

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ELETROATIVIDADE DE SAMS
FORMADAS COM COMPOSTOS CATIÔNICOS DE TETRAAMINAS DE
RUTÊNIO**

Solange de Oliveira Pinheiro

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Izaura Cirino Nogueira Diógenes

**Dissertação submetida à Comissão do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica como
requisito para obtenção do Grau de Mestre.**

Fortaleza – Ceará
2006

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Ana Cristina Azevedo U. Melo CRB-3/572

P722s Pinheiro, Solange de Oliveira

Síntese, caracterização e eletroatividade de sams formadas com compostos catiônicos de tetraaminas de rutênio / Solange de Oliveira Pinheiro.

116 f., il. color., enc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

Área de Concentração : Filmes Inorgânicos

Orientadora: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes

1. Adsorção 2. SERS 3. Citocromo C I. Nogueira, Izaura Cirino (orient.)
II. Universidade Federal do Ceará – Pós-Graduação em Química Inorgânica III.
Título

CDD 546

"O poder nasce do querer. Sempre que o homem aplicar a veemência e perseverante energia de sua alma a um fim, vencerá os obstáculos, e, se não atingir o alvo fará, pelo menos, coisas admiráveis."

Dale Carnegie

Dedico este trabalho.

À Deus;

Aos meus pais,

Itamar (lembrança no meu coração) e

Socorro, a quem dedico todo o meu amor;

A meu irmão, Ismaque;

A todos meus verdadeiros

Amigos.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Izaura Cirino Nogueira Diógenes, pela orientação segura e paciente, os quais foram essenciais na minha formação profissional e humana. Sua dedicação pelo trabalho mostra o exemplo de profissional dedicada e competente.

Ao Prof. Dr. Ícaro de Sousa Moreira, pela confiança e orientação, sempre permeada de entusiasmo.

À Prof. Dra. Márcia L. A. Temperini, pela colaboração na aquisição e interpretação dos espectros Raman normal e SERS e pela orientação segura de uma excelente profissional.

Aos professores do grupo de Bioinorgânica: Luiz Gonzaga de França Lopes, Idalina Maria Moreira de Carvalho, Elisane Longnotti e Jackson Rodrigues de Sousa, pelo convívio, pelas contundentes discussões e pelo sincero respeito.

Aos meus amigos do grupo: Emerson e Marcelo (DCRs), pelo exemplo de dedicação, à Elisane, pelo exemplo de pessoa, pela amizade sempre presente nos momentos profissionais e pessoais, à minha amiga Régia, que a considero como irmã, exemplo de amizade e confiança. À Karine, Daniel, Erivaldo e Ana Lúcia (aninha), que mesmo distantes, participaram da minha formação acadêmica e que proporcionaram incentivo para a realização deste trabalho. Ao doutorando Adilson, aos mestrandos: Socorro, Anderson, Sérgio, Natália, Pedro e Fernando, aos BICs: Thiago, Jefferson e Aparecida (minha irmã científica) pelos momentos de lazer. Ao Tércio, sempre prestativo.

Ao meu grande amigo Ordelei, pelo apoio, ajuda, incentivo, amizade e companheirismo, o qual foi responsável pelo meu equilíbrio na construção deste trabalho.

Ao Gustavo, do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP, pela estadia, pela ajuda na obtenção e interpretação dos espectros Raman normal e SERS.

À todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

LISTA DE ABREVIATURA

SAMS	<i>Self-Assembled Monolayers</i>
LB	Langmuir-Blodget
hTE	Reação Heterogênea de Transferência de Elétrons
Cyt c	Citocromo c
$E_{1/2}$	Potencial Formal de Meia Onda
K_{te}	Constante de Velocidade e Transferência de Elétrons
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Scattering</i>
E_{dr}	Potencial de Dessorção Redutiva
pyS	4-Mercaptopiridina
1,4-dt	1,4-Ditiano
4,4'-bipy	4,4'-Bipiridina
pySSpy	Bis(4-Piridil) Disulfito
Tio	Tionicotinamida
CNpy	4-Cianopiridina
LSV	<i>Linear Sweep Voltage</i>
PTBA	Perclorato de Tetrabutilamônio
$Fc^{+/0}$	Ferroceno

ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
t_r	Tempo de Retenção
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>
MLCT	<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i>
Pz	Pirazina
Py	Piridina
N-Me-4,4'-bipy	N-Metil-4,4'-Bipiridina
3-Cl-py	3,5-Dicloropiridina

RESUMO

Os complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ (CNpy = 4-Cianopiridina, 1,4-dt = 1,4-ditiano), *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ (pyS = 4-mercaptopiridina) e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ (Tio = tionicotinamida) foram sintetizados e caracterizados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, análise elementar, eletroquímica e espectroscopias eletrônica e vibracional. Os espectros de absorção eletrônica e os resultados de eletroquímica evidenciaram uma interação do tipo π *back-bonding* do centro metálico Ru^{II} para os ligantes piridínicos. Os valores dos potenciais formais de meia onda (E_{1/2}) observados para os complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺: 1,00, 0,67 e 1,03 V vs ENH, respectivamente, indicam a estabilização do estado reduzido do centro metálico em relação ao complexo de partida *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(OH₂)]²⁺ (E_{1/2} = 0,35 V vs ENH). Esse resultado indica, também, a forte capacidade π retiradora do ligante CNpy que, no caso do complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺, é tão intensa que facilita comparativamente o processo de oxidação do centro metálico. Pode-se concluir, portanto, que a capacidade π retiradora dos ligantes CNpy, pyS e Tio é similar. O deslocamento na frequência de estiramento da ligação C≡N do ligante CNpy livre de 2239 para ~2200 cm⁻¹ após coordenação ao centro metálico [Ru(NH₃)₄]²⁺ nos espectros vibracionais indica que a coordenação do ligante CNpy ocorre pelo grupamento nitrila. Para os ligantes pyS e Tio, a observação das bandas atribuídas aos ν C=S e ν SH, respectivamente, indica que a coordenação ocorre pelo átomo de nitrogênio do anel piridínico. Os espectros SERS *ex situ* das superfícies modificadas com os compostos isolados permitem a classificação destes como moléculas modificadoras bifuncionais, onde o átomo de enxofre dos ligantes pyS, 1,4-dt e Tio atuam como sítio de adsorção e o átomo de nitrogênio piridínico do ligante CNpy atua como grupo funcional terminal. Além disso, os resultados SERS sugerem uma conformação *trans* para o complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ e *gauche* para os complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ sobre ouro. A dependência nas intensidades das bandas com o potencial aplicado aos eletrodos modificados ilustra o efeito π *back-bonding* dos íons metálicos dos adsorbatos inorgânicos, uma vez que observa-se uma relação direta com os valores dos potenciais formais de meia onda dos complexos estudados. Os valores dos potenciais de desorção redutiva observados para as SAMs dos complexos isolados refletem a capacidade π retiradora do ligante CNpy que se encontra na posição *para* em relação ao sítio de adsorção. Esse efeito é bem mais intenso no complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺, uma vez que a capacidade de interação π *back-bonding* do ligante 1,4-dt é significativamente menor que as dos ligantes pyS e Tio. Sugere-se, para esse complexo, uma oxidação parcial do centro metálico o que implica em uma intensificação da interação σ com o ligante 1,4-dt (Ru^{II}-S) e, conseqüentemente, um enfraquecimento da ligação Au-S. A reação hTE da metaloproteína cyt c foi observada em valor consistente com seu estado *in natura* indicando que as SAMs estudadas acessam satisfatoriamente o processo hTE do cyt c além de evitar a desnaturação desta proteína. A forma das curvas voltamétricas, entretanto, apresentou uma dependência com a configuração dos complexos sobre a superfície. Curvas de melhor definição foram obtidas com a SAM do complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ que apresenta uma configuração *trans* em relação à superfície.

Palavras-chaves: Adsorção, SERS e Citocromo c.

ABSTRACT

Trans-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(L)]²⁺ type complexes, where CNpy (4-Cyanopyridine), L= 1,4-dt (1,4-dithiane), pyS (4-mercaptopyridine), and Tio (thionicotinamide), were synthesized and characterized by HPLC, microanalysis, electrochemistry and vibrational and electronic spectroscopies. The electrochemical and electronic absorption results are indicative of a π back-bonding interaction, $L(n\pi^*) \leftarrow Ru^{II}(d\pi)$ for which L is the pyS, CNpy and Tio ligands. The half-wave formal potentials ($E_{1/2}$) observed for the *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ and *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ complexes: 1.00, 0.67 and 1.03 V vs NHE, respectively, are indicative of the stabilization of the metal in the reduced state comparatively to the start complex, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(OH₂)]²⁺ ($E_{1/2} = 0.35$ V vs NHE). This result indicates, also, the strong π withdraw capability of the CNpy ligand. The shift observed for the $\nu C\equiv N$ mode from 2239 cm⁻¹ in the vibrational spectra of the CNpy free ligand to ~ 2200 cm⁻¹ upon coordination suggests that the coordination occurs through the nitrile fragment. For the pyS and Tio ligands, the observation of the signals assigned to the $\nu C=S$ and νSH modes, respectively, in the vibrational spectra of the complexes indicates that the coordination occurs through the nitrogen atom of the pyridine ring. The SERS *ex situ* spectra of the gold surfaces modified with the isolated complexes allow the classification of these species as bifunctional molecules in which the sulfur atom of the pyS, 1,4-dt and Tio ligands is the adsorption site and the nitrogen atom of the CNpy pyridine ring is the functional terminal group. Also, the SERS results point for a *trans* conformation for the *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ complex and for a *gauche* configuration for the *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ and *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ complexes on gold. The intensity dependence of some signals in the SERS spectra with the applied potential reflects the π back-bonding effect on surface since this behavior is observed to be strongly related to the $E_{1/2}$ values of the complexes. The reductive desorption potentials of the SAMs formed with the isolated compounds reflects the π withdraw capability of the CNpy ligand. This effect is much more intense for the *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ complex since the π back-bonding interaction of the 1,4-dt ligand is lower than the CNpy, pyS and Tio ligands. The heterogeneous electron transfer reaction of the cytochrome c metalloprotein was satisfactorily assessed with the SAMs formed by the isolated complexes ($E_{1/2} = 0.05$ V vs Ag|AgCl|Cl⁻). The Best voltammetric response was observed with the SAM of the *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ complex due to the *trans* conformation on surface.

Keyword: Adsorption, SERS, cytochrome c.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	vii
1-INTRODUÇÃO	01
1.1. <i>Self-Assembled Monolayer</i>	01
1.2. SAMs e o Estudo de Transferência de Elétrons no Citocromo c (cyt c).....	08
2.JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1. Instrumentação e Técnicas Experimentais.....	15
3.1.1.Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	15
3.1.2.Microanálise.....	15
3.1.3.Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Visível e Ultravioleta.....	15
3.1.4.Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	16
3.1.5.Espectroscopia Vibracional Raman e SERS.....	16
3.1.6.Eletroquímica.....	16
3.2. Reagentes e Soluções.....	17
3.2.1.Argônio.....	17
3.2.2.Amálgama de Zn(Zn/Hg).....	18
3.2.3.Solução de Cr(II).....	18
3.2.4.Soluções.....	18
3.2.5.Ligantes.....	19
3.2.6.Reagentes de Partida.....	19
3.2.7.Eletrodos.....	23
3.3. Síntese dos complexos.....	25
3.3.1.Síntese dos complexos <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (L)](PF ₆) ₂ (CNpy=4-cianopiridina, L=4-mercaptopiridina, 1,4-ditiano e tionicotinamida).....	25
3.4.Estimativa de Custo dos Reagentes e Produtos no Processo Sintético.....	26

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1. Caracterização Inorgânica dos Complexos <i>trans</i> - [Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (L)](PF ₆) ₂ (CNpy=4-cianopiridina, L=4-mercaptopiridina, 1,4-ditiano e tionicotinamida).....	27
4.1.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	27
4.1.2. Microanálise.....	31
4.1.3. Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Visível e Ultravioleta.....	32
4.1.4. Espectroscopia Vibracional Raman e Região do Infravermelho.....	42
4.1.5. Eletroquímica.....	58
4.2. Caracterização das Superfícies Modificadas.....	63
4.2.1. Espectroscopia SERS <i>ex situ</i>	63
4.2.2. Espectroscopia SERS <i>in situ</i>	70
4.2.3. Estudo de Dessorção Redutiva das Monocamadas Formadas sobre Ouro.....	76
4.3. Eletroatividade.....	80
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 01 - Desenho esquemático mostrando o emparelhamento entre os alcanotióis e o retículo do ouro em uma camada auto-organizada. Átomos de enxofre representados em branco e átomos de ouro em cinza. <i>Adaptado da ref. 1....</i>	02
Figura 2 - Desenho esquemático mostrando o processo de adsorção de uma molécula surfactante sobre uma superfície metálica.....	02
Figura 3 - Representação do processo de adsorção espontânea de monocamadas....	04
Figura 4 - Representação esquemática das formas de adsorção do ligante pyS, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{3-}$ e $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{3-}$ sobre Au.....	07
Figura 5 - Representação esquemática da conformação <i>gauche</i> do ligante 1,4-dt sobre superfície de ouro.....	07
Figura 6 - Representação da estrutura tri-dimensional do cyt c.....	08
Figura 7 - Estrutura do grupo heme no cyt c.....	09
Figura 8 - Representação esquemática do processo de transferência de elétrons.....	09
Figura 9 - Representação esquemática da proximidade do complexo III da cadeia respiratória.....	10
Figura 10 - Desenho esquemático da orientação do cyt c interagindo com SAMs de moléculas $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ em eletrodo de ouro. <i>Adaptado da ref 44.....</i>	12

Figura 11 - Provável estrutura dos íons complexos a serem estudados.....	14
Figura 12 - Sistema para reações em atmosfera inerte.....	17
Figura 13 – Cromatogramas, com seus respectivos espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível, dos ligantes 4-CNPy e 1,4-dt , com $\lambda_{\text{analítico}} = 250$ nm, respectivamente. Fase móvel: 30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 μ Bondapak Waters (10 μ m; 3,9 mm x 300 mm).....	20
Figura 14 – Cromatogramas, com seus respectivos espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível, dos ligantes Tio e pyS, $\lambda_{\text{analítico}} = 230$ nm, respectivamente. Fase móvel: 30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 μ Bondapak Waters (10 μ m; 3,9 mm x 300 mm).....	21
Figura 15 – Cromatogramas, com seus respectivos espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível, dos íons complexos <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ SO ₂ Cl] ⁺ e [Ru(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺ , $\lambda_{\text{analítico}} = 340$ nm. Fase móvel:30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 μ Bondapak Waters (10 μ m; 3,9 mm x 300 mm).....	22
Figura 16 - Representação esquemática de uma célula eletroquímica. Indicados, tem-se: ① eletrodo auxiliar;② eletrodo de trabalho;③ eletrodo de referência;④ solução eletrolítica;⑤ e ⑥ entrada e saída de gases.....	23
Figura 17 - Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada para obtenção dos espectros SERS no sistema Raman 3000 Renishaw.....	24
Figura 18 – Cromatograma, com seu respectivo espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível, do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} (CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)] ²⁺ . Fase móvel: 30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 μ Bondapak Waters (10 μ m; 3,9 mm x 300 mm).....	28

Figura 19 – Cromatograma, com seu respectivo espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível, do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} (CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)] ²⁺ . Fase móvel: 30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 <i>μBondapak Waters</i> (10μm; 3,9 mm x 300 mm).....	29
Figura 20 – Cromatograma, com seu respectivo espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível, do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} (CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)] ²⁺ . Fase móvel: 30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 <i>μBondapak Waters</i> (10μm; 3,9 mm x 300 mm).....	30
Figura 21 - Diagrama dos orbitais <i>d</i> em campos de simetria O _h e C _{4v}	32
Figura 22 - Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível em água do ligante CNpy, concentração: 2,1 x 10 ⁻⁴ M.....	35
Figura 23 - Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível em água do ligante pyS, concentração: 4,6 x 10 ⁻⁴ M.....	36
Figura 24 - Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível em água do ligante 1,4-dt, concentração: 9 x 10 ⁻⁴ M.....	36
Figura 25 - Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível em água do ligante Tio, concentração: 2,3 x 10 ⁻⁴ M.....	37
Figura 26 - Espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível dos íons complexos em água (—) <i>trans</i> -[Ru ^{III} (CNpy)(NH ₃) ₄ (SO ₄)] ⁺ , concentração: 1,4 x 10 ⁻⁴ M e (—) do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} (CNpy)(NH ₃) ₄ (H ₂ O)] ²⁺ ..	38
Figura 27 - Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível do íon complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)] ²⁺ em acetonitrila. Concentração: 1,6 x 10 ⁻⁴ M.....	39

Figura 28 - Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível do íon complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)] ²⁺ em acetoneitrila. Concentração: 2,2 x 10 ⁻⁴ M.....	39
Figura 29 - Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível do íon complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)] ²⁺ em acetoneitrila. Concentração: 2,5 x 10 ⁻⁴ M.....	40
Figura 30 - Espectro Raman no estado sólido (a) e na região do infravermelho (b) do ligante CNpy.....	43
Figura 31 - Espectro Raman do estado sólido (a) e na região do infravermelho (b) do ligante pyS.....	43
Figura 32 - Equilíbrio tautomérico do ligante pyS. <i>Ref</i> .84.....	44
Figura 33 - Espectro Raman do estado sólido (a) e na região do Infravermelho (b) do ligante 1,4-dt.....	46
Figura 34 - Espectro Raman do estado sólido (a) e na região do Infravermelho (b) do ligante Tio.....	47
Figura 35 - Equilíbrio tautomérico do ligante Tio[75].....	48
Figura 36 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{III} (CNpy)(NH ₃) ₄ (SO ₄)]Cl.....	49
Figura 37 - Representação dos modos vibracionais da molécula amônia após coordenação.....	50
Figura 38 - Representação do íon sulfato livre e coordenado monodentado ao íon metálico. <i>Ref</i> .93.....	51

Figura 39 - Espectros vibracionais Raman normal (a) e na região do Infravermelho (b) do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)](PF ₆) ₂	52
Figura 40 - Espectros vibracionais Raman normal (a) e na região do infravermelho (b) do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)](PF ₆) ₂	52
Figura 41 - Espectros vibracionais Raman normal (a) e na região do infravermelho (b) do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)](PF ₆) ₂	53
Figura 42 - Ciclo voltamogramas dos íons complexos <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)] ²⁺ , <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)] ²⁺ e <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)] ²⁺ , em acetonitrila contendo PTBA. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$	60
Figura 43 - Espectro Raman normal (a) e SERS <i>ex situ</i> (b) do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)](PF ₆) ₂ no estado sólido e adsorvido sobre Au, respectivamente. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$	64
Figura 44 - Representação esquemática do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)] ²⁺ adsorvido em eletrodo de ouro.....	65
Figura 45 - Espectro Raman normal (a) e SERS <i>ex situ</i> (b) do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)](PF ₆) ₂ no estado sólido e adsorvido sobre Au, respectivamente. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$. Figura em destaque: Região de 200 a 800 cm^{-1} com intensidade do espectro SERS <i>ex situ</i> proporcional a 200 vezes ao espectro Raman.....	66
Figura 46 - Representação esquemática do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)] ²⁺ adsorvido sobre eletrodo de ouro.....	67

Figura 47 - Espectro Raman normal (a) e SERS <i>ex situ</i> (b) do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)](PF ₆) ₂ no estado sólido e adsorvido sobre Au, respectivamente. $\lambda_0 = 632,8$ nm. Figura em destaque: Região de 200 a 1000 cm ⁻¹ com intensidade do espectro SERS <i>ex situ</i> proporcional a 500 vezes ao espectro Raman.....	69
Figura 48 - Representação esquemática do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)] ²⁺ adsorvido sobre eletrodo de ouro.....	70
Figura 49 - Espectros SERS <i>in situ</i> do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)] ²⁺ em KCl 0,1M, $\lambda_0 = 632,8$ nm.....	72
Figura 50 - Espectros SERS <i>in situ</i> do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)] ²⁺ em KCl 0,1M, $\lambda_0 = 632,8$ nm.....	73
Figura 51 - Espectros SERS <i>in situ</i> do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)] ²⁺ em KCl 0,1M, $\lambda_0 = 632,8$ nm.....	74
Figura 52 - LSV em KOH 0,5 M a 50 mVs ⁻¹ das SAMs formadas com os complexos <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)] ²⁺ (a), <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)] ²⁺ (b), <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)] ²⁺ (c) e Tio (d). Tempo de modificação: 30 minutos a 25°C.....	77
Figura 53 - Ciclos voltamogramas a 100 mV/s de SAMs dos complexos (a) <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)] ²⁺ , (b) <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)] ²⁺ e (c) <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)] ²⁺ em 100µM de cyt c contido em KH ₂ PO ₄ 0,1 M (pH = 7.0)	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01 - Resultados das curvas de desorção redutivas (Varredura Linear de Potencial – LSV) de monocamadas formadas sobre Au. LSV em KOH 0,5 M, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, E_{dr} (V vs Ag AgCl Cl ⁻).....	06
Tabela 02 - Valores do momento dipolar dos solventes utilizados no estudo de solvatocromismo.....	19
Tabela 03 - Tempos de Retenção dos compostos em estudo.....	31
Tabela 04 - Resultados das análises elementares dos complexos <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)](PF ₆) ₂ , <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)](PF ₆) ₂ e <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)](PF ₆) ₂	31
Tabela 5 - Dados de UV-Visível para os íons complexos <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)] ²⁺ , <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)] ²⁺ e <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)] ²⁺	41
Tabela 06 - Frequências vibracionais para o grupo SO ₄ ²⁻ livre e coordenado ao composto <i>trans</i> -[Ru ^{III} (CNpy)(NH ₃) ₄ (SO ₄)]Cl.....	50
Tabela 07 - Frequências vibracionais dos ligantes CNpy, pyS e do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)](PF ₆) ₂	54
Tabela 08 - Frequências vibracionais dos ligantes CNpy, 1,4-dt e do complexo <i>trans</i> - [Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)](PF ₆) ₂	55
Tabela 09 - Frequências vibracionais dos ligantes CNpy, Tio e do complexo <i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)](PF ₆) ₂	56
Tabela 10 - Potenciais formais de meia-onda ($E_{1/2}$) de complexos similares. Potenciais em V vs ENH.....	61

Tabela 11 - Variação de frequência do $\nu_{C\equiv N}$ do ligante CNpy nos complexos em estudo com o potencial aplicado.....	76
--	-----------

*SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ELETROATIVIDADE DE
SAMS FORMADAS COM COMPOSTOS CATIONICOS DE
TETRAAMINAS DE RUTÊNIO*

INTRODUÇÃO



1. INTRODUÇÃO

1.1– *Self-Assembled Monolayers:*

Self-assembled monolayers (SAMs)[1] é um tipo de modificação química que emprega camadas monomoleculares que exibem uma alta organização e que são formadas espontaneamente como consequência da imersão de uma superfície sólida em solução constituída de moléculas anfóteras. Uma variedade de materiais (por exemplo, superfícies de Pt, Au, Ag, Cu, etc.) e de moléculas anfóteras (como derivados alquil, álcoois, aminas, tióis, etc) têm sido empregados na confecção desses sistemas[2]. Historicamente, o primeiro tipo de SAM sobre eletrodos sólidos foi descrito por SAGIV[3], que realizou a formação de monocamadas organizadas via o processo de silanização. Ele demonstrou que alquiltriclorosilanos sobre superfícies polares (por exemplo, grupos hidroxilas) levavam à formação de monocamadas organizadas quimicamente ligadas à superfície. Desde então, a silanização tem sido largamente usada como um meio de modificação de superfícies. A segunda abordagem para a formação de SAMs está relacionada com a técnica de Langmuir-Blodgett (LB)[4] e envolve a formação de membranas lipídicas sobre eletrodos sólidos. A adsorção, nesse caso, é geralmente fraca e a organização das moléculas é estabilizada devido a forças intermoleculares. A terceira categoria de monocamadas auto-organizadas tem crescido constantemente no decorrer dos últimos anos. Este tipo de formação de SAMs faz uso da adsorção irreversível de alcanos funcionalizados sobre superfícies metálicas. Apesar de uma grande variedade de alcanos funcionalizados e de superfícies metálicas terem sido examinadas, o grupo mais empregado e estudado é o de tióis sobre superfícies de ouro[1,5-12]. Um emparelhamento perfeito entre os alcanotióis e o retículo do ouro resulta em uma estrutura altamente ordenada, como ilustrado na Figura 01. Essa característica tem permitido o estudo desses sistemas por meios espectroscópicos, microscópicos e eletroquímicos.

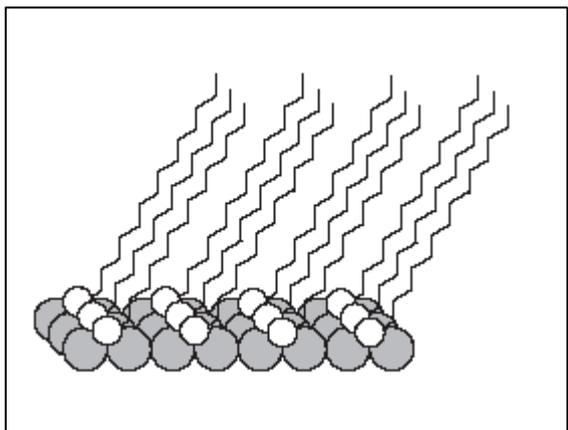


Figura 01 – Desenho esquemático mostrando o emparelhamento entre os alcanotióis e o retículo do ouro em uma camada auto-organizada. Átomos de enxofre representados em branco e átomos de ouro em cinza. *Adaptado da ref. 1.*

De um modo geral, as SAMs consistem de três partes, como ilustrado na Figura 02. A primeira é o sítio de ligação do adsorbato que interage com o substrato através de uma ligação química com um sítio específico do substrato (superfície metálica). A segunda parte consiste de uma cadeia intermediária formada, nos sistemas mais simples, por uma cadeia alquila. A energia associada às interações de van der Waals entre as cadeias depende tanto da extensão como da densidade de empacotamento destas e pode ser comparada à energia de quimissorção ($\sim 44\text{Kcal mol}^{-1}$). A terceira parte consiste do grupo funcional terminal que é o responsável pela interação com a fase em contato.

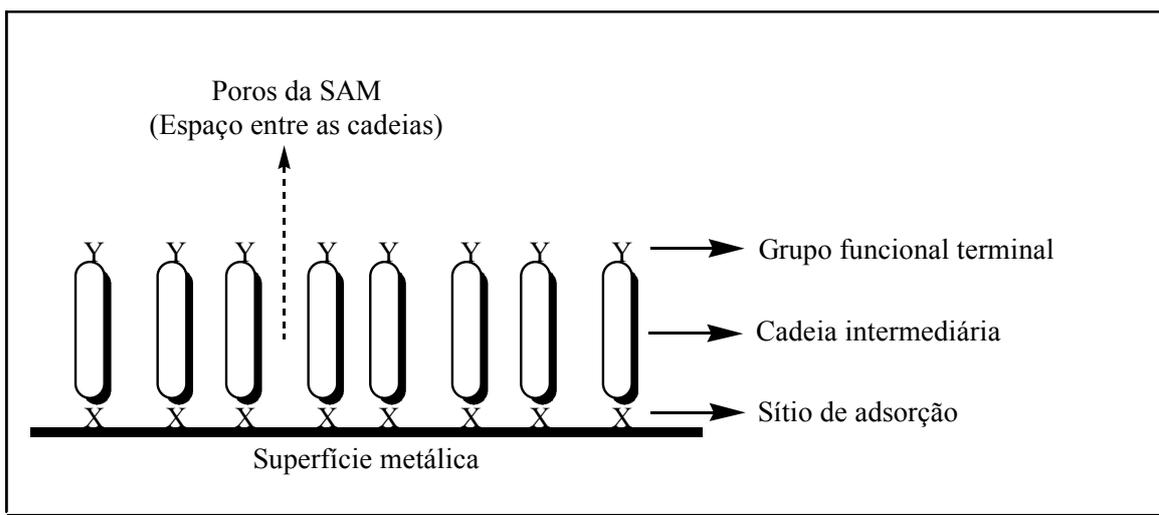


Figura 02 - Desenho esquemático mostrando o processo de adsorção de uma molécula surfactante sobre uma superfície metálica.

A formação de monocamadas, portanto, depende fortemente do grau de interação entre a superfície metálica e estes grupos funcionais presentes nas moléculas a serem ancoradas.

Monocamadas orgânicas ordenadas de compostos à base de enxofre sobre a superfície de eletrodos são de grande interesse, por razões fundamentais e práticas. O sítio de adsorção destas moléculas, X, (Figura 02) é ligado ao ouro via uma ligação Au-S extremamente forte, enquanto que os grupos funcionais terminais (Y) na outra extremidade da molécula controlam as propriedades da superfície do eletrodo. Esses adsorbatos são comumente denominados moléculas bifuncionais, uma vez que apresentam dois grupos de interação específicos. Esses grupos, por sua vez, podem ser manipulados de acordo com as aplicações desejadas[5,13,14].

Esse fenômeno permite preparações simples de eletrodos modificados em fração de segundos a minutos, nas quais excluem-se a necessidade de se trabalhar em condições anaeróbicas e anidras. No processo de preparação de eletrodos modificados objetiva-se, em princípio, o estudo de suas estabilidades e a possibilidade de se introduzir na superfície dos mesmos, diferentes funcionalidades químicas com a escolha do grupo terminal. Esse, por sua vez, pode ser ácido carboxílico, amina ou nitrila, entre outros, e do “corpo” da molécula que pode conter, por exemplo, heteroátomos, grupos aromáticos, compostos saturados e insaturados, moléculas rígidas e etc. Adicionalmente, essas moléculas adsorvem facilmente na superfície do eletrodo independentemente do solvente utilizado e da rugosidade da superfície, e principalmente, originam monocamadas com elevado grau de organização; Normalmente, o processo de formação de SAMs de moléculas tióis segue o esquema ilustrado na Figura 03.

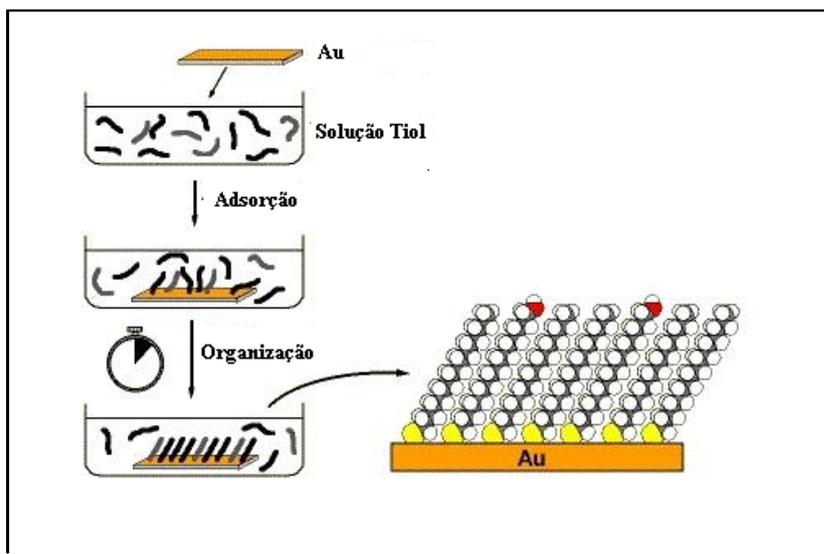


Figura 03 – Representação do processo de adsorção espontânea de monocamadas.

Vários trabalhos têm sido dedicados ao entendimento da estrutura e do ordenamento dessas monocamadas[15-17]. A maioria das aplicações das SAMs em eletroanalítica[18] consiste na determinação de espécies em solução. Dentre essas pode-se citar a utilização de SAMs no processo de bioreconhecimento. Nesse caso a molécula modificadora possui características específicas que permitem acessar reações heterogêneas de transferência de elétrons (hTE) de moléculas de interesse biológico, tais como as metaloproteínas. A reação hTE da metaloproteína citocromo c (cyt c), por exemplo, tem sido largamente estudada através da utilização de SAMs de tióis formadas sobre superfície de ouro. No estudo eletroquímico dessa proteína, diz-se que a SAM é adequada quando a reação hTE é observada com valor de potencial formal de meia onda ($E_{1/2}$) consistente com a forma *in natura* da proteína ($E_{1/2} \approx 0,0$ V vs Ag | AgCl | Cl⁻)[12,19,20]. Quando o bioreconhecimento SAM-cyt c é favorável deve-se, ainda, à habilidade das SAMs de evitar o processo de desnaturação da proteína, normalmente observada durante a interação com eletrodos não modificados[6,21]. A transferência eletrônica entre o sítio ativo de um elemento biológico e a superfície de um eletrodo é objeto de estudo que vem aumentando nos últimos anos[6,7,9,22]. MARCUS e SUTIN[23] demonstraram que a constante de velocidade e transferência de elétrons (K_{te}) é governada pela diferença de potencial entre os centros redox envolvidos e, também, pela distância entre o sítio ativo e a superfície do eletrodo. Estudos de SAMs com variações de comprimento das cadeias

intermediárias e dos grupos funcionais terminais permitem uma análise bastante razoável da orientação e conformação de biomoléculas.

