase. Comparando as curvas para os dois compostos, observa-se que a compressibilidade para a YbPc₂ é 0,6 m mN⁻¹ enquanto que para a RhPc é 0,02 m mN⁻¹ em grandes áreas por molécula.

Figura 3.22: Curva de compressibilidade para a RhPc

As isotermas de potencial de superfície para a YbPc₂, SmPc₂ e RhPc em mesma escala são mostradas na figura 3.23.

Figura 3.23: Isotermas ΔV -A para a YbPc₂, RhPc e SmPc₂,
Temperatura = 22°C, Velocidade de Compressão = 10 mm/min

As isotermas ΔV -A para a YbPc₂ e SmPc₂ apresentam formatos semelhantes, porém a inclinação e o potencial de saturação são bastante diferentes [2]. O potencial inicial da YbPc₂ se encontra em 115 mV antes do início da compressão, passando a aumentar assim que é iniciada a compressão (numa área de aproximadamente 160 Å²). A quantidade de material espalhada foi de 700 µL. A área em que o potencial aumenta depende da quantidade de material espalhado, como pode ser observado na figura 3.8. Espalhando menor quantidade de material (200 µL), o potencial começa a aumentar numa área próxima a 400 Å². A SmPc₂ também tem um potencial inicial não nulo (70 mV) que passa a aumentar numa área de 150 Å² após o início da compressão. A saturação é atingida em 770 mV para a YbPc₂ e em 470 mV para a SmPc₂ [2]. A RhPc possui um comportamento bastante distinto das bisftalocianinas de itérbio e samário. O potencial inicial é em torno de zero, possuindo uma região de irregularidade entre 90 e 110 Å². O potencial aumenta acentuadamente a partir do término dessa região irregular, atingindo a saturação em aproximadamente 220 mV. Esse valor de saturação é bastante baixo se comparado com a YbPc₂ e a SmPc₂ [2]. Essa diferença pode estar relacionada às diferentes polarizabilidades dos metais nos anéis ftalocianina. Nota-se que não é possível estabelecer uma área crítica para os compostos estudados devido às mudanças com as condições experimentais.

3.5 Conclusões

As características de filmes de Langmuir da YbPc₂ e RhPc foram investigadas, utilizando isotermas de pressão e de potencial de superfície. Para a YbPc₂ foi analisada a influência de diferentes condições experimentais como velocidade de compressão da barreira, volume espalhado sobre a subfase, posição do sensor de medida de pressão e temperatura da subfase. A área por molécula decresce quando maiores volumes de solução são espalhados, o que é devido à formação de aglomerados sobre a subfase. A posição do sensor de Wilhelmy que mede a pressão afeta as isotermas de pressão, o que não ocorre para compostos anfifílicos tradicionais. Não foram observadas mudanças significativas com alteração da temperatura. A variação na velocidade de compressão da barreira afetou as isotermas de potencial de superfície e pressão de colapso, porém a área ocupada por molécula permaneceu a mesma. Os valores de potencial de superfície dependem da velocidade de compressão. Porém, o potencial dos filmes após a deposição independe da velocidade utilizada para compressão da monocamada antes da deposição do filme. Isso indica que independentemente da velocidade de compressão, o empacotamento no filme LB é o mesmo. As diferenças de comportamento para as várias quantidades de material espalhado sobre a subfase já eram esperadas, tendo sido observadas variações semelhantes em outro trabalho com compostos não anfifílicos [18].

Nos estudos com a RhPc, não foram analisadas diferentes condições experimentais, devido às alterações observadas na solução do composto com ácido esteárico. Observou-se que há interação entre a RhPc e o ácido esteárico, sendo que a coloração da solução muda de azul para púrpura após alguns dias de sua preparação. A área por molécula encontrada para a RhPc pura foi de 75 Å², enquanto que para a solução mista foi 37 Å² (área por molécula de ácido esteárico). A área por molécula da solução mista varia nos primeiros dias após a preparação da solução devido à interação entre o ácido esteárico e a RhPc. Houve uma pequena alteração nos espectros de UV-Vis. dos filmes LB da RhPc pura e mista, sugerindo a existência de interação química no filme. A interação em solução é mais forte. A comparação dos espectros de i.v. do filme misto, e da RhPc e ácido esteárico em pastilha de KBr, mostrou a diminuição na intensidade da banda em 1700 cm⁻¹, indicando que pode estar havendo interação química.

3.6 Bibliografia

1. KIRIN, I. S.; MOSKALEV, P. N.; MASKASHEV, Y. A., *Russ. J. Inorg. Chem.*, v.12 (3), p.369, 1967.
2. GAFFO L. Síntese, Caracterização e Formação de Filmes Langmuir-Blodgett das Bisftalocianinas de Itérbio e Samário. São Carlos. 1998. Dissertação (Mestrado)-Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
3. ROBERTS, G., *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 1990.
4. PETTY, M.C., *Thin Solid Films*, v.210/211, p.417, 1992.
5. ROBERTS, G. G., *Advances in Physics*, v.34(4), p.475, 1985.
6. OLIVEIRA JR., O. N., *Brazilian Journal of Physics*, v.22 N2, p.60, 1992.
7. OLIVEIRA JR., O. N.; TAYLOR, D. M., *Ciência Hoje*, v.12, p.19, 1990.
8. PETTY, M. C., *Langmuir-Blodgett Films: an Introduction*, Cambridge University Press, New York, 1996.
9. OLIVEIRA JR., O. N., *Electrical Properties of Langmuir Monolayers and Deposited Langmuir-Blodgett Films*. Bangor. 1990. Tese (Doutorado)-School of Electronic Engineering Science, University of Wales.
10. GAINES JR., G. L., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience, New York, 1996.
11. DEMCHAK, R. J.; FORT, T. J., Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, v.46, p.191, 1974.
12. OLIVEIRA JR., O. N.; BONARDI, C., *Langmuir*, v.13, p.5920, 1997.
13. SOUTO, J.; RODÍGUEZ-MÉNDEZ, M. L.; DE SAJA-GONZÁLEZ, J.; DE SAJA, J. A., *Thin Solid Films*, v.284-285, p.888, 1996.
14. RICKWOOD, K. R.; LOVETT, D. R.; LUCKAS, B.; SILVER, J., *J. Mater. Chem.*, v.5(5), p.725., 1995.
15. CLAVIJO, R. E.; BATTISTI, D.; AROCA, R.; KOVACS, G. J.; JENNINGS, C. A., *Langmuir*, v.8, p.113, 1992.
16. CONSTANTINO, C. J. L.; DHANABALAN, A.; OLIVEIRA JR., O. N., *Review of Scientific Instruments*, v.70 (9), p.3674, 1999.
17. GAFFO, L.; DHANABALAN, A.; MOREIRA, W.C.; OLIVEIRA JR., O.N., *Synthetic Metals*, v.102, p.1456, 1999.

18. GOBERNADO-MITRE, M. I.; AROCA, R.; DE SAJA, J. A., *Langmuir*, v.11, p.547, 1995.
19. CONSTANTINO, C. J. L.; JULIANI, L. P.; BOTARO, V. R.; BALOGH, D. T.; PEREIRA, M. R.; TICIANELLI, E. A.; CURVELO, A. A. S.; OLIVEIRA JR., O.N., *Thin Solid Films*, v.284, p.191, 1996.
20. DHANABALAN, A.; MELLO, S.V.; OLIVEIRA JR., O.N., *Macromolecules*, v.31, p. 1827, 1998.
21. CONSTANTINO, C. J. L.; DHANABALAN, A.; OLIVEIRA JR., O.N., *Colloids and Surfaces A*, in press.
22. DHANABALAN, A.; GAFFO, L.; BARROS, A. M.; MOREIRA, W. C.; OLIVEIRA JR., O. N., *Langmuir*, v.15, p.3944, 1999.
23. SCHMELZER, M.; ROTH, S.; NIESERT, C. P.; EFFENBERGER, F.; LI, R., *Thin Solid Films*, v.235, p.210, 1993.

Capítulo IV

4.1 Espectroscopia Raman das Ftalocianinas

Nesse capítulo foram estudados filmes LB da YbPc₂ e da RhPc e filmes evaporados da PdPc. Os filmes da PdPc não foram produzidos na forma de filmes LB devido a sua insolubilidade em solventes orgânicos. Antes da apresentação dos resultados serão abordados tópicos fundamentais de espectroscopia Raman, incluindo as técnicas específicas para amplificação do sinal para filmes finos.

Serão mostrados também nesse capítulo resultados de Microscopia de Força Atômica (AFM), que foram comparados com resultados de mapeamento Raman. Observou-se, fazendo a comparação entre ambos, que o comportamento encontrado para a escala micrométrica (Raman) pode ser extrapolado para a escala nanométrica (AFM).

4.2 Espectroscopia Raman

Previsto teoricamente em 1923 por Smekal, o efeito Raman foi descoberto experimentalmente por Raman em 1928. Uma obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman foi publicada por Placzek em 1934. A espectroscopia Raman já era usada por químicos em 1940 para obtenção de informações relativas à simetria molecular e às ligações químicas. Até 1950 havia uma certa limitação da técnica para estudar substâncias coloridas e fotossensíveis, devido à utilização da radiação em 435,8 nm, de arcos de mercúrio. Porém, uma fonte desenvolvida por Stammreich e colaboradores no Laboratório de Espectroscopia Molecular da Universidade de São Paulo, utilizando descarga em hélio, permitiu o estudo de substâncias coloridas e fotossensíveis. Essa fonte utilizava radiações em 587,6; 667,8 e 706,5 nm [1].

Os lasers de Ar⁺ e de Kr⁺, desenvolvidos no final da década de 60, tornaram as técnicas anteriores obsoletas. Surgiram novas possibilidades com o estudo do efeito Raman ressonante e efeito Raman intensificado em superfície (SERS). No espalhamento Raman uma radiação, geralmente no visível ou ultravioleta, interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. A variação

de frequência é correspondente à diferença de energia entre dois estados vibracionais. A obtenção de um espectro Raman é devida ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática incidente em uma molécula. A molécula pode passar de um estado vibracional para outro, porém o fenômeno é fisicamente diferente da absorção da radiação e espera-se que as regras de seleção sejam diferentes das consideradas na espectroscopia de infravermelho. Na espectroscopia de infravermelho, é considerada a variação do momento dipolar intrínseco com a vibração, já no efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação [1].

Pelo modelo clássico, o vetor de momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências, podendo ser escrito $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$, sendo:

α - polarizabilidade da molécula

$\mathbf{E}$ - o vetor do campo elétrico da radiação incidente

α - pode ser escrito, num desenvolvimento em série da coordenada interna q , que define as posições relativas entre dois átomos ligados química ou fisicamente.

$$\alpha = \alpha_0 + (d\alpha/dq)_0 q + \dots$$

Supondo que a coordenada q e o campo $\mathbf{E}$ sejam descritos por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad \text{e} \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

sendo ν_v e ν_0 , respectivamente, a frequência vibracional da ligação e a da radiação incidente, o momento de dipolo induzido ficará:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + (d\alpha/dq) q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t)$$

Podem ser desprezados termos de ordem mais alta para pequena variação da coordenada q . Considerando que $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, tem-se:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} (d\alpha/dq) q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v) t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v) t] \}$$

No primeiro termo somente a frequência da radiação incidente e correspondente ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico) está presente. No segundo termo aparecem as radiações espalhadas com frequência $\nu_0 - \nu_v$ (espalhamento Raman Stokes) e $\nu_0 + \nu_v$ (espalhamento Raman anti-Stokes). Esses

dois últimos termos terão contribuição somente se $(d\alpha/dq)_0$ for diferente de zero, isto é, deve haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio.

