

Adsorção da Timina em Ag: Estudo da Influência do pH via SERS

(Thymine adsorption on Ag: pH influence as probed by SERS title)

Hilton B. de Aguiar¹, Paola Corio², Antônio C. de Sant'Anna²,
Márcia L. A. Temperini², Francisco C. Nart³, Frederico G. C. Cunha¹

¹ Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe

² Instituto de Química, Universidade de São Paulo

³ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

e-mail: cunhaf@fisica.ufs.br

(Recebido em 01 de março de 2005; aceito em 15 de março de 2005)

O estudo da adsorção de moléculas orgânicas em superfícies condutoras tem sido de grande interesse nos últimos tempos, pois com o entendimento do seu mecanismo e das variáveis envolvidas para tal, espera-se poder controlar o posicionamento molecular. Este controle teria o seu uso em uma possível construção de nanoestruturas de camadas auto-montadas de aplicação na nanotecnologia. O estudo da adsorção da Timina (5-metiluracil; 5MU) foi efetuado via Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) com variação a variação de pH e com controle de potencial. A análise dos espectros levou à conclusão de que a concentração de H⁺ no meio leva à protonação/desprotonação da molécula fazendo com que esta se repositone. Foram obtidos dois padrões de espectros para a Ag em meio ácido. As mudanças nas intensidades das bandas dos espectros levaram a propor um modelo em que a timina para potenciais mais baixos (molécula protonada) se adsorve inclinadamente por um dos oxigênios do anel e com o aumento para potenciais mais altos (agora desprotonada) a adsorção ocorre por um dos nitrogênios, levando a molécula a uma posição mais próxima da perpendicular à superfície. Para o meio neutro os espectros foram semelhantes àqueles da forma deprotonada indicando que não houve reposicionamento molecular uma vez que os espectros não variaram com potencial.

Palavras-chave: Adsorção, timina, SERS.

The study of the adsorption of organic molecules on metallic surfaces has received attention in the last years. This interest is partly due to the goal of constructing nanostructures where the molecular spacing structure is carefully controlled. The study of Thymine (5-methyl uracil – 5MU) was performed through the use of Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) at several pHs and with surface potential modulation. The spectra analysis indicated that the H⁺ concentration in the solution induces a protonation/deprotonation equilibrium controlling therefore the molecular orientation on the surface. Two kinds of spectra were obtained for an acidic medium. At more negative potentials the protonated form of the molecule is adsorbed though one of the Oxygen atoms whereas at more positive potentials, the deprotonated form of the molecule tilts upward and adsorbs though one of the Nitrogen atoms. In neutral solutions the molecule is constantly deprotonated and it is verified that the SER spectra does not change with surface potential

Keywords: Adsorption, Thymine, SERS.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da tecnologia até a escala dos micrômetros chega aos seus limites devido a efeitos indesejáveis inerentes às dimensões. Assim, faz-se necessário o surgimento de novas leis e teorias para o entendimento dos fenômenos na escala dos milionésimos de milímetros. Esta nova área é chamada de Nanociência. Em especial, superfícies e interfaces têm sido de grande interesse da comunidade científica. Diversos estudos nesse sentido levam a entender a estrutura de empacotamento, posicionamento molecular, etc. Possíveis aplicações tecnológicas podem ser alcançadas com a modificação de superfícies (reações, alterações na estrutura de empacotamento de moléculas, formação de clusters etc.), sendo o controle dessas modificações o principal interesse. A isso chamamos de Nanotecnologia. Em especial o estudo de moléculas orgânicas teria aplicações em biosensores, eletrônica molecular, etc.

Sistemas de interfaces sólido-líquido têm sido estudados vastamente, em especial com moléculas orgânicas. Estes sistemas apresentam características intrínsecas que os diferenciam. Deste modo, experimentos em ambientes eletroquímicos são utilizados para tal caracterização. As modificações que ocorrem na superfície do eletrodo são o objeto de estudo. Devido à hidrofobicidade das moléculas orgânicas estas se adsorvem sob o eletrodo, apresentando diversas geometrias de adsorção, sensíveis ao campo elétrico aplicado. O baixo custo e relativa simplicidade fazem com que técnicas clássicas como a voltametria cíclica e a espectroscopia de capacitância sejam as mais utilizadas. Além disso, como mostraremos adiante, o pH se mostrou variável de acordo com as mudanças nas superfícies.

