

Sensores colorimétricos e SERS baseados em complexos com ligantes aromáticos multifuncionais

Carlos Xu

Docentes: [Henrique Eisi Toma](#) e Kalil Cristhian Figueiredo Toledo

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

xu044@usp.br

Objetivos

O trabalho visa sintetizar e caracterizar complexos mono, bi e trinucleares de rutênio com o ligante trimercaptotriazina (TMT), a partir de $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$. Buscou-se compreender os modos de coordenação do TMT, a influência do pH, a possibilidade de formação de estruturas polinucleares e o comportamento dos complexos frente a íons metálicos e nanopartículas de ouro, com vistas a aplicações em sensores baseados em SERS.

Métodos e Procedimentos

Inicialmente o complexo $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ foi preparado a partir de $\text{RuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em meio ácido, seguido de aquecimento e evaporação sucessiva. Após a adição de H_4EDTA , observou-se mudança de cor (vermelho $\rightarrow$ laranja $\rightarrow$ marrom). O produto foi tratado com HCl 6 mol L^{-1} , filtrado, lavado com misturas etanol/água e etanol/éter, e reprecipitado em meio levemente básico. O processo resultou em cristais amarelos de $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Após isso, reagiu esse complexo com o TMT em diferentes proporções, gerando $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{TMT})]$, $[\{\text{RuEDTA}\}_2(\text{TMT})]$ e $[\{\text{RuEDTA}\}_3(\text{TMT})]$. (figura 1)

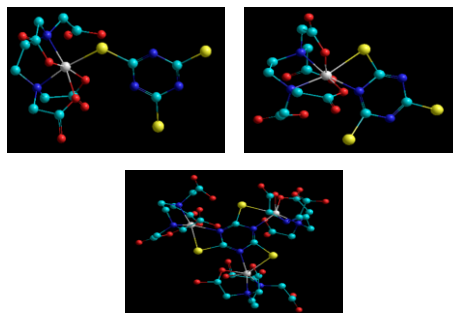


Figura 1: moléculas dos compostos $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{TMT})]$, $[\{\text{RuEDTA}\}_2(\text{TMT})]$ e $[\{\text{RuEDTA}\}_3(\text{TMT})]$.

Por fim as amostras foram analisadas por UV-Vis (titulação em diferentes pHs, diluição e reações redox), FTIR (monitoramento de bandas $\text{C}=\text{S}$ e $\text{C}=\text{O}$), CHN (estequiometria e água de cristalização), MALDI (fragmentações), voltametria cíclica (estudo redox) e Raman (interações eletrônicas e aplicação em SERS).

Resultados

As caracterizações corroboraram a formação dos complexos mono, bi e trinucleares de rutênio com TMT. A análise elementar (CHN) confirmou as fórmulas teóricas, apresentando apenas pequenas diferenças no teor de água. As medidas de MALDI mostraram que os compostos seguem um padrão de fragmentação semelhante, variando apenas nas proporções. Além disso, tanto o FTIR quanto o Raman confirmaram essa proporção, uma vez que determinados sinais apresentaram aumento ou

diminuição de intensidade em função das razões 1:1, 1:2 e 1:3.

O UV-Vis indicou que o pH influencia diretamente a coordenação do TMT, com alterações nas bandas em 365, 490 e 765 nm. Também foi possível verificar que a reação com hidrazina promoveu a conversão parcial de Ru^{3+} em Ru^{2+} , com o surgimento de novas bandas (Figura 1).

Por fim, a voltametria cíclica mostrou que, com o aumento do número de centros de rutênio, surgem novos sinais atribuídos à substituição de ligações Ru–O por Ru–S. Esse comportamento foi evidenciado principalmente pelas análises de DPV, que apresentaram separação em diferentes faixas de potencial, facilitando a interpretação (Figura 2).

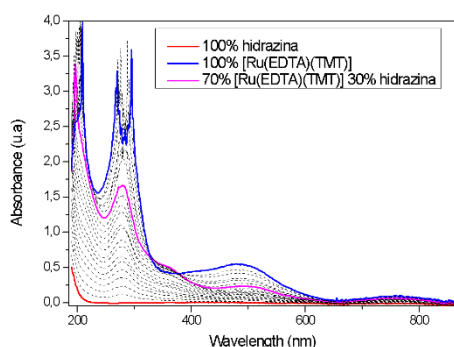


Figura 2: Espectro eletrônico da reação entre o $[Ru(EDTA)(TMT)]$ e hidrazina.

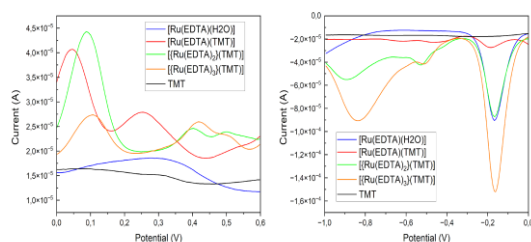


Figura 3: Gráficos DPV das faixas 0 a 0,6 e 0 a -1, respectivamente.

Conclusões

O estudo demonstrou a síntese dos complexos $[Ru(EDTA)(TMT)]$, $[Ru(EDTA)_2(TMT)]$ e $[Ru(EDTA)_3(TMT)]$ entre $[Ru(EDTA)(H_2O)]$ e TMT, cujas estruturas foram corroboradas por diferentes técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

A partir disso, descobrimos que a coordenação do TMT é influenciada pelo pH e pelas condições redox, afetando diretamente as propriedades ópticas e eletrônicas. Com isso, as evidências obtidas apontam para aplicações promissoras desses sistemas em sensores ópticos baseados em SERS e catálise.

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Agradecimentos (opcional)

Gostaria de agradecer ao laboratório LQSN pelo suporte técnico, ao CNPq pela ajuda financeira e ao CAPES e à FAPESP pelo fornecimento dos equipamentos utilizados na realização ao longo desse trabalho.

Referências

- 1 Toma, H. E. & Araki, K. Electrochemical studies of dimethyl sulphoxide complexes of ruthenium(II/III) with edta. *J. Coord. Chem.* 24, (1991).
- 2 Toma, H. E., Santos, P. S., Mattioli, M. P. D. & Oliveira, L. A. A. Kinetics, electrochemistry and resonance Raman spectra of the (2-mercapto pyridine)EDTA(ruthenium(III)) complex. *Polyhedron* 6, 603–611 (1987).
- 3 Toma, H. E. & Sernaglia, R. L. Equilibrium reactions network for the cis- or trans-bis(pyrazine)tetraammineruthenium(II/III) and ruthenium(II/III)-EDTA complexes. *Talanta* 42, (1995).
- 4 J. S. Aguirre-Araque, R. R. Guimaraes and H. E. Toma, *Polyhedron*, DOI:10.1016/j.poly.2020.114513.