Tióis Aromáticos no Reconhecimento Molecular de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Proteínas

Lucidalva S. Pinheiro[1]* (PQ), Tércio. F. Paulo[2] (PG), Solange de O. Pinheiro[2] (PG) , Antônio G.S. Filho[1] (PQ), Josué M. Filho[1] (PQ), Gil. A. Farias[1] (PQ).

1.Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC). 2. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFC,), Campus do Pici, Fortaleza, CE
e-mail:lspinheiro04@yahoo.com.br

Adsorção, eletroquímica, microscopia de tunelamento, ouro, reconhecimento molecular, tióis

Introdução

Tióis imobilizados em superfícies podem ser utilizados para reconhecer outras moléculas que não adsorvem espontaneamente em determinado substrato. Para verificar a influência de grupos funcionais terminais de tióis imobilizados em Au(111) no reconhecimento molecular de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), foi feita a adsorção de 5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiól (HPYT) e 5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-tiol (HPOT). Essas moléculas diferem apenas pelo grupo funcional terminal, conforme o esquema da figura 1. O objetivo é verificar quais as interações envolvidas no reconhecimento dos HPAs pelos tióis imobilizados em Au(111). A análise das superfícies modificadas é realizada utilizando o microscópio de tunelamento (Scanning Tunneling Microscope-STM). A reatividade da superfície de ouro policristalino modificada por esses tióis também foi analisada na eletroquímica de citocromo c (cyt c).

Resultados e Discussão

A superfície modificada de Au(111) é obtida incubando a amostra de ouro na solução do tiól por trinta minutos. A amostra modificada é exposta à solução padrão de HPAs para que ocorra a sua imobilização sobre a camada de tiól.

A superfície de Au(111) modificada por HPYT (Au-HPYT) apresentou uma rede do tipo $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ R30°[1]. Essa superfície modificada foi capaz de reconhecer a molécula de coroneno em uma mistura de HPAs extraídos de ligante asfáltico[2]. A superfície de Au(111) modificada por HPOT (Au-HPOT) mostra estrutura semelhante a da apresentada por Au-HPYT, rede molecular do tipo $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ R30°, ligeiramente distorcida. Ao se expor alíquotas da solução de coroneno à superfície de Au/HPOT não foi observado estrutura molecular organizada que pudesse ser atribuída ao HPA.

Camadas mistas de HPYT e HPOT apresentam a mesma estrutura molecular do tipo $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ R30° observada para as moléculas isoladas e não existem sinais evidentes da formação de domínios moleculares independentes pelas moléculas. Quando coroneno é aplicado a essa camada mista ocorre à formação de uma estrutura com periodicidade de 9-10 Å, dimensão típica deste HPA em imagens de STM[2]. Porém o contraste molecular não é tão nítido. Durante a varredura ocorre destruição da estrutura, mesmo utilizando resistência de tunelamento da ordem de 10 GΩ para minimizar o contato entre sonda e superfície.

A imagem de STM é uma mistura de informações topográficas e eletrônicas e a posição dos níveis de energia de tióis e HPAs pode ser decisiva para a visualização de um contraste positivo na imagem para a molécula aromática.

HPYT é um modificador de superfície eficiente para a transferência eletrônica entre eletrodo de ouro e cyt c[1]. Camadas mistas de HPYT e HPOT mostram um decréscimo na eficiência da transferência eletrônica entre o eletrodo e a proteína quando a concentração superficial de HPOT torna-se predominante.

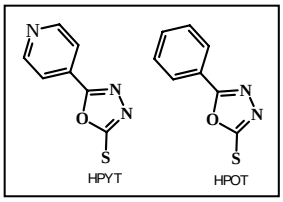

Figura 1

Conclusões

Os dados obtidos até o momento para tióis aromáticos no reconhecimento de HPAs, indicam que a presença do par de elétrons no anel piridínico de HPYT é determinante para que a superfície modificada de Au(111) atue seletivamente na adsorção de coroneno. Efeito semelhante ocorre para a transferência eletrônica entre o eletrodo de ouro e o cyt c. O trabalho será estendido para a análise de outros HPAS verificando a influência de sua geometria molecular e de seus níveis de energia em relação à dos tióis na interação molecular e visualização com o STM.

Agradecimentos

LSP agradece a Funcap/CNPq por uma bolsa de DCR.

[1] T.F. Paulo, M.A.S. Silva, S.O.Pinheiro, E. Meyer, L.S. Pinheiro, J.A. Freire, A.A. Tanaka, P.L. Neto, I.S. Moreira, I.C.N. Diógenes, J. Braz. Chem. Soc, **2008**, 19, 711.
[2] L.S. Pinheiro, P.R.N. Fernandes, R.M. Cavalcante, R.F. Nascimento, J.B. Soares, S.A. Soares, J.A.K. Freire, J. Braz. Chem. Soc. **2009**, 20, 222.