



**Universidade Federal do Ceará**  
**Departamento de Química Orgânica e Inorgânica**  
**Pós-Graduação em Química Inorgânica**

**5-(4-PIRIDIL)-1,3,4-(OXADIAZOL)-2-TIOL E  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE FORMAÇÃO DE  
MONOCAMADAS AUTOMONTADAS**

**Tércio de Freitas Paulo**

**Orientadora: Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes**

**Dissertação submetida à comissão do  
Curso de Pós-Graduação em  
Química Inorgânica como requisito  
parcial para a obtenção do título de  
mestre.**

Fortaleza, julho de 2007

*Dedico este trabalho,*

*À Deus;*

*Aos meus pais: Tadeu e Rita, que sempre  
me ensinaram a ser responsável, dedicado,  
honesto e amigo.*

*À minha irmã, Tatiana*

*À todos meus verdadeiros amigos.*

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

P3565 Paulo, Tércio de Freitas.

5-(4-PIRIDIL)-1,3,4-(OXADIAZOL)-2-TIOL E Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>Hpyt].3H<sub>2</sub>O: Síntese, caracterização e estudos de formação de monocamadas automontadas / Tércio de Freitas Paulo. – 2007.  
85 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2007.

Orientação: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes.

1. Tióis. 2. Eletrodos modificados. 3. Citocromos. I. Título.

CDD 540

---

## **Agradecimentos**

À Prof<sup>a</sup> Dra Izaura Cirino Nogueira Diógenes, pela orientação, confiança e dedicação dispensadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ícaro de Sousa Moreira, pelo apoio e confiança.

Ao Prof. Auro Tanaka, pela hospitalidade e dedicação em repassar conhecimentos de eletroquímica.

À todos do Grupo de Bioinorgânica: Profa Izaura, Solange, Aparecida, Alice que constituem nosso micro grupo, Aos Professores: Ícaro, Luisinho, Idalina, Elisane, Jackson, Karine, Marcelo, e aos estudantes: Ordelei, Adilson, Sérgio, Socorro, Régia, Anderson, Jefferson, Fernando, Arquimedes, Pedro, Tiago Fco, Tiago Brasileiro, Clauvis, Elis, Manuela, Rafaela, Paula Marcele, Eder, João Paulo, Márcio e Ulisses pelos momentos de descontração e apoio.

Aos Professores Dr. Pedro de Lima Neto e Dra Adriana Corrêa Nunes pela liberação do uso dos equipamentos do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão.

À todos meus primos, tios, enfim, à todos meus familiares pelo incentivo e apoio.

À Mary pelo companheirismo e apoio. À Paulinha, Juliana, Érica, Ítala, Walter e Silvana pelos momentos de descontração.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

...e, finalmente, a todos aqueles que foram involuntariamente esquecidos neste agradecimento, meu muito obrigado!

# Sumário

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1.	Monocamadas Automontadas (SAM – “ <i>Self-Assembled Monolayers</i> ”)	1
1.2.	Mecanismo de Formação e Estrutura das Monocamadas Automontadas de Compostos Organosulfurados .....	3
1.3.	Energia de Adsorção.....	8
1.4.	Isotermas de adsorção .....	10
1.5.	Microscopia de Varredura por Tunelamento .....	12
1.6.	5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol (Hpyt) .....	15
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>3.</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>17</b>
3.1.	Reagentes e Soluções.....	17
3.2.	Eletrodos.....	17
3.3.	Síntese do Complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	18
3.4.	Caracterização do Complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	18
3.4.1.	Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e do Visível .....	18
3.4.2.	Cinética da Reação de Substituição de Ligantes no Complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ ...	19
3.4.3.	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho .....	21
3.4.4.	Medidas Eletroquímicas .....	21
3.5.	Formação das monocamadas do Ligante 5-(piridil)-1,3,4-(oxadiazol)-2-tiol (Hpyt) e do Complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ Sobre Ouro Policristalino .....	23
3.5.1.	Pré-tratamento do Eletrodo de Ouro Policristalino .....	23
3.5.2.	Avaliação da Área Ativa do Eletrodo de Ouro Policristalino .....	24
3.5.3.	Formação das Monocamadas Automontadas .....	24

3.6.	Caracterização das monocamadas de Hpyt e $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ sobre Ouro Policristalino	25
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>29</b>
4.1.	Caracterização do Complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	29
4.1.1.	Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Visível e do Ultravioleta	29
4.1.2.	Cinética da Reação de Substituição de Ligantes no Complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$	31
4.1.3.	Estudo Eletroquímico	33
4.1.4.	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	35
4.2.	Formação e Caracterização das Monocamadas do Ligante 5-(piridil)-1,3,4-(oxadiazol)-2-tiol (hpyt) e $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ (FeHpyt) sobre Ouro Policristalino	40
4.2.1.	Avaliação da Área Ativa do Eletrodo de Ouro Policristalino	40
4.2.2.	Formação e Estrutura das Monocamadas	41
4.2.3.	Determinação do pKa da monocamada de Hpyt	46
4.2.4.	Medidas de STM para Monocamada de Hpyt sobre Au(111)	50
4.2.5.	Termodinâmica do Processo de Formação das Monocamadas automontadas	53
4.2.6.	Energia Livre de Adsorção	55
4.2.7.	Eletroatividade das Monocamadas de Hpyt e FeHpyt Sobre Ouro	60
5.	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>66</b>
6.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>68</b>

## Resumo

As espécies 5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol (Hpyt) e  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$  (FeHpyt) adsorvem espontaneamente sobre ouro formando monocamadas automontadas (SAM - "Self-Assembled Monolayers") das quais, de acordo com os dados eletroquímicos, apresentam defeitos ou nanoporos por onde as moléculas de prova  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  acessam a superfície do eletrodo de ouro policristalino. A partir dessas moléculas de prova e da dependência entre a corrente faradáica e o pH do eletrólito, o pKa da monocamada de Hpyt foi calculada como 4,2. A partir dos resultados de microscopia de tunelamento STM (Scanning Tunneling Microscopy) obtidos para a monocamada automontada de Hpyt sobre Au(111) foi possível estimar que as moléculas de Hpyt são adsorvidas em um arranjo hexagonal com um espaçamento médio entre os átomos de enxofre de 5,5 Å. Essas imagens também mostraram a presença de nanoporos, do qual indica que fortes interações laterais não ocorrem efetivamente. Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H_{\text{ads}}$ ,  $\Delta G_{\text{ads}}$  e  $\Delta S_{\text{ads}}$  para o processo de adsorção das moléculas Hpyt e FeHpyt foram calculados a partir da correlação entre a concentração dos adsorbatos na superfície ( $\Gamma$ ) e em solução (C) para diferentes temperaturas. A quantidade de moléculas adsorvidas foi calculada a partir do processo de desorção redutiva, onde  $R = \text{Hpyt}$  ou FeHpyt, observados em -555 e -566 mV versus Ag|AgCl|Cl<sup>-</sup> para as monocamadas de Hpyt e FeHpyt, respectivamente, indicando um fortalecimento da ligação Au-S como consequência do efeito  $\pi$ -backbonding do centro metálico ferro para o ligante Hpyt. A reação heterogênea de transferência de elétrons da metaloproteína citocromo c foi satisfatoriamente acessada pelas monocamadas de Hpyt e FeHpyt, apresentando um voltamograma *quasi-reversível* com potenciais consistentes com a forma nativa desta proteína.

## Abstract

5-(4-pyridinyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol (Hpyt) and  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$  (FeHpyt) species spontaneously adsorbed on gold forming SAM (Self-Assembled Monolayers) that, based on electrochemical data, contain pinholes through which  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  and  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  probe molecules access the underlying gold electrode. From the former molecule and the dependence of the faradaic current on the pH value of the electrolyte solution, the surface pKa of the Hpyt SAM was evaluated as 4.2. Taking into account the STM (Scanning tunneling Microscopy) results obtained for the Hpyt SAM on Au(111), it was possible to estimate that the Hpyt molecules are adsorbed in an hexagonal arrangement with an average distance between the sulfur atoms of 5.5 Å. These images also showed the presence of pinholes, which indicate that a strong lateral interaction does not effectively happen. The thermodynamics parameters  $\Delta H_{\text{ads}}$ ,  $\Delta G_{\text{ads}}$  and  $\Delta S_{\text{ads}}$  of the Hpyt and FeHpyt adsorption process were calculated from the correlation between the concentration of the adsorbates on the surface ( $\Gamma$ ) and in solution ( $C$ ) at different temperatures. The surface coverage data were obtained from the reductive desorption process  $\text{RS-Au} + e^- \rightarrow \text{RS}^- + \text{Au}^0$ , where  $R = \text{Hpyt}$  or  $\text{FeHpyt}$ , observed at -555 and -566 mV vs  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$  for Hpyt and FeHpyt SAM, respectively, indicating an enhancement of the Au-S bond as consequence of the  $\pi$ -backbonding interaction from iron metal center toward the Hpyt moiety. The heterogeneous electron transfer reaction of cytochrome c metalloprotein was successfully assessed by Hpyt and FeHpyt and SAM, presenting a quasi-reversible voltammograms with potentials consistent with the native form of the protein.



## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> – Modelo esquemático de uma monocamada sobre uma superfície sólida. ....	1
<b>Figura 2</b> – Organograma com as principais aplicações das monocamadas automontadas. Adaptado da referência 22.....	3
<b>Figura 3</b> – (A) Representação da organização hexagonal e (B) da inclinação das cadeias de alcanotióis nas monocamadas automontadas de alcanotióis formadas sobre Au(111). ....	4
<b>Figura 4</b> – Representação da correlação entre a forma dos voltamogramas e a presença de defeitos em monocamadas automontadas. Adaptado das referências 41 e 42. ....	6
<b>Figura 5</b> – Curva de desorção das monocamadas de pyS, FepyS e RupyS formadas sobre ouro policristalino obtidas por LSV a 100mV/s em KOH 0,5M. Adaptado da referência 47. ....	8
<b>Figura 6</b> – Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de STM. Os átomos da sonda A e da superfície da amostra F são indicados por círculos. Mais de 90% da corrente de tunelamento I provém da interação do último átomo da sonda com o átomo da superfície mais próximo. V é a tensão aplicada entre a sonda e a amostra e d é a distância sonda-amostra, $\alpha$ e $\beta$ são constantes.....	12
<b>Figura 7</b> – (A) Imagem obtida por STM no modo corrente constante para Au(111) mostrando o arranjo aproximadamente hexagonal dos átomos de Au; (B) Imagem obtida por STM no modo corrente constante para a monocamadas de octanotiol sobre Au(111) mostrando o arranjo aproximadamente hexagonal das moléculas do tiol; (C) Modelo para a organização estrutural sugerida para monocamadas de octanotiol (círculos grandes) sobre a superfície de Au(111) (círculos pequenos). Adaptado da referência 35.....	14
<b>Figura 8</b> – Possíveis isômeros para o organotiol Hpyt.....	15
<b>Figura 9</b> – Voltamograma cíclico de um sistema reversível. ....	22
<b>Figura 10</b> – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para o eletrodo de Au policristalino em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L.....	23
<b>Figura 11</b> – Representação da curva referente ao processo de desorção.....	25
<b>Figura 12</b> – Espectro eletrônico nas regiões do infravermelho e do visível em meio aquoso do íon complexo [Fe(CN) <sub>5</sub> (Hpyt)] <sup>3-</sup> em pH 6,0. ....	30

<b>Figura 13</b> – Variação nos espectros eletrônicos nas regiões do visível e do ultravioleta para o acompanhamento da reação de substituição do ligante Hpyt no íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ .....	31
<b>Figura 14</b> – Acompanhamento da reação de substituição do ligante Hpyt a partir da absorvância no $\lambda_{\text{máx}}$ (460 nm) da banda MLCT do íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ .....	32
<b>Figura 15</b> – Voltamogramas cíclicos em várias velocidades para o eletrodo de ouro policristalino na presença do íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$ em solução aquosa de KCl 1,0 mol/L.....	33
<b>Figura 16</b> – Comportamento da corrente catódica (●) e anódica (▲) em relação à velocidade de varredura na voltametria cíclica para o eletrodo de ouro policristalino na presença do íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$ em solução aquosa de KCl 1,0 mol/L.....	34
<b>Figura 17</b> – Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante Hpyt disperso em pastilha de KBr.....	35
<b>Figura 18</b> – Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disperso em pastilha de KBr.....	37
<b>Figura 19</b> – Comparação dos espectros vibracionais na região do infravermelho do complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e do ligante Hpyt dispersos em pastilha de KBr.....	37
<b>Figura 20</b> – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para o eletrodo de Au policristalino em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol/L.....	40
<b>Figura 21</b> – Variação da carga de desorção e da concentração de moléculas de Hpyt adsorvidas em função do tempo de imersão do eletrodo de ouro policristalino em uma solução aquosa de Hpyt $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L a $25^\circ\text{C}$ .....	41
<b>Figura 22</b> – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para o eletrodo de ouro policristalino limpo (linha pontilhada), e após [a] 5, [b] 30, [c] 60 e [d] 900 minutos de imersão em uma solução aquosa de Hpyt $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L em solução aquosa de KCl 0,1 mol/L.....	43
<b>Figura 23</b> – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para (linha pontilhada) o eletrodo de ouro policristalino limpo, e (linha contínua) após 13 minutos de imersão em uma solução aquosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$ $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L em solução aquosa de KCl 0,1 mol/L.....	43

<b>Figura 24</b> – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para o eletrodo de ouro policristalino limpo (linha pontilhada), e após (linha contínua) 13 minutos de imersão em uma solução aquosa de Hpyt $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L, na presença de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L em solução aquosa de KCl 0,1 mol/L.....	44
<b>Figura 25</b> – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para o eletrodo de ouro policristalino limpo (linha pontilhada), e após (linha contínua) 13 minutos de imersão em uma solução aquosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$ $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L, na presença de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L em solução aquosa de KCl 0,1 mol/L.....	44
<b>Figura 26</b> – Representação das monocamadas formada com HPYT e FeHpyt sobre ouro. ....	46
<b>Figura 27</b> – Esquema do equilíbrio de protonação do grupo terminal piridínico adaptado da referência 82. ....	47
<b>Figura 28</b> – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de ouro policristalino modificado com Hpyt (imersão de 150 minutos em uma solução de Hpyt $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L), na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0,5mol/L em tampão fosfato 0,1 mol/L em vários valores de pH. ....	47
<b>Figura 29</b> – Variação da Corrente de pico em função do pH. (■) Dados experimentais, (–) Corrente simulada, a partir da Equação 20, (.....) Derivada primeira da curva simulada....	49
<b>Figura 30</b> – Esquema do efeito da repulsão entre as estruturas possíveis para o equilíbrio de protonação da monocamada de Hpyt e a molécula de prova.....	50
<b>Figura 31</b> – Imagem da monocamada de Hpyt adsorvida sobre superfície (área $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ ) de Au(111) obtida via STM. Tensão de 200 mV, corrente de tunelamento: 100 pA. Retângulos brancos mostram os “pinholes” na monocamada e retângulo preto delimita uma unidade de cela. ....	50
<b>Figura 32</b> – Sessão transversal da imagem obtida via STM mostrando o arranjo regular hexagonal dos átomos que causam a corrente de tunelamento. Mesmos parâmetros de tunelamento da Figura 31. ....	51
<b>Figura 33</b> – Gráfico da organização estrutural sugerida para monocamada de Hpyt sobre Au(111). Figura ilustrativa não obedecendo à escala.....	52

<b>Figura 34</b> – Voltamograma de varredura linear a 50 mV/s para o eletrodo de ouro policristalino, após a imersão durante 900 minutos em uma solução de Hpyt $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L, na presença de KOH 0,5 mol/L. ....	53
<b>Figura 35</b> – Voltamograma de varredura linear a 50 mV/s para o eletrodo de ouro policristalino, após a imersão durante 13 minutos em uma solução de FeHpyt $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L, na presença de KOH 0,5 mol/L. ....	54
<b>Figura 36</b> – Isotermas de Langmuir para a formação das monocamadas de Hpyt em várias temperaturas. ....	56
<b>Figura 37</b> – Isotermas de Langmuir para a formação das monocamadas de FeHpyt em várias temperaturas. ....	57
<b>Figura 38</b> – Voltamogramas cíclicos em várias velocidades para o eletrodo de ouro policristalino, modificado com o ligante Hpyt, na presença de cyt c $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L em tampão fosfato 0,1 mol/L com pH 7,0. ....	60
<b>Figura 39</b> – Voltamogramas cíclicos em várias velocidades para o eletrodo de ouro policristalino, modificado com o complexo FeHpyt, na presença de cyt c $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L em tampão fosfato 0,1 mol/L com pH 7,0. ....	61
<b>Figura 40</b> – Dependência entre a corrente de pico catódica e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial, para a solução de cyt c $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L em tampão fosfato 0,1 mol/L e pH 7,0. ....	62
<b>Figura 41</b> – Gráfico de $\Delta E_p$ vs $\log \psi$ obtidos a partir dos valores publicados por Nilcholson <sup>58</sup> . ....	63
<b>Figura 42</b> – Variação de $\psi^2$ em função de $1/v$ do processo heterogêneo de transferência de elétrons do cyt c, para as monocamadas de Hpyt(■) e FeHpyt(▲). ....	65

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Parâmetros <sup>41,43,44</sup> físicos e químicos para as moléculas de prova $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ , $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ e citocromo c.....	7
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros obtidos dos voltamogramas para o eletrodo de ouro limpo na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $0,5 \times 10^{-3}$ mol/L em soluções tampão com diferentes valores de pH. ....	27
<b>Tabela 3</b> – Tentativa de atribuição das bandas do espectro eletrônico dos íons complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ e do ligante Hpyt. ....	30
<b>Tabela 4</b> – Valores de $k$ e tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) das reações de substituição dos ligantes Hpyt e PyS nos íons complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{3-}$ respectivamente, a 25°C, pH 6,0 e força iônica ( $\mu$ ) 0,1 mol/L.....	32
<b>Tabela 5</b> – Valores dos parâmetros eletroquímicos ( $\Delta E_p$ , $E_{1/2}$ e $ i_{pa}/i_{pc} $ ) para o íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$ em solução aquosa de KCl 1,0 mol/L.....	34
<b>Tabela 6</b> – Frequências vibracionais do ligante Hpyt e do complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}].3\text{H}_2\text{O}$ . Valores em $\text{cm}^{-1}$ . ....	38
<b>Tabela 7</b> – Valores da concentração máxima de moléculas adsorvidas ( $\Gamma_s$ ), coeficiente de adsorção ( $\beta$ ), e energia livre de adsorção ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) e entropia de adsorção ( $\Delta S_{\text{ads}}$ ) para a formação das monocamadas de Hpyt e de FeHpyt em várias temperaturas. ....	58
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros obtidos para a reação heterogênea de transferência de elétrons do citocromo c. ....	62
<b>Tabela 9</b> – Valores do parâmetro cinético $\psi$ foram calculados a partir dos valores de $\Delta E$ obtidos experimentalmente.....	64

## Abreviaturas

[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> – Cloreto de Hexaamina de Rutênio(III)

AFM – Microscopia de força atômica (Atomic Force Microscopy )

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH – Etanol

CH<sub>3</sub>OH – Metanol

Cyt c – Citocromo c

DMF – Dimetil Formamida

DMSO – Dimetil Sulfóxido

E<sub>dr</sub> – Potencial de Desorção

FeHpyt – Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>Hpyt].3H<sub>2</sub>O

FepyS – Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>pyS].3H<sub>2</sub>O

*f<sub>r</sub>* – Fator de Rugosidade

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de Hidrogênio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido Sulfúrico

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – Ácido Fosfórico

Hpyt – 5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol

*k*<sup>o</sup> – Constante de Velocidade da Reação Heterogênea de Transferência de Elétrons

K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – Fosfato de Potássio Dibásico

K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> – Permanganato de Potássio

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Sulfato de Potássio

$K_3[Fe(CN)_6]$  – Hexacianoferrato(III) de Potássio

KBr – Brometo de Potássio

KCl – Cloreto de Potássio

$KH_2PO_4$  – Fosfato de Potássio Monobásico

KOH – Hidróxido de Potássio

LSV – Varredura linear de potencial (Linear Sweep Voltammetry)

NaI – Iodeto de Sódio

NaOH – Hidróxido de Potássio

pyS – 4-mercaptopiridina

pySSpy – 4,4'-ditiopiridina

$Q_{dr}$  – Carga de Desorção

RupyS –  $Na_3[Ru(CN)_5pyS].3H_2O$

SAM – Monocamadas automontadas (Self-assembled monolayers)

STM – Microscopia de tunelamento (Scanning Tunneling Microscopy)

TE – Transferência de elétrons

$\Delta G_{ads}$  – Energia Livre de Adsorção

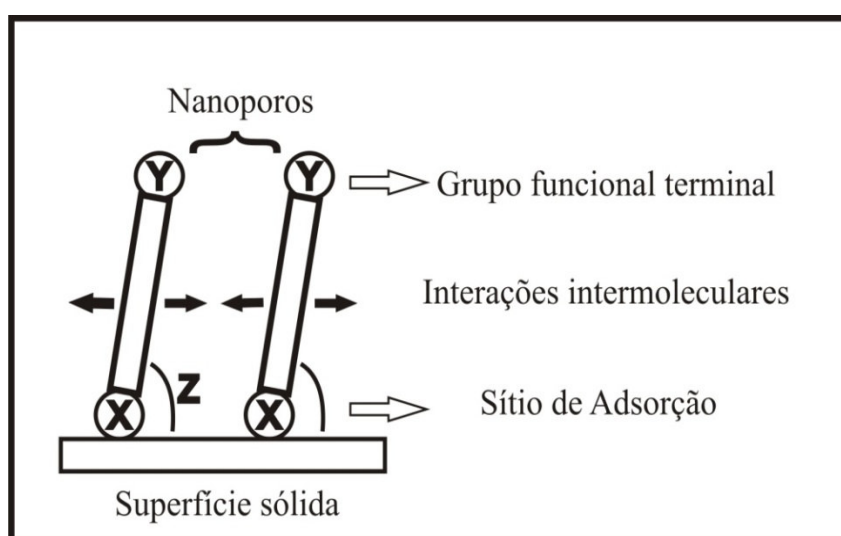
$\Delta H_{ads}$  – Entalpia de Adsorção

$\Delta S_{ads}$  – Entropia de Adsorção

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Monocamadas Automontadas (SAM – “Self-Assembled Monolayers”)

Monocamadas automontadas (SAM)<sup>1</sup> são definidas como agregados moleculares formados espontaneamente, sobre uma superfície sólida, por adsorção de moléculas que apresentam uma região com forte afinidade à superfície e outra que tem fraca ou nenhuma afinidade. Do ponto de vista energético, as monocamadas automontadas são constituídas de três regiões<sup>2</sup>, conforme ilustrado na Figura 1.



**Figura 1** – Modelo esquemático de uma monocamada sobre uma superfície sólida.

A primeira região (X) é o "grupo cabeça" que apresenta o sítio de adsorção com a superfície. A segunda região normalmente é uma cadeia orgânica intermediária constituída, nos sistemas mais simples, por uma cadeia alquila. A energia associada às interações intermoleculares entre as cadeias depende tanto da extensão como da densidade do empacotamento destas. Estas interações e a estrutura molecular do adsorbato podem induzir a uma inclinação (Z) destas moléculas em relação à superfície e a presença de nanoporos que permitem o acesso à superfície. A terceira região (Y) é constituída de um grupo funcional terminal capaz de interagir com espécies presentes na fase em contato.

O primeiro exemplo de monocamada automontada foi atribuído a preparação de uma monocamada de um surfactante sobre uma superfície metálica por Zisman e colaboradores<sup>3</sup> em 1946. Entretanto, os sistemas de monocamadas automontadas sobre

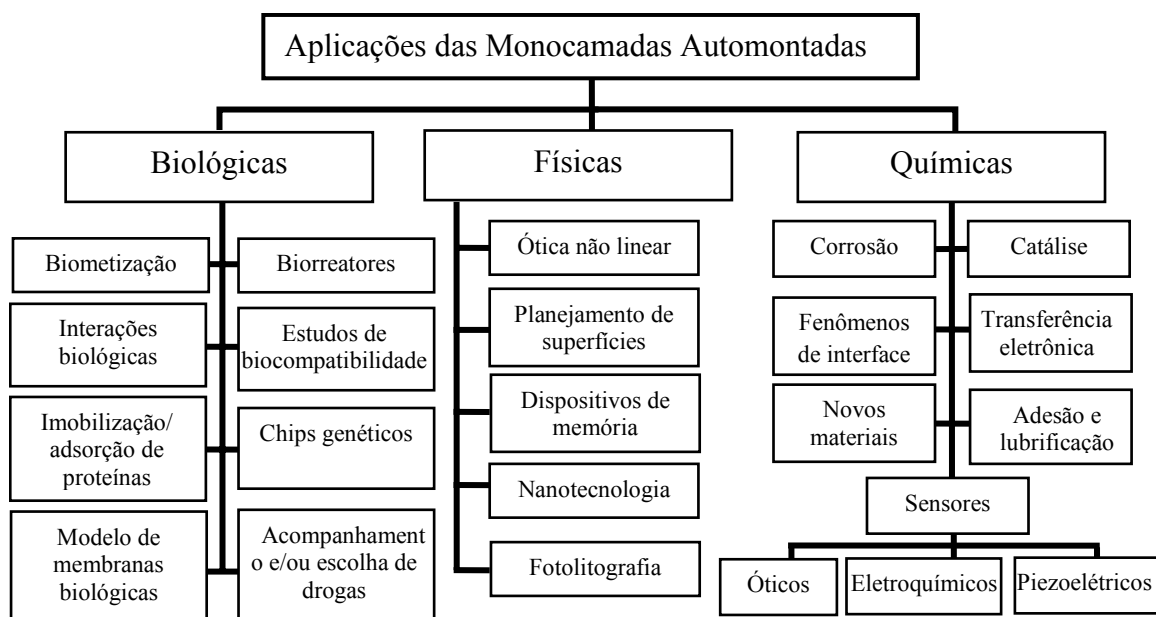


superfícies metálicas têm sido investigados extensivamente somente após os estudos de Nuzzo e Allara<sup>4</sup>, que prepararam monocamadas de alcanotióis sobre ouro por adsorção em soluções diluídas de dissulfetos. O interesse em monocamadas automontadas tem focado vários sistemas, incluindo ácidos graxos em óxidos metálicos<sup>5</sup>, derivados de organosilanos em superfície hidroxilada<sup>6</sup> e compostos organosulfurados em ouro<sup>2,7-11</sup>. O último desses sistemas é amplamente estudado devido às monocamadas de compostos organosulfurados oferecerem uma melhor combinação de alta ordenação estrutural<sup>9</sup>, diversidade de grupos terminais e facilidade de preparação e análise. Além disso, o ouro é um metal relativamente inerte não formando uma camada de óxido estável, além de apresentar uma forte afinidade por enxofre<sup>10</sup>. No campo da Eletroquímica, o interesse em monocamadas automontadas constituídas de compostos organosulfurados é atribuído aos seguintes aspectos:

1 – podem ser empregadas como barreiras isolantes entre um eletrodo e uma molécula redox<sup>11-15</sup>;

2 – podem ser utilizadas para preparar eletrodos com aplicações específicas, como detectores voltamétricos seletivos ou para estudos de cinética de reações de transferência de elétron<sup>16-19</sup>.

