

Monocamadas automontadas de compostos piridínicos sulfurados em superfície de ouro: Espectroscopia SERS e cálculos DFT.

Tércio de Freitas Paulo^{1*} (PQ), Rômulo A. Ando¹ (PQ) Izaura C. N. Diógenes² (PQ) e Marcia L. A. Temperini¹ (PQ)

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

*tercio@iq.usp.br

Palavras-chave: Raman, SERS, DFT, SAM

Introdução

A espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS – *Surface Enhanced Raman Scattering*) pode fornecer a identificação de um analito com alta sensibilidade e seletividade. Neste sentido, a espectroscopia SERS pode ser de grande valia para a caracterização estrutural de monocamadas automontadas. Será apresentado neste trabalho uma investigação teórico-experimental dos espectros SERS em superfície de ouro de espécies que apresentam mais de um sítio de adsorção, a saber: 5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol (Hpyt), tionicotinamida (TNA), isotonicotinamida (iTNA) e 5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-metil (Hpym).

Resultados e Discussão

Comparando-se os espectros Raman Normal com os espectros SERS dessas espécies observa-se desaparecimento e o surgimento de bandas, conforme exemplificado na Fig. 1(b e d) para a espécie iTNA. Com o intuito de compreender as diferenças observadas foram obtidos os espectros Raman teóricos, calculados por DFT (Density Functional Theory) para as moléculas livres e ligadas a um átomo de ouro. Embora o espectro SERS seja o resultado de vários tipos de interação que a espécie adsorvida sofre, o espectro SERS calculado pode trazer informações sobre o efeito da quimissorção dessas espécies sobre a superfície de ouro. Os espectros teóricos apresentaram excelente concordância com os espectros experimentais conforme exemplificado para a espécie iTNA na Fig. 1 (espectros Raman Normal a e b, SERS c e d). Para a espécie iTNA, por exemplo, o modo $\rho(\text{NH}_2)+\nu(\text{C}=\text{S})$ em 939 cm^{-1} (Fig. 1a) desaparece após a adsorção (Fig. 1d), enquanto surge uma banda em 1497 cm^{-1} devida ao modo $\nu(\text{C}=\text{NH}_2)$ (Fig. 1d). Isto indica que a adsorção da molécula de iTNA no substrato de Au pelo átomo de enxofre causa uma diminuição da ordem de ligação $\text{C}=\text{S}$ e aumenta a da ligação $\text{C}=\text{NH}_2$, como confirmado pelo cálculo DFT (Fig. 1c).

Espectros teóricos foram obtidos considerando as espécies ligadas ao ouro tanto pelo átomo enxofre como pelo nitrogênio piridínico. A melhor

concordância com os espectros experimentais foi observada para aqueles calculados para as espécies ligadas pelo átomo de enxofre. Estes resultados confirmam que o sítio de adsorção preferencial é o átomo de enxofre, exceto para a espécie Hpym em que a interação com a superfície ocorre pelo átomo de nitrogênio piridínico, uma vez que este não é um composto sulfurado.

Serão discutidos os espectros SERS *in situ* obtidos em diferentes valores de pH.

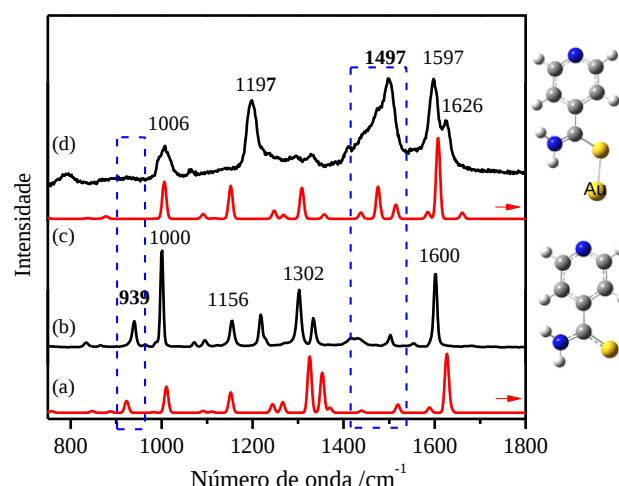


Figura 1. Espectros Raman teórico (a) e experimental (b) para iTNA livre; espectro teórico da iTNA ligado ao ouro (c) e SERS experimental (d).

Conclusões

Os espectros teóricos e experimentais apresentaram uma boa concordância permitindo, dessa forma, uma atribuição mais precisa dos modos vibracionais e do sítio de adsorção preferencial.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento a pesquisa, FAPESP, CNPQ e CAPES.

¹Fleger, Y.; Mastai, Y.; Rosenbluh, M.; e Dressler, D.H. *Surface science* **2009**, 603,788

²Paulo T. F.; Pinheiro, S. O.; Silva, M. A. S.; Lopes, L. G. D.; Pinheiro, L. S.; Aquino, G. F. A.; Temperini, M. L. A.; Lima Neto, P. e Diógenes, I. C. N. *Electroanalysis* **2009**, 21, 1081