Tanto moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares apresentam atividade Raman, porque para ambas há variação da polarizabilidade com a vibração. No espectro tem-se simetricamente em relação à linha Rayleigh (em escala de cm^{-1}) uma banda do lado de frequências mais baixas (Stokes), e uma do lado de frequências mais altas (anti-Stokes). No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passando para um estado intermediário, e decaindo para um estado vibracionalmente excitado, de energia e_v ; o fóton espalhado, $h\nu_0 - e_v$, tem energia menor do que o incidente. No espalhamento Rayleigh, ocorre a interação do fóton com a molécula e esta volta ao mesmo nível de energia inicial, sendo o fóton espalhado sem modificação de frequência. No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton já encontra a molécula num estado vibracional excitado intermediário e após a interação a molécula decai para o estado vibracional fundamental. A diferença é cedida ao fóton, sendo este espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$. Na figura 4.1 podem ser observados os esquemas dos mecanismos de espalhamento, úteis para visualizar o espalhamento Raman. Mostra-se que, além do estado inicial e final da molécula, também existe o estado intermediário. Na realidade, após a colisão do fóton com a molécula, este é aniquilado e a molécula sofre uma perturbação em todos seus estados de energia [1].

Figura 4.1: Esquemas dos mecanismos de espalhamento

Quando a radiação incidente é altamente absorvida pelo material sob estudo, as funções de onda cujos autovalores estão próximos ao nível intermediário, no esquema da figura 4.1, terão contribuição preponderante. A consequência disso é a intensificação do espectro, que pode atingir um fator da ordem de 10^5 . Somente alguns modos vibracionais sofrem essa intensificação no caso de moléculas poliatômicas. Esses modos serão aqueles para os quais a coordenada interna de equilíbrio é substancialmente diferente no estado eletrônico fundamental e no estado excitado. Tal fenômeno é conhecido como efeito Raman ressonante (RRS). Se a radiação do laser excitante não for absorvida pelo filme, ocorre o espalhamento Raman comum (RS) [1]. A figura 4.2 apresenta um esquema onde são mostrados os efeitos Raman comum e Raman ressonante.

Figura 4.2: Esquemas dos mecanismos de espalhamento Raman e Raman ressonante

Além do Raman ressonante, existe também o Raman amplificado em superfície (SERS). Neste caso, ilhas metálicas (ouro, prata, cobre) são previamente depositadas sobre um substrato (vidro), e sobre essas ilhas metálicas é depositado o composto a ser estudado. São depositadas ilhas metálicas para a obtenção de uma superfície rugosa. A rugosidade é importante para que seja explorada a natureza fractal da superfície. Filmes com pequena fractalidade não têm grande atividade de SERS [2]. A absorção dessas ilhas metálicas é chamada de plasmon. Para uma máxima intensificação eletromagnética, a linha de laser deve estar em ressonância com a absorção do metal (plasmon) e para uma máxima intensificação química, a banda de absorção do metal deve coincidir com a banda de absorção do complexo. Quando ambas absorções estão na mesma região espectral, uma dupla ressonância

(linha de laser em ressonância com o plasmon e com a absorção eletrônica do composto) deve produzir uma intensidade muito grande nos sinais de Raman. A combinação do espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS) com o efeito Raman ressonante (RRS) é obtida pelo uso de moléculas que normalmente absorvem no visível (pigmentos) adsorvidas fisicamente sobre partículas metálicas com espectros de absorção similar. Os dois efeitos se multiplicam nessa técnica, chamada de SERRS [3].

Durante o trabalho de doutorado foram realizados estudos com ftalocianinas metálicas utilizando espectroscopia Raman. Esses resultados são mostrados a seguir.

4.3 Resultados de Espectroscopia Raman para a Bisftalocianina de Itérbio (YbPc₂)

4.3.1 Experimental

Para estudar a YbPc₂ utilizando espectroscopia Raman, foram preparados filmes LB do composto em uma cuba de Langmuir LB Lauda equipada com um dispositivo controlado eletronicamente, Lauda Filme FL-1. A subfase utilizada foi água ultrapura (18,2 MΩ cm) à temperatura ambiente. Foram depositados filmes LB puros e mistos da YbPc₂ nas proporções 25/75% e 75/25% YbPc₂/ácido esteárico, espalhando-se soluções obtidas pela dissolução dos compostos em clorofórmio com uma concentração de 0.1 mg/mL na subfase. Os filmes LB foram transferidos para substratos de vidro (Corning 7059) e para os mesmos substratos (vidro) cobertos com 6 nm de prata. A deposição da prata sobre os substratos de vidro foi realizada em uma evaporadora a vácuo Balzers equipada com uma bomba de vácuo Edwards E2M2, que funcionava como um precursor para a bomba de difusão Edwards. Esferas de prata foram termicamente evaporadas para o substrato pré-aquecido à 200°C utilizando uma pressão de 10⁻⁶ Torr. O aquecimento do substrato é para que a prata seja evaporada ocupando toda a área do substrato. Sem o aquecimento toda a prata poderia ficar concentrada em uma só parte do substrato. A espessura da prata depositada foi de 6 nm. A deposição dos filmes LB foi de uma monocamada em cada substrato, exceto as soluções mistas (YbPc₂/ácido esteárico) que foram transferidas também para substratos de mica (cinco monocamadas).

O espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS), Raman ressonante (RRS) e mapeamento para filmes LB foram obtidos com um Microscópio Raman da Renishaw Research, sistema RM2000. O RM2000 usa uma lente Leica (série DMLM). Duas linhas de laser foram usadas para excitação do espalhamento de luz, 633 e 780 nm. Para os mapeamentos foi utilizada linha de laser 633 nm. A área mapeada foi de 40 por 40 μm . Os dados foram adquiridos e analisados usando o software WiRE para Windows e o software Galactic Industries GRAMS/32TM C, incluindo pacote 3D.

Os espectros UV-Visível dos filmes e da solução foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Cary 50 Scan. Medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram obtidas em um microscópio Digital Nanoscope IIIA, usando modo de contato interminente (*tapping*).

4.3.2 Resultados e Discussão

A figura 4.3 mostra o espectro de absorção na região do UV-Vis. da YbPc_2 em solução de clorofórmio, que é similar aos espectros de ftalocianinas metálicas da literatura [4]. O espectro mostra uma banda ao redor de 650 nm, denominada banda Q, atribuída a transições dos orbitais π (a_{2u}) para os orbitais π^* (e_g^*). A banda em torno de 460 nm corresponde a transições do nível π (e_g) para o π (a_{2u}), e a banda B (Soret) que aparece na região do ultravioleta (320 nm) é atribuída às transições entre os níveis π (b_{2u}) e π^* (e_g^*) [5]. Essas transições podem ser observadas no Capítulo II, figura 2.4.

Figura 4.3: Espectro de absorção na região do UV-Vis. da YbPc_2 em clorofórmio

Da figura 4.4 observa-se que o laser 633 nm está em ressonância com o espectro de absorção da YbPc₂, uma condição necessária para se obter o espectro Raman ressonante em superfície (RRS). Na mesma figura é mostrado o espectro de absorção do filme LB da YbPc₂ sobre vidro, em solução de clorofórmio e o espectro do plasmon das ilhas de prata. As bandas observadas nesses espectros são consistentes com a literatura [4].

Figura 4.4: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para a YbPc₂ em: solução de clorofórmio, filme LB depositado sobre vidro, filme LB depositado sobre ilhas de prata e prata depositada sobre vidro

Os efeitos de Raman ressonante (RRS) e espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS) utilizando excitação em 633 nm para filmes LB da YbPc₂ (1 monocamada) são apresentados na figura 4.5. Os espectros são semelhantes, porém a intensidade dos sinais para SERRS é muito maior que para RRS. Isso ocorre devido ao efeito de amplificação dos sinais proporcionado pelas ilhas de prata.

Figura 4.5: Espectros RRS e SERRS (excitação em 633 nm) de um filme LB da YbPc_2 puro depositado sobre vidro e ilhas de prata

Na figura 4.6 são apresentados os espectros RRS para cinco monocamadas depositadas em mica dos filmes mistos YbPc_2 /ácido esteárico nas proporções 25/75% e 75/25%. A intensidade dos sinais é praticamente a mesma para ambas as proporções. Na figura 4.7 são apresentados os espectros RRS e SERRS para uma monocamada do filme misto YbPc_2 /ácido esteárico 25/75%. Os sinais de SERRS são mais intensos que RRS devido à amplificação provocada pelas ilhas de prata. A intensidade dos sinais no espectro da YbPc_2 /ácido esteárico 25/75% depositado em ilhas de prata (figura 4.7) é muito semelhante à intensidade dos espectros da figura 4.6. Os sinais do material depositado sobre ilhas de prata deveriam ser maiores que os sinais do material depositado sobre mica. Porém, a quantidade de material depositado sobre mica é maior (5 monocamadas), o que também provoca aumento na intensidade.

Figura 4.6: Espectro RRS (excitação em 633 nm) de filmes LB sobre mica nas proporções: 25/75% e 75/25% YbPc₂/ácido esteárico

Figura 4.7: Espectro RRS e SERRS (excitação em 633 nm) para filmes LB do YbPc₂/ácido esteárico (25%/75%) depositados sobre vidro e ilhas de prata

Na tabela 4.1 estão listados os deslocamentos Raman dos espectros de RRS e SERRS para filmes mistos da YbPc₂ utilizando linha de laser 633 nm, e suas principais atribuições [6,7]. As intensidades relativas das bandas estão indicadas entre parênteses.

Tabela 4.1: Deslocamentos Raman em filmes LB mistos da YbPc₂ usando excitação em 633 nm. Os valores entre parênteses são as intensidades relativas das bandas.