Várias moléculas<sup>20</sup> ou compostos podem ser adsorvidos em metais para formar monocamadas através de interação física ou química entre o adsorbato e o metal. Alcanotióis são os adsorbatos mais estudados para a formação de monocamadas sobre metais, principalmente sobre ouro. Compostos alcanotióis com diferentes características são frequentemente estudados e incluem: *n*-alcanotióis (HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>); alcanoditióis (HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SH); hidroxialcanotióis (HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH); carboxialcanotióis (HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH); aminoalcanotióis (HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>). Monocamadas automontadas de tióis aromáticos<sup>20,21</sup> também são estudadas para modificar superfícies metálicas para uma variedade de aplicações<sup>7,20,22</sup>, conforme é exemplificado esquematicamente na Figura 2.

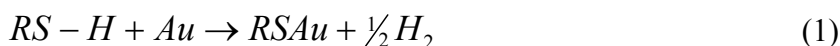


**Figura 2**– Organograma com as principais aplicações das monocamadas automontadas. Adaptado da referência 22 .

A adsorção de tióis aromáticos inclui: tiofenóis, benzenotióis e mercaptopiridinas dentre outros. Esses tióis são interessantes por diversas razões: as moléculas são altamente anisotrópicas e devem apresentar interações intermoleculares mais fortes do que as interações entre os alcanotióis, que podem conduzir para estruturas moleculares com diferentes empacotamentos<sup>23</sup>.

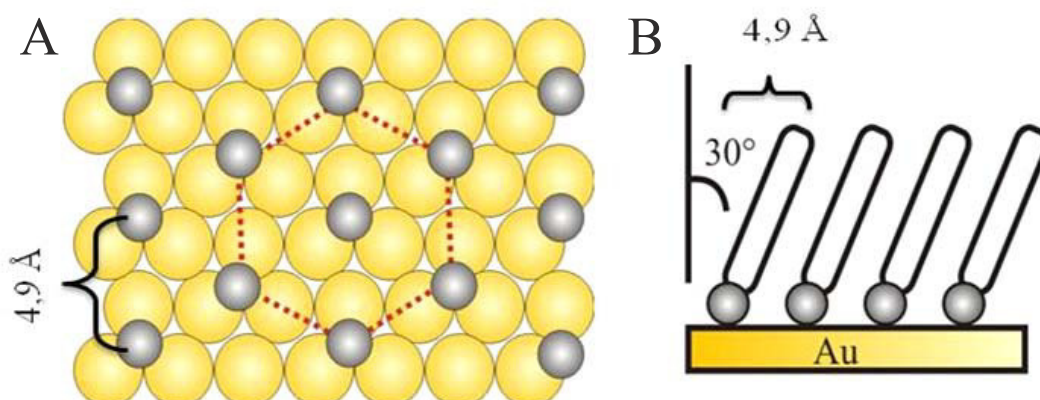
## 1.2. Mecanismo de Formação e Estrutura das Monocamadas Automontadas de Compostos Organosulfurados

O procedimento largamente utilizado para formação<sup>1,7,24</sup> de monocamada automontada sobre ouro, prata, paládio, mercúrio e outros materiais é imersão desses substratos limpos em uma solução de um composto capaz de experimentar adsorção. Embora existam dúvidas relacionadas à interação adsorbato/substrato, diversos estudos<sup>25-27</sup> vêm tentando descrever essa interação, principalmente de compostos organosulfurados em superfície de ouro. Segundo Sellers e colaboradores<sup>2</sup>, o mecanismo envolvido na reação de alcanotióis com ouro ( $Au^0$ ) produz uma espécie tiolato a partir de um processo de adsorção química (quimissorção) com a liberação de  $H_2$ , conforme descrito na Equação 1.



Estudos cinéticos<sup>28-33</sup> de adsorção mostraram que para soluções relativamente diluídas (10 – 1000  $\mu\text{mol/L}$ ) obtêm-se rapidamente densas coberturas de adsorbatos (milissegundos a minutos). O processo de reorganização, entretanto, é lento e requer um tempo maior (na ordem de horas) para maximizar a densidade de moléculas até atingir um elevado grau de compactação e minimizar os defeitos na monocamada. Há, no entanto, alguns fatores experimentais<sup>7</sup> que podem afetar a taxa de formação e a estrutura da monocamada automontada resultante, tais como: pré-tratamento do substrato, solvente, temperatura, concentração de adsorbato, tempo de imersão, pureza do adsorbato, concentração de oxigênio na solução e comprimento ou estrutura do adsorbato.

O mecanismo de formação e a estrutura das monocamadas formadas por tióis têm sido estudados<sup>24</sup> nas duas últimas décadas em nível molecular graças ao substancial avanço de técnicas de microscopia, tais como microscopia de força atômica<sup>34</sup> (AFM) e de tunelamento<sup>35</sup> (STM). Resultados de microscopia indicam que as monocamadas automontadas de alcanotióis, por exemplo, têm a capacidade de organizar-se com uma periodicidade bidimensional e com um empacotamento geralmente hexagonal com um espaçamento médio de 4,9 Å entre os sítios de ligação dos adsorbatos, ou seja, os átomos de enxofre<sup>35-37</sup>, conforme mostrado na Figura 3. Monocamadas formadas por moléculas mais volumosas, tais como 4-mercaptopiridina (pyS) e 4,4'-ditiodipiridina (pySSpy) sobre Au(111), apresentam um espaçamento de até 14,2 Å<sup>38</sup>.

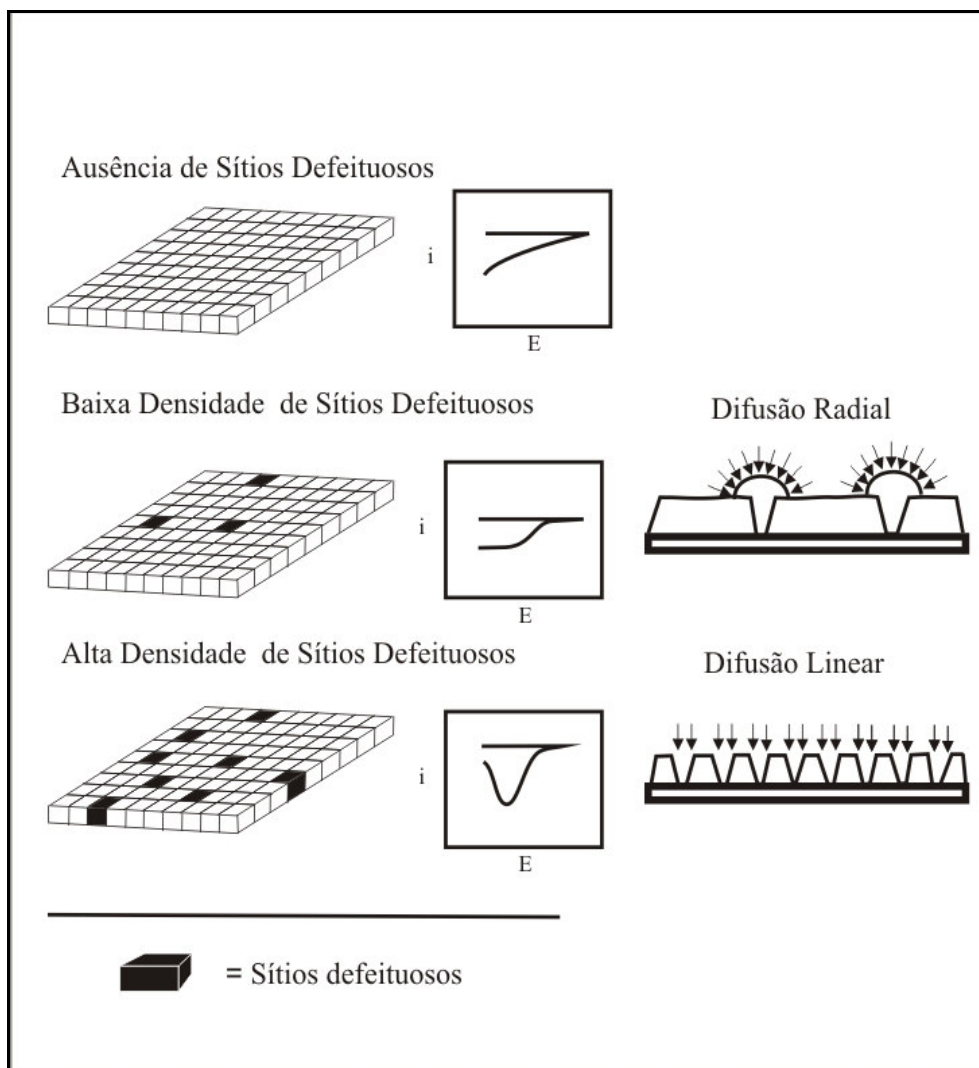


**Figura 3** – (A) Representação da organização hexagonal e (B) da inclinação das cadeias de alcanotióis nas monocamadas automontadas de alcanotióis formadas sobre Au(111).

As monocamadas raramente apresentam um empacotamento perfeito<sup>39,40</sup> podendo conter “*pinholes*” ou outros defeitos. “*Pinhole*” é definido<sup>40</sup> como um sítio ou um nanoporo no qual a superfície do eletrodo é exposta ao eletrólito, enquanto um defeito é um sítio onde moléculas ou íons podem se aproximar da superfície do eletrodo em uma distância mais curta que a espessura da monocamada. A caracterização estrutural das monocamadas automontadas de organosulfurados é importante para a avaliação dos nanoporos ou dos defeitos e precisa ser considerada para algumas aplicações das monocamadas. Os fatores que causam os defeitos em monocamadas automontadas são vários<sup>7</sup>: métodos de preparação e limpeza do substrato, pureza da solução dos adsorbatos e tamanho dos adsorbatos que, por exemplo, podem originar esses defeitos nas monocamadas. Outro parâmetro que pode ocasionar sítios defeituosos é a estrutura do substrato. Substrato de ouro policristalino é um sistema escolhido em muitos trabalhos designados à caracterização desses defeitos. Esse substrato apresenta uma estrutura de partículas caracterizadas por arranjos densos e apresentando várias irregularidades estruturais.

Porter e colaboradores<sup>9</sup> mostraram por meio de voltametria cíclica que monocamadas de tióis sobre ouro policristalino com cadeia longa são livres de defeitos e “*pinholes*” mensuráveis. Essa observação é atribuída às fortes interações intermoleculares laterais que mantêm uma estrutura com barreira dielétrica efetiva.

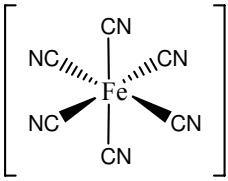
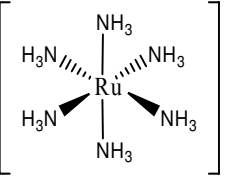
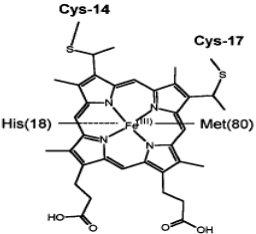
A densidade numérica, o tamanho e a distribuição dos sítios defeituosos induzidos na superfície metálica após modificação é uma função da concentração das espécies modificadoras em solução e podem ser determinados por voltametria cíclica utilizando o modelo usado por Crooks e Chailapakul<sup>41,42</sup>. De acordo com esse modelo, a densidade de sítios defeituosos resulta em voltamogramas cujas formas são características de difusão linear ou radial, conforme ilustrado na Figura 4.



**Figura 4** – Representação da correlação entre a forma dos voltamogramas e a presença de defeitos em monocamadas automontadas. Adaptado das referências 41 e 42.

A avaliação dos sítios defeituosos usando métodos eletroquímicos é realizada a partir da reação heterogênea de transferência de elétrons (TE) entre a superfície do eletrodo e uma espécie eletroativa em solução usada como molécula de prova. A curva voltamétrica revela se essas moléculas podem atravessar seletivamente os nanoporos ou sítios defeituosos das monocamadas dependendo de suas propriedades físicas e químicas, resumidas na Tabela 1.

**Tabela 1** – Parâmetros<sup>41,43,44</sup> físicos e químicos para as moléculas de prova  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  e citocromo c.

Moléculas	Propriedades				Estruturas
	$\varnothing$ (Å)	$D^\circ/10^{-6}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$k^\circ$ ( $\text{cm}/\text{s}$ )	$E_{1/2}^\circ$ (V)	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$	6,0	8,3	0,15	0,2	
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	6,4	7,1	>1	-0,2	
Citocromo c	34,0	1,0	0,015	0,0	

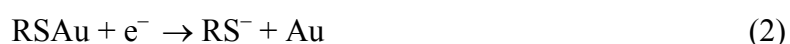
$\varnothing$  – Diâmetro de hidratação,  $D^\circ$  – Coeficiente de difusão,  $k^\circ$  – Constante de velocidade heterogênea de transferência de elétrons,  $E_{1/2}^\circ$  – Potencial formal de meia onda (vs Ag/AgCl).

Para moléculas de prova com dimensões similares, a seletividade pode ser correlacionada à carga iônica. Os complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  e  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  e a metaloproteína citocromo c são moléculas de provas frequentemente utilizadas, devido apresentarem rápida reação de transferência de elétrons. Por meio de análise por voltametria, utilizando-se substratos modificados como eletrodo de trabalho, de moléculas de prova de tamanho, carga iônica e constante de velocidade da reação heterogênea de transferência de elétrons ( $k^\circ$ ) exatamente determinadas<sup>41,43,44</sup>, é possível deduzir algumas propriedades químicas e físicas dos sítios defeituosos.

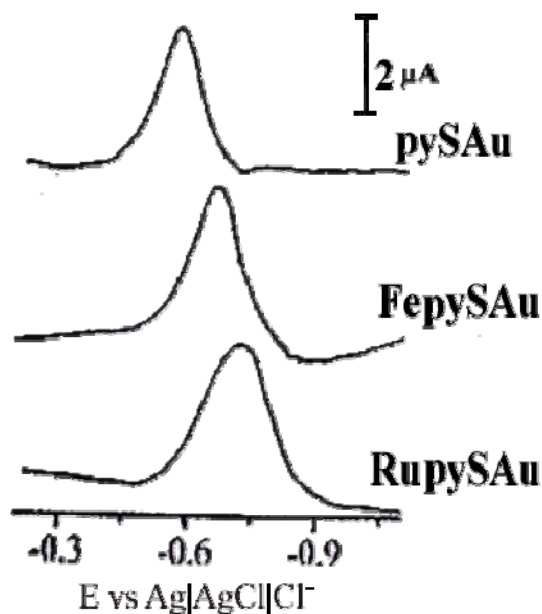
Assim, de acordo com o modelo de Crooks<sup>41,42</sup>, pode-se quantificar a densidade de sítios defeituosos em uma dada monocamada de acordo com a forma do voltamograma obtido experimentalmente a partir de determinadas moléculas de prova.

### 1.3. Energia de Adsorção

Informações de energia de ligação e parâmetros termodinâmicos, tais como, entalpia de adsorção ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ) e energia de ativação ( $E_{\text{ads}}$ ) podem ser obtidos por técnicas eletroquímicas. Porter e colaboradores<sup>9,45</sup> estudaram o processo de desorção redutiva de monocamadas automontadas de alcanotióis sobre ouro em meio alcalino, baseados na reação de eletrodo abaixo:



O potencial de desorção redutiva ( $E_{\text{dr}}$ ) é uma medida da força da ligação Au—S. Assim, quanto mais negativo for o valor de  $E_{\text{dr}}$ , mais forte é a ligação. A literatura tem atribuído essa observação à densidade eletrônica sobre a ligação Au—S<sup>1,46</sup>. De fato, o processo de desorção da monocamada de pyS sobre ouro, observado em  $-560$  mV vs Ag|AgCl|Cl<sup>-</sup>, desloca para  $-670$  e  $-720$  mV vs Ag|AgCl|Cl<sup>-</sup> quando este ligante encontra-se coordenado aos centros metálicos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$  e  $[\text{Ru}(\text{CN})_5]^{3-}$ , respectivamente<sup>47</sup>, conforme mostrado na Figura 5.



**Figura 5** – Curva de desorção das monocamadas de pyS, FepyS e RupyS formadas sobre ouro policristalino obtidas por LSV a 100mV/s em KOH 0,5M. Adaptado da referência 47.

A reação de eletrodo 2 fornece uma única onda cuja carga de desorção redutiva ( $Q_{dr}$ ) permite o cálculo da concentração de material adsorvido sobre a superfície do eletrodo,  $\Gamma$ , de acordo com a Equação 3:

$$\Gamma = \frac{Q_{dr}}{nFA} \quad (3)$$

onde:  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação 1,  $F$  é a constante de Faraday ( $9,64846 \times 10^4$  C/mol) e  $A$  é a área ativa do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ).

Adotando-se o modelo de Langmuir, Hong<sup>48</sup> e seus colaboradores calcularam parâmetros termodinâmicos que caracterizam a adsorção, inclusive a concentração máxima de moléculas adsorvidas ( $\Gamma_s$ ), coeficiente de adsorção ( $\beta$ ) e a energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ). Os autores observaram que o aumento no comprimento de cadeia alquílica para a monocamada de hidroquinona, valores de  $\beta$  e  $\Gamma_s$ , são aumentados gradualmente. Porém,  $\Delta G_{ads}$  é menos sensível a uma mudança no comprimento de cadeia. Esta observação indica que a energia livre de adsorção é largamente dominada pela quimissorção. O valor de  $\Delta G_{ads}$  como uma medida quantitativa da força de adsorção, pode contribuir para o entendimento do processo químico de formação da monocamada. Há duas interações significantes que conduzem à formação de monocamadas automontadas: 1 – A forte quimissorção resultante da ligação Au-S; 2 – A interação intermolecular entre as moléculas modificadoras adjacentes. A magnitude do valor de  $\Delta G_{ads}$  mede a contribuição da energia da interação intermolecular entre as cadeias, em relação à estabilidade termodinâmica da monocamada. Valores de  $\Delta G_{ads}$  calculados por Hong<sup>48</sup> mostram uma pequena diferença (1,1 kJ/mol) na energia livre de adsorção de moléculas de 2-(*n*-mercaptoalquil)hidroquinona, que contêm diferentes comprimentos de cadeia alquílica  $n = 4, 6, 8$  e  $12$ . Esta pequena variação indica que  $\Delta G_{ads}$  é largamente dominado pela ligação Au-tiolato. A existência de grupo terminal volumoso na estrutura bidimensional das monocamadas pode implicar em muitos defeitos estruturais, resultando em uma estrutura com empacotamento menos ordenado da monocamada. Nesta situação, é esperado que a interação intermolecular lateral entre cadeias seja largamente diminuída. Os valores de  $\Delta G_{ads}$  avaliados para o sistema 2-(*n*-mercaptoalquil)hidroquinona<sup>48</sup> estão de acordo com os valores de  $\Delta G_{ads}$  ( $-37,03$  kJ/mol) calculados por Shao e colaboradores<sup>49</sup> para eletrodo de ouro modificado com azobenzenocarboxamidoetilol. De acordo com os resultados de Karpovich e Blanchard<sup>29</sup> ( $\Delta G_{ads} = -23,1$  kJ/mol para *n*-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>SH e  $\Delta G_{ads} = -8,5$  kJ/mol



para  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ ), os valores de  $\Delta G_{\text{ads}}$  se diferenciam por unidade de  $\text{CH}_2$  em 0,46 kJ/mol. Este valor é maior que 0,14 kJ/mol, que foi calculado para adsorção de moléculas de 2-( $n$ -mercaptoalquil)hidroquinona. Esta diferença provavelmente é atribuída à diminuição na energia de interação intermolecular devido à estrutura menos ordenada na monocamada de hidroquinona. Pelas medidas da dependência de  $\Delta G_{\text{ads}}$  com a temperatura para  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ , os autores determinaram a entalpia molar de adsorção,  $\Delta H_{\text{ads}} = 200$  kJ/mol, e a entropia de adsorção,  $\Delta S_{\text{ads}} = -200$  J/K mol.

#### 1.4. Isotermas de adsorção

A relação entre a quantidade de substância  $i$  adsorvida no eletrodo por unidade de área ( $\Gamma_i$ ) e a atividade em solução ( $a_i^S$ ) para uma determinada temperatura, é dada por uma isoterma de adsorção<sup>50</sup>. Essa relação é obtida a partir da condição de igualdade entre os potenciais eletroquímicos no equilíbrio ( $\bar{\mu}$ ) da espécie adsorvida e da espécie em solução.

$$\bar{\mu}_i^{-A} = \bar{\mu}_i^{-S} \quad (4)$$

$$\bar{\mu}_i^{0A} + RT \ln a_i^A = \bar{\mu}_i^{0S} + RT \ln a_i^S \quad (5)$$

Onde:  $A$  e  $S$  referem-se à espécie  $i$  adsorvida e em solução, respectivamente. Deste modo os termos  $\bar{\mu}^{-0}$  são os potenciais eletroquímicos padrões. A energia livre de adsorção ( $\Delta \bar{G}_i^0$ ) da qual é uma função dos potenciais do eletrodo, é definida como:

$$\Delta \bar{G}_i^0 = \bar{\mu}_i^{-0A} - \bar{\mu}_i^{-0S} \quad (6)$$

assim,

$$a_i^A = a_i^S e^{-\Delta \bar{G}_i^0 / RT} = \beta_i a_i^S \quad (7)$$

onde:

$$\beta = e^{-\Delta \bar{G}_i^0 / RT} \quad \text{ou} \quad \Delta \bar{G}_i^0 = -RT \ln \beta_i \quad (8)$$

A Equação 7 é uma forma geral de uma isoterma de adsorção, com  $a_i^A$  sendo uma função de  $a_i^S$  e o coeficiente de adsorção ( $\beta_i$ ). Diferentes isotermas específicas são resultados de diferentes suposições ou modelos para a relação entre  $a$  e  $\Gamma_i$ .

A isoterma de Langmuir<sup>50,51</sup> descreve o equilíbrio de adsorção onde não existem interações laterais entre as moléculas e onde a superfície com saturação máxima de cobertura é simplesmente ditada pelo tamanho do adsorbato. Esta isoterma é descrita pela Equação 9<sup>50,51</sup>, onde  $\Gamma_i$  é a quantidade da espécie  $i$  adsorvida no equilíbrio e  $\Gamma_s$  é a quantidade da espécie  $i$  adsorvida na saturação.

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} = \beta_i a_i^S \quad (9)$$

As isotermas podem ser expressas em termos da fração de cobertura da superfície,  $\theta = \Gamma_i/\Gamma_s$ . A isoterma de Langmuir nesta forma é dada por:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \beta_i a_i^S \quad (10)$$

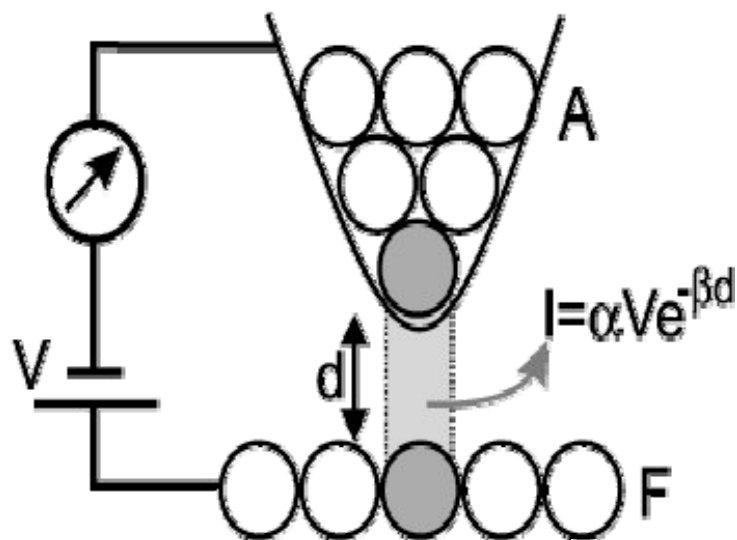
A curva isotérmica de Langmuir pode ser escrita em termos da concentração de espécies  $i$  em solução, incluindo os coeficientes de atividade no termo  $\beta$ <sup>48</sup>.

$$\frac{C_i}{\Gamma_i} = \frac{1}{\beta_i \Gamma_s} + \frac{C_i}{\Gamma_s} \quad (11)$$

## 1.5. Microscopia de Varredura por Tunelamento

A Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM) surgiu em 1981 nos Laboratórios da IBM, em Zurique, como resultado do trabalho de Gerd Binnig e Heinrich Rohrer<sup>52</sup>, que foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física de 1986 por esta invenção. O STM foi o primeiro equipamento experimental a gerar imagens em espaço real de superfícies, com resolução atômica. Nos anos recentes, a aplicação de STM tem aberto significativo progresso na determinação do arranjo molecular de monocamadas automontadas.

