

Automontagem Eletroquímica de Filmes Metalorgânicos Poliméricos Formados pelo Cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pytpy})_3]$ sobre Eletrodos

Sergio Hiroshi Toma^{1*} (PQ), Jonnatan J. Santos¹ (PG), Rodrigo G. Velho¹ (PG), Marcelo Nakamura¹ (PQ), Koiti Araki¹ (PQ) e Henrique E. Toma¹ (PQ).

*sergioht@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, CEP 05508-000, São Paulo, SP, Brazil

Palavras Chave: Clusters trinucleares de rutênio, Filmes eletroativos, Química supramolecular.

Introdução

A automontagem de nanomateriais eletroativos a partir de blocos de montagens supramoleculares tem sido alvo de grande interesse à eletroquímica devido a aplicações em eletrodos modificados, sensores e dispositivos eletrônico-moleculares. Entre os diversos candidatos moleculares, blocos de montagens baseados em clusters trinucleares de rutênio reúnem características adequadas tais como processos redox múltiplos e reversíveis,¹ rico comportamento eletrônico e modulação de propriedades em função das características dos ligantes axiais.² Neste trabalho abordaremos o efeito do ancoramento de filmes automontados a partir de clusters trinucleares de rutênio e íons ferro (II), gerados eletroquimicamente, pela modificação prévia dos substratos com as espécies 4'-(4-carboxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina (HOOC-tpy) e 4'-(4-(2-(trietoxissilil)vinil)fenil)-2,2':6',2''-terpiridina (TES-tpy).

Resultados e Discussão

Os voltamogramas cíclicos foram realizados utilizando-se um sistema convencional de três eletrodos, constituído de um eletrodo de trabalho de carbono vítreo ou FTO, um referência de Ag/AgNO₃ (0,01 mol L⁻¹) e um contra-eletrodo de platina.

Na Figura 1 é mostrado o comportamento voltamétrico típico da formação do filme polimérico a partir de uma solução contendo a espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$ e de íons ferro (III), sobre eletrodo de carbono vítreo. A cada ciclo de varredura ocorre a formação de espécies Fe^{2+} que coordenam-se prontamente ($\log K \sim 20$) aos grupos terpiridínicos dos clusters, levando a formação de estruturas poliméricas estendidas. Para se avaliar a influência da incorporação de grupos ancorantes a superfície do FTO, foram realizados experimentos utilizando eletrodos previamente modificados com as espécies HOOC-tpy e TES-tpy, além do eletrodo nu. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) são apresentados na Figura 2.

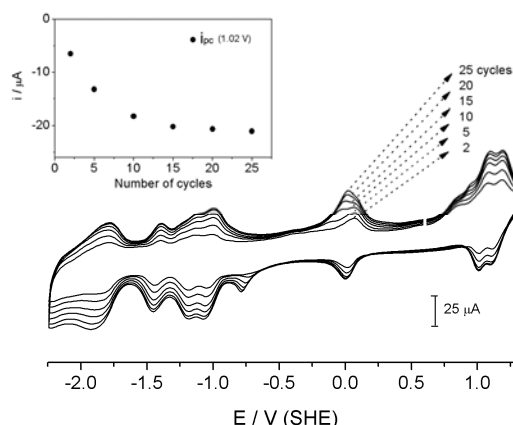


Figura 1. Formação do filme através da ciclagem voltamétrica das espécies supramoleculares.

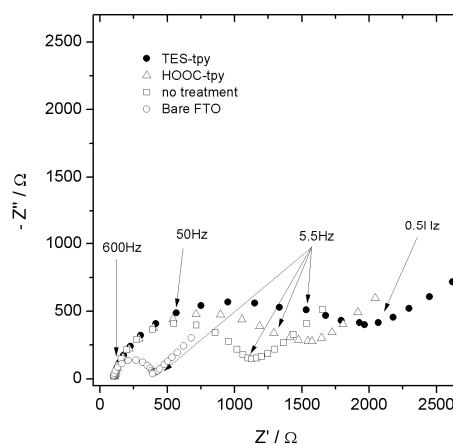


Figura 2. Gráfico de Nyquist das espécies $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ nos eletrodos de FTO limpo e modificados.

Conclusões

Os resultados de EIS sugerem um aumento do recobrimento e densificação do filme nos eletrodos previamente modificados com as espécies terpiridínicas.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ e FAPESP.

¹ Toma, H. E.; Araki, K.; Alexiou, A. D. P.; Nikolaou, S.; Dovidauskas, S. *Coordin Chem Rev* **2001**, *219*, 187.

² Toma, S. H.; Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E.; Araki, K.; Eberlin, M. N. *J Mass Spectrom* **2009**, *44*, 361.