Muito embora se tenha investigado sobre a interação adsorbato/substrato, ainda existem diversas dúvidas relacionadas às características e propriedades da interface final. Diversos estudos[8,24,25] vêm tentando descrever essa interação, principalmente de compostos sulfurados em superfície de ouro. Segundo SELLERS e colaboradores[26], o mecanismo envolvido na reação de alcanotióis com ouro produz uma espécie tiolato em um processo de quimissorção:



Dados eletroquímicos[27] e espectroscópicos (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*[28], FTIR[29], espectroscopia de massa com transformada de Fourier[30] e SERS – *Surface Enhanced Raman Scattering*[31]) indicam que a ligação entre o grupo tiolato e a superfície de ouro, reação 01, é muito forte com energia de aproximadamente 44Kcal mol⁻¹. Adicionalmente, SELLERS e colaboradores[26] também estudaram a estrutura das monocamadas formadas por compostos do tipo SCH₃ sobre *cluster* de ouro (111) pelo método *ab initio* para otimização de geometria, a fim de fornecer informações acerca da quimissorção de tióis. Segundo os autores, a ligação dos átomos de enxofre à superfície do metal envolve vários átomos do metal do *cluster* e não pode ser interpretada como uma ligação localizada. A ligação entre os sítios salientes e o átomo de enxofre é, aparentemente, de caráter sigma (σ) com uma pequena contribuição π e com densidade eletrônica concentrada sobre um único átomo metálico, com apenas um ligeiro envolvimento dos demais átomos do *cluster*. A ligação apresenta certo caráter polar, com o átomo de enxofre apresentando uma hibridação sp³. A ligação σ se dá, originalmente, entre os orbitais p do enxofre e os orbitais 6s do átomo de Au, com significativas contribuições dos orbitais p e d do metal.

Estudos de difração de monocamadas de alcanotióis em Au[26] mostraram que a simetria dos átomos de ouro são hexagonais, e que a distância S...S é de aproximadamente 4,97 Å, com valor de área calculada por molécula de 2,14 Å. No entanto, quando se têm cadeias mais longas de alcanotióis, essas distâncias não se apresentaram as mesmas e houve mudança na simetria. Essa observação é atribuída em parte, a forte interação que existe entre as cadeias adjacentes. De acordo com PORTER e colaboradores[27,31] uma das formas de se avaliar a extensão da interação Au-S de

moléculas tióis com a superfície de ouro baseia-se no estudo da reação de dessorção redutiva em meio alcalino descrita abaixo:



Os valores do potencial de dessorção redutiva (E_{dr}) relativos a essa reação de eletrodo permite avaliar a força da ligação Au-S. Adicionalmente, os valores de E_{dr} , juntamente com dados espectroscópicos, permitem sugerir o tipo de interação existente entre os átomos da superfície e os átomos de enxofre das espécies tióis. Os valores de E_{dr} , por exemplo, das moléculas de 4-mercaptopiridina (pyS) e 1,4-ditiano (1,4-dt) são observados em -0,56 e -0,86 V vs Ag|AgCl|Cl⁻, respectivamente. A análise desses dados, em conjunto com os resultados de espectroscopia SERS, indicam que a interação entre os átomos de enxofre e ouro são, majoritariamente, do tipo σ e π , respectivamente, para as espécies pyS[7,11,32] e 1,4-dt[9]. A Tabela 01 apresenta valores de E_{dr} para alguns compostos relevantes para a discussão desse trabalho.

Tabela 01 – Resultados das curvas de dessorção redutivas (Varredura Linear de Potencial – LSV) de monocamadas formadas sobre Au. LSV em KOH 0,5 M, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, E_{dr} (V vs Ag|AgCl|Cl⁻).

Composto	E_{dr} (V)	Referência
pyS	-0,56	31,11
1,4-dt	-0,87	9
[Fe(CN) ₅ (pyS)] ³⁻	-0,67	7
[Ru(CN) ₅ (pyS)] ³⁻	-0,72	7
[Fe(CN) ₅ (1,4-dt)] ³⁻	-0,87	33
[Ru(CN) ₅ (1,4-dt)] ³⁻	-0,89	33
[Ru(NH ₃) ₅ (1,4-dt)] ²⁺	-0,91	33

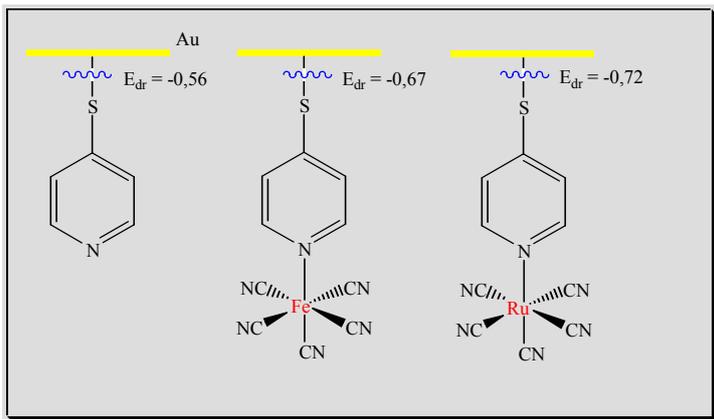


Figura 04 – Representação esquemática das formas de adsorção do ligante pyS, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{3-}$ e $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{3-}$ sobre Au.

Considerando a SAM formada pela molécula pyS, o valor de E_{dr} apresenta um deslocamento para valores negativos de $-0,56$ V para $-0,67$ V e $-0,72$ V após coordenação aos centros metálicos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{3-}$ e $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{3-}$, respectivamente, como representado na Figura 04.

Esse resultado ilustra o efeito de fortalecimento da ligação Au-S em consequência da interação do tipo π *back-bonding* que desloca densidade eletrônica dos metais Fe e Ru para os ligantes pyS. O valor de E_{dr} para o processo de dessorção da SAM formada com a espécie 1,4-dt,

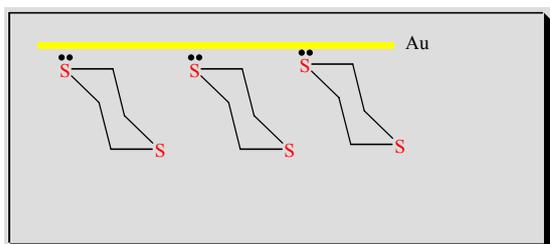


Figura 05 – Representação esquemática da conformação *gauche* do ligante 1,4-dt sobre a superfície de ouro.

entretanto, não apresenta variações significativas após coordenação a um centro metálico. Essa observação é atribuída a dois fatores: i) a contribuição π que fortalece a ligação Au-S reduzindo a influência do efeito π *back-bonding*; ii) a configuração *gauche* das moléculas de 1,4-dt em relação à superfície, conforme ilustração da Figura 05. De acordo com

LARSSON[34], o processo de transferência de elétrons é facilitado em uma configuração linear. Baseando-se nessa afirmativa pode-se justificar a influência do efeito π *back-bonding* sobre as moléculas de pyS e 1,4-dt após coordenação.

1.2– SAMs e o Estudo de Transferência de Elétrons no Citocromo c :

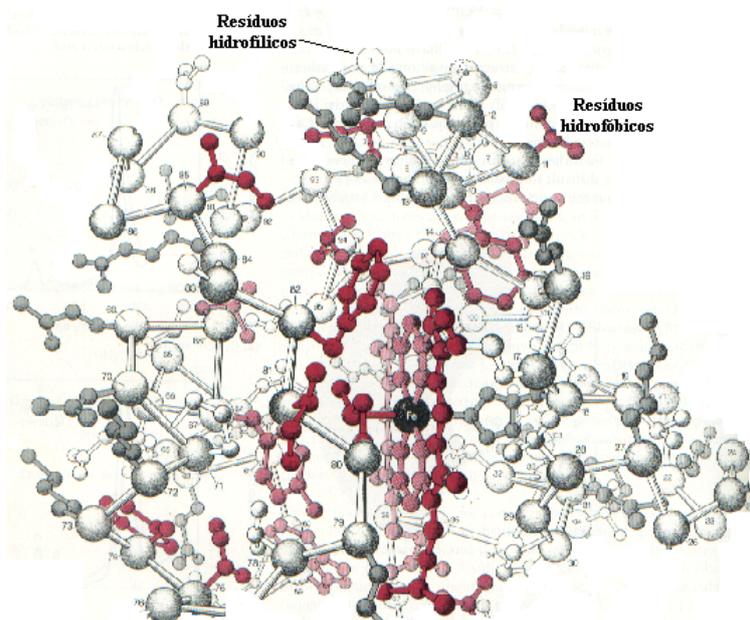


Figura 06 – Representação da estrutura tri-dimensional do cyt c.

A utilização de SAM de tióis sobre ouro em estudos de transferências de elétrons de metaloproteínas, principalmente o citocromo c (cyt c), vem sendo explorada por químicos, bioquímicos e eletroquímicos[6,11,12,19, 35,36]. Aspectos estruturais, como conformação e orientação, e a interação do cyt c com a superfície modificada é a base do entendimento das propriedades redox desta metaloproteína. Como ilustrado na Figura 06, o cyt c é uma metaloproteína relativamente simples compreendendo 104 aminoácidos, com o centro redox de ferro complexado por quatro átomos de nitrogênio, grupo heme (anel protoporfirínico) e dois aminoácidos, histidina e metionina, como ligantes axiais, conforme ilustrado na Figura 07. Possui 19 resíduos lisina positivamente carregados, em pH fisiológico, mais duas argininas igualmente positivas e 12 resíduos ácidos (ácidos glutâmico e aspártico). Essa metaloproteína com massa molar de $12.384 \text{ g mol}^{-1}$, solúvel em água e com aproximadamente 34 \AA de diâmetro, tem um importante papel como transportador de elétrons nas etapas finais da cadeia respiratória. O cyt c troca um elétron, através de uma mudança reversível do estado de oxidação do grupo heme ($\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$), entre as enzimas citocromo c oxidase e citocromo c redutase, ligadas à membrana interna da mitocôndria[15,21,35], Figura 08.

Muito embora, do ponto de vista estrutural, o cyt c seja considerado como uma metaloproteína modelo, seus estudos eletroquímicos foram por muito tempo dificultados devido sua forte adsorção sobre Pt, Hg, Au, Ag, e outros eletrodos[21].

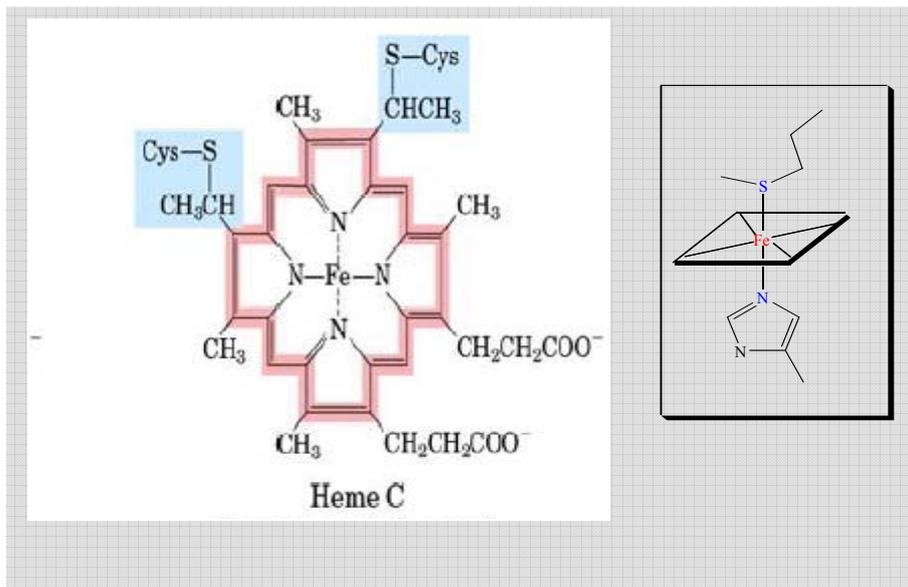


Figura 07 – Estrutura do grupo heme no cyt c.

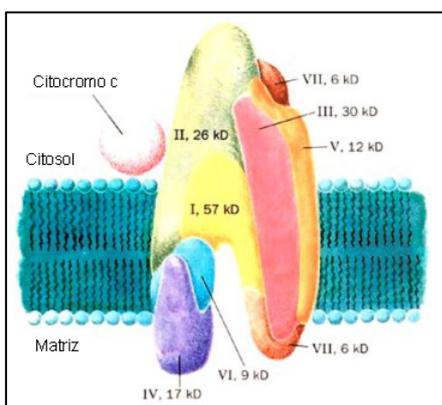


Figura 08 – Representação esquemática do processo de transferência de elétrons.

Essa adsorção tem como resultado, sérias mudanças conformacionais do cyt c e a sua desnaturação. Problemas desse tipo persistiram por várias décadas na eletroquímica do cyt c até os pioneiros trabalhos polarográficos realizados por BETSO e colaboradores[37].

A dificuldade do estudo eletroquímico e espectroeletroquímico do cyt c em superfícies metálicas deve-se, em parte, a etapa lenta atribuída ao transporte de massa

difusional[21]. A superfície de uma proteína é recoberta por grupamentos polares que interagem com as moléculas de água e íons do solvente dificultando sua mobilidade. O centro metálico do cyt c está localizado em uma região denominada zona de reconhecimento químico (aproximadamente 5Å). De acordo com a literatura[35], em geral, a distância de transferência de elétrons entre as esferas de coordenação de duas metaloproteínas, através da zona de reconhecimento químico, está em torno de 10 Å. O fluxo de elétrons inter-celular ocorre por tunelamento de um carreador para outro como por exemplo entre o complexo III da cadeia respiratória dos organismos vivos e a molécula de cyt c. Na Figura 09 pode-se observar a proximidade entre os grupos heme

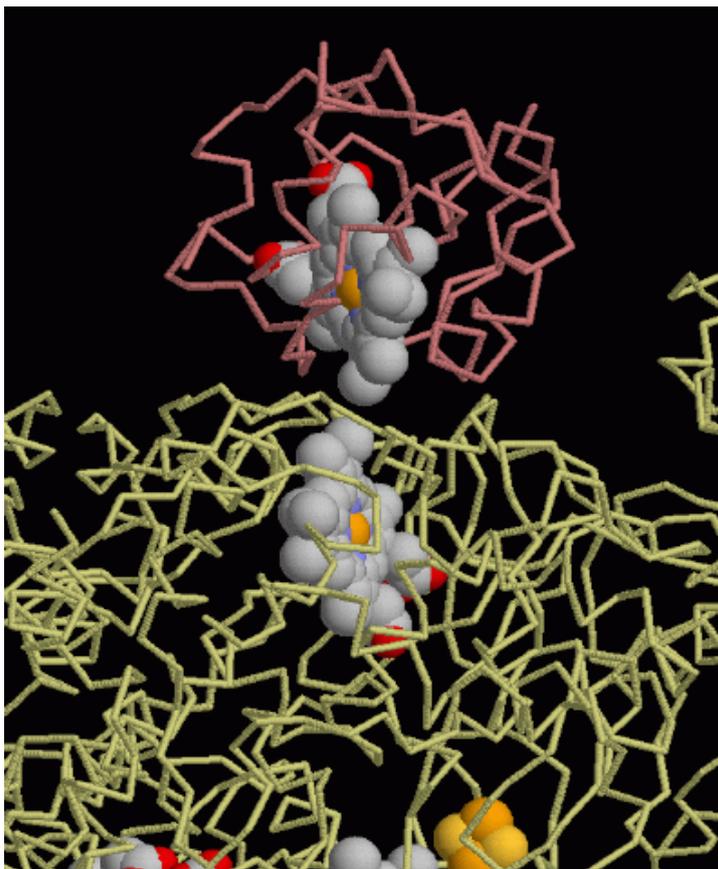


Figura 09 – Representação esquemática da proximidade do complexo III da cadeia respiratória e o cyt c.

de ambas as espécies ilustrando a importância do efeito distância em sistemas dessa ordem de grandeza. Trabalhos deste tipo foram experimentados por grupo de pesquisas[15], que foram atraídos pelo estudo de adsorção do cyt c, pelos tipos de preparação de eletrodos ou ainda por resoluções de problemas relacionados com a purificação da proteína.

Eletroquimicamente, etapas são envolvidas para que uma reação ocorra. A difusão das espécies até uma região suficientemente próxima ao eletrodo (plano externo de Helmholtz, dupla

camada) é a etapa primordial de uma reação redox[38]. Contudo, sobre eletrodos metálicos é sabido que o cyt c experimenta processo de adsorção ou mesmo quimissorção através dos resíduos aminoácidos que contém enxofre[21], metionina. Essa adsorção provoca um deslocamento do potencial formal de meia onda de aproximadamente $-0,50$ V em relação à proteína *in natura* ($0,06$ V vs Ag|AgCl|Cl)[21]. Desde que a redução do cyt c é um processo simples de um elétron (não há transferência de próton, por exemplo, para o centro redox), um deslocamento negativo no seu potencial de redução indica mudanças conformacionais induzidas pela adsorção, ou substituição de ligantes axiais.

Além da forte tendência do cyt c em experimentar adsorção sobre superfícies metálicas, existem outros aspectos estruturais, que dificultam mais ainda o estudo eletroquímico desta metaloproteína. A cadeia polipeptídica envolve todo o grupo prostético, sendo os resíduos externos de natureza hidrofílica e os internos, que se encontram diretamente em contato com o grupo heme, de natureza hidrofóbica. Esses

grupos hidrofóbicos ajudam a estabilizar a estrutura e controlar o potencial redox do centro metálico. Aproximadamente 4% do grupo heme estão expostos na superfície molecular, o que faz com que somente cerca de 0,08% da superfície total da proteína em contato com o solvente, seja ocupado pelo grupo heme[21].

Diante dos problemas relativos à utilização de superfícies metálicas no estudo de reações de transferência de elétrons do cyt c, o estudo de modificação de eletrodos utilizando SAMs se mostrou bastante eficiente[15,21]. Propõe-se[21] que os adsorbatos permitem que a transferência de elétrons ocorra diretamente na interface do eletrodo, ou seja, a proteína interage específica e reversivelmente doando ou recebendo elétrons rapidamente. A esses adsorbatos, dá-se o nome de promotores.

HILL e colaboradores[20] publicaram estudos com a molécula bifuncional 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy) que, quando adsorvido sobre eletrodo de ouro, mostra-se eficiente na reação de hTE do processo de transferência de elétrons do cyt c, enquanto este processo não é observado quando se tem ouro limpo. TANIGUCHI e colaboradores[12] também publicaram estudos no mesmo campo utilizando as espécies bis(4-piridil) disulfito (PySSPy) e pyS. O processo redox do cyt c observado com essas SAMs (4,4'-bipy, PySSPy e pyS) apresenta característica de quasi-reversibilidade[38] o que permitiu aos autores a utilização do método de Nicholson[39] para a avaliação da constante de velocidade heterogênea de transferência de elétrons, K_{te} . A varredura contínua de potencial dos eletrodos modificados, entretanto, induz a dessorção dessas espécies, indicando sua instabilidade física[11]. Estudos posteriores[6,7] mostraram que a coordenação a centros metálicos com capacidade de interação π *back bonding* fortalece a ligação Au-S tornando esses eletrodos modificados fisicamente mais estáveis.

Questões acerca do mecanismo de interação entre os promotores (espécies modificadoras de eletrodos) e o cyt c, vêm sendo estudadas[40-42]. Segundo LOTZBEYER e colaboradores[43], o processo de bioreconhecimento de metaloptoteínas utilizando-se SAMs é facilitado quando se tem uma orientação adequada do sítio ativo da proteína em relação à superfície do eletrodo. Forças eletrostáticas na interface podem ser fundamentais para aproximar a proteína em uma conformação apropriada para que o processo de TE ocorra. CHEN e colaboradores[44] publicaram estudos utilizando vários alcanotióis com terminações diferentes utilizando a voltametria cíclica para estudar a influência da conformação e da orientação sobre a reação TE do cyt c. Estudos eletroquímicos envolvendo moléculas do tipo

$\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n=2-16$), mostraram que essa espécie é eficiente em acessar o processo redox do cyt c. A Figura 10 ilustra a representação sugerida entre o grupo carboxílico terminal (negativamente carregado em pH neutro) e os grupos lisina (positivamente carregados em pH neutro). Os autores acreditam que essa configuração favorece uma orientação adequada para uma rápida transferência de elétrons. Estudos[44] envolvendo alcanotióis com terminação $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ também mostraram-se eficientes, uma vez que há interação com o cyt c. Os estudos eletroquímicos com essa espécie, contudo, apresentam um deslocamento do potencial de aproximadamente +0,07 V em relação ao valor atribuído para a proteína *in natura*. Os autores sugerem que essa observação deve-se a carga positiva do grupo terminal que induz uma conformação na qual o átomo de ferro do grupo heme não é tão facilmente reduzido. De fato, de acordo com a literatura[45], espera-se que apenas moléculas modificadoras aniônicas ou fracamente básicas acessem a reação hTE do cyt c.

Experimentos envolvendo SAMs utilizando moléculas com terminações hidrofóbicas também serviram de base para o entendimento da conformação e orientação do cyt c com o promotor[46]. Em suma, desde os primeiros trabalhos utilizando eletrodos modificados para promover a eletroquímica do cyt c, mais de 50 compostos orgânicos e inorgânicos bifuncionais vem sendo investigados[6,9,12,19,20,21,44]. Diferenças envolvendo tamanho dos modificadores, distância entre as cadeias intermediárias, flexibilidade da molécula a ser adsorvida, ou mesmo deslocalização eletrônica foram avaliados[46,47].

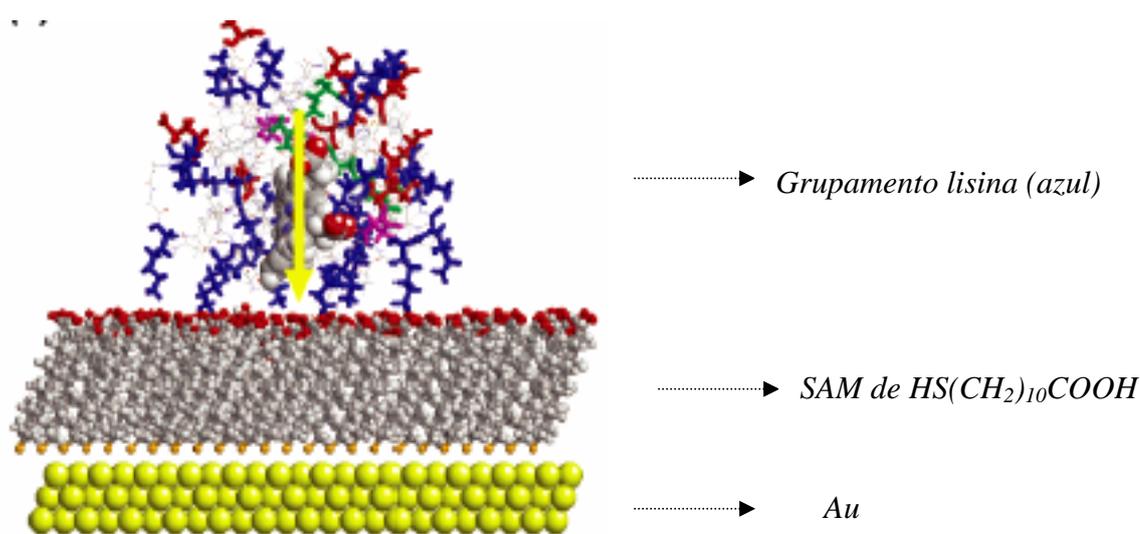


Figura 10 – Desenho esquemático da orientação do cyt c interagindo com SAMs de moléculas $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ em eletrodo de ouro. Adaptado da ref 44.

*SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ELETROATIVIDADE DE
SAMS FORMADAS COM COMPOSTOS CATIONICOS DE
TETRAAMINAS DE RUTÊNIO*

JUSTIFICATIVAS

E

OBJETIVOS



2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Estudos[6] com a monocamada formada pelo ligante pyS sobre Au, quando este é coordenado a centros metálicos do tipo $[M^{II}(CN)_5]$, $M = Ru$ e Fe indicaram que ocorre um notável ganho de estabilidade física. Esse resultado é atribuído ao efeito π *back-bonding* proveniente da transição $p\pi^*[pyS] \leftarrow d\pi[M^{II}]$, que transfere densidade eletrônica para o ligante organotiol, fortalecendo assim a ligação S-C e, conseqüentemente, a ligação Au-S-C. Essa conclusão fundamenta-se, principalmente, nos resultados de SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) *in situ* (com aplicação de potencial) e *ex situ* (sem aplicação de potencial) das monocamadas formadas sobre ouro policristalino[7] e de dessorção redutiva em meio alcalino.

As SAMs formadas pelos complexos do tipo $[M^{II}(CN)_5(pyS)]^{3-}$ mostraram-se eficientes em acessar a reação hTE do cyt c. Comportamento semelhante[33] foi observado para a SAM formada com os complexos do tipo $[M^{II}(CN)_5(1,4-dt)]^{3-}$, onde 1,4-dt = 1,4-ditiano.

Esses resultados despertaram o interesse em avaliar o efeito da capacidade de interação π *back-bonding* do centro metálico de complexos inorgânicos sobre os grupamentos funcionais de quimissorção e de interação com a espécie eletroativa em solução. Para tanto, o sistema de tetraaminas de rutênio (quatro grupos aminas no plano equatorial) mostra-se favorável ao estudo, uma vez que se trata de uma vizinhança química que, ao contrário dos grupos CN^- , não apresenta capacidade π receptora, isto é, não é ativa como retiradora ou doadora de densidade eletrônica π . A Figura 11 ilustra as prováveis estruturas dos complexos que se pretende isolar, $[Ru(CNpy)(NH_3)_4(pyS)]^{2+}$, $[Ru(CNpy)(NH_3)_4(1,4-dt)]^{2+}$ e $[Ru(CNpy)(NH_3)_4(Tio)]^{2+}$, onde Tio = Tionicotinamida.

Pretende-se, em uma primeira etapa, sintetizar e caracterizar os complexos de tetraaminas de rutênio com os ligantes pyS, 1,4-dt, Tio e CNpy. Em uma segunda etapa, objetiva-se caracterizar as SAMs formadas pelos complexos isolados sobre superfície policristalina de ouro. Para tanto, serão empregadas as técnicas de varredura linear de potencial (LSV- *Linear Sweep Voltage*) para o estudo de dessorção redutiva em meio alcalino e SERS. Finalmente, a eletroatividade das SAMs formadas será avaliada através da utilização da metaloproteína cyt c, como molécula de prova. Nesse caso,

pretende-se realizar uma análise comparativa com os dados publicados na literatura, uma vez que os complexos isolados são catiônicos.

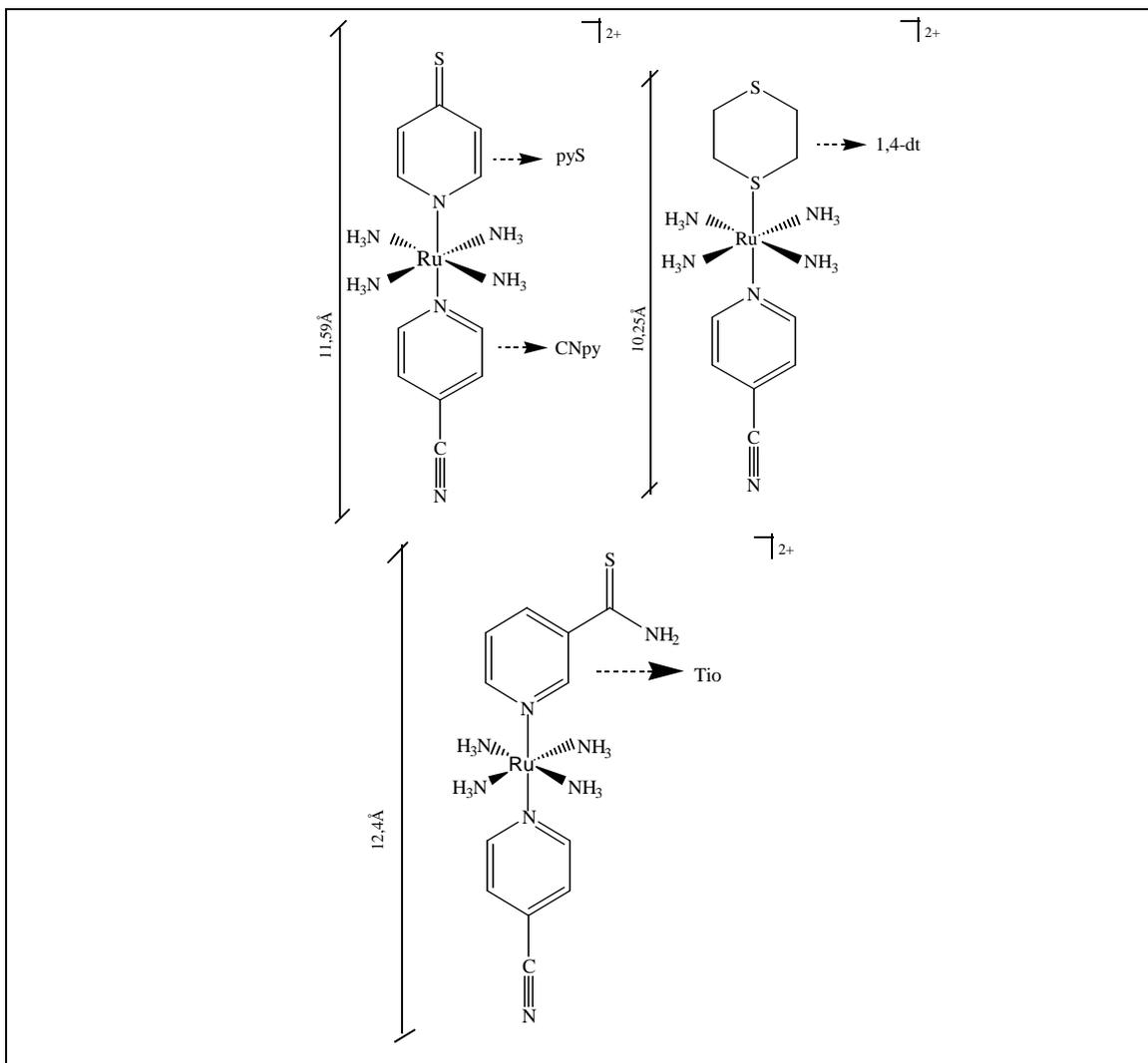


Figura 11 – Provável estrutura dos íons complexos a serem estudados.

*SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ELETROATIVIDADE DE
SAMS FORMADAS COM COMPOSTOS CATIONICOS DE
TETRAAMINAS DE RUTÊNIO*

**PARTE
EXPERIMENTAL**



3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1– Instrumentação e Técnicas Experimentais:

3.1.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE):

Os cromatogramas foram obtidos através de um sistema cromatográfico, HPLC *Shimadzu*, consistindo de duas bombas modelo LC -10AD, operando isocraticamente, detector *Diode Array* modelo SPD – M10A *Shimadzu*. Uma coluna C-18 μ *Bondapak Waters* (10 μ m; 3,9 mm x 300 mm) foi utilizada sob fluxo de 1 mL/min. Todas as fases móveis foram filtradas e deaeradas antes de uso.

3.1.2. Microanálises:

As análises elementares dos complexos sintetizados foram efetuadas por procedimentos microanalítico, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

3.1.3. Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Visível e Ultravioleta:

Os espectros eletrônicos, nas regiões do visível e do ultravioleta, foram obtidos em um espectrofotômetro *Hewlett-Packard*, modelo 8453 *Diode-Array*. As amostras foram analisadas em soluções utilizando célula de quartzo retangular de caminho óptico de 1,0 cm.

As medidas das absorvâncias foram efetuadas pela leitura direta dos espectros, usando-se como branco o respectivo solvente. Os valores das absorvidade molares, ϵ , foram calculados pela lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon bc$, onde A = absorvância, b = caminho óptico da célula e c = concentração da espécie em molaridades), através das medidas das absorvâncias das amostras em solução e em diversas concentrações, preparadas a partir de diferentes massas.

3.1.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho:

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos a partir de amostras dispersas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), utilizando-se um espectrômetro FT-IR *Shimadzu*, modelo *IRPrestige – 21*, com janela espectral de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.1.5. Espectroscopia Vibracional Raman e SERS:

As análises por espectroscopia Raman e SERS foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo-USP em um equipamento *Renishaw Raman Imaging Microscope* (System 3000), equipado com um microscópio Olympus BTH2 e um detector CCD (*wright 600 x 400 dixels*) resfriado por *Peltier*. Foi utilizada a linha de excitação na região do visível em 632,8 nm com laser de He-Ne.

Os ciclos-voltamogramas para ativação da superfície de Au foram obtidos em um *potenciostato EG&G Princeton Applied Research (PAR)* modelo 273.

3.1.6. Eletroquímica

As medidas eletroquímicas de caracterização dos complexos sintetizados, do processo de dessorção das monocamadas formadas por estes sobre ouro, e dos processos redox do cyt c, foram obtidas através a utilização de um analisador eletroquímico da *Bioanalytical Systems*, modelo BAS 100W acoplado a um computador PC 486.

Os experimentos voltamétricos de caracterização dos compostos sintetizados foram obtidos em uma célula convencional de vidro com entrada para os eletrodos de Pt (trabalho e auxiliar) e Ag|AgCl (em solução de acetonitrila contendo Perclorato de tetrabutilamônio-PTBA), como referência. A solução eletrolítica era previamente deaerada por 30 minutos.

As curvas de dessorção redutiva foram obtidas através da utilização de uma célula eletroquímica de teflon com entradas para o eletrodo de trabalho, previamente descrito, placa de ouro, auxiliar, e eletrodo de referência (Ag|AgCl|Cl⁻), e entrada e saída de gás inerte. A solução eletrolítica utilizada nos estudos de dessorção redutiva, KOH 0,5M, foi deaerada com argônio, por 15 minutos, antes de cada medida.