O esquema de funcionamento do STM é basicamente o descrito na Figura 6.



**Figura 6** – Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de STM. Os átomos da sonda A e da superfície da amostra F são indicados por círculos. Mais de 90% da corrente de tunelamento I provém da interação do último átomo da sonda com o átomo da superfície mais próximo. V é a tensão aplicada entre a sonda e a amostra e d é a distância sonda-amostra,  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes.

A técnica de STM utiliza uma sonda (ponta) condutora bastante fina, e uma tensão V é aplicada entre a sonda e a amostra, que também deve ser condutora. Quando a sonda se aproxima cerca de 10 Å da superfície da amostra, elétrons da ponta podem passar para a amostra, ou vice-versa, dependendo da polaridade da tensão aplicada. Uma corrente de tunelamento (tipicamente entre 0,1 e 10 nA) pode fluir dos estados eletrônicos ocupados perto do nível de Fermi de um eletrodo com os estados desocupados para o outro eletrodo,

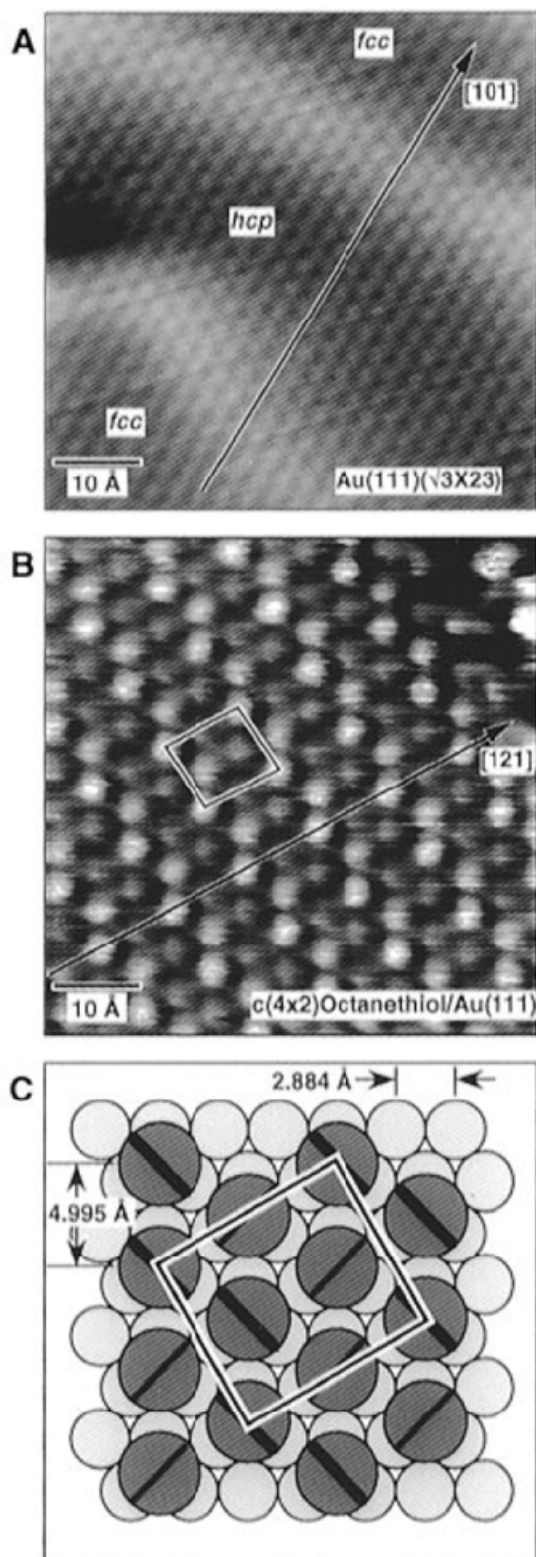
através do fenômeno físico do tunelamento quântico por uma barreira de potencial<sup>53</sup>. A barreira é representada neste caso pelo espaço vazio  $d$  entre a sonda e a amostra, conforme mostra a Figura 6. A corrente de tunelamento resultante deste processo varia com a distância sonda-amostra e é esta característica que é usada na monitoração da posição vertical da ponta. A corrente de tunelamento  $I$  é uma função exponencial da distância  $d$ , mostrada na Figura 6. Pode-se mostrar que se a separação entre a sonda e amostra varia de 1,0 Å apenas, a corrente de tunelamento varia uma ordem de grandeza. Esta dependência exponencial dá à técnica de STM a sua enorme sensibilidade, sendo ela capaz de produzir imagens da superfície de uma amostra com precisão de 0,1 Å, na escala vertical, e melhor que 1,0 Å na escala lateral.

O equipamento STM opera basicamente de dois modos:

- **Modo corrente constante:** É o mais comum, onde a distância relativa ponta/amostra permanece constante, gerando-se o levantamento topográfico propriamente dito.

- **Modo de altura constante ou voltagem constante:** A ponta de prova varre a amostra nas direções  $x$ ,  $y$  e mantém fixo o eixo  $z$  ( $z$  é a posição vertical da ponta enquanto  $x$  e  $y$  são coordenadas no plano da mostra) permitindo varreduras rápidas, com algum sacrifício da resolução vertical, o que o torna inadequado ao tratamento de superfícies condutoras.

STM é uma técnica capaz de caracterizar<sup>35</sup> e visualizar estruturas de forma não destrutiva, direta e com resolução atômica conforme ilustrado na Figura 7. Porter e colaboradores<sup>45</sup> foram os primeiros a relatar imagens com resolução molecular obtidas por STM para alcanos tíois adsorvidos em Au(111). Como STM é capaz de visualizar a estrutura com definição atômica é possível mostrar detalhes para caracterização de monocamadas, como por exemplos: a presença defeitos estruturais e arranjo molecular, também é possível acompanhar a formação de monocamadas automontadas.

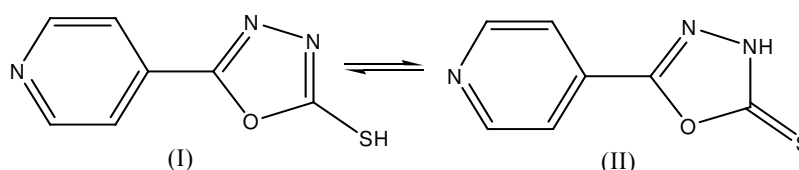


**Figura 7** – (A) Imagem obtida por STM no modo corrente constante para Au(111) mostrando o arranjo aproximadamente hexagonal dos átomos de Au; (B) Imagem obtida por STM no modo corrente constante para a monocamadas de octanotiol sobre Au(111) mostrando o arranjo aproximadamente hexagonal das moléculas do tiol; (C) Modelo para a organização estrutural sugerida para monocamadas de octanotiol (círculos grandes) sobre a superfície de Au(111) (círculos pequenos). Adaptado da referência 35.

### 1.6. 5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol (Hpyt)

Tionas heterocíclicas representam um tipo importante de compostos no campo da química de coordenação devido seus doadores potenciais multifuncionais de enxofre exocíclico ou nitrogênio heterocíclico. Recentemente, um aumento no número na investigação tem sido focado na coordenação de tais ligantes multidentados N e S doadores com íons metálicos de diversas maneiras. Isto conduz a formação de complexos polinucleares ou polímeros de coordenação infinita, que mostram propriedades úteis como semicondutividade, fotoluminescência. Os compostos oxadiazóis piridínicos constituem uma classe interessante da espécie do modificador desde que foram estudados sistematicamente por causa de suas propriedades luminescente e aplicação potencial nas atividades biológicas<sup>54,55</sup>. Apesar destes aspectos, não há nenhum dados na literatura a respeito do uso deste tipo de compostos como sensores biológicos eletroquímicos. Dentro desta classe composta, 5-(4-piridil) - a espécie 1,3,4-oxadiazol-2-tiol são particularmente interessantes por causa da possibilidade estudar o efeito do equilíbrio do protonação da monocamada, que é um dos processos que influenciam o hET. Curiosamente, a química de coordenação de Hpyt é pouco explorada até então, provavelmente por causa de sua baixa solubilidade em água e em solventes orgânicos comuns, como acetonitrila, metanol, clorofórmio e acetona, mas ligeiramente o solúvel em dimetil formamida (DMF).

De acordo com a literatura<sup>56,57</sup>, dois isômeros em potencial, tiol (I) versus tiona (II), são possíveis conforme ilustrados na Figura 8.



**Figura 8** – Possíveis isômeros para o organotiol Hpyt.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo da formação, caracterização e avaliação da eletroatividade da monocamada formada pelo ligante 5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol (Hpyt) e pelo complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sobre superfície de ouro policristalino.

Pretende-se avaliar a partir de técnicas eletroquímicas, o tempo necessário para saturação e a quantidade máxima de moléculas adsorvidas. Podendo assim, estimar o espaçamento médio entre as moléculas constituintes das monocamadas automontadas sobre ouro policristalino. Paralelamente, os resultados de microscopia de tunelamento (STM) serão utilizados para visualizar o empacotamento, o arranjo, o espaçamento médio e os possíveis defeitos das monocamadas formadas sobre ouro(111).

Tenciona-se a obtenção de dados termodinâmicos (potencial de desorção ( $E_{\text{dr}}$ ), entalpia ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ), entropia ( $\Delta S_{\text{ads}}$ ) e energia livre de adsorção ( $\Delta G_{\text{ads}}$ )) da formação das monocamadas em estudo, bem como a avaliação estrutural e a interação do adsorbato com as moléculas de prova  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  e citocromo c. Adicionalmente, pretende-se avaliar o efeito da coordenação através da avaliação de parâmetros físico-químicos, tais como a variação de entalpia, entropia e energia livre relativa ao processo adsorção da espécie Hpyt sobre ouro.

### **3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Reagentes e Soluções**

Todas as soluções foram preparadas com água milli-Q (Millipore Inc).

Os reagentes  $K_3[Fe(CN)_6]$  (Merck),  $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$  (Johnson Matthey), Citocromo c (Sigma),  $K_2SO_4$  (Synth),  $KH_2PO_4$  (Synth),  $K_2HPO_4$  (Synth),  $H_2O_2$  (Synth), KOH (Aldrich), NaOH (Synth), KCl (Aldrich), e KBr (Aldrich), NaI (Vetec),  $K_2MnO_4$  (Synth),  $H_2SO_4$  (Merck),  $H_3PO_4$  (Vetec),  $C_2H_5OH$  (Merck),  $CH_3OH$  (Synth) e DMSO (Merck) foram utilizados sem prévia purificação.

Soluções aquosas de  $K_2MnO_4/KOH$  10:1(m:m) e  $H_2SO_4:H_2O_2$  3:1(v:v) (solução “piranha”) em meio básico e ácido, respectivamente, foram empregadas na limpeza das vidrarias, principalmente das células eletroquímicas, para eliminar possíveis contaminações com material orgânico.

As soluções de tampão fosfato 0,1 mol/L com pH 7,0 foram feitas a partir da mistura 1:1 das soluções de  $K_2HPO_4$  0,1 mol/L e de  $KH_2PO_4$  0,1 mol/L. O pH foi ajustado com ácido fosfórico e hidróxido de sódio.

O complexo de partida  $Na_3[Fe(CN)_5(NH_3)].3H_2O$  foi sintetizado conforme descrito na literatura<sup>58</sup>. A espécie 5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol (Hpyt) foi sintetizada como descrito na literatura<sup>59</sup>.

#### **3.2. Eletrodos**

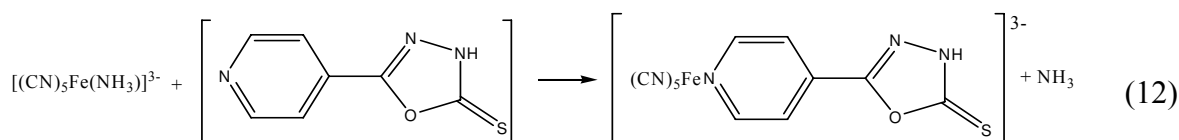
Os eletrodos de ouro policristalino e de carbono vítreo (Bioanalytical System Inc., BAS,  $A_{geométrica} = 0,07 \text{ cm}^2$ ) foram utilizados como eletrodos de trabalho; fio de platina e  $Ag|AgCl|Cl^-$  (em KCl 3,5 mol/L, BAS) foram utilizados como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente. Todos os potenciais citados no texto referem-se ao sistema  $Ag|AgCl|Cl^-$  (em KCl 3,5 mol/L, BAS). As medidas eletroquímicas de caracterização foram obtidas em uma célula convencional de vidro com entrada para os três eletrodos citados anteriormente. Para a realização das medidas de desorção em meio alcalino utilizou-se uma célula de Teflon®.



### 3.3. Síntese do Complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

74,2 mg ( $0,23 \times 10^{-3}$  mol) do complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos em 3 mL de água e transferidos para um balão reacional, em seguida foram adicionadas 82,4 mg ( $0,46 \times 10^{-3}$  mol) do ligante Hpyt. Após 4 horas de reação sob agitação intensa e na ausência de luz, filtrou-se a solução para a remoção do excesso de ligante. O filtrado foi adicionado a uma solução saturada de NaI em etanol absoluto gelado para ocorrer a precipitação. Deixou-se em repouso em um refrigerador por 12 horas. O sólido obtido foi filtrado em funil de placa porosa, em seguida foi lavado com etanol e estocado em dessecador à vácuo.

A reação proposta para a obtenção do íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$  encontra-se ilustrada na Equação 12, de acordo com reações de sistemas similares<sup>60</sup>:



### 3.4. Caracterização do Complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

#### 3.4.1. Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e do Visível

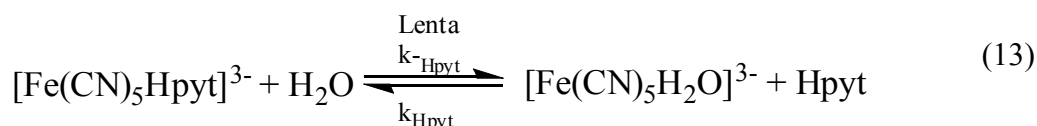
Os espectros eletrônicos nas regiões do visível e do ultravioleta foram obtidos em um espectrofotômetro *Hewlett-Packard*, modelo 8453 *Diode-Array*. As amostras foram analisadas em soluções utilizando célula de quartzo retangular de caminho óptico de 1,0 cm.

As medidas das absorvâncias foram efetuadas pela leitura direta dos espectros, usando-se como branco o respectivo solvente. Os valores das absorvâncias molares,  $\epsilon$ , foram calculados pela lei de Lambert-Beer ( $\epsilon = A/bC$ , onde  $A$  = absorvância,  $b$  = caminho óptico da célula e  $C$  = concentração da espécie em mol/L), por meio das medidas das absorvâncias das amostras em solução e em diversas concentrações.

### 3.4.2. Cinética da Reação de Substituição de Ligantes no Complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$

A cinética da reação de substituição do ligante Hpyt no íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$  foi estudada em pH 6,0, em trifluoracetato de sódio 0,1 mol/L ( $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CF}_3\text{COONa}$ ) e utilizando-se dimetil sulfóxido (DMSO) como ligante substituinte. Esta espécie se mostra adequada para tal experimento, uma vez que os compostos formados apresentam, normalmente, bandas de transferência de carga MLCT (*Metal to Ligand Charge Transfer*) em regiões distintas daquelas observadas para os complexos com ligantes N-heterocíclicos. O acompanhamento espectroscópico foi feito fixando-se o comprimento de onda no valor de  $\lambda_{\text{max}}$  da banda MLCT de cada complexo. As medidas cinéticas foram realizadas a temperatura constante e sob condições de pseudo-primeira ordem.

Estudos similares<sup>61</sup> demonstraram que a velocidade da reação de substituição, cuja etapa determinante é a aquação do complexo (Equação 13), depende da concentração do substituinte (L), apresentando comportamento de saturação em elevados valores desta.



Os mecanismos propostos pelos autores atribuem a constante de velocidade da reação de substituição ao  $k_{-\text{Hpyt}}$  na região de saturação. Com o objetivo de obter os valores de  $k_{-\text{Hpyt}}$  nesta região, os experimentos foram realizados com uma solução de DMSO 1,0 mol/L e mantendo-se a concentração do complexo em  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L para evitar a contribuição da reação de retorno com a formação de  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$ ,  $k_{\text{Hpyt}}$ .

Para uma reação de primeira ordem a relação<sup>62</sup> entre a concentração ( $C$ ) e tempo ( $t$ ) é dada por:

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (15)$$

onde:  $C_0$  é a concentração inicial,  $k$  é a constante de velocidade da reação. A relação entre a concentração e a absorvância é da pela lei de Beer  $C = A/b\varepsilon$ , então:

$$\ln(A/b\varepsilon) = -kt + \ln(A_0/b\varepsilon) \quad (16)$$

A constante de velocidade da reação ( $k$ ) de substituição do ligante Hpyt foi calculada a partir do coeficiente angular da reta do gráfico de  $\ln(A/b\varepsilon)$  versus o tempo. Sabendo o valor de  $k$  foi possível calcular o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) da reação de substituição do ligante Hpyt, a partir da Equação 17<sup>62</sup>:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (17)$$

### 3.4.3. 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 *ABB Bomem*, modelo *FTLA2000-120*, com janela espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

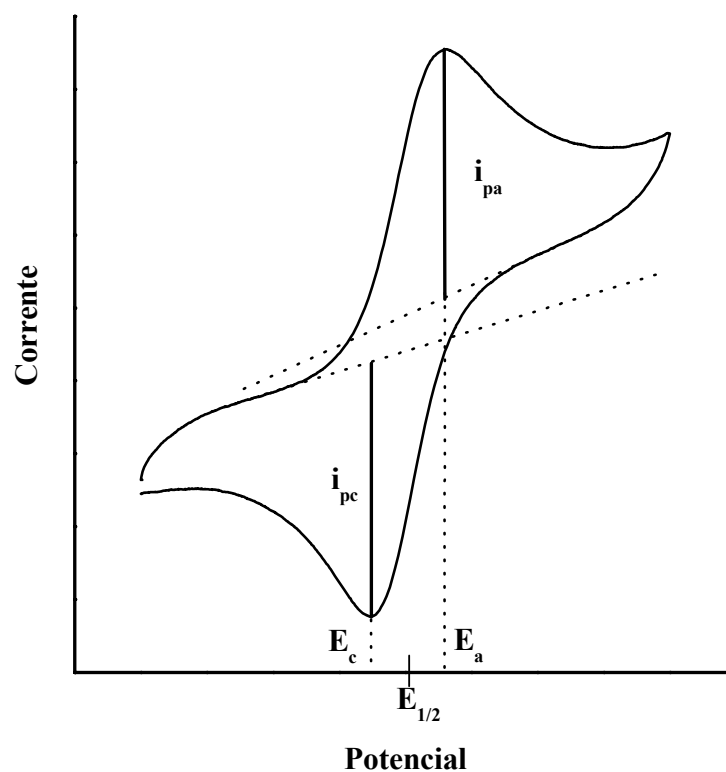
### 3.4.4. Medidas Eletroquímicas

Neste trabalho, os parâmetros eletroquímicos foram obtidos diretamente dos voltamogramas cíclicos obtidos dos processos reversíveis ou *quasi-reversíveis*, os quais apresentam linhas de base anódica e catódica bem definidas. A Figura 9 ilustra os principais parâmetros extraídos de um voltamograma cíclico com linhas de base bem definidas. Os potenciais de pico anódico ( $E_a$ ) e catódico ( $E_c$ ) foram determinados pelas projeções verticais dos máximos de correntes sobre eixo dos potenciais. Os valores dos potenciais formal de meia onda foram obtidos pela média aritmética dos potenciais de pico anódico e catódico.

$$E_{1/2} = (E_a + E_c)/2 \quad (18)$$

As correntes de pico anódico ( $i_{pa}$ ) e catódico ( $i_{pc}$ ) foram determinadas pelas extrapolações das respectivas linhas de base até os interceptos das alturas máximas das correntes.

As reversibilidades<sup>50</sup> dos sistemas foram avaliadas pela separação dos potenciais de pico catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ), bem como pela dependência de  $i_{pc}$  com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial.



**Figura 9** – Voltamograma cíclico de um sistema reversível.

As soluções eletrolíticas utilizadas para este fim foram selecionadas de acordo com as características químicas dos compostos a serem analisados. Foram utilizados a célula e os eletrodos auxiliar e de referência conforme descrito no item 3.2, sendo o eletrodo de carbono vítreo utilizado como eletrodo de trabalho. Todas as medidas eletroquímicas foram obtidas com a utilização de um analisador eletroquímico da *Bioanalytical Systems*, modelo BAS 100W acoplado a um computador PC 486.

### 3.5. Formação das monocamadas do Ligante 5-(piridil)-1,3,4-(oxadiazol)-2-tiol (Hpyt) e do Complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ Sobre Ouro Policristalino

#### 3.5.1. Pré-tratamento do Eletrodo de Ouro Policristalino

O eletrodo de trabalho, ouro policristalino (Bioanalytical System Inc., BAS,  $A_{\text{geométrica}} = 0,07 \text{ cm}^2$ ), foi previamente polido com pasta de alumina de diferentes granulações até obtenção de uma superfície especular. Em seguida foi submetido às seguintes etapas: (1) ultra-som com água milli-Q por 10 minutos para retirada de possíveis partículas de alumina; (2) imersão em solução piranha ( $1\text{H}_2\text{O}_2 : 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para eliminar contaminação orgânica; (3) lavagem com água milli-Q; (4) ultra-som por 5 minutos em água. Após esses procedimentos, a superfície teve seu grau de limpeza avaliado<sup>63</sup> por voltametria cíclica em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L. Somente após a obtenção da curva voltamétrica característica do ouro policristalino limpo mostrada na Figura 10, a modificação da superfície foi realizada.

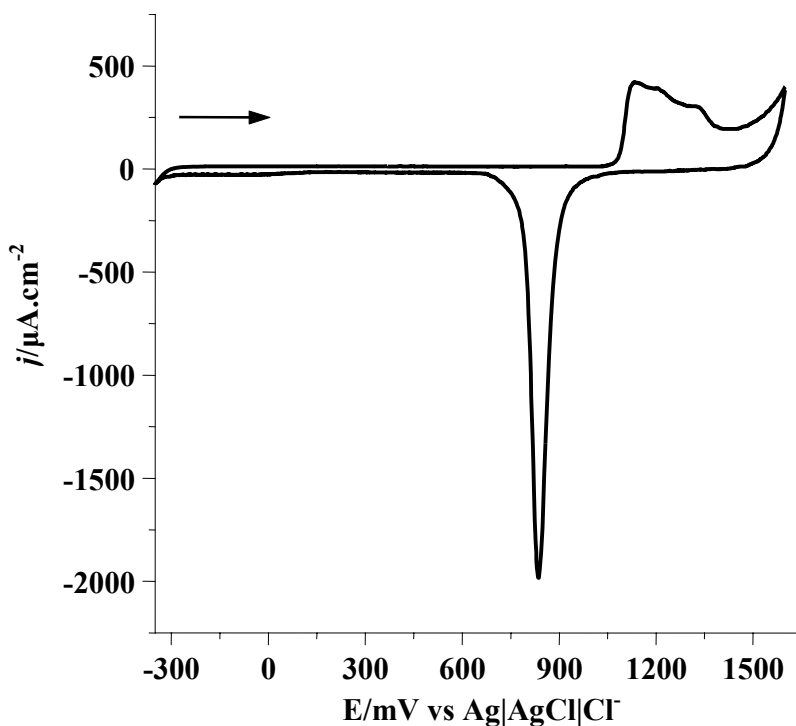


Figura 10 – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para o eletrodo de Au policristalino em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L.

### **3.5.2. Avaliação da Área Ativa do Eletrodo de Ouro Policristalino**

A área eletroquimicamente ativa do eletrodo policristalino de ouro e o fator de rugosidade ( $f_r$ ) foram determinados a partir da carga decorrente do processo de adsorção de oxigênio. Este método é aplicado para metais que mostram regiões bem definidas para a formação e redução de uma monocamada de óxido. O oxigênio é adsorvido em uma monocamada antes da evolução de  $O_2$  com uma correspondência atômica de um para um com os átomos do metal na superfície. O valor de carga por unidade de área do Au policristalino encontra-se sugerido na literatura<sup>64</sup> como  $390 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . A carga do processo de adsorção foi obtida do voltamograma cíclico a  $100 \text{ mV/s}$  obtido para o eletrodo de ouro policristalino limpo na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol/L}$ , ilustrado na Figura 10.

### **3.5.3. Formação das Monocamadas Automontadas**

As monocamadas automontadas de Hpyt e  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$  foram formadas por imersão do eletrodo policristalino de ouro em uma solução aquosa do organotiol e do complexo, respectivamente. O tempo de imersão foi avaliado a fim de se determinar a cinética de adsorção da espécie organotiol. Para a monocamada do complexo, o tempo de imersão foi determinado em função da cinética da reação de substituição do ligante Hpyt.

### 3.6. Caracterização das monocamadas de Hpyt e $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ sobre Ouro Policristalino

#### 3.6.1. Medidas de Desorção Redutiva

O valor do potencial de desorção redutiva ( $E_{\text{dr}}$ ) foi determinado por varredura linear de potencial (LSV) em KOH 0,5 mol/L. O intervalo de potencial foi de -100 a -1200 mV, em uma velocidade de varredura de 50 mV/s. A solução de KOH foi desaerada com argônio durante 10 minutos antes de cada medida para remoção de oxigênio dissolvido no eletrólito.

