Estudo vibracional do herbicida ametrin: espectroscopia Raman sobre substratos de ouro e prata nanoestruturados.

Jean C. S. Costa (PG)*, Liane M. Rossi (PQ), Paola Corio (PQ)

jean-cla@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748. São Paulo, SP. Palavras Chave: SERS, Raman, DFT, nanopartículas,ametrin.

Introdução

Α espectroscopia Raman intensificada por superfícies (SERS, surface-enhanced Raman scattering) é uma ferramenta analítica poderosa, a qual faz uso do processo de intensificação óptica característico de nanoestruturas que suportam excitações de plasmon localizadas.¹ O efeito SERS é otimizado em materiais anisotrópicos, nos quais a simetria reduzida permite uma intensificação mais intensa de campos eletromagnéticos em suas proximidades.² Este trabalho visa 0 desenvolvimento de substratos com base em nanopartículas de ouro e prata em formas de bastões e cubos para serem utilizados na análise espectroscópica vibracional do herbicida ametrin (Fig. 1). Busca-se também compreender os mecanismos de adsorção dessa molécula sobre os diferentes substratos metálicos utilizando-se cálculos DFT.



Figura 1. Fórmula estrutural do ametrin.

Resultados e Discussão

Os procedimentos de síntese de nanocubos de prata e nanobastões de ouro foram baseados nos trabalhos de Im *et al.*³ e Murphy *et al.*⁴. A Figura 2 mostra a caracterização morfológica e eletrônica das partículas, importante para que se estabeleça a correlação entre suas propriedades ópticas, suas nanoestruturas e seus desempenhos como substratos SERS.



Figura 2. Espectros de extinção e imagens MEV de (a) nanobastões de ouro e (b) nanocubos de prata.

O espectro de extinção característico dos nanobastões mostra duas bandas plamônicas (616 e 777 nm), atribuídas respectivamente aos componentes transversais e longitudinais. O *plasmon* superficial das partículas de prata origina uma absorção em regiões de maiores energias (*ca.* 420 nm). Essas partículas mostraram-se estáveis, e apresentam distribuição de tamanhos adequada para experimentos SERS utilizando-se radiações excitantes no visível e infravermelho próximo.

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química



Figura 3. (a) Espectro Raman do ametrin sólido (b) espectros SERS de soluções aquosas de ametrin 1,0 10^{-6} molL⁻¹ em (b) nanocubos de Ag; (c) nanobastões de Au. $\lambda_{exc.} = 632,8$ nm.

Observa-se que o processo de adsorção da ametrina sobre os dois substratos resulta em alterações significativas nos espectros vibracionais (Fig. 3). Tais mudanças refletem a natureza da interação química entre a molécula adsorvida e as nanopartículas metálicas metal. O espectro obtido sobre o substrato de prata (Fig. 3b) mostra intensificação dos modos vibracionais em 1128, 1227 e 1400 cm⁻¹ (característicos da região N-H) enquanto sobre substrato de ouro (Fig. 3c) ocorre intensificação do modo em 720 cm⁻¹ (característico do modo v_{C-S})⁵. Para melhor compreensão dos realizada espectros SERS, foi uma análise vibracional através de DFT:B3LYP/6-31G. Os resultados obtidos nesses cálculos são compatíveis com diferentes geometrias de adsorção da molécula sobre os metais. Enquanto a adsorção sobre o ouro ocorre através do S, a adsorção sobre a prata envolve predominantemente os grupamentos NH.

Conclusões

Substratos formados por nanobastões de ouro e nanocubos de prata mostrara-se adequados para estudos vibracionais do herbicida ametrin, mesmo em baixas concentrações. Resultados SERS e cálculos DFT sugerem que a geometria de adsorção molecular dependente da composição e morfologia das nanoestruturas.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio da Fapesp, CNPq, CAPES.

¹ Pieczonka, N. P. W. e Aroca, R. F. Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 946.

² Banholzar, M. J.; Millstone, J. E.; Qin. L. e Mirkin, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 885.

³ Im, S. H.; Lee, Y. T.; Wiley, B. e Xia, Y. N. Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, 44, 2154.

⁴ Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. e Orendorff, C. J. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 349.

⁵ Cita, S.; Iliescu, T.; Venter, M. e Cozar, O. J. Mol. Struct. **1997**, 410, 189.