

Organização Nanoestruturada Entre Nanopartículas de Ouro e Clusters Trinucleares de Acetato de Rutênio do Tipo $\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4,4'\text{-bpy})_3$.

Ildemar Mayer¹ (PQ), Luis F. O. Furtado¹ (PG), Anamaria D. P. Alexiou^{1,2} (PQ), Henrique E. Toma¹ (PQ), Koiti Araki¹ (PQ)* koiaraki@iq.usp.br

¹Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, Instituto de Química – USP, C.P. 26077, CEP 05513, SP.

²Universidade Presbiteriana Mackenzie, Rua da Consolação, 896, SP.

Palavras Chave: Química Supramolecular, Nanopartículas de Ouro, Clusters de Rutênio.

Introdução

Nos últimos anos vem-se expandindo rapidamente a atual e promissora área da nanotecnologia e nanociências, na qual o objetivo principal é a obtenção de novos materiais estruturalmente bem definidos em escala nanométrica e a sua utilização para a elaboração de novos produtos e processos, baseados na crescente capacidade de ver e manipular átomos e moléculas. Nesse sentido, em nosso laboratório, estamos elaborando nanomateriais contendo nanopartículas de ouro e ligantes polidentados, no sentido de desenvolver novas interfaces para aplicações nas áreas de fotonica e sensoriamento molecular. Assim, apresentamos um estudo espectroscópico e eletroquímico sobre a formação de um nanomaterial híbrido formado por nanopartículas de ouro e clusters metálicos tipo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4,4'\text{-bpy})_3]^+$, como mostrado na Figura 1.

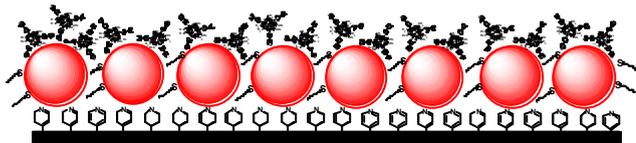


Figura 1. Esquema de uma bicamada do nanomaterial híbrido supramolecular contendo como ligante o cluster trinuclear de rutênio.

Resultados e Discussão

As nanopartículas de ouro foram obtidas através de métodos clássicos modificados.² O cluster foi sintetizado segundo as rotas já descritas.³ Os filmes supramoleculares híbridos montados camada por camada sobre eletrodos de óxido de estanho dopados com fluoreto (FTO) foram obtidos por meio da modificação do FTO com ácido isonicotínico. A seguir, realizou-se deposições alternadas de nanopartículas de ouro e do cluster trinuclear de rutênio, obtendo-se uma bicamada. Os estudos eletroquímicos foram realizados com filmes contendo 10 bicamadas.

Durante a formação dos nanomateriais, foi observado um aumento linear de intensidade das bandas de absorção tanto do cluster (325 e 385 nm) quanto de plasmon superficial (575 nm), em função do número de camadas depositadas. Eletroquimicamente, observou-se a presença de processos redox em $\sim -0,42$ e $-0,20$ V vs. EPH, relacionados com o centro Ru_3O ($\text{Ru}^{\text{III/IIII}}$ e $\text{Ru}^{\text{II/IIII}}$). A transferência de elétrons nesses filmes é rápida e o material depositado responde ao potencial aplicado, evidenciado após a obtenção de voltamogramas a diferentes velocidades de varredura. Estes filmes também são eletrocataliticamente ativos para a oxidação de substratos de grande interesse comercial, como sulfito e ácido ascórbico (AA). Para o AA, há uma intensificação de corrente a partir de 0,20 V com máximo de corrente em 0,65 V, enquanto que para o sulfito o aumento ocorreu a partir de 0,35 V e o máximo em 0,65 V. Estes materiais são bastante eficientes como mediadores redox para tais processos de transferência de elétrons. Para o eletrodo de FTO limpo não observou-se nenhuma corrente eletrocatalítica.

Conclusões

Novos materiais híbridos supramoleculares nanoestruturados contendo nanopartículas de ouro e clusters simétricos de rutênio, montados camada por camada, foram elaborados e suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas estudadas. Observou-se que a formação dos filmes pode ser facilmente controlada, já que o determinante é a ligação covalente coordenada entre as espécies. Os materiais são eletrocataliticamente ativos para a oxidação de ácido ascórbico e sulfito, atuando como mediadores redox e facilitando os processos de transferência eletrônica, sendo facilmente usados como interfaces para sensores eletroquímicos.

Agradecimentos

CNPq, Fapesp, IM²C

¹ Toma, H. E. *Mundo Nanométrico:A Dimensão do Novo Século*
Ed. Oficina de Textos, **2005**, São Paulo.

² Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J. e Kiely, C. *Chem. Comm.* **1995**, 1655.

³ Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; Nikolaou, S. e Dovidaskas, S. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 187.