O valor da concentração de moléculas adsorvidas ( $\Gamma$ ) foi determinado aplicando-se o valor da carga de desorção redutiva ( $Q_{\text{dr}}$ ) à Equação 03. Esta carga, por sua vez, foi obtida a partir da razão entre a área do processo de desorção, exemplificado na Figura 11, e a velocidade de varredura.

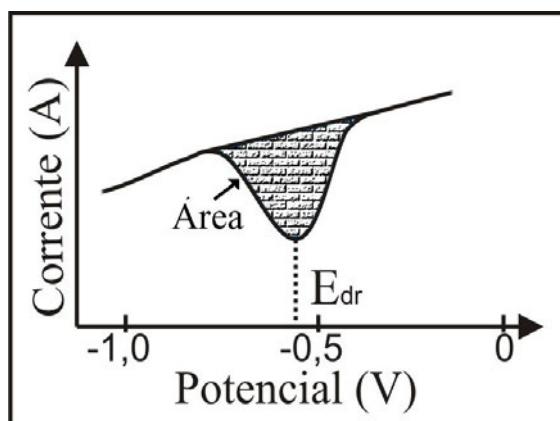


Figura 11 – Representação da curva referente ao processo de desorção.

O valor máximo da concentração de moléculas adsorvidas por unidade de área da superfície sólida ( $\Gamma_{\text{sat}}$ ) determina a saturação do processo de adsorção. O valor de  $\Gamma_{\text{sat}}$  foi determinado a partir do gráfico de  $\Gamma$  em função do tempo de imersão do eletrodo de ouro na solução aquosa da espécie Hpyt. Para o complexo, o tempo de imersão do eletrodo na solução modificadora foi limitado em função do tempo de meia-vida da reação de substituição do ligante Hpyt. Esse procedimento deve-se à liberação de moléculas de Hpyt que em consequência da reação de aquação (Equação 13), experimentam adsorção competitiva, alterando os valores de  $\Gamma$  do complexo<sup>47</sup>.



### **3.6.2. Isotermas de adsorção**

Para obtenção das isotermas de adsorção, o eletrodo policristalino de ouro foi modificado utilizando-se uma série de soluções da espécie promotora com diversas concentrações. O processo de modificação foi realizado na faixa de temperaturas de 10 a 50°C. O tempo de imersão para a modificação com o ligante Hpyt foi de 150 minutos, em função de ser este o tempo necessário para a saturação da superfície, conforme será discutido no item Resultados e Discussão. Para o complexo, o tempo de imersão utilizado foi de 13 minutos, correspondente ao tempo de meia-vida calculado no estudo da cinética da reação de substituição do ligante. A concentração de moléculas adsorvidas ( $\Gamma$ ) foi calculada a partir das medidas de desorção redutiva, conforme descrito no item anterior, para cada modificação em várias concentrações e temperaturas.

### **3.6.3. Determinação do pKa da monocamada de Hpyt**

O equilíbrio de protonação (valores de pK<sub>a</sub>) da molécula de Hpyt adsorvida sobre o eletrodo de ouro foi avaliado pelo método utilizado por Zhao e colaboradores<sup>65</sup>, onde os parâmetros são obtidos por voltametria cíclica para uma série de soluções tampão fosfato contendo o íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Primeiramente, as medidas foram realizadas com o eletrodo de ouro sem modificação, O intervalo de potencial usado para a solução de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  0,5 mol/L em tampão fosfato 0,1 mol/L foi de -100 a +600 mV, em uma velocidade de varredura de 100 mV/s, à temperatura ambiente. O pH do meio eletrolítico foi variado de 2 a 9. Posteriormente, repetiu-se o procedimento para o eletrodo de ouro modificado com a monocamada de Hpyt, obtido após a imersão do eletrodo por 150 minutos em uma solução de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L. Os resultados, resumidos na Tabela 02, para o eletrodo limpo mostram que a resposta eletroquímica é praticamente independente do pH.

**Tabela 2** – Parâmetros obtidos dos voltamogramas para o eletrodo de ouro limpo na presença de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $0,5 \times 10^{-3}$  mol/L em soluções tampão com diferentes valores de pH.

pH	$-i_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E$ (mV)
2	7,0	80
3	7,2	73
4	6,8	73
5	6,7	70
6	6,7	75
7	6,5	81
8	6,3	83
9	6,3	83

### 3.6.4. Estudos da Formação e Estruturas das Monocamadas Formadas pela Utilização de Moléculas de Prova em Solução

O estudo de eletroatividade tem a finalidade de definir o processo de reconhecimento molecular heterogêneo<sup>41,42</sup> da monocamada. Esse processo é consequência<sup>42</sup>, normalmente, de interações intermoleculares não covalentes, tais como as ligações de hidrogênio ou as forças de van der Waals, e/ou de compatibilidade estérica, tais como tamanho e forma das moléculas redox em solução. As soluções de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L em KCl 0,1 mol/L com pH 6 e de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L em KCl 0,1 mol/L com pH 6,0 foram utilizadas como espécie eletroativas de prova. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos após a imersão do eletrodo de ouro em diferentes tempos em solução aquosa de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L e de  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$   $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L

### **3.6.5. Estudo Eletroquímico da Metaloproteína Citocromo c (cyt c)**

A eficiência das monocamadas formadas em relação à reação heterogênea de transferência de elétrons (TE) do cyt c foi avaliada de forma comparativa com os resultados já publicados na literatura<sup>46,47,66,67</sup>. Esse estudo foi realizado por voltametria cíclica, com faixa de varredura de -300 a 300 mV em várias velocidades, a partir do qual foram obtidos os parâmetros termodinâmicos de reversibilidade<sup>50</sup> e, de acordo com o método de Nicholson<sup>68,69</sup>, determinou-se a constante de velocidade heterogênea de transferência de elétrons ( $k^\circ$ ).

Os experimentos eletroquímicos para o processo redox  $\text{Fe}^{3+/2+}$  do cyt c foram realizados em meio fisiológico (tampão fosfato 0,1 mol/L com pH 7,0) e à temperatura ambiente, com o objetivo de evitar o processo de desnaturação desta metaloproteína.

### **3.6.6. Medidas de STM**

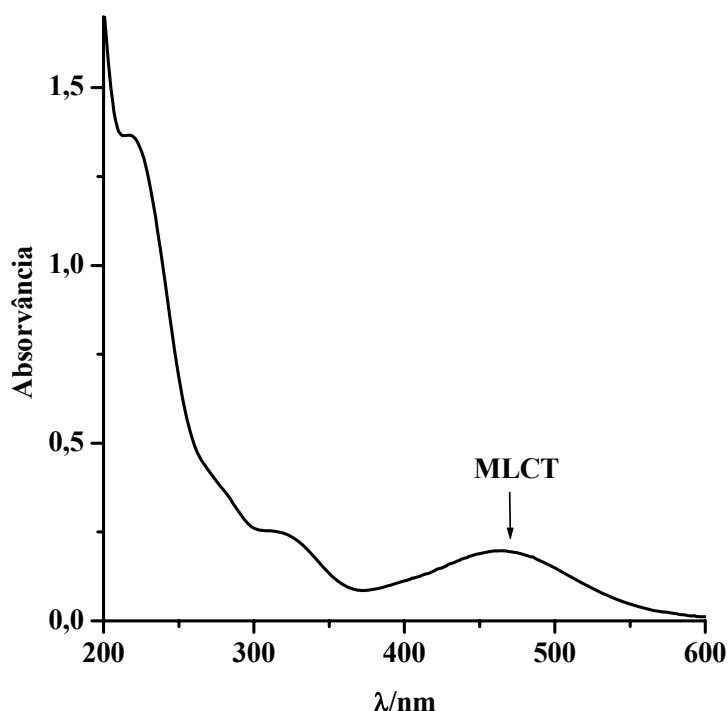
O equipamento utilizado para realizar as medidas de STM foi um microscópio de tunelamento modelo Nanoscope IIIA, capaz de ler correntes de tunelamento de 30 pA. Essas medidas foram realizadas no modo de altura constante e utilizando-se como ponta um fio de Tungstênio de 0,25 mm cortado mecanicamente. A corrente de tunelamento variou na faixa de 50 a 100 pA e a tensão aplicada variou entre 200 a 600 mV para evitar interação da ponta com a monocamada adsorvida. Estes parâmetros experimentais foram escolhidos desde que a molécula de Hpyt tem uma cadeia relativamente longa e uma forte interação com a ponta durante a exploração poderia ocorrer de maneira similar aos alcanotóis com cadeias longas<sup>70</sup>. As imagens foram obtidas para substrato Au(111) depositado sobre mica, após 30 minutos de imersão em uma solução aquosa de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do Complexo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

#### 4.1.1. Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Visível e do Ultravioleta

As interações de  $\text{Fe}^{2+}$  com ligantes piridínicos encontram-se descritos na literatura<sup>71-74</sup>. A configuração  $nd^6$  de baixo spin desses complexos fornece orbitais preenchidos e com propriedades simétricas adequadas para interagir com orbitais  $\pi^*$  vazios de baixa energia nos ligantes piridínicos. Complexos do tipo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$ ,  $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$  e  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3-}$ , em geral, apresentam banda MLCT quando  $\text{L} = \text{N}$ -heterocíclicos. Resultados de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e no visível demonstraram que a energia dessas transições varia com a habilidade  $\pi$  receptora do ligante  $\text{L}$ <sup>72</sup>. O espectro eletrônico de absorção na região do ultravioleta e do visível para o íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ , apresentado na Figura 12 mostra uma banda larga (largura de meia intensidade 116 nm) na região do visível, com absorvância máxima em 460 nm ( $\epsilon = 8,30 \times 10^3 \text{ L/mol cm}$ ) em meio aquoso. O comprimento de onda dessa banda foi deslocado para 501 nm quando metanol foi utilizado como solvente. Essa banda foi, portanto, atribuída à transição de transferência de carga MLCT  $p\pi^*(\text{Hpyt}) \leftarrow d\pi(\text{Fe}^{2+})$ . As bandas em 322 nm e um ombro em aproximadamente 280 nm são atribuídas às transições intraligante  $p\pi^* \leftarrow p\pi$  do ligante Hpyt. A banda em 222 nm é atribuída à transição MLCT do orbital  $d\pi$  do  $\text{Fe}^{2+}$  para os orbitais  $p\pi^*$  dos  $\text{CN}^-$ . Essa banda é similar àquelas observadas para os íons hexacianoferrato(II) e hexacianorutenato(II)<sup>72</sup>. A tentativa de atribuição das bandas observadas está resumida na Tabela 3.



**Figura 12** – Espectro eletrônico nas regiões do infravermelho e do visível em meio aquoso do íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$  em pH 6,0.

**Tabela 3** – Tentativa de atribuição das bandas do espectro eletrônico dos íons complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$  e do ligante Hpyt.

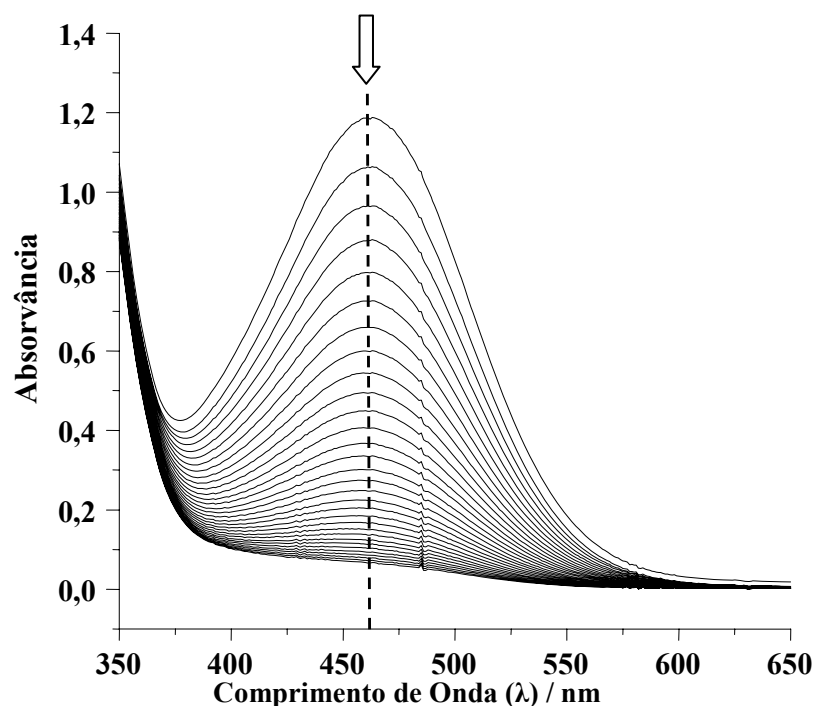
Amostra	$\lambda/\text{nm}$		Tentativa de atribuição
	Água <sup>x</sup>	Metanol <sup>x</sup>	
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$	222	227	MLCT $p\pi^*\text{CN} \leftarrow d\pi \text{Fe}^{\text{II}}$
	280	285	Intraligante
	322	326	$\pi^* \leftarrow \pi \text{Hpyt}$
	<b>460</b>	<b>501</b>	MLCT $\pi^*\text{Hpyt} \leftarrow d\pi\text{Fe}^{\text{II}}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$	222	-	MLCT $p\pi^*\text{CN} \leftarrow d\pi \text{Fe}^{\text{II}}$
	430	-	Transição d-d
Hpyt	220	-	
	280	-	Intraligante
	320	-	$\pi^* \leftarrow \pi \text{Hpyt}$
	390	-	

- Medida não realizada;

<sup>x</sup> Momento dipolo ( $\mu$ ) para  $\text{H}_2\text{O} = 1,85 \text{ D}$  e para  $\text{CH}_3\text{OH} = 1,70 \text{ D}$ .

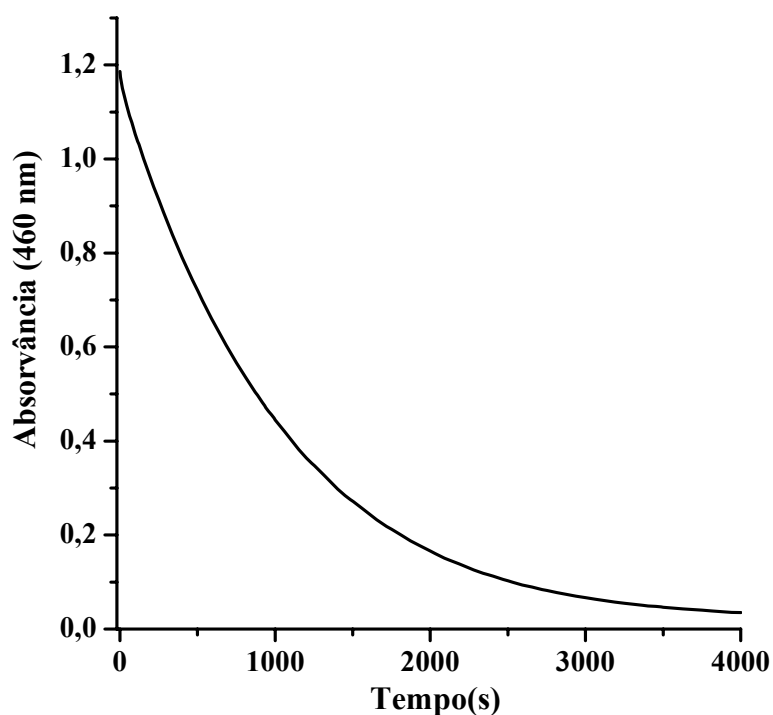
#### 4.1.2. Cinética da Reação de Substituição de Ligantes no Complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$

A cinética de substituição foi acompanhada pela variação da absorvância no  $\lambda_{\text{max}}$  (460 nm) da banda MLCT do complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ . Conforme ilustrado na Figura 13, pode-se observar que os valores de absorvância máxima diminuem ao longo do tempo, conforme mostrado na Figura 14.



**Figura 13** – Variação nos espectros eletrônicos nas regiões do visível e do ultravioleta para o acompanhamento da reação de substituição do ligante Hpyt no íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ .

Essa observação é atribuída à reação de substituição do ligante Hpyt (Equações 13 e 14), ocasionando a formação do complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{DMSO})]^{3-}$  que não apresenta bandas nessa região. O valor de  $k_{\text{-Hpyt}}$  foi calculado a partir dos dados experimentais, conforme descrito no Item 3.4.2 e o valor do tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) foi calculado a partir da Equação 17<sup>62</sup>:



**Figura 14** – Acompanhamento da reação de substituição do ligante Hpyt a partir da absorvância no  $\lambda_{\text{máx}}$  (460 nm) da banda MLCT do íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ .

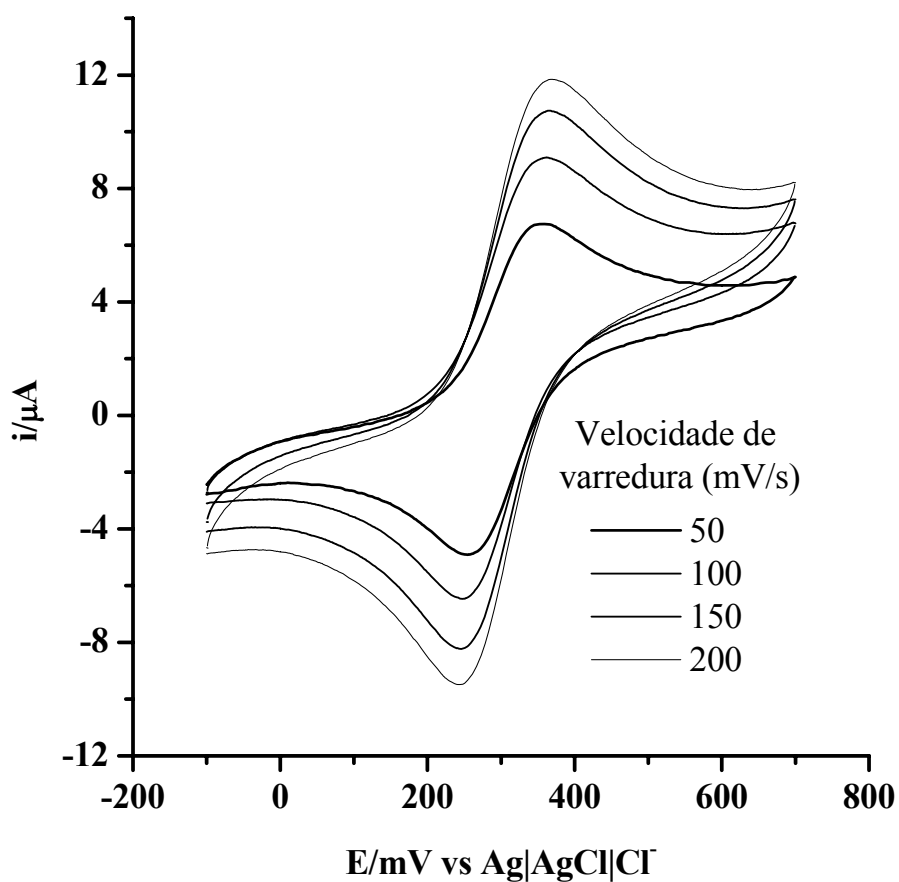
Os valores da constante de velocidade ( $k_{\text{-Hpyt}}$ ) e do tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) da reação de substituição do ligante Hpyt no complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$  são próximos dos valores publicados para a substituição do ligante pyS<sup>47</sup> e encontram-se resumidos na Tabela 4.

**Tabela 4** – Valores de  $k$  e tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) das reações de substituição dos ligantes Hpyt e PyS nos íons complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{3-}$  respectivamente, a 25°C, pH 6,0 e força iônica ( $\mu$ ) 0,1 mol/L

Íons Complexos	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	Referência
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$	$8,41 \times 10^{-4}$	13,7	Este trabalho
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{3-}$	$1,10 \times 10^{-3}$	10,5	43

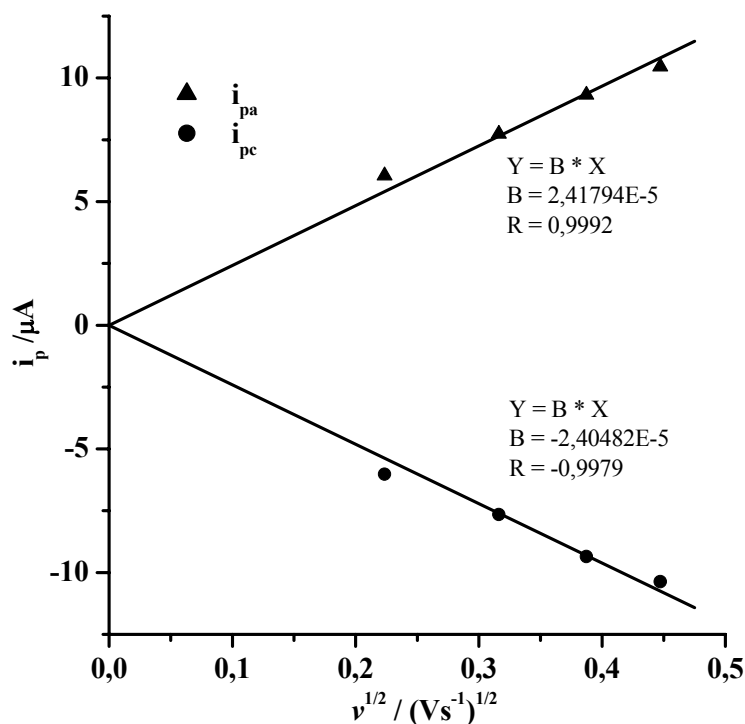
### 4.1.3. Estudo Eletroquímico

O potencial formal de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para o par redox  $\text{Fe}^{3+/2+}$  no sistema  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{2-/3-}$  foi obtido por voltametria cíclica em soluções aquosas de KCl 1,0 mol/L. O voltamograma cíclico obtido na presença do íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$  em solução aquosa de KCl 1,0 mol/L está mostrado na Figura 15.



**Figura 15** – Voltamogramas cíclicos em várias velocidades para o eletrodo de ouro policristalino na presença do íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$  em solução aquosa de KCl 1,0 mol/L.





**Figura 16** – Comportamento da corrente catódica (●) e anódica (▲) em relação à velocidade de varredura na voltametria cíclica para o eletrodo de ouro policristalino na presença do íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$  em solução aquosa de KCl 1,0 mol/L.

Os parâmetros de reversibilidade (descritos no item 3.4.4) encontram-se resumidos na Tabela 05. Esses resultados indicam que o ligante Hpyt concedeu uma maior estabilidade ao centro metálico na forma reduzida, para o complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$  ( $E_{1/2} = 301 \text{ mV}$ ), em relação ao complexo de partida  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$  ( $E_{1/2} = 123 \text{ mV}$ ) nas mesmas condições experimentais.

**Tabela 5** – Valores dos parâmetros eletroquímicos ( $\Delta E_p$ ,  $E_{1/2}$  e  $|i_{pa}/i_{pc}|$ ) para o íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$  em solução aquosa de KCl 1,0 mol/L.

$v \text{ (mV/s)}$	$\Delta E_p \text{ (mV)}$	$E_{1/2} \text{ (mV)}$	$ i_{pa}/i_{pc} $
50	92	303	0,995
100	106	301	0,988
150	111	303	1,003
200	112	303	0,991

Os valores apresentados na Tabela 5 e Figura 15 indicam que o processo redox  $\text{Fe}^{3+/2+}$  no íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$  apresenta comportamento de sistema reversível, no entanto, os valores de  $\Delta E_p$  apresentaram uma pequena variação com a velocidade de varredura e apresentam valores maiores que o valor teórico<sup>50</sup> (59 mV). Adicionalmente, o gráfico de  $i_p$  versus  $v^{1/2}$  (Figura 16), indica que essa reação redox é dominada pelo processo difusional de transferência de massa<sup>50</sup>.

#### 4.1.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

De acordo com a literatura<sup>56,57</sup>, dois isômeros em potencial, tiol (I) versus tiona (II), são possíveis conforme ilustrados na Figura 08. Os resultados de infravermelho do ligante Hpyt no estado sólido, ilustrado na Figura 17, comprovam esta observação por meio das bandas em aproximadamente  $2360$  e  $1147 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas<sup>75,76</sup>, respectivamente, aos estiramentos S-H e C=S.

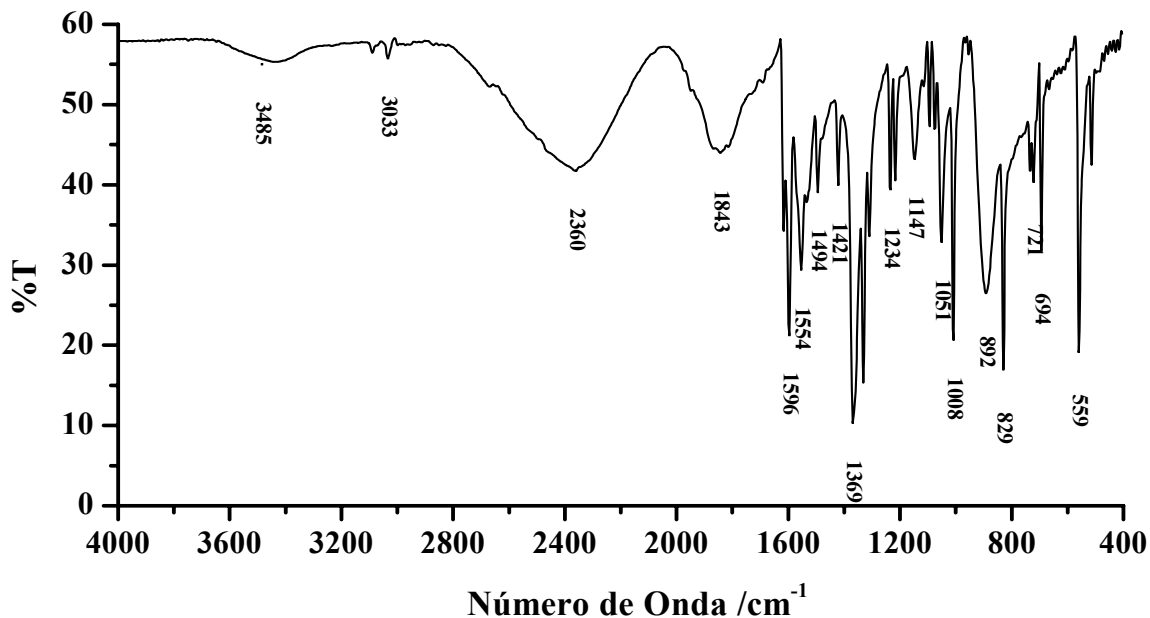


Figura 17 – Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante Hpyt disperso em pastilha de KBr.