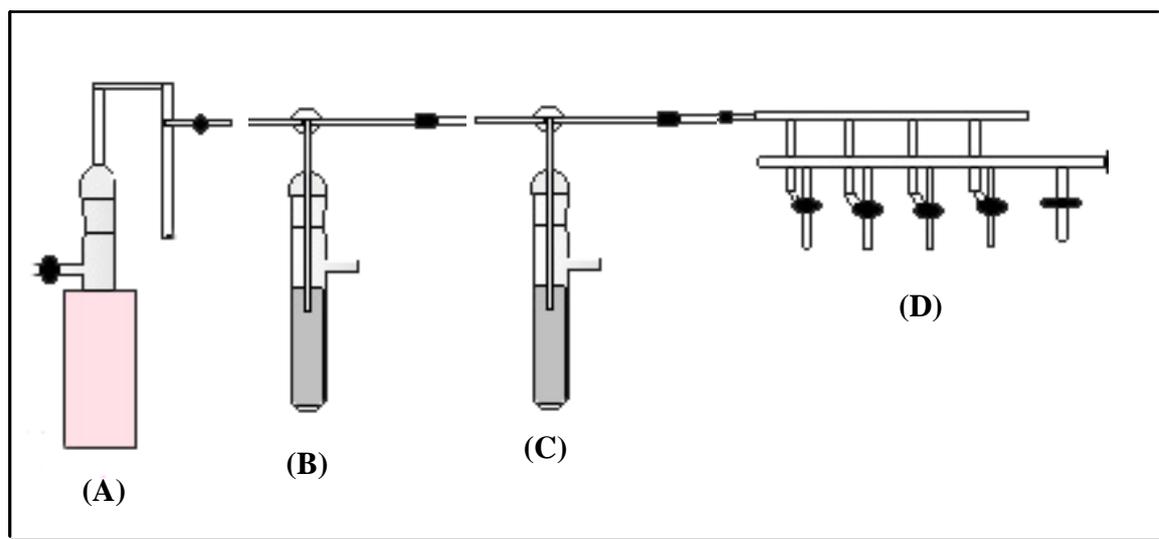
As medidas eletroquímicas para aquisição dos dados eletroquímicos do cyt c foram realizados em uma célula termostatizada a fim de manter a temperatura constante

e em torno de 5°C. Utilizou-se este procedimento com o objetivo de evitar o processo de desnaturação da proteína[21].

3.2– Reagentes e Soluções:

3.2.1. Argônio

Os experimentos que requerem o uso de atmosfera inerte foram realizados utilizando-se argônio de procedência WHITE MARTINS, de acordo com o sistema descrito na Figura 12.



- A) Cilindro e válvula reguladora do gás Argônio;*
- B) Frasco lavador contendo solução de CrCl_2 , HClO_4 e amálgama de Zinco;*
- C) Frasco lavador contendo água bidestilada;*
- D) Adaptador de balões borbulhadores.*

Figura 12 – Sistema para reações em atmosfera inerte.

3.2.2. Amálgama de Zn (Zn/Hg)

Amálgama de Zn foi usado para a redução do centro metálico Ru(III) contido no complexo de partida. Sua limpeza foi feita pelo tratamento com ácido clorídrico (HCl) 2 M e lavado exaustivamente com água e submetido à secagem ao ar. A utilização do amálgama se deu, sempre, imediatamente após sua limpeza.

3.2.3. Solução de Cr(II)

A solução de Cr(II) utilizada no frasco lavador do sistema de argônio, foi obtida pela redução do Cr(III) de uma solução 0,3 M em CrCl₃ e 0,1M em HClO₄. A redução total de Cr(III) foi efetivada após um período de aproximadamente 5 horas, observando-se o aparecimento de uma coloração azul, persistente, na solução.

3.2.4. Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água bidestilada.

Soluções aquosas de K₂MnO₄/KOH 10:1 e H₂SO₄:H₂O₂ 4:1 (solução “piranha”) em meio básico e ácido, respectivamente, foram empregadas na limpeza das vidrarias, principalmente das células eletroquímicas, para evitar contaminação com material orgânico.

Os reagentes KH₂PO₄ (Synth), NaHCO₃ (Synth), H₂O₂ (Synth), NaOH (Queel), NH₄PF₆ (Aldrich), KOH (Aldrich), KCl (Aldrich) e KBr (Aldrich) foram utilizados sem prévia purificação.

O reagente Perclorato de tetrabutilamônio (C₁₆H₃₆ClNO₄) (PTBA), de procedência Fluka, foi utilizado como eletrólito suporte nos experimentos eletroquímicos em meio não aquoso.

Os solventes orgânicos utilizados nas etapas sintéticas, nos estudos de solvatocromismo e nas soluções eletrolíticas, foram tratados seguindo-se métodos que se encontram descritos na literatura[48].

Os valores de momento dipolar (μ) dos solventes utilizados no estudo de solvatocromismo encontram-se discutidos na Tabela 02.

Tabela 02 – Valores do momento dipolar dos solventes utilizados no estudo de solvatocromismo.

Solvente	$\mu(\text{D})$
água	1,8
Acetonitrila	3,9

3.2.5. Ligantes

Os ligantes 1,4-ditiano, 4-mercaptopiridina, e tionicotinamida, de procedências Aldrich, e 4-cianopiridina, de procedência Fluka, foram utilizados sem qualquer purificação prévia e estocados sob refrigeração.

3.2.6. Reagentes de Partida

O complexo $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) foi utilizado sem qualquer purificação prévia, como reagente na síntese do composto de partida cloreto de cloropentaaminrutênio(III), $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Todos os reagentes de partida empregados nos procedimentos sintéticos tiveram seus graus de pureza analisados cromatograficamente, conforme ilustração das Figuras 13, 14 e 15. Vale ressaltar que o tempo no qual o composto percorre a coluna (tempo morto) é de 1,3 min.

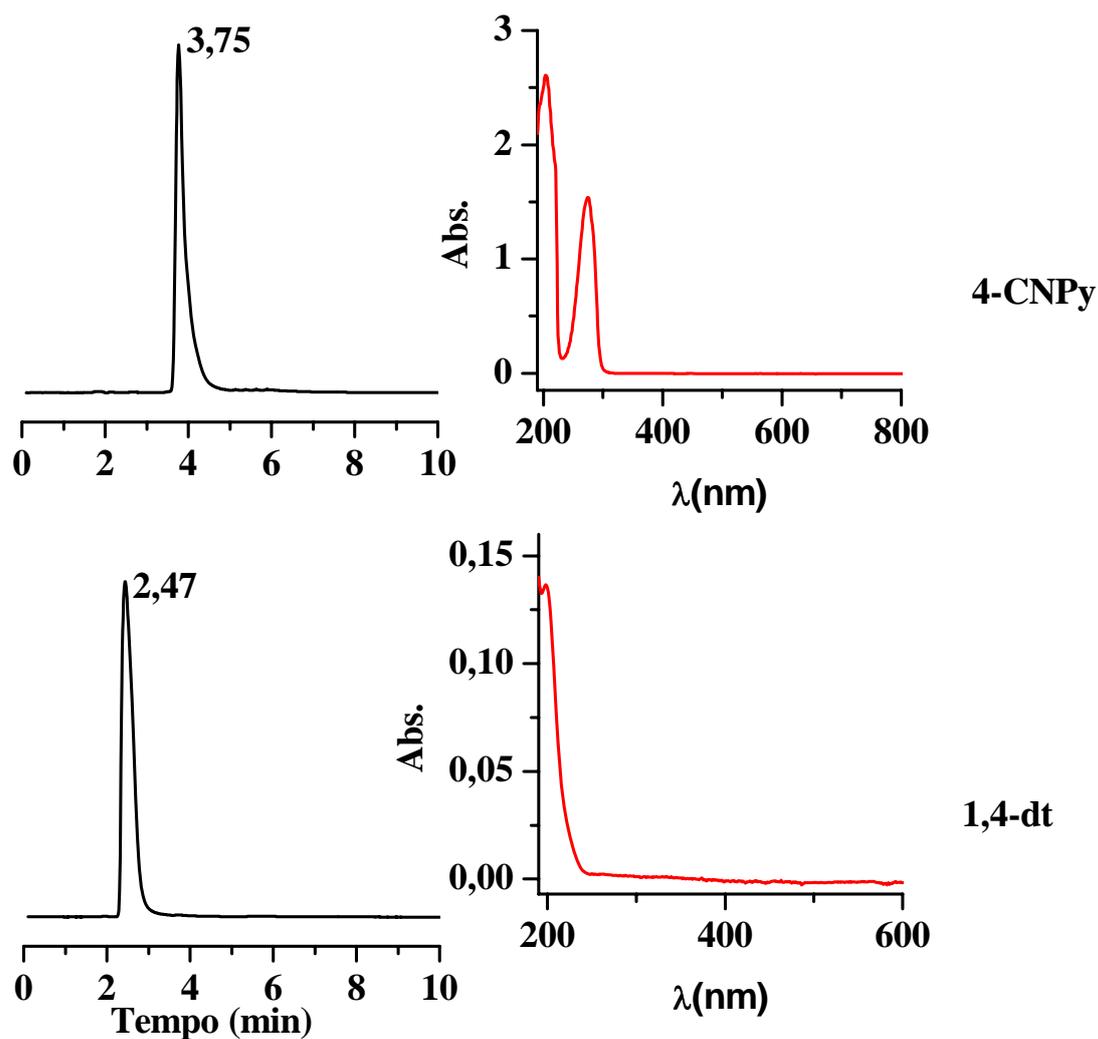


Figura 13 – Cromatogramas, com seus respectivos espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível, dos ligantes 4-CNPY e 1,4-dt , com $\lambda_{\text{analítico}} = 250$ nm, respectivamente. Fase móvel: 30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 μ Bondapak Waters (10 μ m; 3,9 mm x 300 mm).

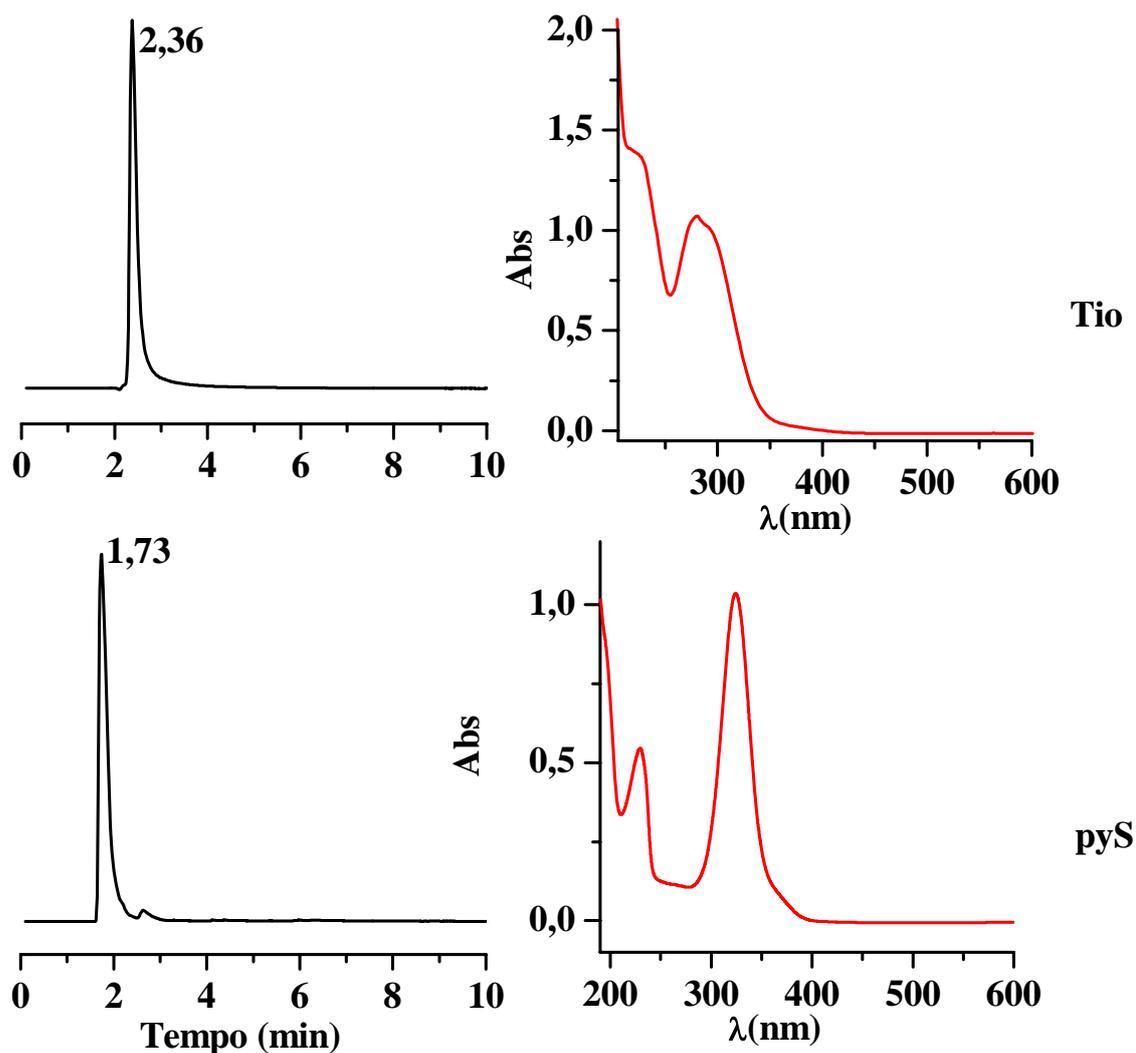


Figura 14 – Cromatogramas, com seus respectivos espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível, dos ligantes Tio e pyS, $\lambda_{\text{analítico}} = 230$ nm, respectivamente. Fase móvel: 30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 μ Bondapak Waters (10 μ m; 3,9 mm x 300 mm).

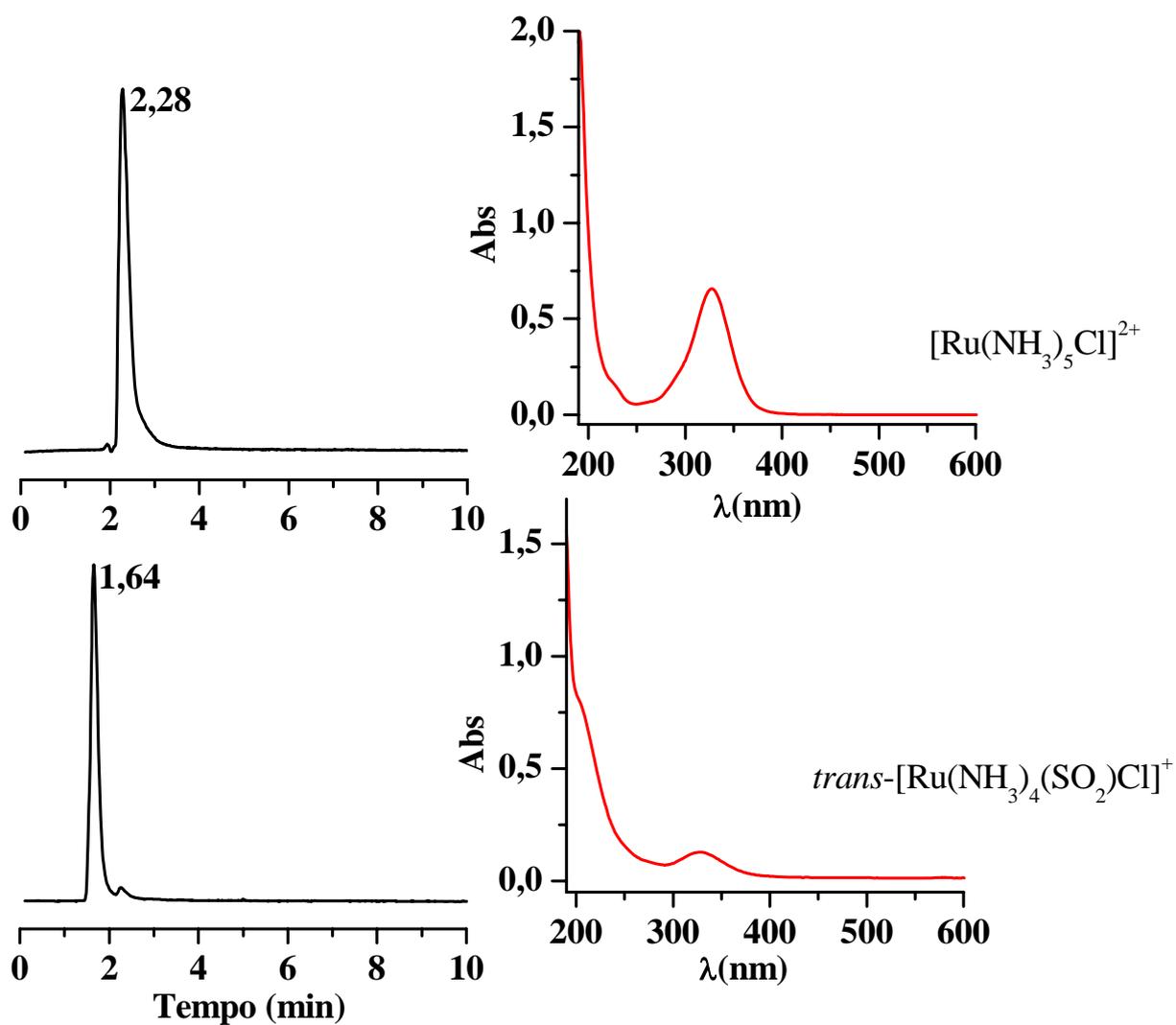


Figura 15 – Cromatogramas, com seus respectivos espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível, dos íons complexos $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2\text{Cl}]^+$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $\lambda_{\text{analítico}} = 340 \text{ nm}$. Fase móvel: 30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 $\mu\text{Bondapak Waters}$ (10 μm ; 3,9 mm x 300 mm).

3.2.7. Eletrodos

a) Caracterização Eletroquímica dos Complexos Sintetizados

A caracterização eletroquímica dos compostos sintetizados foi feita com Platina (Pt), como eletrodo de trabalho, eletrodo de Pt e Ag | AgCl (em solução de acetonitrila contendo PTBA), como auxiliar e referência, respectivamente, de acordo com o sistema ilustrado na Figura 16. O eletrodo de trabalho, antes das varreduras de potencial, era submetido a um processo de polimento com alumina de diferentes granulações até obtenção de uma superfície macroscopicamente especular. Em seguida este era lavado exaustivamente com água bidestilada e colocado em ultrassom por 5 minutos, também em água. Em seguida, o mesmo era imerso em acetonitrila e só, então, colocado na célula eletroquímica. Como referência interna, utilizou-se ferroceno ($\text{Fc}^{+/0}$) cujo potencial foi observado em 0,19 V vs Ag | AgCl. O valor encontrado na literatura para o ferroceno ($\text{Fc}^{+/0}$) em acetonitrila é 0,69 V vs ENH (Eletrodo Normal de Hidrogênio).

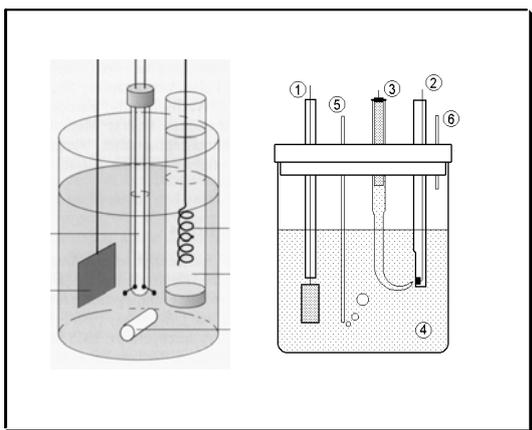


Figura 16 - Representação esquemática de uma célula eletroquímica. Indicados, tem-se: ① eletrodo auxiliar; ② eletrodo de trabalho; ③ eletrodo de referência; ④ solução eletrolítica; ⑤ e ⑥ entrada e saída de gases.

b) Experimento de Dessorção Redutiva

As curvas de dessorção redutiva foram feitas com eletrodo de ouro policristalino (A (geométrica) = $0,0314 \text{ cm}^2$ – BAS), placa de ouro e Ag | AgCl | Cl^- (em KCl 3,5 M – BAS), como auxiliar e referência, respectivamente. A superfície de ouro foi mecanicamente polida com pasta de alumina de granulações variadas até obtenção de uma superfície especular. Procedeu-se, então, lavagens exaustivas com água bidestilada seguidas de “sonicagem”, também em água, por 5 minutos. Antes de cada modificação, os eletrodos foram imersos por 5 minutos em solução “piranha”, lavados com água bidestilada e, em seguida, com o eletrólito suporte, KOH 0,5 M. As medidas foram obtidas por varredura linear de potencial na faixa de 0,0 a $-1,2 \text{ V}$ vs Ag | AgCl | Cl^- .

c) Experimentos de Espectroscopia SERS

Nos experimentos SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) utilizou-se, como eletrodo de trabalho, ouro (99,99%) policristalino de 0,07 cm² de área geométrica suportado em célula de teflon, conforme ilustração da Figura 17. O procedimento de limpeza do eletrodo de trabalho foi o mesmo descrito no item 3.2.7.b) sendo a superfície, no final deste, seca com fluxo de nitrogênio. Foram utilizadas placa de Pt e eletrodo de Ag|AgCl|Cl⁻ (em KCl 3,5 M) como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente.

Após a limpeza do eletrodo de ouro, procedeu-se à ativação da superfície através de 25 ciclos de oxidação-redução em solução de KCl 0,1 M na faixa de potencial de -0,3 a 1,3 V vs Ag|AgCl|Cl⁻, a 100 mV s⁻¹.

Os experimentos SERS foram realizados com a colaboração e orientação da Professora Márcia Laudelina Arruda Temperini (Instituto de Química/Universidade de São Paulo/São Paulo).

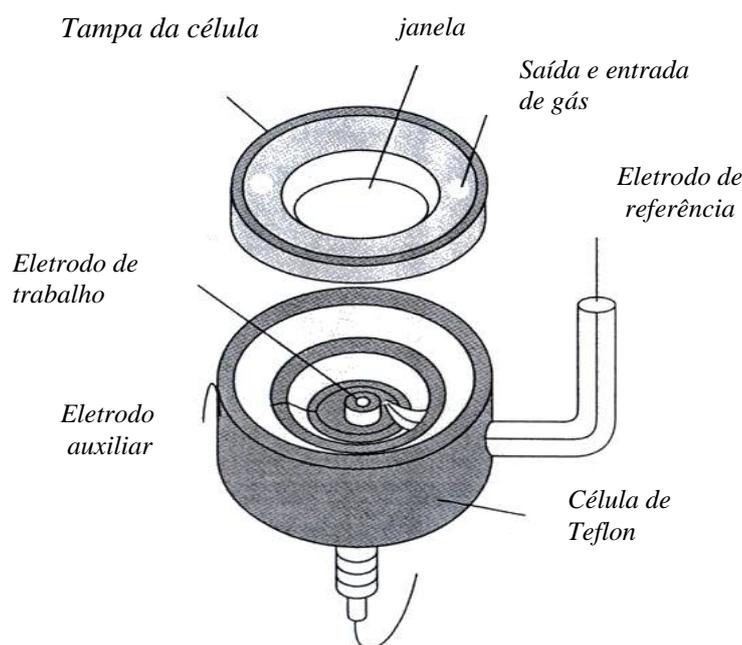


Figura 17 – Esquema da célula espectroeletródica utilizada para obtenção dos espectros SERS no sistema Raman 3000 Renishaw.

d) Experimentos de Eletroquímica do Citocromo c

As superfícies de ouro policristalino modificadas com os complexos isolados foram utilizadas como eletrodos de trabalho na obtenção dos dados eletroquímicos do sistema Fe^{III/II} da metaloproteína cyt c. Após realização do procedimento de limpeza descrito no item 3.2.7.b), a modificação era realizada por simples imersão durante 30 minutos em soluções aquosas 2,0 mM dos respectivos modificadores.

3.3– Sínteses dos Complexos:

Os complexos de partida [Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂, *trans*-[Ru(NH₃)₄SO₂Cl]Cl e *trans*-[Ru^{III}(CNpy)(NH₃)₄(SO₄)]Cl foram sintetizados de acordo com métodos citados na literatura[49,50,51].

3.3.1. Síntese de Complexos do tipo *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(L)](PF₆)₂:

100 mg (0,247 mmol) do complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(SO₄)]Cl foram dissolvidos em 3 mL de água bidestilada com borbulamento de argônio e presença de Zn/Hg para redução do centro metálico. A adição de 0,291 mmol (32 mg do ligante pyS, 30,34 mg do ligante 1,4-dt ou 40,21 mg do ligante Tio) deu-se após 20 minutos. A reação seguiu por 2 horas sob forte agitação e fluxo de argônio. A precipitação deu-se por adição de NH₄PF₆. Os precipitados foram filtrados em funil de placa porosa, lavados com etanol (L = pyS e Tio) ou acetona (L = 1,4-dt) e estocados sob vácuo. Rendimentos experimentais: 55% (L = pyS); 32% (L = 1,4-dt), 47% (L = Tio).

3.4 – Estimativa de custo dos reagentes e produtos no processo sintético*:

Descrição	Marca	Código	Quant.	Unid.	Preço (R\$)**
1,4-ditiano	Aldrich	D217700	5	g	128,00
4-mercaptopiridina	Aldrich	148202	1	g	113,00
4-cianopiridina	Fluka	206229	100	g	46,00
Tionicotinamida	Aldrich	T3,165-8	100	g	87,88
Tricloreto de Rutênio	Aldrich	D217700	1	g	105,00
Hexafluorofosfato de Amônio	Aldrich	21659	5	g	57,30
Hidrato de hidrazina	Fluka	53855	1	L	304,00
Ácido Clorídrico	Acros	42379	1	L	50,16
Peróxido de hidrogênio	Synth	-	1	L	63,80
Metabissulfito de sódio	Acros	20287	25	g	158,18
Sulfito de sódio	Acros	42443	25	g	31,02
Hidrogenocarbonato de sódio	-	-	500	g	7,10
Ácido sulfúrico	Merck	-	1	L	40,76
Acetona	Synth	-	1	L	15,62
Etanol	Synth	-	1	L	10,90
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (SO ₂)Cl]Cl ₂	-	-	1	g	292,86
<i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (CNpy)(SO ₄)]Cl	-	-	100	mg	48,83
<i>trans</i> - [Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)](PF ₆) ₂	-	-	100	mg	197,60
<i>trans</i> - [Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4dt)](PF ₆) ₂	-	-	100	mg	275,92
<i>trans</i> - [Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)](PF ₆) ₂	-	-	100	mg	114,25

* Tempo de síntese (considerando a síntese dos complexos de partida): 33h.

**Valores convertido em 06/03/2006.

*SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ELETROATIVIDADE DE
SAMS FORMADAS COM COMPOSTOS CATIONICOS DE
TETRAAMINAS DE RUTÊNIO*

RESULTADOS

E

DISCUSSÃO



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1 – Caracterização dos Complexos:

4.1.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE):

A cromatografia líquida de alta eficiência é a mais usada de todas as técnicas analíticas de separação[52]. As razões para o uso do método é a sua sensibilidade, a fácil adaptação para determinações quantitativas acuradas, sua adequação à separação de espécies não-voláteis ou termicamente frágeis e, acima de tudo, sua ampla aplicabilidade a substâncias de grande interesse para a indústria e para muitos campos da ciência. Durante os últimos anos, o desenvolvimento de colunas mais eficientes e o aumento da variedade de técnicas de detecção têm tornado a CLAE uma ferramenta ainda mais adequada para separação e determinação de complexos metálicos[53-56].

A cromatografia líquida de alta eficiência foi empregada em nossos estudos na avaliação do grau de pureza dos reagentes e produtos utilizados neste trabalho. A análise cromatográfica dos compostos *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(pyS)](PF₆)₂, *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(Tio)](PF₆)₂ foi realizada, previamente às demais caracterizações. Os cromatogramas são mostrados na Figura 18, 19 e 20, respectivamente.

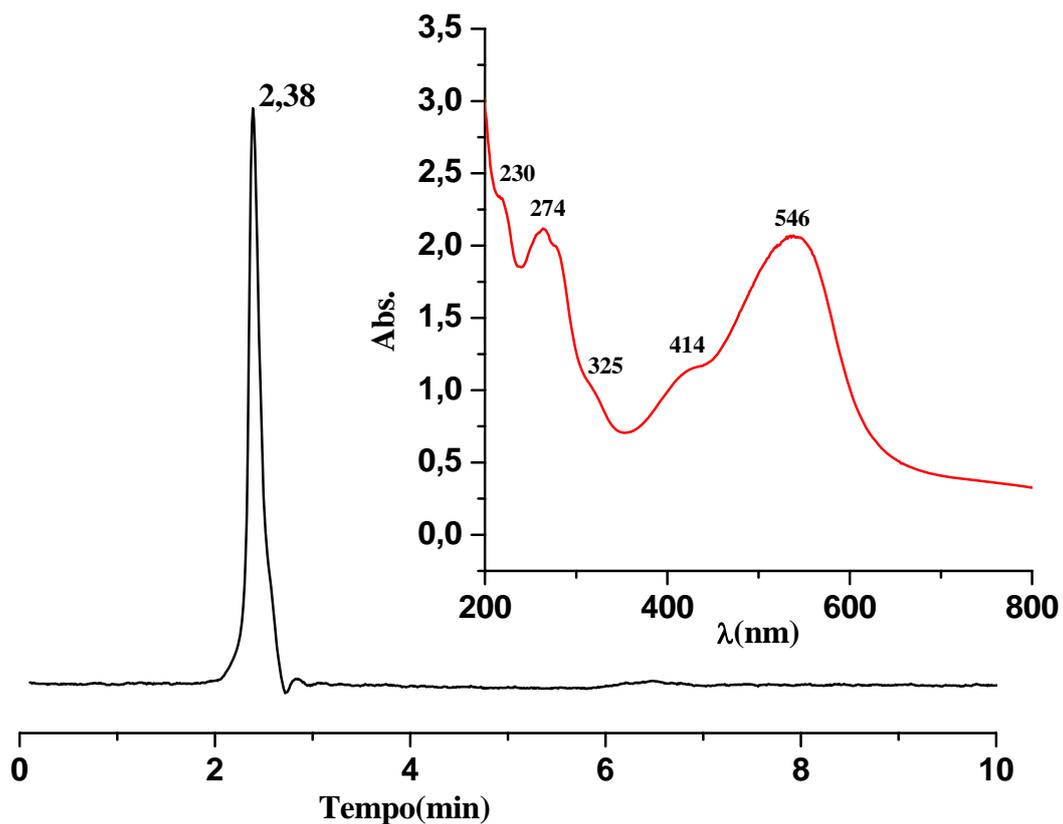


Figura 18 – Cromatograma, com seu respectivo espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível, do complexo *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺. Fase móvel: 30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 *μBondapak Waters* (10 μ m; 3,9 mm x 300 mm).

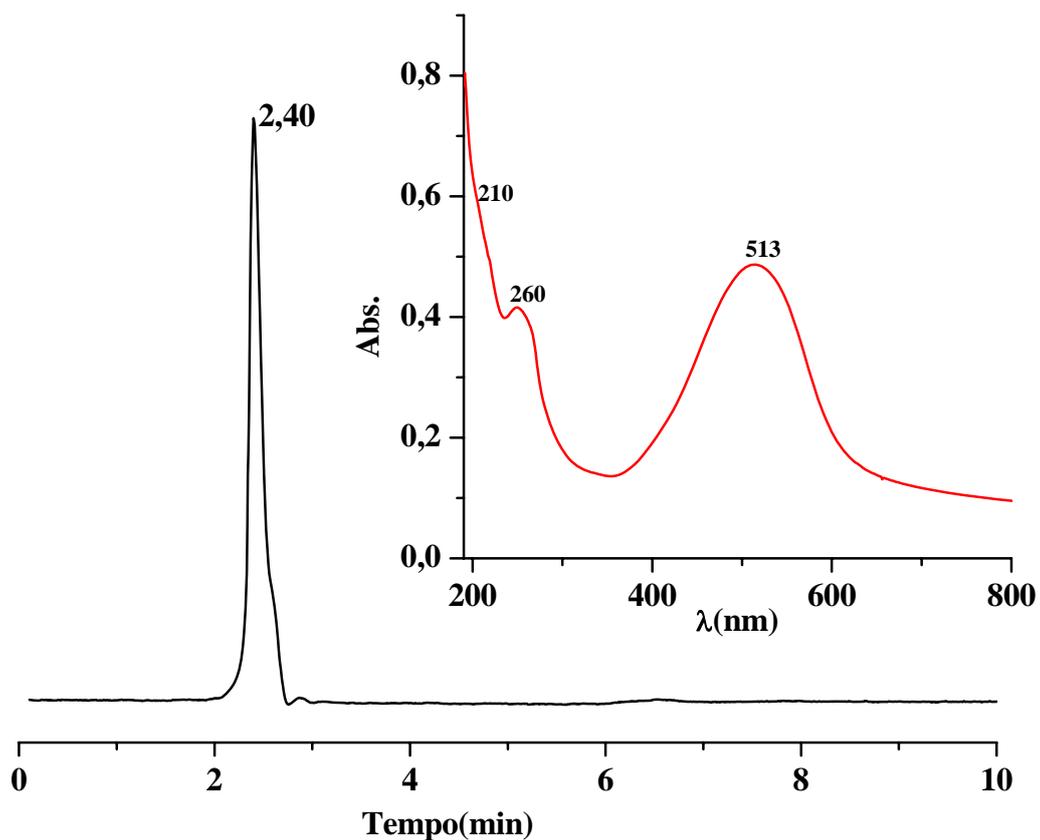


Figura 19 – Cromatograma, com seu respectivo espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível, do complexo *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺. Fase móvel: 30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 *μBondapak Waters* (10μm; 3,9 mm x 300 mm).