RRS 5 camadas mica YbPc₂ 75%	RRS 1 camada em vidro YbPc₂ 25%	SERRS 1 camada em ilhas de prata YbPc₂ 25%	Atribuições Tentativas
478 (25)	480 (24)	479 (16)	Deformação do anel pirrol
575 (21)	577 (21)	576 (24)	Benzeno radial
678 (100)	681 (100)	680 (100)	Respiração do anel Pc
740 (52)	741 (45)	740 (36)	Deformação do anel no plano
769 (13)			Anel Pc
779 (16)	777 (13)	776 (13)	Respiração do anel benzênico
816 (27)	818 (25)	816 (19)	Deformação angular de C-C-C
839 (2)		841 (2)	Deformação do anel fora do plano
940 (11)	942 (11)	941 (3)	
1008 (3)		1007 (1)	Deformação angular de C-H
1030 (3)		1030 (1)	Deformação angular de C-H
1102 (23)	1103 (23)	1102 (12)	Deformação angular de C-H
1144 (14)	1145 (11)	1141 (11)	Estiramento pirrol
1158 (1)			Deformação angular de C-H
1198 (10)		1197 (7)	Deformação angular de C-H
	1203 (8)		
1216 (24)	1217 (26)	1216 (13)	Deformação do anel no plano
1258 (2)		1258 (4)	Deformação angular de C-H
1299 (15)	1301 (15)	1300 (9)	Deformação do anel no plano
1331 (21)	1332 (20)	1331 (17)	Estiramento pirrol
1346 (10)	1347 (7)	1344 (8)	
1362 (5)	1363 (6)		Estiramento isoindol
1415 (8)			Estiramento isoindol
1423 (17)	1422 (19)	1424 (14)	Estiramento isoindol
1451 (3)		1451 (4)	Estiramento isoindol
1528 (37)	1529 (25)	1525 (26)	Estiramento pirrol C=N

Os dados da tabela 4.1 indicam que não há deslocamento nas bandas observadas em virtude da alteração dos substratos. Para o material depositado em vidro observam-se menos bandas que para o material depositado em ilhas de prata ou mica. Isso é devido à amplificação dos sinais para o material depositado sobre ilhas de prata, permitindo a observação de mais bandas. No caso da mica, observam-se mais bandas devido à maior quantidade de material depositado (5 monocamadas). Para os três espectros a banda de maior intensidade apareceu em torno de 680 cm⁻¹, atribuída à respiração do anel ftalocianina. A banda de maior intensidade continuou sendo a mesma para o composto depositado sobre ilhas de prata e não houve

deslocamento nas posições das bandas, indicando a ausência de interação química entre a YbPc₂ e a prata.

As bandas harmônicas correspondem a transições de níveis vibracionais de energia cuja diferença entre níveis de energia é o dobro da diferença de energia de alguma transição envolvendo os modos normais de vibração. Essas bandas podem dar informações sobre as transições dos modos vibracionais que não aparecem nos modos normais. Podem dar também informações sobre o estado fundamental e o estado excitado. Nos filmes de YbPc₂ puros e YbPc₂ com ácido esteárico na proporção 25/75% depositados sobre prata foi possível observar, utilizando a linha de laser 633 nm, o aparecimento de bandas harmônicas. Na tabela 4.2 estão listados os números de onda e as atribuições das bandas harmônicas dos espectros SERRS da figura 4.8. Dividindo-se o valor de deslocamento Raman das bandas harmônicas por dois, obtêm-se valores de deslocamento observados no espectro. A atribuição para banda harmônica será a mesma do valor dela dividido por dois.

Figura 4.8: Espectro SERRS (excitação 633 nm) para filmes LB da YbPc₂ puro e misto depositados sobre ilhas de prata (bandas harmônicas)

Tabela 4.2: Bandas harmônicas para filmes LB puros e mistos da YbPc₂ usando excitação em 633 nm

YbPc ₂ puro (cm ⁻¹)	YbPc ₂ /ác.esteárico 25/75 (cm ⁻¹)	Atribuições Tentativas
2011	2009	Deformação angular de C-H
2083	2083	Deformação angular de C-H
2196	2203	Deformação angular de C-H
2270	2265	Pirrol
2665	2670	Estiramento pirrol C-C-C
2854	2854	Estiramento isoindol
3051	3053	Estiramento pirrol C=N

Também foram realizadas medidas com a linha de laser 780 nm. Como pode ser observado na figura 4.4, esse laser não está em ressonância com o espectro de absorção da YbPc₂, sendo obtidos assim espectros SERS. A figura 4.9 mostra espectros SERS com excitação em 780 nm para filmes LB da YbPc₂ e da YbPc₂/ácido esteárico (25%/75%) contendo 1 monocamada.

Figura 4.9: Espectro SERS (excitação 780 nm) para filmes LB da YbPc₂ puro e misto depositados sobre ilhas de prata

Os espectros são semelhantes, sendo que na maioria das bandas as intensidades dos sinais são maiores para o composto puro. Com a linha de laser em 780 nm não foram observados sinais para os filmes depositados sobre vidro. Comparando os espectros obtidos com a utilização das linhas de laser, 633 e 780 nm, nota-se que a maioria das bandas foi encontrada em ambos os espectros. Utilizando a linha de laser em 780 nm, mais bandas foram observadas, porém com mais ruídos. A banda de maior intensidade muda dependendo da linha de laser. Com a linha de laser em 633 nm, a banda de maior intensidade relativa é em 680 cm^{-1} , já para a linha de laser 780 nm a banda de maior intensidade relativa passa a ser em 740 cm^{-1} . Utilizando a linha de laser em 633 nm, ocorre a intensificação dos sinais causada pela prata e a intensificação causada devido à ressonância do laser. A banda em 680 cm^{-1} aumenta de intensidade porque é correspondente às vibrações do anel macrocíclico, onde ocorrem as transições eletrônicas. Ao utilizar a linha de laser em 780 nm, não há intensificação por ressonância, assim a banda em 680 cm^{-1} não é aumentada. As intensidades das bandas permanecem como seriam sem intensificação por ressonância, e nesse caso, a banda em 740 cm^{-1} é a mais intensa. As intensidades das bandas também podem ser diferentes porque as ilhas de prata absorvem a luz das linhas de laser 633 e 780 nm de forma diferenciada. Assim, os campos elétricos são criados com diferentes intensidades em diferentes direções ao redor das ilhas de prata, alterando as intensidades.

Na tabela 4.3 estão listados os deslocamentos Raman dos espectros de RRS e SERRS (figura 4.5) e SERS (figura 4.9) para filmes puros e mistos da YbPc_2 utilizando linhas de laser em 633 e 780 nm, e suas principais atribuições [6,7]. Os números indicados entre parênteses são as intensidades relativas das bandas.

Tomando os dados das tabelas 4.1 e 4.3, para filmes puros e mistos utilizando as linhas de laser (633 e 780 nm), observa-se que as bandas são praticamente as mesmas para filmes puros (YbPc_2) e filmes mistos. Isso era esperado porque não há interação química entre o ácido esteárico e a YbPc_2 .

Tabela 4.3: Deslocamentos Raman observados em filmes LB da YbPc₂ puros usando excitação em 633 nm e puros e mistos usando excitação em 780 nm. Os valores entre parênteses são as intensidades relativas das bandas.

SERRS/633 1 camada YbPc₂ sobre ilhas de prata	RRS/633 1 camada YbPc₂ sobre vidro	SERS/780 1 camada YbPc₂ sobre ilhas de prata	SERS/780 1 camada YbPc₂/ác. est. 25/75%	Atribuições Tentativas
482 (19)	480 (10)	482 (38)	481 (37)	Deformação do anel pirrol
577 (20)	577 (17)	576 (18)	575 (16)	Benzeno radial
		627 (6)	626 (7)	
680 (100)	681 (100)	681 (92)	681 (89)	Respiração do anel Pc
			727 (13)	Deformação do anel fora do plano
740 (28)	741 (50)	741 (100)	740 (100)	Deformação do anel no plano
	771 (15)			Respiração do anel benzênico
778 (9)	781 (28)	779 (30)	780 (48)	Respiração do anel benzênico
817 (19)	817 (36)	816 (16)	816 (15)	Deformação angular C-C-C
844 (2)	837 (5)			C-H fora do plano
		885 (6)	886 (7)	
942 (11)	942 (16)	941 (11)	942 (9)	
1009 (2)		1007 (11)	1008 (8)	Deformação angular de C-H
1030 (2)	1032 (4)			Deformação angular de C-H
		1085 (7)	1091 (11)	
1103 (21)	1103 (58)	1103 (12)	1103 (9)	Deformação angular de C-H
		1121 (11)	1121 (13)	
1142 (14)	1145 (37)	1142 (16)	1140 (18)	Estiramento pirrol
	1161 (7)		1162 (9)	Deformação angular de C-H
1199 (11)		1197 (12)	1195 (6)	Deformação angular de C-H
	1205 (25)			
1217 (19)	1217 (82)	1216 (15)	1216 (12)	Deformação do anel no plano
	1260 (9)			Deformação angular de C-H
1302 (14)	1302 (47)	1301 (13)	1298 (14)	Deformação do anel no plano
1334 (25)	1332 (58)	1334 (42)	1334 (31)	Estiramento pirrol
	1346 (18)			
	1363 (18)			Estiramento isoindol
		1381 (15)	1379 (5)	
1424 (22)	1422 (54)	1425 (16)	1423 (15)	Estiramento isoindol
1450 (5)	1458 (6)	1451 (13)	1451 (10)	Estiramento isoindol
1524 (33)	1524 (65)	1524 (44)	1525 (58)	Estiramento pirrol C=N

Foi explorada também a possibilidade de usar microscopia Raman a fim de obter uma imagem das ligações químicas dos filmes LB de YbPc₂. O objetivo foi verificar a separação de fases entre os dois componentes, e também a homogeneidade da deposição. A resolução da microscopia Raman é em escala micrométrica. Foram

realizadas, então, medidas de microscopia de força atômica (AFM) para comparar imagens em escalas diferentes, uma vez que nas imagens de AFM atinge-se resolução nanométrica. Foram utilizados filmes LB mistos (YbPc₂/ácido esteárico: 25/75% e 75/25%), depositados sobre mica, contendo 5 monocamadas. No mapeamento Raman, uma área do filme de 40 por 40 μm foi mapeada. Para se obter esse mapeamento, são feitos espectros nessa área de 3 em 3 μm, obtendo-se assim imagens semelhantes às das figuras 4.10 e 4.11. Estas figuras 3D trazem uma série de espectros obtidos em diferentes pontos da amostra, à medida que se faz o mapeamento. As principais bandas são escolhidas e tratadas através de um programa de computador obtendo-se as imagens da figura 4.12.

Figura 4.10: Mapeamento Raman YbPc₂/ácido esteárico 25/75%

Figura 4.11: Mapeamento Raman YbPc₂/ácido esteárico 75/25%

Figura 4.12: Mapeamento de área RRS usando a área integrada para os picos 678 e 1524 cm^{-1} para filmes LB mistos 75/25% e 25/75% YbPc₂/ácido esteárico (5 monocamadas) usando linha de laser 633 nm

As diferentes cores na figura 4.12 mostram diferenças na homogeneidade do filme. O filme com 25% de YbPc₂ é menos homogêneo que o filme com 75% de YbPc₂. Isso também pode ser observado nas figuras 4.10 e 4.11.

As figuras 4.13 e 4.15 mostram imagens AFM para filmes LB mistos com 5 camadas de YbPc₂/ácido esteárico (25/75%, 75/25%) sobre mica. Na figura 4.15 observa-se maior homogeneidade para um filme misto de YbPc₂/ácido esteárico 75/25%. O aumento da proporção de YbPc₂ em ácido esteárico aumenta as regiões claras definidas como pontos sobre uma matriz mais escura. As figuras 4.14 e 4.16 mostram uma análise das seções transversais dos filmes LB mistos YbPc₂/ácido esteárico em diferentes proporções. Consistente com a menor homogeneidade, a rugosidade (Rms) foi maior para o filme de YbPc₂/ácido esteárico 25/75% (Rms=1,6 nm), comparada ao filme YbPc₂/ácido esteárico 75/25% (Rms=0,9 nm).