A tentativa de atribuição por região das principais bandas do espectro vibracional na região do infravermelho do ligante Hpyt está descrita abaixo:

**Região entre 1650 e 1400  $\text{cm}^{-1}$**

As bandas observadas nessa região foram atribuídas por Cook<sup>77</sup>, nos sais de piridina, às vibrações associadas aos modos vibracionais C=C e C=N do anel piridínico.

**Região entre 1410 e 1200  $\text{cm}^{-1}$**

As bandas que surgem nesta região são atribuídas<sup>78</sup> às frequências vibracionais de deformação angular C-H no plano do anel piridínico.

**Região entre 1200 e 1000  $\text{cm}^{-1}$**

Nessa região são atribuídos<sup>76</sup> às deformações C-H no plano do anel piridínico, conforme observado nos espectros do benzeno e da piridina<sup>77</sup>. As bandas em 1051 e 1008  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas<sup>79</sup> às vibrações dentro e fora do plano do anel oxadiazol. A banda em aproximadamente 1147  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento C=S.

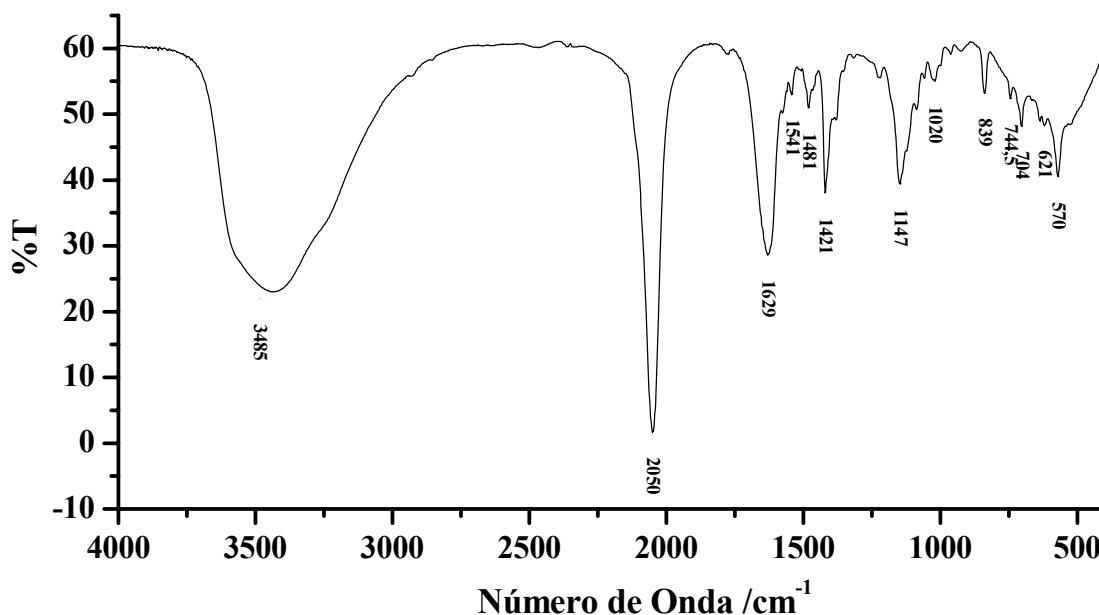
**Região entre 1000 e 600  $\text{cm}^{-1}$**

Nesta região é esperado o aparecimento das bandas referentes aos modos de respiração (expansão/contração) do anel aromático e vibrações de deformação C-H fora do plano do anel<sup>77</sup>.

**Região entre 600 e 400  $\text{cm}^{-1}$**

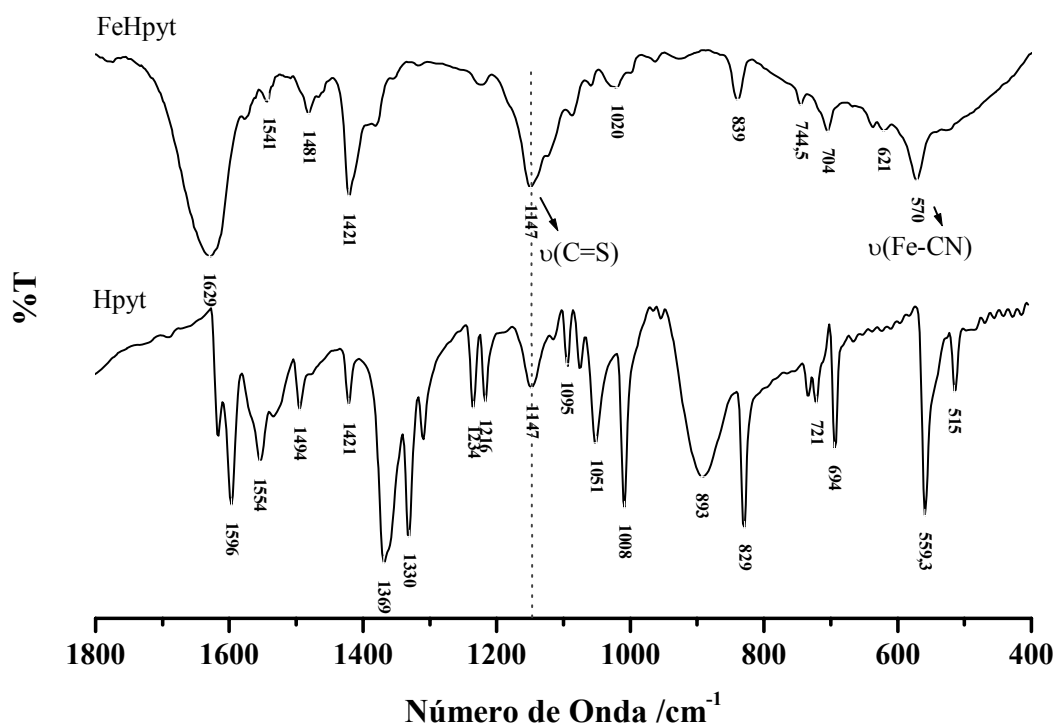
As bandas observadas nesta região são atribuídas<sup>77</sup> às vibrações fundamentais de deformação de ângulo ( $\gamma$ ) CCC. A banda em 515  $\text{cm}^{-1}$  observada no espectro de infravermelho do ligante Hpyt é atribuída<sup>77</sup> à deformação angular CCC fora do plano com contribuição da deformação C-S no plano ( $\delta(\text{C-S})/\gamma(\text{CCC})$ ).

O espectro vibracional na região do infravermelho do ligante Hpyt foi obtido com fins de correlação com o espectro ilustrado na Figura 18, obtido do complexo  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{FeHpyt}$ )



**Figura 18** – Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  disperso em pastilha de KBr.

As bandas associadas aos modos vibracionais relativos ao ligante Hpyt no estado sólido coordenado ao metal encontram-se melhor indicadas na Figura 19.



**Figura 19** – Comparação dos espectros vibracionais na região do infravermelho do complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e do ligante Hpyt dispersos em pastilha de KBr.

As frequências do complexo e do ligante estão resumidas na Tabela 6, assim como suas atribuições mais prováveis, de acordo com a literatura<sup>75-79</sup>.

**Tabela 6** – Frequências vibracionais do ligante Hpyt e do complexo Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>Hpyt].3H<sub>2</sub>O. Valores em cm<sup>-1</sup>.

Hpyt	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> Hpyt].H <sub>2</sub> O	Tentativa de Atribuições <sup>75-79</sup>
3485(W)	3560(OM), 3485(SF)	Vibrações associadas aos estiramentos O—H da água
3031(W)	-----	Vibrações associadas aos estiramentos C—H de aromático.
2364(F)	-----	Vibrações associadas aos estiramentos S—H.
-----	2089(OM), 2050(SF)	Vibração Associada ao estiramento C≡N.
1618(W)	1629(F)	Vibrações associadas à deformação O—H da água
1596(F), 1554(F), 1533(OM), 1494(M), 1421(M)	1574(OM), 1541(W), 1481(W), 1421(F)	Vibrações associadas aos estiramentos C=C e C=N do anel piridínico.
1147(F)	1147(F)	Frequência associada ao estiramento C=S.
1369(F), 1330(F), 1310(M), 1234(M), 1216(M), 1095(M), 1074(W)	1378(OM), 1220(W), 1119(OM), 1080(W)	Vibrações associadas às deformações C—H no plano do anel piridínico.
1051(F), 1008(F)	1020(W)	Vibrações associada às deformações dentro e fora do plano do anel oxadiazol
892(F)	-----	Vibração associada ao modo de respiração do anel
829(F), 734(W), 723(W), 694(M)	839(W), 744(W), 704(W)	Vibrações associadas às deformações C—H fora do plano do anel piridínico.
559(SF), 543(OM), 515(M)	-----	Deformação (CCC).
-----	570(M)	Estiramento M—CN.

OM – ombro de inflexão, SF – super forte, F – forte, W – fraca.

As alterações observadas na região entre 1620 e 1420  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho do complexo comparativamente ao ligante livre (Figura 19 e Tabela 6) indicam que a coordenação do ligante Hpyt ao centro metálico ocorre por meio do átomo de nitrogênio do anel piridínico. A observação da banda em aproximadamente 1147  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do complexo reforça essa atribuição e indica que a coordenação favorece a estrutura (II) do equilíbrio tautomérico (Figura 8). Resultados similares<sup>60,74</sup> são observados na literatura para a coordenação de centro metálicos do tipo  $[\text{M}(\text{CN})_5]^{3-}$ , M = Ru e Fe, a ligantes piridínicos contendo mais de um sítio de coordenação, tais como 4-mercaptopiridina<sup>60</sup>.

## 4.2. Formação e Caracterização das Monocamadas do Ligante 5-(piridil)-1,3,4-(oxadiazol)-2-tiol (hpyt) e $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]^{3-}$ (FeHpyt) sobre Ouro Policristalino

### 4.2.1. Avaliação da Área Ativa do Eletrodo de Ouro Policristalino

A área eletroquimicamente ativa do eletrodo policristalino de ouro foi avaliada<sup>64</sup> a partir da carga decorrente do processo de adsorção de oxigênio, formando uma monocamada na superfície do eletrodo. A carga (Q) do processo de adsorção foi obtida da razão entre a área referente ao processo de formação de óxido e a velocidade de varredura. Esta área foi calculada a partir do voltamograma cíclico a 100 mV/s na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L, conforme mostrado na Figura 20.

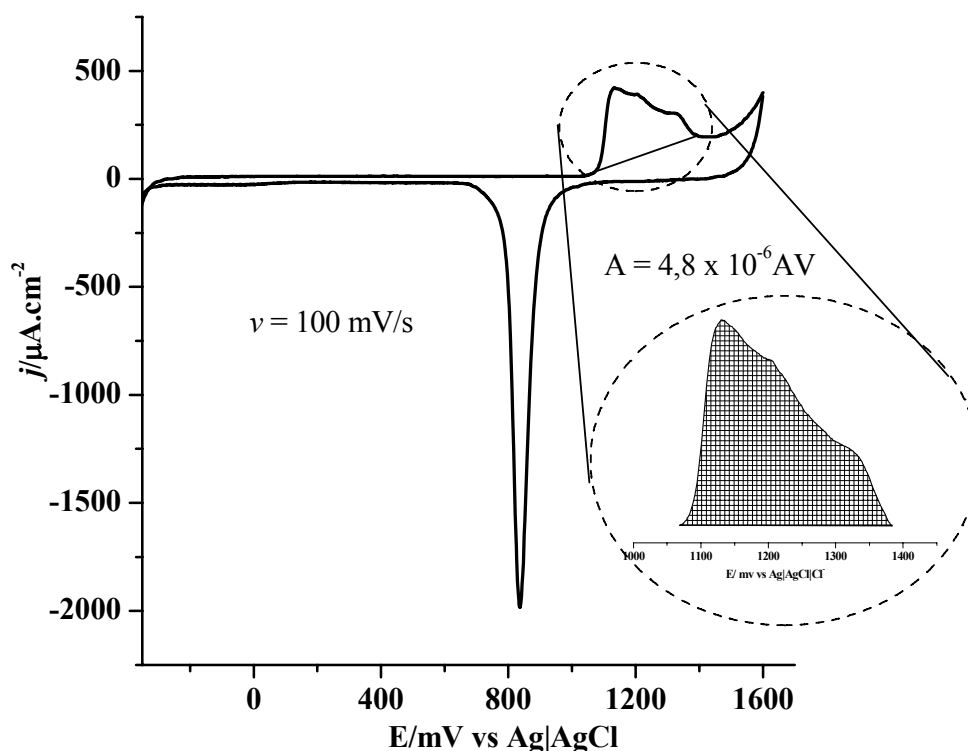


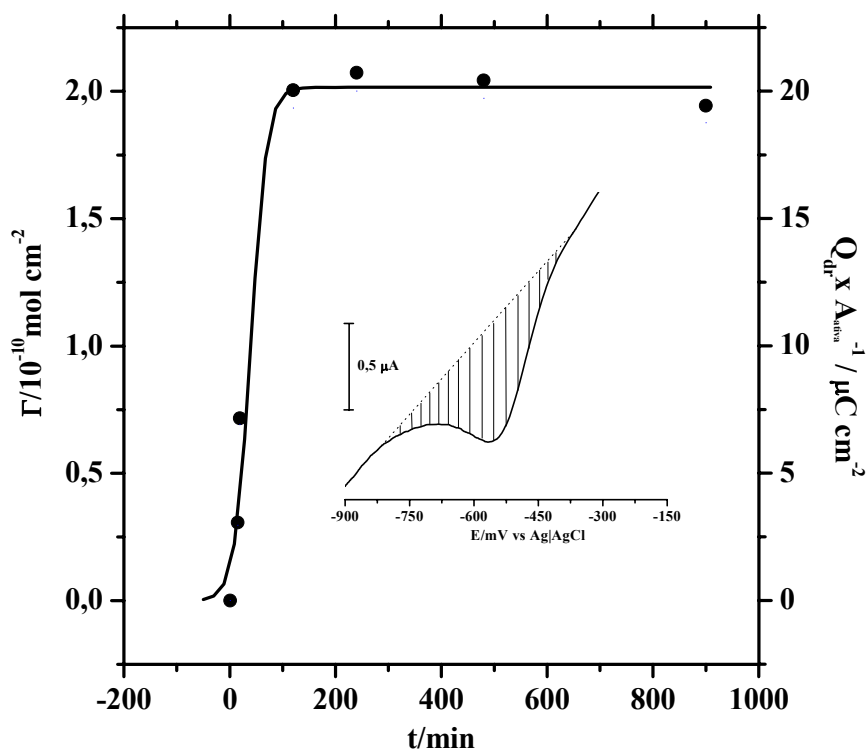
Figura 20 – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para o eletrodo de Au policristalino em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L

O valor médio encontrado para área referente ao processo de adsorção foi  $4,2 \times 10^{-6}$  AV. E o valor para a carga foi calculado em  $42 \pm 6 \mu\text{C}$ . De acordo com a literatura<sup>64</sup> uma carga de  $390 \mu\text{C}$  corresponde a uma área de  $1,0 \text{ cm}^2$  do eletrodo policristalino de ouro. Utilizando esta relação, encontrou-se o valor para a área eletroquimicamente ativa ( $A_{\text{ativa}}$ )

do eletrodo policristalino de ouro em  $0,107 \pm 0,015 \text{ cm}^2$ . Baseando-se neste resultado, o fator de rugosidade ( $f_r$ ) determinado como a razão entre as áreas eletroquimicamente ativa e geométrica, foi calculado como  $f_r = 1,5 \pm 0,2$ . O valor da área eletroquimicamente ativa foi utilizado em todos os cálculos que utilizam os valores de área.

#### 4.2.2. Formação e Estrutura das Monocamadas

A formação das monocamadas de Hpyt e FeHpyt foi avaliada a partir de medidas de desorção redutiva realizadas em função do tempo de imersão do eletrodo em uma solução aquosa de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  a  $25^\circ\text{C}$  e de FeHpyt  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . As curvas de desorção redutiva permitem, através da Equação 3, o cálculo de  $\Gamma$ . A Figura 21 mostra o crescimento da concentração de moléculas de Hpyt adsorvidas em relação ao tempo.



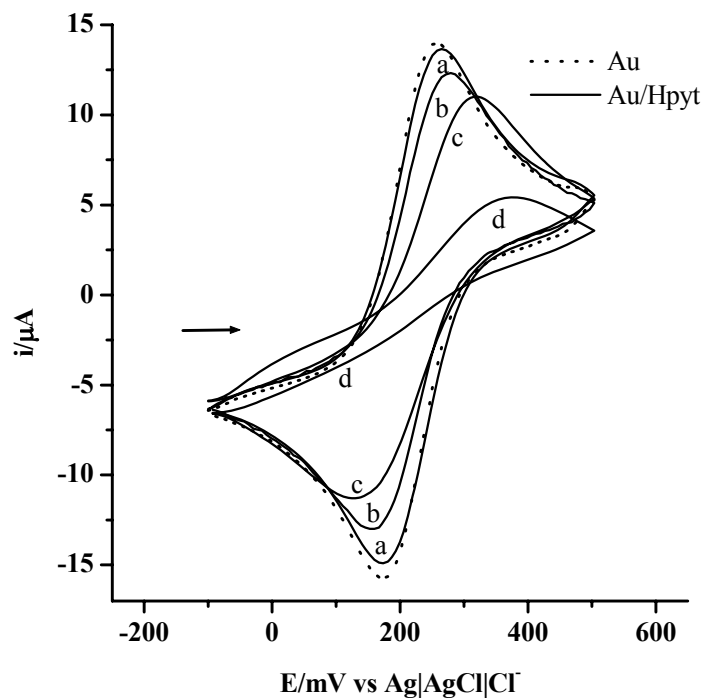
**Figura 21** – Variação da carga de desorção e da concentração de moléculas de Hpyt adsorvidas em função do tempo de imersão do eletrodo de ouro policristalino em uma solução aquosa de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  a  $25^\circ\text{C}$ .



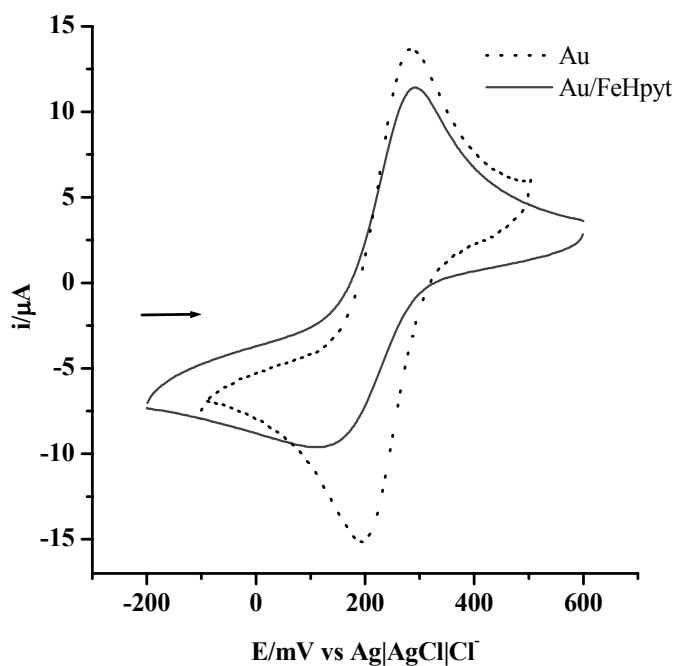
Os valores de  $\Gamma_{\text{sat}}$  e  $Q_{\text{dr}}/A \cdot f_r$ , obtidos a partir desta Figura, são, respectivamente,  $2,05 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  e  $20,0 \mu\text{C/cm}^2$ . Estes valores correspondem a uma área de ocupação média de  $80,9 \text{ \AA}^2$  por molécula de Hpyt e um espaçamento médio de  $8,99 \text{ \AA}$  entre os sítios de ligação dos adsorbatos, ou seja, os átomos de enxofre. De acordo com estes resultados, o tempo de imersão necessário para atingir a saturação de moléculas adsorvidas é de aproximadamente 150 minutos para uma solução aquosa  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  de Hpyt a  $25^\circ\text{C}$ .

Para a monocamada formada com o complexo, o tempo de imersão foi limitado em 13 minutos, devido à reação de substituição do ligante Hpyt por água (Equação 13), cujo tempo de meia-vida foi calculado em 13 minutos. Os valores determinados para  $\Gamma$  e  $Q_{\text{dr}}/A_{\text{ativa}}$  para o complexo neste tempo de imersão em uma solução de  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$   $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  a  $25^\circ\text{C}$  foram  $3,71 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$  e  $3,58 \mu\text{C/cm}^2$ , respectivamente. Nesse caso, tem-se uma área de ocupação média de  $447 \text{ \AA}^2$  por molécula de FeHpyt e com um espaçamento médio de  $21,2 \text{ \AA}$  entre os átomos de enxofre. Comparativamente à adsorção do ligante livre de coordenação é cerca de cinco vezes maior. Áreas de ocupação maiores são observadas, também, quando se compara adsorbatos aromáticos<sup>80</sup> como alcanotióis, em função do maior volume dos primeiros. Para o complexo FeHpyt deve-se considerar, além de um maior volume devido à presença de grupos cianetos no plano equatorial, a repulsão entre as moléculas aniônicas adjacentes.

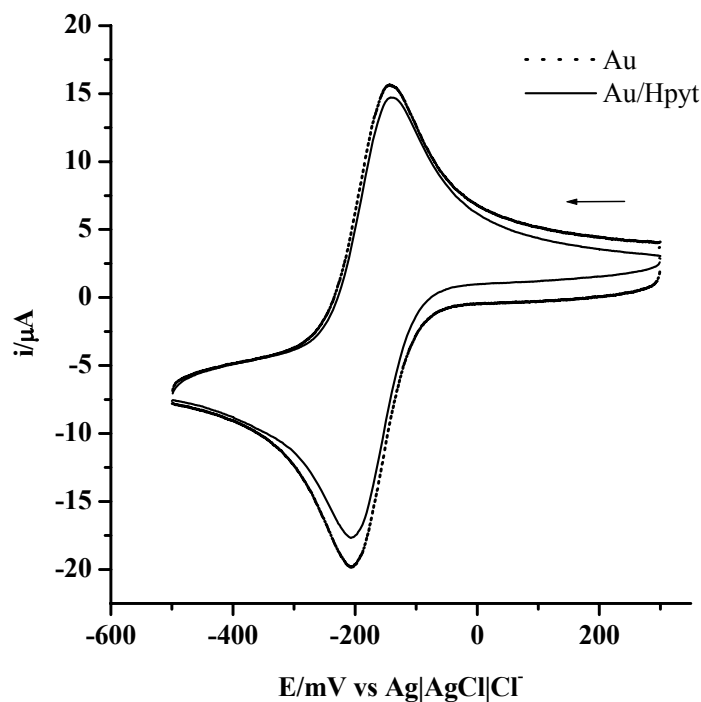
O tempo de formação bem como o empacotamento das monocamadas automontadas sobre a superfície de eletrodo policristalino de ouro foram avaliados por voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos para o eletrodo de ouro na presença de moléculas eletroativas que apresentam propriedades já estabelecidas na literatura<sup>41,42</sup>. As soluções de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  em KCl  $0,1 \text{ mol/L}$  (pH 6,0) e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  em KCl  $0,1 \text{ mol/L}$  (pH 6,0) foram utilizadas como espécies de prova. Os voltamogramas obtidos após a imersão do eletrodo de trabalho de ouro, em diferentes tempos, em solução aquosa de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  e de  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$   $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  estão ilustrados nas Figuras 22 a 25.



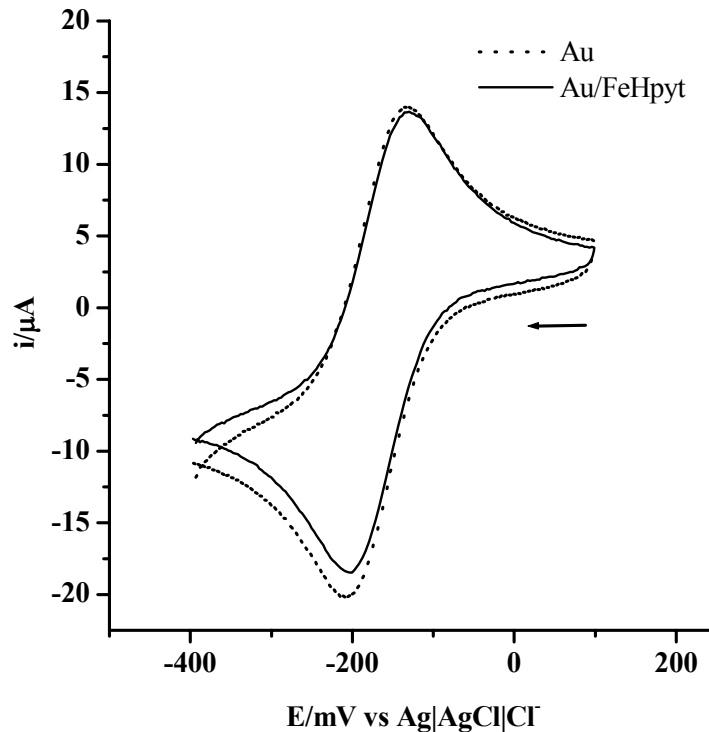
**Figura 22** – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para o eletrodo de ouro policristalino limpo (linha pontilhada), e após [a] 5, [b] 30, [c] 60 e [d] 90 minutos de imersão em uma solução aquosa de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L, na presença de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L em solução aquosa de KCl 0,1 mol/L.



