

Estudo da Interação do Complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+$ com Nanopartículas de Ouro.

Cássio. R.A do Prado¹ (PG), Daiane A. de Oliveira¹ (IC), Larissa Otubo² (PG), André L. Bogado^{1*} (PQ).

¹ Universidade Federal de Uberlândia – Faculdade de Ciências Integradas do Pontal (FACIP/UFU)

Rua vinte, 1600, Tupã, 38304-402, Ituiutaba, MG- Brasil

² Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,

Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-000 São Paulo, SP - Brasil

*albogado@pontal.ufu.br

Palavras Chave: Complexos de Rutênio II, Nanopartículas de Ouro, Cinética Química, Parâmetros Termodinâmicos.

Introdução

Recentemente mostramos que a interação entre complexos catiônicos de rutênio (II) ($[\text{Ru}]^+$) com nanopartículas de ouro (AuNPs^-), encapsuladas com citrato, ocorre via interação eletrostática^{1,2}. O objetivo deste trabalho é o estudo cinético e termodinâmico da interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+$ {onde dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano; bipy = 2,2'-bipiridina; py = piridina} com a AuNPs^- encapsulada em citrato.

Resultados e Discussão

O complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+$ e a AuNPs^- encapsulada em citrato foram sintetizados como descrito na literatura¹. O processo de interação entre o complexo catiônico de rutênio e AuNPs^- foi acompanhado por ultravioleta/visível (Uv/vis), em temperatura controlada ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A adição de 100 μL de $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+$ ($5,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em acetona) em 3,0 mL de AuNPs^- ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em água) apresentou um decaimento da absorbância da banda plasmon (modo transversal) da AuNPs^- (521,5 nm) no tempo. A banda formada em 625 nm (modo longitudinal), após adição do complexo, foi acompanhada no mesmo intervalo de tempo (fig. 1).

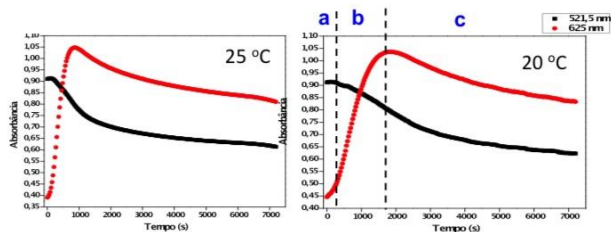


Figura 1: Absorbância vs tempo para a interação de $[\text{Ru}]^+$ e AuNPs^- ($\bullet = A_{521,5 \text{ nm}}$ $\circ = A_{625 \text{ nm}}$), $t = 7000 \text{ s}$, temperatura = 20 e 25 $^\circ\text{C}$. a) Indução b) floculação c) precipitação. 241 scans, intervalo de 30 s.

O acompanhamento da banda em 625 nm no UV/vis revelou que a interação entre $[\text{Ru}]^+$ e AuNPs^- ocorre através de três etapas: indução, floculação e precipitação. A velocidade com que ocorre cada uma das etapas é dependente da temperatura na faixa de 20 até 35 $^\circ\text{C}$. Utilizando o método das velocidades iniciais determinou-se as constantes de velocidades em função da variação da temperatura para o consumo da banda plasmon, e para os períodos de floculação e precipitação.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos de ativação para a interação $[\text{Ru}]^+ / \text{AuNPs}^-$.

$[\text{Ru}]^+/\text{AuNPs}^-$	E_a (KJ mol^{-1})	A ($\text{L. mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$\Delta^\ddagger S$ ($\text{KJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
$A_{521,5 \text{ nm}}$	161,68	$2,74 \times 10^{24}$	0,46
$A_{625 \text{ nm}}$ (floculação)	149,10	$2,59 \times 10^{23}$	0,44
$A_{625 \text{ nm}}$ (precipitação)	14,07	0,025	-0,036

Conclusões

O estudo da interação eletrostática entre o complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+$ e a AuNPs^- mostrou que a etapa de floculação é a que requer a maior quantidade de energia, e por consequência apresenta o maior valor do fator pré-exponencial (A). A soma das E_a para floculação e precipitação conferem com E_a obtida para a banda em 521,5 nm. A etapa de precipitação apresentou um valor de $\Delta^\ddagger S$ negativo, que está de acordo com uma melhor organização do sistema em solução. A microscopia eletrônica de varredura em função da concentração de $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+$ está de acordo com o processo de floculação observado.

Agradecimentos



¹ de Oliveira, K.M.; dos Santos, T.C.C.; Dinelli, L.R.; Marinho, J.Z.; Lima, R.C.; Bogado, A.L. *Polyhedron*, **2013**, *50*, 410.

² Ferreira, V.F.; do Prado, C.R.A.; Rodrigues, C.M.; Otubo, L.; Batista, A.A.; da Cruz Jr., J.W.; Ellena, J.; Dinelli, L.R.; Bogado, A.L. *Polyhedron*, **2014**, *78*, 46.