Figura 4.13: Imagem de AFM para um filme LB de YbPc₂/ácido esteárico 25/75%

Figura 4.14: Análise da seção transversal de um filme LB de YbPc₂/ácido esteárico 25/75%

Figura 4.15: Imagem de AFM para um filme LB YbPc₂/ácido esteárico 75/25%

Figura 4.16: Análise da seção transversal de um filme LB de YbPc₂/ácido esteárico 75/25%

Tanto para os mapeamentos Raman quanto para as imagens AFM foi observado que o filme LB misto contendo 75% de YbPc₂ apresenta uma melhor homogeneidade e intensidades relativas mais fortes na média da atividade Raman na escala micrométrica. Este comportamento foi confirmado nas imagens Raman usando integrais das áreas para os picos Raman em 678 cm⁻¹ e 1524 cm⁻¹ para os filmes LB mistos em ambas as proporções (figura 4.12). A comparação dos resultados de Raman e AFM indica, portanto, que o comportamento encontrado na escala micrométrica (Raman) pode ser extrapolado para a escala nanométrica (AFM).

4.4 Resultados de Espectroscopia Raman para a Ftalocianina de Paládio (PdPc)

A PdPc, apesar de apresentar dificuldades de solubilização, pôde ser utilizada em trabalhos com a técnica de espectroscopia Raman. A dificuldade de solubilização da PdPc em solventes orgânicos impossibilitou a formação de filmes através da técnica LB. Um outro método de preparação de filmes que pode ser utilizado é o método de sublimação. Nesse método, não há necessidade de solubilização do composto em solvente orgânico, pois o composto é sublimado de seu estado sólido para o substrato. Essa técnica permite a formação de filmes homogêneos, podendo ser controlada a espessura. Os resultados de espectroscopia Raman obtidos com filmes evaporados de PdPc são mostrados a seguir.

4.4.1 Experimental

Filmes da PdPc foram depositados sobre substratos transparentes de vidro (Corning 7059) e os mesmos contendo prata evaporada. Os filmes de prata foram preparados em uma evaporadora a vácuo Balzers. Esferas de prata foram termicamente evaporadas para o substrato pré-aquecido a 200°C utilizando uma pressão de 10^{-6} Torr. A espessura da prata depositada foi de 6 nm. A PdPc foi evaporada sobre vidro e ilhas de prata em uma espessura de 10 nm. O sistema de evaporação para a PdPc foi o mesmo utilizado para a prata, com exceção do aquecimento.

O SERRS, RRS e mapeamento para os filmes da PdPc foram obtidos com um sistema Renishaw Research Raman Microscope RM2000 (mesmo equipamento utilizado para estudar os filmes da YbPc₂). Duas linhas de laser foram usadas para excitação do espalhamento de luz: 633 e 780 nm. Os espectros UV-Visível dos filmes e da solução foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Cary 50 Scan.

4.4.2 Resultados e Discussão

O espectro de absorção da PdPc (solução em tolueno) na região do UV-Vis. da figura 4.17 apresenta a banda B em 333 nm e as bandas Q referentes às formas dimérica e monomérica em 612 e 653 nm, respectivamente. Os espectros de filmes

da PdPc sublimados sobre prata e vidro e o espectro do plasmon das ilhas de prata também são apresentados nesta figura, observando-se que o laser em 633 nm está em ressonância com o espectro de absorção do composto, condição necessária para se obter o espectro Raman ressonante em superfície (RRS).

Figura 4.17: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para a PdPc em: solução de tolueno, filme sublimado sobre vidro, filme sublimado sobre ilhas de prata e prata depositada sobre vidro

O RRS utilizando excitação em 633 nm para um filme sublimado da PdPc (10 nm) é apresentado na figura 4.18. O espectro RRS apresenta baixas intensidades e não são observadas as bandas harmônicas.

Figura 4.18: Espectro RRS (excitação 633 nm) para um filme sublimado da PdPc sobre vidro

Na figura 4.19 observa-se um espectro de um filme de PdPc depositado sobre ilhas de prata, onde foi depositada prata novamente sobre o filme de PdPc. Quando é feita essa deposição, obtêm-se sinais amplificados, podendo-se observar que principalmente as bandas harmônicas, observadas a partir de 1800 cm⁻¹, passaram a ter maiores intensidades.

Figura 4.19: Espectro Raman ressonante por superfície (SERRS) para um filme sublimado da PdPc sobre ilhas de prata com prata depositada sobre a PdPc (excitação 633 nm)

As intensidades relativas das bandas do espectro RRS e do espectro amplificado são idênticas, havendo aumento na intensidade do espectro amplificado. O fato de os espectros serem muito semelhantes indica a não existência de interação química entre o composto e o substrato. A banda mais intensa é em aproximadamente 1520 cm^{-1} para ambos os espectros.

A linha de laser em 780 nm não está em ressonância com o espectro de absorção da PdPc, como pode ser observado na figura 4.17. O espectro da figura 4.20 apresenta o espectro SERS da PdPc obtido com essa linha de laser.

Figura 4.20: Espectro SERS (excitação 780 nm) para um filme sublimado da PdPc sobre ilhas de prata

A banda de maior intensidade para a PdPc usando excitação em 780 nm é em 1340 cm^{-1} , enquanto que para excitação em 633 nm , a banda mais intensa foi em 1520 cm^{-1} . As bandas dos espectros RRS, SERRS e SERS para filmes da PdPc estão atribuídas na tabela 4.4. As intensidades relativas estão indicadas entre parênteses.

Comparando os espectros da PdPc e da YbPc₂ utilizando linha de laser em 633 nm , observou-se que a banda de maior intensidade para a YbPc₂ foi observada em 677 cm^{-1} independentemente do substrato utilizado. Já para a PdPc, a banda de maior intensidade foi em 1340 cm^{-1} quando depositada sobre ilhas de prata, e em 1524 cm^{-1} quando depositada sobre vidro. Utilizando a linha de laser em 780 nm em filmes depositados sobre prata, as bandas mais intensas foram em 1340 cm^{-1} para a PdPc e em 740 cm^{-1} para a YbPc₂. Uma análise mais detalhada desses resultados, comparando-os com dados da literatura, será feita no final deste capítulo juntamente com os resultados da RhPc.

Tabela 4.4: Deslocamentos Raman em filmes sublimados da PdPc. Os valores entre parênteses são as intensidades relativas das bandas.

RRS/633 nm espessura 100 nm vidro	SERRS/633nm espessura 100 nm ilhas de prata/PdPc/ ilhas de prata	SERS/780nm espessura 100 nm ilhas de prata	Atribuições Tentativas
482 (37)	482 (13)	480 (4)	Deformação do anel pirrol
		527 (7)	
563 (3)			Deformação angular C-C-C
597 (16)	597 (5)	597 (4)	Deformação do anel benzênico
639 (5)			Respiração
678 (38)	678 (15)	677 (21)	Respiração do anel macrocíclico
		721 (15)	Deformação do anel fora do plano
751 (16)	751 (9)	751 (8)	Deformação do anel no plano
		798 (1)	Respiração do anel benzênico
843 (3)		854 (21)	Deformação C-H fora do plano
863 (4)			C-H fora do plano
950 (44)	950 (20)		
		1009 (4)	Deformação angular de C-H
		1057 (4)	Deformação angular de C-H
		1080 (47)	Deformação angular de C-H
1109 (32)	1108 (13)	1109 (29)	Deformação angular de C-H
1141 (24)	1141 (12)	1142 (4)	Pirrol
1191 (25)			Deformação C-H no plano
		1181 (6)	Deformação C-H no plano
1214 (64)	1212 (27)		Deformação C-H no plano
1306 (54)	1306 (34)		Deformação C-H no plano
1343 (37)	1344 (18)	1340 (100)	Estiramento pirrol C-C-C
		1429 (3)	Estiramento isoindol
1454 (67)	1454 (52)	1449 (5)	Deformação angular de C-H
		1475 (2)	
1524 (100)	1523 (100)	1524 (18)	Estiramento pirrol C=N
		1573 (45)	Deformação C-H fora do plano
	2123 (4)		Deformação angular de C-H
	2202 (11)		Deformação angular de C-H
	2275 (11)		Pirrol
	2667 (16)		Estiramento pirrol C-C-C
	2712 (5)		
	2873 (21)		Estiramento isoindol
	2974 (11)		

4.5 Resultados de Espectroscopia Raman para a Ftalocianina de Ródio (RhPc)

Das sínteses da RhPc, o produto obtido através do método que utiliza *o*-cianobenzamida como um dos reagentes de partida foi o que apresentou melhores resultados. Após a purificação do produto bruto, obteve-se uma das frações praticamente pura que foi utilizada para fabricação de filmes LB e caracterização por espectroscopia Raman. Os resultados são mostrados a seguir.

4.5.1 Experimental

Filmes LB da RhPc foram preparados em uma cuba de Langmuir LB Lauda. A subfase utilizada foi água ultrapura (18,2 MΩ cm) à temperatura ambiente. Para a formação dos filmes, foi espalhada uma solução de RhPc em clorofórmio a uma concentração de 0,1 mg/mL na subfase. Os filmes LB foram transferidos para substratos onde previamente havia sido depositada prata. O método de deposição da prata foi descrito anteriormente nos procedimentos experimentais da YbPc₂ e da PdPc. Os espectros SERS, SERRS, RRS e mapeamento para filmes da RhPc foram obtidos no mesmo equipamento citado anteriormente para as medidas da YbPc₂ e da PdPc. As linhas de laser para excitação do espalhamento de luz foram 633 e 780 nm. Para o mapeamento foi empregada a linha de laser em 633 nm. A área usada no mapeamento foi de 40 por 40 μm. Um espectrofotômetro Varian Cary 50 Scan foi utilizado para obtenção dos espectros UV-Vis. dos filmes e solução.

4.5.2 Resultados e Discussão

O espectro de absorção da RhPc (solução) da figura 4.21 apresenta as bandas Q e B normalmente exibidas pelas Pcs. O espectro é do composto na forma monomérica, sendo observadas a banda B em 345 nm e a banda Q em 654 nm. Na figura 4.21 estão também os espectros de filmes LB da RhPc depositados sobre ilhas de prata e vidro e o espectro do plasmon das ilhas de prata. A linha de laser em 633 nm está em ressonância com o espectro de absorção do composto, podendo-se assim

obter o espectro SERRS. Já a linha de laser em 780 nm não está em ressonância com o espectro de absorção, obtendo-se o espectro SERS.

Figura 4.21: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para a RhPc em: solução de clorofórmio, filme LB sobre vidro, filme LB sobre ilhas de prata e prata depositada sobre vidro

Os espectros SERRS e RRS com excitação em 633 nm para filmes LB da RhPc (1 monocamada) são apresentados na figura 4.22. Um grande aumento na intensidade foi observado para o espectro SERRS comparado ao RRS. Esse aumento de intensidade é devido à amplificação dos sinais proporcionada pelas ilhas de prata.

Figura 4.22: Espectros RRS e SERRS (excitação 633 nm) para filmes LB da RhPc depositados sobre vidro e ilhas de prata

Na figura 4.23, o espectro de um filme LB da RhPc também contendo uma monocamada, porém utilizando excitação em 780 nm, apresenta também os sinais bastante intensificados. Utilizando a linha de laser em 633 nm, algumas bandas são observadas no filme depositado sobre ilhas de prata e não no filme sobre vidro. Isso ocorre devido à amplificação dos sinais, sendo possível observar mais bandas no espectro do composto depositado sobre ilhas de prata.