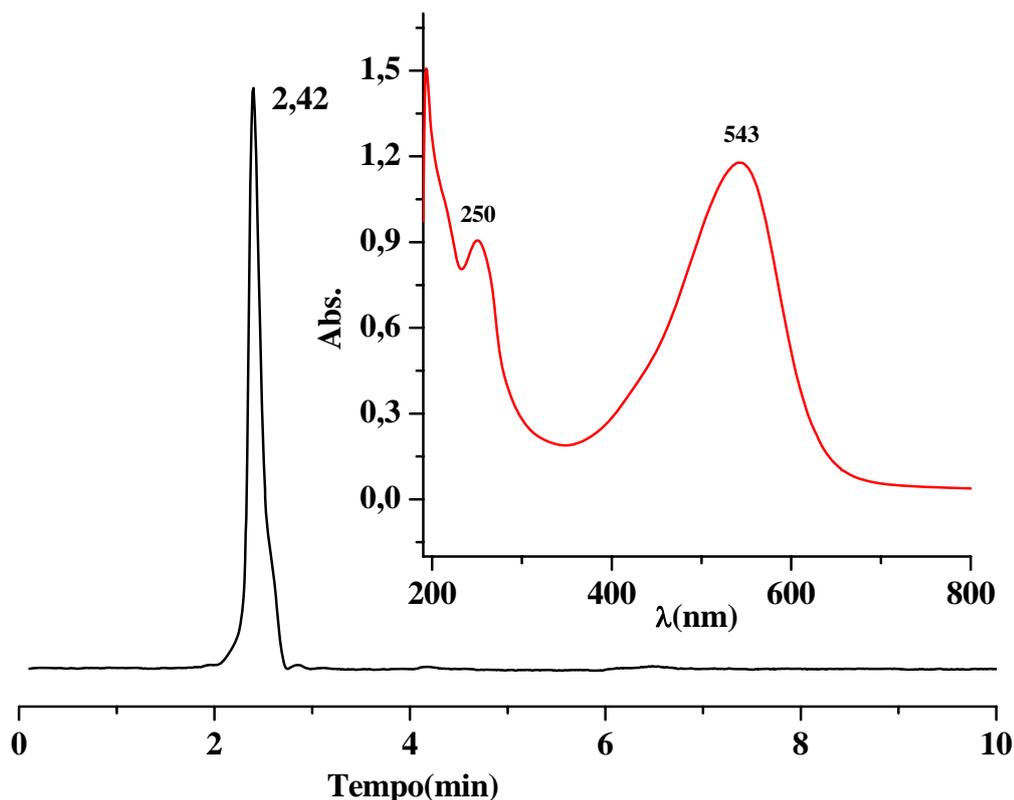


Figura 20 – Cromatograma, com seu respectivo espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível, do complexo $trans-[Ru^{II}(CNpy)(NH_3)_4(Tio)]^{2+}$. Fase móvel: 30/70% acetonitrila/água, fluxo de 1 mL/min, coluna C-18 μ Bondapak Waters (10 μ m; 3,9 mm x 300 mm).

Os experimentos cromatográficos foram monitorados por espectroscopia eletrônica, utilizando-se comprimentos de onda 500 e 320 nm. Nas análises, utilizou-se como fase móvel, 30/70% acetonitrila/água. Nas Figuras 18, 19 e 20 podemos observar a presença de picos finos e únicos com tempos de retenção (t_r) de 2,38 minutos (min) para o complexo $trans-[Ru^{II}(CNpy)(NH_3)_4(pyS)]^{2+}$, 2,40 min para $trans-[Ru^{II}(CNpy)(NH_3)_4(1,4-dt)]^{2+}$ e 2,42 min para $trans-[Ru^{II}(CNpy)(NH_3)_4(Tio)]^{2+}$ e espectros eletrônicos característicos dos respectivos compostos. Os baixos valores observados dos tempos de retenção indicam o caráter hidrofílico destes complexos. A presença de apenas um pico sugere o elevado grau de pureza destes compostos. Embora os tempos de retenção dos complexos em estudo estão próximos dos tempos de retenção dos complexos de partida e dos ligantes respectivos, o detector de UV-Vis acoplado ao equipamento de CLAE, mostra os espectros característicos referentes aos complexos.

Os tempos de retenção dos complexos, dos ligantes e dos compostos de partida em estudo estão resumidos na Tabela 03.

Tabela 03 – Tempos de Retenção dos compostos em estudo.

Complexo	Tempo de Retenção (min)
4-CNpy	3,75
1,4-dt	2,47
Tio	2,36
pyS	1,73
[Ru(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	2,28
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ SO ₂ Cl]Cl	1,64
<i>trans</i> -[Ru ^{II} (CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)](PF ₆) ₂	2,38
<i>trans</i> -[Ru ^{II} (CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)](PF ₆) ₂	2,40
<i>trans</i> -[Ru ^{II} (CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)](PF ₆) ₂	2,42

4.1.2. Microanálise:

Após constatada a pureza dos produtos obtidos, as análises elementares de hidrogênio, carbono, nitrogênio e enxofre dos compostos sintetizados foram efetuadas por procedimentos microanalíticos. Os resultados estão relacionados na Tabela 04 e são consistentes com as formulações propostas.

Tabela 04 – Resultados das análises elementares dos complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)](PF₆)₂, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)](PF₆)₂

Composição percentual	<i>Trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)](PF ₆) ₂ ·3H ₂ O		<i>Trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)](PF ₆) ₂ ·3H ₂ O		<i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)](PF ₆) ₂ ·3H ₂ O	
	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
%C	18,01	18,15	15,63	16,27	19,69	19,07
%N	12,20	13,47	12,47	11,39	13,69	14,83
%H	3,02	2,75	3,86	3,25	2,53	2,91
%S	5,05	4,51	9,49	8,91	5,04	4,24

4.1.3. Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Visível e Ultravioleta:

Os espectros eletrônicos de complexos do tipo $trans-[Ru(NH_3)_4L_1L_2]^{n+}$ apresentam, geralmente, quatro tipos característicos de bandas de transições eletrônicas em seus espectros[57,58]:

1. Transições de Campo Ligante ($d \rightarrow d$) – Ocorrem entre níveis de energia originados pelo desdobramento dos orbitais d do íon metálico, decorrentes das interações eletrostáticas com os ligantes.
2. Transições de Transferência de Carga Ligante-Metal – Ocorrem devido às transferências de densidade eletrônica dos orbitais dos ligantes para os orbitais de energia apropriadas no metal.
3. Transições de Transferência de Carga Metal-Ligante – Ocorrem devido às transferências de elétrons nos orbitais $d\pi$ do metal para os orbitais de energia apropriadas nos ligantes.
4. Transições Internas dos Ligantes – São geralmente provenientes das transições $\pi^* \leftarrow n$ e $\pi^* \leftarrow \pi$ que os ligantes livres de coordenação apresentam.

Transições de Campo Ligante ($d \rightarrow d$)

A simetria octaédrica do íon complexo $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ origina um desdobramento dos orbitais d do íon metálico em dois grupos, e_g e t_{2g} . Quando a simetria é reduzida de O_h para C_{4v} , no caso dos íons complexos $trans-[Ru(NH_3)_4L_1L_2]^{n+}$, os orbitais e_g e t_{2g} , desdobram-se em e e b_2 ; e a_1 e b_1 , respectivamente, conforme a Figura 21.

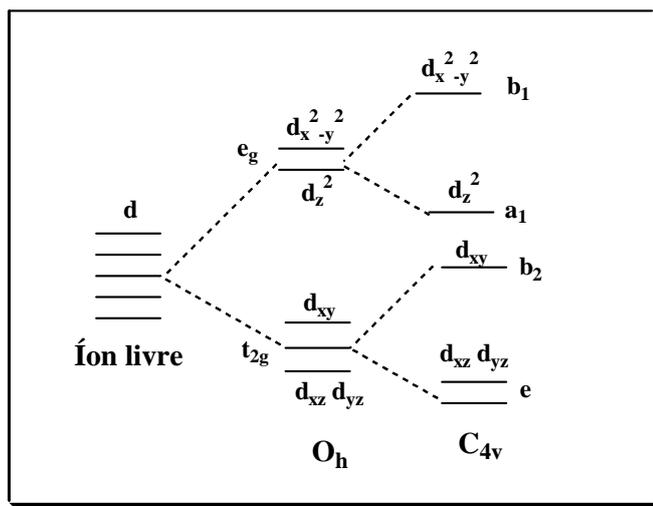


Figura 21 – Diagrama dos orbitais d em campos de simetria O_h e C_{4v} .

No sistema *trans*-[Ru(CNPy)(NH₃)₄L]²⁺, onde L = pyS, 1,4-dt e Tio, o íon metálico central possui configuração eletrônica 5d⁶ o qual, considerando micro-simetria C_{4v}, apresenta configuração (e)⁴(b₂)² correspondente ao estado fundamental designado pelo termo ¹A₁. Os termos espectroscópicos originados das configurações excitadas são, em ordem crescente de energia: ¹E₁, ¹A₂, ¹B₂ e ¹E₂. Neste sistema as únicas transições permitidas por spin e simetria são aquelas representadas pela transição ¹A₁ → ¹E[59-61]. Portanto, espera-se teoricamente duas transições eletrônicas do tipo *d-d*. A transição ¹A₁ → ¹E₂, no entanto, é pouco provável que ocorra, em vista de ser energeticamente desfavorável[60]. O desdobramento dos níveis e termos mostrados na Figura 21 depende do sentido da distorção tetragonal ao longo do eixo z do complexo, pois é justamente nesta posição que se situam os ligantes L nestes sistemas. KAMEKE e colaboradores[62], investigando o espectro eletrônico do íon complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(pz)₂] em água, onde pz é o ligante pirazina, observaram apenas uma banda indicativa de transição *d-d* em 385 nm com absorvidade molar 1 x 10⁻³ M⁻¹cm⁻¹, atribuída a uma transição ¹A₁ → ¹E₂, por se tratar de uma banda pouca intensa. As bandas *d-d* tornam-se difíceis ser observadas nos sistemas onde existam transições do tipo transferência de carga, por possuírem absorvidade molar intensa superpõem as bandas características *d-d*.

Transições de Transferência de Carga

Uma das peculiaridades dos íons de metais de transição é o fato de os mesmos originarem uma grande variedade de cores. Essas cores surgem devido à absorção de parte do espectro visível pelos íons e seus grupos ligantes associados. Apesar das cores em compostos inorgânicos serem, geralmente, associadas à presença de subníveis *d* semipreenchidos, há muitos compostos intensamente coloridos que apresentam configurações d⁰ ou d¹⁰. Como exemplo, podemos citar iodeto de mercúrio (II) (marrom avermelhado, d¹⁰, o íon permanganato (IV) (púrpura intenso, d⁰), entre outros. Nesses casos, a cor aparece, pelo menos em parte, em consequência da absorção de luz que ocorre quando um elétron é transferido de um orbital localizado no ligante para um orbital localizado no metal, LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer*) ou do orbital localizado no metal para um orbital localizado no ligante, MLCT (*Metal to Ligand Charge Transfer*)[58]. O processo não é restrito às configurações d⁰ ou d¹⁰, ocorrendo freqüentemente em complexos de metais de transição. Para que estas interações ocorram

deve-se ter orbitais de simetrias apropriadas no ligante e no metal, com diferenças de energia não muito altas e com recobrimento dos orbitais diferentes de zero. As bandas de transferência de carga, diferentemente das transições do tipo *d-d*, são, geralmente, muito intensas e exibem dependência quanto à natureza do solvente (solvatcromismo)[58].

Transições Internas dos Ligantes

Em compostos heterocíclicos saturados com um par de elétrons livre, a absorção na região do ultravioleta provém, originalmente, da promoção de um elétron não ligante para um orbital σ antiligante, $\sigma^* \leftarrow n$ [63,64]. Compostos cíclicos com dois átomos de enxofre, como por exemplo, o ligante 1,4-dt, em posições equivalentes no anel, apresentam apenas uma absorção com o dobro de intensidade verificada nos compostos com apenas um heteroátomo. Em compostos derivados piridínicos são observadas transições do tipo $\pi^* \leftarrow n$ e $\pi^* \leftarrow \pi$ [60].

Os espectros dos ligantes CNpy, pyS, 1,4-dt e Tio encontram-se ilustrados nas Figuras 22, 23, 24 e 25. As bandas observadas nos espectros dos ligantes CNpy e pyS na região de 200 a 350 nm são atribuídas[51,65] às transições intraligantes do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$. O ligante 1,4-dt apresenta apenas uma absorção em 204 nm o que é consistente com a observação genérica de que compostos cíclicos contendo dois átomos de enxofre possuem apenas uma absorção nessa região[63,66]. Os espectros eletrônicos dos compostos tioamida-piridínicos apresentam, em geral, três bandas[67,68], cujas regiões e atribuições são as seguintes:

- a) A banda em 292 nm, uma banda muito intensa, denominada banda K, é atribuída à transição $\pi^* \leftarrow \pi$ do grupo tiocarbonila;
- b) A banda em 281 nm, denominada banda B, atribuída por HOSOYA[69] a uma transição do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$ do anel piridínico. Esta banda encontra-se nitidamente separada das anteriores nos espectros das tiopicolinamidas. No caso, entretanto, da tionicotinamida essa separação é menos acentuada. Já no espectro da isotionicotinamida uma única banda é observada, provavelmente devido à superposição destas bandas.

Os espectros das amidas correspondentes exibem tipicamente uma banda em aproximadamente 230 nm, atribuída à transição $\pi^* \leftarrow \pi$ do anel piridínico[69].

Os espectros de absorção eletrônica do ligante tionicotinamida, apresentam absorções máximas em 292 nm e 281 nm, atribuídas às bandas K e B, respectivamente[69].

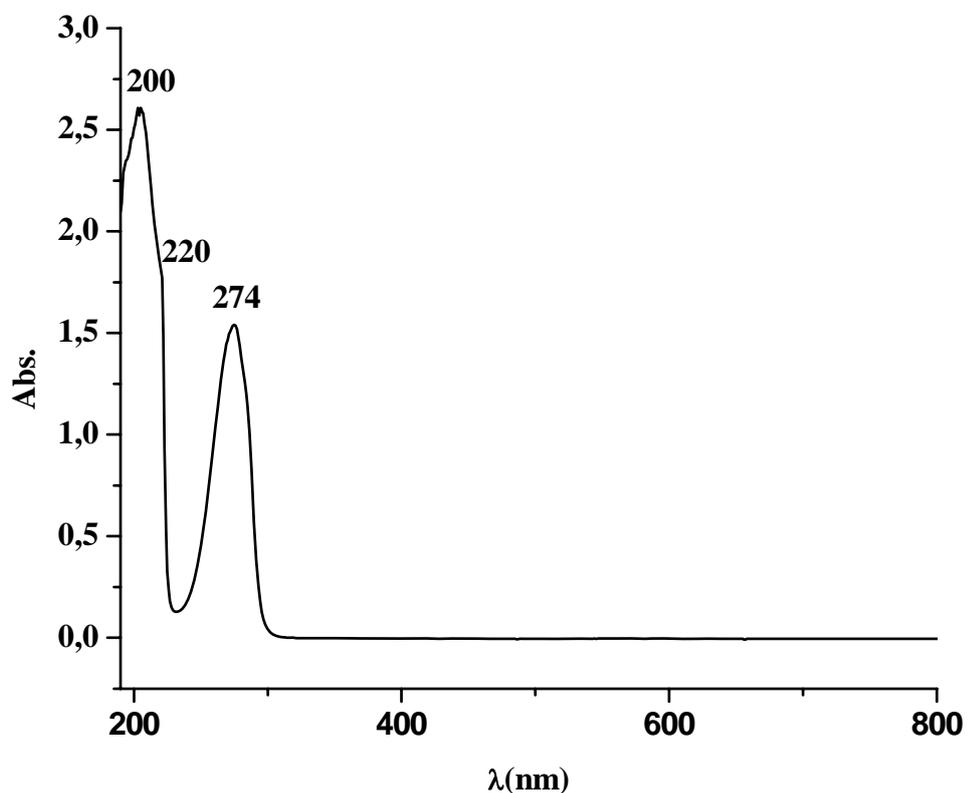


Figura 22 - Espectro eletrônico em água do ligante CNpy, concentração: $2,1 \times 10^{-4}$ M.

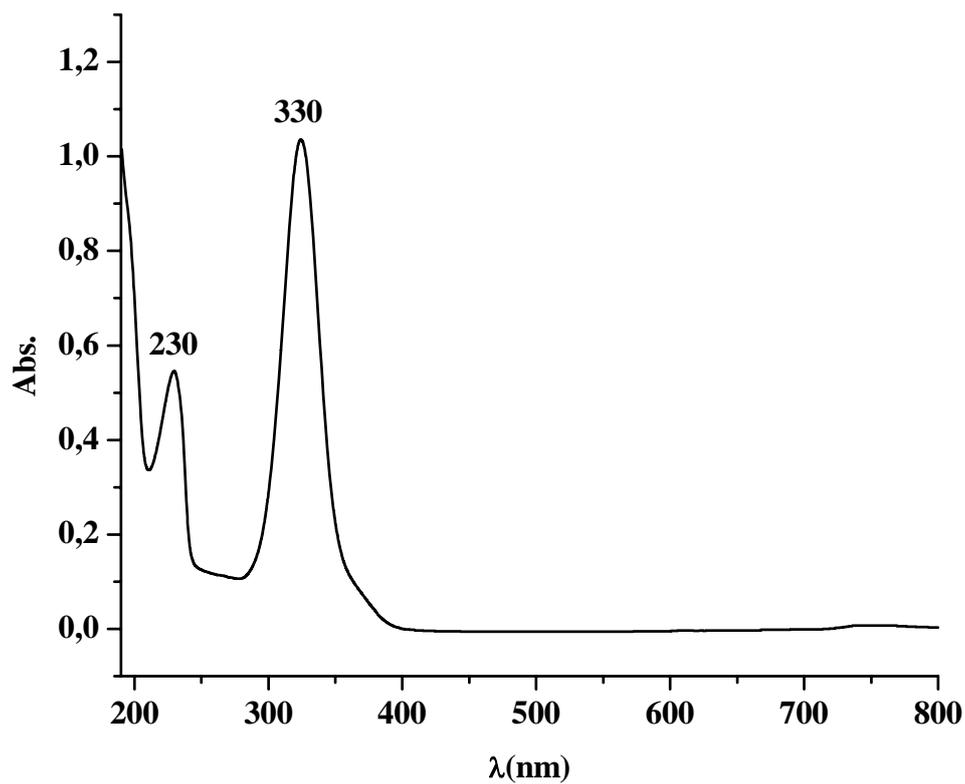


Figura 23 - Espectro eletrônico em água do ligante pyS, concentração: $4,6 \times 10^{-4}$ M.

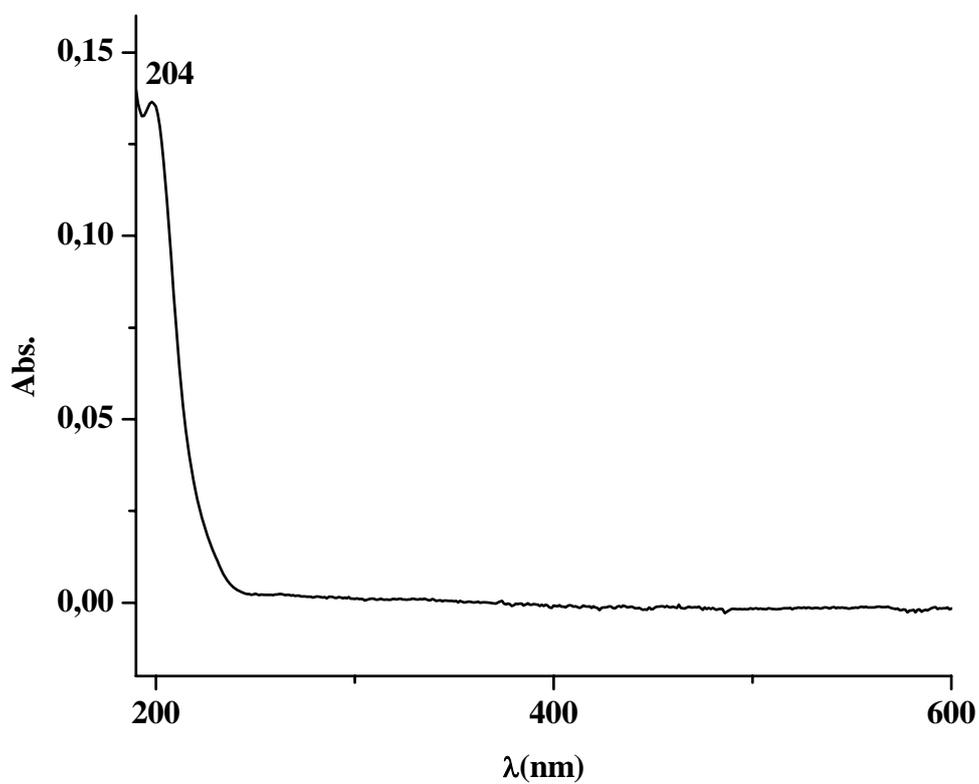


Figura 24 - Espectro eletrônico em água do ligante 1,4-dt, concentração: 9×10^{-4} M.

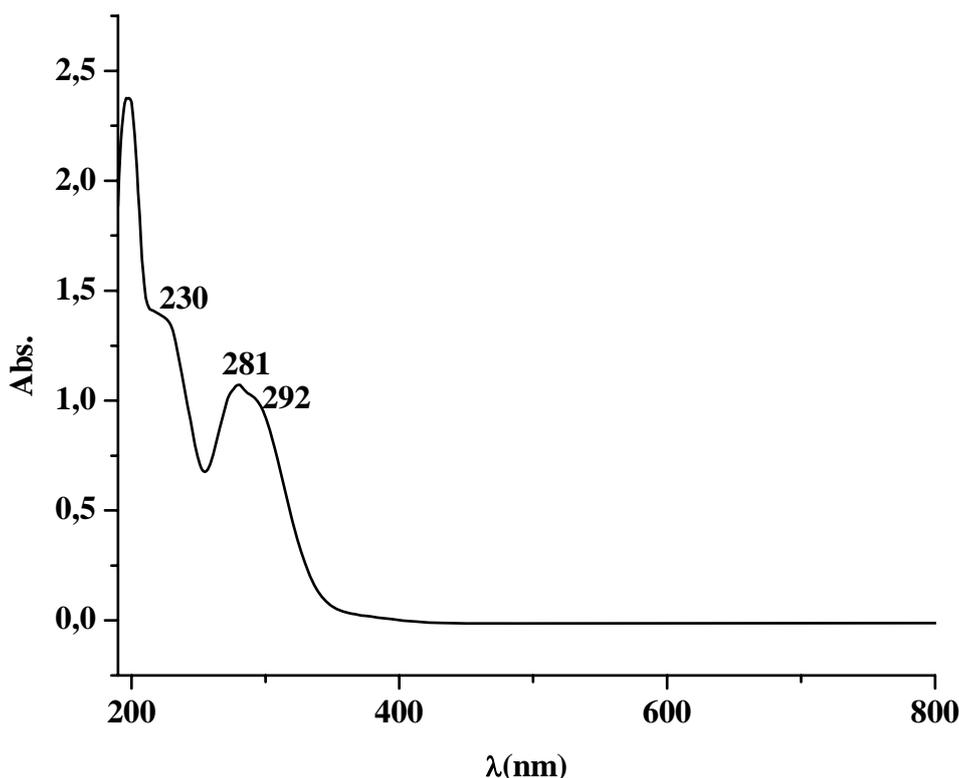


Figura 25 - Espectro eletrônico em água do ligante Tio, concentração: $2,3 \times 10^{-4}$ M.

Para fins de correlação, os espectros dos complexos de partida *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^+$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ foram obtidos e encontram-se ilustrados na Figura 26.

A banda em 337 nm observada no espectro do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^+$ é atribuída à transição de transferência de carga do tipo ligante-metal (LMCT) do íon SO_4^{2-} para o Ru^{III} [51].

A redução do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^+$ em solução aquosa contendo Zn/Hg induz a reação de substituição do ligante SO_4^{2-} por água formando o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Após redução observa-se o desaparecimento da banda em 337 nm, uma vez que, reduzindo-se o centro metálico de $\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$, não há transição do tipo LMCT. Uma nova banda em 500 nm é observada sendo atribuída à transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT), $(\text{CNpy}) \text{ p}\pi^* \leftarrow \text{d}\pi (\text{Ru}^{\text{II}})$.

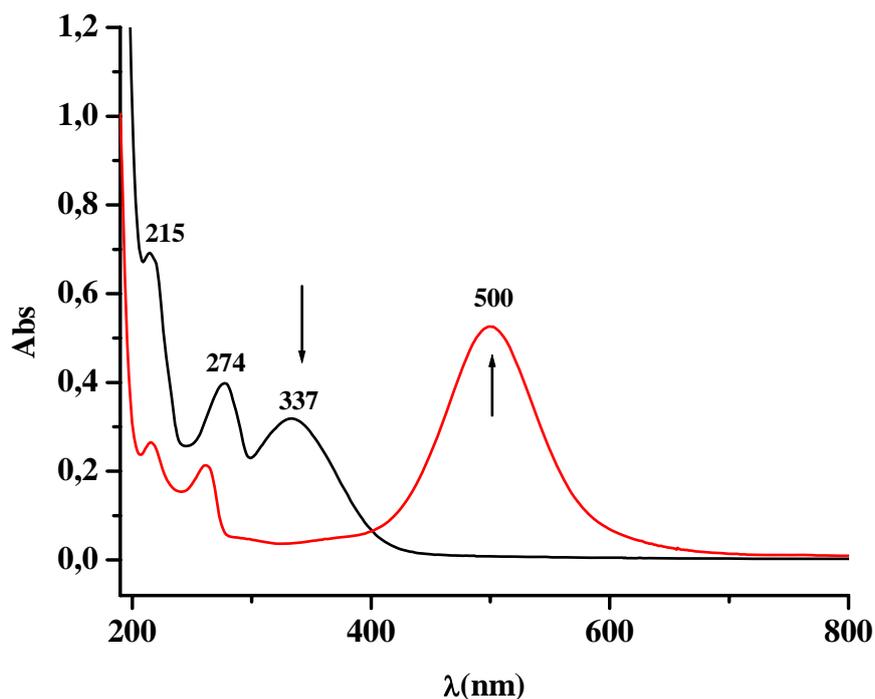


Figura 26 –Espectros eletrônicos dos íons complexos em água (—) *trans*-[Ru^{III}(CNpy)(NH₃)₄(SO₄)]⁺, Concentração: 1,4 x 10⁻⁴M e (—) do complexo *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(H₂O)]²⁺.

A análise dos espectros dos íons complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ foi feita de forma comparativa com sistemas semelhantes publicados na literatura[70,71]. Os espectros eletrônicos dessas espécies encontram-se ilustrados nas Figuras 27, 28 e 29, respectivamente. Os espectros apresentam deslocamentos para o vermelho, da banda observada em 500 nm no espectro do complexo de partida *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(H₂O)]²⁺. Esse deslocamento ocorre após a substituição da molécula de água por um ligante derivado piridínico. Esse resultado, foi também observado por ISIED e colaboradores[72] ao estudar a substituição da água por isonicotinamida no complexo *trans*-[Ru(py)(NH₃)₄(isn)]²⁺.

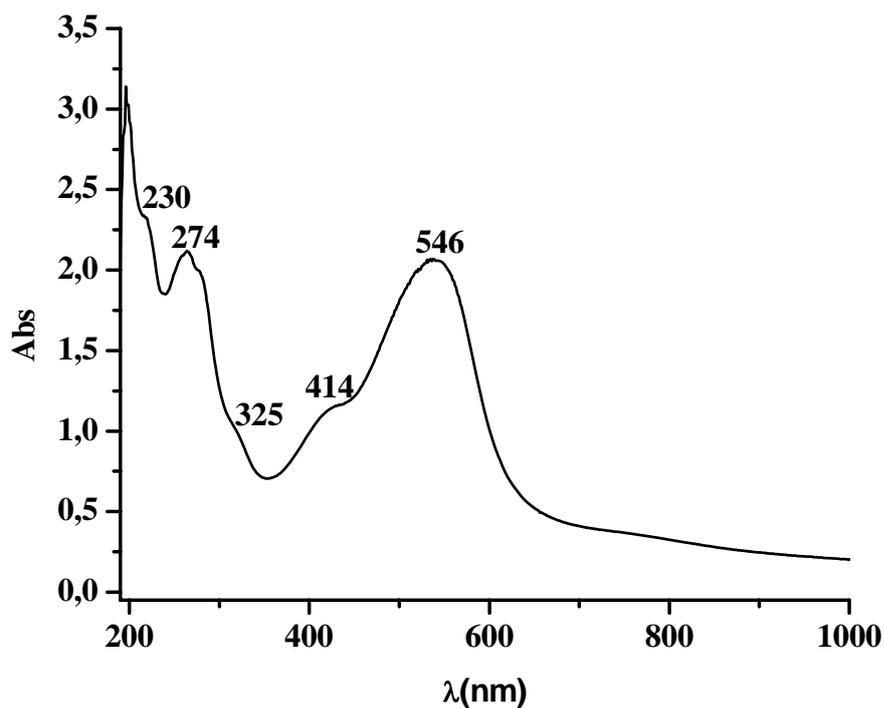


Figura 27 – Espectro eletrônico do íon complexo $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(pyS)]^{2+}$ em acetonitrila. Concentração: $1,6 \times 10^{-4}$ M.

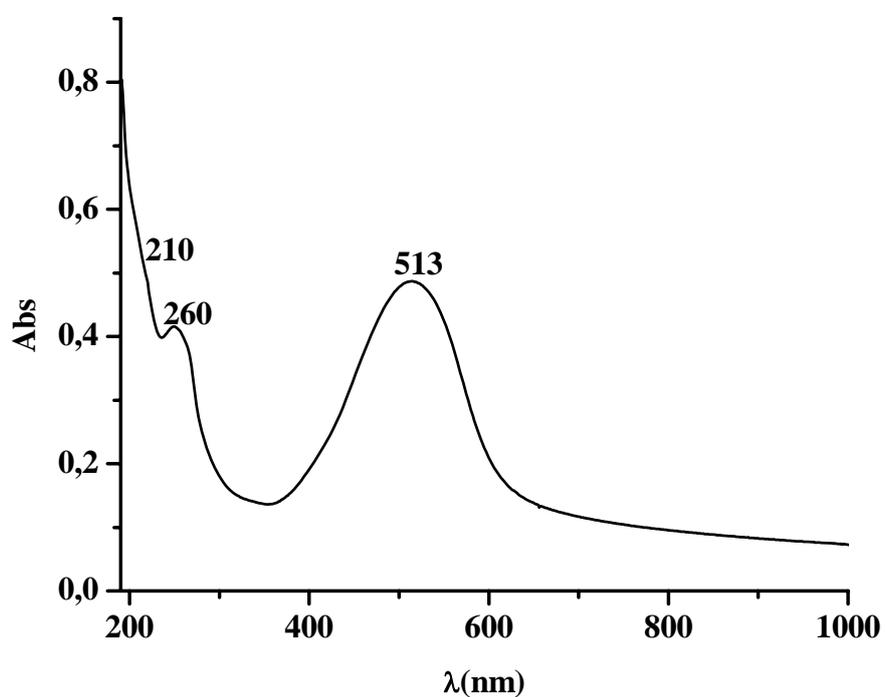


Figura 28 – Espectro eletrônico do íon complexo $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(1,4-dt)]^{2+}$ em acetonitrila. Concentração: $2,2 \times 10^{-4}$ M.

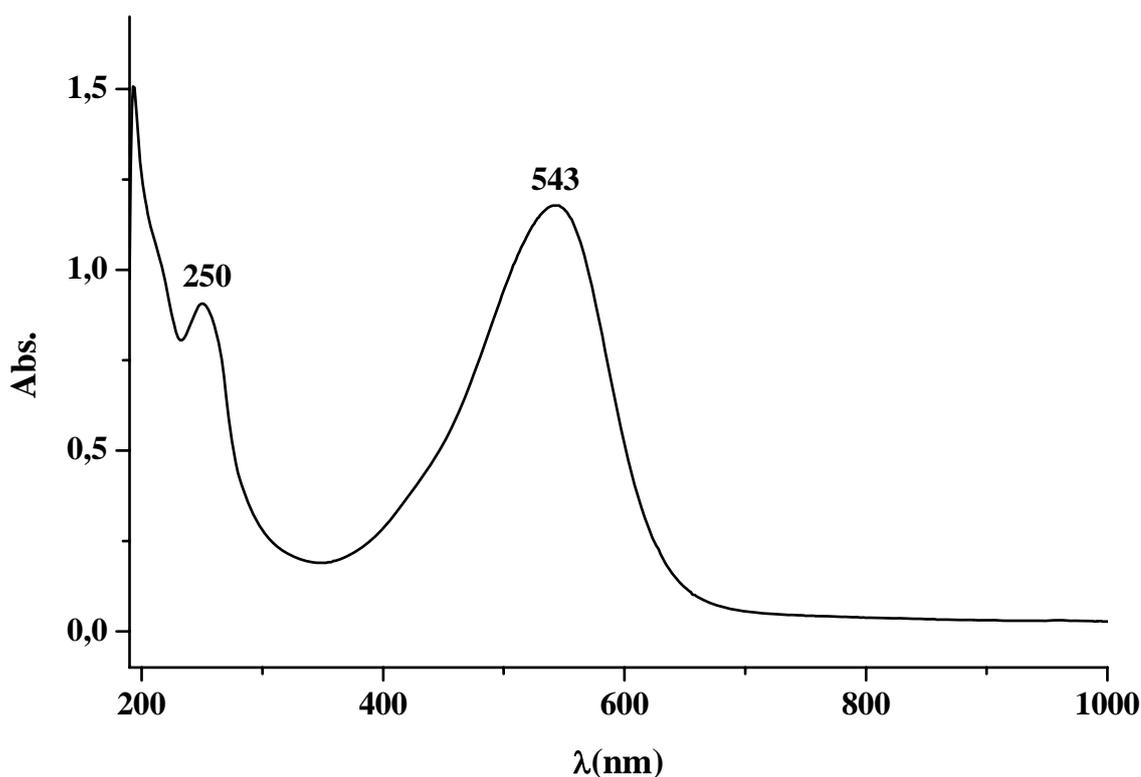


Figura 29 – Espectro eletrônico do íon complexo $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(Tio)]^{2+}$ em acetonitrila. Concentração: $2,5 \times 10^{-4}$ M.

