

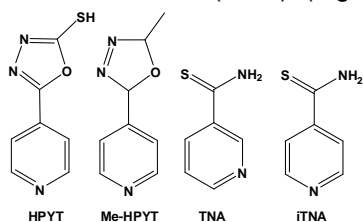
## SAMs de Moléculas do Tipo R-C(NH<sub>2</sub>)=S: Um Estudo Espectroscópico.

Michele P. Rebouças<sup>1\*</sup> (IC), Tércio de F. Paulo<sup>1</sup> (PG), Solange de O. Pinheiro<sup>1</sup> (PG), Dieric S. de Abreu<sup>1</sup> (IC), Ticyano P. de Souza<sup>1</sup> (IC), Márcia L. A. Temperini<sup>2</sup> (PQ), Izaura C. N. Diógenes<sup>1</sup> (PQ).  
michelepinho\_@hotmail.com

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Cx. Postal 6021, CEP: 60451-970, Fortaleza-CE. <sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 26077, São Paulo.  
Palavras Chave: SERS, SAM, moléculas sulfuradas.

### Introdução

O estudo do processo de adsorção de moléculas sulfuradas que apresentam o grupamento -C(NH<sub>2</sub>)=S é particularmente dificultado devido a provável contribuição de mais de um sítio de adsorção. Técnicas eletroquímicas são comumente empregadas para estudar o processo de desorção de SAMs de tióis e, de forma indireta, determinar parâmetros como força de ligação e quantidade de material adsorvido. No caso de moléculas que contêm o grupo -C(NH<sub>2</sub>)=S, estas técnicas tornam-se ineficientes visto que apenas a reação de eletrodo de redução da ligação Au-SR é, normalmente, observada. Nesse sentido, a espectroscopia SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) pode ser de grande valia, uma vez que, dadas as regras de seleção de superfície, apresenta uma intensificação dos modos vibracionais mais próximos à superfície. Serão apresentados neste resumo os resultados obtidos por espectroscopia SERS *ex situ* (sem aplicação de potencial) para os eletrodos de ouro modificados por imersão em solução etanólica 2 mmol L<sup>-1</sup> das moléculas 5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol (HPYT), 5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-metil (Me-HPYT), tionicotinamida (TNA) e isotionicotinamida (iTNA), (Figura 1).



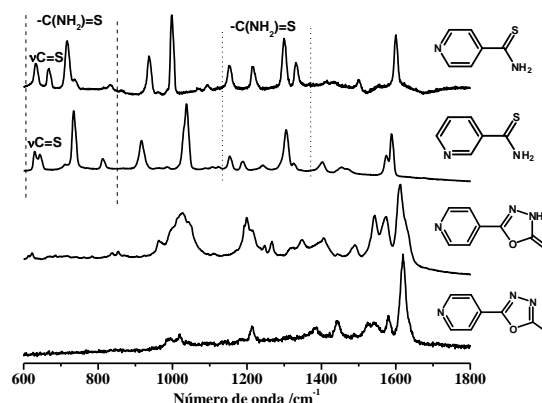
**Figura 1.** Estruturas planares das moléculas de HPYT, Me-HPYT, TNA e iTNA.

### Resultados e Discussão

Comparativamente aos espectros Raman normal das moléculas no estado sólido, os espectros SERS (Figura 2) dos eletrodos de ouro modificados com TNA e iTNA apresentaram uma intensificação relativa nos modos vibracionais atribuídos ao grupo R-C(NH<sub>2</sub>)=S (regiões de 600 a 850 cm<sup>-1</sup> e 1150 a 1350 cm<sup>-1</sup>). De 950 a 1100 cm<sup>-1</sup> foram observadas bandas atribuídas ao modo de respiração do anel e δNH<sub>2</sub>. Estes resultados sugerem que a adsorção destas moléculas ocorre através do átomo de S com contribuição do átomo de N do grupo -C(NH<sub>2</sub>)=S.

34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

**Figura 2.** Espectros SERS dos eletrodos de ouro modificados com as moléculas iTNA, TNA, HPYT e Me-HPYT.



No espectro SERS da espécie HPYT (Figura 2) foi observado uma intensificação relativa das bandas em ~1100 cm<sup>-1</sup> (respiração do anel piridínico), na região de 1150 a 1400 cm<sup>-1</sup>, atribuídas aos modos vibracionais δ(NH)+ν(CN), ν(C=S+CN) e ν(C=S+NN) do anel oxadiazólico e em 1618 cm<sup>-1</sup> atribuída aos modos ν(C=C+N) do anel piridínico. Estes resultados indicam uma aproximação do anel oxadiazólico em relação à superfície. As intensificações observadas sugerem uma contribuição do átomo de N na interação com a superfície. O espectro SERS para a espécie Me-HPYT sobre ouro foi obtido a fim de melhor atribuir as bandas observadas para as outras moléculas estudadas, uma vez que não há o grupo -C(NH<sub>2</sub>)=S. A intensificação da banda em 1618 cm<sup>-1</sup>, atribuída aos modos ν(C=C+N) do anel piridínico, sugerem que a molécula de Me-HPYT experimenta adsorção através do átomo de N piridínico.

### Conclusões

Os resultados obtidos para a molécula Me-HPYT permitiram uma atribuição mais segura dos modos vibracionais do grupo -C(NH<sub>2</sub>)=S para as moléculas de TNA e iTNA sugerindo uma contribuição do átomo de N deste grupo e do anel oxadiazólico, no caso da molécula de HPYT, ao processo de adsorção.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC e aos órgãos de fomento a pesquisa, FUNCAP, CAPES e CNPq.