Figura 4.23: Espectro SERS (excitação 780 nm) para um filme LB da RhPc sobre ilhas de prata

As bandas nos espectros RRS, SERRS e SERS para filmes da RhPc estão atribuídas na tabela 4.5. As intensidades relativas das bandas estão indicadas entre parênteses. A banda de maior intensidade é a mesma para os três espectros, não sendo alterada com a mudança de substrato, nem com a troca da linha de laser. Apesar de a RhPc apresentar comportamento muito semelhante ao da YbPc₂, elas diferem na banda de maior intensidade com a linha de laser em 780 nm. A ftalocianina de alumínio [(AlPc)₂O] também tem a banda de maior intensidade alterada quando linhas de laser em ressonância e fora de ressonância são utilizadas para as medidas [8]. Já as ftalocianinas de magnésio (MgPc), zinco (ZnPc) e cobre (CuPc) apresentam a mesma banda de maior intensidade, não dependendo se o laser está ou não em ressonância [9].

Tabela 4.5: Deslocamentos Raman observados em filmes LB da RhPc.

Os valores entre parênteses são as intensidades relativas das bandas.

SERS/780 ilhas de prata	SERRS/633 ilhas de prata	RRS/633 vidro	Atribuições Tentativas
479 (11)	480 (5)	480 (1)	Deformação do anel pirrol
515 (3)			
	530 (6)		
551 (3)			Deformação angular de C-C-C
600 (71)	599 (43)	599 (48)	Deformação do anel benzênico
673 (100)	675 (100)	677 (100)	Respiração do anel macrocíclico
	680 (11)		
751 (75)	749 (24)	751 (41)	Deformação do anel no plano
802 (13)	800 (8)	801 (10)	Respiração do anel benzênico
	863 (5)	863 (5)	C-H fora do plano
913 (6)		895 (3)	Deformação C-H fora do plano
946 (4)	948 (14)	947 (17)	Estiramento isoindol
1007 (8)	1006 (6)	1009 (4)	Deformação angular de C-H
1023 (7)	1020 (3)		Deformação angular de C-H
		1067 (3)	Deformação angular de C-H
		1079 (4)	Deformação angular de C-H
1107 (7)	1110 (9)	1110 (10)	Deformação angular de C-H
1143 (17)	1143 (13)	1144 (21)	Pirrol
	1160 (6)	1158 (7)	Deformação angular de C-H
1191 (8)	1198 (11)	1195 (11)	Deformação C-H no plano
		1206 (7)	
1221 (4)	1219 (18)	1221 (11)	Deformação C-H no plano
	1277 (7)	1277 (9)	Deformação angular de C-H
1293 (6)			Deformação C-H no plano
1307 (7)	1306 (17)	1307 (7)	Deformação C-H no plano
1339 (24)	1339 (25)	1340 (15)	Estiramento pirrol C-C-C
1354 (30)	1358 (14)	1356 (19)	Estiramento isoindol
	1380 (11)		
	1425 (6)	1428 (7)	Estiramento isoindol
1445 (30)	1447 (31)	1447 (15)	Deformação angular de C-H
1517 (84)	1519 (10)		Estiramento pirrol C=N
	1521 (39)	1521 (35)	Estiramento pirrol C=N

No espectro do filme LB da RhPc depositada sobre ilhas de prata, utilizando a linha de laser 633 nm, foi observada a existência de muitas bandas harmônicas. Na tabela 4.6 estão listados os números de onda e atribuições das bandas harmônicas do espectro SERRS da figura 4.24.

Figura 4.24: Espectro (excitação 633 nm) para um filme LB da RhPc sobre ilhas de prata (bandas harmônicas)

Tabela 4.6: Bandas harmônicas observados em um filme LB da RhPc

RhPc depositado sobre ilhas de prata (633 nm)	Atribuições Tentativas
1788	
1820	Deformação C-H fora do plano
1894	Estiramento isoindol
1944	
2020	Deformação angular de C-H
2122	
2198	Deformação angular de C-H
2272	Deformação angular de C-H
2324	
2392	Deformação C-H no plano
2560	
2592	Deformação C-H no plano
2664	Estiramento pirrol C-C-C
2714	
2872	
2970	
3040	Estiramento pirrol C=N

Para um mapeamento Raman, são obtidos vários espectros de uma certa região do filme. Através desses espectros observa-se a existência de aglomerados no filme e podem ser obtidas informações sobre diferentes fases, caso o filme seja misto. Para o mapeamento da RhPc, foi usada uma área do filme de 40 por 40 μm .

Foram obtidos espectros de 3 em 3 μm nessa área, obtendo-se assim a imagem da figura 4.25. As intensidades dos espectros são praticamente as mesmas em toda a região observada, o que indica uniformidade do filme. Em apenas alguns pontos do filme, foram observadas maiores intensidades, o que pode indicar maior quantidade de material.

Figura 4.25: Mapeamento Raman para a RhPc

A tabela 4.7 apresenta uma comparação entre a primeira e segunda bandas de maior intensidade para os espectros SER(R)S da RhPc, PdPc e YbPc₂. Para os espectros da RhPc a banda de maior intensidade é em 678 cm^{-1} , independentemente da linha de laser utilizada, sendo que a segunda mais intensa muda dependendo da linha de laser. O substrato não interfere nos resultados, indicando que não deve estar ocorrendo interação química entre o composto e o substrato. Utilizando a linha de laser em 633 nm , a YbPc₂ apresenta a banda em 680 cm^{-1} como sendo a mais intensa e a segunda mais intensa em 1524 cm^{-1} . Com o laser em 780 nm , as bandas mais intensas passam a ser observadas em 741 cm^{-1} e 678 cm^{-1} . Para a PdPc as bandas mais intensas são em 1524 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} para a linha de laser em 633 nm . Com o laser em 780 nm , as bandas de maior intensidade são observadas em 1340 e 1080 cm^{-1} . Resultados da literatura para as bisftalocianinas de túlio (TmPc₂) [10], cério (CePc₂) [11], lutécio (LuPc₂) e YbPc₂ [12], apresentam a banda de maior intensidade em torno de 680 cm^{-1} . É característico para as bisftalocianinas apresentarem a banda referente à respiração do anel Pc como sendo a mais intensa. Trabalhos encontrados

na literatura para monofalocianinas apresentaram a banda de maior intensidade em torno de 1520 cm^{-1} , como foi observado para a PdPc. As falocianinas de vanádio (VOPc) e titânio (TiOPc) se apresentam na forma monomérica, mas contendo um oxigênio ligado ao metal [13], o que pode interferir na simetria da molécula. A falocianina de cobre tetrasulfonada [14] também apresenta a banda mais intensa na região entre 1520 e 1540 cm^{-1} . A semelhança encontrada entre essas falocianinas e a PdPc pode estar relacionada ao estado de oxidação do metal. O estado de oxidação +2 é um dos mais comuns para os metais V, Ti, Cu e Pd, podendo alterar a simetria dos compostos em relação à YbPc₂, apresentando espectros Raman com diferentes intensidades relativas. Para a RhPc a banda de maior intensidade é em 680 cm^{-1} , como observado para a YbPc₂. A RhPc se encontra na forma monomérica não contendo substituintes, sendo semelhante às falocianinas de magnésio (MgPc), zinco (ZnPc) e cobre (CuPc) encontradas na literatura [9]. Resultados de espectroscopia Raman para essas falocianinas apresentam a banda de maior intensidade em regiões próximas a 1500 cm^{-1} . O esperado era que os resultados para a RhPc fossem parecidos com os dessas falocianinas, por possuírem as mesmas características, o que não ocorreu.

Gobernado-Mitre e colaboradores [15] realizaram trabalhos com a falocianina de estanho (SnPc), e com a tetra-tert-butil falocianina de estanho (SnTTPc), mostrando que existe forte influência dos substituintes no estado de oxidação dos metais, e consequentemente nos resultados de espectroscopia Raman. O Sn na SnTTPc tem número de oxidação +4, apresentando a banda mais intensa em 1333 cm^{-1} , enquanto que na SnPc, o Sn apresenta número de oxidação +2 e banda de maior intensidade em 1527 cm^{-1} . A banda de maior intensidade para a PdPc é em 1524 cm^{-1} , assim como para as falocianinas de magnésio, zinco e cobre. O número de oxidação que os metais Mg e Zn assume é +2, assim como o Sn na SnPc. O Cu pode assumir os estados +1 e +2. O ródio na RhPc e o itérbio na YbPc₂ provavelmente estão no estado de oxidação +3, o que justificaria o fato dessas duas falocianinas possuírem as mesmas características em espectroscopia Raman. Resultados de espectroscopia Raman para as falocianinas de ródio ou rutênio não são encontrados na literatura, não sendo possível uma comparação direta com nossos resultados para a RhPc.

Tabela 4.7: Comparação de resultados de espectroscopia Raman para a YbPc₂, PdPc e RhPc. Os valores em porcentagem são as intensidades relativas das bandas.

	633 nm (SERRS) (em ressonância)	780 nm (SERS) (fora de ressonância)
YbPc₂	Respiração do anel Pc (680 cm ⁻¹) 100% Pirrol C=N (1524 cm ⁻¹) 33%	Deformação do anel macrocíclico (741 cm ⁻¹) 100% Respiração do anel Pc (678 cm ⁻¹) 92%
PdPc	Pirrol C=N (1524 cm ⁻¹) 100% Deformação angular de C-H (1454 cm ⁻¹) 52%	Pirrol C-C-C (1340 cm ⁻¹) 100% Deformação angular de C-H (1080 cm ⁻¹) 47%
RhPc	Respiração do anel macrocíclico (680 cm ⁻¹) 100% Deformação do anel benzênico (599 cm ⁻¹) 43%	Respiração do anel macrocíclico (678 cm ⁻¹) 100% Estiramento pirrol C=N (1519 cm ⁻¹) 84%

4.6 Conclusões

Os resultados de espectroscopia Raman apresentaram algumas diferenças nas intensidades relativas quando comparados os espectros da RhPc, da PdPc e da YbPc₂. A banda de maior intensidade encontrada para a RhPc foi a mesma da YbPc₂ (675cm⁻¹) quando utilizada a linha de laser em 633 nm. Para a linha de laser em 780 nm a banda de maior intensidade para a RhPc permanece a mesma, enquanto que para a YbPc₂ passa a ser em 741 cm⁻¹. A PdPc apresentou a banda de maior intensidade em 1523 cm⁻¹ independentemente do substrato, utilizando o laser em 633 nm. Já com o laser em 780 nm, a banda de maior intensidade foi observada em 1340 cm⁻¹. Os resultados para a YbPc₂ e RhPc foram parecidos, com a PdPc apresentando comportamento diferente. Governado-Mitre e colaboradores [15] mostraram forte influência do estado de oxidação dos metais nos resultados de espectroscopia Raman. Pode-se inferir, assim, que a semelhança nos resultados da RhPc e YbPc₂ pode ser explicada por elas possuírem o mesmo estado de oxidação, provavelmente +3. A PdPc apresentou resultados parecidos com os da literatura para ftalocianinas cujo metal possivelmente se encontra no estado de oxidação +2, como Mg, Zn e Cu e Sn. Na comparação de imagens de micro espectroscopia Raman e AFM observou-se que filmes contendo 75% de YbPc₂ e 25% de ácido esteárico apresentam maior homogeneidade que filmes contendo apenas 25% de YbPc₂.

