

Síntese, Caracterização e Estudo Eletrocatalítico de Nanopartículas de Ouro Estabilizadas com Complexos de Rutênio Bipyridina

Jonnatan J. Santos (IC), Juliano A. Bonacin (PG), Sergio H. Toma (PG), Marcelo Nakamura (PG), Henrique E. Toma (PQ), Koiti Araki (PQ)

Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia – Instituto de Química – Universidade de São Paulo. Av. Lineu Prestes, 748 – Butantã, São Paulo – SP. Cx. P.: 26077 - CEP: 05513-970. e-mail: koiaraki@iq.usp.br
Palavras Chave: Nanopartículas, Rutênio.

Introdução

O desenvolvimento de nanopartículas de ouro (AuNps) funcionalizadas com diferentes moléculas vem ganhando importância, uma vez que estas podem ser empregadas, por exemplo, como catalisadores e em sensores. Por outro lado, os complexos de rutênio são muito conhecidos pelas suas propriedades eletroquímicas/eletrocatalíticas e fotoquímicas/fotoeletroquímicas, tornando o interfaceamento desses dois sistemas de grande interesse científico e tecnológico.

A coordenação de espécies moleculares na superfície não apenas agrega as propriedades das mesmas às AuNPs permitindo gerar nanopartículas com propriedades características de interesse, mas também é uma estratégia que pode ser empregada para a estabilização das mesmas. Neste trabalho descrevemos a preparação do complexo bis(2,2'-bipyridina)(4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina)rutênio(II) ou simplesmente $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Sbipy})]^{2+}$ [1], sua ligação em AuNPs e a caracterização espectroscópica e eletroquímica do nanomaterial obtido.

Resultados e Discussão

As AuNPs estabilizadas com complexos de rutênio foram obtidas reduzindo-se uma solução aquosa de AuCl_3 (0,01% m/m) e do complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Sbipy})]^{2+}$ com NaBH_4 , sob agitação. Após cerca de um minuto a suspensão adquiriu uma coloração avermelhada característica da formação de nanopartículas de ouro.

A suspensão aquosa apresenta uma banda plasmon com máximo em torno de 524 nm sobreposta pelas bandas do complexo de rutênio ancorados à superfície em 296 e 450 nm (MLCT) em excesso na solução. As propriedades vibracionais foram estudadas por espectroscopia Raman, explorando o efeito SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). Foram verificados a intensificação de vários modos vibracionais dos ligantes bipyridina, evidenciando a interação entre o complexo e a superfície das AuNPs. É importante ressaltar que nenhuma banda de absorção foi observada no comprimento de onda do laser (785 nm, 350 mW), podendo indicar intensificação por algum tipo de mecanismo pré-ressonante. Um tamanho médio de 8 nm e dispersão

mediana foi determinado por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Estudos eletroquímicos visando confirmar as possíveis propriedades eletrocatalíticas dos filmes de AuNps foram realizados. Filmes finos foram montados sobre eletrodos de óxido de estanho dopados com fluoreto (FTO) modificando-se inicialmente a superfície do FTO com ácido isonicotínico. Em seguida, foram montados filmes camada por camada mergulhando-se o eletrodo durante 10 minutos numa suspensão de AuNPs e de uma solução de 4,4'-bipy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Eletrodos modificados tipicamente com 5 camadas foram utilizadas nos estudos de oxidação eletrocatalítica de nitrito em pH 4,5 e 7,0 (Fig.1), tendo sido verificado aumento de cerca de 4 vezes na eficiência no pH mais alto.

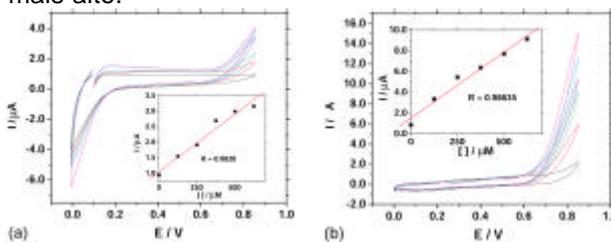


Fig.1: CVs em concentrações crescentes de NaNO_2 (0, 125, 250, 375, 500, 625 μM) em (a) tampão pH=4,5 e (b) tampão pH=7,0. No detalhe, gráficos de i vs $[\text{NO}_2^-]$ em 0,8V

Conclusões

As novas AuNPs funcionalizadas foram caracterizadas por espectroscopia uv-vis, vibracional e microscopia confirmando a obtenção de nanopartículas estabilizadas, aqua-solúveis, de ~8 nm. Além disso, os filmes dessas nanopartículas mostraram atividade eletrocatalítica para oxidação de nitrito, mesmo com espessuras de apenas 5 camadas. Estudos estão sendo realizados com outros substratos e em outras condições.

Agradecimentos

IM²C, Renami, CNPq, FAPESP.

[1] Toma, H.E.; Serrasqueiro, R.M.; Rocha, R.C.; Demets G.J.F.; Winnischofer H.; Araki K.; Ribeiro, P.E.A.; Donnici C.L.;

J Photochem. Photob. A: Chem. 2000, 135, 185.