**Figura 23** – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para (linha pontilhada) o eletrodo de ouro policristalino limpo, e (linha contínua) após 13 minutos de imersão em uma solução aquosa de  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$   $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L, na presença de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L em solução aquosa de KCl 0,1 mol/L.



**Figura 24** – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para o eletrodo de ouro policristalino limpo (linha pontilhada), e após (linha contínua) 13 minutos de imersão em uma solução aquosa de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L, na presença de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L em solução aquosa de KCl 0,1 mol/L.



**Figura 25** – Voltamograma cíclico a 100 mV/s para o eletrodo de ouro policristalino limpo (linha pontilhada), e após (linha contínua) 13 minutos de imersão em uma solução aquosa de  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Hpyt}]^{3-}$   $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L, na presença de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L em solução aquosa de KCl 0,1 mol/L.

Os voltamogramas com formas bem definidas e com alto grau de reversibilidade<sup>50</sup> são observados para o eletrodo de ouro com superfície limpa (linhas pontilhadas). Estas curvas apresentam ondas bem definidas referentes aos processos redox dos centros metálicos das moléculas de prova ( $\text{Fe}^{3+/2+}$  e  $\text{Ru}^{3+/2+}$ ), com valores de  $E_{1/2}$  observados em 220 mV e -180 mV, respectivamente, conforme previamente publicado<sup>41</sup>.

A partir dos voltamogramas obtidos para o par redox  $\text{Fe}^{3+/2+}$  da molécula de prova  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , mostrado na Figura 22 é possível considerar que a formação da monocamada de Hpyt ocorre em duas etapas. A primeira etapa, correspondente ao processo de quimissorção<sup>1</sup>, ocorre rapidamente (30 min). Neste período, verifica-se o processo redox  $\text{Fe}^{3+/2+}$  da molécula de prova com características de difusão linear (Figura 22 – curva b). Esse resultado sugere a existência de “pinholes” no arranjo molecular inicial da monocamada. À medida que o tempo de imersão do eletrodo na solução de Hpyt é aumentado, uma diminuição nas correntes de pico e um aumento do valor de  $\Delta E_p$  são observados, indicando uma cinética de TE heterogênea mais lenta. Essa observação é atribuída à segunda etapa do processo, onde as moléculas adsorvidas organizam-se na superfície aumentando o grau de empacotamento e ordenamento, de forma que os “pinholes” são intensamente reduzidos. Pode-se concluir, portanto, que o processo de TE heterogêneo do complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ocorre por meio dos “pinholes” já que a redução destes dificulta o acesso destas moléculas à superfície não modificada. Foram observados resultados equivalentes para as reações heterogêneas de TE em ouro para monocamadas de alcanotióis<sup>81</sup>.

A formação da monocamada de FeHpyt é limitada em função do tempo de imersão. Porém, conforme ilustrado na Figura 23, a observação da diminuição da corrente de pico  $i_p$  indicam uma cinética de TE mais lenta, comparativamente ao eletrodo limpo, indica uma redução nos sítios ativos da superfície. Na monocamada, esses sítios ativos correspondem aos nanoporos. Neste caso, pode-se concluir que a formação inicial da monocamada de FeHpyt ocorre rapidamente, tal como observado para os adsorbatos tióis de maneira geral<sup>1</sup>.

Os voltamogramas obtidos para o substrato ouro em meio do íon complexo  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , apresentados nas Figuras 24 e 25, diferentemente dos voltamogramas obtidos para o complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , indicam que as monocamadas de Hpyt e FeHpyt não bloqueiam significativamente a reação heterogênea de TE entre o eletrodo e esta molécula de prova. Resultados similares foram obtidos por Crooks e seus colaboradores<sup>42</sup>. Estes autores<sup>42</sup> sugerem que a carga da molécula de prova é provavelmente responsável por esses

resultados. Essas duas moléculas de prova têm aproximadamente o mesmo raio de hidratação, logo assumindo que reação redox do rutênio acontece por difusão à superfície do eletrodo pelos “pinholes” ou defeitos na monocamada, então a reação para ambas deveria exibir um comportamento similar, uma cinética rápida para transferência de elétrons. No caso das monocamadas formadas com o complexo FeHpyt e com o ligante Hpyt há uma densidade de carga negativa no grupo terminal, conforme mostrado na Figura 26, o que deve favorecer a atração eletrostática com as moléculas catiônicas do íon complexo  $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$  em solução. Essa sugestão é reforçada pela publicação de complexos de esfera externa, contendo o complexo  $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$  neste caso a difusão à superfície do eletrodo não é uma condição única para que o processo de TE aconteça.

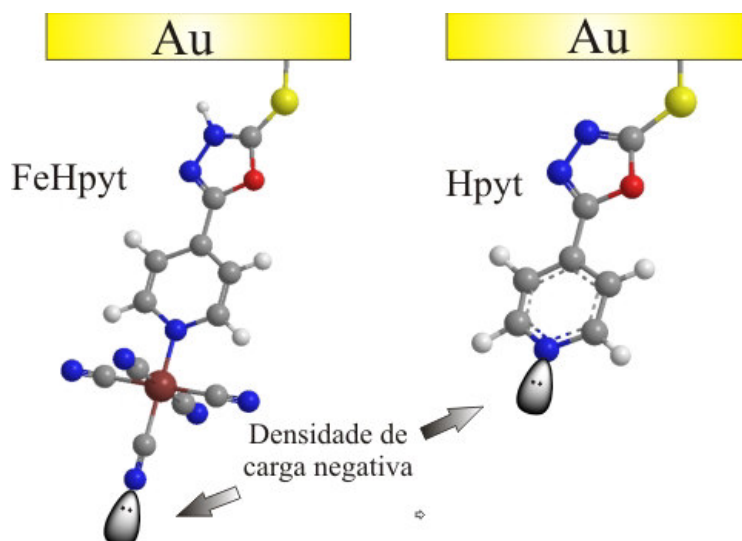


Figura 26 – Representação das monocamadas formada com HPYT e FeHpyt sobre ouro.

#### 4.2.3. Determinação do pKa da monocamada de Hpyt

De acordo com a literatura<sup>82,83</sup> sabe-se que o grupo terminal piridínico da espécie adsorvida sobre o eletrodo apresenta dependência com o valor de pH da solução. Para a monocamada formada com pyS, por exemplo, o átomo de nitrogênio encontra-se protonado em baixos valores de pH, conforme ilustrado na Figura 27.

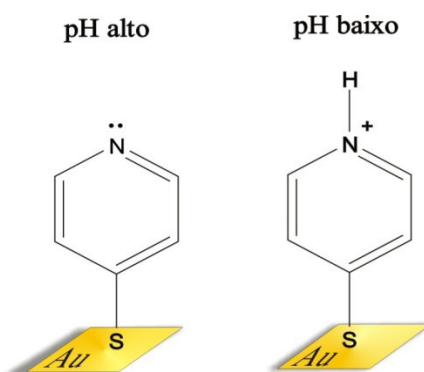


Figura 27 – Esquema do equilíbrio de protonação do grupo terminal piridínico adaptado da referência 82.

O  $pK_a$  da monocamada automontada pode ser estimado a partir dos valores da corrente de pico obtidos por voltametria cíclica de uma espécie eletroativa em solução. Este parâmetro foi utilizado para avaliar a protonação do grupo terminal piridínico da monocamada de Hpyt sobre superfície de ouro. As correntes de pico foram calculadas a partir dos voltamogramas obtidos para o eletrodo de ouro, após a imersão de 150 minutos em uma solução de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L, na presença de  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  0,5mol/L em tampão fosfato 0,1 mol/L em vários valores de pH, mostrado na Figura 28.

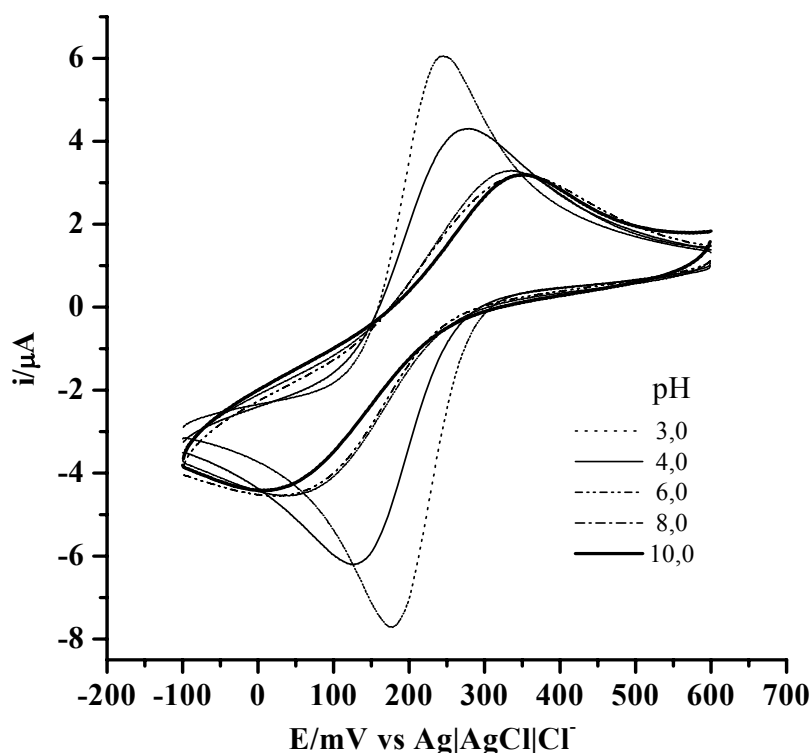


Figura 28 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de ouro policristalino modificado com Hpyt (imersão de 150 minutos em uma solução de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L), na presença de  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  0,5mol/L em tampão fosfato 0,1 mol/L em vários valores de pH.

O  $pK_a$  da monocamada pode ser definido como o equilíbrio de ionização do grupo terminal da monocamada, de acordo com a Equação 19:



$$Ka = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (20)$$

$$pKa = pH - \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \quad (21)$$

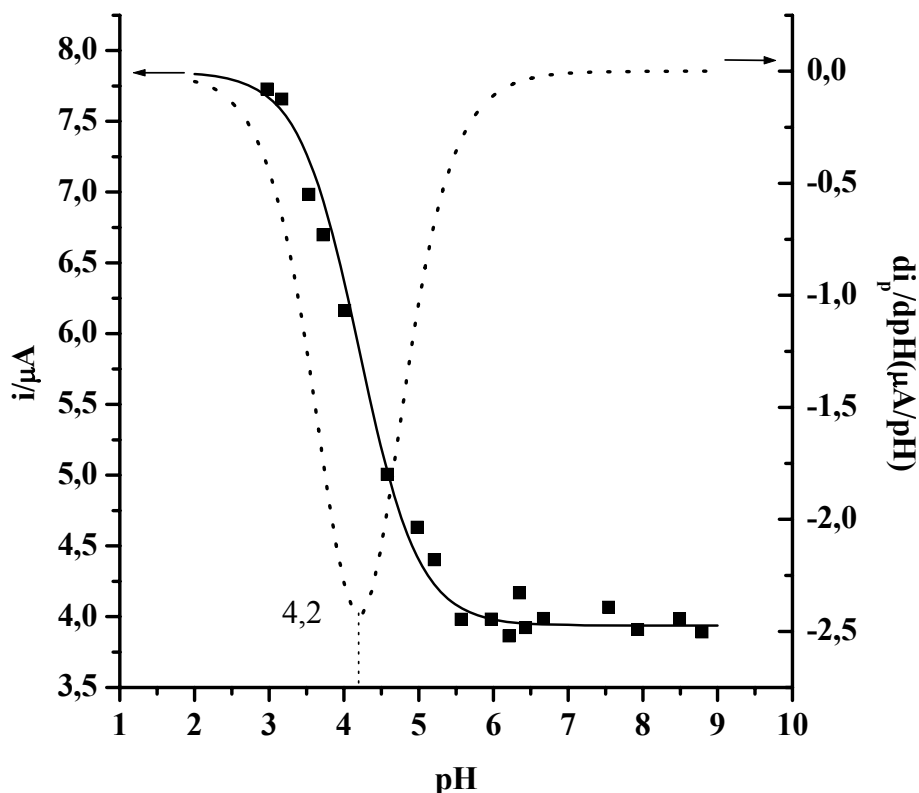
Supondo que a corrente total aparente ( $i$ ) da molécula de prova no eletrodo é composta por duas partes independentes, uma pela monocamada dissociada  $[A^-]$ , e outra pela monocamada não dissociada  $[AH]$ , então  $i$  pode ser descrita<sup>65</sup> como:

$$i = i_{A^-} [A^-] + i_{AH} [AH] \quad (22)$$

onde:  $i_{pA^-}$  e  $i_{pAH}$  correspondem às correntes para as estruturas desprotonada e protonada, respectivamente. Usando  $[A^-] + [AH] = 1$  e as Equações 21 e 22 a seguinte equação<sup>65</sup> pode ser obtida:

$$pKa = pH - \log\left[\left(\frac{i_{pA^-} - i_{pAH}}{i_p - i_{pA^-}}\right) - 1\right] \quad (23)$$

$i_{pA^-}$  e  $i_{pAH}$  podem ser determinadas pelos valores médios obtidos nos diferentes patamares da curva  $i_{pc}$  versus pH como visto na Figura 29.

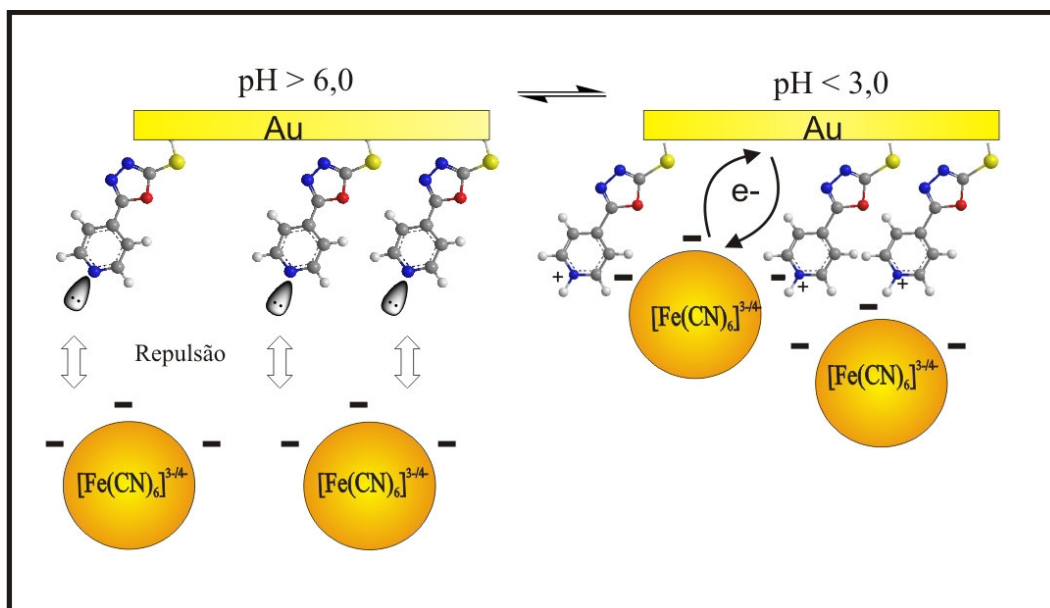


**Figura 29** – Variação da Corrente de pico em função do pH. (■) Dados experimentais, (—) Corrente simulada, a partir da Equação 20, (.....) Derivada primeira da curva simulada.

Os pontos na Figura 29 representam os dados experimentais. A linha sólida foi simulada a partir da Equação 23 e dos dados experimentais. A linha pontilhada é a derivada primeira da curva simulada. A partir desta curva o valor de  $pK_a$  da monocamada de Hpyt sobre ouro foi estimado em 4,2.

Os resultados indicam que em pH muito baixo o nitrogênio do grupo piridínico da molécula de Hpyt experimenta protonação. Isto, portanto, acarreta na redução da densidade de carga negativa na superfície da monocamada. Essa condição facilita a difusão da molécula de prova aniônica,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , pelos “pinholes” da monocamada de Hpyt, conforme representado na Figura 30. Esse processo é evidenciado através do aumento da corrente de pico para valores de pH baixos. Espera-se que o complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , por ser uma espécie aniônica, experimente repulsão quando a monocamada apresentar densidade de carga negativa no grupo terminal, o que afetará o processo heterogêneo de TE. Essa condição é observada para valores de pH altos.

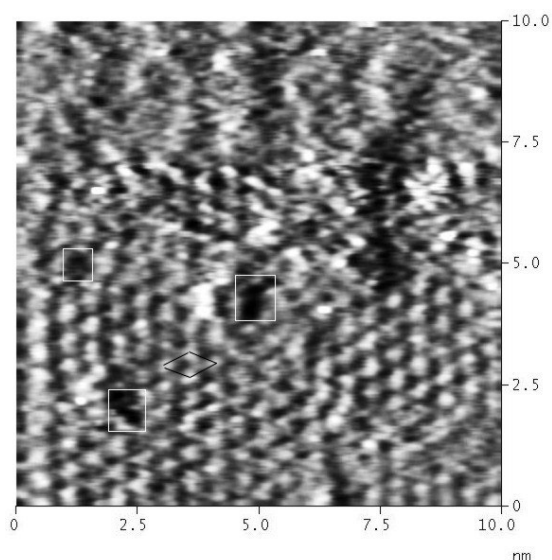




**Figura 30** – Esquema do efeito da repulsão entre as estruturas possíveis para o equilíbrio de protonação da monocamada de Hpyt e a molécula de prova.

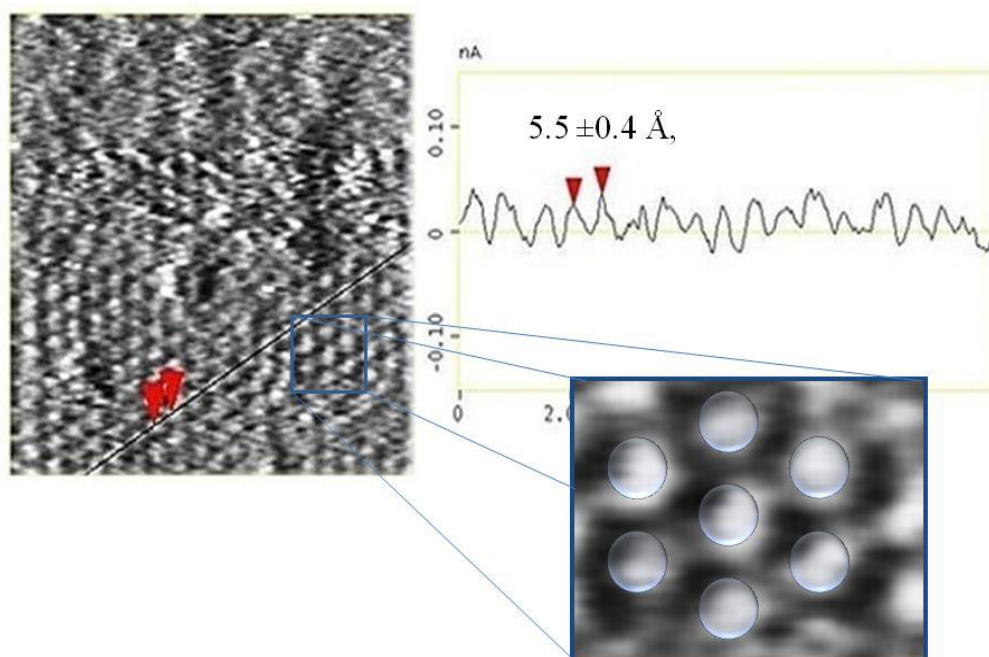
#### 4.2.4. Medidas de STM para Monocamada de Hpyt sobre Au(111)

A imagem obtida por STM para o substrato de Au(111) após a formação da monocamada de Hpyt encontra-se ilustrada na Figura 31. Regiões de baixa resolução da imagem indicam uma pequena quantidade de nanoporos.



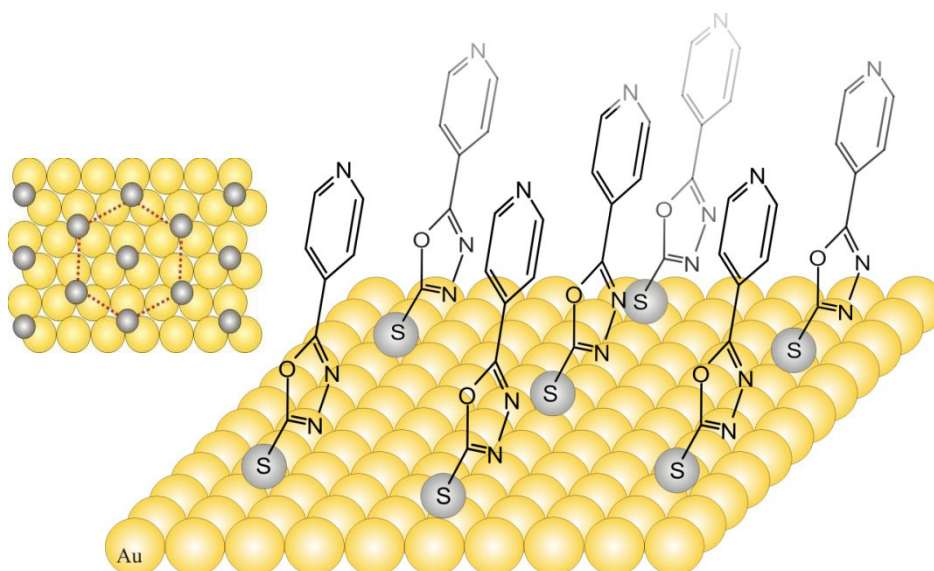
**Figura 31** – Imagem da monocamada de Hpyt adsorvida sobre superfície (área 100 x 100 Å<sup>2</sup>) de Au(111) obtida via STM. Tensão de 200 mV, corrente de tunelamento: 100 pA. Retângulos brancos mostram os “pinholes” na monocamada e retângulo preto delimita uma unidade de cela.

A organização molecular hexagonal foi observada nas regiões de alta resolução com uma distância entre os átomos de enxofre de  $5.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$ , conforme mostrado na Figura 32, o que corresponde uma área ocupacional média de  $30,25 \text{ \AA}^2$  por molécula de Hpyt. Os parâmetros estruturais experimentais mostram que uma leve distorção da estrutura hexagonal ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$ ) é visualizada na monocamada de Hpyt. Este comportamento foi encontrado para outros tióis aromáticos sobre Au (111)<sup>84</sup>.



**Figura 32** – Sessão transversal da imagem obtida via STM mostrando o arranjo regular hexagonal dos átomos que causam a corrente de tunelamento. Mesmos parâmetros de tunelamento da Figura 31.

As monocamadas de tióis aromáticos sobre ouro foram estudadas e a influencia do grupo aromático foi discutida como um fator importante na ordenação estrutural<sup>84-87</sup>. A imperfeição na estrutura da monocamada de Hpyt parece derivar da rigidez do grupo unido ao átomo de enxofre. Os dois anéis aromáticos na estrutura da molécula de Hpyt podem ter interações laterais na camada adsorvida. A interação mais efetiva seria na forma de empilhamento  $\pi$ . As moléculas, entretanto, podem ter sua densidade de elétrons  $\pi$  paralelamente ou em uma configuração distorcida, como mostrada na Figura 33.



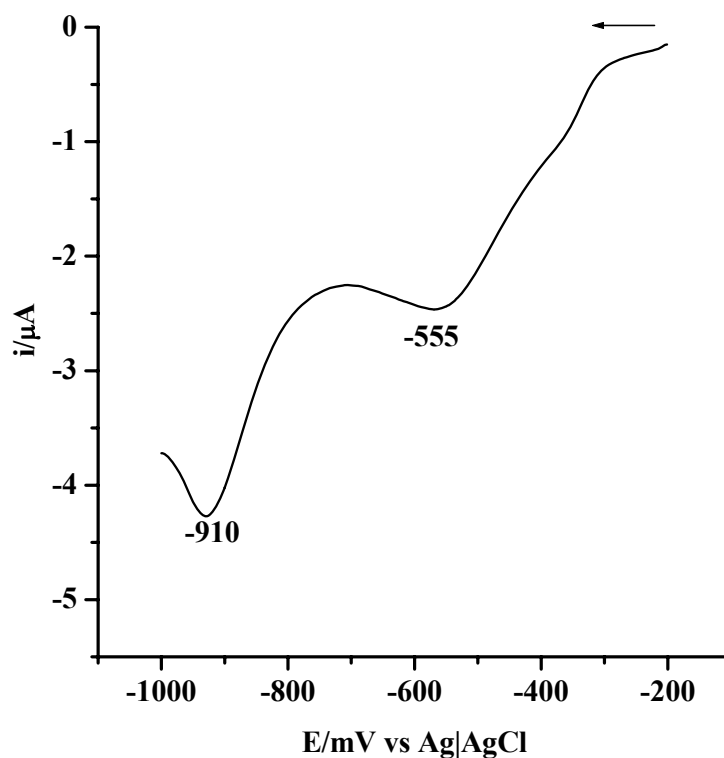
**Figura 33** – Gráfico da organização estrutural sugerida para monocamada de Hpyt sobre Au(111). Figura ilustrativa não obedecendo à escala.