4.7 Bibliografia

1. SALA, O., Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Editora da Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1996.
2. FARIA, D. L. A.; TEMPERINI, M., L., A.; SALA, O., *Química Nova*, v.22(4), p.541, 1999.
3. AROCA, R.; KOVACS, G.J. in *Vibrational Spectra and Structure*, Edited by Durig, J.R., Elsevier, Amsterdam, p. 55, 1991.
4. LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol.1, V. C. H. Publishers, New York, 1989.
5. MENDONÇA, C. R.; GAFFO, L.; MISOGUTI, L.; MOREIRA, W. C.; OLIVEIRA JR., O. N.; ZILIO, S. C. *Chemical Physics Letters*, v.323, p.300, 2000.
6. BERNO, B.; NARZI, A.; AROCA, R., *Journal of Raman Spectroscopy*, v.27, p.41, 1996.
7. AROCA, R.; CLAVIJO, R. E.; JENNINGS, C. A.; KOVACS, G. J.; DUFF, J. M.; LOUTFY, R. O., *Spectrochimica Acta*, v.45A(9), p.957, 1989.
8. ZENG, Z. Q.; AROCA, R.; HOR, A. M.; LOUTFY, R. O., *Journal of Raman Spectroscopy*, v.20, p.467, 1989.
9. JENNINGS, C.; AROCA, R.; HOR, A. M.; LOUTFY, R. O., *Journal of Raman Spectroscopy*, v.15, p.34, 1984.
10. MOREIRA, W. C.; AROCA, R., *Spectrochimica Acta*, v.51A, p.2325, 1995.
11. AROCA, R.; BOLOURCHI, H.; BATTISTI, D., *Langmuir*, v.9, p.3138, 1993.
12. CLAVIJO, R.E.; BATTISIT, D.; AROCA, R.; KOVACS, G.J.; JENNINGS, C. A., *Langmuir*, v.8, p.113, 1992.
13. JENNINGS, C. A.; AROCA, R.; KOVACS, G. J.; HSAIO, C., *Journal of Raman Spectroscopy*, v.27, p.867, 1996.
14. AROCA, R.; MARTIN, F., *Journal of Raman Spectroscopy*, v.17, p.243, 1986.
15. GOBERNADO-MITRE, M. I.; AROCA, R.; DE SAJA, J. A., *Journal of Molecular Structure*, v.293, p.315, 1993.

Capítulo V

5.1 Voltametria Cíclica de Filmes da Bisftalocianina de Itérbio e da Ftalocianina de Paládio

A técnica de voltametria cíclica tornou-se popular nas últimas décadas por estudar as reações eletroquímicas. Químicos inorgânicos têm usado essa técnica para estudar o efeito dos ligantes no potencial de oxidação-redução do íon metálico central em clusters. Em um experimento de eletroquímica, a voltagem aplicada no eletrodo de trabalho é escaneada linearmente de um valor inicial para um outro valor pré-determinado, onde a direção do scan é revertida. A corrente de resposta é plotada como função do potencial aplicado. Frequentemente existe uma pequena diferença entre o primeiro ciclo e os sucessivos scans [1].

As ftalocianinas metálicas têm atraído interesse devido à possibilidade de aplicações em dispositivos eletrocromicos. Os estudos sobre o comportamento eletroquímico das ftalocianinas encontrados na literatura são geralmente realizados em solução, mas também foram encontrados alguns utilizando filmes. Devido à orientação molecular dos anéis ftalocianinas em filmes, as propriedades eletrônicas e ópticas podem ser afetadas [2]. A técnica LB é uma das técnicas que permitem controle molecular e é bastante utilizada para formação de filmes finos de ftalocianinas [3,4]. Um tipo de comportamento que pode ser observado, tanto em solução [5] quanto em filmes LB, é a mudança de coloração das ftalocianinas de itérbio e lutécio com a aplicação de diferentes potenciais [6]. Estudos de voltametria cíclica com algumas ftalocianinas de cobalto substituídas em solução apresentaram comportamento redox irreversível [7], dependência com o pH [8], e espécies reversíveis e irreversíveis [9]. São encontrados trabalhos de voltametria cíclica em solução de ftalocianinas de ródio substituídas, em que as atividades redox são atribuídas à natureza do ligante axial [10,11]. Na literatura são relatados trabalhos sobre voltametria cíclica e eletroquímica das ftalocianinas de platina, európio e molibdênio realizados em solução e de filmes da ftalocianina de cobre [11-15]. Propriedades eletrocromicas para várias ftalocianinas de lantanídeos podem ser observadas em filmes LB [16-18]. Jones e colaboradores [19] realizaram estudos

sobre o eletrocromismo em filmes LB de bisftalocianinas dos lantanídeos. As bisftalocianinas foram a de lutécio substituída [$\text{LuPc}_2(\text{OBu})_{16}$] e não substituída (LuPc_2), e a de érbio não substituída (ErPc_2). Os filmes de ErPc_2 mostraram dois picos de oxidação-redução correspondentes às mudanças de cores. Uma grande diferença foi observada entre filmes LB da LuPc_2 pura e substituída $\text{LuPc}_2(\text{OBu})_{16}$, onde OBU é o substituinte octa (n-butoxi). Os materiais substituídos não mostram mudanças de cores de verde para azul. Isso pode ser devido aos grupos OBU estarem bloqueando a migração dos íons através do filme.

As bisftalocianinas de lantanídeos apresentam diferentes formas eletrocromicas. As estruturas propostas para as formas mais estáveis, denominadas azul e verde, são respectivamente a ionizada [LnPc_2]⁻ e protonada [LnPc_2H]. A aplicação de potencial nesse tipo de composto pode provocar a oxidação ou redução tanto do metal quanto dos anéis ftalocianina, levando à mudança da forma eletrocromica [5].

Neste trabalho, utilizou-se voltametria cíclica para estudar a YbPc_2 e a PdPc , observando também o comportamento destas diante da aplicação de diferentes potenciais. Para as medidas foram utilizados filmes LB da YbPc_2 e filmes *cast* da PdPc , ambos depositados em ITO (índio/óxido de estanho).

5.2 Voltametria Cíclica da Bisftalocianina de Itérbio (YbPc_2)

5.2.1 Experimental

A transferência das monocamadas foi realizada em uma cuba de Langmuir KSV 5000. Os experimentos foram realizados à temperatura de 25°C. Filmes de YbPc_2 puros foram fabricados a partir de uma solução 0,5 mg/mL em clorofórmio. Para formação dos filmes mistos, foi utilizada uma solução [1:1] em massa de YbPc_2 /ácido esteárico em clorofórmio. A proporção utilizada em massa é correspondente a 4,22 moléculas de YbPc_2 para cada molécula de ácido esteárico. As subfases utilizadas para o espalhamento dessa solução foram água pura e água contendo cloreto de cádmio e bicarbonato de sódio. A pressão superficial para a deposição foi 31mN/m e a velocidade de imersão e retirada do substrato foi 3mm/min. As medidas eletroquímicas foram realizadas em filmes contendo 1, 3, 9,

19 e 35 monocamadas. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato EG&G Instruments, modelo 283. Utilizou-se uma cela de três eletrodos: calomelano saturado (referência), platina (contraeletrodo), e o filme sobre ITO (eletrodo de trabalho). Utilizou-se como eletrólito suporte uma solução 0.1M HCl- 0.1M KCl (pH 1.0). Foram feitas medidas em várias velocidades de varredura, 20, 50, 70, 150 e 200 mV/s, e em vários ciclos de varredura. A faixa de potencial mais adequada para as medidas foi de 500 a – 500 mV. Para as medidas eletrocromicas realizadas “*in-situ*” em um espectrofotômetro UV-Vis-NIR Cary 5G acoplado a um potenciostato/galvanostato EG&G, modelo 263 A, utilizou-se o mesmo tipo de cela alterando o eletrodo de referência para Ag/AgCl e um filme contendo 51 monocamadas. Medidas de infravermelho de filmes puros de YbPc₂ e contendo ácido esteárico foram realizadas em um espectrofotômetro Bomen, modelo MB 102. Tais medidas foram realizadas para observar a existência ou não de interação química entre a YbPc₂ e o ácido esteárico ou estearato de cádmio. Os filmes LB para medidas de infravermelho foram depositados sobre substratos de silício (35 monocamadas).

5.2.2 Resultados e Discussão

Para os estudos eletroquímicos, foram depositados filmes utilizando uma solução de YbPc₂ e ácido esteárico em tolueno [1:1]. A proporção utilizada em massa é correspondente a 3,24 moléculas de YbPc₂ para cada molécula de ácido esteárico. Na isoterma π -A obtida para YbPc₂/ácido esteárico, a área ocupada por molécula encontrada foi baseada no número de moléculas de ácido esteárico. A área por molécula no estado condensado foi 48 Å², enquanto a área crítica para a subida do potencial foi cerca de 100 Å² (figura 5.1). Os formatos das curvas de pressão e potencial de superfície são semelhantes ao do ácido esteárico, indicando a formação de filmes estáveis. Isso foi comprovado com a deposição de filmes LB do tipo Y, com razão de transferência igual a um.

Figura 5.1: Isotermas π -A e ΔV -A da YbPc₂/ácido esteárico

Nas medidas eletroquímicas, foram observados dois picos de oxidação e dois de redução, sendo que a intensidade de corrente aumentou com o número de camadas, como mostrado na figura 5.2. Esse aumento não é linear, indicando que o aumento na intensidade deve ter influência de outros fatores além do aumento na quantidade de material. O aumento do número de camadas depositadas provocou um deslocamento no potencial de pico no processo anódico de -95 a -113 mV para o primeiro pico de oxidação, e de 195 a 362 mV, para o segundo. Essas variações podem estar relacionadas com a facilidade ou dificuldade na oxidação das espécies quando é aumentado o número de camadas depositadas. No processo catódico observou-se que filmes com menor número de camadas exibem dois picos, e com o aumento do número de camadas para 35, os picos se superpõem em apenas um.

Figura 5.2: Voltamograma cíclico de filmes LB em ITO com diferentes números de camadas

Velocidades de varredura maiores levam a maior intensidade dos picos, indicando um processo limitado por difusão. Filmes mais espessos apresentaram apenas um pico catódico em velocidades de varredura maiores, que se resolvem em dois com a diminuição da velocidade (figura 5.3), semelhante ao observado para filmes menos espessos a uma velocidade fixa. Nenhuma variação foi observada no comportamento de filmes menos espessos com a mudança da velocidade de varredura. A figura 5.4 mostra um gráfico da corrente em função da velocidade de varredura para os voltamogramas da figura 5.3, obtendo-se uma reta. Isso indica que existe uma dependência linear da corrente de pico com a velocidade de varredura, sugerindo que o processo é controlado por difusão.

Figura 5.3: Voltamograma cíclico para filmes LB em ITO da YbPc₂/ácido esteárico (35 monocamadas) em diferentes velocidades de varredura

Figura 5.4: Gráfico da corrente em função da velocidade de varredura de voltamogramas de um filme LB da YbPc₂/ácido esteárico (35 monocamadas) em diferentes velocidades de varredura

Vários ciclos de varredura foram realizados no filme de 35 camadas (figura 5.5), observando-se que com o aumento do número de ciclos o processo catódico que apresentava um só pico passou a apresentar dois. A observação de dois picos para filmes menos espessos ou após várias varreduras está associada a um efeito cinético, que só pode ser observado com baixas velocidades de varredura ou maior número de ciclos, devido ao efeito de espessura do filme. Esse efeito cinético está relacionado a um processo de difusão e a dois processos de redução que ocorrem com diferentes velocidades. Utilizando apenas um ciclo de varredura em filmes mais espessos, o processo de maior velocidade ocorre, mas não há tempo suficiente para que o processo mais lento ocorra. Quando são realizados mais ciclos ou utilizadas baixas velocidades de varredura, há tempo suficiente para difusão dos íons em todo o filme. Além disso, o processo ocorre de forma mais lenta, podendo-se observar os dois picos.