O uso da Espectroscopia Raman Aumentada pela Superfície (SERS - Surface Enhanced Raman Spectroscopy), em particular, tem sido de grande aplicação, pois uma das regras de seleção é à distância da banda da molécula adsorvida à superfície de estudo. Esta técnica se baseia na diferença de energia de um feixe de luz monocromático incidente sobre uma molécula e a energia espalhada pela mesma.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O eletrodo de Ag utilizado foi construído no próprio IQ/USP, obtido a partir de um tarugo de 0.5 cm de diâmetro encaixado no meio de um disco feito de Teflon® que por sua vez é encaixado na cela espectroeletroquímica. Os eletrodos, assim como a cela, são lavados com solução de ácido sulfanítrico (50% H_2SO_4 + 50% HNO_3) e enxaguados com água ultra-pura. Após esta limpeza, são colocados por 15min em banho ultra-sônico em éter etílico, 15min no banho ultra-sônico em álcool etílico e por último 15min no banho ultra-sônico em água ultra-pura. Nas soluções utilizamos $NaClO_4$, 5 Metiluracil (timina, 5MU) fabricados pela Fluka, $HClO_4$ fabricado pela Merck conforme recebidos. O policristal foi polido mecanicamente em lixas de diferentes granulações (a última foi de n.º 2000) antes dos protocolos de limpeza. Todos os experimentos com as moléculas orgânicas foram feitos em soluções saturadas.

A ativação do eletrodo, ou seja, o aumento do número de sítios ativos na superfície do cristal é obtida através de repetidos ciclos de oxidação e redução da superfície do substrato em solução de KCl 0,1M. O potencial foi de $-0,7V$ até $0,7V$. Um fio de Pt foi usado como contra-eletrodo e como eletrodo de referência usamos Ag/AgCl.

O equipamento utilizado para obter os espectros Raman foi um Renishaw Raman System 3000 equipado com um microscópio Olympus BTH2 com aumento de 80X. O laser utilizado foi um He-Ne da Spectra Physics de $\lambda=633nm$. A potencia do laser foi 20mW. Para a variação do potencial foi utilizado potenciostato PAR 263 da EG&G.

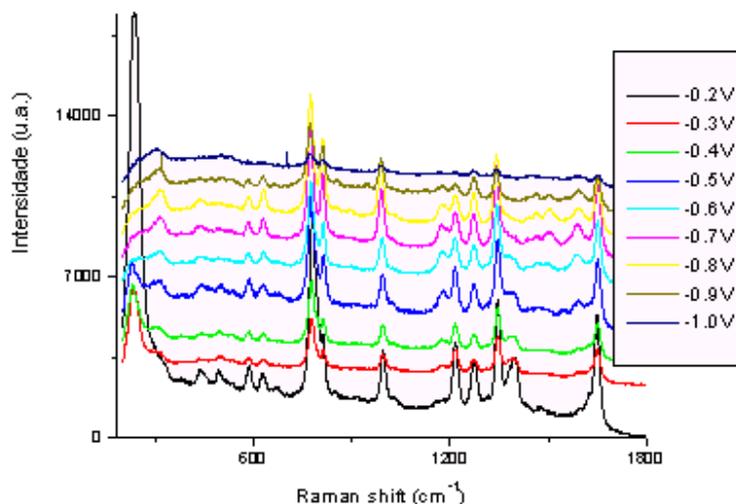


Figura 1: Espectros SER da timina adsorvida sobre a prata policristalina em meio neutro. Os potenciais indicados são em relação ao Ag/AgCl.

