

Estudo Eletroquímico e Espectroscópico da Molécula Tionicotinamida sobre Ouro.

Solange de O. Pinheiro (PG)¹, Maria A. S. Silva (PG)¹, Tércio de F. Paulo (PG)¹, Ícaro de S. Moreira (PQ), Lucidalva S. Pinheiro (PQ)², Márcia L. A. Temperini (PQ)³ e Izaura C. N. Diógenes (PQ)¹.

¹Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Cx. Postal 12200, CEP: 60451-970, Fortaleza-CE. ²Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Cx. Postal 603, Fortaleza-CE. ³Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 26077, São Paulo, SP. solangepin@gmail.com.

Palavras Chave: Tionicotinamida, Eletrodo Modificado, LSV, SERS, STM, EIE.

Introdução

O processo de formação espontânea de monocamadas de compostos sulfurados tem despertado o interesse dos eletroquímicos, uma vez que permite preparações simples de eletrodos quimicamente modificados com elevado grau de organização.¹ Com o objetivo de estudar a natureza física e química do eletrodo de ouro modificado com a molécula tionicotinamida (Tio), procedeu-se o estudo de desorção redutiva em meio alcalino utilizando a técnica de varredura linear de potencial (LSV – “Linear Sweep Voltage”), espectroscopia SERS (“Surface Enhanced Raman Scattering”) *ex situ*, microscopia de varredura por tunelamento (STM – “Scanning Tunneling Microscopy”) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Resultados e Discussão

Os espectros de EIE foram obtidos após diferentes tempos de imersão do eletrodo de ouro em solução 2,0 mM de Tio. Como solução eletrolítica, utilizou-se KCl 0,1M contendo os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ como moléculas de prova. A redução da corrente faradáica e o afastamento entre os potenciais anódico e catódico observados com o aumento do tempo de imersão indicam uma diminuição dos sítios ativos da superfície de ouro. Na condição de recobrimento máximo, a observação de uma redução de 37% dos sítios ativos do eletrodo sugere um afastamento considerável entre as moléculas adjacentes de Tio na superfície. O deslocamento da banda atribuída ao vC-S de 734 cm^{-1} no espectro Raman normal para 712 cm^{-1} no espectro SERS *ex situ* da espécie Tio sugere uma configuração *gauche* em relação à superfície. As imagens de STM do composto Tio sobre ouro (111) são típicas de espécies tióis e apresentam um padrão de faixas com periodicidade de 8,5-9,0 Å indicando a formação de uma monocamada com configuração não perpendicular em relação ao eletrodo. Esse resultado reforça aqueles obtidos por espectroscopia SERS. A varredura linear de potencial da superfície de ouro modificada com a espécie Tio de 0,0 a -1,2V vs Ag/AgCl em KOH 0,5M apresenta uma única onda atribuída à reação $\text{C}_5\text{NH}_4\text{CNH}_2\text{S}-\text{Au} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_5\text{NH}_4\text{CNH}_2\text{S}^- + \text{Au}$. O potencial de desorção redutiva (E_{dr}) deste processo é observado em -0,87

V. Comparativamente à molécula 4-mercaptopiridina ($E_{dr} = -0,54 \text{ V}$ vs Ag/AgCl), cuja adsorção ocorre através de uma interação puramente sigma (σ) entre os átomos de S e Au,² o deslocamento negativo no valor de E_{dr} indica uma interação mais forte com a superfície em consequência de uma adicional contribuição π . Resultado similar foi observado para a molécula 1,4-ditiano adsorvida sobre ouro ($E_{dr} = -0,87 \text{ V}$ vs Ag/AgCl).³

Conclusões

Os resultados de desorção redutiva, SERS, STM e EIE obtidos para o composto Tionicotinamida adsorvido sobre ouro sugerem que a molécula encontra-se em uma conformação *gauche* à superfície de ouro. Dessa forma, os orbitais de simetria π do átomo de enxofre encontram-se suficientemente próximos da superfície permitindo uma contribuição π para a ligação Au-S, como qualitativamente ilustrado na Figura 1.

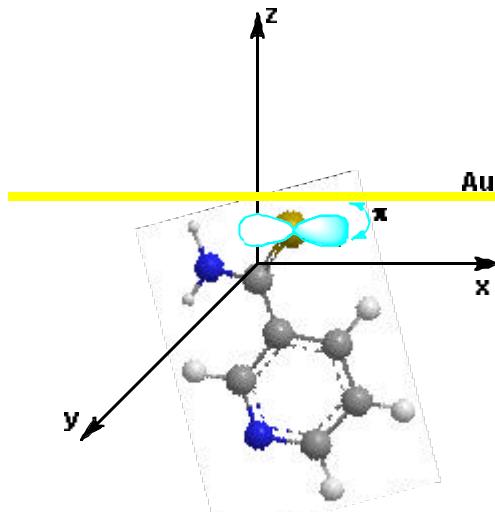


Figura 1. Representação qualitativa da contribuição π para a ligação Au-S da molécula Tio, considerando orbitais puros e o eixo de coordenadas centrado sobre a superfície de ouro.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC e aos órgãos de fomento a pesquisa, FUNCAP, CAPES e CNPq.

¹ Ulman, A. *Chem. Rev.* 1996, 96, 1533.

² Baldwin, J.; Schuler, N.; Butler, I.S.; Andrews, M.P. *Langmuir* 1996, 12, 6389.

³ Sousa, J.R.; Batista, A.A.; Diógenes, I.C.N.; Andrade, G.F.S.; Temperini, M.L.A.; Lopes, L.G.F.; Moreira, I.S. *J. Electroanal. Chem.* 2003, 93.