As bandas observada em 414 e 546 nm no espectro do complexo $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(pyS)]^{2+}$, Figura 27, são atribuídas à transições do tipo MLCT, (pyS) $p\pi^* \leftarrow d\pi (Ru^{II})$ e (CNpy) $p\pi^* \leftarrow d\pi (Ru^{II})$. A Tabela 05 apresenta os valores de comprimentos de onda (λ) e coeficientes de extinção molar para alguns dos solventes utilizados. Resultados publicados na literatura para sistemas similares[73] apresentam transições distintas na região do visível quando há mais de um ligante piridínico coordenado ao íon metálico central.

Tabela 05 – Dados de UV-Visível para os íons complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺.

Complexo	λ, nm ($\epsilon, \text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$)		Tentativa de Atribuição [51, 65, 63, 67, 68, 70, 71, 72, 73]
	Água	Acetonitrila	
<i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)] ²⁺	210 (1,99 x 10 ⁴)	210(1,81 x 10 ⁴)	Intraligante $\pi^* \leftarrow \pi$ 1,4-dt
	260 (9,29 x 10 ³)	260(1,85 x 10 ³)	Intraligante $\pi^* \leftarrow \pi$ CNPy
	557 (1,60 x 10 ⁴)	513(2,24 x 10 ⁴)	MLCT $\pi^* \text{CNPy} \leftarrow d\pi \text{R}^{\text{II}}$
<i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)] ²⁺	268 (1,80 x 10 ⁴)	250 (9,4 x 10 ³)	Intraligante $\pi^* \leftarrow \pi$ CNPy
	295 (2,40 x 10 ⁴)	–	Intraligante $\pi^* \leftarrow \pi$ Tio
	550 (1,87 x 10 ⁴)	543 (3,4 x 10 ³)	MLCT $\pi^* \text{CNPy} \leftarrow d\pi \text{R}^{\text{II}}$
<i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)] ²⁺	230 (2,04 x 10 ⁴)	230(3,23 x 10 ⁴)	Intraligante $\pi^* \leftarrow \pi$ pyS
	274 (1,14 x 10 ⁴)	274(1,42 x 10 ⁴)	Intraligante $\pi^* \leftarrow \pi$ CNPy
	329 (2,99 x 10 ³)	325(2,02 x 10 ³)	Intraligante $\pi^* \leftarrow \pi$ pyS
	–	414(5,78 x 10 ³)	MLCT $\pi^* \text{pyS} \leftarrow d\pi \text{Ru}^{\text{II}}$
	542 (1,23 x 10 ⁴)	546(1,65 x 10 ⁴)	MLCT $\pi^* \text{CNPy} \leftarrow d\pi \text{R}^{\text{II}}$

No espectro do íon complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺, Figura 28, a banda MLCT envolvendo a transição do tipo $\pi^* \text{CNPy} \leftarrow d\pi \text{Ru}^{\text{II}}$ é observada em 513 nm em acetonitrila. Esta transição é observada em 543 nm no espectro do íon complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ também em acetonitrila, Figura 29. Nesse caso, embora o centro metálico encontra-se coordenado a dois ligantes piridínicos, apenas uma banda é observada na região do visível. Por se tratar de uma absorção intensa, sugere-se que o segundo máximo esteja encoberto.

4.1.4. Espectroscopia Vibracional Raman e na Região do Infravermelho:

A espectroscopia vibracional é uma técnica de análise na qual se utiliza radiação eletromagnética para testar o comportamento vibracional de moléculas observando-se a absorção ou espalhamento dessa radiação. Esta, tem sido utilizada como técnica para análises tanto qualitativa quanto quantitativa, sendo extremamente útil na elucidação de eventos que podem ser associados ao movimento vibracional, tais como a identificação de grupos químicos, tautômeros, interações intermoleculares, modos de coordenação em complexos metálicos e outros[74-76].

A espectroscopia Raman apresenta uma série de vantagens sobre a espectroscopia de absorção no infravermelho, sendo que as principais são a facilidade de obtenção de espectros em meio aquoso e a possibilidade de se lançar mão de recursos adicionais, tais como o efeito Raman ressonante[77] e SERS[78]. Adicionalmente, a espectroscopia Raman é uma técnica de investigação não destrutiva. Essa possibilidade vem sendo explorada, por exemplo, no estudo de obras de arte[79] e em pesquisa biomédica, por permitir o estudo de tecidos “*in vivo*”[80].

Ligantes

O estudo por espectroscopia Raman e na região do infravermelho, foi realizado no intuito de se avaliar, principalmente, a integridade do ligante após sua coordenação aos centros metálicos. A obtenção dos espectros Raman destes compostos é de fundamental importância para que se possa fazer correlações posteriores com os estudos SERS dos filmes formados sobre eletrodos metálicos.

Os espectros vibracionais, infravermelho e Raman no estado sólido, dos ligantes CNpy, pyS, encontram-se ilustrados nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

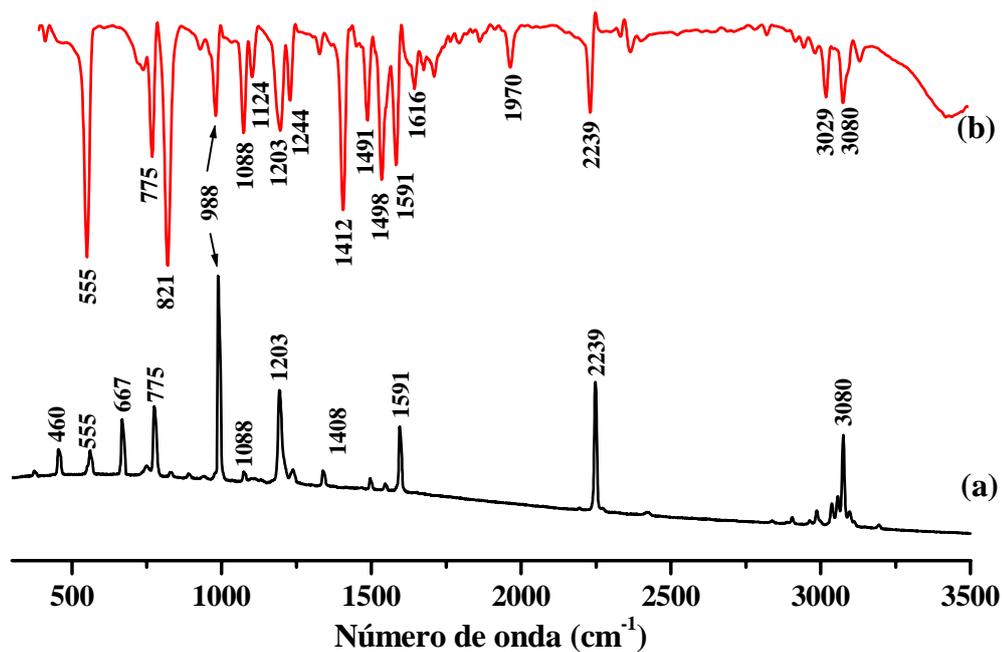


Figura 30 – Espectro Raman no estado sólido (a) e infravermelho (b) do ligante CNpy.

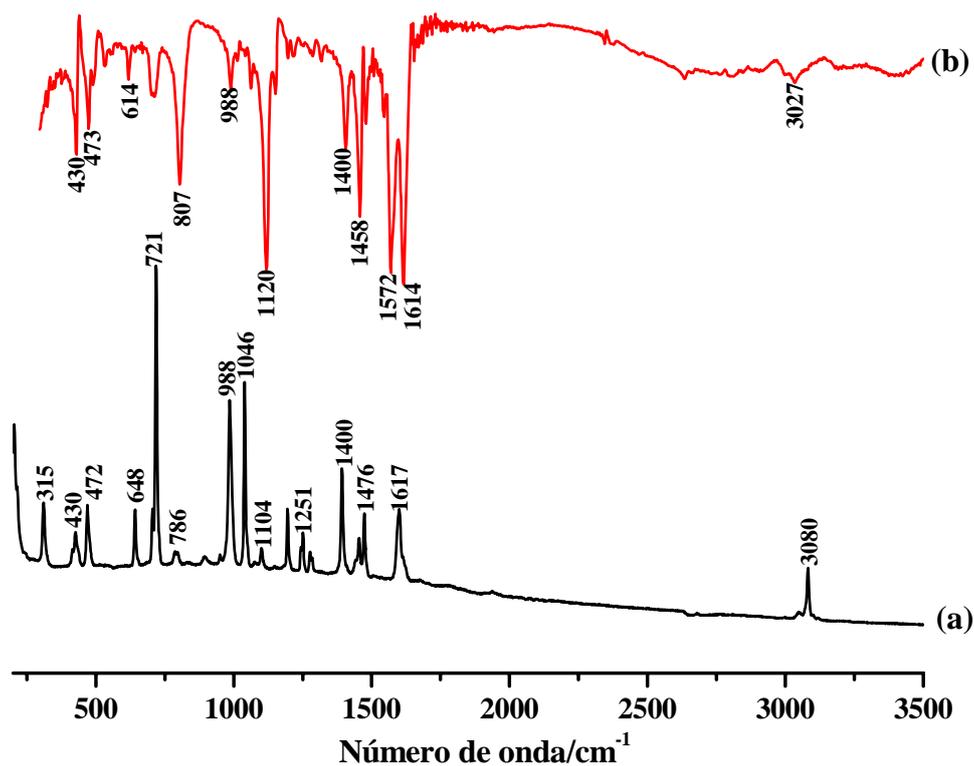


Figura 31 – Espectro Raman do estado sólido (a) e infravermelho (b) do ligante pyS.

Os espectros vibracionais em complexos utilizando o ligante CNpy foram primeiramente estudados por FARHA e colaboradores[81], enquanto HUANG e colaboradores[82] realizaram estudos em complexos de pentacianos e pentaaminas utilizando este mesmo ligante. Os ligantes CNpy e pyS pertencem ao grupo pontual C_{2v} possuindo 27 modos vibracionais divididos da seguinte forma: $10A_1$ (ativas no infravermelho e Raman), $9B_2$ (ativas no infravermelho e Raman), $3A_2$ (ativas no Raman) e $5B_1$ (ativas no infravermelho e Raman). As vibrações atribuídas[32,83] ao anel piridínico substituído são distribuídas entre as espécies de simetria A_1 , A_2 , B_1 e B_2 , que são ativas no Raman. Os modos A_1 e B_2 envolvem as vibrações do plano, ao passo que os modos A_2 e B_1 aquelas fora do plano do anel.

De acordo com a literatura[84], a forma mais estável do ligante pyS no estado sólido e nos solventes etanol e água (até o limite de diluição de 10^{-5} M) é a forma tiona, conforme esquema ilustrado na Figura 32. Os resultados de infravermelho desta substância, no estado sólido, comprovam esta observação através das bandas em 1120 e em 1572 cm^{-1} atribuídas[83], respectivamente, ao estiramento (ν) C=S e à deformação (δ) N-H do grupamento amida.

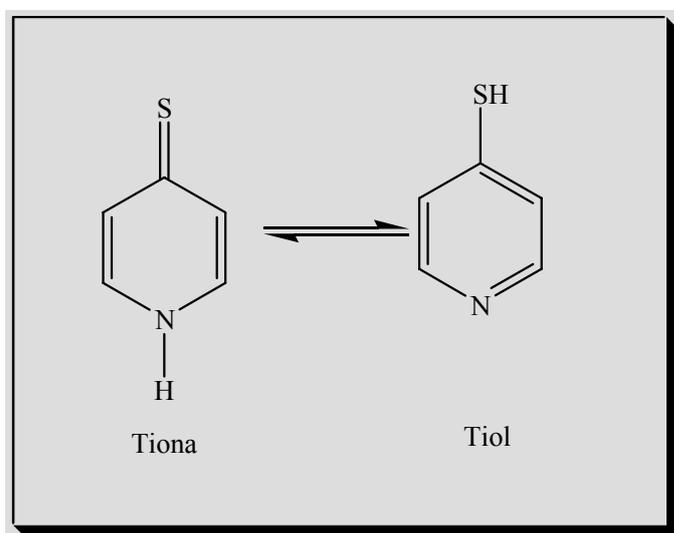


Figura 32 – Equilíbrio tautomérico do ligante pyS. Ref.84.

A indicação no espectro vibracional na região do Infravermelho de uma maior estabilidade da forma tiona do ligante pyS no estado sólido é reforçada através do espectro Raman normal pela ausência da banda em $\sim 2570\text{ cm}^{-1}$, atribuída[85] ao ν S-H. As bandas localizadas na região de $2900\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas[32] à vibrações

associadas aos estiramentos C-H de aromático. A banda observada em 2239 cm^{-1} nos espectros de Infravermelho e Raman do ligante CNpy é atribuída[86] ao estiramento $C\equiv N$.

Região entre 1650 e 1400 cm^{-1}

COOK[87] atribuiu às bandas nesta região, nos espectros de sais de piridina, às vibrações associadas aos modos vibracionais C=C e C=N do anel piridínico.

Região entre 1400 e 1200 cm^{-1}

As bandas que surgem nesta região, são atribuídas[85] às frequências vibracionais de deformação angular C-H no plano do anel piridínico.

Região entre 1200 e 1050 cm^{-1}

Nessa região são atribuídos[32] à deformações C-H no plano do anel piridínico, conforme observado nos espectros do benzeno e da piridina[87].

Região entre 1000 e 600 cm^{-1}

Nesta região é esperado o aparecimento das bandas referentes aos modos de respiração (expansão/contração) do anel aromático e vibrações de deformação dos átomos de hidrogênio, fora do plano do anel[87].

A banda em 988 cm^{-1} , comum aos espectros de benzeno, piridina e derivados, é atribuída[87] ao modo de respiração do anel piridínico.

Região entre 600 e 300 cm^{-1}

As bandas observadas nesta região são atribuídas[87] às vibrações fundamentais de deformação de ângulo (γ) CCC. A banda em 430 cm^{-1} observada nos espectros de infravermelho e Raman do ligante pyS é atribuída[87] à deformação de ângulo CCC fora do plano com contribuição da deformação CS no plano ($\delta(\text{C-S})/\gamma(\text{CCC})$).

Os espectros vibracionais infravermelho e Raman do ligante 1,4-dt encontram-se ilustrados na Figura 33.

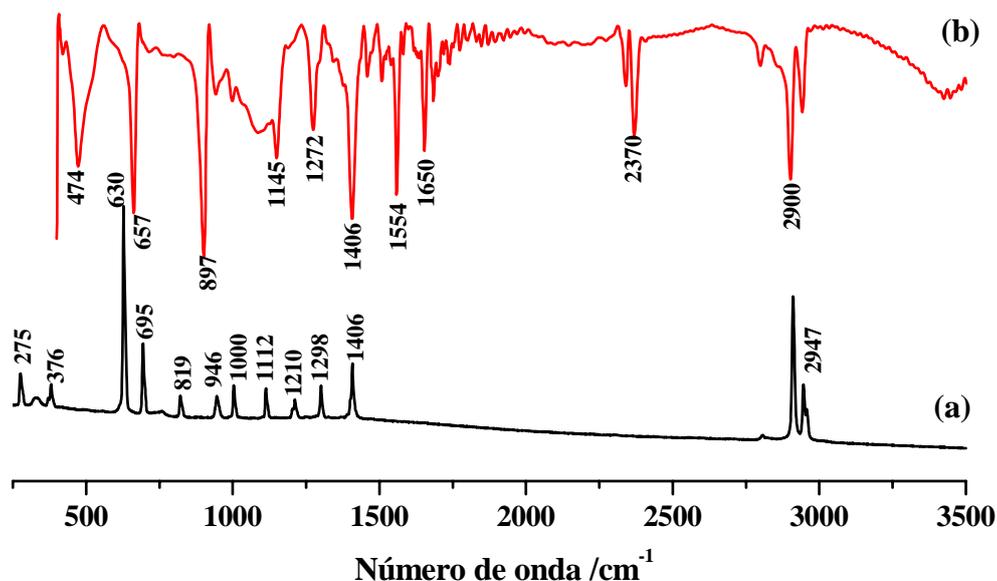


Figura 33 – Espectro Raman do estado sólido (a) e Infravermelho (b) do ligante 1,4-dt.

O espectro Raman do ligante 1,4-dt foi estudado por KLABOE[88], enquanto HAGEN e colaboradores[89] realizaram estudos com os espectros Raman e Infravermelhos deste composto. Um estudo mais detalhado foi recentemente realizado por ROSSO e colaboradores[90], que considerando grupo pontual C_{2h} (conformação cadeira), estabelece 36 modos vibracionais divididos na seguinte forma: $10A_g$ (ativas somente no Raman), $9A_u$ (ativas no Infravermelho), $8B_g$ (ativas somente no Raman) e $9B_u$ (ativas no Infravermelho).

Região entre 1410 e 1200 cm^{-1}

As bandas observadas nessa região são atribuídas[91] à deformações assimétrica no plano e fora do plano CH_2 .

Região entre 1200 e 1000 cm^{-1}

Nessa região são encontradas bandas atribuídas[91] à deformação simétrica no plano CH_2 .

Região entre 1000 e 600 cm^{-1}

As bandas nessa região são atribuídas[91] ao estiramento C-C, à deformação simétrica fora do plano CH_2 e ao estiramento C-S.

Região entre 600 e 250 cm^{-1}

As bandas que surgem nessa região são atribuídas[91] à deformações CCS e CSC.

Os espectros vibracionais, infravermelho e Raman no estado sólido, do ligante Tio encontram-se ilustrados na Figura 34.

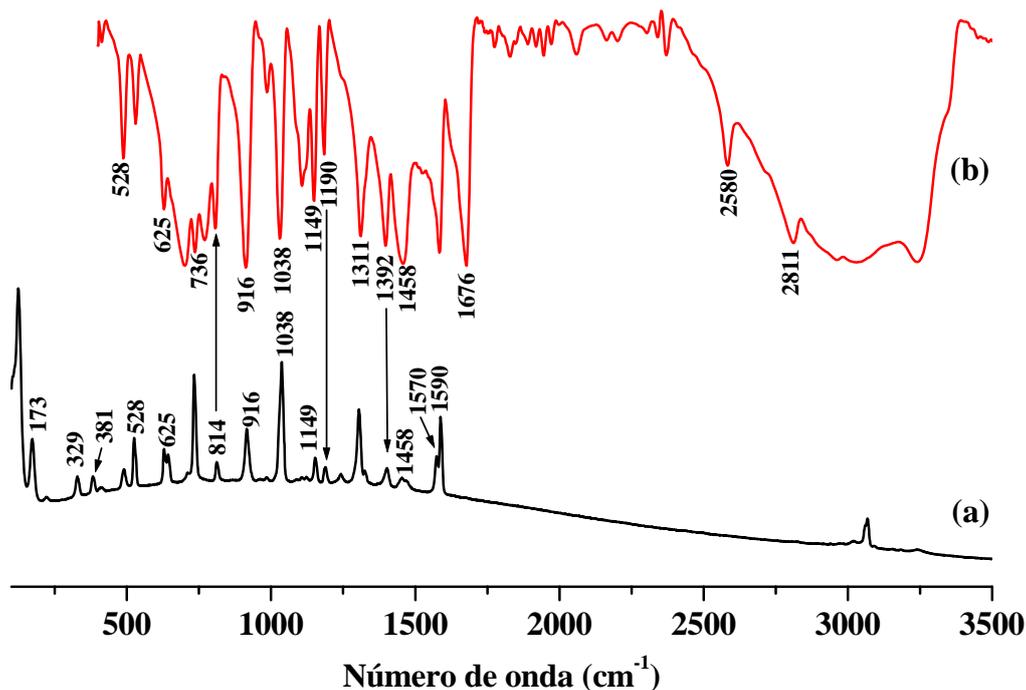


Figura 34 – Espectro Raman do estado sólido (a) e Infravermelho (b) do ligante Tio.

Compostos tioamídicos apresentam bandas típicas[75], com intensidade variáveis entre média e forte, as quais são indicadas a seguir:

- a) Banda A, 1615-1650 cm^{-1} , que tem contribuição $\nu(\text{N-H}) + \nu(\text{CN})$;
- b) Banda B, 1415-1600 cm^{-1} , contribuições $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$;
- c) Banda C, 1300-1400 cm^{-1} , contribuições ($\delta\text{NH} + \nu\text{C}=\text{N} + \nu\text{CH}$) e outras;
- d) Banda D, 1200-1300 cm^{-1} , contribuições $\nu(\text{NC}) +$ “rocking” (NH);
- e) Banda E, 900-1000 cm^{-1} , “wagging” (NH);
- f) Banda F, 700-800 cm^{-1} , “twisting and wagging”(NH);
- g) Banda G, 700-850 cm^{-1} , $\nu(\text{CS})$.

De acordo com a literatura[91], a banda atribuída ao modo vibracional de estiramento C=S encontra-se em torno de 1100 cm^{-1} . O grupo tioamida apresenta ainda estiramentos N-H na região próxima a 3380 e 3180 cm^{-1} , os quais podem apresentar-se úteis nas investigações de interações intermoleculares por ligação de hidrogênio. Espécies tioamídicas, bem como amídicas, que apresentam interações por ligações de hidrogênio exibem tipicamente um alargamento e intensificação das bandas $\nu\text{N-H}$ [75], servindo como modelo de estudo destas interações.

O grupo tioamida apresenta ainda um equilíbrio tautomérico entre duas estruturas: tioamidas e imidotiol, como observado na Figura 35.

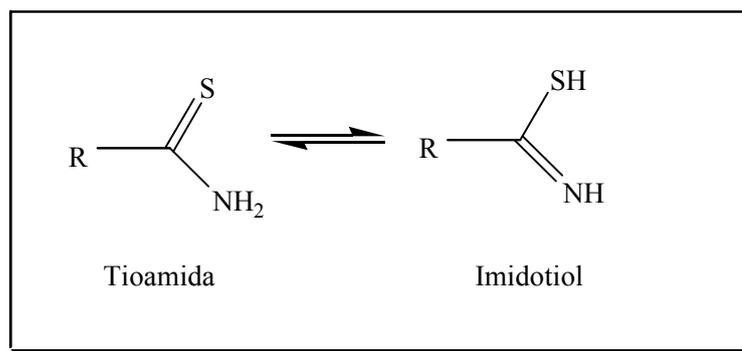


Figura 35 – Equilíbrio tautomérico do ligante Tio[75].

Sabendo que o grupo imidotiol apresenta um estiramento característico da ligação S-H em torno de 2500 cm^{-1} [75], pode-se atribuir a banda observada em 2580 cm^{-1} a este modo vibracional, ou seja, o ligante Tio encontra-se na forma imidotiol.

A tionicotinamida é um ligante piridínico com substituição na posição β por um grupo tioamida ($-\text{CSNH}_2$), desta forma além das bandas deste grupo, os modos vibracionais do anel piridínico também estão presentes, tornando a análise deste composto mais complexa. A posição de substituição do anel piridínico origina bandas características no espectro infravermelho[75]. A substituição β origina, geralmente, 3 bandas adjacentes referentes às vibrações C-H fora do plano entre 820 a 770 cm^{-1} e uma referente às vibrações do anel[75] entre 730 - 690 cm^{-1} .

Para fins de comparação, o espectro vibracional na região do infravermelho do complexo de partida *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]\text{Cl}$ encontra-se ilustrado na Figura 36.

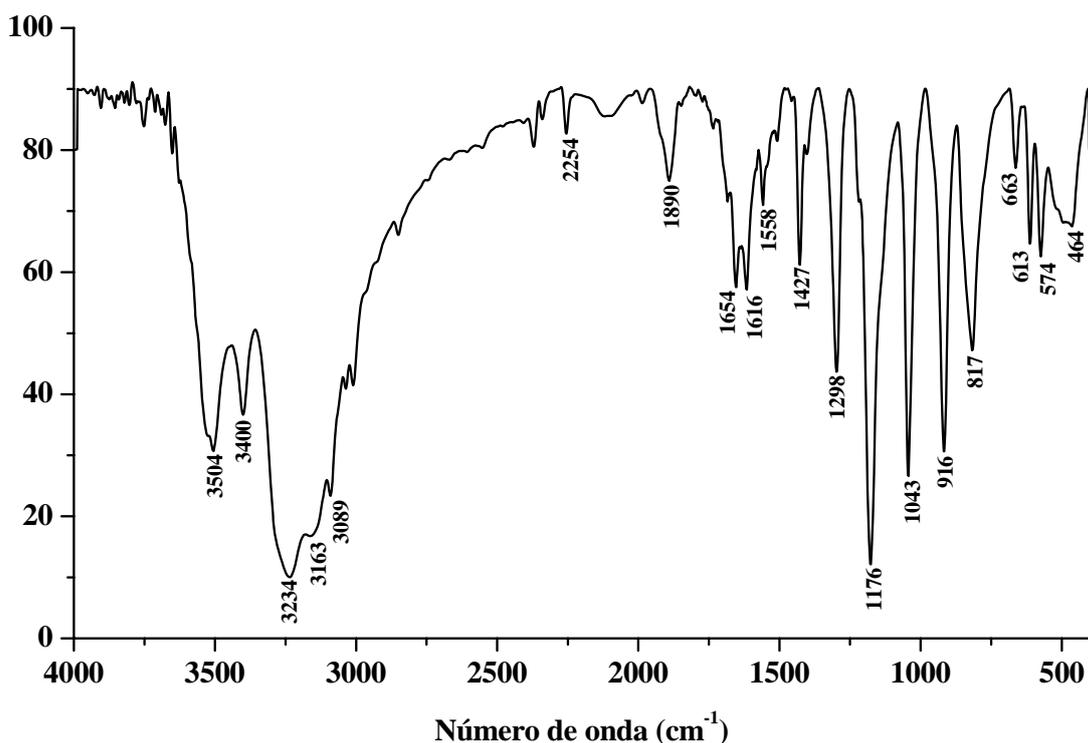


Figura 36 – Espectro vibracional na região do Infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{III}(CNpy)(NH₃)₄(SO₄)]Cl.

Espectros vibracionais de amino-complexos têm sido sistematicamente estudados e revisados por SCHMIDT e MULLER[92]. Normalmente, as frequências vibracionais do grupo NH₃ em compostos de coordenação apresentam-se deslocadas, quando comparadas com a amônia livre. De um modo geral as frequências destes modos vibracionais normalmente ocorrem nas regiões: estiramento assimétrico (ν_{as}) NH₃ e estiramento simétrico (ν_s) NH₃ entre 3400 e 3000 cm⁻¹; δ (HNH) entre 1650 e 1550 cm⁻¹ e 1370 e 1000 cm⁻¹ e deformação simétrica fora do plano (ρ_r) NH₃ entre 950 e 590 cm⁻¹. A Figura 37 apresenta as representações destes modos.

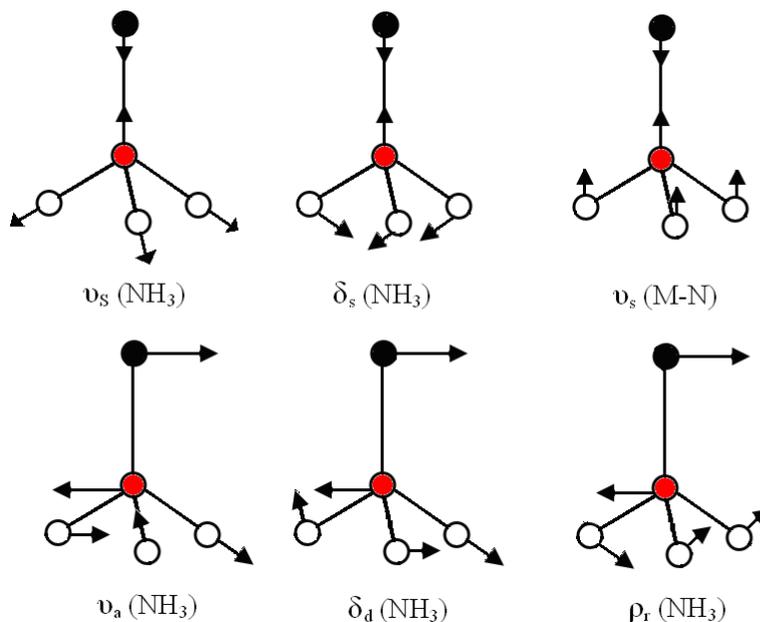


Figura 37 – Representação dos modos vibracionais da molécula amônia após coordenação.

● =M, ● =N, ○ =H.

O íon sulfato livre pertence ao grupo pontual T_d e somente as vibrações $\nu_3(T_2)$ e $\nu_4(T_2)$ são ativas no infravermelho[51]. A interação do íon SO_4^{2-} com o metal causa uma perturbação, com decréscimo na simetria do sulfato, tornando ativas as vibrações $\nu_1(A_1)$ e $\nu_2(E)$. Para o complexo *trans*-[Ru^{III}(CNpy)(NH₃)₄(SO₄)]Cl as frequências aparecem com intensidade média e fraca, respectivamente. Além disso, as vibrações $\nu_3(A_1 \text{ e } E)$ e $\nu_4(A_1 \text{ e } E)$ desdobram-se em duas bandas cada[51], conforme ilustrado na Tabela 06.

Tabela 06 – Frequências vibracionais para o grupo SO_4^{2-} livre e coordenado ao composto *trans*-[Ru^{III}(CNpy)(NH₃)₄(SO₄)]Cl.[51]

SO_4^{2-}	$\nu_1(A_1)(cm^{-1})$	$\nu_2(E)(cm^{-1})$	$\nu_3(A_1,E)(cm^{-1})$	$\nu_4(A_1,E)(cm^{-1})$
Ligante livre			1104 (SF)	613 (F)
Ligante coordenado	916 (m)	464 (f)	1176(F) 1043(F)	574(m) 613(m)

Onde f=fraca; m=média; F=forte e SF=muito forte

Esses dados de infravermelho, consistente com a simetria C_{3v} [93], indicam que o íon sulfato encontra-se coordenado ao íon metálico como um ligante monodentado através de um dos átomos de oxigênio, conforme ilustrado na Figura 38.

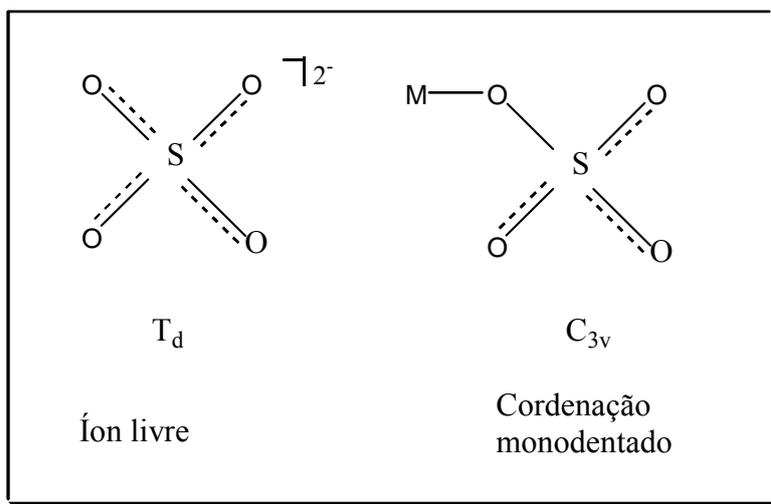


Figura 38 – Representação do íon sulfato livre e coordenado monodentado ao íon metálico. *Ref. 93.*

2254 cm^{-1} no espectro do complexo *trans*-[Ru^{III}(CNpy)(NH₃)₄(SO₄)]Cl sugere que o centro metálico encontra-se no estado oxidado (Ru^{III}).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho e Raman normal dos complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)](PF₆)₂, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)](PF₆)₂ encontram-se ilustrados nas Figuras 39, 40 e 41, respectivamente. A banda de forte intensidade que se apresenta nos espectros de infravermelho em 840 cm^{-1} foi atribuída à frequência de estiramento $\nu_{\text{P-F}}$ do contra-íon PF₆⁻.

