

[Ru(NH₃)₄(pyS)(CNpy)]²⁺: Acompanhamento por Eletroquímica e SPR da Formação da Monocamada sobre Ouro.

Dieric S. de Abreu* (IC), Tércio F. Paulo (PG), Thiago dos S. Francisco (PG), Natanna A. de Aguiar (IC), Izaura C. N. Diógenes (PQ). dieric_abreu@hotmail.com

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

Palavras Chave: Monocamadas automontadas, tetraminas e SPR

Introdução

Monocamadas automontadas formadas por complexos de metais de transição que contêm um grupo lábil na esfera de coordenação possibilitam o estudo de reações de substituição em superfícies^{1,2}. O objetivo deste trabalho é estudar por voltametria e SPR (*Surface Plasmon Resonance*) a coordenação *in situ* da molécula 4-cianopiridina (CNpy) à monocamada formada pelo íon complexo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(pyS)(SO₄)]⁺ (1) sobre ouro policristalino, onde pyS = 4-mercaptopiridina.

Resultados e Discussão

Inicialmente, procedeu-se a modificação do eletrodo de ouro por imersão em solução do complexo 1. Este composto foi reduzido formando o aqua-complexo [Ru(NH₃)₄(pyS)(OH₂)]²⁺ (2) que, em solução contendo CNpy, experimenta uma reação de substituição formando o complexo [Ru(NH₃)₄(pyS)(CNpy)]²⁺ (3), conforme ilustrado na Figura 1.

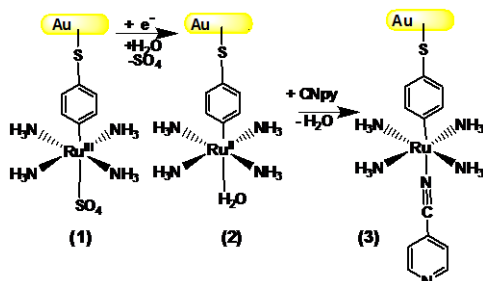


Figura 1. Representação esquemática da formação do complexo 3 sobre superfície de ouro.

O processo ilustrado na Figura 1 foi monitorado por voltametria de pulso diferencial tendo por base os valores de potenciais atribuídos aos complexos em solução^{1,2}, 0,10, 0,27 e 0,60 V para os complexos 1, 2 e 3, respectivamente.

Após 72 h de imersão do eletrodo de ouro policristalino em solução aquosa 0,1 mmol L⁻¹ do composto 1 realizou-se uma voltametria em solução contendo apenas eletrólito suporte (trifluoroacetato de sódio (NaTFA) 0,1 mol L⁻¹, pH = 5,0). A onda observada em 0,10 V foi atribuída ao par redox Ru^{III/II} do complexo 1 adsorvido. Após sucessivas varreduras de potencial na faixa de 0,6 a -0,2 V, uma curva voltamétrica foi adquirida sendo observada uma nova onda com potencial em 0,27 V, consistente com a formação do complexo 2. O eletrodo agora modificado com o aqua-complexo, foi

imerso por 1 h em uma solução aquosa saturada de CNpy. Após lavagem do eletrodo para retirada de excesso de ligante não coordenado, o mesmo foi transferido para uma célula eletroquímica contendo apenas NaTFA. A curva voltamétrica obtida apresentou uma onda em 0,6 V indicando a formação do complexo 3 sobre a superfície.

O estudo da formação da monocamada do complexo 1 foi realizado por SPR em diferentes temperaturas e a partir de soluções aquosas de diferentes concentrações. A Figura 2 ilustra um sensograma obtido a 25 °C.

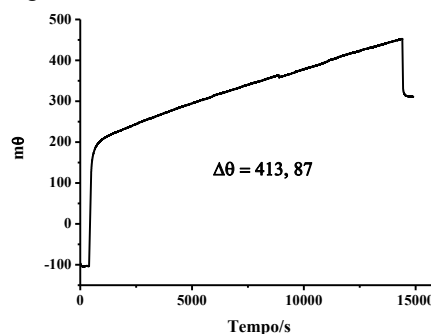


Figura 2. Sensograma obtido a 25 °C para a adsorção do complexo 1 (0,5 mmol L⁻¹).

Sabendo que 120 mθ corresponde a 1 ng mm⁻², a quantidade de complexo adsorvido é de 8,38 x 10⁻¹⁰ mol cm⁻² (Δθ = 413,87 mθ).

Conclusões

Os valores dos potenciais obtidos nos estudos eletroquímicos indicam a formação *in situ* do complexo *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(pyS)(CNpy)]²⁺ sobre ouro. Os dados de SPR ilustram a viabilidade da técnica para estudos de físico-química de superfície. Experimentos baseados nesta técnica estão em andamento com o objetivo de se estudar a cinética e a termodinâmica do processo de adsorção além de evidenciar reações de substituição na superfície.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFC, FUNCAP, CAPES e ao CNPQ.

¹ Luo, J. e Isied, S.S. *Langmuir*, **1998**, *14*, 3602.

² Pinheiro, S. O.; Silva, F. O. N.; Carvalho, I. M. M.; Lopes, L. G. F.; Temperini, M. L. A.; Andrade, G. F. S.; Moreira, I. S. e Diógenes, I. C. *N. J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *26*, 1594.