O anel piridínico pode girar livremente e, portanto, pode assumir tanto uma posição onde a densidade de elétron  $\pi$  esteja paralela à superfície do ouro como uma conformação perpendicular. A diversidade de conformações pode conduzir às forças laterais fracas que atuam entre os grupos aromáticos. Esta propriedade reflete na formação da estrutura e conduz à formação de nanoporos na estrutura molecular desde que forte interação lateral não aconteça eficazmente. Isto conduz a pequenos defeitos, que são visualizados nas imagens obtidas por STM. Para um eletrodo policristalino, uma menor cobertura poderia ser encontrada desde que diversos defeitos na superfície metálica não permitiriam a formação de uma estrutura molecular uniforme. Este resultado reforça aqueles obtidos das medidas de desorção redutiva que sugerem que a monocamada de Hpyt seja menos empacotada e ordenada do que as monocamadas formadas com alcanotióis sobre ouro<sup>88</sup>. Mesmo comparando os valores de  $\Gamma$  para Hpyt àqueles obtidos para a molécula muito similar do pyS<sup>80</sup>, a monocamada de Hpyt apresenta menor grau de empacotamento. Esta observação pode ser atribuída às forças laterais fracas entre as moléculas adjacentes de Hpyt como sugerido pelos resultados do STM.

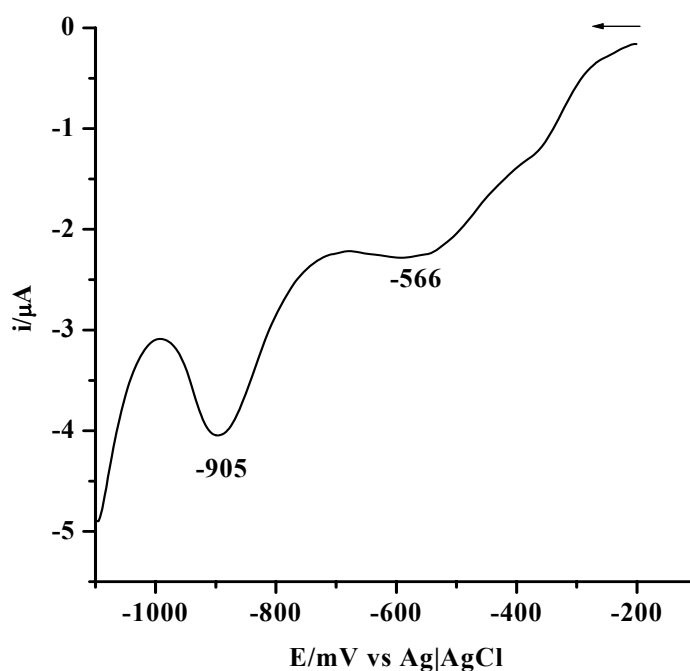
#### 4.2.5. Termodinâmica do Processo de Formação das Monocamadas automontadas

Informações de energia de ligação e parâmetros termodinâmicos, tais como entalpia de adsorção ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ) e energia de ativação ( $E_{\text{ads}}$ ) podem ser obtidos por técnicas eletroquímicas.

A partir da técnica de voltametria de varredura linear (LSV) em meio alcalino é possível determinar o potencial de desorção reductiva ( $E_{\text{dr}}$ ). Para o processo de desorção das monocamadas de Hpyt e FeHpyt os potenciais foram observados em  $-555$  e  $-566$  mV, respectivamente, conforme ilustrados nas Figuras 34 e 35.



**Figura 34** – Voltamograma de varredura linear a 50 mV/s para o eletrodo de ouro policristalino, após a imersão durante 900 minutos em uma solução de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L, na presença de KOH 0,5 mol/L.



**Figura 35** – Voltamograma de varredura linear a 50 mV/s para o eletrodo de ouro policristalino, após a imersão durante 13 minutos em uma solução de FeHpyt  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L, na presença de KOH 0,5 mol/L.

A observação de mais de um processo nas curvas de desorção de monocamadas automontadas sobre eletrodos policristalinos tem sido atribuída a três fatores: (1) existência de sítios de diferentes energias na superfície do eletrodo; (2) contribuição de interações  $\pi$  para a ligação Au-S; (3) desorção de enxofre atômico e/ou oligomérico. Os três fatores implicam em um aumento na força da ligação Au-S, o que justificaria a observação<sup>89</sup> de processos em regiões de potencial mais negativo. A observação de mais de um processo de desorção de monocamadas de tióis sobre Au(111), entretanto, sugere que as ondas não têm origem na adsorção em diferentes sítios<sup>89</sup>. Por outro lado, múltiplas ondas são observadas com frequência durante o processo de desorção redutiva de tióis aromáticos independentemente do grupo funcional terminal e de sua posição<sup>89</sup>. Essa observação sugere que o anel fenílico pode ser responsável por este comportamento. Lamp e colaboradores<sup>80</sup> observaram ondas em -550 mV e -900 mV vs Ag|AgCl|Cl<sup>-</sup> para a desorção da monocamada de pyS sobre Au(111). O processo em potencial mais negativo, todavia, foi observada, apenas, em maiores períodos de imersão. Baseados em resultados espectroscópicos e no processo de desorção da monocamada formada com Na<sub>2</sub>S sobre

Au(111), os autores<sup>80</sup> atribuíram o processo em -900 mV à desorção de enxofre atômico ou oligomérico oriundos do processo de quebra oxidativa da ligação C-S da molécula de pyS.

Dada a similaridade entre as moléculas pyS e Hpyt e entre os valores dos potenciais de desorção observados para estas espécies, sugere-se que o processo em aproximadamente -900 mV, conforme mostrados nas Figuras 34 e 35, é resultado da adsorção de enxofre atômico e/ou oligomérico. Dessa forma, todos os valores de  $\Gamma$  para as mono de Hpyt e FeHpyt foram obtidos a partir da área da curva referente ao processo cujo máximo de potencial foram observados em -555 e -566 mV, respectivamente. Observou-se que, diferentemente do ligante pyS<sup>47</sup>, a coordenação do ligante Hpyt ao centro metálico  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$  não afetou significativamente o potencial de desorção, conseqüentemente não apresentou contribuição na força da ligação Au-S. Isto pode ser atribuído a uma maior extensão da molécula Hpyt em relação ao ligante pyS. Uma maior distância entre o sitio de coordenação (o nitrogênio piridínico) e o sítio de adsorção (átomo de enxofre) pode reduzir a contribuição da densidade eletrônica recebida do centro metálico na ligação Au-S.

#### **4.2.6. Energia Livre de Adsorção**

Para que o modelo de Langmuir, o qual considera a adsorção controlada por difusão, seja adequado para o tratamento dos dados para um determinado sistema de adsorção, a curva de  $C_i/\Gamma_i$  versus  $C_i$  deve ser linear, de acordo com a Equação 11. Os valores de  $\Gamma$  calculados para as monocamadas de Hpyt e FeHpyt mostraram-se dependentes da concentração de Hpyt e FeHpyt, respectivamente, na solução. Como pode ser visto nas Figuras 36 e 37, os gráficos  $[\text{Hpyt}]/\Gamma_i$  versus  $[\text{Hpyt}]$  e  $[\text{FeHpyt}]/\Gamma_i$  vs  $[\text{FeHpyt}]$ , respectivamente, são lineares indicando que o modelo de Langmuir pode ser usado para descrever a etapa inicial do processo de adsorção dessas moléculas sobre ouro. Esta linearidade foi observada para todos os gráficos mostrados nas Figuras 36 e 37 obtidos na faixa de temperatura de 10 a 50 °C.

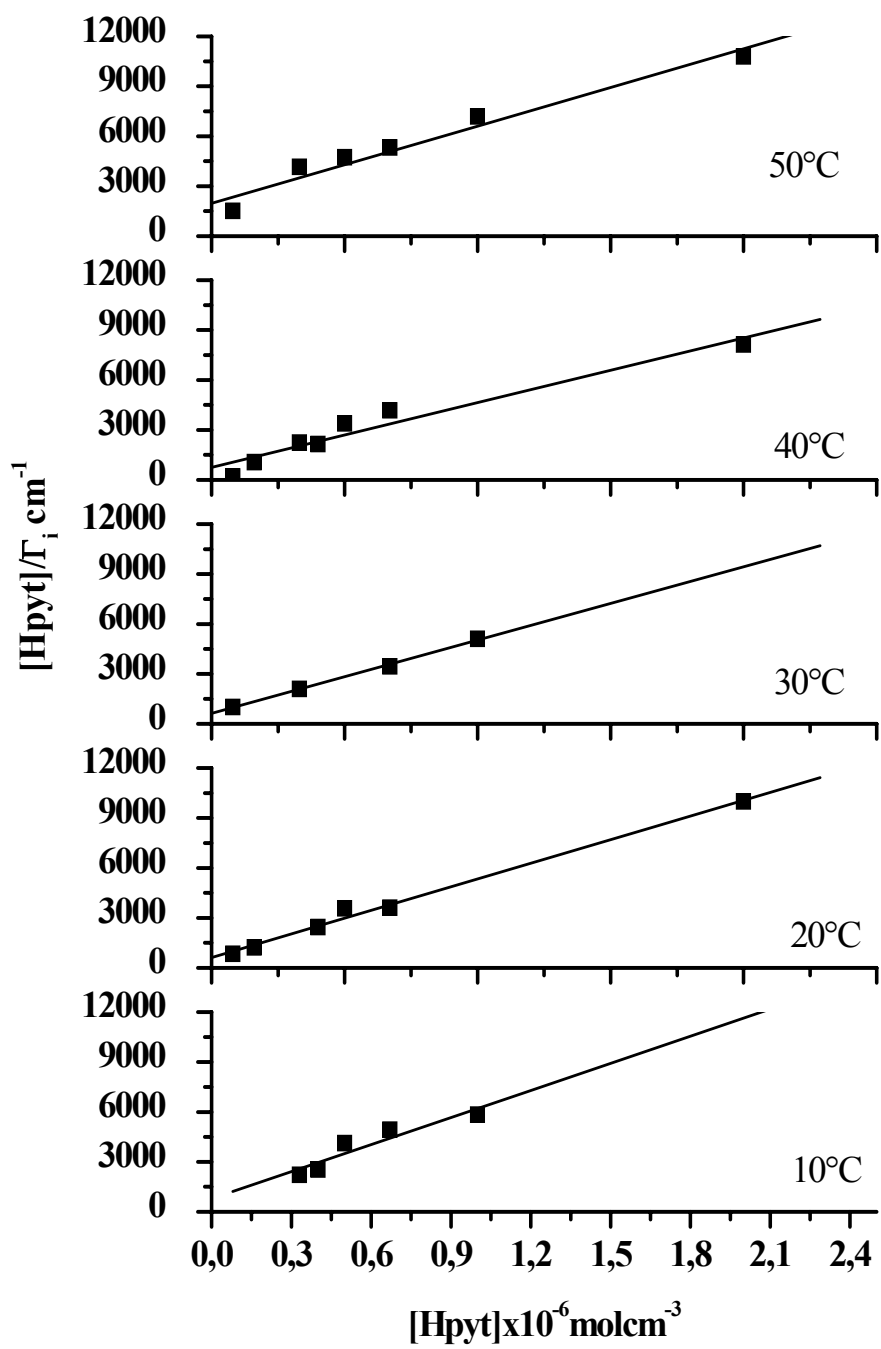


Figura 36 – Isothermas de Langmuir para a formação das monocamadas de Hpyt em várias temperaturas.

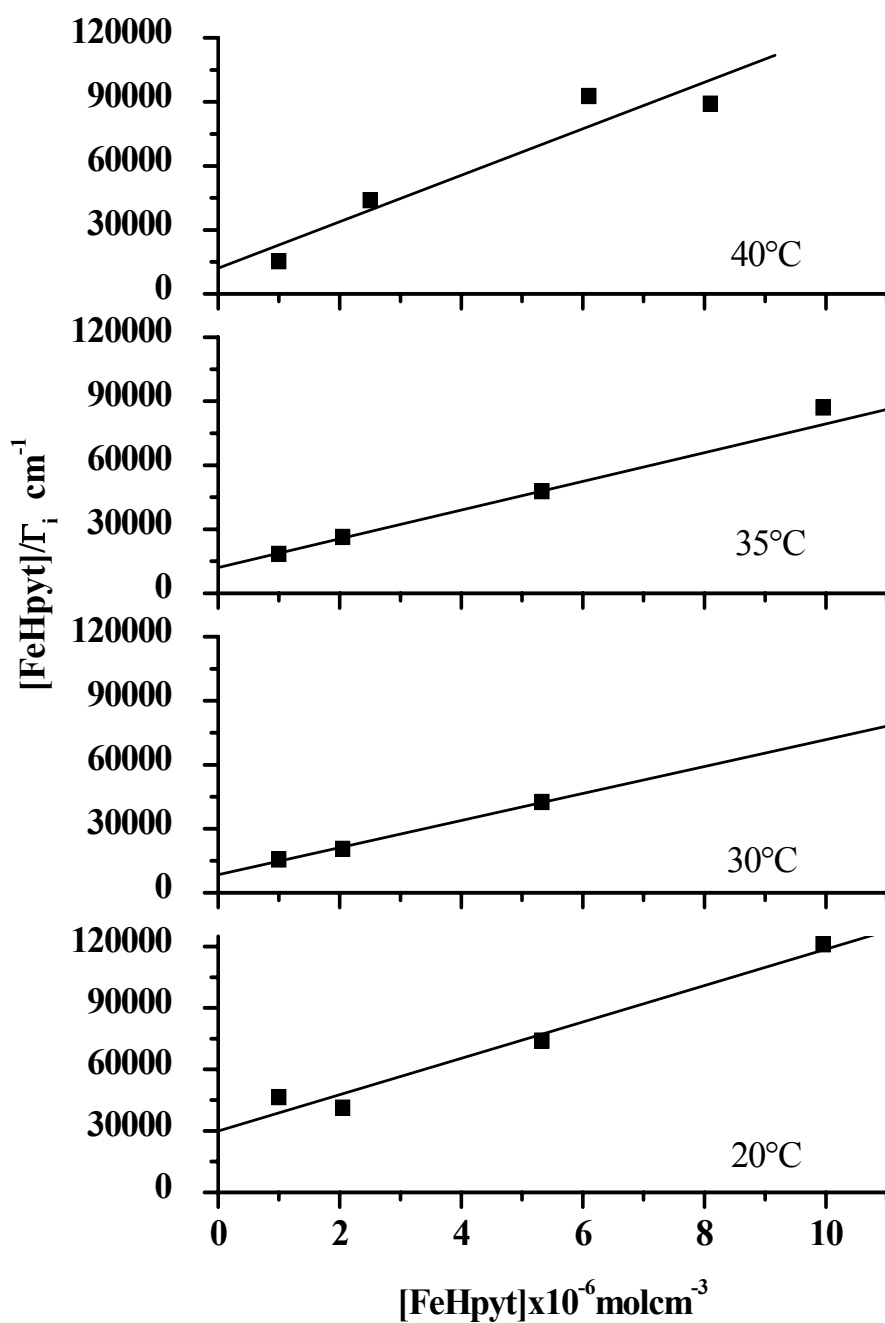


Figura 37 – Isothermas de Langmuir para a formação das monocamadas de FeHpyt em várias temperaturas.

Os valores de  $\Gamma_s$  e  $\beta_i$  foram obtidos a partir dos coeficientes angular ( $1/\Gamma_s$ ) e linear ( $1/\Gamma_s\beta_i$ ), respectivamente, obtidos dos gráficos de  $[Hpyt]/\Gamma_i$  versus  $[Hpyt]$  e  $[FeHpyt]/\Gamma_i$  vs  $[FeHpyt]$  para diferentes temperaturas e estão mostradas na Tabela 07.



**Tabela 7** – Valores da concentração máxima de moléculas adsorvidas ( $\Gamma_s$ ), coeficiente de adsorção ( $\beta$ ), e energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ) e entropia de adsorção ( $\Delta S_{ads}$ ) para a formação das monocamadas de Hpyt e de FeHpyt em várias temperaturas.

Monocamadas	T (°C)	$\Gamma_{sat}/10^{-10}$ (mol/cm <sup>2</sup> )	$\beta/10^6$ (L mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{ads}^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S_{ads}$ (J/K mol)
Hpyt	10	1,850	6,95	-37,1	59,9
	25	2,12	7,63	-39,2	64,2
	30	2,27	7,09	-39,7	64,7
	40	2,58	5,17	-40,2	64,2
	50	1,64	4,86	-41,3	65,7
[Fe(CN) <sub>5</sub> Hpyt] <sup>3-</sup>	20	1,11	0,302	-30,7	236,2
	30	1,46	0,885	-34,5	240,8
	35	1,43	0,582	-33,9	235,3
	40	1,00	0,829	-35,4	236,2

A partir dos valores de  $\beta_i$  obtidos para diferentes temperaturas e baseando-se na Equação 08, a energia livre de adsorção média ( $\Delta G_{ads}$ ) para o processo de adsorção da molécula de Hpyt foi calculada em aproximadamente  $-39,39$  kJ/mol. Este valor aproxima-se de valores publicados para o processo de adsorção de moléculas que contêm fragmentos aromáticos, como H<sub>2</sub>Q(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SH ( $-37,45$  kJ/mol) e azobenzenocarboxamidoetilol ( $-37,03$  kJ/mol), sobre ouro<sup>48,49</sup>. Por outro lado, é quase duas vezes maior que alguns valores publicados para a adsorção de alcanotiolatos em ouro<sup>29</sup>. Esta observação reflete a dependência da reação ouro/enxofre com a densidade eletrônica do enxofre adsorvido. De fato, monocamadas formadas com complexos inorgânicos aumentam a densidade eletrônica no átomo de enxofre adsorvido, como consequência da interação  $\pi$ -backbonding<sup>90</sup>. Valores de energia negativos indicam a natureza espontânea do processo.

Para a monocamada automontada do complexo FeHpyt, o valor de  $\Delta G_{ads}$  foi calculado em aproximadamente  $-34,04$  kJ/mol. A literatura<sup>1,46</sup> tem demonstrado que o aumento da densidade eletrônica sobre a ligação Au-S favorece o processo de

quimissorção. Nesse sentido, esperar-se-ia um valor mais negativo para a  $\Delta G_{\text{ads}}$  do complexo comparativamente ao ligante livre em consequência do efeito “ $\pi$ -backbonding” que desloca densidade eletrônica para o ligante Hpyt. Há de se considerar, entretanto, o balanço das forças que atuam na formação de uma monocamada. Considerando-se pontualmente a interação entre os átomos da superfície e os de enxofre da molécula de Hpyt, essa deve ser mais intensa após coordenação. Por outro lado, a presença do fragmento  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$  na superfície aumenta a repulsão entre as moléculas adjacentes, como já observado pelos valores de  $\Gamma$ . O valor de  $\Delta G_{\text{ads}}$  calculado para o complexo FeHpyt, portanto, indica que o efeito da repulsão supera o de atração, tornando o processo de adsorção do complexo menos espontâneo que o do ligante livre.

Os valores da variação da entalpia ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ) e entropia ( $\Delta S_{\text{ads}}$ ) do processo de formação das monocamadas em estudo foram calculados pelas seguintes equações<sup>91</sup>:

$$\Delta H_{\text{ads}} = -R \left( \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \frac{\beta_2}{\beta_1} \quad (24)$$

$$\Delta S_{\text{ads}} = \left( \frac{\Delta H_{\text{ads}} - \Delta G_{\text{ads}}}{T} \right) \quad (25)$$

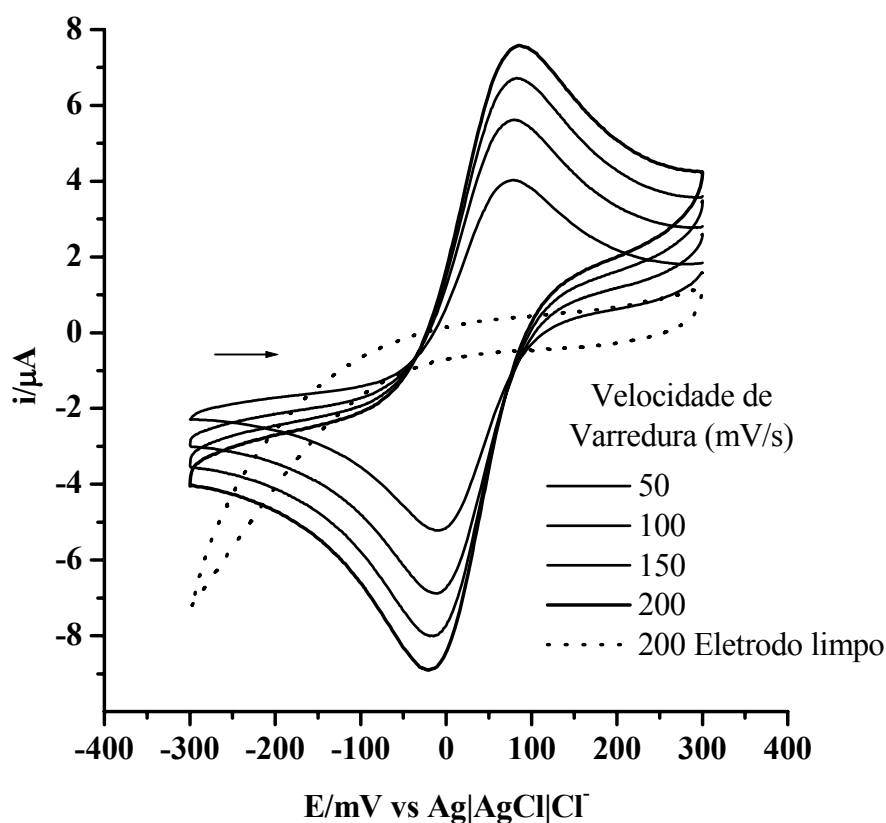
onde: T é a temperatura em Kelvin, e  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são os coeficientes de adsorção (obtidos das isotermas de Langmuir) nas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente.

O valor negativo de  $\Delta H_{\text{ads}}$  (-20,1 kJ/mol) indica a natureza exotérmica do processo de adsorção do Hpyt. De forma contrária, o valor positivo de  $\Delta H_{\text{ads}}$  (38,5 kJ/mol) indica a natureza endotérmica do processo de adsorção do complexo FeHpyt.

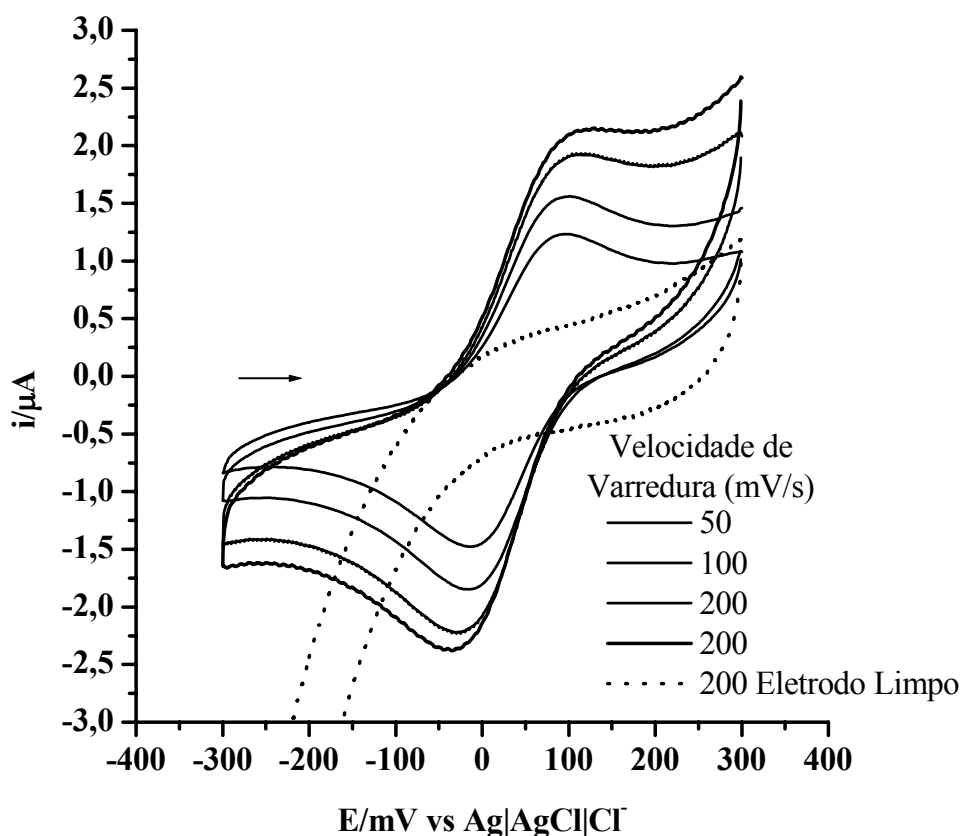
Os valores de  $\Delta S_{\text{ads}}$  calculados estão resumidos na Tabela 07. Resultados similares foram publicados por Gupta e colaboradores<sup>91</sup>. Segundo estes autores<sup>91</sup>, esses valores positivos de  $\Delta S_{\text{ads}}$  indicam uma afinidade do substrato aos adsorbatos. Por outro lado, valores negativos de  $\Delta S_{\text{ads}}$  foram publicados por Schessler e colaboradores<sup>92</sup>. Estes autores sugerem que o processo de adsorção é dominado pela mudança na ordem do sistema associada com a orientação aleatória dos tióis em solução que alcançam um estado de alta organização após adsorção na superfície do substrato, justificando assim, valores negativos para entropia.

#### 4.2.7. Eletroatividade das Monocamadas de Hpyt e FeHpyt Sobre Ouro

A eletroatividade das monocamadas de Hpyt e FeHpyt formadas sobre a superfície de ouro foi avaliada, também, utilizando-se a metaloproteína citocromo c (cyt c) como molécula de prova. Considerando-se o valor máximo de adsorção, esses experimentos foram realizados após 150 minutos de imersão do eletrodo de ouro em solução aquosa de Hpyt  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L e 13 minutos de imersão em solução aquosa do complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Hpyt})]$   $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L. Os voltamogramas cíclicos obtidos estão apresentados nas Figuras 38 e 39.