A presença das bandas em 1616 e 1654 cm^{-1} no espectro da Figura 36, atribuídas aos estiramentos $\nu_{\text{C=C}}$ e $\nu_{\text{C=N}}$, indica a coordenação do ligante CNpy ao centro metálico. O deslocamento da banda atribuída ao $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ de 2239 cm^{-1} no espectro do ligante livre para

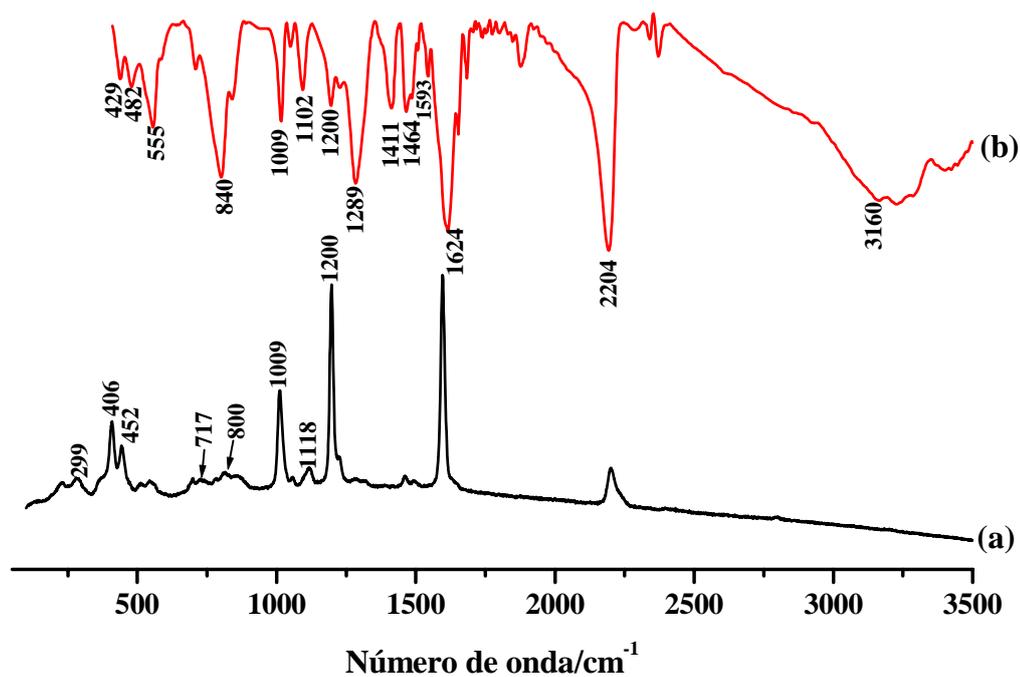


Figura 39 – Espectros vibracionais Raman normal (a) e na região do Infravermelho (b) do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})](\text{PF}_6)_2$.

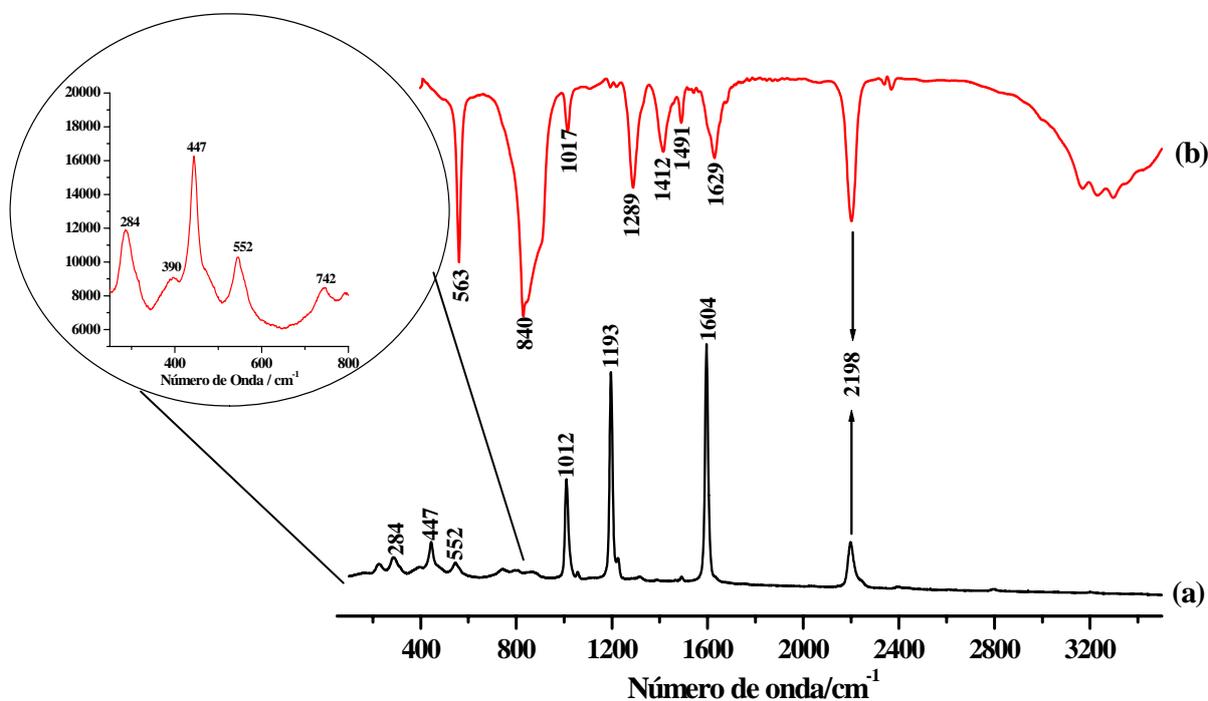


Figura 40 – Espectros vibracionais Raman normal (a) e na região do infravermelho (b) do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})](\text{PF}_6)_2$.

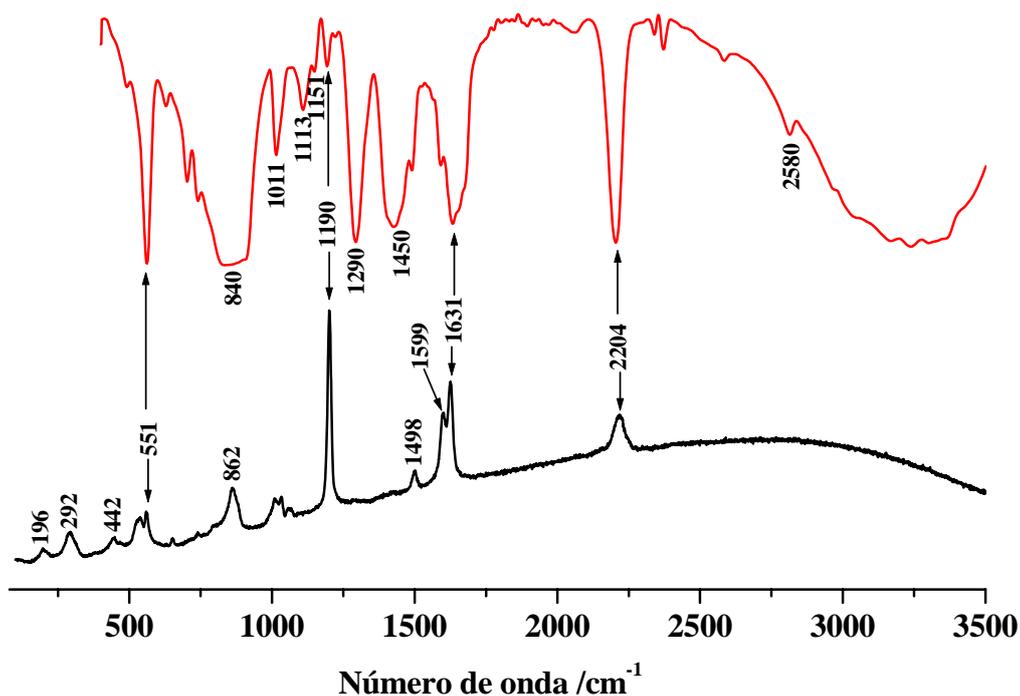


Figura 41 – Espectros vibracionais Raman normal (a) e na região do infravermelho (b) do complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)](PF₆)₂.

As atribuições das vibrações associados aos ligantes CNpy, pyS, 1,4-dt e Tio coordenados aos complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)](PF₆)₂, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)](PF₆)₂ apresentados nas Figura 39, 40 e 41, foram feitas de forma comparativa àquelas que se apresentam nos ligantes livres e encontram-se resumidamente descritos nas Tabelas 07, 08 e 09, respectivamente.

Resultados e Discussão

Tabela 07 – Frequências vibracionais dos ligantes CNpy, pyS e do complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)](PF₆)₂.

CNpy		pyS		<i>trans</i> - [Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)](PF ₆) ₂		Tentativas de Atribuições[83,32,85,88,93]
IV	R	IV	R	IV	R	
-	-	-	315(m)	-	299(f)	γCCC
-	-	430(m)	430(m)	429(f)	452(m)	δC-S/γCCC/ νRu-N(NH ₃)
-	-	-	-	555(m)	-	δF-P-F
555(SF)	555(f)	473(m)	472(m)	555(m)	-	δCCC/ρ(NH ₃)
-	-	-	721(F)	-	717(f)	δCC
775(m)	775(m)	-	786(f)	-	800(f)	γCH
821(SF)	-	807(F)	-	-	-	Harmônico da vibração fundamental de deformação C-C
-	-	-	-	840(SF)	-	νP-F
988(m)	988(SF)	988(m)	988(SF)	1009(m)	1009(F)	Vibrações associadas ao modo de respiração do anel
-	-	1120(SF)	1104(f)	1102 (m)	1118(f)	Respiração do anel/νC=S
1203(m)	1203(F)	-	1200(m)	1192(f)	1200(SF)	δC-H
-	-	-	-	1289(SF)	-	δHNH
1412(F)	-	1400(m)	1400(F)	1411(m)	-	νC=C/νC=N
1498(m)		1458(F)		1464(m)		
1591(F)				1593(f)		
1616(f)	1591(m)	1614(SF)	1617 (m)	1624(SF)	1624(SF)	νC=C/νC=N/δHNH
2239(F)	2239(F)	-	-	2204(SF)	2204(F)	νC≡N
3080(m)		3027(m)	3080(m)	3160(F)		νC-H/ν _{as} N-H/ν _s N-H

IV = Infravermelho; R = Raman.

ν Designa uma vibração de estiramento (simétrica ou assimétrica);

δ Designa uma vibração de deformação assimétrica no plano;

γ Designa uma vibração de deformação simétrica no plano;

ρ Designa uma vibração de deformação simétrica fora do plano.

Tabela 08 – Frequências vibracionais dos ligantes CNpy, 1,4-dt e do complexo *trans*- [Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)](PF₆)₂.

CNpy		1,4-dt		<i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)](PF ₆) ₂		Tentativas de Atribuições[73,74,91,92]
IV	R	IV	R	IV	R	
-	-	-	275(f)	-	284(f)	δCSC
-	-	-	376(f)	-	390(f)	δCCS
-	-	-	-	-	447(m)	νRu-N(NH ₃)
555(SF)	555(f)	-	-	563(F)	552(f)	δCCC/ρ(NH ₃)
-	-	657	695	-	742(f)	νC-S
-	-	-	-	840(SF)	-	νP-F
988(m)	988(SF)	-	1000(m)	1017(m)	1012(F)	νC-C/ respiração do anel piridínico
1203(m)	1203(F)	-	1207(f)	-	1193(SF)	δCH
-	-	-	-	1289(F)	-	δHNNH
1412(F)	1408(f)	1406(F)	1406(m)	1412(m)	-	δCH/νC=C/νC=N
1498(F)	-	-	-	1491(f)		
1591(F)	1591(F)	-	-	1629(m)	1604(SF)	δHNNH//νC=C/
1616(f)						νC=N
2239(F)	2239(F)	-	-	2198(F)	2198(F)	νC≡N
3080(F)	3080(F)	2900(F)	2900(F)	3158(F)	-	νCH/ν _{as} N-H e ν _s N-H

Tabela 09 – Frequências vibracionais dos ligantes CNpy, Tio e do complexo *trans*- [Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)](PF₆)₂.

CNpy		Tio		<i>Trans</i> - [Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)](PF ₆) ₂		Tentativas de Atribuições[77,83,84,85,86,95,97,98]
IV	R	IV	R	IV	R	
-	-	-	-	-	292(f)	γCCC
-	-	-	-	-	442(m)	γCCC/νRu-N(NH ₃)
555(F)	555(m)	528(F)	528(F)	551(F)	551(m)	δCCC/ρ(NH ₃)
-	-	-	-	840(SF)	-	νP-F
		814(F)	814(f)		862(F)	γCH/νC-S
988(m)	988(SF)	916(m)	916(F)	1011(m)	1011(m)	Vibrações associadas ao modo de respiração do anel
-	-	1149(F)	1149(f)	1151(f)	-	νN=C(imidotiol)
1203(m)	1203(F)	1190(f)	1190(f)	1190(f)	1190(SF)	νP-F, contribuições ν(NC) + “rocking” (NH)
-	-	-	-	1290(SF)	-	δHNH
1412(F)	-	1458(F)	1458(f)	1428(SF)	1498(f)	νC=C
-	-	1590(F)	1590(f)	1599(m)	1599(m)	δNH (imidotiol)
1616(f)	1591(m)	1676(F)	-	1631 (F)	1631(F)	νC=C/νC=N/δHNH
2239(F)	2239(F)	-	-	2204(SF)	2204(F)	νC≡N
-	-	2580(m)	-	2580(m)	-	νS-H

Segundo a literatura[94], o grande deslocamento do $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ de 2239 cm^{-1} , observado no ligante livre, para 2204 cm^{-1} nos espectros dos complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})](\text{PF}_6)_2$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})](\text{PF}_6)_2$ e em 2198 cm^{-1} no espectro do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})](\text{PF}_6)_2$, indica que este ligante está coordenado pelo átomo de nitrogênio do grupamento nitrila. Comportamento similar foi observado por HUANG e colaboradores[82] ao estudar complexos de pentaaminas de rutênio (II) com o ligante CNpy. Nesse trabalho, os autores observaram um deslocamento de 59 cm^{-1} para menor frequência. Comparativamente aos complexos isolados (deslocamento de $\sim 36\text{ cm}^{-1}$ para menor frequência), esse maior deslocamento observado por HUANG e colaboradores é atribuído a presença do ligante NH_3 na posição *trans* ao ligante CNpy. A espécie NH_3 , por não ter capacidade π receptora, proporciona conseqüentemente, uma interação *back-bonding* mais efetiva para o ligante CNpy.

As bandas em 1102 e 1118 cm^{-1} observadas nos espectros vibracionais de infravermelho e Raman, respectivamente, do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})](\text{PF}_6)_2$ é atribuída a um modo de respiração do anel aromático do ligante pyS com forte contribuição do modo $\nu\text{C}=\text{S}$ [32]. Esse sinal é rotineiramente denominado banda X-sensível face a forte sensibilidade a substituintes *trans* ao anel aromático, cujo acoplamento é modulado pela eletronegatividade e massa deste substituinte. De fato, no espectro vibracional Raman do ligante pyS livre, esta banda aparece em 1004 cm^{-1} . Após coordenação, observa-se um deslocamento de $\sim 14\text{ cm}^{-1}$ para região de maior frequência, indicando que a coordenação do ligante pyS não ocorre pelo átomo de enxofre, a presença desta banda mesmo após coordenação, indica que o caráter de dupla ligação é mantido. Essa observação atribui a coordenação através do átomo de nitrogênio do ligante pyS. A banda larga em torno de $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ está associada às vibrações $\nu_{\text{as}}\text{N-H}$ e $\nu_{\text{s}}\text{N-H}$ dos grupos NH_3 e νOH de moléculas de água, contida na rede cristalina do complexo.

A ausência da banda em $\sim 2570\text{ cm}^{-1}$, atribuída[85] ao $\nu\text{S-H}$ da forma tiol do ligante pyS, nos espectros vibracionais do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})](\text{PF}_6)_2$, Figura 39, sugere a indicação que o ligante encontra-se na forma tiona.

As bandas atribuídas[91] aos modos de δ CCS, δ CSC e ν C-S, observadas no espectro Raman do ligante 1,4-dt em 275 cm^{-1} , 376 cm^{-1} e 695 cm^{-1} , respectivamente, deslocaram-se para maiores frequências, 284 cm^{-1} , 390 cm^{-1} e 742 cm^{-1} após coordenação, no complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)](PF₆)₂. O grande deslocamento observado para o modo vibracional ν C-S de $\approx 47\text{ cm}^{-1}$ para maior frequência indica que a coordenação ocorre através do átomo de enxofre do ligante 1,4-dt.

A presença da banda em 2580 cm^{-1} observada no espectro do complexo da Figura 41 atribuída ao ν S-H indica que o ligante tionicotinamida encontra-se na forma imidotiól e que a coordenação não ocorre através do átomo de enxofre no complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(CNPy)(Tio)](PF₆)₂. Comparativamente ao espectro do ligante Tio, Figura 34, a observação do modo vibracional ν N=C no espectro do complexo na mesma região (em 1151 cm^{-1}) reforça a indicação de que a coordenação não ocorre por este grupamento e sim pelo átomo de nitrogênio do anel piridínico.

Sabendo que a interação π *back-bonding* para o ligante CNpy aumenta a densidade eletrônica de orbitais antiligantes do fragmento C \equiv N, a comparação entre os valores de ν C \equiv N nos complexos pode ser utilizada como um parâmetro de análise desse efeito. Dessa forma, um maior efeito π *back-bonding* para o ligante CNpy implica em menores valores do ν C \equiv N. Dentre os complexos estudados, o menor valor foi observado (2198 cm^{-1}) para o complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)](PF₆)₂, indicando uma maior interação do tipo π *back-bonding* para o ligante CNpy.

4.1.5. Eletroquímica:

A investigação eletroquímica de compostos de coordenação teve início na década de 50 com os trabalhos de DEFORD e HUME[95] e desde então vem apresentando um enorme crescimento, devido a sua grande versatilidade e ampla faixa de aplicação em áreas de interesse científico e tecnológico[96].

Dentre as diversas técnicas eletroquímicas, a voltametria cíclica apresenta-se como um dos métodos eletroanalíticos mais adequados para a obtenção de informações sobre a reversibilidade de um sistema redox, seus potenciais formais, os quais podem ser correlacionados com os tipos de interação metal-ligante (π e σ)[97], e a ocorrência ou não de reações acopladas aos processos de transferência de elétrons na interface eletrodo/solução.

Além dessas características, a facilidade nas medidas eletroquímicas faz da voltametria cíclica uma técnica muito versátil com diversas outras aplicações, tais como monitoramento de reações de isomerização[98], de transferência de elétrons[99] e de substituição[100], caracterização de processos redox dependentes[101] e avaliação do grau de acoplamento entre centros metálicos de espécies polinucleares[101].

Historicamente, a voltametria desenvolveu-se da polarografia, que é um tipo particular de voltametria e que utiliza como eletrodo o eletrodo gotejante de mercúrio[102].

Além de voltametria cíclica utilizamos em nossos estudos, também, a técnica de voltametria de pulso diferencial, a qual caracteriza-se por sua elevada sensibilidade e utilização de eletrodos sólidos[103].

Para analisar a reversibilidade de um processo de transferência de elétrons, a voltametria cíclica é uma ferramenta que oferece pontos importantes[104]. Se um sistema apresenta características reversíveis, este deve obedecer, em condições normais (CNTF, temperatura de 25°C e pressão de 1 bar) os seguintes critérios:

- Diferença entre os potenciais de pico (ΔE_p) igual a $59/n$ mV (onde n é o número de elétrons)
- Independência do potencial formal de meia onda ($E_{1/2}$) com a velocidade de varredura.
- A razão entre as correntes de pico anódica e catódica igual a unidade.

Utilizando-se essa técnica, a determinação dos potenciais formais de meia onda, $E_{1/2}$, pode ser obtida pela equação representada abaixo:

$$E_{1/2} = \frac{E_a + E_c}{2} \quad (3)$$

onde E_a e E_c são, respectivamente, os potenciais anódico e catódico.

Os voltamogramas cíclicos dos complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)](PF₆)₂, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)](PF₆)₂ encontram-se ilustrados na Figura 42. As análises foram realizadas em acetonitrila contendo PTBA como eletrólito suporte.

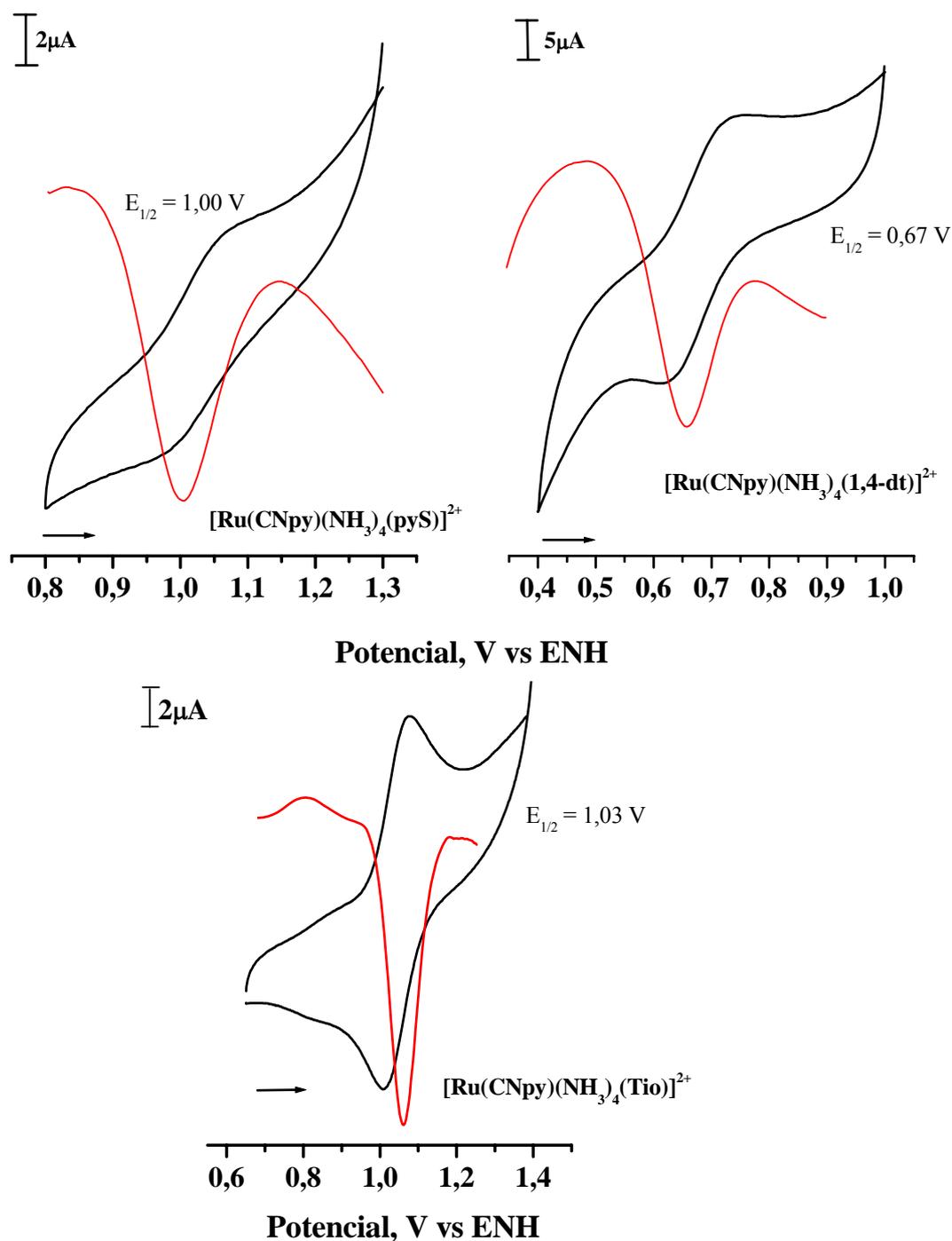


Figura 42 – Ciclo voltamogramas dos íons complexos $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]^{2+}$, $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})]^{2+}$ e $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$, em acetonitrila contendo PTBA. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Os ciclos voltamograma obtidos a diferentes velocidades de varredura mostraram que os valores de $E_{1/2}$ não variaram, que a diferença entre os potenciais de

pico anódico e catódico encontra-se em torno de 61 mV e a razão entre as correntes de pico catódico e anódico é próxima de 1. Esses parâmetros são aceitos como indicativo de reversibilidade para os processos redox presentes nestes sistemas[103].

Os valores de $E_{1/2}$ observados para os complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ encontram-se descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Potenciais formais de meia-onda ($E_{1/2}$) de complexos similares. Potenciais em V vs ENH.

Íon complexo	$E_{1/2}$ (V vs ENH)	Referência
[Ru ^{II} (NH ₃) ₆] ²⁺	0,05	105
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (1,4-dt)] ²⁺	0,47	33
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ pz] ²⁺	0,49	105
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ py] ²⁺	0,60	73
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (N-Me4,4'-bpy)] ³⁺	0,62	73
[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (bpy)] ²⁺	0,75	73
<i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (py)(N-Me-4,4'-bpy)] ²⁺	0,80	73
<i>trans</i> - [Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (3-Cl-py)(N-Me-4,4'-bpy)] ²⁺	0,94	73
[Fe ^{II} (CN) ₅ (1,4-dt)] ²⁺	0,59	33
[Ru ^{II} (CN) ₅ (1,4-dt)] ²⁺	1,04	33
<i>trans</i> - [Ru ^{III} (CNpy)(NH ₃) ₄ (SO ₄)] ⁺	0,21	51
<i>trans</i> - [Ru ^{II} (CNpy)(NH ₃) ₄ (H ₂ O)] ²⁺	0,35	51
<i>trans</i> -[Ru ^{II} (CNpy) (NH ₃) ₄ (pyS)] ²⁺	1,00	Este trabalho
<i>trans</i> -[Ru ^{II} (CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)] ²⁺	0,67	Este trabalho
<i>trans</i> -[Ru ^{II} (CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)] ²⁺	1,03	Este trabalho

Onde N-Me-4,4'-bpy = N-metil-4,4'-bipiridina; py = piridina; 3,5-Cl-py = 3,5-dicloropiridina; bpy = 2,2'-bipiridina, Pz = pirazina

Sabidamente, a interação do tipo π *back-bonding* estabiliza o centro metálico de um composto de coordenação no estado reduzido. Dessa forma, o processo de oxidação ($M^{II} \rightarrow M^{III}$) deve ser observado em potenciais mais positivos, comparativamente a um sistema similar onde não há interação desse tipo. Relativamente ao complexo de partida *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(H₂O)]²⁺, o valor de $E_{1/2}$ mais positivo para os complexos *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ e *trans*-

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$ indica a estabilização termodinâmica do centro metálico no estado reduzido. Para os complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]^{2+}$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$, os valores de $E_{1/2}$ atribuídos ao processo $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ foram observados em 1,00 V e 1,03 V vs ENH, respectivamente. Comparativamente a complexos de tetraaminas de rutênio contendo ligantes piridínicos (Tabela 10) esses valores são bem mais elevados. Essa observação é atribuída às capacidades π retiradora semelhante (ou bastante próxima) dos ligantes CNpy, pyS e Tio. De fato quando se tem a substituição de um ligante NH_3 por piridina ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{py} \rightarrow [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+} + \text{NH}_3$) observa-se que o valor de $E_{1/2}$ passa de 0,05 V para 0,60 V vs ENH. Ao substituir duas moléculas de NH_3 no eixo axial por ligantes π retiradores o efeito de estabilização do centro metálico no estado reduzido é ainda mais intenso conforme dados apresentados na Tabela 10.

A coordenação de ligantes sulfurados a centros metálicos do tipo $[\text{M}(\text{CN})_5]^{3-}$, onde $\text{M}=\text{Fe}$ e Ru , tem induzido a uma forte estabilização do centro metálico no estado reduzido. Esse efeito tem sido atribuído à transferência parcial de densidade eletrônica dos orbitais t_{2g} do metal para os orbitais d vazios e de baixa energia do átomo de enxofre[66]. Nos complexos com 1,4-dt como sexto ligante, valores de $E_{1/2}$ são observados com um deslocamento de aproximadamente 0,20 V para regiões positivas. No caso do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})]^{2+}$, entretanto, o valor de $E_{1/2}$ (0,67 V vs ENH), embora se tenha interação π com os orbitais d do ligante, esta é muito inferior a do ligante CNpy o que confere ao centro metálico caráter parcial de Ru^{III} facilitando o processo final de oxidação deste. Para esse complexo, a capacidade π retiradora do ligante no eixo axial, desloca fortemente a densidade eletrônica na direção do ligante CNpy conferindo ao centro metálico um caráter parcialmente oxidado e facilitando o processo de oxidação. Esse resultado reforça a sugestão proposta a partir dos valores de frequência do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ (resultados de infravermelho) acerca da capacidade π retiradora do ligante CNpy em ambos os complexos.

4.2.– Caracterização das Superfícies Modificadas:

As caracterizações das superfícies de ouro modificadas com as espécies *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ foram realizadas por espectroscopia SERS *ex situ* (sem aplicação de potencial), SERS *in situ* (com aplicação de potencial) e por dessorção redutiva em meio alcalino.

4.2.1. Espectroscopia SERS *ex situ*:

O efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) ou espalhamento Raman intensificado por superfície consiste em uma intensificação significativa do espalhamento Raman e foi descoberto por FLEISCHMANN e colaboradores[106] casualmente, durante uma tentativa de estudar espécies adsorvidas em superfícies de eletrodos de prata e cobre através da espectroscopia Raman.

Posteriormente, JEANMAIRE e VAN DUYNE[107] demonstraram, que a boa intensificação dos espectros Raman de moléculas adsorvidas não poderia ser explicada apenas em função do aumento da rugosidade da superfície metálica. JEANMAIRE e VAN DUYNE[107] sugeriram que a intensificação dos sinais poderia ser explicada através de um mecanismo, o qual denominou de “campo elétrico” enquanto ALBRECHT e CREIGHTON[108] atribuíram tais modificações como decorrentes das interações eletrônicas entre a molécula adsorvida e a superfície metálica. Sabe-se hoje, no entanto, que ambos estavam certos em conceito, não em detalhes.

Seguindo esses experimentos, diversos estudos foram realizados na tentativa de se elucidar o mecanismo responsável pelo aparecimento do efeito SERS. Dentre os diversos mecanismos propostos, destacam-se: o eletromagnético e o molecular ou de transferência de carga. De uma maneira bem simplificada, considera-se que a intensidade da radiação espalhada é proporcional ao quadrado do momento de dipolo induzido na molécula espalhadora pela radiação incidente. Por outro lado, esse momento de dipolo pode ser escrito como o produto da polarizabilidade molecular (α) pelo campo elétrico da radiação incidente (E).

O espectro Raman normal do complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)](PF₆)₂ no estado sólido e o espectro SERS *ex situ* da superfície de ouro modificada após 30 minutos de imersão em uma solução aquosa 2,0 mM do composto encontram-se ilustrados na Figura 43. O desaparecimento no espectro SERS *ex situ* da banda atribuída

ao $\nu\text{C}\equiv\text{N}$, observada em 2204 cm^{-1} no espectro Raman normal, e a intensificação das bandas atribuídas ao ligante pyS na região de $800\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, Tabela 07, indicam uma maior proximidade do ligante pyS ao eletrodo em relação ao ligante CNpy, de acordo com as regras de seleção de superfície[109].

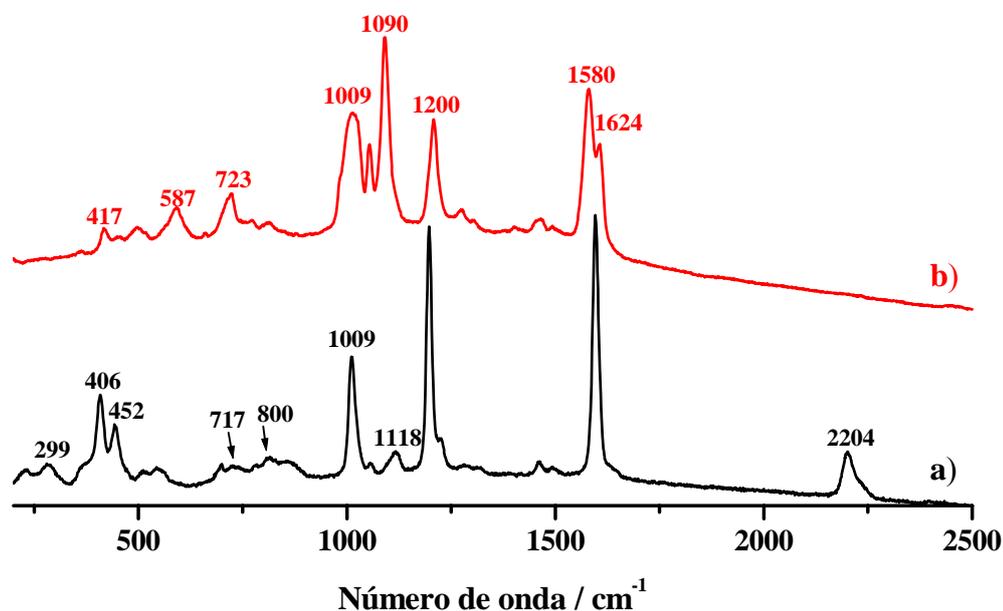


Figura 43 – Espectro Raman normal (a) e SERS *ex situ* (b) do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})](\text{PF}_6)_2$ no estado sólido e adsorvido sobre Au, respectivamente. $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$.

A banda X-sensível é observada no espectro SERS *ex situ* em 1091 cm^{-1} . O deslocamento para região de menor frequência, comparativamente ao espectro Raman normal, indica uma diminuição no caráter de dupla da ligação $\text{C}=\text{S}$ [32]. DIÓGENES e colaboradores[7] também observaram este mesmo comportamento para o complexo $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{3-}$. Essa observação sugere que o processo de modificação da superfície metálica ocorre através do átomo de enxofre do ligante pyS.

As bandas em 1200 e 1624 cm^{-1} , atribuídas[85] a modos vibracionais do anel piridínico $\delta\text{C-H}$ e $\nu\text{C}=\text{C}$ no plano, respectivamente, são claramente observadas no espectro SERS *ex situ* do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})](\text{PF}_6)_2$. Da mesma forma, a banda em 1009 cm^{-1} , atribuída ao modo de respiração do anel, não apresenta deslocamento de frequência no espectro SERS *ex situ* em relação ao espectro Raman. Esta observação sugere que o anel piridínico não está ligado diretamente à superfície.

A diminuição na intensidade das bandas na região de 300 a 800 cm^{-1} , que são atribuídas a modos vibracionais fora do plano do anel, sugere uma orientação perpendicular da monocamada como representado na Figura 44. De acordo com a literatura[32], essa orientação requer uma interação do tipo σ dos átomos de enxofre aos átomos de ouro da superfície.