Figura 5.5: Voltamograma cíclico para 20 ciclos de um filme LB em ITO da YbPc₂/ácido esteárico

Na figura 5.6 são apresentados voltamogramas cíclicos de filmes LB puros e mistos da YbPc₂ contendo 35 monocamadas. O segundo processo de redução ocorre mais facilmente em filmes de YbPc₂ puros, indicando que estes são mais eletroativos. Os filmes contendo ácido esteárico ou estearato de cádmio apresentaram uma maior dificuldade no processo de redução. Isso pode indicar que as moléculas de ácido esteárico ou estearato de cádmio no filme podem aumentar a distância entre as moléculas de ftalocianina, dificultando o processo de redução. Uma outra hipótese seria a de estar ocorrendo interação química entre as moléculas de ftalocianina e de ácido esteárico, o que provocaria alteração nos valores de potenciais de oxidação e redução. Para confirmar a existência ou não de interação química, foram feitos espectros de i.v. da YbPc₂ em pastilha de KBr, e depositada em filmes LB (pura e mista com ácido esteárico).

Figura 5.6: Voltamograma cíclico de filmes LB da YbPc₂ puro, e na presença e ausência de estearato de cádmio

A figura 5.7 apresenta espectros de uma pastilha de KBr contendo YbPc₂ e de filmes LB puro (YbPc₂) e misto (YbPc₂/ácido esteárico). Não foram observadas alterações nas posições das bandas do ácido esteárico (2846 e 2915 cm⁻¹), indicando que não houve interação química entre a YbPc₂ e o ácido esteárico. As bandas das ftalocianinas em 727 e 740 cm⁻¹, que fornecem informações sobre orientação dos filmes sobre o substrato, também não foram alteradas. Isso também indica ausência de interação química.

Figura 5.7: Espectro de absorção na região do i.v. de um filme LB misto (YbPc₂/ácido esteárico), um filme LB puro (YbPc₂) e da YbPc₂ em pastilha de KBr

O estudo de espectroeletróquímica foi motivado por relatos da literatura para bisftalocianinas dos lantanídeos. Estas possuem diversas formas eletrocromicas que podem sofrer alterações com a aplicação de diferentes potenciais. O eletrocromismo se manifesta em bisftalocianinas com a mudança da forma eletrocromica e mudança de cor, que pode ser observada visualmente.

Os resultados de espectroeletróquímica (figura 5.8) apresentaram mudanças no espectro de UV-Vis., indicando que ocorrem alterações nas formas eletrocromicas da YbPc₂. Resultados similares foram relatados na literatura [19]. Sem aplicação de potencial (i. e. potencial zero), observa-se através do espectro UV-Vis. que o composto se encontra na forma eletrocromica e coloração verde. Aplicando potenciais negativos (-0,064V), a cor do filme muda para azul esverdeado e a potenciais mais positivos (+0,206V) o filme se torna azul e encontra-se na forma reduzida. Aplicando os potenciais +0,596 e +1,000V, o filme passa para a cor laranja, encontrando-se em sua forma oxidada. Aplicando-se novamente potencial 0 V, o filme volta para a forma inicial (sem aplicação de potencial), ou seja, apresenta novamente o espectro mostrado na curva azul da figura 5.8.

Figura 5.8: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para um filme LB da YbPc₂/ácido esteárico (51 camadas) com a aplicação de diferentes potenciais

As reações redox ocorridas no filme são mostradas a seguir:

5.3 Voltametria Cíclica da Ftalocianina de Paládio (PdPc)

Nesta parte do trabalho foi investigado o comportamento eletroquímico de filmes da ftalocianina de paládio depositados através da técnica *casting*, em que algumas condições experimentais foram alteradas sistematicamente.

5.3.1 Experimental

Para a realização de estudos de voltametria cíclica, foram depositados filmes da PdPc sobre substratos de ITO. Foi utilizada a técnica *casting* para deposição dos filmes. Foi comentado em outros capítulos deste trabalho que a PdPc é de difícil solubilização, não sendo possível estudá-la através da técnica LB. Porém, filmes preparados através da técnica *casting* puderam ser obtidos, devido a uma pequena solubilização apresentada pelo composto em tolueno. Para preparação da solução, aproximadamente 1 mg do composto era colocado em 10 mL de tolueno e deixado em ultra-som por uma hora. Uma parte do composto era solubilizada e o restante ficava depositado no fundo do balão. A parte do composto que solubilizou era então espalhada sobre ITO, esperando-se a evaporação do solvente para espalhar mais solução. Isso era repetido várias vezes até a obtenção de um filme com certa coloração sobre o ITO.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato EG&G Instruments, modelo 283, com uma cela de três eletrodos: prata (referência), platina (contraeletrodo), e o filme (eletrodo de trabalho). Como eletrólito suporte foi utilizado perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) em acetonitrila e em diclorometano (CH_2Cl_2) na concentração de 0.01 mol/L. Os filmes foram estudados em diferentes velocidades de varredura, 40, 80, 100, 130, 150 e 200 mVs^{-1} , com um número de ciclos de até 10. A faixa de potencial mais adequada para

as medidas foi de 0.0 a 1,80 V. Para observar o comportamento eletrocromico dos filmes, registraram-se os espectros eletrônicos em diferentes potenciais aplicados em um espectrofotômetro UV-Vis-NIR Cary 5G.

5.3.2 Resultados e Discussão

Tanto as bisftalocianinas (MPC_2) quanto as ftalocianinas (MPC) podem apresentar diferentes formas eletrocromicas. A aplicação de potencial em compostos altamente conjugados como estes pode causar a oxidação ou redução do metal ou dos anéis ftalocianina, alterando a forma eletrocromica e consequentemente as cores [5,20]. Pouco se conhece sobre o comportamento eletroquímico e eletrocromico da PdPc. Os estudos relatados aqui são os primeiros contendo resultados de voltametria cíclica em filmes finos da PdPc.

As figuras 5.9 e 5.10 mostram voltamogramas cíclicos de filmes *cast* da PdPc, usando perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) na concentração de 0,01 mol/L nos solventes diclorometano (CH_2Cl_2) e acetonitrila como eletrólito. Para ambos os casos foram observados dois picos de oxidação e dois de redução. Utilizando o solvente acetonitrila, no primeiro ciclo, apenas um pico (1,13 V) foi observado na figura 5.9. Para o segundo ciclo, dois picos passam a ser observados no processo de oxidação, em 0,95 e 1,17 V. Provavelmente, no primeiro ciclo não há tempo para que os processos ocorram separadamente, sendo necessário tempo para que ocorra estabilização. No processo de redução, dois picos foram observados em 0.78 e 0.30 V. Os resultados se alteram quando é utilizado diclorometano como solvente. Nesse caso já no primeiro ciclo dois picos de oxidação foram observados em 1.09 e 1.43 V (figura 5.10). A partir do segundo ciclo, dois picos de oxidação continuam sendo observados, porém o primeiro pico muda de 1.09 para 0.99 V. No processo de redução, dois picos são observados em 1.27 e 0.64 V. As diferenças nos voltamogramas com a utilização de diclorometano e acetonitrila provavelmente estão relacionadas às diferenças de acidez dos solventes.

Figura 5.9: Voltamograma cíclico (primeiro e segundo ciclos) para um filme *cast* da PdPc depositado sobre ITO (acetonitrila)

A figura 5.11 mostra voltamogramas cíclicos da PdPc em diferentes velocidades de varredura utilizando acetonitrila como solvente. O aumento na velocidade de varredura provocou um aumento na intensidade dos sinais, característico de um processo limite de difusão. Na figura 5.12 é apresentado um gráfico da corrente em função da velocidade de varredura para os voltamogramas da figura 5.11, obtendo-se uma reta, confirmando que o processo é controlado por difusão.

Figura 5.10: Voltamograma cíclico para um filme *cast* da PdPc depositado sobre ITO (CH_2Cl_2)

Figura 5.11: Voltamograma cíclico para um filme *cast* da PdPc sobre ITO em diferentes velocidades de varredura

Figura 5.12: Gráfico da corrente em função da velocidade de varredura de voltamogramas de um filme *cast* da PdPc em diferentes velocidades de varredura

Durante o processo eletroquímico foram observadas diferentes cores no filme de PdPc, como pode ser verificado na figura 5.13 através dos espectros de UV-

Visível. Inicialmente a cor observada visualmente era azul claro e o espectro de UV-Vis. apresentava duas bandas Q, em 620 e 660 nm (espectro a). Aplicando o primeiro e segundo potenciais de oxidação (1,15 e 1,39 V) a cor passou a ser roxo e apenas uma banda Q alargada foi observada em aproximadamente 600 nm (espectros *d* e *e*). Esses espectros são muito semelhantes e diferem somente na intensidade. No processo inverso, com a aplicação do primeiro potencial de redução, 0,89 V (espectro *c*), o filme apresentou ainda cor roxa. Aplicando o segundo potencial de redução, 0,37 V (espectro *b*), o filme voltou para a cor inicial. Com a aplicação dos diferentes potenciais de oxidação-redução, ocorre diminuição e aumento na intensidade das bandas, entretanto ao final das medidas a intensidade observada é menor do que o espectro original. Isso pode ser um indicativo de perda de material durante os processos de oxidação-redução. Aplicado o potencial o filme muda de cor e a mantém mesmo sem a aplicação contínua de potencial. Este fato não é comum para outras ftalocianinas, onde a cor só permanece enquanto o potencial está sendo aplicado.

Figura 5.13: Espectros de absorção na região do UV-Vis. para filmes *cast* da PdPc em ITO com a aplicação de diferentes potenciais

Existe ainda uma certa dificuldade na interpretação dos dados obtidos. Para entender melhor os processos e escrever as equações que ocorrem, como foi mostrado para a YbPc₂, seria necessário conhecer o estado de oxidação do metal no filme nas cores azul e roxo. Para isso seria necessária uma medida de XPS

(espectroscopia fotoeletrônica por raios X), o que ainda não foi realizado. Também não é possível encontrar resultados na literatura envolvendo eletroquímica da PdPc. Os processos anódico/catódico podem ser ainda estar associados à oxidação do dímero ou dímero/monômero.

5.4 Conclusões

A influência da espessura de filmes LB de ftalocianinas no comportamento eletroquímico foi investigada, algo que ainda não há na literatura. As alterações observadas com variação da espessura dos filmes LB de YbPc₂, da velocidade de varredura e com a realização de vários ciclos, parecem estar relacionadas ao processo de controle de difusão. A presença de estearato de cádmio ou ácido esteárico no filme influencia os processos, principalmente de redução, provavelmente devido ao espaçamento entre as moléculas de YbPc₂. Nas medidas eletrocromicas observaram-se mudanças nas posições das bandas de absorção eletrônica com aplicação de diferentes potenciais, indicando diferentes estados de oxidação-redução da YbPc₂.

