

Estudo Eletroquímico e Espectroscópico da Molécula Isotonicotinamida sobre Ouro.

Joyce K. M. Nascimento^{1*} (PG), Tércio de F. Paulo¹ (PG), Solange de O. Pinheiro¹ (PG), Márcia L. A. Temperini² (PQ) e Izaura C. N. Diógenes¹ (PQ). joycemelo19@hotmail.com

¹Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Cx. Postal 6021, CEP: 60451-970, Fortaleza-CE. ²Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 26077, São Paulo.

Palavras Chave: Isotonicotinamida, Eletrodo Modificado, LSV, SERS, EIE.

Introdução

O processo de adsorção de monocamadas de compostos sulfurados tem despertado o interesse dos eletroquímicos, uma vez que permite a preparação simples de eletrodos quimicamente modificados com elevado grau de organização¹.

Neste trabalho serão apresentados os resultados de desorção redutiva em meio alcalino, de microbalança de quartzo e de espectroscopias de impedância eletroquímica (EIE) e Raman de superfície (SERS – “Surface Enhanced Raman Scattering”) obtidos para a molécula de isotonicotinamida (iTNA) adsorvida sobre ouro.

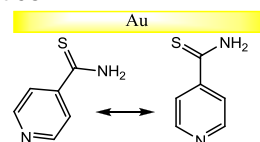
Resultados e Discussão

O potencial de desorção redutiva (E_{dr}) relativo a reação de redução da monocamada de iTNA sobre Au, $C_5NH_4CNH_2SAu + e^- \rightarrow C_5NH_4CNH_2S^- + Au$, foi observado em $-0,90V$ vs Ag/AgCl (varredura linear de potencial em KOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) indicando que existem contribuições σ e π para a ligação Au-S. Comparativamente às moléculas² que apresentam somente interação σ ($E_{dr} \approx -0,50V$ vs Ag/AgCl), um deslocamento negativo é esperado no potencial de desorção quando a interação π é considerada. A quantidade de moléculas adsorvidas (Γ) para a monocamada de iTNA foi calculada aplicando-se a equação $\Gamma = Q_{dr}/nFA$, onde Q_{dr} é a carga de desorção, n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday e A é a área eletroativa. Os valores de Γ apresentaram dependência com a temperatura, o tempo de imersão e a concentração das moléculas em solução. Observou-se um aumento rápido de Γ no início do processo (até 5 min) seguido de um aumento gradual até que a saturação foi atingida após 30 min de imersão em uma solução aquosa $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de iTNA a 25°C . De acordo com Ulman¹, esse comportamento reflete as etapas rápida e lenta, respectivamente, de quimisorção e reorganização molecular. A dependência dos valores de Γ com a concentração de iTNA em solução é consistente com o modelo de Langmuir para o início do processo de adsorção. A partir deste modelo, calculou-se a energia livre de adsorção como $-36,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ indicando a espontaneidade do processo. A variação de massa observada por microbalança de quartzo foi superior a variação calculada por desorção redutiva (Γ). Esta observação é atribuída à presença de moléculas de água co-adsorvidas nas monocamadas. A partir da

diferença de massa observada e calculada, determinou-se a quantidade de moléculas de água (39) adsorvidas por molécula de adsorbato. As medidas de EIE apresentaram um aumento na resistência de transferência de carga (R_{CT}) dos complexos $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ com o aumento do tempo de imersão do eletrodo na solução de iTNA (8,2 e $136,4 \text{ } \Omega\text{cm}^{-2}$ para 0 e 30 min, respectivamente) indicando um maior grau de empacotamento. Voltamogramas cíclicos da monocamada de iTNA em solução contendo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ indicaram que a eletroatividade da monocamada é afetada não apenas pelo tempo de imersão mas também pelo pH da solução eletrolítica. Os valores de pK_a de 4,5 e 7,9 foram determinados para o átomo de N piridínico e para o grupo NH_2 , respectivamente, para as moléculas de iTNA após a adsorção. Dessa forma, diferentes interações são esperadas com as moléculas de prova negativamente carregadas presentes em solução. O espectro SERS do eletrodo de ouro modificado com iTNA apresenta, comparativamente ao espectro Raman, uma intensificação relativa nas regiões $1430 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ e $1170 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ que são atribuídas³ aos modos vibracionais do grupo $R-C(NH_2)=S$. As bandas em 1625 e 1000 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos modos $\delta(NH_2)$ e $\nu(C=S)$ deste grupo também apresentam intensificação indicando uma maior aproximação desta parte da molécula à superfície.

Conclusões

Os resultados apresentados indicam que a monocamada de iTNA sobre ouro é formada majoritariamente por uma ligação Au-S com contribuição do grupo NH_2 , tal como ilustrado na figura abaixo. Observou-se, adicionalmente, que a eletroatividade da monocamada é afetada pelo pH do meio eletrolítico.



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. e Andrews, M.P. *Langmuir* **1996**, *12*, 6389.

³ Rao, C. N. R. e Venkataraghavan, R. *Spectrochim. Acta* **1962**, *18*, 541.