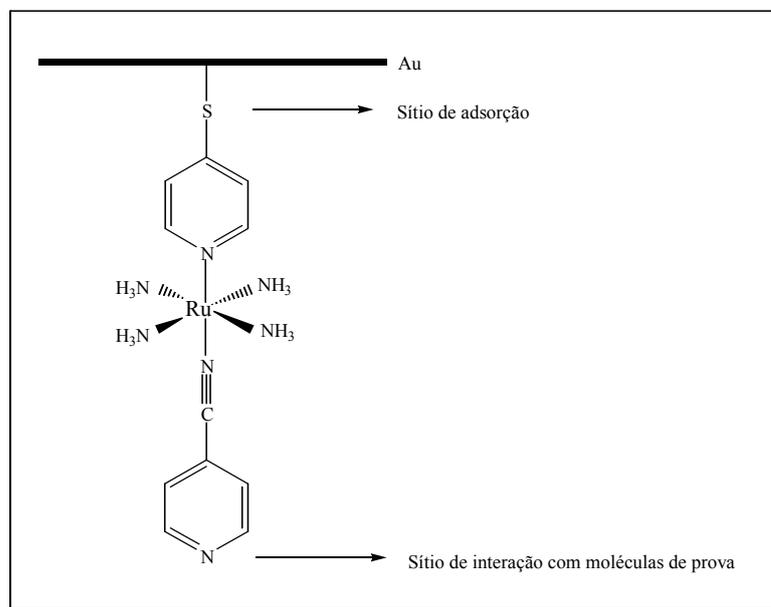


Figura 44 – Representação esquemática do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]^{2+}$ adsorvido em eletrodo de ouro.

O espectro Raman normal do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})](\text{PF}_6)_2$ no estado sólido e o espectro SERS *ex situ* da superfície de ouro modificada após 30 minutos de imersão em uma solução aquosa 2,0 mM deste composto encontram-se ilustrados na Figura 45.

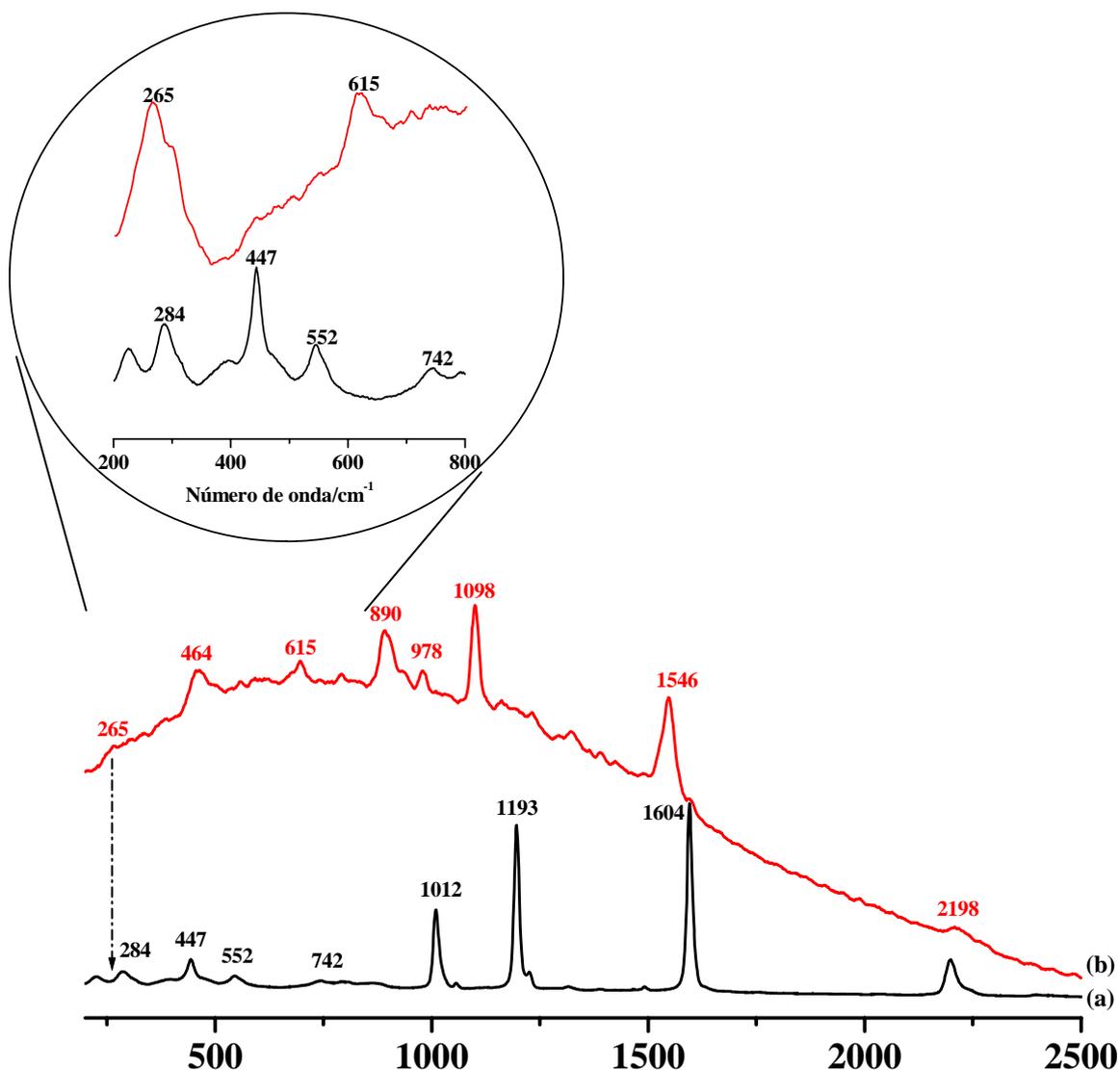


Figura 45 – Espectro Raman normal (a) e SERS *ex situ* (b) do complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)](PF₆)₂ no estado sólido e adsorvido sobre Au, respectivamente. $\lambda_0 = 632,8$ nm. Figura em destaque: Região de 200 a 800 cm^{-1} com intensidade do espectro SERS *ex situ* proporcional a 200 vezes ao espectro Raman.

A observação do modo vibracional $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ do ligante CNpy na mesma região (2198 cm^{-1}) no espectro SERS e Raman normal do complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ indica que esse grupo não interage com a superfície. A alta similaridade entre os espectros SERS e Raman é consistente com a presença do complexo adsorvido na superfície mantendo a integridade química mesmo após adsorção. Baseado nas regras de seleção[109], a intensificação da banda observada em

265 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional δCSC do ligante 1,4-dt[91,110], sugerem que a molécula 1,4-dt encontra-se mais próximo à superfície do que o ligante CNpy. A variação na frequência $\nu\text{C-S}$ (742 para 615 cm^{-1}), observada por comparação entre os espectros Raman do ligante 1,4-dt (ver Tabela 08) e SERS do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})]^{2+}$ sugerem uma orientação *gauche*[111] do sítio de adsorção na superfície de ouro, como ilustrado na Figura 46.

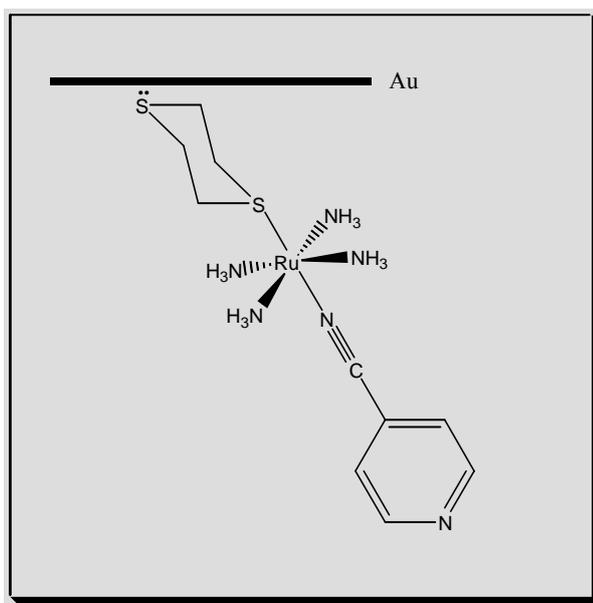


Figura 46 – Representação esquemática do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})]^{2+}$ adsorvido sobre eletrodo de ouro.

A SAM formada pelo ligante 1,4-dt livre de coordenação, apresenta uma mistura entre as orientações *gauche* e *trans* na superfície de ouro de acordo com os resultados SERS[9]. Entretanto, a SAM formada pelo complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})]^{2+}$, de acordo com resultados observados no espectro SERS, indica uma orientação preferencial *gauche*. Essa orientação deve-se, provavelmente, a uma condição de menor repulsão entre as moléculas adjacentes e, portanto, a um estado de menor energia.

O espectro Raman normal do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})](\text{PF}_6)_2$ no estado sólido e o espectro SERS *ex situ* da superfície de ouro modificada após 30 minutos de imersão em uma solução aquosa 2,0 mM deste composto encontram-se ilustrados na Figura 47.

A observação da banda em 1599 cm^{-1} na mesma região nos espectro de Raman e SERS do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})](\text{PF}_6)_2$, atribuída[75] a δNH (amida),

indica que este grupamento não está interagindo com a superfície. O ν_{C-S} do grupo tioamida é observado, no espectro SERS *ex situ*, em 814 cm^{-1} (Figura 47, destaque). O deslocamento de 48 cm^{-1} (de 862 cm^{-1} para 814 cm^{-1}) para região de menor frequência em relação ao espectro Raman sugere que a ligação à superfície ocorre através do átomo de enxofre com contribuição π .

A observação da banda atribuída ao $\nu_{C\equiv N}$ encontra-se na mesma região do espectro Raman normal (2204 cm^{-1}), sugerindo que este grupamento mantém sua integridade química após adsorção do complexo. A Figura 48 representa esquematicamente o complexo adsorvido no eletrodo de ouro.

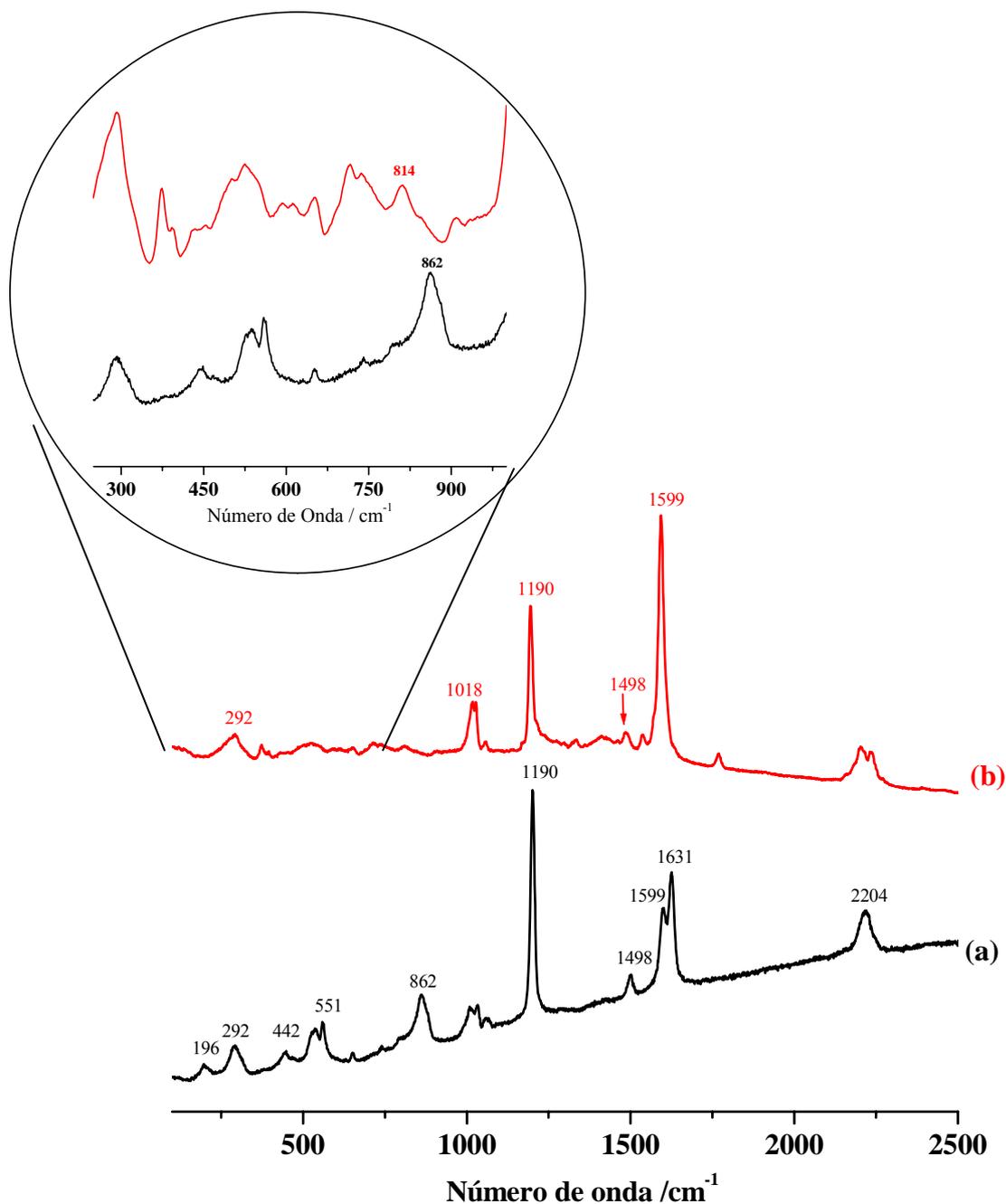


Figura 47 – Espectro Raman normal (a) e SERS *ex situ* (b) do complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)](PF₆)₂ no estado sólido e adsorvido sobre Au, respectivamente. $\lambda_0 = 632,8$ nm. Figura em destaque: Região de 200 a 1000 cm^{-1} com intensidade do espectro SERS *ex situ* proporcional a 500 vezes ao espectro Raman.

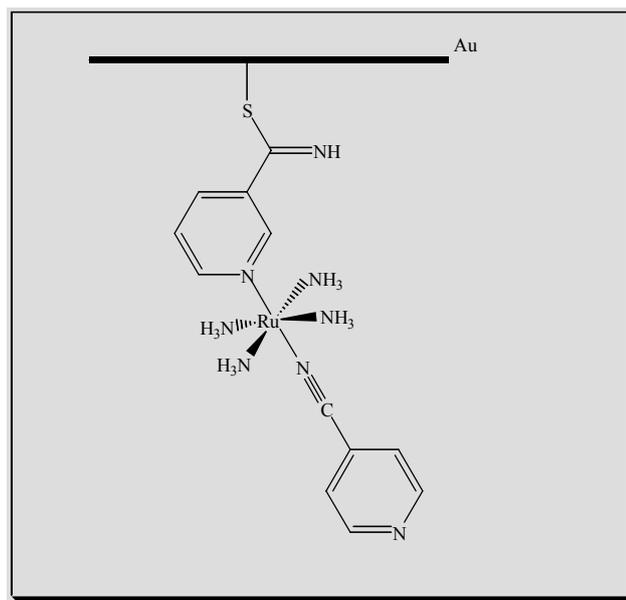


Figura 48 – Representação esquemática do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$ adsorvido sobre eletrodo de ouro.

4.2.2. Espectroscopia SERS *in situ*:

Aspectos relacionados ao mecanismo π *back-bonding* em adsorbatos sobre eletrodos metálicos podem ser acompanhado por medidas espectroscópicas *in situ* através da variação do potencial de eletrodo. Ao se variar o potencial de eletrodo varia-se o potencial eletroquímico dos elétrons no metal e, conseqüentemente, sua capacidade de interagir com os orbitais dos adsorbatos.

A variação não linear de intensidade dos espectros SERS *in situ* é atribuída[112,113] a vários fatores. Dentre eles, deve-se levar em consideração: i) o efeito de intensificação por ressonância em conseqüência do mecanismo de transferência de carga; ii) a variação do recobrimento da superfície; iii) a reorientação dos adsorbatos em diferentes potenciais; iv) a destruição dos sítios SERS ativos em potenciais muito negativos; v) a perda irreversível de atividade da superfície com o tempo e vi) a redução química do adsorbato em potenciais mais negativos que $-0,8$ V.

A Figura 49 ilustra os espectros SERS *in situ* do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]^{2+}$ adsorvido sobre ouro. Ao se modificar uma superfície metálica com um complexo metálico, deve-se considerar a capacidade de interação *back-bonding* dos metais do complexo e do substrato. Logo, em potenciais mais negativos que os valores de $E_{1/2}$ dos complexos, as componentes dos efeitos *back-*

bonding dos átomos de ouro da superfície e dos átomos de Ru^{II} dos adsorbatos metálicos são inversas. Dessa forma, tem-se um aumento da aromaticidade do ligante pyS como sugerido pelo aumento da intensidade relativa da banda atribuída ao modo de respiração do anel 1009 cm⁻¹. De forma contrária em potenciais positivos o efeito *back-bonding* da superfície diminui, aumentando a intensidade da banda atribuída ao νC=S do ligante pyS em 1090 cm⁻¹. Nesse caso, a aromaticidade é reduzida como observado pela diminuição de intensidade da banda em 1624 cm⁻¹, atribuída ao νC=C do ligante piridínico.

Em valor de potencial igual ao potencial formal de meia onda, E_{1/2} = 0,79 V vs Ag|AgCl|Cl⁻, a banda em 1009 cm⁻¹ sofre um decréscimo, ao passo que a banda em 1624 cm⁻¹ apresenta-se com forte intensidade. A diminuição de intensidade da banda de respiração do anel pode ser atribuída, portanto, à diminuição da capacidade de interação *back-bonding*, uma vez que o centro metálico encontra-se no estado de oxidação +3.

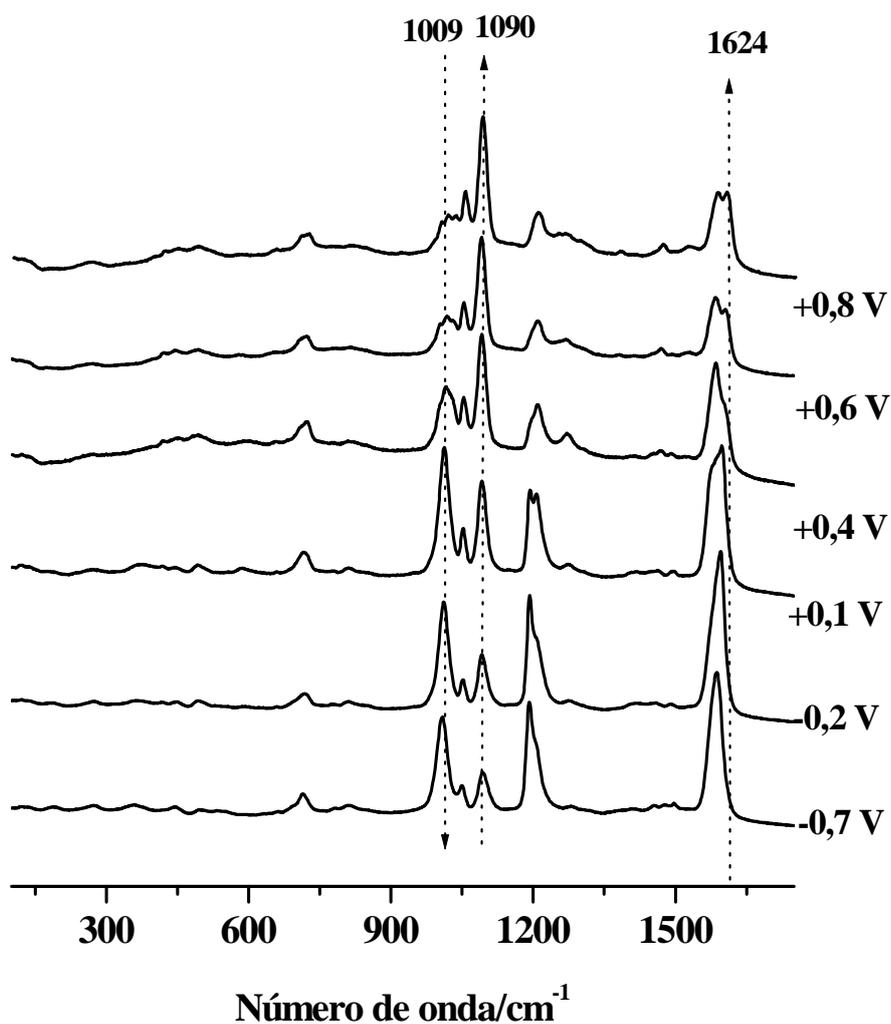


Figura 49 – Espectros SERS *in situ* do complexo $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(pyS)]^{2+}$ em KCl 0,1M, $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Para o ligante pyS livre de coordenação a diminuição de intensidade na banda de respiração do anel havia sido associada[12], inicialmente, apenas à diminuição de aromaticidade do anel piridínico do ligante pyS em potenciais mais positivos.

A Figura 50 ilustra os espectros SERS *in situ* do complexo $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(1,4-dt)]^{2+}$, adsorvidas sobre ouro.

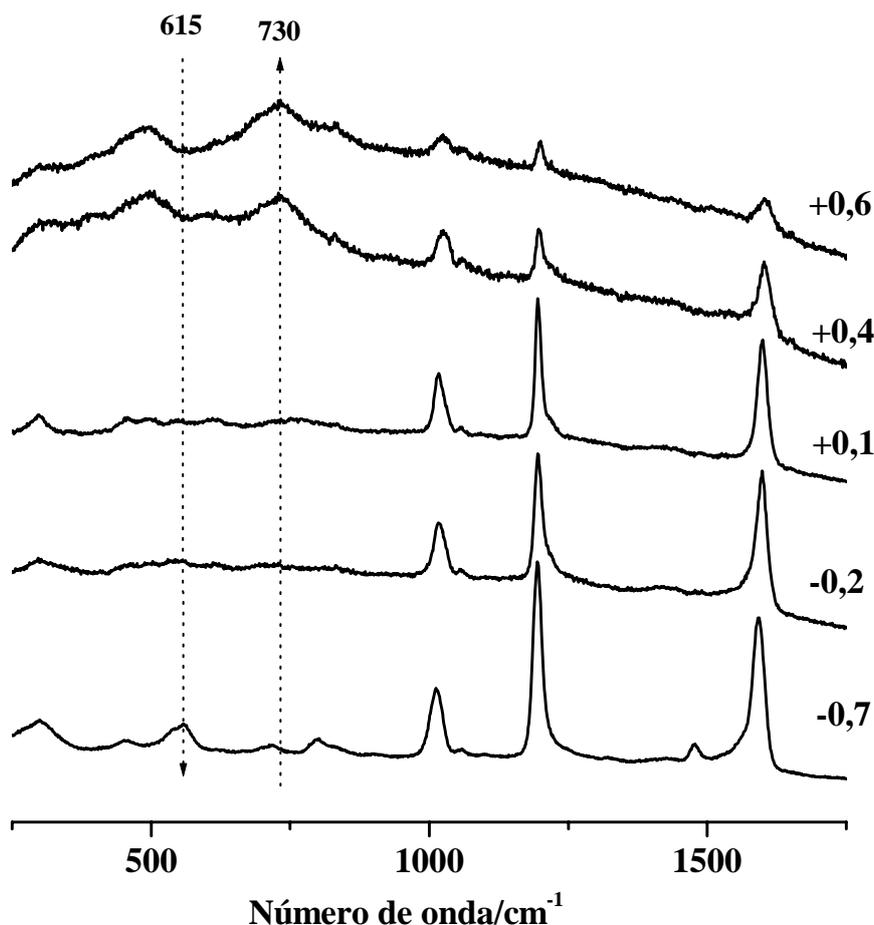


Figura 50 – Espectros SERS *in situ* do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})]^{2+}$ em KCl 0,1M, $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$.

Observa-se, na Figura 50, uma intensificação na região atribuída ao modo vibracional vCS do ligante 1,4-dt de 600 a 750 cm^{-1} em potencial positivo, enquanto a região de 1000 a 2250 cm^{-1} atribuída majoritariamente ao ligante CNpy, ocorre uma diminuição dessas bandas, estes resultados, por sua vez, indicam a interação do átomo de enxofre do ligante 1,4-dt com a superfície de ouro. À medida que o potencial fica positivo, a banda em 615 cm^{-1} , característica das moléculas de 1,4-dt em conformação *gauche*, é reduzida, enquanto ocorre aumento da banda em 730 cm^{-1} atribuída a conformação *trans*. Este resultado indica um favorecimento dessa última conformação em potenciais maiores do que o valor de $E_{1/2}$, observado em 0,46 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$.

A Figura 51 ilustra os espectros SERS *in situ* do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$, adsorvidas sobre ouro.

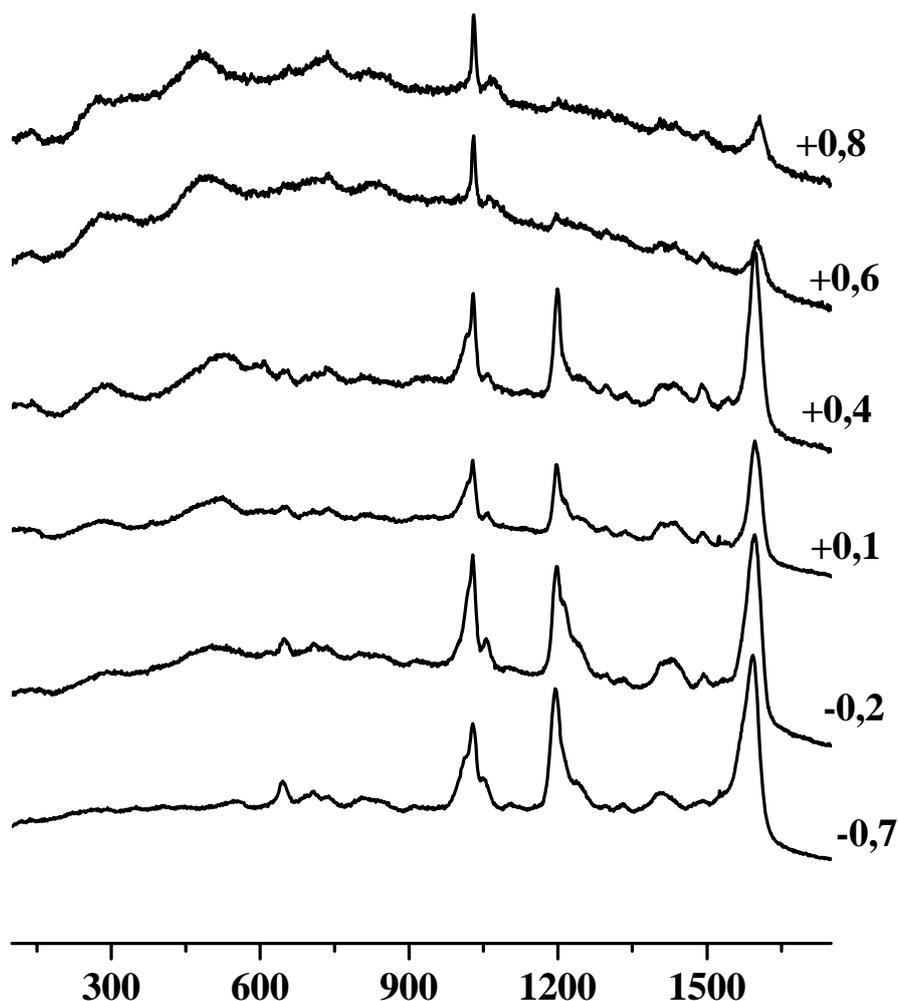


Figura 51 – Espectros SERS *in situ* do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$ em KCl 0,1M, $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$.

A intensificação das bandas na região de $300\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas[75] a δNH e $\nu\text{C-S}$, observadas nos espectros SERS *in situ* do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$, indica a interação do átomo de enxofre e a proximidade do grupamento NH (amida) à superfície de ouro ao passo de se aumenta o potencial. À medida que o potencial fica positivo, as bandas características do anel piridínico ligado ao grupamento tioamida, na região de $1000 \text{ a } 1650 \text{ cm}^{-1}$, sofrem uma diminuição de intensidade, isso é consistente, uma vez que, próximo ao potencial formal de meia-onda do complexo, $E_{1/2} = 0,79 \text{ V vs Ag|AgCl|Cl}^-$, o centro metálico encontra-se oxidado e a interação *back-bonding* com os ligantes ao longo do eixo axial deixa de ser efetuada,

esse efeito é confirmado pelo desaparecimento da banda em 2204 cm^{-1} atribuída ao $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ do ligante CNpy, Tabela 11.

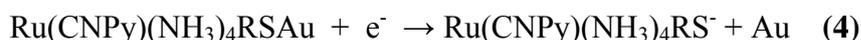
No caso das monocamadas formadas pelos complexos metálicos, a capacidade de interação *back-bonding* destes parece ser o fator determinante na estabilidade e nos mecanismos de transferência de carga envolvidos na ligação adsorbato/substrato. Sendo assim, os valores de frequência do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ do ligante CNpy nos complexos em estudo devem apresentar deslocamentos em função do estado de oxidação do íon metálico dos adsorbatos, devido à forte interação π entre os átomos metálicos e o grupamento $\text{C}\equiv\text{N}$. A Tabela 11 apresenta a dependência dos valores de $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ com o potencial dos complexos em estudo. Em potenciais mais positivos, observa-se um deslocamento progressivo para regiões de maior frequência do $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ e em potencial próximo ao valor de $E_{1/2}$ dos complexos, ocorre desaparecimento desta banda, Tabela 11.

Tabela 11 – Variação de frequência do $\nu_{C\equiv N}$ do ligante CNpy nos complexos em estudo com o potencial aplicado.

Potencial	Frequência(cm^{-1})		
	<i>trans</i> - [Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (pyS)] ²⁺	<i>trans</i> -[Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (1,4-dt)] ²⁺	<i>trans</i> - [Ru(CNpy)(NH ₃) ₄ (Tio)] ²⁺
-0,8	2202	2198	2204
-0,7	2202	2198	2205
-0,6	2204	2202	2205
-0,4	2204	2202	2210
-0,2	2206	2210	2210
0,0	2210	2210	2210
0,2	2210	2220	2220
0,4	2230	2223	2220
0,6	-	-	-
0,8	-	-	-

4.2.3. Estudo de Dessorção Redutiva das Monocamadas Formadas Sobre Ouro:

A curva de dessorção redutiva em meio alcalino (KOH 0,5 M) produzida após varredura linear de potencial (LSV – *Linear Sweep Voltage*) das superfícies de ouro modificadas apresenta uma onda bem definida atribuída a reação de eletrodo:



onde RS = 1,4-dt, pyS e Tio. A aplicação de um potencial suficientemente negativo (no intervalo de -0,2 a -1 V), geralmente, produz apenas uma onda catódica devido a dessorção da monocamada adsorvida. A Figura 52 apresenta as curvas de dessorção dos complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ e o ligante Tio livre de coordenação. A observação de apenas um processo monoelétrônico indica que adsorção ocorre através de um único átomo

que, de acordo com os resultados de SERS, trata-se do átomo de enxofre dos ligantes pyS, 1,4-dt e Tio. Essa observação é particularmente formada com o complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺, uma vez que o ligante Tio possui duas possibilidades de interação com a superfície de ouro: os átomos de N e S (Figura 35).

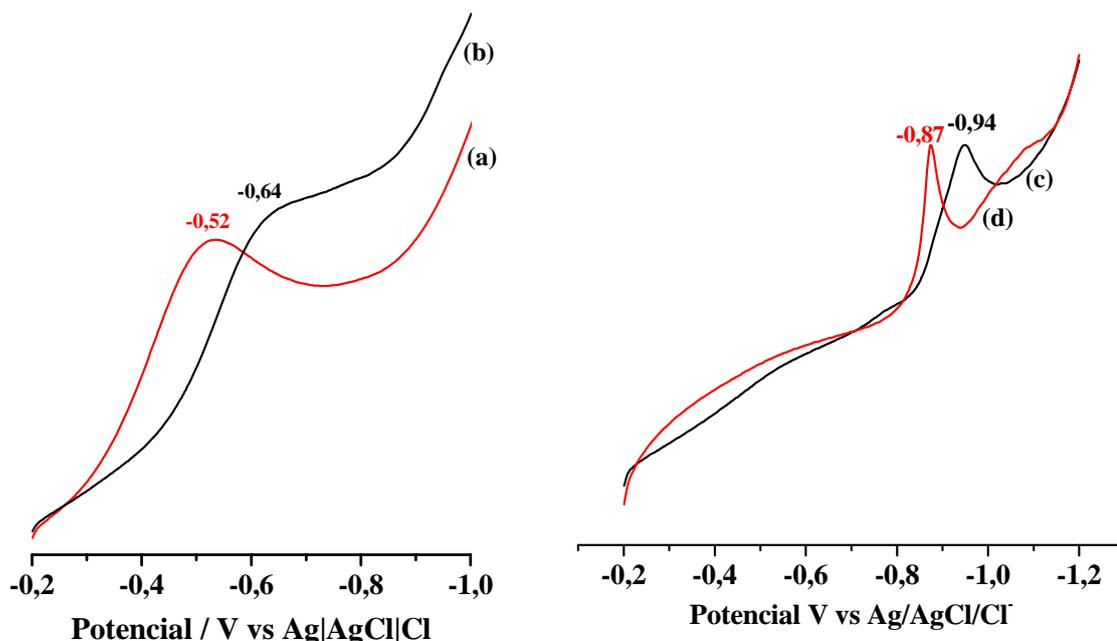


Figura 52 – LSV em KOH 0,5 M a 50 mVs⁻¹ das SAMs formadas com os complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ (a), *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ (b), *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ (c) e Tio (d). Tempo de modificação: 30 minutos a 25°C.

