

[Ru(NH₃)₄(pyS)(SO₄)]⁺: Estudo da Cinética e Termodinâmica de Adsorção sobre Ouro via Ressonância de Plásmons de Superfície

Izaura C. N. Diógenes(PQ)*, Luis R. L. Araruna (IC), Josiane B. da Silva (IC), Nathalie H. Felício (PG), Dieric S. de Abreu (PG), Tércio F. Paulo (PQ).

Departamento Química Orgânica e Inorgânica, Cx. Postal 6021 UFC, Fortaleza - CE - Brasil, UFC, Fortaleza - CE - Brasil. *izaura@dqi.ufc.br

Palavras Chave: SAMs, Complexo de rutênio, SPR.

Introdução

Monocamadas automontadas (SAMs – “Self-assembled Monolayers”) formadas por complexos de metais de transição, que possuem ligantes sulfurados na esfera de coordenação, permitem avaliar a influência do efeito π -backbonding em parâmetros cinéticos e termodinâmicos de adsorção.

Este trabalho objetivou avaliar a termodinâmica e a cinética do processo de formação da SAM do íon complexo [Ru(NH₃)₄(pyS)(SO₄)]⁺, onde pyS = 4-mercaptopiridina, sobre superfície de ouro policristalino mediante a utilização da técnica óptico-gravimétrica Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR).

Resultados e Discussão

Inicialmente, procedeu-se a modificação do disco de ouro com o complexo por injeção de uma solução aquosa de concentração e temperatura definidas, sendo o processo acompanhado por SPR durante duas horas. Ao final da modificação, o disco foi lavado com água a um fluxo de 255 $\mu\text{L s}^{-1}$ por cinco minutos. Foram utilizadas as concentrações 5,0; 2,5; 1,0; 0,10 e 0,01 mmol L^{-1} em cinco temperaturas diferentes (10, 15, 20, 25 e 30°C). Sabendo que a variação do ângulo de SPR de 120m° corresponde a 1,0 ng mm^{-2} , foram calculados os valores de recobrimento superficial (Γ , mol cm^{-2}) que encontram-se listados na Tabela. Aplicando-se o modelo de Langmuir, a variação da energia livre de adsorção, ΔG_{ads} , foi determinada: -30,48 kJ mol^{-1} . Este valor indica um processo de adsorção espontâneo e coerente com valores reportados para SAMs de alcanotióis sobre ouro¹.

Tabela 1. Valores de Γ para adsorção do complexo Ru(NH₃)₄(pyS)(SO₄)⁺ sobre ouro a 10 °C.

| [Complexo], mmol L^{-1} | 0,1 | 1,0 | 2,5 | 5,0 |
|--|------|------|------|------|
| $\Gamma \times 10^{10}$, mol cm^{-2} | 2,53 | 5,57 | 6,61 | 7,02 |

Os sensorgramas ilustrados na Figura 1 representam o perfil observado para a adsorção do complexo [Ru(NH₃)₄(pyS)(SO₄)]⁺ sobre ouro. O aumento da cobertura superficial (de 4,91 para 9,22 $\times 10^{-10}$ mol cm^{-2}) com o aumento da temperatura

indica um processo de adsorção endotérmico. Esta observação indica uma variação positiva no fator entrópico, uma vez que o processo é espontâneo.

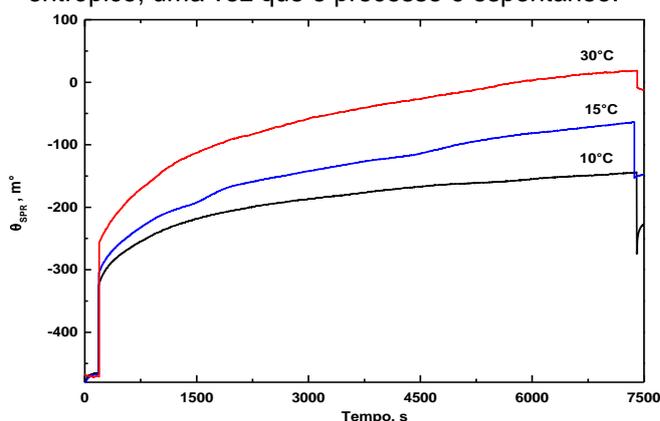


Figura 1. Sensorgramas de acompanhamento da adsorção do íon complexo [Ru(NH₃)₄(pyS)(SO₄)]⁺ (5,0 mmol L^{-1}) sobre ouro em diferentes temperaturas.

Estes resultados indicam que o comportamento está de acordo com os previstos para uma adsorção envolvendo um mecanismo associativo, em que há a eliminação redutiva da ligação S-H com a posterior formação da ligação coordenativa Au-tiolato^{2,3}.

Conclusões

O estudo por SPR da formação da SAM do íon complexo [Ru(NH₃)₄(pyS)(SO₄)]⁺ possibilitou a determinação de parâmetros termodinâmicos que evidenciaram a espontaneidade ($\Delta G_{\text{ads}} = -30,48$ kJ mol^{-1}) de formação da monocamada. Adicionalmente, o perfil cinético indicou um mecanismo associativo para a formação da SAM.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC, ao Grupo de Bioinorgânica, a CAPES, CNPQ e FUNCAP.

¹Hong, H.-G. e Park, W.; *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 579.

²Jung, L. S.; Nelson, K. E.; Stayton, P. S.; e Campbell, C. T. *Langmuir* **2000**, *16*, 9421.

³Matharu, Z.; Bhandodkar, A. J.; Gupta, V. e Malhotra, B. D. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1363.