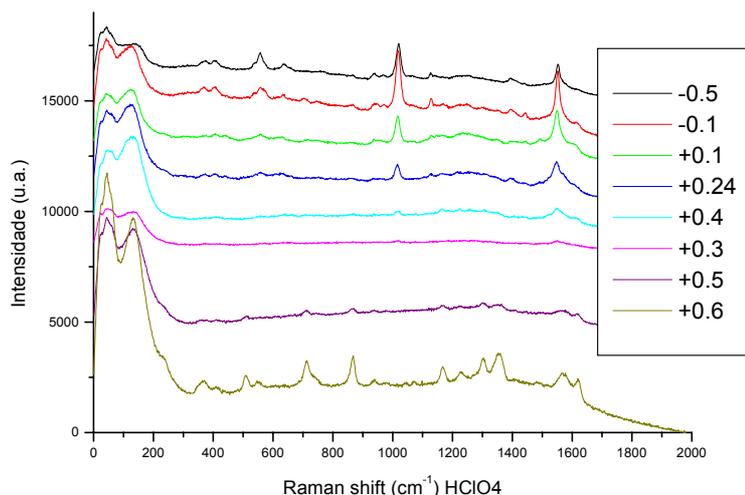


Figura 2: Espectros SER da timina adsorvida sobre a prata policristalina em meio ácido. Os potenciais indicados são em relação ao Ag/AgCl

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o espectro da timina em meio neutro. A atribuição das bandas, já extensivamente estudadas na literatura[1,2,3,4,5] é necessária para as conclusões aqui obtidas. A banda 775 cm^{-1} é atribuída à respiração do anel, um modo vibracional que se encontra no plano do anel, indicando que a molécula se encontra próxima à perpendicular à superfície, estando presente para todos os potenciais aplicados.

Os primeiros experimentos foram feitos em meios ácidos. As conclusões foram de que a principal variável para reposicionamento molecular foi a carga superficial. Com a variação do pH, conforme a figura 2, para potenciais negativos próximos do potencial de carga zero os espectros SER indicam um posicionamento mais inclinado em que modos vibracionais fora do plano estão presente, como 1075 cm^{-1} atribuído a um balanço do grupo metil e conforme o potencial aplicado aumentava esses modos diminuíam a intensidade, conseqüentemente aumentando os modos que estão no plano do anel, como 783 cm^{-1} , atribuído à respiração do anel, e 1012 cm^{-1} atribuído ao estiramento do anel.

As bandas 1605 cm^{-1} (estiramento $\text{C5}=\text{C6}$ e $\text{C4}=\text{O4}$) e 1653 cm^{-1} (estiramento $\text{C2}=\text{O2}$) permanecem praticamente com a mesma intensidade com a variação do potencial, indicando que estes dois modos não se alteram. A configuração mais indicada é a de que a molécula se adsorve pelo N3 em que os dois modos teriam a mesma distância. De fato, é encontrado na literatura[5,6,7] que o 5MU pode se adsorver pelos oxigênios ou pelos nitrogênios.

4. CONCLUSÃO

O posicionamento da Timina sobre a prata policristalina depende primordialmente de seu estado de protonação. Em meios em que a disponibilidade de prótons é alta (ácidos) a variação da carga superficial possibilita a modificação do estado de adsorção através de uma desprotonação induzida pelo campo elétrico superficial.

-
- [1] M. Ainda; M. Kaneko; M. Dupuis; T. Ueda; K. Ushizawa; G. Ito; A. Kumakura; M. Tsuboi; *Spectrochim. Acta A* 53 (1997) 393.
 [2] E. Koglin; J. M. Séquaris; P. Valenta; *J. Mol. Struct.* 79 (1982) 185.
 [3] E. Koglin; J. M. Séquaris; J. C. Fritz; P. Valenta; *J. Mol. Struct.* 114 (1984) 219.
 [4] C. Otto; T. J. J. van den Tweel; F. F. M. de Mul; J. Greve; *J. Raman Spectrosc.* 17 (1986) 289.
 [5] F. Cunha; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo (2001).
 [6] R. Aroca; R. Bujalski; *Vibrat. Spectrosc.* 19 (1999) 11.
 [7] W. Li; W. Haiss; S. Floate; R. J. Nichols; *Langmuir* 15 (1999) 4875.