A área da curva fornece o valor da carga consumida no processo de redução[27], σ_{dr} , de acordo com a equação abaixo:

$$\sigma_{dr} = nFA\Gamma \quad (5)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação de eletrodo, F é a constante de Faraday, A é a área ativa do eletrodo de ouro em cm² (0,0314 cm²) e Γ , a concentração de material adsorvido em mol cm⁻².

Estudos da estabilidade de monocamadas de pyS e 1,4-dt sobre Au foram realizados por COTTON e colaboradores[11] e SOUZA e colaboradores[9], respectivamente. Os autores observaram apenas uma onda característica para cada ligante com potencial de desorção redutiva, E_{dr} , em -0,56 V para pyS e -0,86 V para

1,4-dt. Posteriormente, estudos[7,9] foram realizados coordenando-se esses ligantes a centros metálicos do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ e $[\text{Ru}(\text{CN})_5]^{3-}$. O resultado indicou ganho de estabilidade apenas da monocamada formada com o ligante pyS após coordenação, conforme descrito na Tabela 01. Para os complexos formados com o ligante 1,4-dt, a coordenação a centros metálicos não afetou significativamente a força da ligação Au-S.

Os potenciais de desorção redutiva, E_{dr} , para os íons complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]^{2+}$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})]^{2+}$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$ são observados em -0,64 V, -0,52 V e -0,94 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$, respectivamente. A coordenação ao centro metálico do ligante pyS no complexo $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{3-}$ que apresenta interação π *back-bonding* fortalece a ligação Au-S tornando o valor de E_{dr} mais negativo, -0,73 V[7], em relação à SAM formada pelo ligante pyS livre, Tabela 01. Esperava-se que a coordenação desse ligante ao centro metálico $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ implicasse em uma interação mais forte do grupo de adsorção à superfície de ouro, uma vez que os grupos NH_3 , ao contrário dos grupos CN^- , não apresentam capacidade π retiradora. Para o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]^{2+}$, entretanto, o valor de E_{dr} (-0,64 V) observado é menor do que o esperado. Essa observação é atribuída a capacidade π retiradora do ligante *trans* (CNpy) ao sítio de adsorção do complexo.

Comparativamente a SAM do ligante pyS livre de coordenação ($E_{\text{dr}} = -0,56$ V), o valor mais negativo observado para a SAM do ligante 1,4-dt livre de coordenação é atribuído a interação do tipo π com os átomos de ouro[9]. Para o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})]^{2+}$, o valor do E_{dr} é ainda mais positivo do que o observado para a SAM do ligante 1,4-dt livre de coordenação. Nesse caso, a interação π *back-bonding* ocorre quase que exclusivamente com o ligante CNpy, cuja capacidade π retiradora é bem mais intensa que a do ligante 1,4-dt, conforme previamente discutido nos resultados de infravermelho e de voltametria cíclica. Essa deslocalização eletrônica torna o centro metálico parcialmente oxidado o que implica em uma maior capacidade σ retiradora em relação ao ligante 1,4-dt. Esses efeitos, maior capacidade σ retiradora do metal (Ru) e menor capacidade π retiradora do ligante, enfraquecem a ligação Au-S, facilitando a redução desta.

Para o ligante Tio, o valor de E_{dr} é observado em -0,87 V. Após coordenação ao centro metálico $[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ocorre um deslocamento para -0,94 V. Esse deslocamento indica o fortalecimento da ligação Au-S em relação à SAM formada com

o ligante livre. Esse resultado é atribuído a duas observações: i) interação π com a superfície, conforme sugerido pelos resultados de SERS e ii) capacidade de interação π *back-bonding* do ligante Tio similar ao ligante CNpy. Nesse complexo, entretanto, o sítio de adsorção à superfície não localiza-se em posição *trans* em relação ao sítio de coordenação. Nesse caso, de acordo com LARSSON[34], o processo de TE não é facilitado tal como no complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ cujos sítios de adsorção e coordenação ocupam posições *trans* no anel piridínico. Sendo assim, sugere-se que a intensificação da ligação Au-S no complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ deve-se mais fortemente a interação π .

O efeito de densidade eletrônica sobre a força da ligação Au-S foi estudado, também, por ALLEN e colaboradores[46], que observaram que a interação entre o modificador e a superfície de ouro é bem mais fraca quando um grupo retirador de densidade eletrônica ocupa a posição *para* em relação ao sítio de adsorção.

A obtenção das curvas LSV após diferentes tempos de imersão indica que os valores máximos de σ_{dr} e Γ são obtidos após 30 minutos de imersão. De acordo com a equação 05, os valores de Γ para os íons complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ são $4,46 \times 10^{-11}$ mol cm⁻², $9,61 \times 10^{-11}$ mol cm⁻² e $2,8 \times 10^{-11}$ mol cm⁻², respectivamente. O valor de Γ no íon complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ é menor do que aqueles publicados para as monocamadas formadas com o ligante pyS e o complexo aniônico [Ru(CN)₅(pyS)]³⁻[7]. Essa observação é atribuída ao maior grau de repulsão entre as moléculas catiônicas sobre a superfície. A diferença entre os valores observados para os complexos catiônicos reflete o arranjo destes sobre a superfície. A conformação *gauche* do íon complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ em relação a superfície permite uma maior proximidade entre as moléculas adjacentes formando uma monocamada mais empacotada o que implica em um maior valor de Γ em relação ao íon complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ que apresenta uma configuração *trans*. O menor valor de Γ no complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ é atribuído a presença do grupamento amida na posição β no anel piridínico do ligante Tio, favorecendo então, a uma maior repulsão entre as moléculas adjacentes.

Os valores de carga de desorção, σ_{dr} , e da concentração de material eletroativo adsorvido, Γ , estão resumidos na Tabela 12. Estes valores calculados para as SAMs dos complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ e *trans*-

$[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$ embora da mesma magnitude apresenta valores menores que os publicados na literatura[1,114] para monocamadas de organotiois sobre Au. Esse resultado sugere uma limitação no empacotamento estrutural da monocamada adsorvida sobre superfície do eletrodo, uma vez que, agora, deve ser considerada a grande repulsão eletrônica entre os grupos NH_3 no plano equatorial. RYSWYK e colaboradores[115] calcularam o valor de Γ para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$ em torno de $5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$, o que é consistente com o observado para os complexos em estudo.

Tabela 12 – Valores de Γ (mol cm^{-2}) e σ_{dr} (C) para as curva dos complexos em estudo.

Íon complexo	Γ (mol cm^{-2})	σ_{dr} (C)
$\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]^{2+}$	$4,46 \times 10^{-11}$	$1,35 \times 10^{-7}$
$\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})]^{2+}$	$9,61 \times 10^{-11}$	$2,91 \times 10^{-7}$
$\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$	$2,8 \times 10^{-11}$	$0,84 \times 10^{-7}$

4.3.– Eletroatividade:

A eletroatividade das monocamadas formadas sobre superfície de ouro com os íons complexos $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]^{2+}$, $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})]^{2+}$ e $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$ foi avaliada através de voltametria cíclica utilizando-se a metaloproteína cyt c como molécula de prova. O eletrodo de ouro foi modificado por simples imersão durante 30 minutos em solução aquosa 2,0 mM dos complexos $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]^{2+}$, $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(1,4\text{-dt})]^{2+}$ e $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{NH}_3)_4(\text{Tio})]^{2+}$. Os eletrodos, após modificação, foram lavados exaustivamente com água bidestilada e em seguida mergulhados em tampão fosfato pH 7,0. A Figura 53 ilustra os ciclo voltamogramas em solução 100 μM de cyt c em tampão fosfato 0,1M, utilizando os eletrodos modificados.

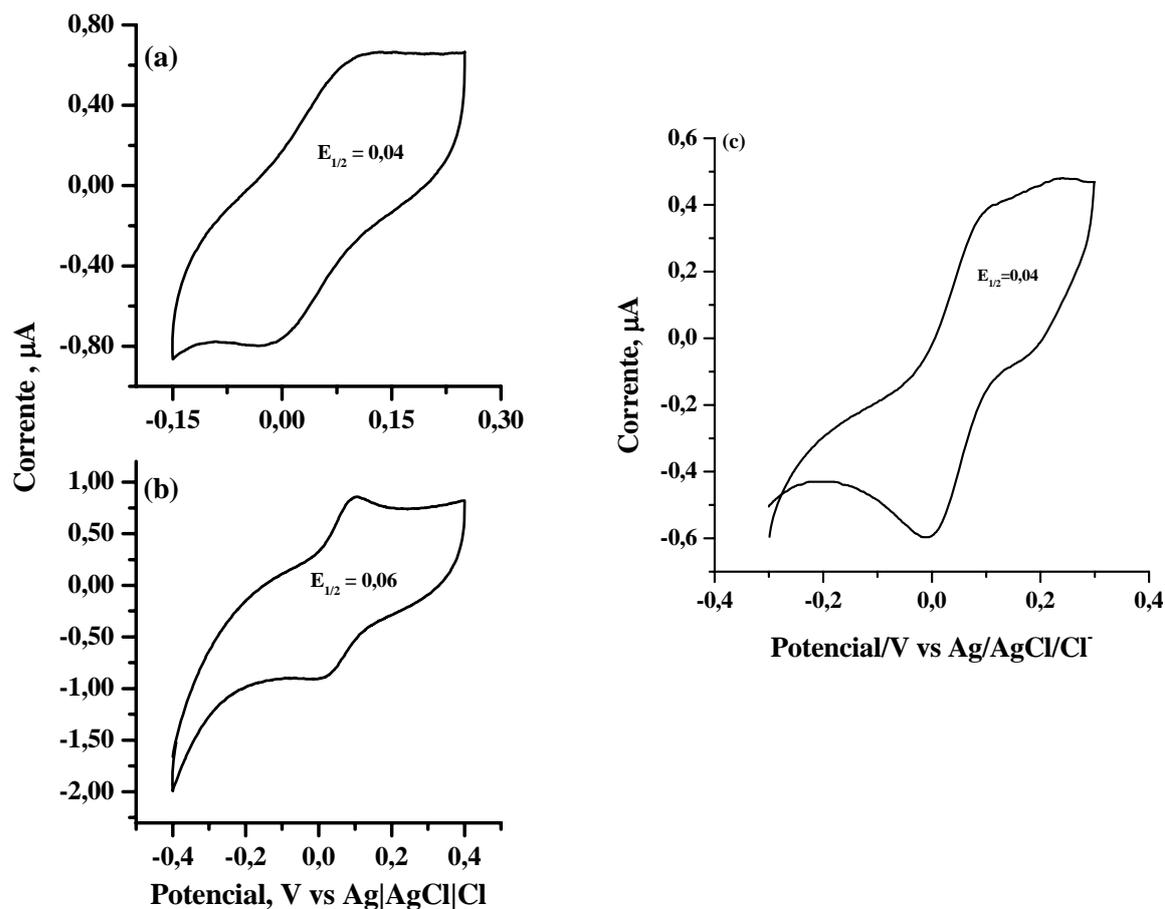


Figura 53 – Ciclos voltamogramas a 100 mV/s de SAMs dos complexos (a) $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(1,4-dt)]^{2+}$, (b) $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(pyS)]^{2+}$ e (c) $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(Tio)]^{2+}$ em 100 μM de cyt c contido em KH_2PO_4 0,1 M (pH = 7,0).

Os valores de $E_{1/2}$ do cyt c utilizando as SAMs dos íons complexos $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(1,4-dt)]^{2+}$, $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(pyS)]^{2+}$ e $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(Tio)]^{2+}$ foram observados próximos ao valor do potencial formal da proteína *in natura* (0,06 V vs Ag | AgCl | Cl).

Para o ciclo voltamograma do cyt c utilizando SAM do íon complexo $trans-[Ru(CNpy)(NH_3)_4(pyS)]^{2+}$ o valor de $E_{1/2}$ é observado em 0,06 V. Neste caso, o voltamograma mostrou-se bem definido e com uma menor componente capacitiva. Essa observação é atribuída à orientação perpendicular do complexo em relação à superfície, como sugerem os resultados SERS.

O ciclo voltamograma do processo redox da proteína cyt c utilizando SAM do íon complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ apresentou um valor de E_{1/2} em 0,04 V e mostrou uma maior componente capacitiva. Essa observação é atribuída à orientação *gauche* do complexo sobre a superfície, que deve dificultar o reconhecimento molecular das moléculas de cyt c. De fato, de acordo com LARSSON e colaboradores[34], adsorbatos de conformação linear facilitam o processo de transferência de elétrons entre uma superfície metálica e espécies em solução. O valor de E_{1/2} encontrado no ciclo voltamograma do cyt c quando se utiliza o eletrodo modificado pelo complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ encontra-se em 0,04 V, no entanto, mostrou-se pouco definido, isso é consistente, uma vez que, tem-se uma configuração não perpendicular à superfície, dificultando o acesso a transferência de elétrons do cyt c.

A literatura recente aponta apenas uma molécula modificadora catiônica utilizada nos estudos eletroquímicos do cyt c[44]. Resultados publicados com essa espécie catiônica, S(CH₂)₁₁N⁺(CH₃)₃, indicam a adsorção do cyt c à molécula modificadora em função do deslocamento positivo no valor de E_{1/2} desta metaloproteína.

Os resultados eletroquímicos do cyt c obtidos com SAMs das espécies catiônicas evidenciam uma condição satisfatória para o reconhecimento molecular heterogêneo. A orientação perpendicular, entretanto, parece ser fator determinante para a obtenção de uma conformação ótima da molécula de cyt c para um reconhecimento molecular efetivo.

*SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ELETROATIVIDADE DE
SAMS FORMADAS COM COMPOSTOS CATIONICOS DE
TETRAAMINAS DE RUTÊNIO*

CONSIDERAÇÕES

FINAIS



5. CONSIDERAÇÕES FINAIS:

Os experimentos de cromatografia evidenciaram o elevado grau de pureza para os complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺. Os espectros eletrônicos desses complexos, mostraram bandas de transferência de carga MLCT do centro metálico para os ligantes N-piridínicos CNpy, pyS e Tio. Esse resultado é reforçado pela observação da estabilização termodinâmica do centro metálico no estado reduzido evidenciada pelo valor de E_{1/2} dos complexos: 1,00, 0,67 e 1,03 V vs ENH, para os complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺, respectivamente.

Estudos de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Raman mostraram que há um deslocamento na frequência de estiramento da ligação C≡N do ligante CNpy livre de 2239 para ~2200 cm⁻¹ após coordenação ao centro metálico [Ru(NH₃)₄]²⁺. Esse resultado indica que a coordenação do ligante CNpy ocorre pelo grupamento nitrila. A banda em torno de 1118 cm⁻¹, observada nos espectros de Infravermelho e Raman do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(CNpy)(pyS)]²⁺, atribuída ao νC=S, indica que a coordenação do ligante pyS se dá pelo átomo de nitrogênio do anel piridínico, o que favorece este complexo como modificador. A presença da banda em 2570 cm⁻¹ indica que o ligante Tio após coordenação ao centro metálico *trans*-[Ru(NH₃)₄(CNpy)]²⁺, encontra-se na forma imidotiol, o que indica que a coordenação dá-se através do átomo de nitrogênio do anel piridínico.

Os espectros SERS *ex situ* das superfícies modificadas com os compostos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ indicaram que o sítio de adsorção é o átomo de enxofre dos ligantes 1,4-dt, pyS e Tio. Dessa forma tem-se que o grupo funcional terminal dessas moléculas o ligante CNpy. Conforme discutido na introdução desse trabalho, os complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ podem, portanto, ser classificados como moléculas modificadoras bifuncionais, onde os átomos de enxofre dos ligantes pyS, 1,4-dt e Tio, respectivamente, atuam como sítio de adsorção à superfície e o átomo de nitrogênio piridínico do ligante CNpy atua como grupo funcional terminal sendo, portanto, o sítio

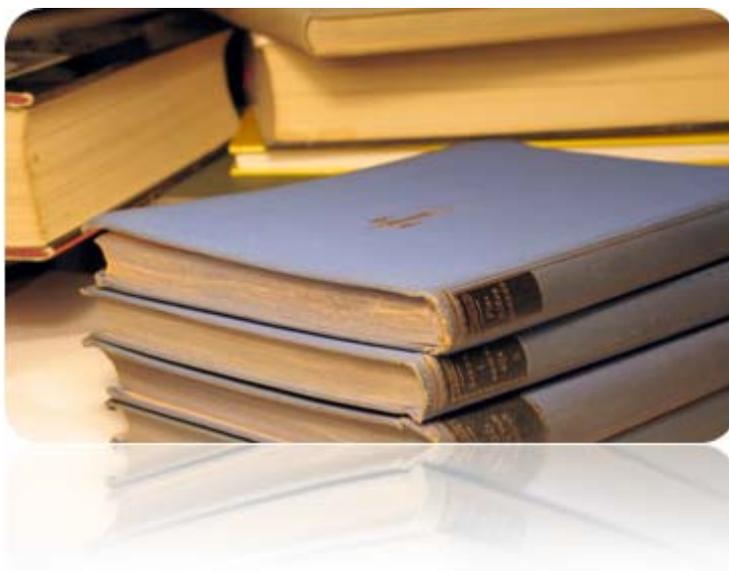
de interação da superfície modificada com as moléculas de prova em solução. Além disso, os resultados SERS sugerem uma conformação *gauche, trans* para os complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, respectivamente.

Os espectros SERS *in situ* indicaram que a potenciais próximos aos valores de potencial formal de meia onda dos respectivos complexos estudados. O comportamento das bandas com o potencial aplicado, ilustra, claramente, o efeito *back-bonding* dos íon metálicos dos adsorbatos inorgânicos, uma vez que, esse efeito mostra-se inexistente em potenciais positivos.

Os valores de E_{dr} observados para os complexos *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(pyS)]²⁺, *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺ e *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ refletem a capacidade π retiradora do ligante CNpy que se encontra na posição *para* em relação ao sítio de adsorção. O ligante CNpy atua como uma espécie π retiradora forte deslocando densidade eletrônica do íon Ru^{II}. Esse efeito é bem mais intenso no complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺, uma vez que a capacidade de interação π *back-bonding* do ligante 1,4-dt é significativamente menor que a do ligante pyS. No entanto, para o complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(Tio)]²⁺ esse efeito π retirador do ligante CNpy é anulado pelo efeito também retirador do ligante Tio. De fato, no complexo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺, sugere-se uma oxidação parcial do centro metálico o que implica em uma intensificação da interação σ . Essa intensificação resulta em um enfraquecimento da ligação Au-S e, conseqüentemente, em uma maior facilidade da redução desta.

*SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ELETROATIVIDADE DE
SAMS FORMADAS COM COMPOSTOS CATIONICOS DE
TETRAAMINAS DE RUTÊNIO*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1].Ulman, A.; *Chem. Rev.*; 96:1533, **1996**.
- [2].Mandler, D.; Turyan, I.; *Electroanalysis*; 8: 207, **1996**.
- [3].Sagiv, J.; *J. Am. Chem.*; 102:92, **1980**.
- [4].Wolpers, M.; Viefhaus, H.; Stratmann, M.; *Appl. Surf. Sci.*; 45:167, **1990**.
- [5].Love, J.C.; Estroff, L.A.; Kriebel, J.K.; Nuzzo, R.G.; Whitesides, G.M.; *Chem. Rev.*; 105:1103, **2005**.
- [6].Diógenes, I.C.N.; Nart, F.C.; Moreira, I.S.; *Inorg. Chem.*; 38:1646, **1999**.
- [7].Diógenes, I.C.N.; Nart, F.C.; Temperini, M.L.A.; Moreira, I. S.; *Electroanalysis*; 14:153, **2002**.
- [8].Nah, J.; Ito, E.; Nakajima, K.; Kim, J.; Lee, H.; Hara, M.; *J. Phys. Chem B*; 106:7139, **2002**.
- [9].Sousa, J.R.; Batista, A.A.; Diógenes, I.C.N.; Andrade, G.F.S.; Temperini, M.L.A.; Lopes, L.G.F.; Moreira, I.S.; *Journal of Electroanal. Chem.*; 543:93, **2003**.
- [10].Badis, M.; Heyden, A.V.; Heck, R.; Marsura, A.; Manuel, B.G.; Zywockinski, A.; Rogalska, E.; *Langmuir*; 20: 5338, **2004**.
- [11].Lamp, B.D.; Hobara, D.; Porter, M.D.; Niki, K.; Cotton, T.M.; *Langmuir*; 13:736, **1997**.
- [12].Taniguchi, I.; Toyosawa, K.; Yamaguchi, H.; Yasukouchi, K.; *Journal of Electroanal. Chem.*; 140:187, **1982**.
- [13].Rojas, M.T.; Kaifer, A.E.; *J. Am. Chem. Soc.*; 117:5883, **1995**.
- [14].Clark, R. A.; Bowden, E.F.; *Langmuir*; 13:559, **1997**.
- [15].Fedurco, M.; *Coord. Chem. Rev.*; 209:263, **2000**.

- [16].Haas, A. S.; Pilloud, D.L.; Redil, K.S.; Babcock, G.T.; Moser, C.C.; Blasie, J.K.; Dutton, P. L.; *J. Phys. Chem. B*; 105:11351, **2001**.
- [17].Duan, C.; Meyerhoff, M.E.; *Anal. Chem.*; 66(9): 1369, **1994**.
- [18].Radford, P.T.; Creager, S.E.; *Anal. Chim. Acta*; 449:199, **2001**.
- [19].Hill, H.A.D.; *Coord. Chem. Rev.*; 115: 151, **1996**.
- [20].Hill, H.A.O.; Page, D.J.; Walton, N.J.; Whitford, D.; *Journal of Electroanal.Chem.*; 187:315, **1985**.
- [21].Armstrong, F.A.; *Struct. And Bonding*; 72:137, **1990**.
- [22].Lendgren, A.; Gorton, L.; Ruzgas, T.; Bamenger, V.; Haltrech, D.; Schulein, M.; *Journal of Eletroanal. Chem.*; 496:76, **2001**.
- [23].Marcus, R.A.; Sutin, N.; *Inorg. Chem.*; 14(1):213, **1975**.
- [24].Groenbeck, H.; Curioni, A.; Andreoni, W.; *J. Am. Chem. Soc.*; 122:3839, **2000**.
- [25].Vargas, M.C.; Giannozzi, P.; Selloni, A.; Scoles, G.; *J. Phys. Chem. B*; 105:9609, **2001**.
- [26].Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J.; *J. Am.Chem. Soc.*; 115:9389, **1993**.
- [27].Widrig, C.A.; Chuang, C.; Porter, M.D.; *Journal of Eletroanal. Chem.*; 310:335, **1991**.
- [28].Laibinis, P.E.; Whitesides; G.M.; Allara; D.L.; Tao. Y-T; Parikh, A.N.; Nuzzo, R.G.; *J.Am. Chem. Soc.*; 113:7152, **1991**.
- [29].Nuzzo, R.G.; Dubois, L.H.; Allara, D.L.; *J. Am. Chem. Soc.*; 112:558, **1990**.
- [30].Li, Y.; Huang, J.; McIver, R.T.; Himminger, J.C.; *J. Am. Chem. Soc.*; 114:2428, **1992**.
- [31].Zhong, C.J.; Porter, M.D.; *J. Am. Chem. Soc.*; 116:11616, **1994**.

- [32].Baldwin, J.; Schuler, N.; Butler, I.S.; Andrews, M.P.; *Langmuir*; 12:6389, **1996**.
- [33].Sousa, J.R.; *Tese de doutorado*, UFSCar, **2002**.
- [34].Larsson, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 79:1375, 1983.
- [35].Bond, A.M.; *Inorg. Chim. Acta*; 226:293, **1994**.
- [36].Niaura, G.; Gaigalas, A.K.; Vilker, V.L.; *Journal of Electroanal. Chem.*; 416:167, **1996**.
- [37].Betso, S.R.; Kappler, M.H.; Anderson, L.B.; *J. Am. Chem. Soc.*; 94:8197, **1972**.
- [38].Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, NY, **1980**.
- [39].Nicholson, R.S.; *Anal. Chem.*; 255:281, **1988**.
- [40].Li, J.; Chen, G.; Dong, S.; *Journal of Electroanal. Chem.*; 416:97, **1996**.
- [41].Vengatajalabath, K.; Mizutani, F.; *Journal of Electroanal. Chem.*; 484:172, **2000**.
- [42].Zhou, J.; Jheng, J.; Jiang, S.; *J. Phys. Chem. B*; 108:17418, **2004**.
- [43].Lotzbeyer, T.; Schuhmann, W.; Hanns-Ludwig, S.; *Bioelectrochem. Bioenerg.*; 42:1, **1997**.
- [44].Chen, X.; Ferrigno, R.; Yang, J.; Whitesides, G.M.; *Langmuir*; 18:7009, **2002**.
- [45].Jun, F. K.; Satake, I.; Ueda, K.; Akutsu, H.; Niki, K.; *Redox Chem. And Int. Behavior of Biol. Mol.*; 125, **1984**.
- [46].Allen, P.W.; Hill, H.A.O.; Walton, N.J.; *Journal of Electroanal. Chem.*; 178:69, **1984**.

- [47].Abe, H.; Schulze, W.; Moskovits, M.; Dilela, D.P.; *J. Chem. Phys.*; 74:792, **1981**.
- [48].Perrin, D.D.; Amarengo, W.L.F.; *Purification of laboratory chemicals.*; Pergamon press Inc., New York, **1980**.
- [49].Taube, H.; *Comments Inorg. Chem.*; 1: 17, **1981**.
- [50].Armon, J.N.; *Tese de Doutorado*, Stanford University, **1976**.
- [51].Silva, H.A.S.; McGarvey, B.R.; Santos, R.H.A.; Bertolti, M.; Mori, V.; Franco, D.W.; *Can. J. Chem.*; 79:679, **2001**.
- [52].Skoog, D.A.; and Leary, J.J.; *Principles of instrumental analysis*; Saunders College Publishing, New York, **1992**.
- [53].Diógenes, I.C.N.; Sousa, J.R.; Moreira, I.S.; *Chomatographia*; 50: 105, **1999**.
- [54].Diógenes, I.C.N.; Sousa, J.R.; Moreira, I.S.; *Chomatographia*; 51: 122, **2000**.
- [55].Moreira, I.S.; Santiago, M. O.; *Chomatographia*; 43: 322, **1996**.
- [56].Reddy, K.B.; Cho, M.P.; Wishart, J.F.; Emge, T.J., Isied, S.S.; *Inorg. Chem.*; 35: 7241, **1996**.
- [57].Nicholson, R.S.; Shain, R.S.; *Anal. Chem.*; 36:706, **1964**.
- [58].Lever, A.B.P.; *Inorganic Eletronic Specroscopy*, Elsevier, New York, **1984**.
- [59].Mazzeto, S.E.; Tfouni, E.; Franco, D.W.; *Inorg. Chem.*; 35:3509, **1996**.
- [60].Moreira, I.S.; *Tese de Doutorado*, São Carlos, IQ-USP, **1990**.
- [61].Toma, H.E.; *Tese de Doutorado*, USP, **1974**.
- [62].Kameke, A.V.; Tom, G.M.; Taube, H.; *Inorg. Chem.*; 17:1790, **1978**.
- [63].Kalff, H.T.; Havinga, E.; *Rec. Trav. Chim.*; 81:282, **1962**.

- [64].Katritzky, A.R.; *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*; New York, Academic Press, vol. 3, **1963**.
- [65].Albert, A.; Barlin, G.B.; *J. Chem. Soc.*; 2384, **1959**.
- [66].Kuehn, C.G.; Isied, S.S.; *Prog. Inorg. Chem.*; 27:153, **1979**.
- [67].Tissier, C.; Tissier, M.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*; 10:3752, **1970**.
- [68].Tissier, C.; Tissier, M.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*; 5:2109, **1972**.
- [69].Hosoya, H.; Tanaka, J.; Nagakura, S.; *Bull. Chem. Soc. Jap.*; 33:850, **1960**.
- [70].Isied, S.; Taube, H.; *Inorg. Chem.*; 18:1168, **1979**.
- [71].Clark, R.E.; Ford, P.F.; *Inorg. Chem.*; 9: 495, **1970**.
- [72].Isied, S.S.; Taube, H.; *Inorg. Chem.*; 15: 2, **1976**.
- [73].Curtis, J.C.; Sullinan, B.; Patrick; Meyer, T.J.; *Inorg. Chem.*; 22:224, **1983**.
- [74].Kemp, W.; *Organic Spectroscopy*, 3^a ed., New York, **1991**.
- [75].Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2^a ed., New York, **1975**.
- [76].Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos*, 5^a ed., Rio de Janeiro, **1994**.
- [77].Clark, R.J.H.; Dines, T.J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engle.*; 25:131, **1986**.
- [78].Aroka, R.; Rodrigues-Lorente, S.; *J. Mol. Struct.*; 17:408, **1997**.
- [79].Davey, R.; Gardiner, D.J.; Singer, B.W.; Spokes, M.; *J. Raman Spectrosc.*; 25:53, **1994**.
- [80].Scharader, B.; Keller, S.; Lochte, T.; Fendel, S.; Moore, D.S.; Simon, A.; Sawatzki, J.; *J. Mol. Struct.*; 348:293, **1995**.
- [81].Farha, F.; Iwamoto, R.T.; *Inorg. Chem.*; 4:844, **1965**.
- [82].Huang, H.Y.; Chen, W.J.; Yang, C.C.; Yeh, A.; *Inorg. Chem.*; 30:1862, **1991**.

- [83].Spinner, E.; *J. Chem. Soc.*; 1237, **1960**.
- [84].Stoyandi, S.; Petrov, I.; Antonov, L.; Stoyanova, T.; *Can. J. Chem.*; 68:1482, **1990**.
- [85].Green, J.H.S.; Kynaston, W.; Paisley, H.M.; *Spectrochim. Acta*; 19:549, **1963**.
- [86].Topaçlı, A.; Bayari, S.; *Spectroscopy Letters*; 29(2):277, **1996**.
- [87].Cook, D.; *Can. J. Chem.*; 32:2009, **1961**.
- [88].Klaboe, P.; *Spectrochim. Acta*; 25A:1437, **1969**.
- [89].Hagen, G.; Klaboe, P.; Eeestad, O.H.; *Spectrochim. Acta*; 28A:137, **1972**.
- [90].Rosso, T.E.; Ellzy, M.W.; Jensen, J.O.; Hameke, F.; Zeroka, D.; *Spectrochim. Acta*; 55A:121, **1999**.
- [91].Gupta, H.K.; Chauhan, V.; Dikshit, S.K.; *Inorg. Chim. Acta*; 128:175, **1987**.
- [92].Schmidt, K. H.; Muller, A.; *Coord. Chem. Rev.*; 19:41, **1976**.
- [93].Nakamoto, K.; Fujita, J.; Tanaka, S.; Kobayashi, M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 79:4904, **1957**.
- [94].Paula, A.S.A.T.; Mann, B.E.; Tfouni, E.; *Polyhedron*; 18:2017, **1999**.
- [95].Deford, D.D.; Hume, D.N.; *J. Am. Chem. Soc.*; 73:5321, **1951**.
- [96].Anson, F.C.; Shi, C.; Steiger, B.; *Acc. Chem. Res.*; 30:437, **1997**.
- [97].Toma, H.E.; *Tese de Livre Docência*, USP, São Paulo, **1979**.
- [98].Queiroz, S.L.; Araújo, M.P.; Batista, A.A.; Macfarlane, K.S.; James, B.R.; *J. Chem. Educ.*; 78:89, **2001**.
- [99].Diógenes, I.C.N.; *Dissertação de Mestrado*, UFC, **1999**.
- [100].Létumier, F.; Broeker, G.; Barbe, J-M.; Guillard, R.; Lucas, D.; Dahaoui-Gindrey, V.; Lecomte, C.; Thouin, K.; Amatore, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; 13:2233, **1998**.

- [101].Richardson, D.E.; Taube, H.; *Coord. Chem. Rev.*; 60:107, **1984**.
- [102].Heyrovsky; *J. Chem. Listy*; 16:256, **1922**.
- [103].Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, NY, **1980**.
- [104].Nicholson, R.S.; Shain, I.; *Anal. Chem.*; 36:4, **1964**.
- [105].Lim, H.S.; Barclay, D.J.; Anson, F.C.; *Inorg. Chem.*; 11:1460, **1972**.
- [106].Fleischmann, M.; Hendra, P.J.; Mcquillan, A.J.; *Chem. Phys. Lett.*; 26:163, **1974**.
- [107].Jeanmaire, D.L.; Van Duyne, R.P.; *J. Electroanal. Chem.*; 84:1, **1977**.
- [108].Albrecht, M.G.; Creighton, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 99:545, **1977**.
- [109].Larsson, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 79:1375, **1983**.
- [110].Oh, S.T.; Kim, K.; Kim, M.S.; *Journal of Mol. Struct.*; 243:307, **1991**.
- [111].Wong, L.S.; Vilker, V.L.; *Langmuir*, 11:4818, **1995**.
- [112].Corrigan, D.S.; Foley, J.K.; Gao, P.; Pons, S.; Weaver, M.J.; *Langmuir*; 1:616, **1985**.
- [113].Yamada, H.; Nagaka, H.; Toba, K.; Nakao, Y.; *Surf. Sci.*; 182:269, **1987**.
- [114].Dubois, L.H.; Nuzzo, R.G.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*; 43:437, **1992**.
- [115].Ryswyk, H.V.; Turtle, E.D.; Clark, R.W.; Tanzer, T.A.; Herman, T. K.; Chong, P.Y.; Waleer, P. J.; Taurog, A. L.; Wagner, C. E.; *Langmuir*, 12:6143, **1996**.