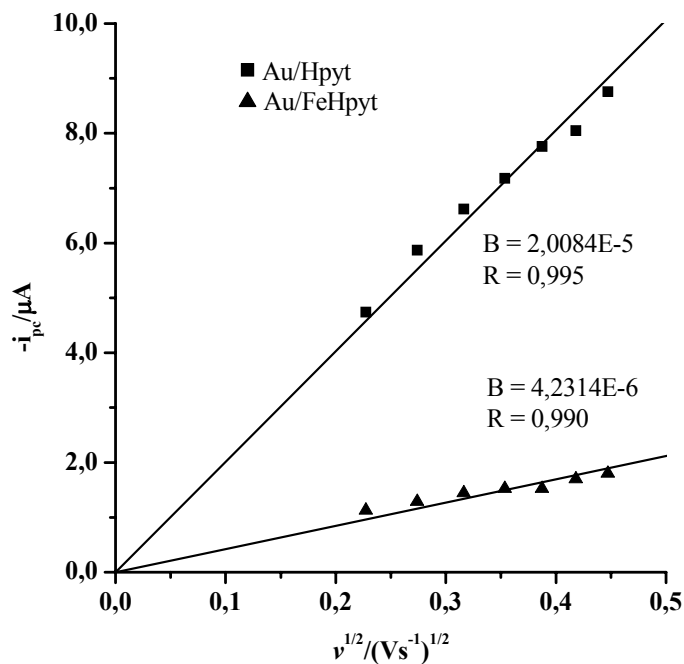
**Figura 38** – Voltamogramas cíclicos em várias velocidades para o eletrodo de ouro policristalino, modificado com o ligante Hpyt, na presença de cyt c  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L em tampão fosfato 0,1 mol/L com pH 7,0.



**Figura 39** – Voltamogramas cíclicos em várias velocidades para o eletrodo de ouro policristalino, modificado com o complexo FeHpyt, na presença de cyt c  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L em tampão fosfato 0,1 mol/L com pH 7,0.

Esses resultados indicam que as monocamadas estudadas acessam satisfatoriamente a reação heterogênea de TE do cyt c, visto que, o processo redox  $\text{Fe}^{3+/2+}$  do cyt c não é observado nos voltamogramas para o eletrodo de ouro não modificado. Para a monocamada de FeHpyt, todavia, observa-se valores de correntes de pico menores em relação aqueles obtidos para o eletrodo modificado com Hpyt que apresenta maior aproximação do comportamento de sistema reversível. Para as monocamadas de Hpyt e FeHpyt, o potencial formal para o processo redox  $\text{Fe}^{3+/2+}$  do cyt c foi observado em 33 mV e 43 mV, respectivamente, indicando a forma nativa da proteína<sup>66</sup>.

O gráfico ilustrado na Figura 40 apresenta o comportamento da corrente de pico catódica para o processo heterogêneo de TE do cyt c em diferentes velocidades de varredura. Os parâmetros eletroquímicos obtidos para a reação heterogênea de transferência de elétrons do citocromo c estão resumidos na Tabela 8.



**Figura 40** – Dependência entre a corrente de pico catódica e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial, para a solução de cyt c  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L em tampão fosfato 0,1 mol/L e pH 7,0.

**Tabela 8** – Parâmetros obtidos para a reação heterogênea de transferência de elétrons do citocromo c.

<i>Monocamada</i>	$v$ (mV/s)	$v^{1/2}$ (V/s) <sup>1/2</sup>	$\Delta E$ (mV)		$E^{1/2}$ (mV)		$ i_c $ ( $\mu A$ )		$i_a$ ( $\mu A$ )		$ i_a/i_c $		
<b>Hpyt</b>	<b>FeHpyt</b>	50	0,2236	87	106	34,5	43,0	4,89	1,13	4,97	1,19	1,02	1,05
		75	0,2739	91	110	34,5	43,0	5,87	1,29	5,73	1,36	0,98	1,06
		100	0,3162	92	120	35,0	43,0	6,62	1,44	6,55	1,52	0,99	1,06
		125	0,3536	101	138	32,5	40,0	7,18	1,52	7,18	1,61	1,00	1,06
		150	0,3873	102	139	32,0	39,5	7,76	1,53	7,74	1,81	1,00	1,19
		175	0,4183	106	160	32,0	45,0	8,05	1,70	8,11	1,84	1,01	1,09
		200	0,4472	107	163	32,5	46,5	8,76	1,80	8,68	1,85	0,99	1,03
		225	0,4743	114	164	32,0	47,0	8,84	1,81	8,83	1,91	1,00	1,05
		250	0,5000	116	167	32,0	45,5	9,55	1,91	9,26	1,94	0,97	1,02

A relação linear observada nas curvas, ilustradas na Figura 40, indica que o processo redox é controlado por difusão. Porém, os sistemas apresentam dependência do valor de  $\Delta E$  com a velocidade de varredura (Tabela 8) indicando que o processo redox  $\text{Fe}^{3+/2+}$  no cyt c apresenta comportamento de sistema *quasi-reversível*<sup>50</sup>.

Os valores da constante de velocidade de heterogênea de transferência de elétrons ( $k^\circ$ ) da reação de transferência de elétrons do cyt c foram calculadas pelo método de Nicholson<sup>69</sup>. O gráfico de  $\Delta E$  versus  $\log \psi$  obtido da literatura<sup>69</sup>, ilustrado na Figura 41, permite o cálculo de  $k^\circ$  para sistemas *quasi-reversíveis*.

Os valores do parâmetro cinético  $\psi$  foram calculados a partir dos valores de  $\Delta E$  obtidos experimentalmente e encontram-se resumidos na Tabela 09.

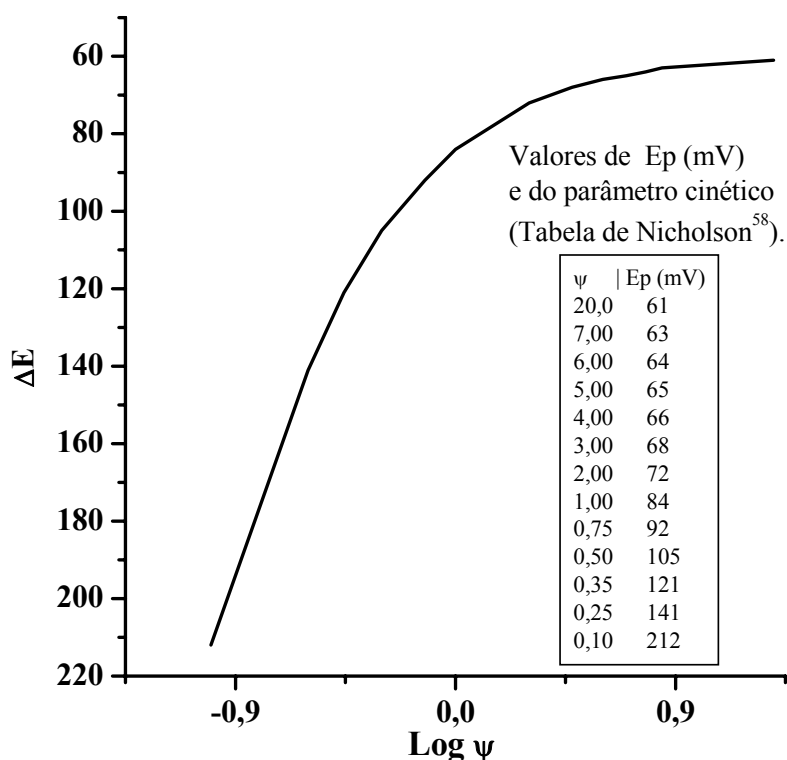


Figura 41 – Gráfico de  $\Delta E_p$  vs  $\log \psi$  obtidos a partir dos valores publicados por Nicholson<sup>58</sup>.

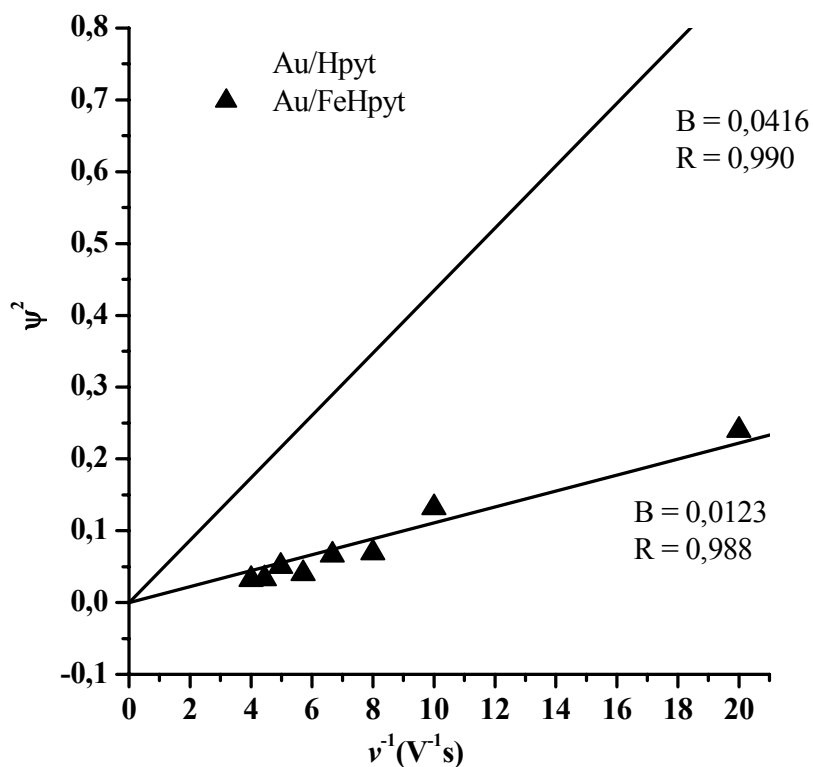
**Tabela 9** – Valores do parâmetro cinético  $\psi$  foram calculados a partir dos valores de  $\Delta E$  obtidos experimentalmente.

<b>Monocamada</b>		<b><math>v</math>(mV/s)</b>	<b><math>v^{-1}</math>(s/V)</b>	<b><math>\Delta E</math>(mV)</b>		<b>Log <math>\psi</math></b>		<b><math>\psi^2</math></b>	
<b>Hpyt</b>	<b>FeHpyt</b>	50	20,00	<b>87</b>	<b>106</b>	<b>-0,05</b>	<b>-0,31</b>	<b>0,790</b>	<b>0,240</b>
		75	13,33	<b>91</b>	<b>110</b>	<b>-0,11</b>	<b>-0,35</b>	<b>0,600</b>	<b>0,200</b>
		100	10,00	<b>92</b>	<b>120</b>	<b>-0,12</b>	<b>-0,44</b>	<b>0,580</b>	<b>0,132</b>
		125	8,00	<b>101</b>	<b>138</b>	<b>-0,24</b>	<b>-0,58</b>	<b>0,330</b>	<b>0,069</b>
		150	6,67	<b>102</b>	<b>139</b>	<b>-0,25</b>	<b>-0,59</b>	<b>0,320</b>	<b>0,066</b>
		175	5,71	<b>106</b>	<b>160</b>	<b>-0,31</b>	<b>-0,70</b>	<b>0,240</b>	<b>0,040</b>
		200	5,00	<b>107</b>	<b>163</b>	<b>-0,32</b>	<b>-0,73</b>	<b>0,230</b>	<b>0,035</b>
		225	4,44	<b>114</b>	<b>164</b>	<b>-0,40</b>	<b>-0,74</b>	<b>0,160</b>	<b>0,033</b>
		250	4,00	<b>116</b>	<b>167</b>	<b>-0,41</b>	<b>-0,75</b>	<b>0,150</b>	<b>0,032</b>

Os valores de  $\psi$  foram utilizados para obter o gráfico de  $\psi^2$  vs  $1/v$ , ilustrado na Figura 42, onde, a partir da inclinação é possível calcular o valor de  $k^0$  utilizando a equação 26<sup>69</sup>:

$$\psi^2 = \frac{1}{v} \frac{(k^0)^2}{[D^0 \pi(nf)]} \tag{26}$$

onde:  $f = F/RT = 38,92 \text{ V}^{-1}$ ,  $n$  é o número de elétrons,  $v$  é a velocidade de varredura,  $D^0$  é o coeficiente de difusão ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>46,93-95</sup>),  $\psi$  é um parâmetro cinético.



**Figura 42** – Variação de  $\psi^2$  em função de  $1/v$  do processo heterogêneo de transferência de elétrons do cyt c, para as monocamadas de Hpyt(■) e FeHpyt(▲).

Os valores de  $k^o$  para o processo heterogêneo de TE do cyt c, estimados em  $2,293 \times 10^{-3}$  e  $1,230 \times 10^{-3}$  cm/s, para os eletrodos Au/Hpyt e Au/FeHpyt, respectivamente, indicam uma cinética rápida. Esses valores são menores que os valores reportados para as monocamadas de pyS<sup>47,96</sup> e FepyS<sup>47</sup> sobre ouro,  $k^o_{(Au/pyS)} = 6,0 \times 10^{-3}$  cm/s e  $k^o_{(Au/FepyS)} = 6,80 \times 10^{-3}$  cm/s. Essa observação sugere-se que as moléculas de Hpyt e FeHpyt não apresentam, relativamente, a mesma afinidade por moléculas de cyt c presentes em solução. Sugere-se que essa menor afinidade deve-se a uma provável inclinação das moléculas de Hpyt e FeHpyt em relação à superfície comparativamente às moléculas de pyS ou FepyS, cuja orientação é vertical em relação a superfície.



## 5. CONCLUSÃO

Como resultado da imersão da superfície de ouro em uma solução aquosa de Hpyt ou FeHpyt foram obtidas monocamadas cujo processo de formação apresentou dependência com a concentração destas espécies em solução. A relação linear observada entre as concentrações das espécies na superfície,  $\Gamma$ , e em solução permitiu que o processo de formação das monocamadas fosse descrito pela isoterma de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H_{\text{ads}}$ ,  $\Delta G_{\text{ads}}$  e  $\Delta S_{\text{ads}}$  deste processo foram calculados como aproximadamente  $-20,0$  kJ/mol,  $-39,4$  kJ/mol e  $63,0$  J/mol, respectivamente para a adsorção do ligante e  $38,5$  kJ/mol,  $-34,0$  kJ/mol e  $236,0$  J/mol para a adsorção do complexo. Os valores de concentração das espécies Hpyt e FeHpyt sobre ouro policristalino foram obtidos através da integração das ondas de desorção redutivas atribuída à reação de eletrodo  $\text{RSu} + e^- \rightarrow \text{RS}^- + \text{Au}$ , onde  $\text{R} = \text{Hpyt}$  ou  $\text{FeHpyt}$ . O potencial de desorção redutiva ( $E_{\text{dr}}$ ) relativo a esta reação foi observado em  $-555$  e  $-566$  mV versus  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$  para as monocamadas de Hpyt e FeHpyt, respectivamente. Os valores observados são consistentes com a atribuição de uma interação do tipo sigma ( $\sigma$ ) entre o átomo de enxofre e os átomos de ouro da superfície. A partir das imagens obtidas por STM para a monocamada de Hpyt sobre Au(111) foi possível constatar o arranjo molecular hexagonal quase perfeito com uma distância média entre os átomos de enxofre de  $5.5$  Å. Também foi possível identificar nas imagens obtidas por STM a presença de uma pequena quantidade de “pinholes” possivelmente decorrente da fraca interação lateral das moléculas de Hpyt adsorvidas.

A eletroatividade das monocamadas formadas foi avaliada utilizando-se a metaloproteína citocromo c (cyt c) e os complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  como moléculas de prova.

O processo redox do complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  apresentou dependência com o pH do meio eletrolítico e com o tempo de imersão do eletrodo em solução de Hpyt. Essa observação indica que o processo redox do complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ocorre na superfície do eletrodo, sugerindo, portanto, a existência de “pinholes” na monocamada de Hpyt. A partir da variação da corrente de pico em função do pH da solução eletroativa de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  foi possível determinar o valor de pKa da monocamada de Hpyt em 4,2. Em baixos valores de pH, o grupo terminal piridínico é protonado diminuindo o efeito da repulsão eletrônica entre o complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e a monocamada de Hpyt. Nessa condição, sugere-se que o

processo de difusão das moléculas de prova através dos “pinholes” na monocamada é facilitado, uma vez que se observa um aumento significativo de corrente.

Para a molécula de prova  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)]^{3+}$ , a modificação da superfície não alterou significativamente os parâmetros eletroquímicos, comparativamente ao eletrodo limpo. Esse resultado é atribuído à densidade de carga negativa das monocamadas de Hpyt e FeHpyt que induz uma aproximação ótima das moléculas de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  para que o processo heterogêneo de TE ocorra.

Os dados obtidos eletroquimicamente para a metaloproteína cyt c indicam que a monocamada de Hpyt e FeHpyt acessam satisfatoriamente a reação hTE do cyt c evitando a adsorção degradativa desta proteína. Os valores de  $E_{1/2}$  ( $\sim 40$  mV vs Ag|AgCl|Cl) observados para essa espécie são característicos da proteína na forma nativa.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- (2) Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilerss, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389.
- (3) Bigelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. *J. Colloid Interface Sci.* **1946**, *1*, 513.
- (4) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
- (5) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. *Langmuir* **1985**, *1*, 45.
- (6) Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92.
- (7) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- (8) Sabatani, E.; Boulakia, J. C.; Bruening, M.; Rubinstein, I. *Langmuir* **1993**, *9*, 2974.
- (9) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559.
- (10) Nuzzo, R. G.; Fusco, F. A.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2358.
- (11) Finklea, H. O.; Hanshew, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3173.
- (12) Finklea, H. O.; Avery, S.; Lynch, M.; Furtch, T. *Langmuir* **1987**, *3*, 409.
- (13) Tarlov, M. J.; Bowden, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1847.
- (14) Collinson, M.; Bowden, E. F.; Tarlov, M. J. *Langmuir* **1992**, *8*, 1247.
- (15) Finklea, H. O.; Ravenscroft, M. S.; Snider, D. A. *Langmuir* **1993**, *9*, 223.
- (16) Steinberg, S.; Tor, Y.; Sabatani, E.; Rubinstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5176.
- (17) Finklea, H. O.; Snider, D. A.; Fedyk, J. *Langmuir* **1990**, *6*, 371.
- (18) Finklea, H. O.; Snider, D. A.; Fedyk, J.; Sabatani, E.; Gafni, Y.; Rubinstein, I. *Langmuir* **1993**, *9*, 3660.
- (19) Steinberg, S.; Rubinstein, I. *Langmuir* **1992**, *8*, 1183.
- (20) Chen, D.; Li, J. *Surface Science Reports* **2006**, *61*, 445.

- (21) Jin, Q.; Rodriguez, J. A.; Li, C. Z.; Darici, Y.; Tao, N. J. *Surface Science* **1999**, *425*, 101.
- (22) Freire, R. S.; Pessoa, C. A.; Kubota, L. T. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 381.
- (23) Raj, C. R.; Kitamura, F.; Ohsaka, T. *Langmuir* **2001**, *17*, 7378.
- (24) Schwartz, D. K. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107.
- (25) Groenbeck, H.; Curioni, A.; Andreoni, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839.
- (26) Vargas, M. C.; Giannozzi, P.; Selloni, A.; Scoles, G. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9609.
- (27) Nah, J.; Ito, E.; Nakajima, K.; Kim, J.; Lee, H.; Hara, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7139.
- (28) Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321.
- (29) Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J. *Langmuir* **1994**, *10*, 3315.
- (30) Pan, W.; During, N. J.; Turro, N. J. *Langmuir* **1996**, *12*, 4469.
- (31) Hu, K.; Bard, A. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 4790.
- (32) Bensebaa, F.; Voicu, R.; Huron, L.; Ellis, T. H.; Kruus, E. *Langmuir* **1997**, *13*, 5335.
- (33) Beno, R. F. D.; Loucks, G. D.; Manna, D. D.; Krull, U. J. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 677.
- (34) Yamada, R.; Hara, M.; Sasabe, H.; Knoll, W. *Langmuir* **1997**, *13*, 1558.
- (35) Poirier, G. E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1117.
- (36) Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G. *Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437.
- (37) Schreiber, F. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151.
- (38) Sawaguchi, T.; Mizutani, F.; Taniguchi, I. *Langmuir* **1998**, *14*, 3565.
- (39) Diao, P.; Jiang, D.; Cui, X.; Gu, D.; Tong, R.; Zhong, B. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *464*, 61.
- (40) Diao, P.; Guo, M.; Jiang, D.; Jia, Z.; Cui, X.; Gu, D.; Tong, R.; Zhong, B. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *480*, 59.

- (41) Chailapakul, O.; Crooks, R. M. *Langmuir* **1995**, *11*, 1329.
- (42) Chailapakul, O.; Crooks, R. M. *Langmuir* **1993**, *9*, 884.
- (43) Fedurco, M. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 263.
- (44) Albery, W. J.; Eddowes, M. J.; Hill, H. A. O.; Hillman, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3904.
- (45) Widrig, C. A.; Chung, C.; Porter, M. D. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *310*, 335.
- (46) Allen, P. M.; Hill, H. A. O.; Walton, N. J. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *178*, 69.
- (47) Diógenes, I. C. N.; Sousa, J. R.; Carvalho, I. M. M.; Temperini, M. L. A.; Tanaka, A. A.; Moreira, I. S. *Dalton Trans.* **2003**, *11*, 2231.
- (48) Hong, H. G.; Park, W. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 579.
- (49) Shao, H. B.; Yu, H. Z.; Cheng, G. J.; Zhang, H. L.; Liu, Z. F. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 111.
- (50) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. In *Electrochemical Methods, fundamentals and Applications*; John Wiley: New York, 1980.
- (51) Foster, R. J. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3143.
- (52) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; E., W. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- (53) Frenkel, J. *Phys. Rev. Lett.* **1930**, *36*, 1604.
- (54) Nofal, Z. M.; Fahmy, H. H.; Mohamed, H. S. *Arch. Pharm. Res.* **2002**, *25*, 250.
- (55) Abou-Elenien, G. M.; Ismail, N. A.; El-Maghraby, A. A.; Al-abdallah, G. M. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 1022.
- (56) Du, M.; Zhang, Z. H.; Zhao, X. J.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5785.
- (57) Du, M.; Zhao, X. J.; Guo, J. H. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2004**, *60*, 327.
- (58) Moreira, I. S.; Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos / USP, 1990.
- (59) Foks, H.; Czarnocka-Janowicz, A.; Rudnicka, W.; Trzeciak, H. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **2000**, *164*, 67.
- (60) Moreira, I. S.; Franco, D. W. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1607.
- (61) Schimidt, K. H.; Müller, A. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *19*, 41.

- (62) Athikis, P.; Jones, L. *Princípio de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*; Bookman: Porto Alegre, 2001.
- (63) Hamellin, A. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 255, 281.
- (64) Trasatti, S.; Petri, O. A. *Pure & Appl. Chem.* **1991**, 63, 711.
- (65) Zhao, J.; Luo, L.; Yang, X.; Wang, E.; Dong, S. *Electroanalysis* **1999**, 11, 1108.
- (66) Eddowes, M. J.; Hill, H. A. O. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1977**, 722.
- (67) Armstrong, F. A. *Struct. Bonding* **1990**, 72, 137.
- (68) Qu, X.; Lu, T.; Dong, S. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1995**, 102, 111.
- (69) Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1351.
- (70) Schönenberger, C.; Sondag-Huethorst, J. A. M.; Jorristma, J.; Fokkink, L. G. J. *Langmuir* **1994**, 10, 611.
- (71) Toma, H. E.; Malin, J. M. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1039.
- (72) Ford, P.; Rudd, F. P.; Gaunder, R.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1187.
- (73) Hoddenbagh, J. M. A.; Macartney, D. H. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2099.
- (74) Johnson, C. R.; Shepherd, R. E. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2439.
- (75) Lapinski, L.; Nowak, M. J.; Kwiatkowski, J. S.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 280.
- (76) Spinner, E. *J. Chem. Soc. Chem.* **1960**, 1237.
- (77) Cook, D. *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 2009.
- (78) Green, J. H. S.; Kynaston, W.; Paisley, H. M. *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 549.
- (79) Yu, B. Z.; Li, H. L.; Zhang, Y. F. *Thin Solid Films* **2005**, 476, 331.
- (80) Lamp, B. D.; Hobara, D.; Porter, M. D.; Niki, K.; Cotton, T. M. *Langmuir* **1997**, 13, 736.
- (81) Nahir, T. M.; Bowden, E. F. *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 2347.
- (82) Bryant, M. A.; Crooks, R. M. *Langmuir* **1993**, 9, 385.
- (83) Yu, H. Z.; Xia, N.; Liu, Z. F. *Anal. Chem.* **1999**, 71, 1354.
- (84) Duan, L.; Garret, S. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 9812.

- (85) Cyganik, P.; Buck, M.; Wilton-Ely, J. D. E. T.; Wöll, C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10902.
- (86) Azzam, W.; Fuxen, C.; Birkner, A.; Rong, H. T.; Buck, M.; Wöll, C. *Langmuir* **2003**, *19*, 4958.
- (87) Yang, G. H.; Liu, G. Y. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8746.
- (88) Walczak, M. M.; Alves, C. A.; Lamp, B. D.; Porter, M. D. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *103*, 396.
- (89) Batz, V.; Schneeweiss, M. A.; Kramer, D.; Hagenstrom, H.; Kolb, D. M.; Mandler, D. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 55.
- (90) Diógenes, I. C. N.; Nart, F. C.; Moreira, I. S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1646.
- (91) Gupta, V. K.; Mittal, A.; Gajbe, V. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *284*, 89.
- (92) Schessler, H. M.; Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9645.
- (93) Hawkrige, F. M.; Taniguchi, I. *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 163.
- (94) Taniguchi, I.; Iseki, M.; Yamaguchi, H.; Yasukouchi, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1032.
- (95) Taniguchi, I. *Redox Chemistry and Interfacial Behaviour of Biological Molecules* **1988**, 113.
- (96) Taniguchi, I.; Toyosawa, K.; Yamaguchi, H.; Yasukouchi, K. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *140*, 187.