

## Estudo Eletroquímico e Espectroscópico da Molécula Tionicotinamida sobre Ouro.

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

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

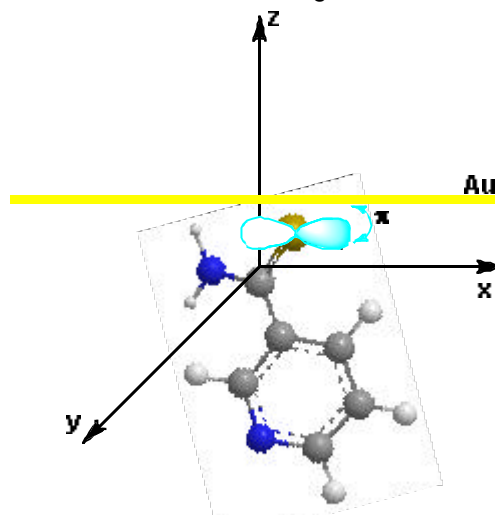
### Resultados e Discussão

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  $\nu_{\text{C-S}}$  de  $734\text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman normal para  $712\text{ cm}^{-1}$  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  $\text{C}_5\text{NH}_4\text{CNH}_2\text{S-Au} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_5\text{NH}_4\text{CNH}_2\text{S}^- + \text{Au}$ . O potencial de desorção redutiva ( $E_{\text{dr}}$ ) deste processo é observado em -0,87

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

### 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  $\pi$  do átomo de enxofre encontram-se suficientemente próximos da superfície permitindo uma contribuição  $\pi$  para a ligação Au-S, como qualitativamente ilustrado na Figura 1.



**Figura 1.** Representação qualitativa da contribuição  $\pi$  para a ligação Au-S da molécula Tio, considerando orbitais p 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.

<sup>1</sup> Ulman, A. *Chem. Rev.* 1996, 96, 1533.

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

<sup>3</sup> 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.