Comparando as medidas eletroquímicas da YbPc₂ com as medidas da PdPc, observou-se a ocorrência de dois picos anódicos para ambas e de dois picos catódicos para a YbPc₂ e três para a PdPc. Para a PdPc foi observada perda de material após várias ciclagens, o que não ocorria para a YbPc₂. A solução eletrolítica utilizada para a YbPc₂ era aquosa enquanto que para a PdPc era acetonitrila. A YbPc₂ não é solúvel em água, já a PdPc é um pouco solúvel em acetonitrila, o que pode explicar a perda de material. As diferentes soluções eletrolíticas também interferem na faixa de potencial utilizada, que foi de -0,6 a +0,6 V para a YbPc₂ e de 0,0 a 1,8 V para a PdPc. Nos resultados de eletrocromismo, a YbPc₂ apresentou basicamente as formas azul, verde e laranja e a PdPc apresentou as formas azul e roxa. A YbPc₂ é uma bisftalocianina contendo dois anéis Pc, enquanto a PdPc apresenta-se na forma dimérica. Tais características interferem na solubilidade dos compostos e nas propriedades de oxidação/redução dos anéis.

5.5 Bibliografia

1. MABBOTT, G.A.; *Journal of Chemical Education*, v.60(9), p.697, 1983.

2. HARNOODE, C.; TAKAMURA, K.; KUBOTA, H.; SHO, K.; FUJISAWA, K.; KITAMURA, F.; OHSAKA, T.; TOKUDA, K., *Electrochemistry*, v.67(8), p.832, 1999.
3. ZHANG, X.; SHEN, J., *Advanced Materials*, v.11, p.1139, 1999.
4. NYOKONG, T., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p.1359, 1994.
5. COOPER, T.; CAMPBELL, A. L.; CRANE, R., *Langmuir*, v.11, p.2713, 1995.
6. TAKAHASHI, K.; TOMITA, Y.; HADA, Y.; TSUBOTA, K.; HANDA, M.; KASUGA, K.; SOGABE, K.; TOKII, T., *Chemistry Letters*, p.759, 1992.
7. WALTON, D.; ELY, B.; ELLIOTT, G., *Photoelectrolysis Cathode*, v.128, p.2479, 1981.
8. SAKAMOTO, K.; OHNO, E., *Dyes and Pigments*, v.35, p.375, 1997.
9. SCHLETTWEIN, D.; YOSHIDA, T., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.44, p.139, 1998.
10. SAKAMOTO, K.; OHNO, E. *Dyes and Pigments*, v.37, p.291, 1998.
11. LEVER, A. B. P.; TSE, Y.; MANIVANNAN, V.; SEYMOUR, P.; STRELETS, V.; PERSAUD, L. S., *Inorg. Chem.*, v.35, p.725, 1996.
12. NYOKONG, T., *Polyedron*, v.13, p.215, 1994.
13. JIANG, J.; LIU, W.; LAW, W. F.; DENNIS, K. P. Ng, *Inorganica Chimica Acta*, v.268, p.49, 1998.
14. KOGAN, I. L.; YAKUSHI, K., *Electrochimica Acta*, v.43, p.2053, 1998.
15. BROWN, K. L.; MOTTOLA, H. A., *Langmuir*, v.14, p.3411, 1998.
16. LIU, Y.; SHIGEHARA, K.; YAMADA, A., *Thin Solid Films*, v.179, p.303, 1989.
17. PETTY, M.; LOVETT, D. R.; O'CONNOR, J. M.; SILVER, J., *Thin Solid Films*, v.179, p.387, 1989.
18. LUKAS, B.; LOVETT, D. R.; SILVER, J., *Thin Solid Films*, v.210/211, p.213, 1992.
19. JONES, R.; KRIER, A.; DAVIDSON, K., *Thin Solid Films*, v.298, p.228, 1997.
20. GAFFO, L.; GONÇALVES, D.; DHANABALAN, A.; MOREIRA, W. C.; OLIVEIRA JR, O. N., *Synthetic Metals*, v.124, p.351, 2001.

Capítulo VI

6.1 Conclusões

Este projeto de doutorado envolveu a síntese de ftalocianinas dos metais ródio, rutênio e paládio, para serem empregadas na fabricação de filmes finos juntamente com as bisftalocianinas de itérbio e samário, sintetizadas durante o mestrado. O objetivo inicial era obter bisftalocianinas a partir de todos os metais usados. Para tanto foram usadas diferentes rotas de síntese, mas acabou-se por obter monoftalocianinas de ródio, rutênio e paládio nas formas monomérica e dimérica. Os complexos são interessantes de toda forma, pois preservam as características das ftalocianinas, e há poucos estudos na literatura sobre ftalocianinas desses metais. Com relação aos resultados das sínteses, a PdPc pode ser obtida utilizando a rota sintética descrita por Kirin. Foi observado um efeito do solvente sobre o equilíbrio monômero/dímero da PdPc, indicando que mais de uma espécie foi formada na síntese. Para a síntese da RhPc e RuPc, outro método de síntese foi utilizado, já que o método de Kirin não foi eficiente. Ambas apresentam mais de uma fase quando são sintetizadas, e isso requereu grande esforço de purificação. Um estudo sistemático envolvendo espectroscopia UV-vis., FTIR e análise elementar foi realizado para acompanhar a formação dos produtos e verificar a sua pureza. A monoftalocianina de Ru acabou não sendo usada em estudos posteriores devido à impossibilidade de obtê-la suficientemente pura.

Uma vez obtidas as ftalocianinas, empregou-se a técnica LB para formação de filmes finos. Para a YbPc₂ foram realizados vários estudos, e a ênfase neste material foi motivada pela possibilidade de comparação com dados da literatura, além da disponibilidade de grandes quantidades. A PdPc não é solúvel em solventes orgânicos comumente usados para as ftalocianinas, impossibilitando a fabricação de filmes LB. Em vez da técnica LB, foram fabricados filmes por sublimação de PdPc.

Foram estudadas as características de filmes de Langmuir da YbPc₂ através de isotermas de pressão e de potencial de superfície. Foi analisada a influência que diferentes condições experimentais causam nas isotermas. A área ocupada por molécula variou de 62 a 68 Å², dependendo das condições experimentais. Os valores de potencial de superfície dependem da velocidade de compressão, porém o

potencial dos filmes após a deposição na forma de filmes LB independe da velocidade utilizada para compressão da monocamada. Isso indica que independentemente da velocidade de compressão, o empacotamento no filme LB é o mesmo, ou seja, há um rearranjo molecular durante ou logo após a deposição.

Utilizando voltametria cíclica, foi investigada a influência da espessura de filmes LB de YbPc₂ no comportamento eletroquímico. Foram observadas alterações com a variação da espessura dos filmes, da velocidade de varredura e com a realização de vários ciclos. Tais variações foram associadas a um processo de controle de difusão. Quando se formam filmes mistos de YbPc₂ contendo ácido esteárico ou estearato de cádmio, os processos de oxi-redução são dificultados uma vez que os anfifílicos se comportam como espaçadores entre moléculas de YbPc₂. Filmes contendo somente YbPc₂ são mais eletroativos, com uma transferência de elétrons mais rápida. Estudos eletrocromicos mostraram mudanças nas posições das bandas de absorção eletrônica quando diferentes potenciais são aplicados, indicando diferentes estados de oxidação-redução da YbPc₂. Tais estudos mostraram que a YbPc₂ é um material promissor para uso em sensores e dispositivos eletrocromicos. Um mecanismo foi proposto para explicar as mudanças de estados. Os estudos de espectroscopia Raman para a YbPc₂ mostraram que não há interação química entre o substrato e o composto. Comparando imagens de micro espectroscopia Raman e AFM pôde-se inferir que o comportamento encontrado na escala micrométrica (Raman) pode ser extrapolado para a escala nanométrica (AFM) e que filmes contendo 75% de YbPc₂ e 25% de ácido esteárico apresentam maior homogeneidade que filmes contendo apenas 25% de YbPc₂. Isto é, apesar de o ácido esteárico favorecer a deposição do filme, a interação entre os dois componentes faz com que os filmes mais homogêneos sejam obtidos com maior quantidade de YbPc₂.

Os filmes de PdPc obtidos por sublimação foram analisados por espectroscopia Raman. Não foi observada interação química entre o substrato e o composto. Estudos de Raman para a RhPc também não mostraram interação química entre composto e substrato. Através do mapeamento Raman observou-se a existência de aglomerados no filme, devido a não uniformidade apresentada nas imagens de micro espectroscopia Raman. O comportamento da RhPc e YbPc₂ foi semelhante, porém ambos foram distintos do comportamento da PdPc. As diferenças podem estar

relacionadas a diferentes estados de oxidação do metal que interfere na simetria das moléculas.

Observou-se que a mudança do metal no anel ftalocianina altera suas propriedades. Diferentes metais podem levar à formação de bisftalocianina ou monoftalocianinas nas formas monomérica e dimérica. Isso altera a simetria dos compostos, a solubilidade e consequentemente todas as suas propriedades. As maiores diferenças observadas até o momento foram com a PdPc que, sendo muito pouco solúvel em solventes orgânicos, não pode ser estudada através da técnica LB. Uma outra diferença marcante foi encontrada para a RhPc que interage com ácido esteárico, principalmente quando está em solução, o que não foi observado para a YbPc₂ e PdPc.

6.2 Perspectivas de Trabalho Futuro

- Realizar medidas de espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (XPS) da ftalocianina de paládio;
- Estudar propriedades eletroquímicas de filmes LB da ftalocianina de ródio;
- Sintetizar ftalocianinas utilizando outros metais para estudo de propriedades ópticas na forma de filmes finos.

6.3 Artigos Produzidos neste Trabalho de Tese

- **“Characterization of dynamic optical nonlinearities in ytterbium bis-phthalocyanine solution”**, C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., and S. C. Zilio, *Chem Phys Lett* 323: (3-4), 300-304 (2000).
- **“Langmuir films of ytterbium and samarium phthalocyanines”**, L. Gaffo, A. Dhanabalan, W. C. Moreira, et al. *Synthetic Met* 102: (1-3), 1456-1456 (1999).
- **“Surface pressure and surface potential isotherms of ytterbium bisphthalocyanine Langmuir monolayers”**, A. Dhanabalan, L. Gaffo, A. M. Barros, et al., *Langmuir* 15: (11), 3944-3949 (1999).
- **“Optical properties of ytterbium bis-phthalocyanine solution”**, C. R. Mendonça, L. Gaffo, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., and S. C. Zilio, *Synthetic Metals*, 121, 1477-1478 (2001).
- **“Electrochromic and Redox Properties of Langmuir-Blodgett Films of Ytterbium Bisphthalocyanine”**, L. Gaffo, D. Gonçalves, A. Dhanabalan, W.C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., *Synthetic Metals*, 124, 351-356 (2001).
- **“Atomic Force Microscopy and Micro-Raman Imaging of Langmuir-Blodgett Films of Ytterbium Bisphthalocyanine”**, L. Gaffo, C. J. L. Constantino, W. C. Moreira, R. F. Aroca, O. N. Oliveira Jr., *Langmuir*, in press.
- **“Reversible Electrochemical Response of Thin MEH-PPV Films”**, L. F. Santos, L. Gaffo, L. M. Carvalho, D. Gonçalves, R. M. Faria, *Molecular Crystals Liquid Crystals*, in press.